



Contribution à la caractérisation de matériaux d'électrode positive $\text{O}_3\text{-LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ et $\text{O}_2\text{-LiCoO}_2$: RMN et calculs ab initio

Dany Carlier-Larregaray

► To cite this version:

Dany Carlier-Larregaray. Contribution à la caractérisation de matériaux d'électrode positive $\text{O}_3\text{-LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ et $\text{O}_2\text{-LiCoO}_2$: RMN et calculs ab initio. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français. NNT: . tel-00010224

HAL Id: tel-00010224

<https://theses.hal.science/tel-00010224>

Submitted on 21 Sep 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2406

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Dany CARLIER - LARREGARAY**

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**Titre : Contribution à la caractérisation de matériaux
d'électrode positive $\text{O3-LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ et O2-LiCoO_2 :
RMN et calculs *ab initio*.**

Soutenue le 31 octobre 2001

Après avis de : MM.	R. BREC D. MASSIOT	Professeur Directeur de Recherche	Rapporteurs
---------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	-------------

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.	J. ETourneau	Professeur	Président
	R. BREC	Professeur	Rapporteur
	D. MASSIOT	Directeur de recherche	Rapporteur
	G. CEDER	Professeur	Examineur
	M. MENETRIER	Ingénieur de recherche	Examineur
	C. DELMAS	Directeur de recherche	Examineur

N° d'ordre : 2406

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Dany CARLIER - LARREGARAY**

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**Titre : Contribution à la caractérisation de matériaux
d'électrode positive $\text{O3-LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ et O2-LiCoO_2 :
RMN et calculs *ab initio*.**

Soutenue le 31 octobre 2001

Après avis de : MM.	R. BREC D. MASSIOT	Professeur Directeur de Recherche	Rapporteurs
---------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	-------------

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.	J. ETourneau	Professeur	Président
	R. BREC	Professeur	Rapporteur
	D. MASSIOT	Directeur de recherche	Rapporteur
	G. CEDER	Professeur	Examineur
	M. MENETRIER	Ingénieur de recherche	Examineur
	C. DELMAS	Directeur de recherche	Examineur

A Pascal

A mes parents

A Vincent

A ma famille

A mes amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé en grande partie au sein du groupe « Ionique du Solide » à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par Monsieur le Professeur J. Etourneau et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, dirigée par Monsieur le Professeur B. Clin. Je leur adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

Une partie de ce travail a été réalisée dans le groupe « Scientific Computational Research and Analysis of Materials » du Massachusetts Institute of Technology (Cambridge, MA), dirigé par Monsieur le Professeur G. Ceder. Je tiens à le remercier vivement, ainsi que Messieurs C. Delmas et J. Etourneau, pour m'avoir donné l'occasion de séjourner quatre mois dans ce groupe où j'ai effectué la plupart des calculs *ab initio* de ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur J. Etourneau pour l'accueil qu'il m'a réservé, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir présidé le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur R. Brec, Professeur à l'Institut des Matériaux de Nantes et à Monsieur D. Massiot, Directeur de recherche au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température d'Orléans, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les remercie notamment pour leurs nombreuses remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements au Professeur G. Ceder qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury de thèse, et qui m'a énormément apporté sur l'étude théorique des matériaux. Je le remercie également de m'accueillir de nouveau dans son groupe de recherche pour un stage post-doctoral.

Je voudrais remercier sincèrement Monsieur Claude Delmas, Directeur de Recherche au CNRS, qui a dirigé ce travail avec beaucoup d'enthousiasme, d'attention et de disponibilité. J'ai pu apprécier durant ces trois années ses larges compétences, son esprit critique et sa culture scientifique. Bien au-delà de mes remerciements je lui adresse toute ma reconnaissance et ma sincère amitié.

Monsieur Michel Ménétrier, Ingénieur de Recherche au C NRS, a co-dirigé cette thèse avec une grande disponibilité. Je le remercie pour le grand intérêt qu'il a manifesté pour ce travail dans tous ses aspects. Par nos nombreuses et longues discussions sur la RMN et l'interaction de contact de Fermi, nous avons réellement progressé dans la compréhension des phénomènes. Enfin je le remercie vivement pour ses nombreux conseils amicaux qui m'ont été bien utiles durant ces trois années.

Je tiens à remercier vivement Madame Laurence Croguennec, Chargée de Recherche au C NRS, qui a largement participé à ce travail avec beaucoup d'enthousiasme. Elle m'a fait profiter de ses larges compétences en cristallographie, qui ont été indispensables pour la caractérisation des phases désintercalées issues de $\text{O}_2\text{-LiCoO}_2$. Son enthousiasme et sa rigueur scientifique ont contribué à enrichir cette expérience. Je lui adresse ma sincère amitié.

Je remercie également Monsieur le Professeur A. Levasseur, co-responsable du groupe Ionique du Solide, pour ses conseils amicaux.

Je ne peux omettre de remercier Monsieur le Professeur I. Saadoune, dit le Prince du désert, qui a participé à ce travail avec beaucoup de « régularité ». Il m'a fait profiter de ses compétences scientifiques et de sa bonne humeur.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur J. Hirschinger, Chargé de recherche au C NRS, pour son étroite collaboration lors des études de RMN, notamment pour la détermination des gradients de champ électrique dans LiCoO_2 . Que R. Siegel soit également assurée de ma gratitude.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur S. Matar, Directeur de recherche au C NRS à l'ICMCB, qui m'a initiée aux calculs *ab initio*, me faisant profiter de sa grande compétence en ce domaine. Nous avons ainsi pu aborder les délicats calculs des EFG dans LiCoO_2 . Je remercie également A. Mavromaras et M. Mattesini pour leur aide précieuse en ce domaine.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du groupe SCRAM du MIT, en particulier : Elena pour ses nombreux conseils et la bonne ambiance du bureau des « european girls », Anton pour sa grande pédagogie et sa précieuse aide, et Dane, Eric et Chris que j'ai largement sollicités avec mes questions.

Je remercie Maïté Basterreix pour m'avoir aidé dans ce travail, entre autre pour les réactions d'échange qu'elle adore réaliser et Cathy Denage qui a également largement contribué à ce travail, par les études réalisées en microscopie à émission de champ et par tant d'autres choses...

Je remercie E. Suard de l'ILL (Grenoble) pour les expériences de diffraction des neutrons et J.C. Badot du laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide à l'ENSCP avec qui nous avons collaboré pour les mesures de conductivité par impédance complexe haute fréquence sur les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$.

Je tiens à remercier vivement Madame le Professeur C.P. Grey, que nous avons rencontré à plusieurs reprises durant ces trois années et qui m'a très gentiment reçue dans son laboratoire à Suny Brook (NY). Les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble ont largement contribué à l'avancement de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du personnel de l'ICMCB qui m'ont aidé dans ce travail : E. Marquestaut, A. Millet, E. Lebraud, J-P. Cazorla, O. N'guyen, F. Weill, D. Denux, P. Dagault, S. Toulin, P. Durand, B. Guillaume et A. Larroche.

Je remercie tous les occupants du bureau des « chercheurs fous » (c'est marqué sur la porte !) où une très bonne ambiance a toujours régnée. Merci Christophe pour avoir su maintenir l'humour à un certain niveau...

Je remercie également tous les membres du groupe Ionique du Solide, en particulier Stéphane qui m'a beaucoup appris à mon arrivée et tout au long de cette thèse (merci aussi pour les crêpes !), Christophe, Marianne et les deux Fred, Marie-Hélène, Reddy, Yang, Liliane, les deux Philippe, Brigitte, Sabine, Hervé, Bruno, Christine, Adeline, Smail et Abder, Maïté, KT et les anciennes : Caroline, Gwenola, Cécile, Isabelle, Vanessa et Virginie pour la bonne ambiance qui a régnée dans le groupe.

Je tiens à remercier l'ensemble des étudiants du laboratoire et tout particulièrement les basketteurs du mardi et vendredi : Nico, Fabrice, Olive (plus vraiment étudiant), Stan, Véro, Brito, Stéphane, Christophe, Fred, Guigui et Virginie le Kaizer.

Enfin je remercie vivement la région Aquitaine pour son soutien financier.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
GÉNÉRALITÉS	8
1. LES BATTERIES LITHIUM-ION.....	8
2. LES STRUCTURES DES MATÉRIAUX LAMELLAIRES	10
2.1. LA STRUCTURE DE TYPE ζ -NaFeO ₂	10
2.2. LES EMPILEMENTS O3, P3, O2, P2 ET O1	13
3. LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES PHASES LiMO ₂	16

PARTIE A : ETUDE PAR RMN DU SOLIDE DE MATERIAUX D'INTERCALATION POUR BATTERIES LITHIUM-ION

INTRODUCTION DE LA PARTIE A	21
-----------------------------------	----

CHAPITRE I :

L'INTERACTION HYPERFINE ET LE DÉPLACEMENT DE KNIGHT EN RMN DU SOLIDE.....	23
---	----

I.1. L'INTERACTION HYPERFINE	23
I.1.1 L'INTERACTION DE CONTACT DE FERMI	24
I.1.2. L'INTERACTION DIPOLAIRE.....	25
I. 2. LE DÉPLACEMENT DE KNIGHT	26

CHAPITRE II :

ETUDE PAR RMN DU LITHIUM DES MATÉRIAUX NON DÉSINTERCALÉS	27
II.1. ETUDES ANTÉRIEURES.....	28
II.1.1. LES PHASES LiNi _y Co _{1-y} O ₂	28
II.1.2. LES PHASES LiMO ₂	28
II.2. PRÉPARATION.....	29
II.2.1. PRÉPARATION DE LA PHASE LiNi _{0.30} Co _{0.70} O ₂	29
II.2.2. PRÉPARATION DES PHASES LiMO ₂ (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	30

II.2.2.1. Synthèse directe : LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiCrO_2	30
II.2.2.2. Réaction d'échange : LiNiO_2 (ex- NaNiO_2), LiMnO_2 , LiFeO_2	31
II.3. CARACTÉRISATION PAR DIFFRACTION DES RX.....	33
II.3.1. CARACTÉRISATION DE LA PHASE $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$	33
II.3.2. CARACTÉRISATION DES PHASES LiMO_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)	36
II.4. CARACTÉRISATION PAR RMN DU LITHIUM.....	38
II.4.1. CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES.....	39
II.4.2. LES PHASES NON DÉSINTERCALÉES $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (M = Ni, Cr)	40
II.4.2.1. La phase non désintercalée $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$	40
II.4.2.2. Les phases non désintercalées $\text{LiCr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ [51]	44
II.4.3. SPECTRES DE RMN DE ^7Li DES PHASES LiMO_2	45
II.4.3.1. LiCoO_2	47
II.4.3.2. LiCrO_2	47
II.4.3.3. LiMnO_2 (ex- NaMnO_2)	49
II.4.3.4. LiFeO_2	49
II.4.3.5. LiNiO_2	51
II.4.4. DISCUSSION.....	53
II.5. DISCUSSION DE L'ATTRIBUTION DES SIGNAUX	55
II.5.1. TRANSPOSITION DES RÈGLES DE GOODENOUGH-KANAMORI	56
II.5.1.1. Interactions $\text{Li}^+ - \text{O} - \text{Ni}^{3+}$	57
II.5.1.2. Interactions $\text{Li}^+ - \text{O} - \text{Cr}^{3+}$	59
II.5.2. CALCULS	61
II.5.2.1. La méthode	61
II.5.2.2. Les phases LiMO_2	63
II.5.2.3. Les phases $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (M = Ni, Cr)	73
II.6. CONCLUSIONS SUR LA RMN DU LITHIUM DES PHASES NON DÉSINTERCALÉES	75

CHAPITRE III :

ETUDE DES PHASES DÉSINTERCALÉES $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$	78
III.1. ETUDES ANTÉRIEURES.....	79
III.2. TESTS ÉLECTROCHIMIQUES.....	81
III.2.1. LES BATTERIES AU LABORATOIRE	81
III.2.2. COURBE DE CHARGE-DÉCHARGE D'UNE BATTERIE $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$	82
III.2.3. PRÉPARATION DES PHASES DÉSINTERCALÉES $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$	82
III.3. CARACTÉRISATION PAR DIFFRACTION DES RX.....	83
III.4. CARACTÉRISATION PAR RMN MAS DE ^7Li.....	87
III.4.1. ÉVOLUTION GÉNÉRALE.....	87
III.4.2. FAIBLES TAUX DE DÉSINTERCALATION	89
III.4.2.1. Comparaison des spectres obtenus avec différentes séquences d'impulsions	89
III.4.2.2. Mesures d'inversion-recupération	91
III.4.2.3. Spectres de RMN de la phase $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ en fonction de la température	95
III.4.2.4. Spectres de RMN de la phase $\text{Li}_{0.80}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ en fonction de la température	98
III.4.3. FORTS TAUX DE DÉSINTERCALATION	100

III.4.3.1. Spectres de RMN de la phase $\text{Li}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ en fonction de la température	100
III.5. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES	103
III.5.1. MESURES DE CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE	103
III.5.2. POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE.....	105
III.5.3. DISCUSSION GÉNÉRALE.....	107
III.6. CONCLUSIONS SUR LA RMN DES PHASES DÉSINTERCALÉES	
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$	109
 CONCLUSIONS DE LA PARTIE A.....	 112
 BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A	 113

PARTIE B : ETUDE DE LA PHASE LiCoO_2 DE STRUCTURE O2, UTILISEE COMME ELECTRODE POSITIVE POUR BATTERIES LITHIUM-ION

INTRODUCTION DE LA PARTIE B	119
--	------------

CHAPITRE I :

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DE LA PHASE LiCoO_2 DE STRUCTURE O2 .	122
---	------------

I.1. LE PRÉCURSEUR $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$	122
I.1.1. PRÉPARATION DE $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$	122
I.1.2. L'EMPILEMENT P2	123
I.1.3. CARACTÉRISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	124
I.2. LA RÉACTION D'ÉCHANGE Na^+/Li^+	128
I.2.1. LE CHANGEMENT STRUCTURAL $\text{P2} \Downarrow \text{O2}$	128
I.2.2. DIFFÉRENTES CONDITIONS D'ÉCHANGE	128
I.2.3. CARACTÉRISATION PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB).....	131
I.3. ANALYSE STRUCTURALE DE LA PHASE O2-LiCoO_2	132
I.3.1. CARACTÉRISATION PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS	132
I.3.1.1. Conditions expérimentales.....	132
I.3.1.2. Affinement structural par la méthode de Rietveld	133
I.3.2. COMPARAISON DES DONNÉES STRUCTURALES EXPÉRIMENTALES ET THÉORIQUES	137
I.3.3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES.....	139
I.3.4. CARACTÉRISATION PAR RMN DE ^6Li ET ^{59}Co DES POLYTYPES O2 ET O3 DE LiCoO_2	141
I.3.4.1. Spectres de ^7Li enregistrés au laboratoire.....	141
I.3.4.2. Détermination des gradients de champ électrique (EFG).....	143
I.4. CONCLUSIONS	148

CHAPITRE II :

LA TRANSFORMATION O2-LiCoO₂ ↓ O3-LiCoO₂.....	149
---	------------

II.1. DOMAINE DE STABILITÉ DE LA PHASE O2-LiCoO₂	149
II.2. LES PHASES O3-LiCoO₂ (ex-O2).....	153
II.2.1. PRÉPARATION DES PHASES	153
II.2.2. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RX.....	153
II.2.3. CARACTÉRISATION PAR RMN DE ⁷ Li.....	155
II.2.4. ETUDE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE	155
II.2.5. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE.....	157
II.3. CONCLUSIONS.....	159

CHAPITRE III :

ETUDE DES PHASES DÉSINTERCALÉES Li_xCoO₂ OBTENUES À PARTIR DE LiCoO₂ DE STRUCTURE O2	160
---	------------

III.1. PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES.....	160
III.1.1. COURBE DE CYCLAGE GALVANOSTATIQUE	160
III.1.2. COURBE OCV	161
III.1.3. COURBE DE PREMIÈRE CHARGE ET DÉCHARGE GALVANOSTATIQUE.....	162
III.2. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RX.....	164
III.2.1. ÉVOLUTION GÉNÉRALE.....	164
III.2.2. LES PHASES O2-Li _x CoO ₂ (0.94 < x ≤ 1).....	168
III.2.3. LES PHASES T [#] 2-Li _x CoO ₂ (0.52 < x ≤ 0.72).....	168
III.2.3.1. Différentes directions de glissement.....	169
III.2.3.2. L'empilement T [#] 2	172
III.2.3.3. Analyse structurale de la phase T [#] 2 par la méthode de Rietveld	174
III.2.4. LA PHASE T [#] 2'-Li _{0.50} CoO ₂	177
III.2.5. LES PHASES O6-Li _x CoO ₂ (0.33 < x < 0.42).....	179
III.2.5.1. La transition T [#] 2' ↓ O6	179
III.2.5.2. Analyse structurale de la phase O6 par la méthode de Rietveld.....	179
III.2.6. LES PHASES O2-Li _x CoO ₂ (0.21 ≤ x ≤ 0.24).....	184
III.2.7. LES PHASES O2-Li _x CoO ₂ (x ≤ 0.15).....	186
III.3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES	186
III.3.1. MESURES DE CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE EN COURANT CONTINU	186
III.3.2. MESURES DE POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE	188
III.3.3. DISCUSSION.....	190
III.4. ETUDE PAR RMN MAS DE ⁷Li	190
III.4.1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	191
III.4.2. ÉVOLUTION DES SPECTRES EN FONCTION DE X	191
III.5. CONCLUSIONS INTERMÉDIAIRES	195

CHAPITRE IV :

ETUDE THÉORIQUE DES PHASES DÉSINTERCALÉES Li_xCoO_2 OBTENUES À PARTIR DE LiCoO_2 DE STRUCTURE O2 196

IV.1. MÉTHODE DE CALCUL DES ÉNERGIES À 0 K.....	197
IV.2. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES PHASES O2-Li_xCoO_2	198
IV.2.1. STRUCTURES DE BANDES.....	198
IV.2.2. LES DENSITÉS D'ÉTATS (DOS)	200
IV.3. STABILITÉS RELATIVES DES EMPILEMENTS O1, O2, O3 DE Li_xCoO_2 POUR $x = 0$ ET $x = 1$.....	202
IV.4. STABILITÉS RELATIVES DES PHASES LAMELLAIRES O2, T[#]2 ET O6 Li_xCoO_2	204
IV.4.1. CHOIX DES STRUCTURES HÔTES ET MÉTHODES	204
IV.4.2. STABILITÉS RELATIVES POUR $x = 1$ ET $x = 0$	206
IV.4.3. LES ENTHALPIES DE FORMATION	207
IV.4.3.1. Méthode	207
IV.4.3.2. Résultats	208
IV.5. DISCUSSION ET CONFRONTATION AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	210
IV.5.1. ÉVOLUTION DE LA DISTANCE INTERFEUILLET	210
IV.5.2. QUEL SERAIT L'ORDRE Li/LACUNE DE LA PHASE T [#] 2'- $\text{Li}_{0.50}\text{CoO}_2$?	212
IV.5.3. L'EMPILEMENT O6 EST-IL ASSOCIÉ À UN ORDRE $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$?	214
IV.6. RÉSUMÉ	216

CONCLUSIONS DE LA PARTIE B..... 217

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE B 219

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES..... 222

ANNEXES..... 225

1. LA RMN DU SOLIDE	225
1.1. EFFET ZEEMAN NUCLÉAIRE	225
1.2. EXPÉRIENCE DE RMN	226
1.3. LES SÉQUENCES D'ACQUISITION UTILISÉE DANS CETTE THÈSE	227
1.3.1. La séquence d'impulsion simple	227
1.3.2. La séquence d'écho de Hahn	229

2. PRINCIPE D'UN AFFINEMENT STRUCTURAL PAR LA MÉTHODE DE RIETVELD.....	230
 3. MÉTHODES DE CALCUL <i>ab initio</i> « PSEUDOPOTENTIELS » ET	
FP-LAPW	232
3.1. GÉNÉRALITÉS	232
3.2. LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)	233
3.3. LES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE RÉOLUTION DES ÉQUATIONS DE KHON-SHAM.....	235
3.3.1. <i>La méthode FP-LAPW</i>	236
3.3.2. <i>La méthode des pseudopotentiels (ondes planes)</i>	237

Introduction générale

Le développement très rapide de l'électronique portable (micro-ordinateurs, téléphones mobiles, caméscopes, etc...), ainsi que la perspective d'un marché pour les véhicules électriques et hybrides, ont suscité une très forte demande en générateurs électrochimiques rechargeables (batteries) à haute densité d'énergie, permettant une autonomie suffisante pour un poids et un encombrement réduits. Parmi les systèmes rechargeables les plus répandus (accumulateurs plomb/acide, nickel/cadmium, nickel/hydrure-métallique, lithium-ion), les batteries lithium-ion présentent les énergies massiques et volumiques les plus élevées [1]. Elles font l'objet d'une intense activité de recherche depuis plusieurs années.

Les batteries lithium-ion utilisent des matériaux d'insertion pouvant accepter des ions Li^+ et des électrons de façon réversible aux électrodes positives et négatives. L'utilisation de matériaux carbonés comme matériau d'électrode négative fut proposée par Armand en 1980 [2]. Ces matériaux, associés à des matériaux d'électrode positive à haut potentiel de fonctionnement comme Li_xCoO_2 ou Li_xNiO_2 , permettent d'obtenir des batteries présentant des tensions de fonctionnement jusqu'à 4 Volts et des valeurs d'énergies massique et volumique élevées (100-130 Wh/kg et 200-300 Wh/L) [3]. La commercialisation de ces batteries commence en 1994 lorsque la firme japonaise SONY réussit à faire cycliser une batterie constituée d'une électrode positive de Li_xCoO_2 et d'une électrode négative en carbone non graphitique [4]. Depuis, la production de ces accumulateurs connaît une très forte croissance et de nombreuses compagnies ont entrepris leur fabrication et commercialisation (Matsushita, Sanyo, SAFT, etc...). Le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion sera donné dans la partie « généralités » de ce manuscrit.

Une recherche active est donc menée aujourd'hui pour améliorer les performances de chacune des composantes de ces batteries : matériaux d'électrode positive, matériaux d'électrode négative, électrolytes [3].

Les premières batteries au lithium utilisaient des sulfures comme électrode positive ; ainsi en 1976, Whittingham utilisait TiS_2 , qui reste le plus étudié des sulfures [5]. Dans les années 1980, Goodenough et al. mettaient en évidence l'avenir très prometteur des batteries au lithium utilisant des oxydes de métal de transition lamellaires comme électrode positive et plus particulièrement LiCoO_2 [6]. Actuellement, les oxydes lamellaires de métaux de transition **LiCoO_2** , **LiNiO_2** ou les oxydes de manganèse de structure spinelle **LiMn_2O_4** sont considérés comme les matériaux les plus adaptés pour être utilisés comme électrode positive pour batterie lithium-ion. En effet, leur potentiel de fonctionnement est élevé, ce qui permet d'obtenir des batteries ayant une tension supérieure à 3 Volts. Néanmoins, **LiMn_2O_4** , malgré son intérêt dû à son faible coût et à sa non toxicité, présente une perte importante de capacité en cyclage [7, 8]. D'autre part, pour des raisons de coût et de performances électrochimiques accrues, **LiNiO_2** semble, en comparaison à LiCoO_2 , être le matériau qui offre le plus de potentialité pour le futur. Néanmoins, ses propriétés électrochimiques dépendent fortement des conditions de synthèse. En effet, le matériau LiNiO_2 stœchiométrique n'existe pas : la présence systématique d'une faible quantité d'ions nickel sur le site du lithium conduit à la formulation réelle du matériau $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ [9, 10]. Même si la synthèse d'une phase $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ aux bonnes performances électrochimiques est désormais possible à l'échelle industrielle [11], d'autres problèmes importants restent à résoudre, comme remédier à l'instabilité thermique des phases très désintercalées. Il faut noter également la percée récente de **LiFePO_4** , qui, malgré une faible conductivité électronique présente des performances exceptionnelles [12-14].

Les autres matériaux, comme **LiMnO_2** ou **LiFeO_2** , présentent une structure cubique lorsqu'ils sont préparés à haute température. Cette structure rend ces matériaux inactifs électrochimiquement. Un des enjeux scientifiques et économiques depuis quelques années, est donc de synthétiser les phases LiMnO_2 et LiFeO_2 lamellaires isostructurales de $\zeta\text{-NaFeO}_2$, en utilisant des conditions de synthèse modérées. Ces matériaux sont donc préparés par échange ionique à partir d'un précurseur au sodium (NaFeO_2 , NaMnO_2) préparé à haute température et possédant la structure bidimensionnelle recherchée (LiFeO_2 : [15-19], LiMnO_2 : [20, 21]). Ce type de réactions, ne provoquant que des ruptures de liaisons faibles (élément alcalin-oxygène), la structure rigide des feuillets n'est pas modifiée. Les matériaux ainsi préparés sont thermodynamiquement métastables. Jusqu'à présent, les propriétés électrochimiques de ces deux matériaux ne sont pas satisfaisantes, puisqu'il s'est avéré impossible de désintercaler du lithium de la phase LiFeO_2 [19, 22], et que LiMnO_2 est instable lors de la désintercalation du lithium, il se transforme en spinelle au cours du cyclage [21, 23].

De nombreuses recherches concernent l'amélioration des propriétés électrochimiques de ces systèmes et de leur sécurité de fonctionnement : conditions de synthèse de ces matériaux

et recherche de substituants. Parmi les matériaux substitués, les systèmes dans lesquels le cobalt se substitue en partie au nickel $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ jouent un rôle très important et ont été largement étudiés ces dernières années [24-33]. Il a été montré que ces matériaux présentent une structure strictement bidimensionnelle de type ζ - NaFeO_2 dès que le taux de cobalt excède 30 % [24, 34], les propriétés électrochimiques des matériaux $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($y \geq 0.30$) sont alors tout à fait remarquables.

Les recherches menées au laboratoire depuis plusieurs années concernent plus particulièrement les matériaux lamellaires de type LiMO_2 (M = métal de transition de la première série) et les matériaux substitués $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ou $\text{LiM}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$. Un descriptif des principales structures adoptées par les oxydes lamellaires sera donné dans la partie « généralités » de ce manuscrit.

Au-delà de la caractérisation structurale « moyenne » obtenue par les méthodes de diffraction, la connaissance de la structure de tels matériaux à l'échelle locale revêt une importance particulière pour la compréhension de leur comportement électrochimique : présence de défauts, distribution de cations paramagnétiques (nature et/ou degré d'oxydation), présence d'électrons localisés ou délocalisés, phénomènes d'ordre...

Les études menées au laboratoire ont montré que la RMN est une méthode de choix pour une telle caractérisation locale, grâce à l'exploitation des interactions magnétiques hyperfines dues à la présence d'une certaine densité d'électrons non appariés (déplacement de contact de Fermi) ou de conduction (déplacement de Knight) sur le noyau sondé [35-37]. Le contact de Fermi induit des déplacements des signaux de RMN, qui peuvent être de signe et d'amplitude très variable selon l'environnement du noyau. Dans la partie A de ce manuscrit, nous avons caractérisé par RMN du lithium différents matériaux LiMO_2 et $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$. Nous nous sommes alors intéressés à mieux comprendre les mécanismes de transfert de densité de spin électronique de M^{3+} vers le noyau de lithium. D'autre part, nous avons utilisé la RMN du lithium pour suivre les processus redox impliqués dans la désintercalation du lithium dans une phase mixte de type $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$.

Nous avons vu que les réactions d'échange ionique étaient un moyen de préparer de nouvelles phases métastables. Ainsi, en 1982, une nouvelle variété de LiCoO_2 présentant un empilement original appelé O2 été mise en évidence au laboratoire. Celle-ci est obtenue par échange Na^+/Li^+ à partir de la phase $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ de structure P2 [38]. Dans un contexte d'étude générale des matériaux lamellaires, nous avons entrepris une caractérisation plus

détaillée de cette phase et l'étude de son comportement au cours du cyclage électrochimique. Les phases désintercalées Li_xCoO_2 et, de façon générale, les systèmes de structure O2 avaient été très peu étudiés [39].

Au même moment, J. Dahn et ses collaborateurs se sont également intéressés aux systèmes de structure O2 et ont montré que différents oxydes de manganèse de structure O2 ne se transformaient pas en spinelle au cours du cyclage [40]. Ils ont plus particulièrement caractérisé la phase $\text{Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ et ses dérivés [41-46]. La phase $\text{Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ adopte un nouvel empilement qui présente des similitudes avec certaines phases Li_xCoO_2 obtenues par désintercalation du lithium à partir de O2- LiCoO_2 .

La mise en évidence de nouvelles phases de structure O2 et de nouveaux empilements dérivant de cette structure donne à cette étude un intérêt tout particulier. Dans la partie B de ce manuscrit, nous avons caractérisé les phases désintercalées obtenues à partir de LiCoO_2 de structure O2 par diffraction des rayons X, des neutrons, par RMN du ^7Li et par des mesures de conductivité électronique et de pouvoir thermoélectrique.

Depuis une dizaine d'années, l'utilisation des calculs *ab initio* dans les solides cristallins est en pleine expansion grâce au développement de méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui permettent de calculer rapidement la structure électronique de systèmes de grande taille tels que les clusters métalliques ou les solides [47].

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé de tels calculs pour mieux comprendre d'une manière générale les propriétés des matériaux étudiés expérimentalement. Dans la partie A de ce manuscrit, cette approche théorique a été utilisée pour les différents matériaux LiMO_2 et $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ pour mieux comprendre les mécanismes de transfert de la densité de spin polarisé du métal M^{3+} sur le noyau du lithium donnant lieu à un déplacement de contact de Fermi en RMN.

Ces calculs ont été initiés lors d'un séjour dans le groupe SCRAM du MIT dirigé par le Professeur Ceder. Depuis quelques années, ce groupe utilise les méthodes modernes de calculs théoriques adaptées aux solides pour simuler les diagrammes de phase de matériaux d'électrode : théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), expansion de clusters, Monte Carlo... [48-50]. Dans la partie B de ce manuscrit, nous avons entrepris la construction du diagramme de phase théorique du système Li_xCoO_2 (phases obtenues par désintercalation à partir de O2- LiCoO_2). Ce travail n'est pas encore achevé, cependant de nombreux résultats viennent améliorer la compréhension des propriétés de ces matériaux.

Une approche théorique permet une meilleure compréhension des propriétés des matériaux et la prédiction de propriétés de matériaux n'ayant pas encore été synthétisés. Elle peut donc apporter de nouvelles solutions aux problèmes actuels existant dans certains systèmes. Une telle approche est tout à fait complémentaire à l'approche expérimentale. De ce fait, nous avons choisi d'inclure ces résultats théoriques dans la discussion des résultats expérimentaux des parties A et B de ce manuscrit.

Références :

- [1] A. De Guibert, L'actualité chimique 3 (1998) 15.
- [2] M. B. Armand, *Intercalation Electrodes*, Plenum Press, Materials for advanced Batteries (1980) 145.
- [3] M. Broussely, L'actualité chimique 1-2 (1994) 25.
- [4] JEC Batt. Newsletter 2 (1994) 31.
- [5] M. S. Whittingham, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 315.
- [6] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull. 15 (1980) 783.
- [7] J. M. Tarascon and D. Guyomard, Electrochimica Acta 38 (1993) 1221.
- [8] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull. 19 (1984) 179.
- [9] J. B. Goodenough, D. G. Wickham and W. J. Croft, J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 107.
- [10] L. D. Dyer, B. S. Borie and G. P. Smith, J. Am. Chem. Soc. (1954) 1499.
- [11] A. Lecerf, M. Broussely and J. P. Gabano, EP patent N° 0 345 707 US patent N° 4 980 080 (1989).
- [12] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom and J. O. Thomas, Solid State Ionics 130 (2000) 41.
- [13] A. S. Andersson, J. O. Thomas, B. Kalska and L. Häggström, Electrochemical and Solid-State Letters 3 (2000) 66.
- [14] A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A224.
- [15] T. Shirane, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, T. Kamiyama and F. Izumi, Solid State Ionics 79 (1995) 227.
- [16] R. Kanno, T. Shirane, Y. Inaba and Y. Kawamoto, J. Power Sources 68 (1997) 145.
- [17] V. B. Nalbandyan and I. L. Shukaev, Russian Journal of Inorganic Chemistry 32 (1987) 453.
- [18] S. Kikkawa, H. Ohkura and M. Koizumi, Materials Chemistry and Physics 18 (1987) 375.
- [19] G. Prado, Thesis, University of Bordeaux I, France (2000).
- [20] F. Capitaine, P. Gravereau and C. Delmas, Solid State Ionics 89 (1996) 197.
- [21] A. R. Armstrong and P. G. Bruce, Nature 381 (1996) 499.
- [22] K. Ado, M. Tabuchi, H. Kobayashi, H. Kageyama, O. Nakamura, Y. Inaba, R. Kanno, M. Takagi and Y. Takeda, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L177.
- [23] F. Capitaine, Thesis, University of Bordeaux I, France (1997).
- [24] C. Delmas and I. Saadoune, Solid State Ionics 53-56 (1992) 370.
- [25] C. Delmas, I. Saadoune and A. Rougier, J. Power Sources 43-44 (1993) 595.

- [26] A. Ueda and T. Ohzuku, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2010.
- [27] R. Alcantara, J. Morales, J. L. Tirado, R. Stoyanova and E. Zhecheva, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3997.
- [28] I. Saadoune and C. Delmas, J. Mater. Chem. 6 (1996) 193.
- [29] D. Caurant, N. Baffier, B. Garcia and J. P. Pereira-Ramos, Solid State Ionics 91 (1996) 45.
- [30] W. Li and C. Currie, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2773.
- [31] R. Alcantara, P. Lavela, J. L. Tirado, R. Stoyanova and E. Zhecheva, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 730.
- [32] J. Cho, G. Kim and H. S. Lim, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 3571.
- [33] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, Solid State Ionics 90 (1996) 83.
- [34] E. Zhecheva and R. Stoyanova, Solid State Ionics 66 (1993) 143.
- [35] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Third edition, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [36] I. Bertini and C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc. (1986).
- [37] C. P. Slichter, Philosophical Magazine B - Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties 79 (1999) 1253.
- [38] C. Delmas, J. J. Braconnier and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull. 17 (1982) 117.
- [39] A. Mendiboure, C. Delmas and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull. 19 (1984) 1383.
- [40] J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 3560.
- [41] J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 861.
- [42] J. M. Paulsen and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2478.
- [43] J. M. Paulsen, D. Larcher and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2862.
- [44] Z. Lu, R. A. Donaberger and J. R. Dahn, Chem. Mater. 12 (2000) 3583.
- [45] J. M. Paulsen, R. A. Donaberger and J. R. Dahn, Chem. Mater. 12 (2000) 2257.
- [46] J. M. Paulsen and J. R. Dahn, Solid State Ionics 126 (1999) 3.
- [47] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [48] G. Ceder, Y. M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y. I. Jang and B. Huang, Nature 392 (1998) 694.
- [49] A. Van der Ven and G. Ceder, Section A- Molecular Crystals and Liquid Crystals, 9th International Symposium on Intercalation Compounds, Arcachon (FRANCE) (1998).
- [50] G. Ceder and A. Vandervan, Electrochimica Acta 45 (1999) 131.

Généralités

Sommaire

1. Les batteries lithium-ion	p. 8
2. Les structures des matériaux lamellaires	p. 10
3. La structure électronique des phases LiMO_2	p. 15

1. Les batteries lithium-ion

Les batteries lithium-ion utilisent des matériaux pouvant intercaler du lithium de façon réversible aux électrodes positives et négatives. Le concept d'une électrode négative de graphite a été proposé par Armand en 1980 [1], ce matériau, tout comme les matériaux d'électrode positive LiNiO_2 ou LiCoO_2 , possède un caractère bidimensionnel qui permet au lithium de s'intercaler et de se désintercaler de façon réversible dans sa structure de base.

Même si l'utilisation du graphite à la place du lithium métallique conduit à des tensions de fonctionnement, des énergies massiques et des énergies volumiques plus faibles que celles obtenues pour les batteries Li-métal, elle permet d'augmenter très significativement la durée de fonctionnement des batteries. En effet, le graphite étant un composé d'intercalation du lithium, son utilisation permet de s'affranchir des problèmes de faible rendement anodique (consommation du lithium) et des problèmes de sécurité (formation de dendrites engendrant des courts-circuits).

D'autre part, le graphite, ainsi que diverses formes de carbone plus ou moins graphitées, présentent un très faible potentiel par rapport au couple Li^+/Li , qui fait d'eux des matériaux de choix pour les applications comme électrode négative.

Le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion est présenté sur la figure G-1. Au cours de la charge électrochimique, les ions de métal de transition du matériau d'électrode positive sont oxydés, ce qui induit la désintercalation du lithium. La circulation des électrons

est imposée dans le circuit extérieur, et une quantité équivalente molaire d'ions lithium traversent l'électrolyte qui est un conducteur ionique et isolant électronique. Ceci permet l'intercalation du lithium à l'électrode négative et la réduction du réseau hôte carboné. Les phénomènes inverses s'opèrent spontanément lors de la décharge de la batterie. L'intérêt du système est donc lié à la possibilité de stockage d'une énergie électrique lors de la charge, qui peut être restituée à tout moment lors de la décharge de l'accumulateur. La grande réversibilité du processus de charge-décharge de la batterie repose sur le caractère topotactique des réactions d'intercalation-désintercalation des ions lithium. Nous verrons cependant que des changements structuraux peuvent s'opérer lors du cyclage. En général, si ceux-ci sont irréversibles, une détérioration du comportement électrochimique est observée.

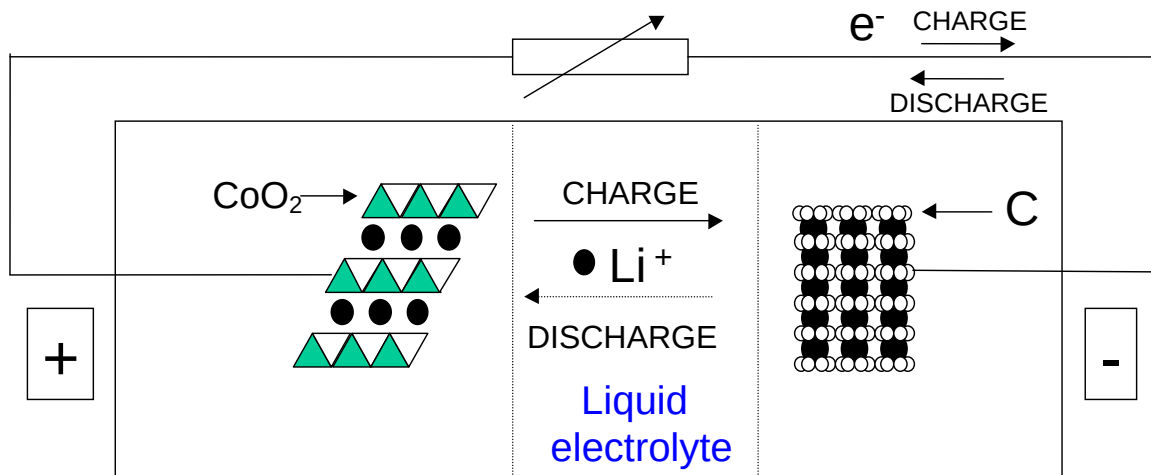


Figure G-1 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

La capacité de la batterie

Les performances d'un accumulateur sont quantifiées par plusieurs grandeurs, dont sa capacité Q (Ah) donnée par la formule :

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

I (A) : courant traversant le générateur,

t (h) : durée de passage du courant,

m (g) : masse du matériau électrochimiquement actif,

M (g/mol) : masse molaire du matériau actif,

F (C) : nombre de Faraday (96500 C),

$\div x$: nombre de moles d'ions lithium intercalés dans le matériau hôte pendant la durée t .

Energie massique théorique

Les performances d'un accumulateur sont également quantifiées par son énergie massique W (Wh/kg), donnée par la formule :

$$W = \frac{1}{m} \int V Idt = \frac{F}{3600} M \int_{\div x} V dx$$

V (Volts) : tension du générateur

2. Les structures des matériaux lamellaires

2.1. La structure de type ζ -NaFeO₂

Parmi les matériaux lamellaires pouvant être utilisés comme électrode positive pour batteries au lithium, les matériaux LiMO₂ présentant une structure de type ζ -NaFeO₂ sont les plus étudiés. Ces matériaux cristallisent dans le système rhomboédrique. Cette structure dérive d'un empilement oxygéné de type cubique faces centrées (NaCl). La différence importante entre les rayons ioniques du lithium et des cations M^{3+} entraîne un ordonnancement selon la direction [111] cubique, qui explique la distorsion rhomboédrique du réseau (Fig. G-2). Deux systèmes d'axes sont alors utilisables pour décrire la structure : le système rhomboédrique ou le système hexagonal. Ces deux systèmes sont représentés sur la figure G-3. Les équations de passage d'un système à l'autre sont également reportées sur cette figure. En fait, la maille hexagonale est la plus couramment utilisée pour décrire cet empilement. L'axe c_{hex} correspond à la grande diagonale des deux cubes. Le lithium, le métal de transition et l'oxygène occupent respectivement les positions cristallographiques 3b (0 0 ½), 3a (0, 0, 0) et 6c (0, 0, z_{ox}) dans le groupe d'espace R-3m. Cette structure peut être décrite comme un empilement de feuillets [MO₂] constitués d'octaèdres MO₆ à arêtes communes, les ions lithium se plaçant dans les sites octaédriques de l'espace interfeuille. L'empilement oxygéné de cette structure est de type (AB CA BC) et est représenté sur la figure G-4.

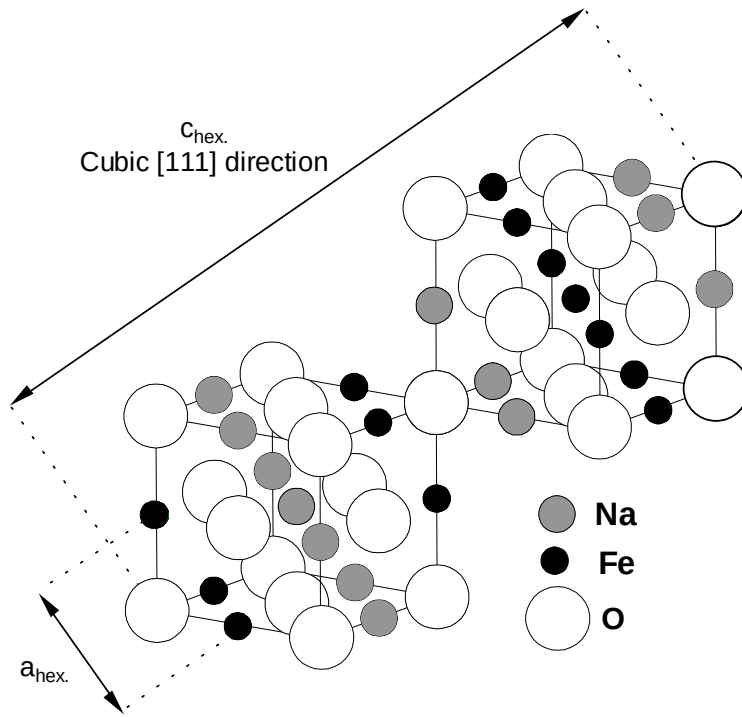


Figure G-2 : Représentation schématique de la structure ζ -NaFeO₂ à partir d'une structure de type NaCl.

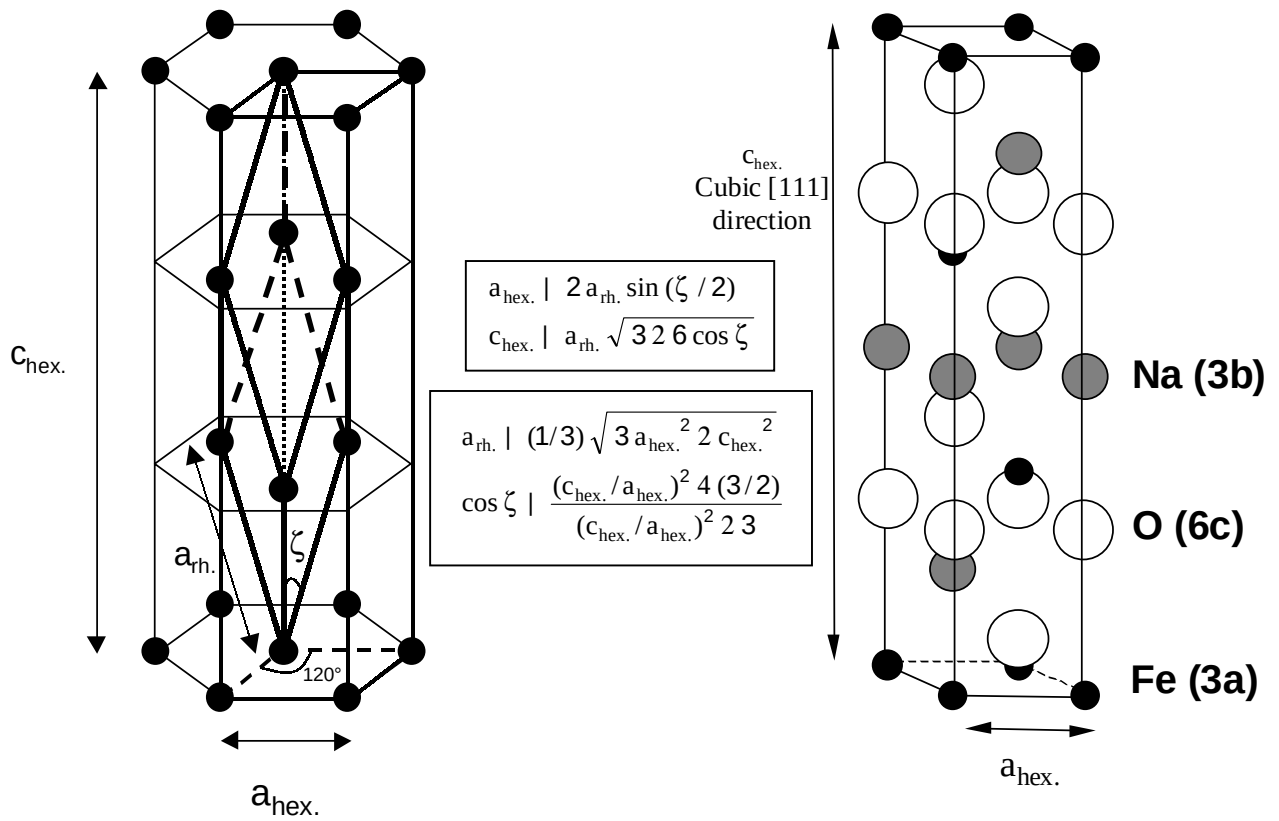


Figure G-3 : Représentation des mailles hexagonale et rhomboédrique de la phase ζ -NaFeO₂ et équations de passage.

2.2. Les empilements O3, P3, O2, P2 et O1

C. Delmas a développé une nomenclature très commode pour différencier les empilements adoptés par les matériaux A_xMO_2 [2]. Par exemple, l'empilement de la phase ζ - $NaFeO_2$, décrit ci-dessus, est appelé O3, puisque les ions alcalins occupent des sites octaédriques et que 3 couches sont nécessaires pour décrire la maille. De la même façon, un empilement dans lequel les ions alcalins occupent des sites tétraédriques est désigné par la lettre T et celui dans lequel les ions alcalins occupent des sites prismatiques, par la lettre P. Le chiffre placé derrière cette lettre indique le nombre de couches nécessaires pour décrire la maille élémentaire. La figure G-4 présente les empilements lamellaires les plus répandus dans les oxydes et chalcogénures de type A_xMX_2 ($A = K, Na, Li$; $M =$ métal de transition ; $X = O, S, Se$).

Structure de type O3

L'empilement oxygéné est de type AB CA BC ; les ions alcalins et les ions de métal de transition sont situés dans des sites octaédriques qui partagent des arêtes entre eux (Fig. G-4). Cette structure est celle des phases de type ζ - $NaFeO_2$ présentée ci-dessus.

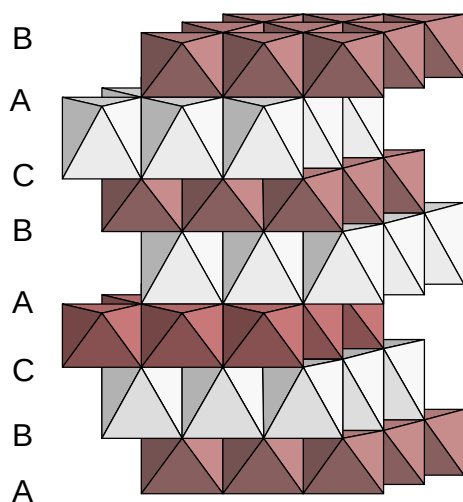
Elle est adoptée par la plupart des oxydes ternaires au lithium Li_xMO_2 [3, 4].

Dans certains cas, une distorsion monoclinique de la maille est observée, elle peut résulter d'une distorsion des octaèdres MO_6 par effet Jahn-Teller des ions M^{3+} : c'est notamment le cas des phases $NaNiO_2$ [5], $NaMnO_2$ [6] et $LiMnO_2$ [7, 8].

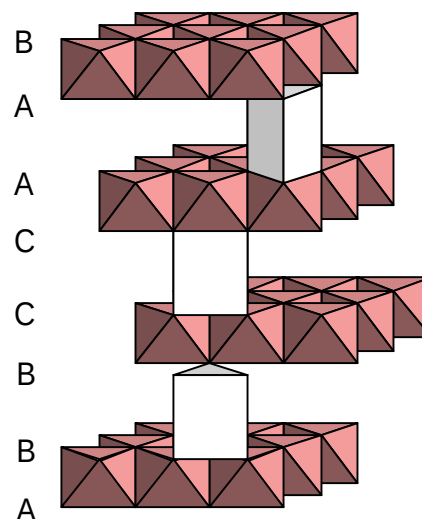
Structure de type P3

Dans ce cas, l'empilement oxygéné est de type AB BC CA. L'ion alcalin occupe un prisme à base triangulaire, partageant une face avec un octaèdre MO_6 d'un feuillet MO_2 et trois arêtes avec trois octaèdres différents du feuillet MO_2 adjacent (Fig. G-4).

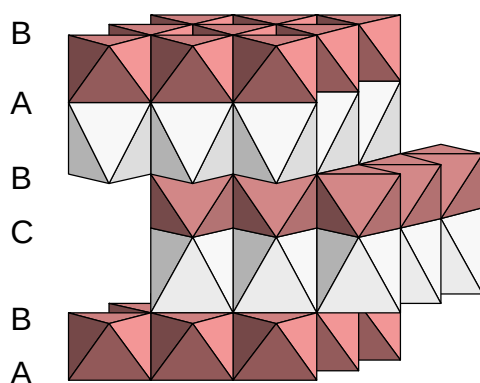
Un site prismatique, nécessitant deux couches oxygénées superposées de part et d'autre, est formé, d'une part si l'ion alcalin est de grande taille, et d'autre part si la charge formelle des couches oxygénées est peu élevée. Ainsi, ce type structural est rencontré dans de nombreux oxydes Na_xMO_2 [9] et K_xMO_2 [10-12] à faibles taux d'éléments alcalins. En effet, les ions Na^+ et K^+ sont gros ($r_{Na^+} = 1.02 \text{ \AA}$, $r_{K^+} = 1.38 \text{ \AA}$) et la diminution du nombre d'ions alcalins intercalés entre les feuillets MO_2 augmente la covalence de ceux-ci.



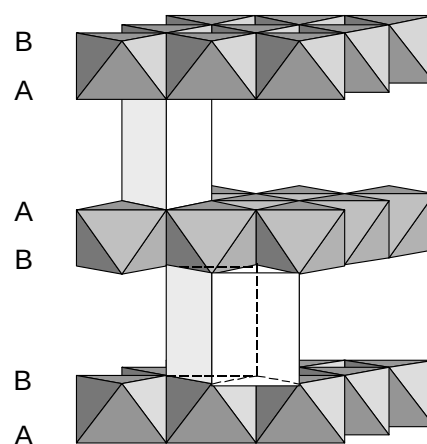
empilement O3



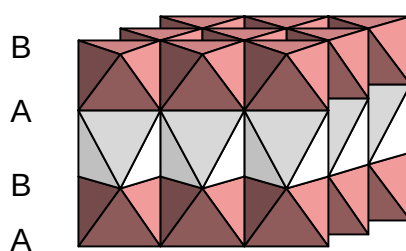
empilement P3



empilement O2



empilement P2



empilement O1

Figure G-4 : Représentation des principaux empilements des phases lamellaires A_xMX_2 ($A = K, Na, Li$; $M =$ métal de transition ; $X = O, S, Se$). Les lettres indiquent les positions des ions oxygène dans un réseau triangulaire. Les sites octaédriques occupés par les ions des métaux de transition sont représentés en gris foncé et les sites octaédriques ou prismatiques de l'espace interfeuillelet sont représentés en gris clair.

Structure de type O2

L'empilement oxygéné est de type AB CB. Deux couches sont alors nécessaires pour décrire la maille élémentaire. L'ion alcalin occupe un site octaédrique, partageant une face avec un octaèdre MO_6 d'un feuillet MO_2 et trois arêtes avec trois octaèdres différents du feuillet MO_2 adjacent (Fig. G-4).

Cet empilement est celui adopté par LiCoO_2 préparé par échange ionique à partir de la phase $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ [13], dont l'étude fait l'objet de la partie B de ce manuscrit.

Structure de type P2

Dans ce cas, l'empilement oxygéné est de type AB BA. Les ions du métal de transition occupent des sites octaédriques et les ions alcalins sont situés dans des sites prismatiques (Fig. G-4). Deux sites sont alors disponibles pour accueillir les ions alcalins : un site qui partage des faces avec un octaèdre MO_6 et un site qui partage des arêtes.

L'empilement P2 est celui obtenu pour les phases Na_xCoO_2 ($0.64 < x < 0.74$) [14] et K_xCoO_2 ($0.55 < x < 0.70$) [15]. Il est également adopté par des chalcogénures [16, 17].

Structure de type O1

L'empilement oxygéné est de type AB. Une seule couche est alors nécessaire pour décrire la maille élémentaire. Les sites octaédriques de l'espace interfeuillet partagent des faces avec des octaèdres MO_6 de part et d'autre de l'espace interfeuillet (Fig. G-4).

Cet empilement est rencontré fréquemment dans les chalcogénures comme LiTiS_2 [18], mais est peu observé dans les oxydes. Il est toutefois adopté par les phases très désintercalées Li_xCoO_2 [19] et Li_xNiO_2 [20, 21].

Dans la nature, l'empilement O1 est observé si les liaisons entre les ions d'un cristal sont plutôt covalentes, alors que l'empilement O3 est observé si ces liaisons sont plutôt ioniques. Ainsi, CdCl_2 , qui est caractérisé par des liaisons ioniques, adopte la structure O3 alors que CdI_2 , qui est de nature plus covalente est stable dans la structure O1 [22].

Dans la partie A de ce manuscrit les matériaux étudiés par RMN présentent tous une structure de type O3 ou O3 distordue par effet Jahn-Teller. Dans la partie B de ce manuscrit nous caractériserons par diffraction des neutrons la phase LiCoO_2 de structure O2 et nous décrirons d'autres types d'empilements oxygénés obtenus lors de la désintercalation électrochimique du lithium à partir de cette phase.

3. La structure électronique des phases LiMO_2

Dans les oxydes de métaux de transition de type LiMO_2 , le lithium est en général complètement ionisé [23], puisqu'il donne son électron à la structure hôte MO_2 . La capacité de ces oxydes à pouvoir présenter une large gamme de concentrations en lithium provient de la capacité du métal de transition à accepter différents degrés d'oxydation. Nous nous sommes intéressés dans ce manuscrit à mieux comprendre les structures électroniques des phases étudiées.

La figure G-5 montre la représentation des orbitales 3d du métal de transition M. En l'absence de champ cristallin, cas de l'ion libre, ces cinq orbitales sont dégénérées. Dans les

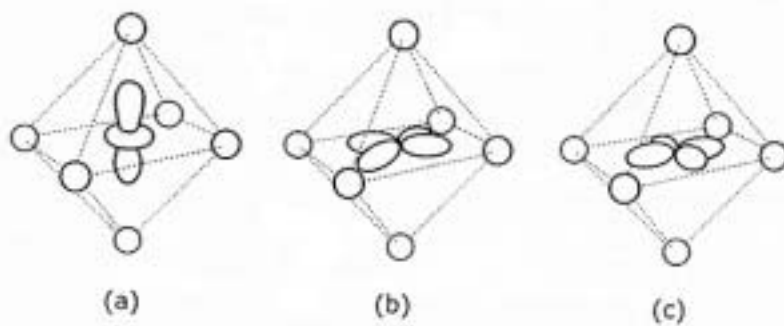


Figure G-5 : Représentation des orbitales 3d d'un métal de transition dans un environnement octaédrique. Les orbitales d_{z^2} (a) et $d_{x^2-y^2}$ (b) possèdent des lobes qui pointent en direction des ions oxygène alors que l'orbitale d_{xy} (c), symétriquement équivalente aux orbitales d_{xz} et d_{yz} (non représentées), possède des lobes qui pointent entre les ions oxygène (figure tirée de la référence [24]).

structures étudiées au cours de cette thèse, les ions de métal de transition sont toujours situés en site octaédrique. La théorie du champ cristallin montre que l'interaction des orbitales 3d avec le potentiel électrostatique créé par les ions oxygène chargés négativement, conduit à une levée de dégénérescence des orbitales d qui pointent directement vers ces charges négatives. Les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ sont alors situées à plus haute énergie que les orbitales d_{xy} , d_{yz} , et d_{xz} .

Ce modèle néglige cependant le rôle important de la covalence qui existe entre les ions de métal de transition et les ions oxygène. La théorie des orbitales moléculaires permet une vision plus précise de ces interactions. Dans cette théorie, les orbitales atomiques se combinent pour former des orbitales moléculaires (Fig. G-6(a)). Ainsi, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ pointant directement vers les atomes d'oxygène se combinent avec ses orbitales 2p pour

former un niveau liant et un niveau antiliant. Comme ces orbitales 2p sont situées à plus basse énergie que les orbitales 3d, le niveau liant e_g a un très fort caractère p de l'oxygène alors que le niveau antiliant e_g^* a un très fort caractère 3d du métal. La différence en énergie entre les niveaux e_g et e_g^* est d'autant plus forte que les recouvrements entre les orbitales 3d et p sont forts, c'est à dire, que les niveaux des orbitales 3d de M et 2p de O sont proches en énergie. Il faut noter que le niveau e_g^* est souvent noté e_g lorsque que l'on parle des niveaux à fort caractère 3d du métal.

Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} ne pointent pas directement vers les orbitales 2p des ions oxygène. Elles ne peuvent donc pas former des liaisons σ . Elles sont en général considérées comme des niveaux non liants, appelés t_{2g} (Fig. G-6(a)). Cependant, ces orbitales peuvent donner lieu à des recouvrements de type ϕ avec les orbitales 2p des atomes d'oxygène. Ces niveaux deviennent alors faiblement antiliants.

La différence énergétique entre les niveaux t_{2g} et e_g^* est appelée « gap » et notée $\div_0$.

Les autres niveaux proviennent du recouvrement entre les orbitales 2p des atomes d'oxygène et 4s et 4p du métal. Les combinaisons liantes de ces orbitales ont un fort caractère 2p de l'oxygène, si bien que nous les désignerons dans la suite de ce manuscrit par « p » ou « 2p O ». Ces niveaux sont nommés t_{1u} et a_{1g} sur la figure G-6(a).

Passage de la molécule au solide

Un solide peut être perçu comme une gigantesque molécule constituée de N atomes. Le recouvrement des N orbitales atomiques d'un niveau considéré permet de construire N orbitales « moléculaires ». Le nombre N étant extrêmement grand, à chaque niveau des orbitales atomiques correspond un très grand nombre d'orbitales « moléculaires », dont les énergies sont échelonnées entre deux valeurs assez proches. Leur ensemble constitue une bande. Etant donnée la proximité des niveaux constituant une bande, on peut considérer que l'énergie des électrons peut varier de manière quasi-continue. Le principe de quantification de l'énergie des électrons n'est pas abandonné, mais les quanta nécessaires pour faire passer un électron d'un niveau à un autre dans une même bande sont extrêmement petits. Les bandes sont séparées par des intervalles dans lesquels n'existe aucun niveau d'énergie possible pour les électrons. Ces intervalles sont appelés « bandes interdites ». Dans un solide ordonné, on parlera d'orbitales cristallines plutôt que d'orbitales moléculaires. La distribution des électrons entre les niveaux d'énergie obéit aux mêmes principes que dans le cas de la liaison entre deux atomes seulement. Le principe d'exclusion limite la capacité d'accueil de chaque

bande : $2N$ pour une bande s, $6N$ pour une bande p, etc... D'autre part, les bandes se remplissent par ordre croissant de leurs énergies.

Schématiquement, dans les solides, les niveaux de la figure G-6(a) deviennent des bandes (Fig. G-6(b)). Selon la covalence des liaisons M-O, ces bandes se recouvrent plus ou moins. La structure de bandes d'un solide est liée à ses propriétés électriques. Nous avons représenté sur la figure G-6(b), le remplissage des bandes dans le cas d'un ion 3d de configuration d^6 bas-spin. D'après sa structure de bande schématisée ici, ce composé n'est pas métallique puisque sa bande de valence est pleine et sa bande de conduction vide. En fonction de la valeur du gap entre ces deux niveaux, on parlera d'isolant ou de semi-conducteur. Le niveau de Fermi est le niveau des derniers états occupés, il est noté E_F sur la figure G-6(b).

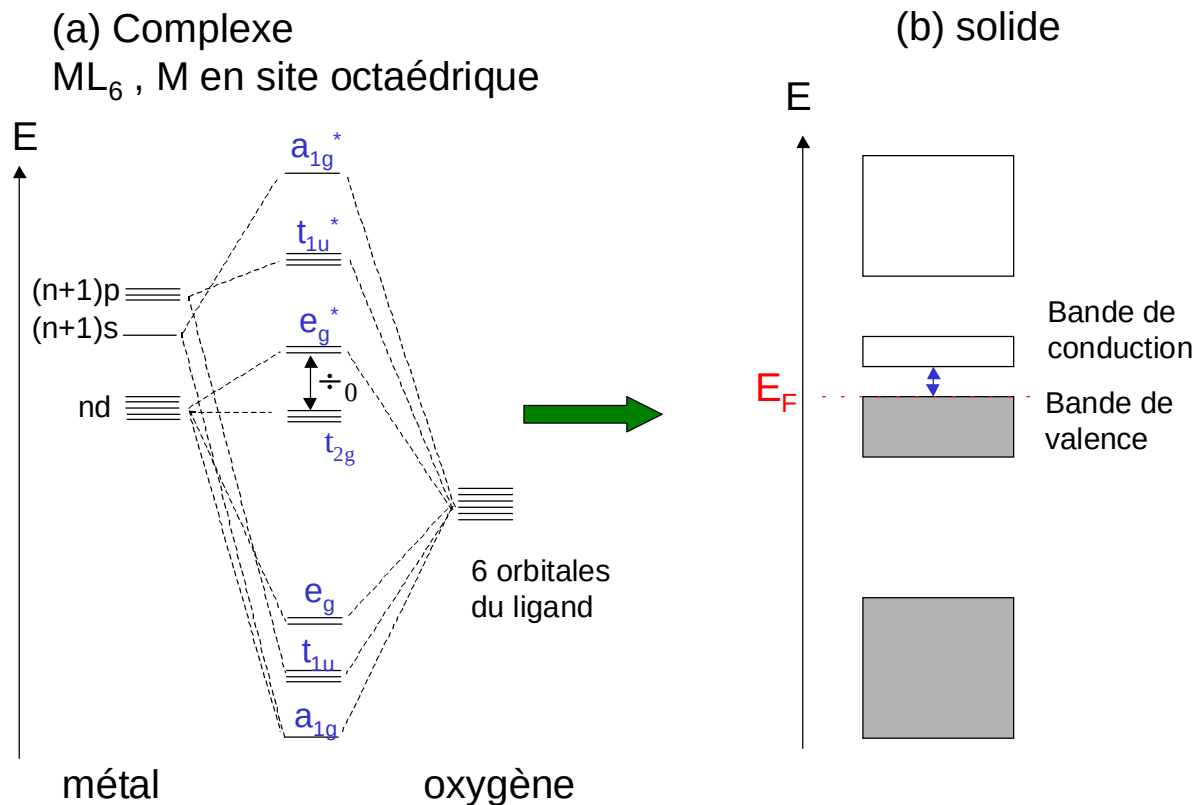


Figure G-6 : (a) Représentation schématique des niveaux liants et antiliants provenant de la combinaison des orbitales d'un ion de métal de transition en site octaédrique et des orbitales 2p des ions oxygène. (b) Représentation schématique des bandes formées pour un solide cristallin et remplissage de ces bandes dans le cas d'un ion 3d de configuration d^6 bas-spin.

Références :

- [1] M. B. Armand, *Intercalation Electrodes*, Plenum Press, Materials for advanced Batteries (1980) 145.
- [2] C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Physica* 99B (1980) 81.
- [3] T. A. Hewston and B. L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 97.
- [4] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* 15 (1980) 783.
- [5] L. D. Dyer, B. S. Borie and G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* (1954) 1499.
- [6] J. C. Parent, *Solid State Comm.* (1971) 1.
- [7] A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Nature* 381 (1996) 499.
- [8] F. Capitaine, P. Gravereau and C. Delmas, *Solid State Ionics* 89 (1996) 197.
- [9] J. J. Braconnier, Thesis, University of Bordeaux I, France (1983).
- [10] C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* 13 (1975) 165.
- [11] C. Delmas, M. Devalette, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 393.
- [12] C. Delmas and C. Fouassier, *Z. anorg. allg. Chem.* 420 (1976) 184.
- [13] C. Delmas, J. J. Braconnier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* 17 (1982) 117.
- [14] C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Réau and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 532.
- [15] C. Delmas, Thesis, University of Bordeaux I, France (1976).
- [16] P. Colombet, M. Danot and J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 813.
- [17] L. Trichet and J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.* 12 (1977) 345.
- [18] G. A. Wieger, R. Van Der Meer and A. J. Alberink, *Mat. Res. Bull.* 9 (1974) 1261.
- [19] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1114.
- [20] L. Croguennec, C. Poullerie and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1314.
- [21] A. N. Mansour, X. Q. Yang, X. Sun, J. Mc Breen, L. Croguennec and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2104.
- [22] A. A. Balchin, *Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures*, Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland.
- [23] G. Ceder, M. K. Aydinol and A. F. Kohan, *Comp. Mat. Sci.* 8 (1997) 161.
- [24] A. Van der Ven, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (2000).

PARTIE A :

ETUDE PAR RMN DU SOLIDE DE
MATERIAUX D'INTERCALATION POUR
BATTERIES LITHIUM-ION

Introduction de la partie A

La connaissance de la structure à l'échelle locale apparaît comme cruciale pour la compréhension des propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Parmi les méthodes les plus répandues pour une telle caractérisation locale, on trouve les spectroscopies EXAFS, Mössbauer, XANES, XPS, RPE, Raman et RMN, qui sont tout à fait complémentaires des études structurales moyennes effectuées par des méthodes de diffraction.

De par la diversité des interactions qui définissent le signal de RMN (déplacement chimique, dipolaire, quadripolaire, hyperfine...), la RMN procure des informations sur la symétrie des sites occupés par l'atome inséré mais, surtout, elle donne une vision locale des propriétés électroniques de la structure hôte. En effet, la RMN, par les interactions hyperfines, est particulièrement sensible à la présence d'électrons célibataires (composés paramagnétiques) ou de conduction (composés métalliques) dans l'environnement du noyau sondé. Dans le chapitre A-I de ce manuscrit, nous présenterons les interactions hyperfines en RMN.

Cette propriété a été largement utilisée pour l'étude des matériaux d'intercalation de type A_xMX_2 ($A = K, Na, Li$; $M =$ métal de transition ; $X = O, S, Se$). Les premières études concernent plutôt les disulfures et diséléniures pour lesquels le taux d'ions alcalin inséré peut varier entre 0 et 1 sans changement majeur de la structure hôte [1-5]. Les premières études par RMN appliquées aux oxydes de métal de transition datent de 1992 et concernent les phases $LiCoO_2$ et $LiNiO_2$ [6]. Puis la RMN a été utilisée pour étudier les phases $LiNi_yCo_{1-y}O_2$ et $LiMn_2O_4$ [7, 8]. En 1995, Marichal et al. en collaboration avec notre groupe, ont utilisé la RMN de 6Li et 7Li en rotation à l'angle magique (MAS) pour caractériser les ions Li^+ ayant des ions paramagnétiques Ni^{3+} comme premier ou second voisin dans les phases $LiNi_yCo_{1-y}O_2$ [9]. $LiMn_2O_4$ et d'autres oxydes de manganèse ont également été largement étudiés [10-13], ainsi que la phase $LiCoO_2$ synthétisée avec ou sans excès de lithium [6, 14-21].

Nous avons cherché dans le chapitre A-II à mieux comprendre l'origine des signaux observés pour différents matériaux lamellaires non désintercalés de type $LiM_yCo_{1-y}O_2$ et $LiMO_2$ ($M =$ métal de transition). Comme les ions Co^{3+} (LS) sont diamagnétiques, l'étude des phases $LiM_yCo_{1-y}O_2$ permet de mettre en évidence les différents signaux dus aux interactions hyperfines entre le lithium et les ions M^{3+} premier ou second voisin. Nous avons cherché à mieux comprendre les mécanismes de transfert de la densité de spin polarisé sur le

noyau du lithium dans les différents cas et à vérifier l'attribution des différents signaux trouvée dans la littérature. Nous avons pour cela transposé dans un premier temps les règles de superéchange de Goodenough et Kanamori au cas $M^{3+}\text{-O-Li}^+$, puis, dans un second temps, nous avons confronté ces attributions aux résultats provenant de calculs *ab initio*. De tels calculs dans les solides périodiques contenant des éléments de transition n'ont encore jamais été effectués à notre connaissance.

Nous avons vu que de nombreuses études par RMN concernent les oxydes de métal de transition utilisables comme électrode positive. Cependant très peu d'études concernent ces phases désintercalées électrochimiquement. Au laboratoire, I. Saadoune et M. Ménétrier ont étudié par RMN de ^7Li statique les processus liés à la désintercalation du lithium à partir de $\text{LiNi}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$ [22, 23]. Cette étude confirme les résultats obtenus précédemment par des mesures de conductivité électronique et de pouvoir thermoélectrique : les ions Ni^{3+} sont les premiers oxydés lors de la désintercalation du lithium, l'oxydation des ions Co^{3+} n'intervenant que dans un second temps. Cependant, les études menées par RMN statique offrent une faible résolution dans ces systèmes. Nous avons donc utilisé la RMN en rotation à l'angle magique (MAS) pour toutes nos études. Cette technique a été récemment utilisée dans notre laboratoire par S. Levasseur et M. Ménétrier pour l'étude des phases désintercalées Li_xCoO_2 de structure O3 [20, 21]. Très récemment, une autre étude concernant des phases désintercalées a été effectuée par Lee et al. Ces auteurs ont utilisé la RMN de ^6Li et de ^7Li pour caractériser les changements structuraux locaux intervenant autour des ions lithium lors de la désintercalation du lithium de LiMn_2O_4 [24].

Puisque ces études concernent des phases désintercalées, la question de l'influence de la mobilité électronique et ionique sur les spectres de RMN se pose. Dans LiMn_2O_4 , Lee et al. considèrent une mobilité électronique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , le lithium interagissant alors avec un ion manganèse de degré d'oxydation moyen «3,5 +» (un seul signal est enregistré). Dans Li_xCoO_2 , Ménétrier et al. ont également invoqué un tel phénomène de sauts électroniques entre ions Co^{3+} et Co^{4+} pour les phases faiblement désintercalées Li_xCoO_2 ($0.94 \leq x \leq 1$) [20]. Pour ces phases, les électrons célibataires des ions Co^{4+} ($t_{2g}^5 e_g^0$) sont localisés et interagissent avec les ions Li^+ à travers l'arête commune des octaèdres CoO_6 et LiO_6 . Ainsi, le contact de Fermi (cf. chapitre A-I) s'effectue directement et conduit à la perte d'observabilité des ions lithium concernés. Cependant, la perte d'intensité des signaux qui en résulte correspondrait à un nombre d'ions Co^{4+} bien supérieur au taux réel présent dans le matériau. Un phénomène de saut électronique $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ rapide à l'échelle de temps de la RMN permet donc à plusieurs ions lithium d'interagir avec les électrons célibataires. Pour de plus forts taux de désintercalation ($x \leq 0.74$), le système devient métallique. Les électrons sont

alors délocalisés et interagissent avec tous les ions lithium du matériaux donnant lieu à un signal unique très déplacé ($- +80$ ppm) de type déplacement de Knight (caractéristique des phases métalliques).

Nous nous sommes donc intéressés, dans le chapitre A-III, à l'influence des mobilités électroniques et ioniques induites lors de la désintercalation du lithium, sur les spectres de RMN. Nous avons choisi pour cette étude un système qui ne présentait pas de transition non-métal $\Downarrow$ métal : le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$, dans lequel les ions Ni^{3+} conduisent à une structure fine bien résolue pour le signal de RMN du lithium du composé de départ ($x = 1$). Nous avons effectué une étude détaillée de ce système par diffraction des rayons X, RMN de ^7Li et par des mesures de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique.

Chapitre I

L'interaction hyperfine et le déplacement de Knight en RMN du solide

Sommaire

I.1. L'interaction hyperfine	p. 23
I.2. Le déplacement de Knight	p. 25

I.1. L'interaction hyperfine

La RMN est sensible à la présence d'électrons célibataires dans l'environnement du noyau sondé. Le couplage hyperfin entre un noyau et un électron non apparié donne lieu à un déplacement et à un élargissement des signaux de RMN. L'hamiltonien de l'interaction hyperfine H_{SI} qui s'exerce entre des électrons non appariés, auxquels correspond l'opérateur de spin $\hat{S}$, et un noyau, auquel correspond l'opérateur de spin $\hat{I}$, peut s'exprimer comme suit, selon deux termes :

$$H_{SI} = A_c \hat{I} \cdot \hat{S} + \hat{I} \cdot \tilde{A}_{dip} \cdot \hat{S} \quad (A-1)$$

où A_c est la constante de couplage de contact de Fermi et $\tilde{A}_{dip}$, le tenseur dipolaire de l'interaction hyperfine.

I.1.1 L'interaction de contact de Fermi

L'interaction de contact de Fermi est due à la présence d'une certaine densité d'électrons célibataires sur le site du noyau sondé par RMN. Cette interaction provoque en général de grands déplacements des signaux de RMN, habituellement appelés « déplacements de contact de Fermi ».

Le déplacement produit par le contact de Fermi dans des matériaux contenant des éléments de transition peut être exprimé par [25, 26] :

$$\frac{\omega}{\omega_0} = 1 + 4 \frac{A_c}{\omega_0 \hbar} \langle S_z \rangle \quad (\text{A-2})$$

où le signe de la constante de Fermi A_c donne la direction du déplacement. A_c dépend de la densité de spin électronique sur le noyau sondé $\psi/r | 00$:

$$\frac{A_c}{\hbar} = \frac{\sigma_0}{3S} g \sigma_B v_N \psi/r | 00 \quad (\text{A-3})$$

$\frac{A_c}{\hbar}$ s'exprime en (rad.s^{-1}) et $\psi/r | 00$ en m^{-3} .

$\psi/r | 00 = \sum_i \left(|\Phi_i \Rightarrow 00|^2 + |\Phi_i \Leftarrow 00|^2 \right)$, avec $|\Phi_i \Rightarrow 00|^2$ la probabilité d'avoir un spin polarisé positivement (i.e. avec la même polarisation que le champ magnétique appliqué) sur le noyau et $|\Phi_i \Leftarrow 00|^2$, la probabilité d'avoir un spin polarisé négativement sur le noyau. i indique une orbitale de type « s », puisque d'après la symétrie des orbitales atomiques, seules ces orbitales sont susceptibles de donner lieu à un contact de Fermi, car ce sont les seules orbitales dont l'expression de la fonction d'onde radiale prévoit une quantité non nulle au noyau.

La quantité de spin électronique moyennée dans le temps $\langle S_z \rangle$ dans l'équation (A-2) est proportionnelle à la susceptibilité magnétique molaire θ ($\text{m}^3/\text{mol.}$) du matériau et peut s'exprimer par [27] :

$$\langle S_z \rangle = 4 g \sigma_B \omega_0 \frac{S(S+1)}{3 v_N k T} \quad (\text{A-4})$$

Seule la valeur moyenne de S_z a un sens pour les expériences de RMN, car les électrons ont un temps de relaxation beaucoup plus court que la fréquence de couplage $\frac{A_c}{h}$.

Le contact de Fermi est considéré comme additif, si bien que le déplacement dû à plusieurs ions paramagnétiques peut être considéré comme la somme des déplacements générés par chaque ion sur le noyau sondé. Parfois, l'interaction est si forte que les signaux, très larges et très déplacés, ne sont plus observables [27].

Les expressions mathématiques du déplacement de contact de Fermi montrent le lien qui existe entre l'amplitude de celui-ci et la susceptibilité magnétique du matériau (équation (A-2)). Ainsi, on attend une diminution du déplacement isotrope lorsque la température augmente, puisque la susceptibilité magnétique d'un matériau paramagnétique suit une loi de type Curie-Weiss et diminue donc lorsque la température augmente (équation (A-4)).

I.1.2. L'interaction dipolaire

L'autre contribution au couplage hyperfin est l'interaction dipolaire qui s'opère à travers l'espace et varie en $1/r^3$. L'importance de cette interaction est donc dépendante de la proximité de l'électron célibataire et du noyau sondé.

Contrairement au contact de Fermi, cette interaction contient une contribution anisotrope ; elle est donc moyennée à une contribution isotrope si le spectre de RMN est enregistré en rotation à l'angle magique avec une vitesse de rotation suffisamment élevée. La contribution isotrope ainsi obtenue est appelée déplacement dipolaire ou « pseudocontact ».

Le déplacement observé est donc la somme des déplacements de contact de Fermi et du pseudocontact. La seconde contribution est généralement beaucoup plus faible que la première ; le terme de contact de Fermi est donc considéré comme prédominant dans l'amplitude du déplacement observé pour différents oxydes [10, 12, 28], et ceci doit être également vrai pour les oxydes lamellaires de type A_xMO_2 .

L'amplitude du déplacement de contact de Fermi dépend du transfert d'une densité de spin électronique vers le site du noyau sondé et donc, dans notre cas, du recouvrement entre l'orbitale 2s de l'ion alcalin A^+ et les orbitales t_{2g} et e_g des ions 3d. Ce recouvrement peut s'effectuer directement ou via les orbitales 2p des ions oxygène. Les mécanismes de transfert de la densité électronique seront discutés en détail au paragraphe A-II.3.

Le signal enregistré est alors composé du signal isotrope et des bandes de rotation dont l'enveloppe représente la largeur du signal statique (dans le cas de vitesses de rotation assez faibles). La composante anisotrope de la partie dipolaire de l'interaction hyperfine est en partie responsable de cette largeur. Si la vitesse de rotation est insuffisante pour moyenniser complètement cette interaction, une certaine largeur résiduelle subsiste alors dans le signal isotrope.

I. 2. Le déplacement de Knight

Le déplacement de Knight (K), est observé pour les phases métalliques. Tout comme le déplacement de contact de Fermi, le déplacement de Knight a pour origine la présence d'une certaine densité de spin électronique sur le noyau sondé. Cependant, pour les phases métalliques, cette densité dépend de la contribution de l'orbitale 2s du noyau sondé au niveau de Fermi, $\langle |\psi_{2s}|^2 \rangle$.

$$K \propto \frac{8\phi}{3} \langle |\psi_{2s}|^2 \rangle \theta_s^e \quad (A-5)$$

Ce type d'interaction électron-noyau, conduit à des déplacements de Knight positifs et en général assez forts [29]. La susceptibilité θ_s^e qui intervient dans l'expression du déplacement de Knight est la susceptibilité de Pauli des électrons de conduction au niveau de Fermi. Aucun déplacement du signal avec la température n'est donc attendu pour des phases métalliques idéales. On verra par la suite que, dans les oxydes étudiés, le comportement métallique est loin de l'idéalité, si bien que la susceptibilité magnétique et donc le signal de RMN varient légèrement avec la température.

Chapitre II

Etude par RMN du lithium des matériaux non désintercalés

Sommaire

II.1. Etudes antérieures	p. 28
II.2. Préparation	p. 29
II.3. Caractérisation par diffraction des RX	p. 33
II.4. Caractérisation par RMN du lithium	p. 38
II.5. Discussion de l'attribution des signaux observés	p. 55
II.6. Conclusions sur la RMN du lithium des phases non désintercalées	p. 75

La RMN étant une technique de caractérisation de l'environnement local, elle est utilisée pour caractériser l'environnement du lithium dans différents matériaux d'intercalation de type $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ et LiMO_2 (M = métal de transition). Nous avons cherché à mettre en évidence l'influence des électrons célibataires des ions M^{3+} , selon les orbitales t_{2g} ou e_g concernées et selon leur position par rapport aux ions lithium (premier ou second voisin). La RMN est également utile pour mettre en évidence la présence ou non de défauts paramagnétiques dans ces structures.

Nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pour ces phases, puis nous discuterons l'attribution des signaux en considérant, d'une part les mécanismes de superéchange de Goodenough et Kanamori et des calculs *ab initio*.

II.1. Etudes antérieures

Nous nous sommes intéressés aux matériaux lamellaires $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ et LiMO_2 (M = métal de transition) présentant l'empilement oxygéné O3, structure de type ζ - NaFeO_2 (figures G-2, G-3, G-4).

II.1.1. Les phases $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$

Les matériaux $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ présentent une structure strictement bidimensionnelle de type ζ - NaFeO_2 (Fig. G-2 et G-3) dès que le taux de cobalt excède les 30 % : en effet, pour des taux de cobalt plus faibles, il reste des ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillelet comme dans « LiNiO_2 » [30, 31]. Dans cette structure les ions nickel et cobalt sont à l'état trivalent bas-spin [32]. Les ions Co^{3+} sont diamagnétiques de configuration $t_{2g}^6 e_g^0$, et les ions Ni^{3+} sont paramagnétiques de configuration $t_{2g}^6 e_g^1$. Ces derniers donnent alors lieu à des déplacements de contact de Fermi en RMN. De par leur configuration, ils pourraient également produire une distorsion des octaèdres NiO_6 et de la maille élémentaire par effet Jahn-Teller, comme cela se produit pour la phase NaNiO_2 . Rougier et al. ont montré par spectroscopie d'absorption des rayons X, qu'une telle distorsion Jahn-Teller était présente dans LiNiO_2 , mais à l'échelle locale [33] et Nakaï et al. et Demourgues et al. ont montré que celle-ci diminuait lorsque le taux de cobalt en substitution du nickel augmentait [34, 35]. Le système conserve alors une symétrie rhomboédrique.

L'étude par RMN en rotation à l'angle magique des phases $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, menée par C. Marichal et J. Hirschinger en collaboration avec M. Ménétrier, a permis une meilleure connaissance de l'environnement du lithium [9]. Parmi tous les matériaux étudiés, nous avons choisi une phase qui présentait une bonne visualisation des pics déplacés par contact de Fermi, de façon à étudier au mieux, par la suite, l'évolution de l'environnement des ions lithium lors de la charge électrochimique de la batterie. L'étude de la désintercalation du lithium à partir de $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ fait l'objet du chapitre III de la partie A de ce manuscrit.

II.1.2. Les phases LiMO_2

De nombreuses études par RMN concernent le matériau LiCoO_2 : les ions Co^{3+} étant à l'état bas-spin, ils sont diamagnétiques de configuration t_{2g}^6 et ne donnent donc pas lieu à un déplacement du signal du lithium [6, 14-21]. Il a été montré récemment que LiCoO_2 pouvait être préparé avec un excès d'ion lithium. Le spectre de RMN est alors très différent, il présente de nouveaux signaux attribués à des ions cobalt paramagnétiques associés à des

lacunes d'oxygène. Stéphane Levasseur a largement étudié ces phases, stœchiométrique et non-stœchiométrique au cours de sa thèse au laboratoire [21]. Le comportement au cours du cyclage de ces deux phases est également différent [18, 21, 36].

LiNiO_2 fait également l'objet de nombreuses études pour des applications comme électrode positive, mais à notre connaissance il existe très peu d'étude par RMN [37, 38]. La particularité de cette phase est que, selon son mode de préparation, elle présente plus ou moins d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet qui gênent la bonne cyclabilité du système. La formule de ces phases est alors $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ et la structure est de type ζ - NaFeO_2 non idéale. Les études par RMN réalisées jusqu'alors ne prennent pas en compte la présence des ions paramagnétiques Ni^{2+} . Ceux-ci ayant une configuration électronique différente de celles des ions Ni^{3+} , doivent donner lieu à des interactions de contact de Fermi différentes et ainsi être mis en évidence par RMN du lithium. Il faut noter qu'habituellement des mesures de propriétés magnétiques sont effectuées pour mesurer l'écart à la stœchiométrie de ces phases [39, 40].

Les phases LiMnO_2 et LiFeO_2 lamellaires, étant métastables, ne peuvent être obtenues à haute température. Elles sont donc préparées par échange ionique à partir d'un précurseur au sodium (NaFeO_2 ou NaMnO_2), préparé à haute température, qui possède la structure bidimensionnelle recherchée. C. Grey et ses collaborateurs se sont intéressés à l'étude par RMN de différents oxydes de manganèse [12]. Ils ont alors également étudié la phase LiMnO_2 lamellaire [41].

II.2. Préparation

II.2.1. Préparation de la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$

L'oxyde $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ a été préparé par synthèse directe à partir d'un mélange stœchiométrique de carbonate de lithium, Li_2CO_3 , et des oxydes NiO et Co_3O_4 , broyé en boîte sèche sous argon puis pressé sous forme de pastilles avant de subir les traitements thermiques suivants :

- 10 heures à 600°C sous O_2
- 48 heures à 800°C sous O_2
- trois recuits de 20 heures à 900°C sous O_2

La montée en température et le retour à température ambiante se font de façon graduelle ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) et le mélange est broyé et repastillé entre chaque traitement.

La phase obtenue est noire et non hygroscopique. L'analyse chimique effectuée par spectroscopie d'absorption atomique ICP (Induced Coupled Plasma) permet d'avoir accès aux rapports molaires Ni/(Ni+Co), Co/(Ni+Co) et Li/(Ni+Co) qui confirment la stœchiométrie du matériau.

II.2.2. Préparation des phases LiMO_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

II.2.2.1. Synthèse directe : LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiCrO_2

Ces trois matériaux cristallisent dans le groupe d'espace R-3m lorsqu'ils sont préparés par synthèse directe à haute température.

Préparation de LiCoO_2

L'oxyde LiCoO_2 a été préparé par synthèse directe à partir d'un mélange stœchiométrique de carbonate de lithium, Li_2CO_3 , et de l'oxyde Co_3O_4 .

Le mélange est broyé en boîte sèche sous argon puis pressé sous forme de pastilles avant de subir les traitements thermiques suivants :

- 10 heures à 600°C sous O_2
- 48 heures à 900°C sous O_2

La montée en température et le retour à température ambiante se font de façon graduelle (2°C/min) et le mélange est broyé et repastillé entre chaque traitement. La phase obtenue est noire et non hygroscopique.

Seul le spectre obtenu pour la phase LiCoO_2 préparée sans excès de lithium est présenté ici.

Préparation des phases $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$

Ces phases $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$ ont été préparées au laboratoire par A. Rougier et B. Delatouche par chimie du solide à partir d'un mélange de Li_2O et NiO . Un excès de 5 % de lithium a été utilisé systématiquement pour compenser les effets de volatilisation du lithium lors du processus de calcination. Les poudres ont été broyées dans un mortier en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le mélange est ensuite soumis aux traitements suivants :

- 10 heures à 600°C sous O_2
- 15 heures à 700°C sous O_2

La vitesse de refroidissement du four est de 1°C/min et le mélange est broyé et repastillé entre les deux traitements. La phase obtenue est noire et non hygroscopique.

Préparation de LiCrO₂

L'oxyde LiCrO₂ a été préparé par synthèse directe à partir d'un mélange stœchiométrique de carbonate de lithium, Li₂CO₃, et de l'oxyde Cr₂O₃. Le mélange est broyé en boîte sèche sous argon puis subit les traitements thermiques suivants :

- 10 heures à 600°C sous O₂
- 15 heures à 700°C sous O₂

La montée en température et le retour à température ambiante se font de façon graduelle (2°C/min). La phase obtenue est verdâtre.

II.2.2.2. Réaction d'échange : LiNiO₂ (ex-NaNiO₂), LiMnO₂, LiFeO₂

La préparation de ces phases passe par deux étapes : le précurseur NaMO₂ est tout d'abord synthétisé par voie solide, puis une réaction d'échange ionique Na⁺/Li⁺ permet d'obtenir la phase lithiée. En général, la méthode des sels fondus est utilisée pour effectuer l'échange ionique, mais parfois, la température de réaction est plus élevée que la limite de stabilité de la phase métastable formée. Une solution de sels de lithium dans le méthanol ou l'hexanol peut être alors utilisée.

Préparation de LiNiO₂ (ex-NaNiO₂)

Contrairement au nickelate de lithium, la phase homologue au sodium admet une structure strictement bidimensionnelle. L. Dyer et al. ont montré que le nickelate de sodium cristallise dans une structure qui dérive de la structure ζ-NaFeO₂ par distorsion monoclinique de la maille hexagonale (groupe d'espace C2/m) : les octaèdres NiO₆ sont distordus par effet Jahn-Teller et aucun ion Ni²⁺ n'est présent dans l'espace interfeuillet. Une réaction d'échange devrait donc permettre d'obtenir LiNiO₂ également sans Ni²⁺ dans l'espace interfeuillet. A. Rougier lors de sa thèse au laboratoire a caractérisé par diffraction des RX une phase LiNiO₂ (ex-NaNiO₂), et a montré que cette phase présentait une maille rhomboédrique et non monoclinique comme on aurait pu l'attendre [42].

La phase NaNiO₂ a été préparée par synthèse directe à partir d'un mélange d'oxydes NiO et Na₂O. De façon à compenser les pertes de Na₂O par évaporation lors de la synthèse,

un excès de 5 % d'oxyde de sodium a été utilisé. Le mélange a été soumis à deux traitements thermiques successifs :

- 10 heures à 600°C sous O₂
- 48 heures à 800°C sous O₂

La réaction d'échange est effectuée par la méthode des sels fondus : l'oxyde LiNiO₂ (ex-NaNiO₂) a été préparé à partir d'un mélange de NaNiO₂ et de LiNO₃ + LiCl (mélange eutectique, LiCl/LiNO₃ molaire = 0.1338), broyé en boîte sèche puis introduit dans une nacelle en alumine. Le mélange est alors placé dans un four à 270 °C, pendant 12 heures. Le produit a été ensuite rincé plusieurs fois avec du méthanol de façon à éliminer toute trace de nitrates et de chlorures, puis a été introduit en boîte sèche.

Préparation de LiFeO₂ (ex-NaFeO₂)

Ce matériau a été préparé par Gwénola Prado au cours de sa thèse. NaFeO₂ a été obtenu par synthèse directe à partir d'un mélange d'oxydes Na₂O et Fe₂O₃. De façon à compenser les pertes de Na₂O par évaporation lors de la synthèse, un excès de 5 % d'oxyde de sodium a été utilisé. Le mélange a été traité à 600°C pendant 24 heures sous oxygène. La préparation de ce produit n'est pas triviale puisque la forme haute température de NaFeO₂ se forme simultanément dans des domaines de température très voisins. Sa présence sous forme d'impureté est donc difficile à éviter. Le matériau obtenu est de couleur orangée.

L'échange Na⁺/Li⁺ a été réalisé par la méthode des sels fondus : le mélange de NaFeO₂ et de LiNO₃ (en large excès) est broyé en boîte sèche sous atmosphère d'argon, puis pastillé. Les pastilles sont introduites dans un tube de silice scellé sous vide, puis chauffées à 270 °C pendant une semaine. Le produit de la réaction est récupéré en boîte sèche, lavé au méthanol afin d'éliminer les nitrates de lithium et de sodium présents dans le mélange et enfin séché sous vide. Le composé obtenu est de couleur marron orangée.

Préparation de LiMnO₂ (ex-NaMnO₂)

L'oxyde précurseur NaMnO₂ a été préparé par synthèse directe à partir d'un mélange de Na₂CO₃ et Mn₂O₃. Le mélange est broyé en boîte sèche sous argon, puis introduit dans une nacelle en or. Aucun excès de Na₂O n'a été utilisé pour cette synthèse, car la phase η-NaMnO₂ est alors formée en impureté [43]. Le mélange a été traité à 740 °C pendant 30 heures sous argon. Une rampe de température de 1°C/min a été utilisée pour cette synthèse. Le produit final a été ensuite trempé à température ambiante dans une enceinte sous vide et immédiatement introduit en boîte sèche.

La réaction d'échange a été ensuite effectuée en utilisant une solution de LiBr dans l'hexanol (5 M). Le mélange de NaMnO₂ et de LiBr (Na/Li = 10) est broyé en boîte sèche sous atmosphère d'argon et placé dans un tricol. A l'extérieur de la boîte sèche, l'hexanol a été introduit sous courant d'argon. La solution est portée à reflux pendant 14 heures, puis le produit est lavé au méthanol et filtré. La procédure a été répétée deux fois avec un broyage intermédiaire. Le produit est ensuite conservé en boîte sèche, malgré sa faible hygroscopicité mise en évidence par F. Capitaine lors de sa thèse par une analyse gravimétrique effectuée sous air à température ambiante [44].

II.3. Caractérisation par diffraction des RX

II.3.1. Caractérisation de la phase LiNi_{0.30}Co_{0.70}O₂

Nous avons procédé à l'affinement structural de la phase LiNi_{0.30}Co_{0.70}O₂ par la méthode de Rietveld (présentée en annexe). Le diagramme de diffraction des rayons X de cette phase a été enregistré sur un diffractomètre Siemens D5000 en géométrie Bragg-Brentano, entre 15° et 120°, par pas de 0.02°, avec un temps de comptage de 40 s. La radiation K ζ du cuivre a été utilisée avec un monochromateur arrière en graphite. L'échantillon est minutieusement préparé pour minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle très souvent rencontrés dans les matériaux présentant une structure bidimensionnelle : la poudre est tamisée (40 μ m) et répartie sur le support à l'aide d'une lame de rasoir. De cette façon, le diffractogramme obtenu est de qualité suffisante pour effectuer un affinement des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof [45]. La coordonnée z des atomes d'oxygène et le taux d'occupation du site du métal de transition ont été affinés. Ne pouvant pas différencier les ions nickel et cobalt par DRX, un taux d'occupation global a été considéré. Les facteurs d'agitation thermique isotrope sont fixés aux valeurs habituellement rencontrées dans ce type de composés [46].

La figure A-II-1 présente les diffractogrammes des rayons X expérimentaux et calculés de la phase LiNi_{0.30}Co_{0.70}O₂. Les résultats de l'affinement des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld sont reportés dans le tableau A-II-1. Cette phase présente un diffractogramme caractéristique d'une structure lamellaire de type ζ -NaFeO₂. Les facteurs de qualités (R_{wp} = 18.6 % , et R_B = 4.9 %) sont tout à fait acceptables. L'affinement montre que les ions cobalt et nickel occupent la position 3a du groupe d'espace R-3m, les ions lithium la position 3b, et les ions oxygène une position 6c avec $z = 0.2596(6)$.

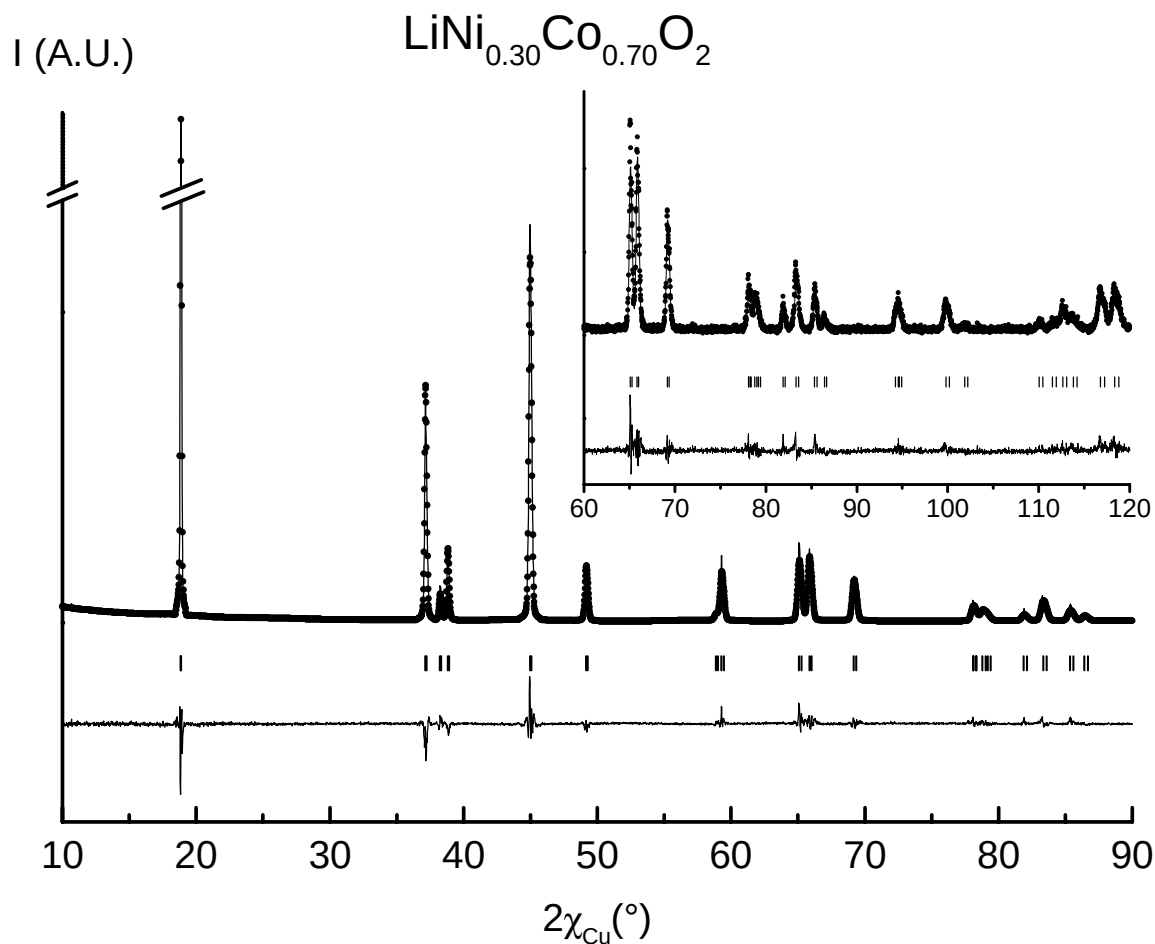


Figure A-II-1 : Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X observé (•) et calculé (—) de la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$. La différence entre ces deux diffractogrammes et la position des réflexions de Bragg sont également données.

LiNi_{0.30}Co_{0.70}O₂

Space group : R-3m

 $a_{\text{hex.}} = 2.83408(6) \text{ \AA}$ $c_{\text{hex.}} = 14.1009(1) \text{ \AA}$

Constraints

 $B(\text{Li}) = 1.2 \text{ \AA}^2$ $B(\text{Ni}) = B(\text{Co}) = 0.5 \text{ \AA}^2$ $B(\text{O}) = 0.8 \text{ \AA}^2$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy
Li	3b	0	0	1/2	1.00
Ni /Co	3a	0	0	0	0.98(2)
O	6c	0	0	0.2596(6)	1.00

Conditions of the run

Temperature

300 K

Angular range

 $10^\circ \Omega 2\chi \Omega 120^\circ$ Step scan increment (2χ) 0.02° Zero point (2χ) $-0.014(4)^\circ$

Number of fitted parameters

12

Profile parameters

Pseudo-Voigt function

 $PV = \xi L + (1-\xi)G$ with $\xi = \xi_0 + X(2\chi)$ $\xi_0 = 0.43(4)$ $X = 0.0034(17)$

Halfwidth parameters

 $U = 0.17(4)$ $V = 0.02 (1)$ $W = -0.001(2)$ **Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution** $R_{\text{wp}} = 18.6 \% ; R_{\text{B}} = 4.9 \%$

Note : Standard deviations have been multiplied by the Scor number (1.72) to correct from local correlations [45].

Tableau A-II-1 : Récapitulatif des conditions d'acquisition et des résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase LiNi_{0.30}Co_{0.70}O₂.

II.3.2. Caractérisation des phases LiMO_2 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$)

Les acquisitions des données ont été effectuées sur un diffractomètre Philipps PW1050 ou sur un diffractomètre Siemens D5000 en géométrie Bragg-Brentano de 10° à 90° ou 120° , par pas de 0.02° . Le temps de comptage varie d'un échantillon à l'autre entre 10 et 40 s par pas. La radiation $K\zeta$ du cuivre a été utilisée avec un monochromateur arrière en graphite. Les diffractogrammes obtenus pour chaque phase sont présentés sur la figure A-II-2.

Les matériaux obtenus par synthèse directe présentent des raies plus fines, ils sont donc dans l'ensemble mieux cristallisés que les matériaux obtenus par échange ionique.

Toutes les phases sauf LiMnO_2 cristallisent dans le système rhomboédrique et les diffractogrammes sont indexés dans le groupe d'espace R-3m en utilisant une maille hexagonale. Les paramètres structuraux des différentes phases sont reportés dans le tableau A-II-2.

	S.G.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\eta(^\circ)$
LiCrO_2	R-3m	2.8974(1)	-	14.4107(5)	-
LiMnO_2 (ex- NaMnO_2)	C 2/m	5.4466(3)	2.8077(2)	5.3963(3)	116.073(3)
LiFeO_2 (ex- NaFeO_2)	R-3m	2.953(1)	-	14.57(1)	-
LiCoO_2	R-3m	2.8155(2)	-	14.049(5)	-
$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	R-3m	2.8768(1)	-	14.1892(2)	-
$\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$	R-3m	2.8802(2)	-	14.206(1)	-
LiNiO_2 (ex- NaNiO_2)	R-3m	2.8790(2)	-	14.187(1)	-

Tableau A-II-2 : Paramètres de maille des différentes phases LiMO_2 ($M = \text{métal de transition}$) préparées.

Les phases LiCoO_2 et LiCrO_2 présentent un diffractogramme caractéristique de phases rhomboédriques pures.

La phase LiMnO_2 adopte une maille monoclinique, puisque les octaèdres MnO_6 subissent une distorsion Jahn-Teller. L'importance de cette distorsion macroscopique est illustrée par l'écart entre la valeur observée du rapport $a/b = 1.940$, et la valeur idéale pour laquelle il n'y a pas de distorsion, $a/b = \sqrt{3}$ ($= 1.732$) (cas de la maille rhomboédrique).

L'affinement structural par la méthode de Rietveld effectué par F. Capitaine lors de sa thèse a conduit à deux distances Mn-O très différentes : $1.98 \text{ \AA} \times 4$ et $2.40 \text{ \AA} \times 2$, et donc deux distances Li-O également différentes : $2.16 \text{ \AA} \times 4$ et $2.44 \text{ \AA} \times 2$ [47]. La distorsion Jahn-Teller de la structure est donc conséquente.

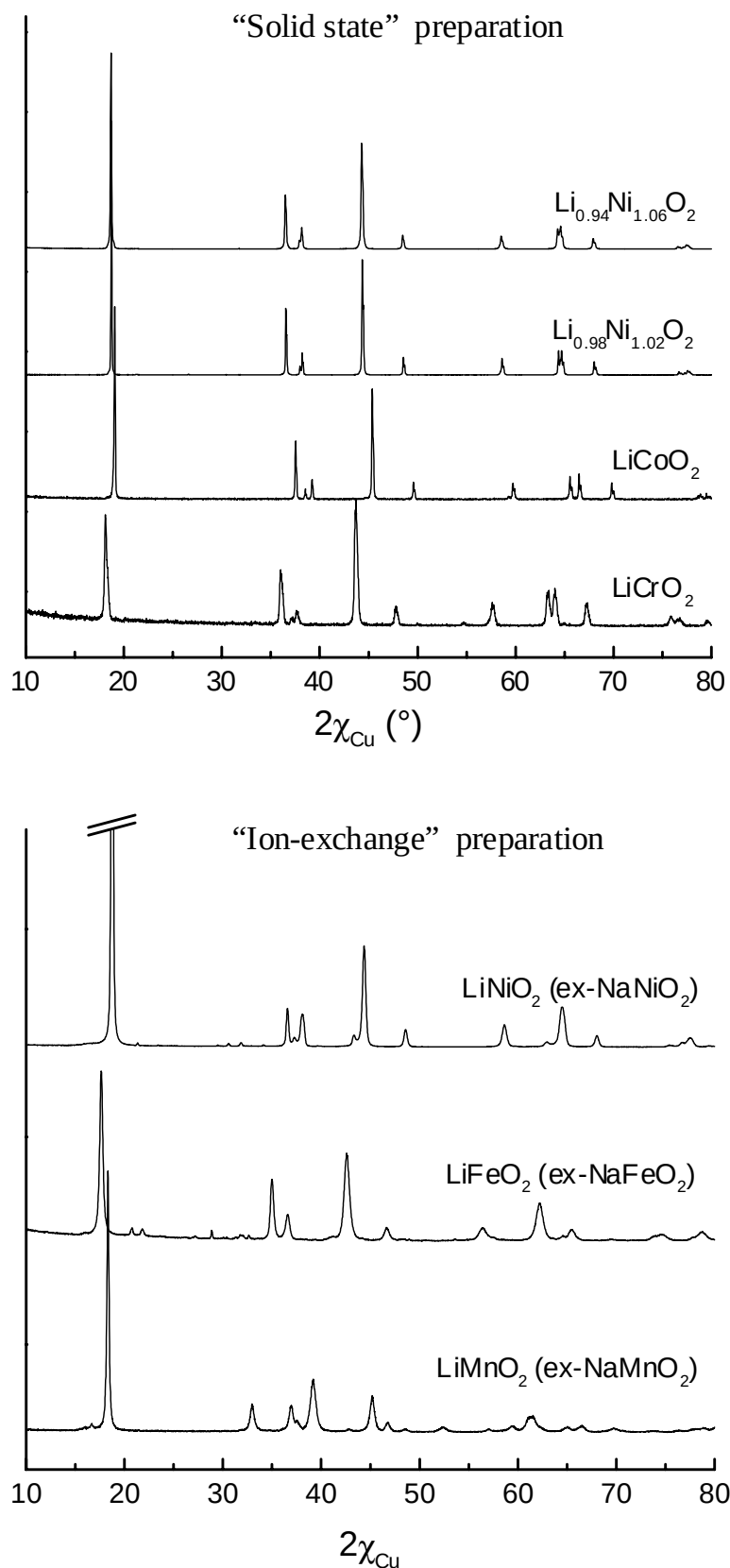


Figure A-II-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases LiMO_2 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) préparées par voie solide ou par réaction d’échange ionique à partir de la phase NaMO_2 correspondante.

Les phases LiMnO_2 et LiFeO_2 sont en réalité partiellement désordonnées : quelques ions manganèse et fer sont respectivement présents sur le site du lithium et quelques ions lithium sont présents sur le site du manganèse et du fer. Ceci est compréhensible, puisque contrairement au cas de NaMnO_2 et NaFeO_2 , parfaitement bidimensionnels, la différence de rayons ioniques entre le manganèse (ou le fer) et le lithium dans les phases échangées est faible ($r_{\text{Mn}^{3+}(\text{HS})} = 0.645 \text{ \AA}$, $r_{\text{Fe}^{3+}(\text{HS})} = 0.645 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ \AA}$ [48]). Quelques ions manganèse (ou fer) migrent durant le processus d'échange ionique du feuillet dans l'espace interfeuillet. D'après Bruce et al., l'échange dans l'hexanol conduit à la formule $[\text{Li}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}]_{2d}[\text{Mn}_{0.93}\text{Li}_{0.07}]_{2a}\text{O}_2$ [49]. Les sites 2d et 2a étant des positions du groupe d'espace C2/m. D'après G. Prado, la formule réelle de LiFeO_2 lamellaire obtenu en sels fondus s'écrit $[\text{Li}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}]_{3b}[\text{Fe}_{0.95}\text{Li}_{0.05}]_{3a}\text{O}_2$, les sites 3b et 3a étant des positions du groupe d'espace R-3m [50].

D'autre part, d'après les résultats de G. Prado, la synthèse de la phase LiFeO_2 par échange ionique conduit à la présence de quelques impuretés : LiNO_3 , NaNO_3 et une impureté non identifiée.

Les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z\text{O}_2$ adoptent toutes une maille rhomboédrique, y compris la phase préparée par échange ionique. Celle-ci présente des raies plus larges, qui témoignent d'un désordre partiel (quelques ions lithium pourraient occuper les sites du nickel et quelques ions nickel, les sites du lithium). Les phases $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ont été préparées et caractérisées par A. Rougier et B. Delatouche. L'affinement des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld a révélé la présence de 2 et 6 %, respectivement, d'ions Ni^{2+} présents dans l'espace interfeuillet, ce qui conduit à la distribution cationique suivante : $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}^{\text{II}}_z]_{3b}[\text{Ni}^{\text{III}}_{1-z}\text{Ni}^{\text{II}}_z]_{3a}\text{O}_2$, les sites 3b et 3a étant des positions du groupe d'espace R-3m.

II.4. Caractérisation par RMN du lithium

Nous utilisons essentiellement l'interaction hyperfine en RMN pour caractériser nos matériaux, puisque ceux-ci possèdent plus ou moins d'électrons célibataires. Nous avons vu dans le chapitre A-I que l'interaction hyperfine est décrite par deux contributions, une contribution de contact de Fermi isotrope et une contribution dipolaire anisotrope. On peut considérer de façon simplifiée, que l'interaction de contact de Fermi est plutôt responsable du déplacement observé, alors que l'interaction dipolaire est plutôt responsable de la largeur du signal.

Dans les structures de type $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, on différencie les ions lithium, selon leur environnement alors que dans les structures de type LiMO_2 , tous les ions lithium sont à priori

équivalents. Une interaction entre un ion lithium et une espèce diamagnétique doit donner lieu à un signal fin non déplacé alors qu'une interaction entre un ion lithium et une espèce paramagnétique doit donner lieu à un signal large, déplacé positivement ou négativement.

II.4.1. Conditions d'enregistrement des spectres

Les spectres de RMN de ^7Li de la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ ont été enregistrés en statique et en rotation à l'angle magique (MAS, $\tau_r = 15$ kHz) sur un spectromètre Bruker MSL200 à la fréquence de Larmor de 77.7 MHz.

Deux types de séquences sont systématiquement utilisés : une séquence d'écho de Hahn et une séquence de simple impulsion. Ces séquences sont présentées en détail en annexe. La durée $t_{\phi/2}$ d'impulsion utilisée dans les deux séquences est de 3.05σ . La séquence d'écho de Hahn [$t_{\phi/2} - \vartheta_1 - t_{\phi} - \vartheta_2$] est synchronisée avec la première période de rotation du rotor, ϑ_1 est donc égal à la période de rotation de celui-ci : $T_r = 1/\tau_r$. Cette séquence permet de s'affranchir du problème du temps mort par refocalisation du signal loin de la fin de l'impulsion. Les spectres enregistrés avec la séquence d'impulsion simple nécessitent un phasage au premier ordre suivi d'une correction de la ligne de base en $(\sin x)/x$. Au contraire, les spectres enregistrés avec la séquence d'écho de Hahn nécessitent parfois une faible correction du phasage à l'ordre zéro mais aucune correction de ligne de base.

Une largeur spectrale de 200 kHz et une durée entre deux répétitions de la séquence $D_0 = 1$ s (cf. annexe) ont été utilisées. En général, on utilise un D_0 environ cinq fois supérieur au T_1 pour éviter tous les problèmes liés à la troncature de la période de précession libre (« Free Induction Decay » (FID)). Les déplacements chimiques observés exprimés en partie par million sont rapportés au signal d'une solution 1M de LiCl dans l'eau (0 ppm).

C. Marichal et al. ont étudié par RMN MAS de ^6Li ($I = 5/2$) et ^7Li ($I = 3/2$) différentes phases $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($y \approx 0.30$) [9]. La RMN de ^6Li offre une meilleure résolution que celle de ^7Li , mais de part la faible abondance naturelle de cet isotope, le nombre d'accumulations nécessaire à l'obtention d'un spectre de bonne qualité est élevé. Toutefois, les spectres obtenus par RMN de ^6Li et ^7Li présentent les mêmes caractéristiques. Nous avons donc choisi d'utiliser la RMN de ^7Li pour cette étude.

Les spectres RMN de ^7Li des phases LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe}$) ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS) sur un spectromètre Bruker MSL200 à la fréquence de Larmor de 77.7 MHz. Ceux de la phase LiMnO_2 ont été enregistrés en RMN de ^6Li sur un spectromètre Bruker Avance 500 à la fréquence de Larmor de 73.6 MHz. Des fréquences de rotation (τ_r) de 10, 13 et 15 kHz ont été utilisées. Une séquence d'écho de Hahn, synchronisée

avec la première période de rotation du rotor a été utilisée pour toutes les phases LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$). Pour LiFeO_2 , une séquence d'impulsions simples a été utilisée ; une correction du phasage au premier ordre a été effectuée, mais aucune correction de ligne de base n'a été effectuée.

Les échantillons sont mélangés à de la silice sèche dans un rapport (1 : 1) en masse avant d'être placés dans un rotor de 4 mm de diamètre. Comme les échantillons contiennent des électrons célibataires qui peuvent interagir avec le champ magnétique du spectromètre, l'utilisation de la silice permet d'une part de faciliter la rotation de l'échantillon et d'autre part d'améliorer l'homogénéité du champ magnétique.

II.4.2. Les phases non désintercalées $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Cr}$)

Nous avons considéré les phases $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ afin de mettre en évidence la contribution de chaque ion M^{3+} au signal isotrope selon sa position par rapport au lithium, (premier ou second voisin). Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus pour la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ et les attributions des signaux faites par C. Marichal et J. Hirschinger en collaboration avec notre laboratoire [9], puis nous discuterons les résultats obtenus par C. Grey et ses collaborateurs pour les phases $\text{LiCr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ [51].

II.4.2.1. La phase non désintercalée $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$

II.4.2.1.1. Le spectre de RMN enregistré en statique

La figure A-II-3 présente le spectre de RMN de la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ enregistré sans rotation à l'angle magique. A. Rougier a étudié lors de sa thèse l'ensemble des phases $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ par RMN de ^7Li statique. De l'évolution générale de ces spectres en fonction du taux de nickel, ressortent deux composantes notées I et II. La composante I a été associée à des ions Li^+ en interaction avec des ions diamagnétiques Co^{3+} , et la composante II décalée vers les valeurs de déplacements chimiques positives a été associée à des ions Li^+ en interaction avec au moins un ion paramagnétique en premier voisin cationique, ici Ni^{3+} [7]. Le taux d'ions nickel dans la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ étant assez faible, on ne voit sur la figure A-II-3 que l'émergence de la composante II. Afin d'obtenir une analyse plus fine des différentes interactions, le spectre a donc été enregistré en rotation à l'angle magique.

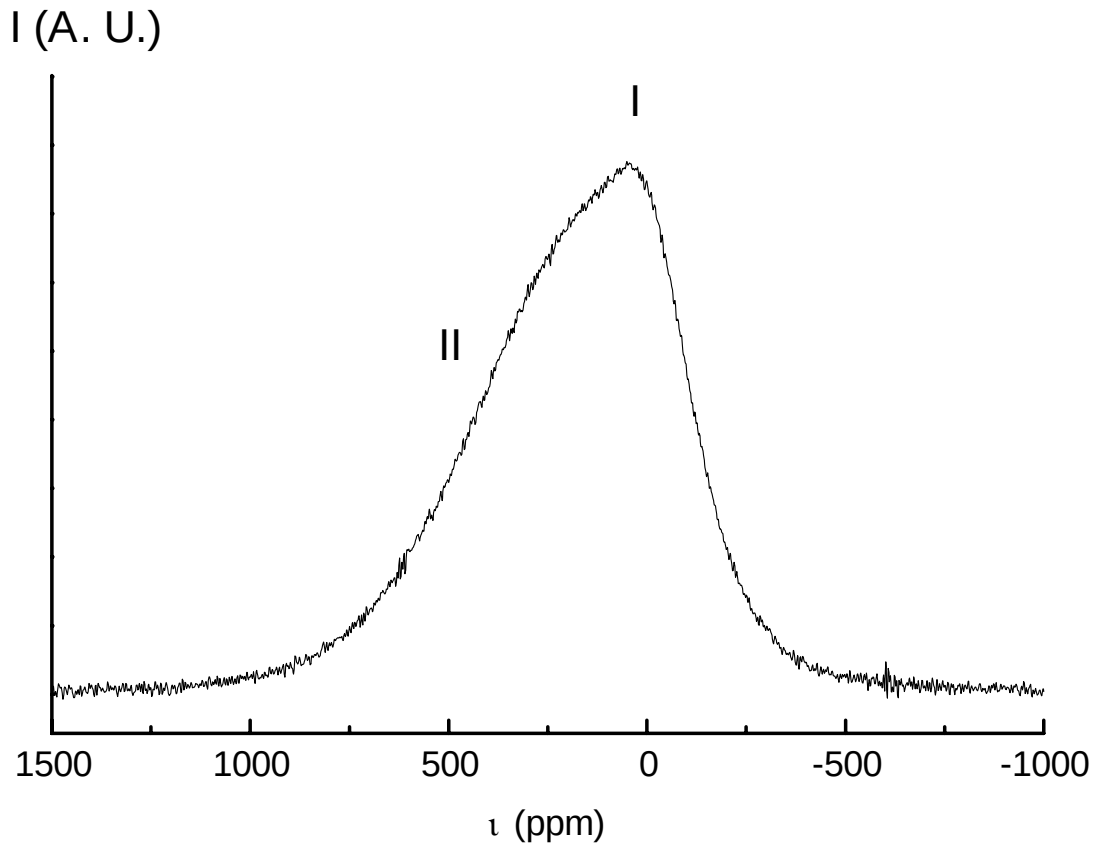


Figure A-II-3 : Spectre de RMN de ^7Li de la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ enregistré en statique.

II.4.2.1.2. Etude MAS

La RMN en rotation à l'angle magique offre une meilleure résolution, puisqu'elle réduit considérablement la partie dipolaire de l'interaction hyperfine. Elle permet donc de séparer les résonances correspondant aux différents environnements du lithium, permettant ainsi d'étudier plus précisément la répartition des ions Ni^{3+} et Co^{3+} dans le feuillet.

Le spectre de RMN de ^7Li de la phase non désintercalée $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ est présenté à la figure A-II-4. On distingue plusieurs signaux : un signal à 0 ppm, un signal large centré sur +110 ppm et d'autres signaux situés à -15, -30, et -45 ppm. Une inspection plus fine du signal large situé autour de +110 ppm montre l'existence d'une série de pics équidistants espacés de 15 ppm les uns des autres (Fig.A-II-4).

L'attribution des signaux effectuée par C. Marichal et J. Hirschinger en collaboration avec notre laboratoire [9], nécessite, pour une meilleure compréhension, la définition de variables p_1 et p_2 : p_1 et p_2 désignent respectivement le nombre d'ions paramagnétiques Ni^{3+} premiers et seconds voisins par rapport à un ion Li^+ donné, c'est-à-dire dont l'octaèdre NiO_6 partage respectivement une arête ou un sommet avec l'octaèdre LiO_6 . Les différents types d'environnements observés pour les ions lithium sont représentés sur la figure A-II-4.

L'attribution a été basée sur la comparaison des largeurs des signaux isotropes, en supposant que cette largeur est due à la partie dipolaire de l'interaction hyperfine qui n'est pas complètement moyennée à cette vitesse de rotation. Comme la partie dipolaire dépend de la distance électron-noyau, on attend des signaux plus larges pour une interaction Li-Ni à plus courte distance. Ainsi, les signaux situés à + 110 ppm étant plus larges que ceux situés à - 15, - 30, - 45 ppm ont été attribués aux ions lithium interagissant avec des ions Ni^{3+} premiers voisins.

Le pic situé à 0 ppm (figure A-II-4) correspond à des ions lithium qui n'interagissent pas avec des ions paramagnétiques. Il s'agit donc d'ions lithium entourés uniquement de Co^{3+} ($p_1 = 0$, $p_2 = 0$). Leur environnement proche est donc identique à celui des ions lithium dans LiCoO_2 pour lesquels on observe un seul signal non déplacé en RMN.

Les autres signaux sont déplacés à cause d'une interaction de type contact de Fermi qui s'effectue entre les ions Li^+ et Ni^{3+} premier voisin et/ou Ni^{3+} second voisin via les orbitales 2p de l'oxygène. En dehors de la deuxième sphère de coordination du lithium, il n'existe plus de « chemin » Ni-O-Li entre le lithium et les ions Ni^{3+} $n^{\text{ième}}$ voisins, pouvant donner lieu à un transfert de densité d'électrons polarisés. On ne visualise donc que les signaux des ions lithium interagissant avec des ions nickel premiers ou seconds voisins.

Les pics fins de déplacement isotrope -15, -30, -45 et -60 ppm sont attribués à des ions Li^+ en interaction avec des ions cobalt premiers voisins ($p_1 = 0$) et des ions nickel seconds voisins, au nombre de un ($p_2 = 1$), deux ($p_2 = 2$), trois ($p_2 = 3$), et quatre ($p_2 = 4$), respectivement.

On retrouve cet éclatement dans le pic large centré sur +110 ppm. Ce pic est attribuable à des ions lithium en interaction avec un ion nickel premier voisin ($p_1 = 1$) et uniquement des ions cobalt seconds voisins ($p_2 = 0$). Les pics à 95, 80 et 65 ppm résultent d'interaction des ions Li^+ avec un ion nickel premier voisin ($p_1 = 1$) et respectivement un ($p_2 = 1$), deux ($p_2 = 2$), ou trois ($p_2 = 3$) Ni^{3+} seconds voisins.

Un signal très large est également observé autour de 100-400 ppm. Celui-ci est sans doute dû à des ions lithium qui interagissent avec plus d'un ion Ni^{3+} premier voisin ($p_1 > 1$).

L'attribution des signaux est basée sur la comparaison des largeurs des signaux isotropes. Elle suppose donc que la largeur résiduelle des signaux situés vers +110 ppm est liée à la partie dipolaire de l'interaction hyperfine qui ne serait pas complètement réduite en bandes de rotation. Dans ce cas, cette largeur devrait varier avec la vitesse de rotation. Il n'est cependant pas facile de conclure sur ce point, car 15 kHz est la fréquence maximum que nous pouvons atteindre et une vitesse de rotation plus faible conduit au recouvrement des signaux situés à + 110 ppm et des bandes de rotation des signaux situés à 0, -15, -30 -45 ppm.

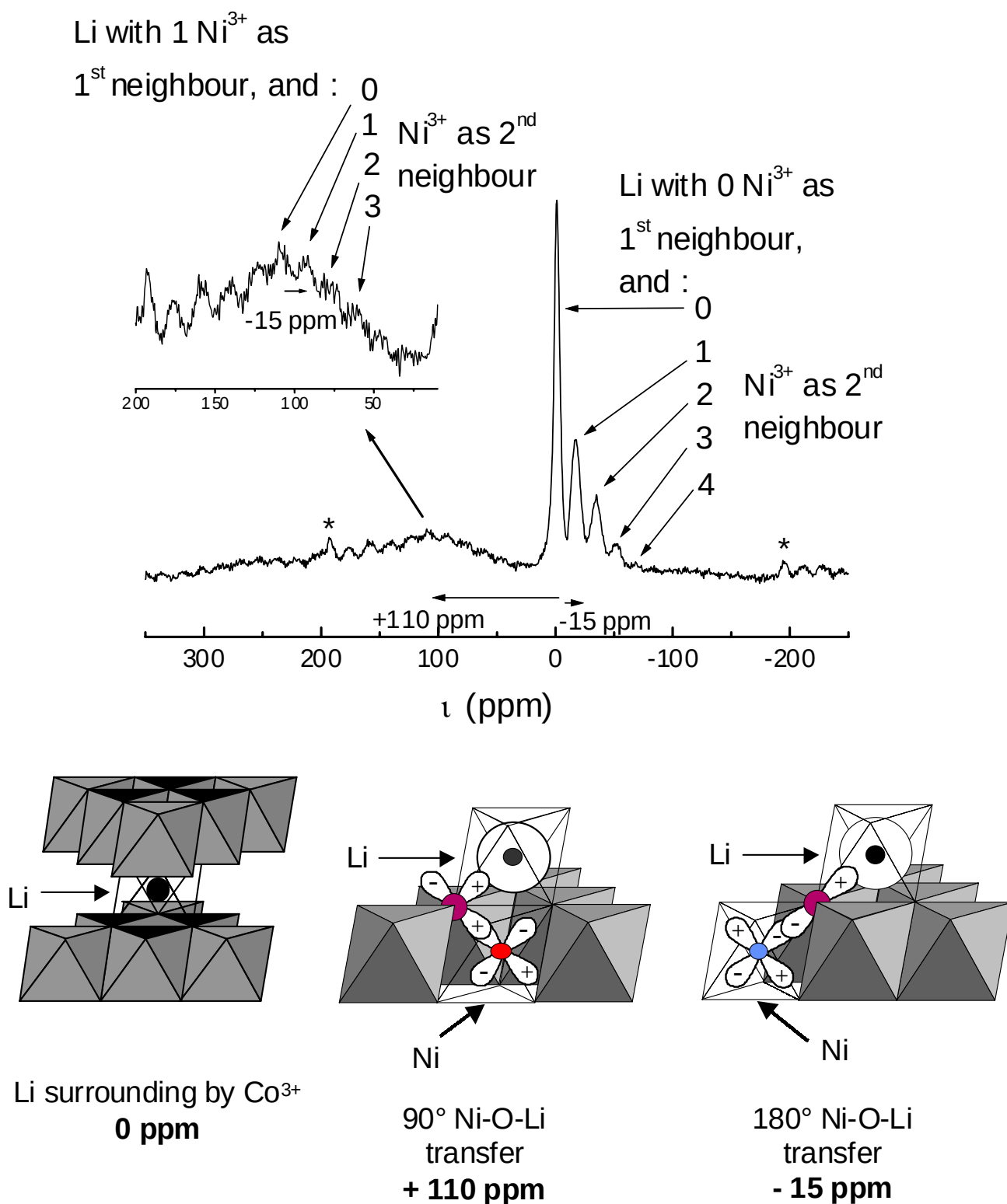


Figure A-II-4 : Spectre RMN MAS de ^7Li ($\tau = 15$ kHz) de la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ avec l'attribution des différents signaux effectuée par C. Marichal et al. [9]

Finalement, l'attribution inverse pourrait être faite si l'on compare les largeurs globales des signaux, c'est-à-dire l'étendue et l'intensité des bandes de rotation (cf. chapitre A-I). En effet, dans ce cas, les signaux situés à des valeurs négatives de déplacements chimiques semblent présenter le plus d'intensité dans leurs bandes de rotation, et pourraient donc être attribués aux ions lithium qui interagissent avec des ions Ni^{3+} premier voisin, qui induisent le couplage dipolaire le plus fort. Là encore, l'élargissement n'est pas totalement probant, car, les bandes de rotation de l'ensemble des signaux 110-80 ppm ne sont pas facilement détectables du fait de leur largeur.

Malgré tout, quelque soit l'attribution des signaux, la description physique du système reste la même, puisque l'on peut différencier les ions lithium selon leur environnement (ségrégation Co, Ni).

II.4.2.2. Les phases non désintercalées $\text{LiCr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ [51]

Ces phases ont été étudiées par RMN de $^6,^7\text{Li}$ très récemment par C. Grey et ses collaborateurs [51]. Nous présentons ici très succinctement leurs principaux résultats afin de pouvoir discuter ensuite des mécanismes de transfert de la densité d'électrons polarisés sur le noyau des ions lithium selon leur environnement (premier et second voisins) et le type d'électron non apparié de M^{3+} (électrons t_{2g} ou e_g).

Le tableau A-II-3 résume les signaux observés par cette équipe de recherche. Ils observent des signaux hyperfins dus à l'interaction $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$. Ces auteurs associent les signaux situés à des valeurs de déplacements positives aux ions lithium interagissant avec des ions Cr^{3+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) en premier voisin (interaction à 90°) et les signaux situés à des valeurs de déplacements négatives aux ions lithium interagissant avec des ions Cr^{3+} en second voisin (interaction à 180°). Ces signaux sont bien d'origine paramagnétique, puisque leur position est sensible à la température (le déplacement diminue lorsque la température augmente).

	Cr^{3+} 1 ^{er} voisin	Cr^{3+} 2 nd voisin
$\text{LiCr}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$	+ 40 ppm	- 70 ppm

Tableau A-II-3 : Récapitulatif des signaux de RMN de $^6,^7\text{Li}$ enregistrés par C. Grey et ses collaborateurs pour la phase $\text{LiCr}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$.

Ils ont étudié plusieurs phases $\text{LiCr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ en faisant varier le taux de chrome de zéro à un. Plus le taux de cobalt augmente dans ces phases, plus les valeurs absolues des

déplacements isotropes induits par un chrome premier ou second voisin sont différentes. L'attribution des signaux a été effectuée en considérant des mécanismes d'interaction $\text{Cr}^{3+}_{t_{2g}}\text{-O}_{2p}\text{-Li}_s$ à 90° (premiers voisins) et $\text{Cr}^{3+}_{e_g}\text{-O}_{2p}\text{-Li}_s$ à 180° (seconds voisins). Nous présentons dans la suite les mécanismes de transfert et discutons l'attribution des signaux.

II.4.3. Spectres de RMN de ^7Li des phases LiMO_2

Dans les structures lamellaires de type LiMO_2 , tous les ions lithium sont a priori équivalents, si bien qu'un seul signal de RMN est attendu. Un composé diamagnétique doit donner lieu à un signal fin non déplacé alors qu'un composé paramagnétique doit donner lieu à un signal large, déplacé positivement ou négativement. A priori, on peut s'attendre à observer des interactions de contact de Fermi et dipolaire d'autant plus fortes que le nombre d'électrons célibataires est élevé. Les configurations électroniques des ions M^{3+} dans les phases LiMO_2 sont reportées dans le tableau A-II-2.

M^{3+} dans LiMO_2	Configuration	Etat de spin
Cr^{3+}	$t_{2g}^3 e_g^0$	-
Mn^{3+}	$t_{2g}^3 e_g^1$	Haut-spin [52]
Fe^{3+}	$t_{2g}^3 e_g^2$	Haut-spin [53]
Co^{3+}	$t_{2g}^6 e_g^0$	Bas-spin [54]
Ni^{3+}	$t_{2g}^6 e_g^1$	Bas-spin [32]

Tableau A-II-2 : Configurations électroniques des ions M^{3+} situés en sites octaédriques dans les phases LiMO_2 .

Les phases LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe}$) sont toutes paramagnétiques à température ambiante, leur susceptibilité suit donc une loi de type Curie-Weiss.

Les spectres de RMN de ^7Li des phases LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe}$) et du ^6Li de LiMnO_2 sont représentés à la figure A-II-5.

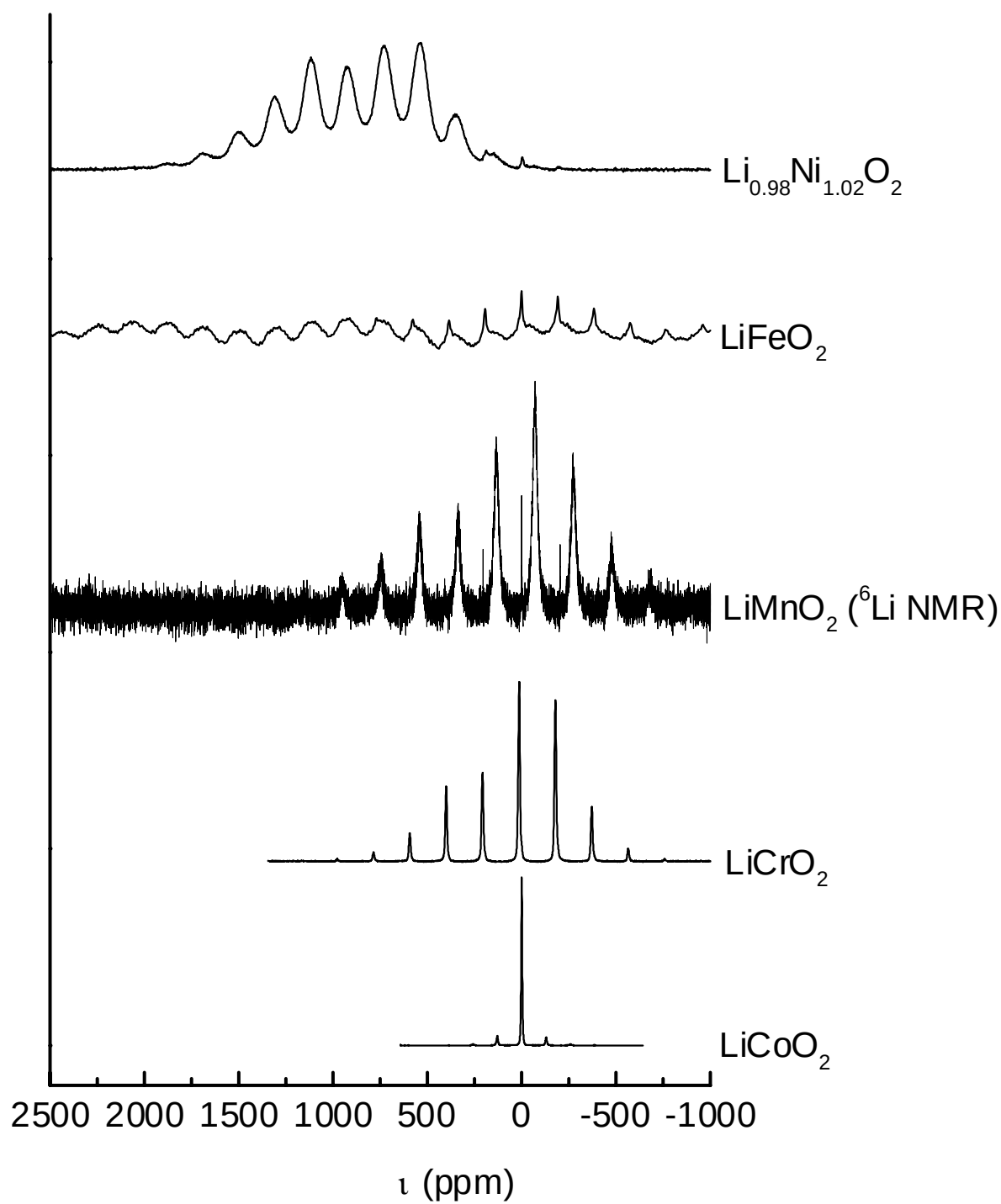


Figure A-II-5: Spectres RMN de ^7Li et des phases LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$) et de ^6Li de la phase LiMnO_2 , enregistrés en rotation à l'angle magique ($\tau = 15 \text{ kHz}$).

Remarque : pour le ^6Li , les interactions dipolaires sont plus faibles, mais le déplacement de contact de Fermi est le même que pour le ^7Li .

II.4.3.1. LiCoO₂

LiCoO₂ a largement été caractérisé par RMN du lithium [6, 14-21]. Son spectre présente un signal isotrope unique situé à 0 ppm (Fig. A-II-5), les autres pics étant des bandes de rotation. Un tel signal est caractéristique d'un composé diamagnétique (on trouve tous les composés diamagnétiques du lithium sur une gamme de valeurs de déplacements chimiques étroite ~15 ppm). En effet, les ions Co³⁺ sont présents à l'état bas-spin dans cette phase, leur configuration électronique est $t_{2g}^6 e_g^0$ et donc aucun déplacement de contact n'est attendu.

II.4.3.2. LiCrO₂

Le spectre de RMN de LiCrO₂ présente plusieurs pics bien résolus, dont l'un seulement est le signal isotrope et les autres des bandes de rotation. Celles-ci s'étendent d'ailleurs sur une large gamme de déplacements en ppm, ce qui traduit l'importance de l'interaction dipolaire (Fig. A-II-5).

Afin de déterminer la position isotrope du signal du ⁷Li dans LiCrO₂, nous avons fait varier la vitesse de rotation de l'échantillon. En effet, en théorie, seule la position du signal isotrope doit être indépendante de la vitesse de rotation (τ_r), puisque les bandes de rotation présentent un écart entre elles proportionnel à $1/\tau_r$. Les spectres de LiCrO₂ obtenus à différentes fréquences de rotation sont présentés sur la figure A-II-6.

Nous remarquons que tous les signaux sont déplacés lorsque la fréquence de rotation varie, mais seul le signal situé à vers + 13 ppm se déplace faiblement vers 0 ppm lorsque la vitesse de rotation augmente. Ce comportement est caractéristique des signaux isotropes des composés paramagnétiques. En effet, le déplacement de contact de Fermi dépend de la susceptibilité magnétique du matériau, qui elle-même dépend de la température. Or celle-ci varie avec la fréquence de rotation utilisée, puisque les frottements entre le gaz propulseur (responsable de la rotation) et le rotor sont beaucoup plus importants pour $\tau = 15$ kHz que pour $\tau = 10$ kHz. Pour des composés paramagnétiques, on attend donc un déplacement du signal isotrope vers de plus faibles valeurs de déplacements chimiques lorsque la température augmente, et donc lorsque la vitesse de rotation du rotor augmente. On retrouve la dépendance du déplacement isotrope en fonction de la température dans les équations (A-2) et (A-4) du chapitre A-I. Le signal isotrope est donc situé à +13 ppm pour $\tau = 15$ kHz. C. Grey et ses collaborateurs ont également étudié la phase LiCrO₂ par RMN du lithium et trouvent un signal isotrope situé à + 14 ppm [51].

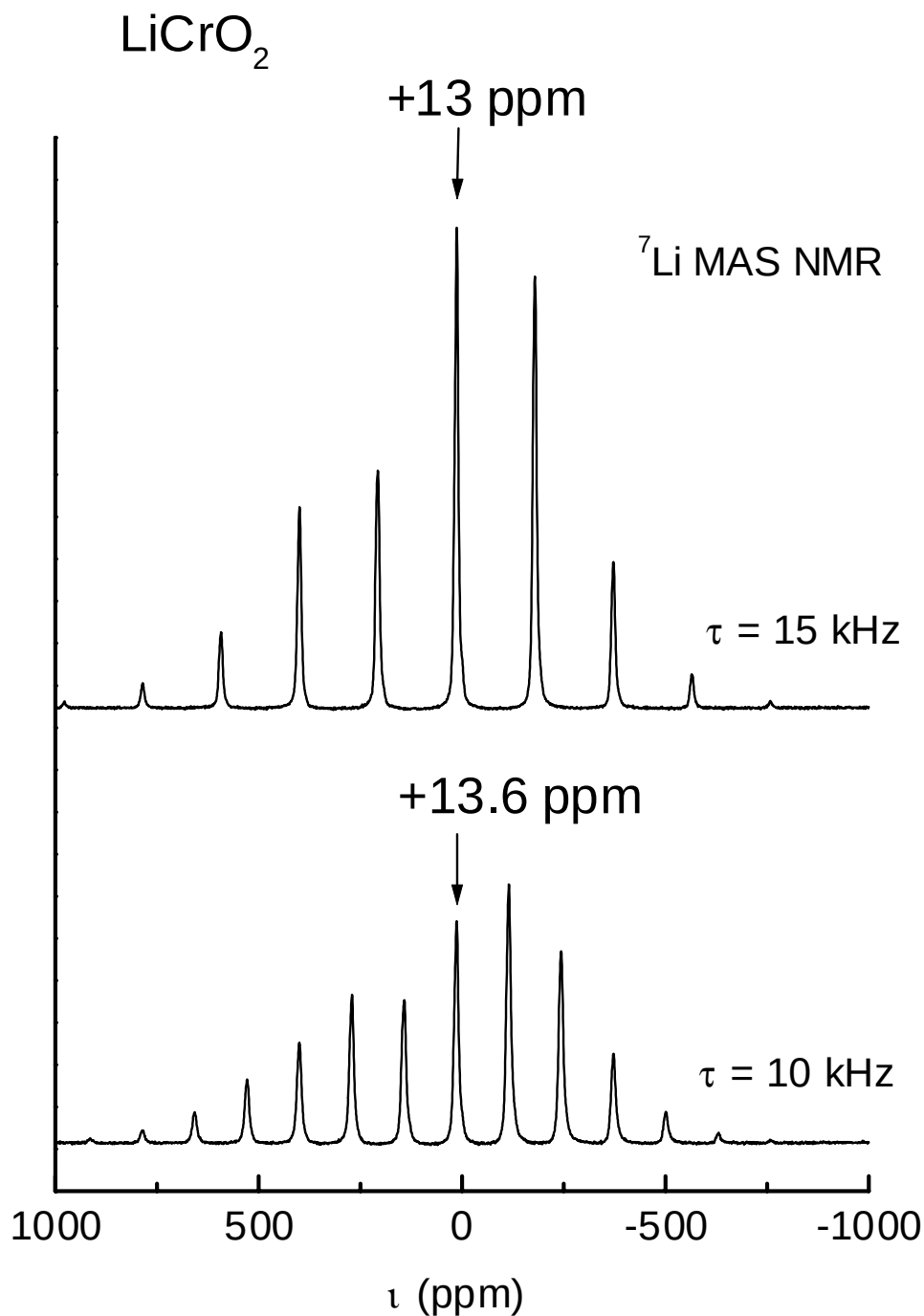


Figure A-II-6: Spectres de RMN de ^7Li des phases LiCrO_2 enregistrés à l'aide d'une séquence d'écho de Hahn, en rotation à l'angle magique à différentes fréquences de rotation ($\tau = 10$ et 15 kHz). Les spectres sont tracés dans une unité d'intensité absolue, prenant en compte le nombre d'acquisitions utilisées.

II.4.3.3. LiMnO_2 (ex- NaMnO_2)

Comme LiCrO_2 , le spectre de RMN MAS du ^6Li de la phase LiMnO_2 (ex- NaMnO_2) présente plusieurs pics, dont l'un seulement est le signal isotrope et les autres des bandes de rotation (Fig. A-II-5). L'enregistrement des spectres à différentes fréquences de rotation nous permet, là encore, de déterminer la position du signal isotrope (Fig. A-II-7). Celle-ci est située à ~ 135 ppm. Nous pouvons remarquer que la position isotrope du signal varie très peu avec la vitesse de rotation et donc avec la température. Malgré tout, nous n'avons pas de doute sur cette attribution. Par ailleurs, Lee et al. ont également étudié cette phase par RMN de ^6Li et observent un signal situé à $+ 143$ ppm [41].

II.4.3.4. LiFeO_2

La phase LiFeO_2 a posé quelques problèmes d'acquisition, car le signal observé est très large et donc peu intense. Une échelle d'intensité arbitraire a été utilisée sur la figure A-II-5, mais il faut savoir que le spectre de LiFeO_2 est bien moins intense que celui de LiCrO_2 , par exemple. D'autre part, la fenêtre spectrale nécessaire à son enregistrement n'est pas adaptée à une séquence d'écho de Hahn, nous avons donc utilisé une séquence d'impulsions simples avec des impulsions de relativement courte durée : $3 \mu\text{s}$, qui permet d'avoir une fenêtre d'irradiation un peu plus large.

Le spectre est représenté sur la figure A-II-5 sans correction de ligne de base. Sur ce spectre nous pouvons distinguer deux composantes :

- un signal situé à 0 ppm attribué à des ions lithium dans un environnement diamagnétique d'une phase présente comme impureté. D'après l'analyse du diffractogramme des RX, cette impureté serait du LiNO_3 résiduel après la réaction d'échange. Cependant, nous pouvons remarquer que les bandes de rotation de ce signal s'étendent sur plusieurs centaines de ppm, ce qui est anormalement large pour un composé diamagnétique. La présence d'électrons paramagnétiques dans LiFeO_2 à proximité de LiNO_3 pourrait expliquer son élargissement : l'interaction dipolaire s'effectuant alors entre les particules.
- un signal large et très étendu, dont la position isotrope est difficile à évaluer, mais semble être située autour de $+ 1000$ ppm. Ce signal est attribué aux ions Li^+ interagissant avec les ions Fe^{3+} .

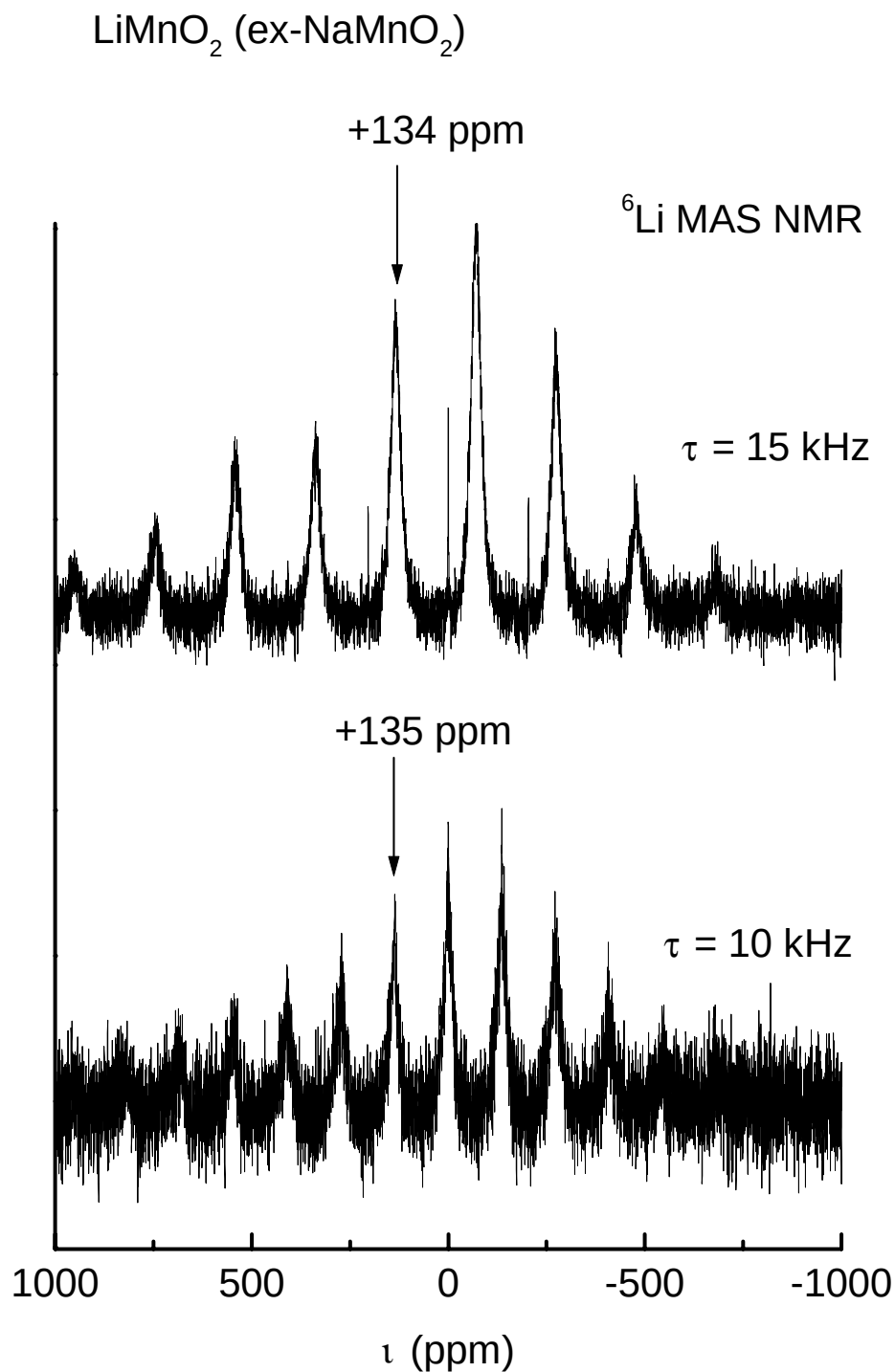


Figure A-II-7 : Spectres de RMN de ^6Li enregistrés à l'aide d'une séquence d'écho de Hahn, en rotation à l'angle magique avec différentes fréquences de rotation ($\tau = 10$ et 15 kHz). La flèche indique la position du signal isotrope, les autres signaux étant des bandes de rotation. Les spectres sont tracés dans une unité d'intensité absolue, prenant en compte le nombre d'acquisitions utilisées.

II.4.3.5. LiNiO₂

Le spectre de la phase Li_{0.98}Ni_{1.02}O₂ est représenté sur la figure A-II-5. On peut distinguer deux composantes sur ce spectre :

- un signal à 0 ppm, certainement dû à la présence d'une impureté diamagnétique de type Li₂CO₃.
- un signal isotrope situé à + 726 ppm (afin de déterminer la position du signal isotrope, les spectres de RMN sont enregistrés avec plusieurs fréquence de rotation). Le signal statique n'est que partiellement réduit en bandes de rotation à 15 kHz, si bien que le signal isotrope reste large.

La position du signal isotrope telle que nous l'avons déterminée ici est différente de celle rapportée dans la littérature par Ganguly et al [6]. Ces auteurs donnent une position isotrope de + 580 ppm pour LiNiO₂ sans donner leurs conditions d'enregistrement.

Les différentes phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂, synthétisées à haute température, ou par échange ionique (figure A-II-8) ont été également étudiées par RMN. Nous remarquons que les trois phases présentent le signal situé à +726 ppm partiellement réduit en bandes de rotation. Cependant, ces spectres sont différents aux alentours de + 1500 ppm. Les phases Li_{0.98}Ni_{1.02}O₂ et Li_{0.94}Ni_{1.06}O₂ présentent un signal large non réduit en bandes de rotation dans cette gamme de déplacements chimiques, alors que ce signal est quasi-inexistant pour la phase LiNiO₂ (ex-NaNiO₂). De plus, la largeur résiduelle des signaux augmente avec le taux d'ions Ni²⁺ excédentaires, d'où une moins bonne séparation en bandes de rotation.

Suite à un problème technique sur le spectromètre Bruker MSL200, le spectre de la phase LiNiO₂ (ex-NaNiO₂) n'a pu être enregistré dans une large gamme de déplacements chimiques. Cependant, nous avons fait varier la fréquence du champ magnétique B₁, responsable du phénomène de résonance (cf. annexe), de façon à « balayer » une plus large gamme de déplacements chimiques. L'analyse de tous les spectres obtenus a confirmé que le signal large situé vers + 1500 ppm était à peine détectable dans cette phase, comme l'indique le retour rapide à la ligne de base du spectre de LiNiO₂ (ex-NaNiO₂) sur la figure A-II-8.

Le signal à + 726 ppm est attribué aux ions Li⁺ interagissant avec les ions Ni³⁺ du feuillet. Puisque le signal situé à + 1500 ppm est plus intense pour la phase Li_{0.94}Ni_{1.06}O₂, qui contient 6 % d'ions Ni²⁺ que pour la phase Li_{0.98}Ni_{1.02}O₂, qui contient 2 % d'ions Ni²⁺, et est

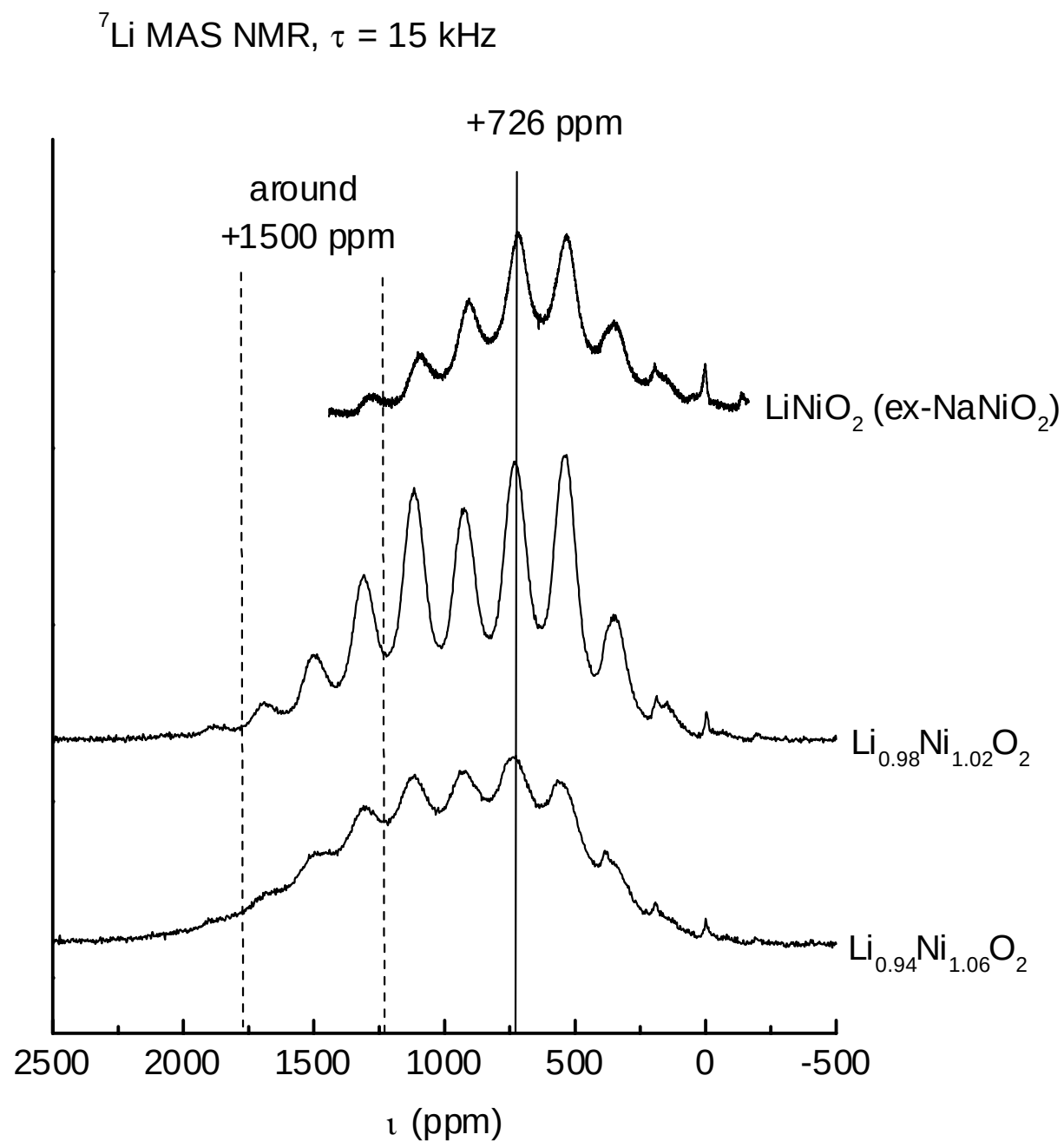


Figure A-II-8: Spectres RMN MAS ($\tau = 15$ kHz) de ^7Li des différentes phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z\text{O}_2$, préparées par synthèse directe ou par échange ionique. La position des signaux isotropes est indiquée.

quasi-inexistant pour la phase LiNiO_2 (ex- NaNiO_2), qui ne contient pas d'ions Ni^{2+} , nous l'attribuons aux ions Li^+ interagissant avec des ions Ni^{2+} de l'espace interfeuillet ou du feuillet. La configuration électronique des ions Ni^{3+} et Ni^{2+} étant respectivement $(t_{2g}^6 e_g^1)$ et $(t_{2g}^6 e_g^2)$, il n'est pas étonnant d'obtenir des signaux larges (interaction dipolaire forte) et très déplacés (forts transferts de densité d'électrons célibataires). D'autre part, on attend bien des signaux plus déplacés et plus larges pour les ions lithium qui interagissent avec les ions Ni^{2+} .

La RMN permet donc de mettre en évidence l'écart à la stœchiométrie dans $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z\text{O}_2$. La phase obtenue par échange ionique est celle qui présente le moins d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet (Cette phase est, toutefois, mal cristallisée comme nous l'avons vu au paragraphe A.II.3.2).

II.4.4. Discussion

Les déplacements du signal isotrope déterminés pour chaque phase sont rassemblés dans le tableau A-II-3.

$M^{3+} =$	$\text{Cr}^{3+} (t_{2g}^3 e_g^0)$	$\text{Mn}^{3+} (t_{2g}^3 e_g^1)$	$\text{Fe}^{3+} (t_{2g}^3 e_g^2)$	$\text{Co}^{3+} (t_{2g}^6 e_g^0)$	$\text{Ni}^{3+} (t_{2g}^6 e_g^1)$
Position isotrope	+ 13 ppm	+ 135 ppm	Signal très déplacé – +1000 ppm et très large	– 0 ppm	+ 726 ppm

Tableau A-II-3 : Déplacements isotropes observés par RMN MAS ($\tau_r = 15$ kHz) de ^7Li pour les phases LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) et du ^6Li pour la phase LiMnO_2 .

Les spectres de RMN du lithium des phases LiCoO_2 et LiFeO_2 sont facilement interprétables, compte tenu de l'état de spin des ions Co^{3+} et Fe^{3+} . Les ions Co^{3+} sont d^6 bas-spin dans LiCoO_2 [54], ils sont donc diamagnétiques de configuration $(t_{2g}^6 e_g^0)$ et ne conduisent pas à une interaction de contact de Fermi. Les ions Fe^{3+} sont d^5 haut spin dans LiFeO_2 [53], ils sont donc paramagnétiques de configuration $(t_{2g}^3 e_g^2)$ et donnent lieu à un déplacement de contact de Fermi. Dans ce cas, cinq électrons non appariés interagissent avec les ions lithium, ce qui conduit à un signal de RMN de ^7Li déplacé, très large et donc peu intense.

Les spectres de RMN du lithium des phases LiNiO_2 , LiCrO_2 et LiMnO_2 sont plus difficilement interprétables.

En effet, on a vu que les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z\text{O}_2$ présentent plus ou moins d'ions Ni^{2+} qui interagissent également avec les ions lithium ; deux signaux sont donc enregistrés pour ces phases.

Les phases LiCrO_2 et LiMnO_2 présentent des signaux assez peu déplacés compte tenu de leur nombre d'électrons célibataires. Les ions Cr^{3+} et Mn^{3+} possèdent respectivement 3 et 4 électrons non appariés qui interagissent avec les ions lithium (Tableau A-II-3). Nous aurions alors attendu de forts déplacements isotropes et de très larges signaux pour ces deux composés, comme nous l'observons pour LiFeO_2 . De plus, les électrons non appariés sont situés dans les orbitales t_{2g} pouvant conduire à un fort transfert sur le noyau du lithium par le contact direct à travers l'arête commune des octaèdres MO_6 et LiO_6 (rappelons que dans le cas de Co^{4+} ($t_{2g}^5 e_g^0$) dans $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$, les ions Li^+ partageant une arête avec les ions Co^{4+} sont considérés comme inobservables par RMN, tant le transfert direct de spin électronique est fort [20]). Or, ici, les déplacements et la largeur des signaux observés sont faibles.

En réalité, la comparaison des déplacements observés pour les phases LiMO_2 ne peut se restreindre à la comparaison du nombre d'électrons célibataires impliqués dans le transfert, puisque, d'une part, le transfert est différent si les électrons sont situés dans les orbitales t_{2g} ou e_g , et, d'autre part, l'intensité des déplacements dépend aussi directement de la susceptibilité magnétique du matériau à la température d'enregistrement des spectres (cf. équations (A-2) et (A-4) du chapitre I).

Plusieurs considérations doivent alors être prises en compte (précisons, tout d'abord, que tous nos matériaux, à température ambiante, sont paramagnétiques et bien au-dessus de T_N et T_C) :

- Si les matériaux sont magnétiquement ordonnés à basse température, des couplages antiferromagnétiques ou ferromagnétiques à courte distance sont encore attendus à température ambiante. Dans le cas de couplages antiferromagnétiques, comme c'est le cas pour LiCrO_2 [55] et LiMnO_2 [52], ceci peut affaiblir la densité de spin présente sur le noyau du lithium, puisque la quantité de spins électroniques parallèles au champ de l'aimantation est, en moyenne dans le temps, plus faible. Ces couplages AF à courte distance sont une hypothèse proposée par Lee et al. pour expliquer la « faiblesse » des déplacements observés pour ces matériaux [41]. Au contraire, LiFeO_2 étant ferromagnétique à basse température [53, 56], aucun couplage AF ne peut affaiblir la densité de spin sur les ions lithium. L'état magnétique de LiNiO_2 est lui plus controversé, puisque l'on trouve dans la littérature un éventuel comportement ferrimagnétique [57], ferromagnétique [58] ou

plus récemment un comportement de type « verre de spin », qui indique qu'aucun ordre à longue portée n'est atteint dans LiNiO_2 [59, 60].

- Le signal isotrope est la résultante de différentes interactions qui s'exercent entre les ions M^{3+} et le noyau du lithium puisque le contact de Fermi est considéré comme additif. Si les interactions entre un ion lithium et un ion M^{3+} premier et second voisins conduisent au transfert de densités de spin de signe opposé et de même ordre de grandeur, alors un ion lithium interagissant avec 6 premiers et 6 seconds voisins Cr^{3+} (ou Mn^{3+}) peut donner lieu à un faible déplacement isotrope. Ainsi, si l'on considère les contributions individuelles des Ni^{3+} premiers et seconds voisins, le signal attendu alors pour LiNiO_2 serait situé à $6 \times (+110) + 6 \times (-15) = +570$ ppm (cf. page 41) alors que le signal expérimental de LiNiO_2 est situé à $+726$ ppm. La différence observée est faible et provient certainement du fait que les paramètres de maille sont différents pour les phases $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ et LiNiO_2 . De la même façon, on peut calculer la résultante attendue pour un lithium qui interagit avec 6 ions Cr^{3+} premiers voisins et 6 ions Cr^{3+} seconds voisins. Le signal de RMN du lithium de LiCrO_2 serait situé à $6 \times (+40) + 6 \times (-70) = -180$ ppm (cf. page 44). Or le signal que l'on observe pour LiCrO_2 est situé à $+13$ ppm. Comme pour LiNiO_2 , la différence entre les déplacements observés et déduits des interactions entre Li^+ et M^{3+} peut résulter d'une différence de paramètres de maille. Cependant ces considérations ne peuvent expliquer la différence des signes du déplacement du signal, car celle-ci proviendrait d'une inversion des forces des transferts à 180° et à 90° .

Nous discuterons plus en détail ces différentes hypothèses à la fin de ce chapitre, quand nous aurons présenté les résultats des calculs ab-initio de la densité d'électrons polarisés présente sur les ions lithium dans ces composés.

II.5. Discussion de l'attribution des signaux

Nous avons cherché à vérifier l'attribution des signaux dus au contact de Fermi observés dans les phases $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ et $\text{LiCr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ et à mieux comprendre les mécanismes de transfert de la densité d'électrons célibataires sur le noyau du lithium. Pour cela, nous avons transposé au cas $\text{Li}^+\text{-O-M}^{3+}$ les mécanismes de superéchange de Goodenough-Kanamori, habituellement utilisés pour prédire le type de couplage magnétique dans des oxydes de métaux de transition, lorsque le transfert s'effectue via les orbitales 2p de

l'oxygène. Nous avons également utilisé des méthodes de calculs *ab initio* afin d'essayer de quantifier la quantité de spin électronique transférée sur le noyau du lithium, selon le métal de transition et sa position par rapport au lithium.

II.5.1. Transposition des règles de Goodenough-Kanamori

Les règles de superéchange de Goodenough–Kanamori sont habituellement utilisées pour prédire le type de couplage ferromagnétique ou anti-ferromagnétique attendu entre deux ions de métal de transition via les ions oxygène [61]. Ici, nous transposons ces règles au cas $\text{Li}^+\text{-O-M}^{3+}$, $\text{M} = \text{Ni, Cr}$. Les orbitales alors mises en jeu sont l'orbitale 2s du lithium, les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales 3d du nickel ou du chrome. L'orbitale 2s du lithium est considérée comme vide avant le transfert, les orbitales 2p de l'oxygène contiennent chacune deux électrons appariés, et les orbitales 3d de l'ion de métal de transition ont subi une levée de dégénérescence due à l'environnement octaédrique : la configuration électronique des ions Ni^{3+} est $t_{2g}^6 e_g^1$ et celle des ions Cr^{3+} est t_{2g}^3 . Le champ magnétique du spectromètre donne l'orientation des électrons non appariés 3d, puis les mécanismes de superéchange de Goodenough–Kanamori sont appliqués pour prédire le signe du déplacement chimique attendu, en déterminant le signe de la densité de spin paramagnétique présente dans l'orbitale 2s du lithium et donc sur son noyau. Une densité de spin positive transférée dans l'orbitale 2s induit un champ magnétique local qui s'ajoute au champ extérieur et induit donc un déplacement positif (champ faible). Au contraire, une densité de spin négative dans l'orbitale 2s induit un déplacement négatif (champ fort).

On distingue trois principales contributions aux règles de Goodenough-Kanamori : un effet de corrélation, un effet de délocalisation et un effet de polarisation. L'effet de polarisation est négligeable devant les autres [61], donc seuls les mécanismes de superéchange par délocalisation et par corrélation ont été considérés. D'autre part, le mécanisme par délocalisation ne joue réellement un rôle que lorsque les orbitales concernées sont proches en énergie. Ici, l'orbitale 2s du lithium est située bien au-delà des orbitales 3d du métal et 2p de l'oxygène. Le mécanisme par corrélation est donc celui qui prédomine. Nous appliquons ces règles aux deux types d'interaction $\text{Li}^+\text{-O-(Ni}^{3+} \text{ ou Cr}^{3+} \text{ premier ou second voisin)}$.

II.5.1.1. Interactions $\text{Li}^+\text{-O-Ni}^{3+}$

L'interaction $\text{Li}^+\text{-Ni}^{3+}$ premier voisin s'effectue à 90° via deux orbitales p de l'oxygène (Fig. A-II-9) et s'écrit $e_g\text{-}p_\omega\text{-}p_\omega'\text{-s}$. L'application des deux mécanismes de Goodenough–

Kanamori est représentée sur la figure A-II-9. Quel que soit le mécanisme considéré, cette interaction conduit au transfert d'une densité de spin positive sur le noyau du lithium et donc un déplacement isotrope positif est prédit dans ce cas.

L'interaction $\text{Li}^+ - \text{Ni}^{3+} 2^{\text{nd}}$ voisin, s'effectue à 180° via une orbitale p de l'oxygène et s'écrit $e_g\text{-}p_{\omega}\text{-}s$. Dans ce cas, elle conduit au transfert d'une densité de spin polarisé de signe opposé selon le mécanisme considéré : un déplacement isotrope positif est prédit par le mécanisme par délocalisation alors qu'un déplacement isotrope négatif est prédit par le mécanisme par corrélation. Or on a vu que ce dernier était prédominant dans le cas d'une interaction entre orbitales d'énergies différentes. On s'attend donc à observer un déplacement négatif pour l'interaction à 180° Li-O-Ni.

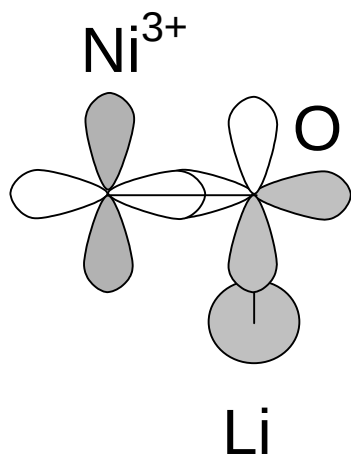
L'attribution des signaux présentée au paragraphe précédent est alors en accord avec les prédictions fournies par la transposition des règles de Goodenough–Kanamori. Cependant, plusieurs remarques peuvent être faites :

∄ L'amplitude des déplacements isotropes ne peut être évaluée en transposant les règles de Goodenough et Kanamori.

∄ On peut noter que les angles Ni-O-Li obtenus après l'affinement structural de la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ diffèrent des valeurs idéales : 90.4° et 173.7° . L'angle Ni-O-Li de 90.4° est peu différent du cas idéal utilisé par les règles de Goodenough – Kanamori. Celles-ci peuvent donc être appliquées. Par contre, l'angle Ni-O-Li de 173.7° est plus différent de la valeur idéale. La quantité de spins polarisés transférée doit être donc plus faible que celle prédite par les règles de Goodenough – Kanamori, puisque le recouvrement entre les orbitales est plus faible, même si celui-ci est moins sensible à l'angle dans le cas d'une interaction faisant intervenir une orbitale s.

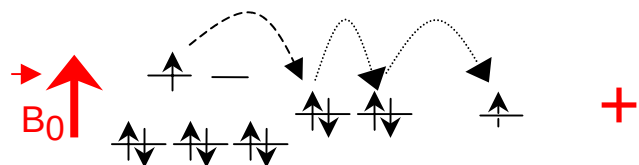
∄ Les signes des déplacements prévus ci-dessus pour les interactions à 90° et 180° ont été obtenus dans l'hypothèse où les octaèdres NiO_6 ne sont pas fortement distordus par effet Jahn-Teller. Si tel était le cas, les orbitales e_g des ions Ni^{3+} ne seraient alors plus dégénérées. Dans ce cas, les mécanismes de transfert de Goodenough – Kanamori s'appliquent différemment pour des interactions faisant intervenir l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ et l'orbitale d_{z^2} . De ce fait, le nombre d'environnements différents possibles pour les ions lithium augmenterait nettement. On aurait alors toute une distribution de signaux, que l'on n'observe pas ici. La distorsion Jahn-Teller, qui est dans tous les cas non-coopérative [33], doit alors être faible dans ces matériaux substitués au cobalt, ce qui est en accord avec les observations de Nakaï et

a) 90° interaction

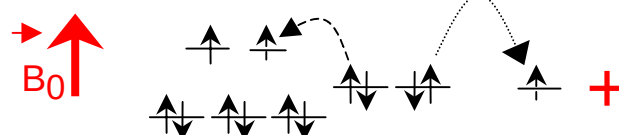


Overlap : $\text{Ni}_{eg} - \text{O}_{p\omega} - \text{O}_{p\omega'} - \text{Li}_s$

Delocalisation mechanism

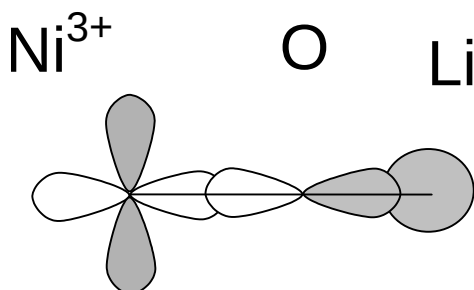


Double correlation mechanism



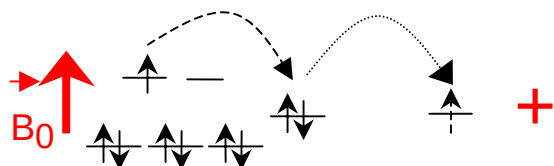
Sign expected
for the NMR shift

b) 180° interaction



Overlap : $\text{Ni}_{eg} - \text{O}_{p\omega} - \text{Li}_s$

Delocalisation mechanism



Correlation mechanism

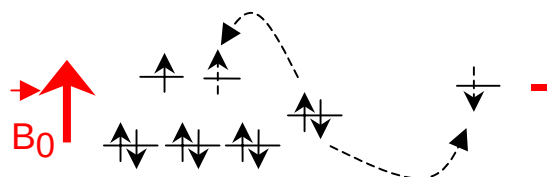


Figure A-II-9 : Interactions $\text{Li}^+ - \text{O} - \text{Ni}^{3+}$ à 90° et 180° donnant lieu à des déplacements de contact de Fermi. Le recouvrement des orbitales est représenté ainsi que le signe du déplacement prédit par l'application des règles de Goodenough-Kanamori.

al., et Demourgues et al. qui montrent que la distorsion est réduite quand le taux de cobalt augmente dans $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ [34, 35].

II.5.1.2. Interactions Li^+ -O- Cr^{3+}

L'interaction entre les orbitales t_{2g} du chrome premier voisin et 2s du lithium peut s'effectuer soit directement à travers l'arête commune de leurs octaèdres, soit à 90° via une orbitale p de l'oxygène (Fig. A-II-10). Dans ce cas elle s'écrit $t_{2g}\text{-p}_\omega\text{-s}$.

Une interaction directe conduit au transfert sur le noyau du lithium d'une densité de spin de même signe que Cr^{3+} , c'est-à-dire qu'un déplacement positif est attendu.

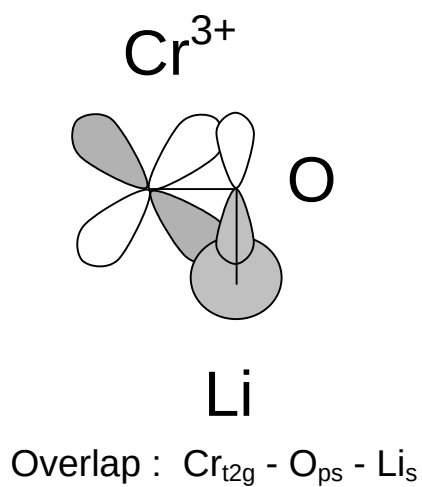
Pour l'interaction indirecte $t_{2g}\text{-p}_\omega\text{-s}$, l'application des deux mécanismes de Goodenough – Kanamori est représentée sur la figure A-II-10(a). Quel que soit le mécanisme considéré, cette interaction conduit au transfert d'une densité de spin positive sur le noyau du lithium et donc un déplacement isotrope positif est prédit dans ce cas.

L'interaction $\text{Li}^+ - \text{Cr}^{3+}$ 2nd voisin, s'effectue à 180° via les orbitales p de l'oxygène (Fig. A-II-10(b)). Un mécanisme faisant intervenir deux orbitales 2p et des recouvrements de type ϕ pourrait être envisagé ; néanmoins les recouvrements de type ϕ donnent lieu à de très faibles transferts. Nous avons donc considéré une interaction impliquant les orbitales e_g vides du chrome. Cette orbitale ayant un fort recouvrement avec l'orbitale 2p de l'oxygène, le transfert est fort et conduit au transfert d'une densité de spin polarisé négativement sur le lithium par le mécanisme par corrélation qui prédomine. Un déplacement isotrope négatif est donc attendu pour une telle interaction.

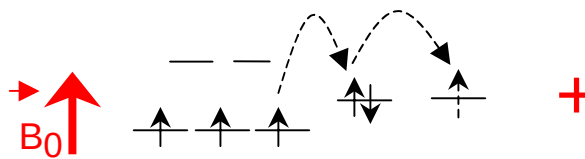
L'attribution des signaux de C. Grey et de ses collaborateurs présentée au paragraphe précédent a été effectuée en utilisant ces mécanismes.

Sign expected
for the NMR shift

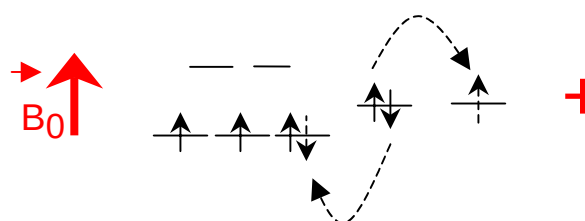
a) 90° interaction



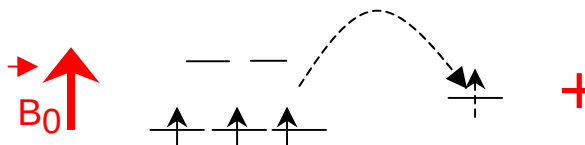
Delocalisation mechanism



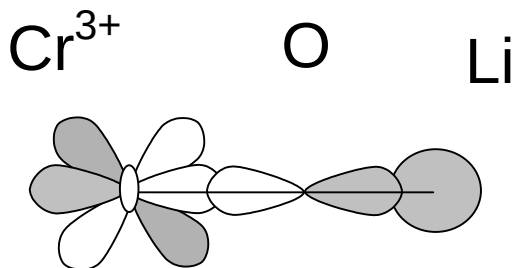
Correlation mechanism



Direct contact :



b) 180° interaction



Correlation mechanism

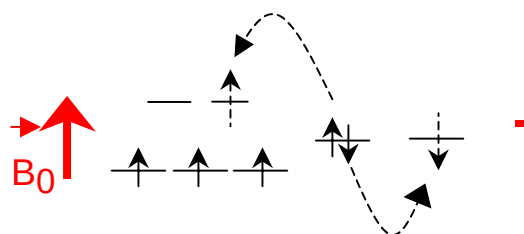
Overlap : Cr_{eg} - O_{pω} - Li_s

Figure A-II-10 : Interaction Li⁺-O-Cr³⁺ à 90° et 180° donnant lieu à des déplacements de contact de Fermi. Le recouvrement des orbitales est représenté ainsi que le signe du déplacement prédit par l'application des règles de Goodenough-Kanamori.

II.5.2. Calculs

Nous avons utilisé des méthodes *ab initio* afin de calculer la densité de spin polarisé transférée sur le noyau du lithium selon le type d'ion M^{3+} et selon le type d'interaction (M^{3+} premier ou second voisin). Ces calculs ont été effectués pour toutes les phases $LiMO_2$ et $LiM_yCo_{1-y}O_2$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$). Ils permettent de prédire d'une part le signe, et d'autre part la quantité de spin polarisé présent sur le site du lithium. Si cette quantité est connue, il suffit alors d'utiliser les équations A-2, A-3, A-4 du chapitre A-I, avec $S = \frac{1}{2}$ et g mesuré par RPE.

Les calculs *ab initio* ne sont pas couramment utilisés dans le domaine de la RMN pour calculer les termes de contact de Fermi. Cependant, récemment, Maruta et al. ont utilisé des calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) pour évaluer la distribution de densité de spin électronique sur les atomes d'hydrogène d'un composé moléculaire, le « 4-hydroxyamino TEMPO » [62]. Heise et al. ont également effectué de tels calculs pour des nitronylnitroxides [63]. Dans ces deux études, les auteurs ont observé une bonne concordance entre déplacements isotropes mesurés et calculés, ce qui leur a d'ailleurs permis de confirmer leur attribution des signaux. La méthode qu'ils ont utilisée (programme Gaussian, fonctionnelle B3LYP) est en général réservée aux petits systèmes et aux atomes légers, car elle traite tous les électrons du système et est donc très coûteuse en temps de calculs. A notre connaissance, aucun calcul *ab initio* du terme de contact de Fermi n'a été effectué pour des solides non moléculaires.

II.5.2.1. La méthode

Parmi les différentes méthodes de calculs *ab initio* dans les solides, décrites en annexe, les plus adaptées au calcul d'une densité de spin électronique sur un noyau, sont celles qui traitent tous les électrons du système et pas seulement les électrons de valence, qui, eux, sont situés loin des noyaux. Parmi ces méthodes, on distingue deux grandes familles, les calculs de type Hartree Fock, très coûteux en temps de calcul, et les calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui permettent de travailler sur des systèmes de taille plus importante. Au sein de la DFT, la méthode qui paraît la plus appropriée au calcul d'une densité de spin électronique sur un noyau est une méthode dite « Full potential » appelée communément « Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves » (FP-LAPW ; cf. annexe). Cependant, ici, nous avons utilisé une méthode utilisant également la DFT, mais permettant des calculs plus rapides que ceux effectués avec FP-LAPW, ce qui nous a permis

de considérer des supermailles de taille conséquente (48 atomes/maille par exemple). Cette méthode utilise des pseudopotentiels et traite donc uniquement les électrons de valence. Nous avons alors considéré le fait suivant : le signe et l'amplitude de la densité de spin électronique sur le noyau du lithium est directement fonction du signe et de l'amplitude de la densité de spin électronique qui est présente dans l'orbitale 2s du lithium. Cette approche détournée ne nous permettra pas de réellement quantifier la densité de spin polarisé présente sur le noyau du lithium, mais elle permettra d'accéder d'une part aux signes de la densité transférée et d'autre part aux rapports d'amplitudes selon l'environnement du lithium. Il suffit alors de déterminer la densité de spin polarisé présente dans une sphère autour des ions lithium. Les calculs utilisant des pseudopotentiels sont alors adaptés, puisqu'ils traitent les électrons de valence et donc l'orbitale 2s des ions lithium.

Pour ces calculs, nous avons considéré que tous les spins des ions 3d étaient orientés selon le champ magnétique externe de la RMN, c'est-à-dire tous orientés de la même façon, comme si les ions M^{3+} étaient couplés ferromagnétiquement. Cette hypothèse revient à considérer des systèmes dans un état de saturation de l'aimantation suivant le champ magnétique de la RMN. Or, tous nos composés ne sont pas à saturation à température ambiante dans les champs magnétiques que nous utilisons, il présente donc une susceptibilité magnétique finie. Il sera donc impossible de réellement comparer les amplitudes des déplacements de contact de Fermi prédits selon la nature de l'ion M^{3+} . Cependant, nous pouvons prédire les signes des déplacements de contact de Fermi et les amplitudes relatives attendues selon le type d'interaction (1^{er} ou 2nd voisin) pour un même métal M. Nous pouvons également comparer les amplitudes des déplacements prédits pour une phase $LiMO_2$ dans plusieurs hypothèses structurales. Pour ces raisons, nous discuterons ici, uniquement des signes des déplacements prédits pour les phases $LiMO_2$ et des signes et amplitudes des déplacements prédits pour la phase $LiMnO_2$ et $LiNiO_2$ dans deux hypothèses structurales (rhomboédrique et monoclinique) et pour les phases $LiM_{1/8}Co_{7/8}O_2$ ($M = Cr, Ni$) selon le type d'interaction (90° ou 180°).

Nous avons utilisé la méthode *ab initio* des pseudopotentiels telle qu'elle est proposée par le programme VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [64, 65]. Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et tiennent compte de la polarisation de spin (cf annexe). Une base d'ondes planes avec une limite de 400 eV a été utilisée. Le nombre de points k de l'espace réciproque dépend de la taille de la maille considérée : il est de $3 \times 3 \times 3$ pour la supermaille $LiM_{1/8}Co_{7/8}O_2$, $10 \times 10 \times 8$ pour les

structures rhomboédriques LiMO_2 et $8 \times 8 \times 8$ pour les structures monocliniques LiMO_2 . Pour ces valeurs, l'énergie totale a convergé.

La notion d'orbitale 2s n'ayant plus raison d'être dans un solide, puisque toutes les orbitales sont plus ou moins mélangées pour former les liaisons, nous avons intégré la densité de spin électronique polarisée dans des sphères de rayons croissants autour des ions lithium. La densité de spin polarisée résulte de la différence entre la densité d'électrons de spin up et la densité d'électrons de spin down.

II.5.2.2. Les phases LiMO_2

II.5.2.2.1. Géométrie et énergies

Avant chaque calcul des énergies et des densités de spin à 0 K, toutes les structures considérées ont été optimisées avec VASP. Une maille rhomboédrique a été utilisée pour toutes les phases LiMO_2 . Les ions Mn^{3+} et Ni^{3+} pouvant donner lieu à une distorsion Jahn-Teller, puisque leurs configurations électroniques sont respectivement $(t_{2g}^3 e_g^1)$ et $(t_{2g}^6 e_g^1)$, une maille monoclinique a également été utilisée pour les phases LiMnO_2 et LiNiO_2 .

Les paramètres optimisés pour chaque structure, les distances Li-O et M-O et l'énergie totale (exprimée par unité formulaire), calculée pour chacune de ces phases sont reportés dans le tableau A-II-4. Pour comparaison les paramètres expérimentaux sont également indiqués lorsqu'ils sont disponibles.

Les paramètres obtenus diffèrent légèrement des paramètres expérimentaux, puisque les structures sont optimisées pour $T = 0 \text{ K}$: pour les mailles rhomboédriques, les paramètres a_{hex} sont de l'ordre de grandeur des paramètres expérimentaux, alors que les paramètres c_{hex} sont systématiquement inférieurs aux paramètres expérimentaux de 3-4 %. Ceci est en accord avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui donne de meilleurs paramètres de maille que l'approximation de la densité locale (LDA) qui les sous-estime. L'évolution des paramètres de maille selon la nature du métal M est bien reproduite par les calculs. Les paramètres optimisés des phases LiCoO_2 , LiNiO_2 et LiMnO_2 rhomboédriques sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature par Aydinol et al. [66], et les paramètres des phases LiMnO_2 rhomboédrique et monoclinique sont en accord avec les résultats reportés par Ceder et al. [67].

Pour les phases LiNiO_2 et LiMnO_2 , la comparaison des énergies calculées dans les deux symétries montre que la maille monoclinique est la plus stable ($\Delta E = 27 \text{ meV}$ pour LiNiO_2 et $\Delta E = 218 \text{ meV}$ pour LiMnO_2), ce qui signifie que ces deux phases sont plus stables si les

octaèdres NiO_6 et MnO_6 subissent une distorsion Jahn-Teller. On peut remarquer d'après les optimisations des paramètres structuraux, que la distorsion Jahn-Teller est bien plus forte dans le cas du manganèse que dans le cas du nickel. En effet, expérimentalement, nous observons une telle distorsion pour la phase LiMnO_2 et non pour la phase LiNiO_2 . La présence de quelques ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet pourrait gêner la distorsion. Des mesures d'EXAFS ont cependant mis en évidence une distorsion Jahn-Teller dans LiNiO_2 , mais une distorsion locale [33]. Ces résultats sont en accord avec ceux récemment rapportés dans la littérature pour les phases LiNiO_2 et LiMnO_2 par Marianetti et al. [68].

M =	S. G.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	η (°)	$d_{\text{M-O}}$ (Å)	$d_{\text{Li-O}}$ (Å)	$E_{\text{tot.}}$ (eV)*
Cr	R-3m	2.9009 2.8974(1)	-	13.8749 14.4107(5)	-	2.00	2.07	-29.961
Mn	R-3m	2.9233	-	14.0313	-	2.02	2.08	-28.452
Mn	C2/m	5.3641 5.4466(3)	2.8106 2.8077(2)	5.2278 5.3963(3)	112.73 116.073(3)	1.93 x4 2.31 x2 1.98 x4 2.40 x2	2.04 x4 2.18 x2 2.16 x4 1.44 x2	-28.670
Fe	R-3m	2.9293 2.953(1)		14.2289 14.571(1)	-	2.05	2.09	-26.698
Co	R-3m	2.8312 2.8155(2)	-	13.5763 14.049(5)	-	1.93 1.92	2.05 2.09	-25.154
Ni	R-3m	2.8525 2.8768(1)	-	13.7180 14.1892(2)	-	1.96 1.93	2.05 2.15	-22.736
Ni	C2/m	5.1228	2.7843	4.9952	110.18	1.91 x4 2.11 x2	2.03 x4 2.11 x2	-22.763

*Tableau A-II-4 : Résultats de l'optimisation de géométrie effectuée pour chaque phase LiMO_2 avec le programme VASP (pseudopotentiels, GGA, spin polarisé) et paramètres de maille expérimentaux reportés en caractères non gras sous les valeurs théoriques. * L'énergie totale est reportée en eV/unité formulaire.*

II.5.2.2.2. Les densités d'états (DOS)

L'analyse des courbes de densités d'états de spin « up » et « down » permet de déterminer l'état de spin théorique des ions de métal de transition dans les phases LiMO_2 . Les

DOS obtenues pour les phases LiCrO_2 , LiFeO_2 et LiCoO_2 sont représentées sur la figure A-II-11 et les DOS obtenues pour les phases LiNiO_2 et LiMnO_2 dans les deux hypothèses de symétrie : rhomboédrique et monoclinique sont représentées sur la figure A-II-12. Dans la partie « généralités », nous avons décrit les niveaux électroniques d'un complexe octaédrique MO_6 . Lorsque l'on passe au solide cristallin, ces niveaux deviennent des bandes, mais on conserve la représentation schématisée des niveaux de la figure G-6(a). Ainsi, sur les DOS des phases LiMO_2 , représentées sur la figure A-II-11, on retrouve les niveaux de plus basses énergies à fort caractère 2p des ions oxygène, qui correspondent aux niveaux e_g , a_{1g} et t_{1u} de la figure G-6(a). Ces niveaux seront donc nommés ici « p ». Les niveaux suivants, situés à plus haute énergie, correspondent aux niveaux quasi non liants t_{2g} et les niveaux les plus hauts en énergie correspondent aux niveaux antiliants e_g^* . Ces niveaux t_{2g} et e_g^* ont un fort caractère 3d du métal de transition et sont communément appelés niveaux t_{2g} et e_g .

On trouve dans la littérature, les densités d'état totales (sans considération de la polarisation de spin) des phases LiCoO_2 , LiNiO_2 et LiMnO_2 rhomboédriques, calculées par Aydinol et al. [66].

Les résultats présentés ici sont en accord avec les densités d'états de spin polarisé calculées par Singh pour la phase LiMnO_2 monoclinique [69], par Marianetti et al. pour les phases LiNiO_2 et LiMnO_2 rhomboédriques et monocliniques [68] et par Koyama et al. pour les phases LiCrO_2 , LiCoO_2 et LiNiO_2 rhomboédriques [70].

L'analyse des DOS obtenues pour LiCrO_2 nous indique bien que les ions Cr^{3+} se trouvent dans une configuration t_{2g}^3 , puisque le niveau de Fermi se trouve au dessus des états t_{2g} « spin up ». Les ions Fe^{3+} dans LiFeO_2 sont, eux, plutôt dans un état haut-spin qui leur donne la configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^2$. Cependant, on peut remarquer que les états t_{2g} « spin down » recouvrent légèrement les états e_g « spin up ». Un spin total légèrement inférieur à $S = 5/2$ est donc attendu pour ce composé. La phase LiCoO_2 , quant à elle, est prédite diamagnétique, puisqu'il n'existe aucune différence en énergie entre les états de « spin up » et « down ». Le niveau de Fermi étant situé juste au-dessus des états t_{2g} « spin up » et « down », les ions Co^{3+} sont bas-spin, de configuration $t_{2g}^6 e_g^0$. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les phases LiNiO_2 rhomboédrique et monoclinique présentent des ions Ni^{3+} bas-spin. La distorsion Jahn-Teller des octaèdres NiO_6 dans la maille monoclinique se retrouve clairement dans l'analyse des DOS, puisque les états e_g « spin up » tendent à se scinder en deux niveaux. La distorsion Jahn-Teller induit quatre distances Ni-O courtes et deux distances Ni-O longues. Les orbitales e_g du nickel, c'est-à-dire les orbitales dz^2 et dx^2-y^2 , pointent

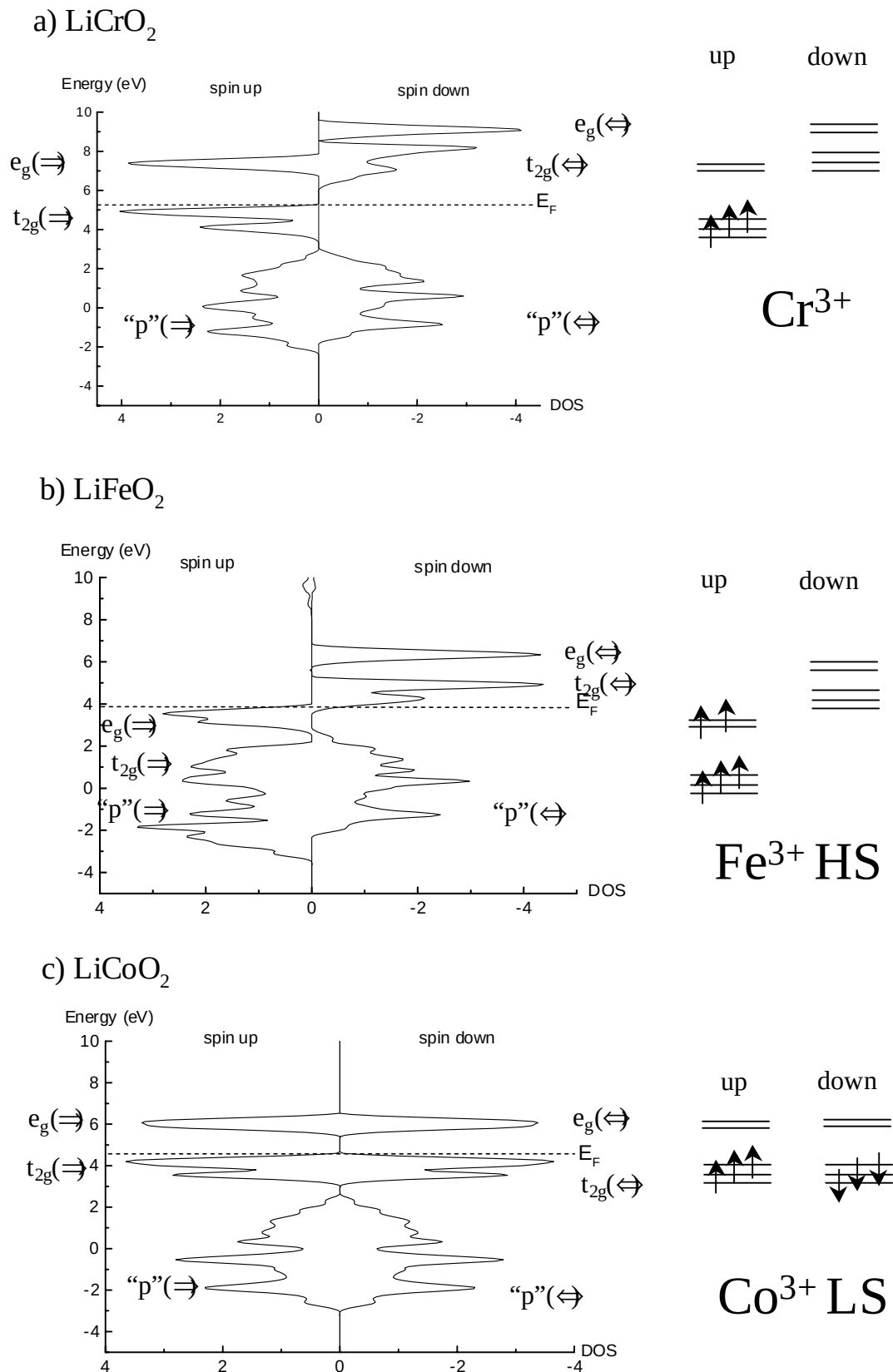
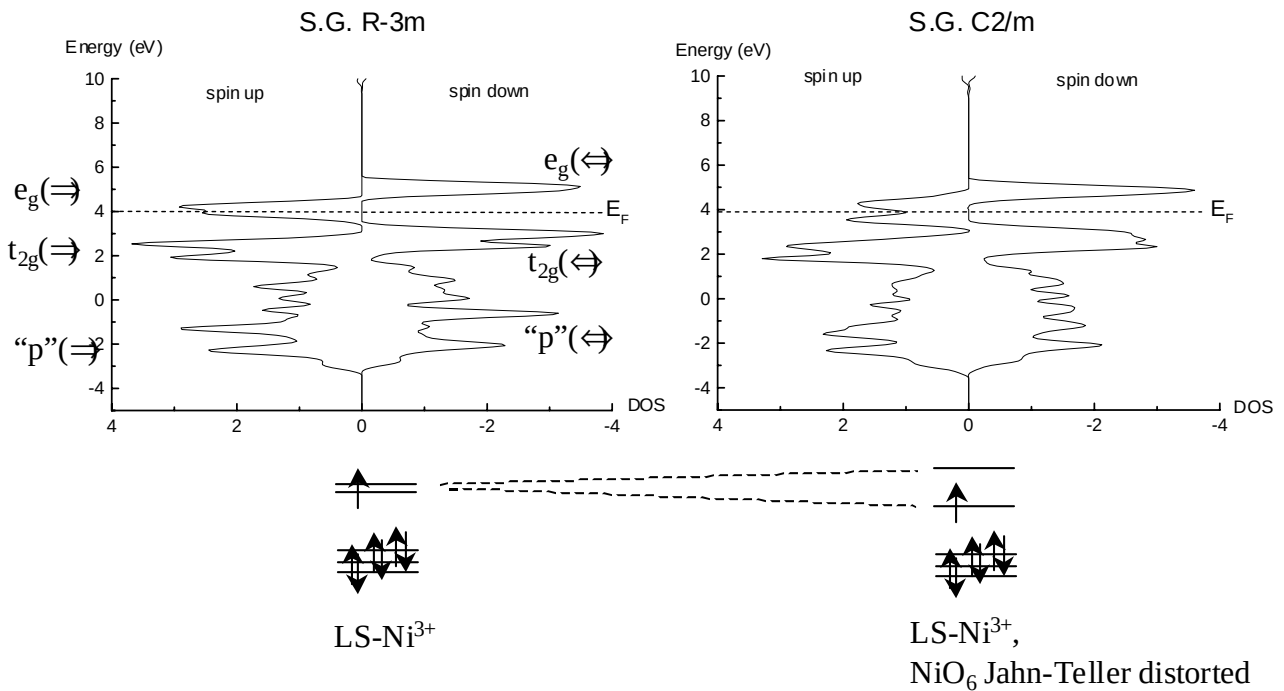


Figure A-II-11 : Densités d'état calculées pour les phases LiMO_2 , $M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$. Les calculs ont été effectués en considérant les états de spin : spins orientés « up » et spins orientés « down ».

a) LiNiO_2



b) LiMnO_2

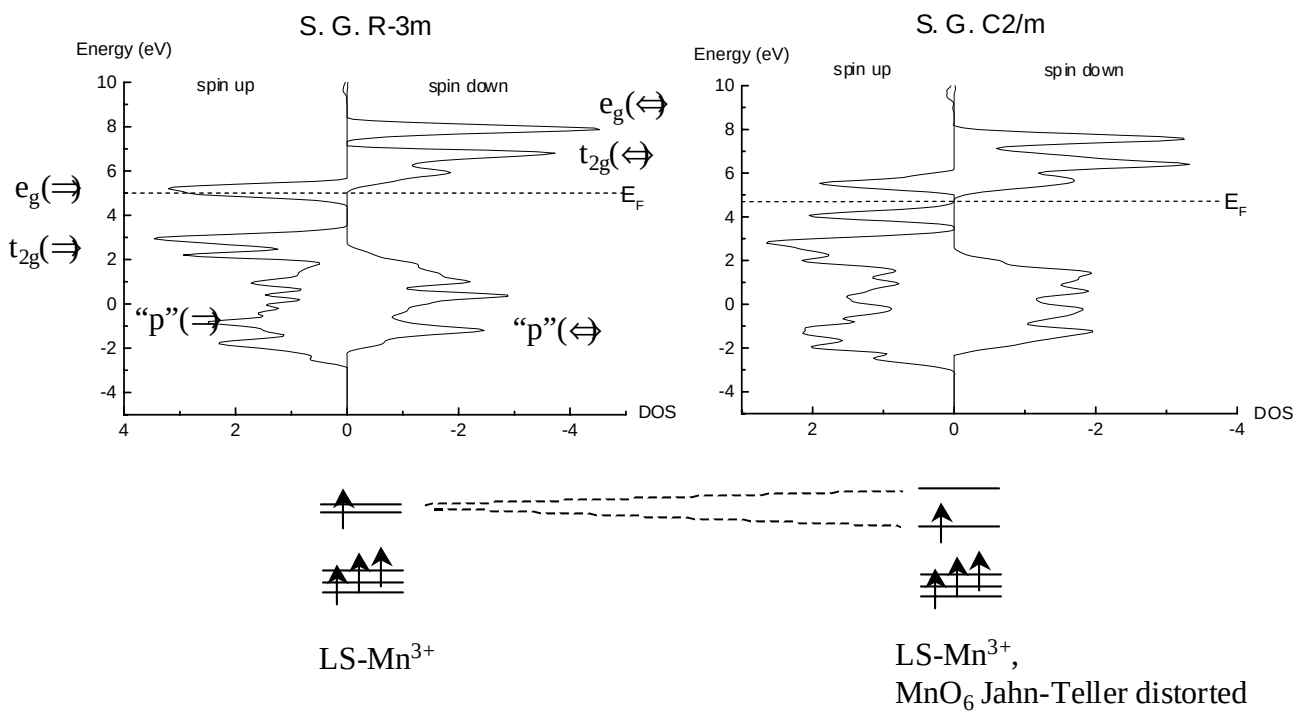


Figure A-II-12 : Densités d'état calculées pour les phases LiNiO_2 et LiMnO_2 dans les deux hypothèses de symétrie : maille rhomboédrique ou monoclinique dans le cas d'une distorsion Jahn-Teller.

directement vers les atomes d'oxygène, et ne sont alors plus équivalentes : la distorsion lève leur dégénérescence. Les phases LiMnO_2 rhomboédrique et monoclinique, présentent des ions Mn^{3+} haut-spin. Là encore, la distorsion Jahn-Teller des octaèdres MnO_6 dans la maille monoclinique se retrouve clairement dans l'analyse des DOS. L'éclatement des orbitales e_g est encore plus fort que pour la phase LiNiO_2 , puisqu'un réel gap existe cette fois entre les deux niveaux. La comparaison des distances M-O optimisées pour les deux phases avait déjà indiqué que la distorsion Jahn-Teller était plus forte dans le composé LiMnO_2 . Les mêmes analyses des DOS des phases LiNiO_2 et LiMnO_2 ont récemment été publiées par Marianetti et al. [68].

Les états de spin théoriques des ions M^{3+} dans LiMO_2 déterminés d'après l'analyse des densités d'états de spin polarisé sont en accord avec les résultats expérimentaux reportés dans le tableau A-II-2.

II.5.2.2.3. Densité transférée sur le lithium

Nous avons intégré la densité de spin polarisé (différence des densités de spin (up moins down)) présente autour des ions lithium dans LiMO_2 pour chaque phase considérée, dans une sphère de rayon variable autour des différents ions lithium. Ainsi, nous avons indirectement accès aux signes et aux quantités relatives de spin polarisé présent sur le noyau du lithium, puisqu'ils doivent être directement liés aux signes et aux quantités de spin polarisé présent dans l'orbitale 2s du lithium. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure A-II-13. Puisqu'il est difficile de déterminer quel rayon est à utiliser pour décrire au mieux l'orbitale 2s du lithium, nous avons comparé les résultats obtenus pour $r = 0.5, 0.8$ et $1 \text{ \AA}$. Les rapports entre les densités de spin des différents matériaux étant similaires dans les trois cas, nous avons conservé les valeurs obtenues pour un rayon de $0.8 \text{ \AA}$ (le rayon ionique de Li^+ en site octaédrique est de $0.76 \text{ \AA}$). Ces valeurs sont reportées sur la figure A-II-14. Si la densité de spin transférée sur le lithium est positive, cela signifie qu'elle est du même signe que le spin polarisé de l'ion M^{3+} , et un déplacement chimique positif est alors prédit. Si elle est négative, un déplacement chimique négatif est prédit.

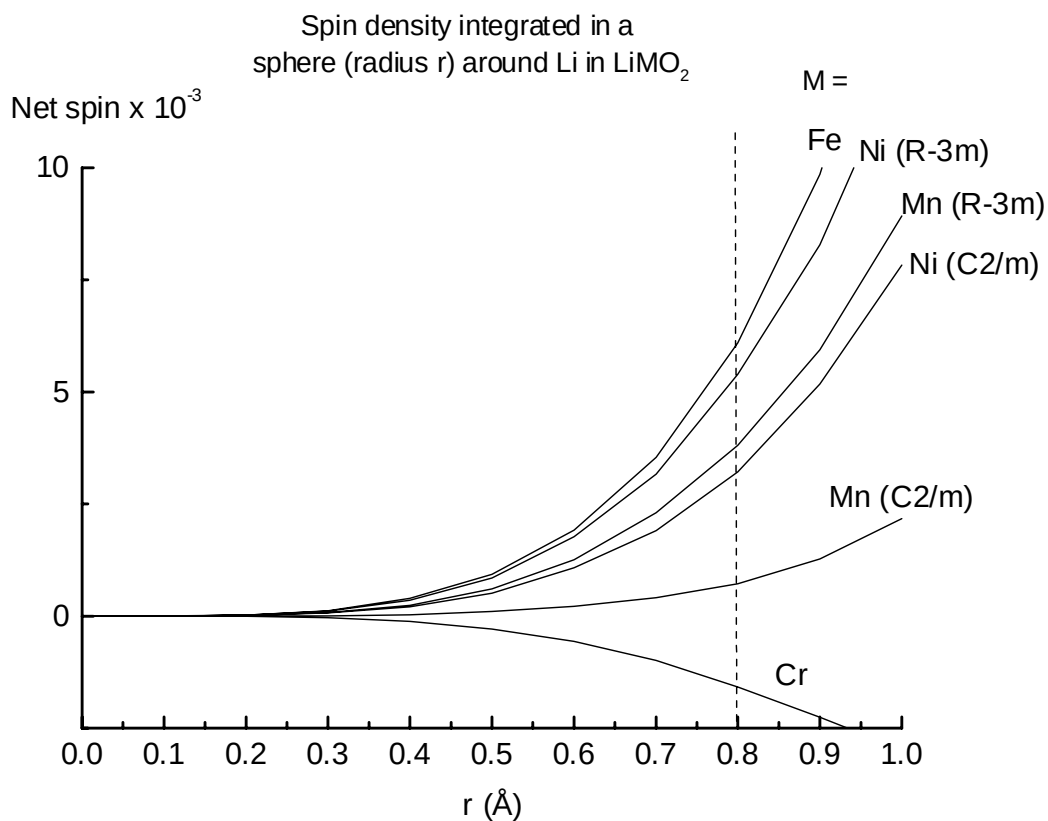


Figure A-II-13 : Intégration du spin polarisé autour de Li dans LiMO_2 , dans une sphère de rayon r variable.

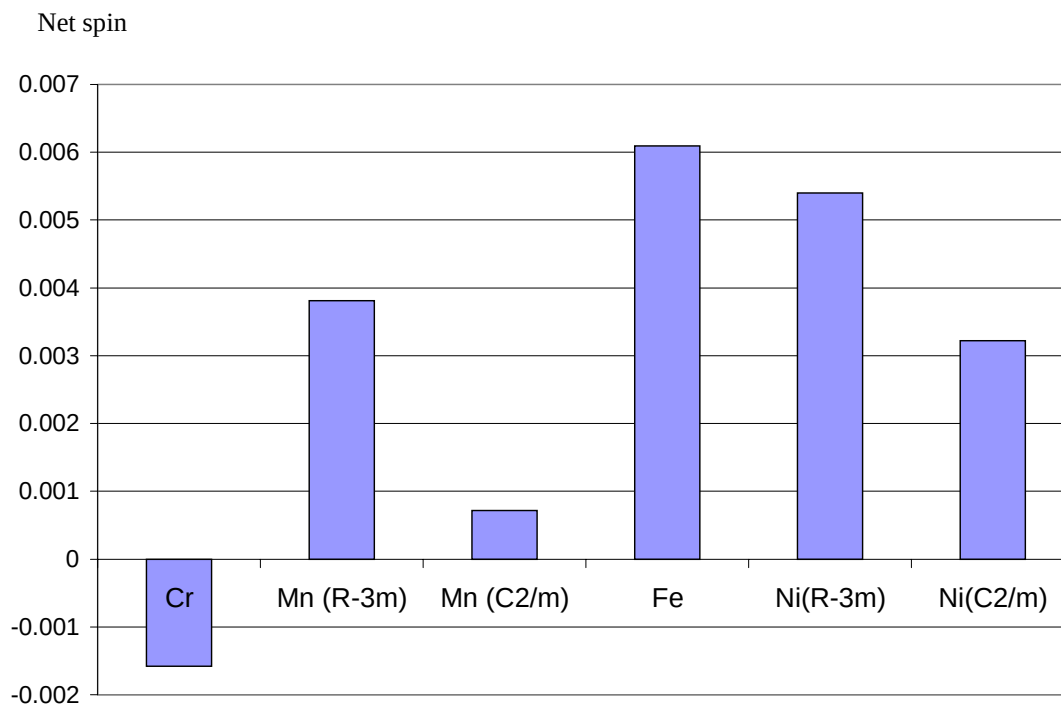


Figure A-II-14 : Densité de spin polarisé situé dans une sphère de rayon $0.8 \text{ \AA}$ autour de Li dans LiMO_2

II.5.2.2.4. Discussion

Il est clair que la plus forte densité de spin transférée sur le lithium est obtenue pour la phase LiFeO_2 (Fig. A-II-14). Expérimentalement nous avons également observé le plus fort déplacement isotrope pour cette phase, que nous avons situé approximativement à + 1000 ppm. Cependant, nous ne discuterons pas des intensités relatives des densités de spin calculées pour différentes phases LiMO_2 , puisque celles-ci sont calculées à 0 K et que les rapports de ces densités de spin dépendent de l'évolution de la susceptibilité magnétique avec la température. Les signes des densités de spin restent, eux, comparables à température ambiante ; ainsi, seule la phase LiCrO_2 est prédite avec une quantité de spin négative sur le noyau du lithium. Nous pouvons également comparer deux à deux, les densités de spin polarisé calculées pour un même matériau (LiNiO_2 ou LiMnO_2) dans deux hypothèses de symétrie. Il apparaît alors que la quantité de spin polarisé transférée sur le noyau du lithium dépend fortement de la symétrie de la maille utilisée : elle est plus faible pour la maille monoclinique dans laquelle les octaèdres NiO_6 et MnO_6 subissent une distorsion Jahn-Teller.

Effet de la distorsion Jahn-Teller sur le déplacement de contact de Fermi dans LiMnO_2 .

La phase LiMnO_2 lamellaire donne lieu, expérimentalement, à un déplacement isotrope positif et faible. Un tel déplacement pour une phase qui contient quatre électrons non appariés par ion manganèse, nous avait tout d'abord surpris. C. Grey et ses collaborateurs ont évoqué à ce propos, de possibles couplages antiferromagnétiques à courte portée qui modifieraient l'état de spin moyen des ions manganèse avec lesquels les ions lithium interagissent [41]. Cependant, nos calculs montrent clairement qu'un faible déplacement isotrope peut être prédit dans LiMnO_2 , si les octaèdres MnO_6 sont distordus, ceci sans avoir recours à des couplages antiferromagnétiques. Si on associe la densité de spin calculée pour LiFeO_2 au déplacement observé expérimentalement (+1000 ppm), on peut estimer les déplacements induits par les densités de spin calculées pour LiMnO_2 dans chaque hypothèse structurale. Ainsi, le déplacement prédit pour la maille rhomboédrique est de + 625 ppm et pour la maille monoclinique de + 118 ppm, valeur proche de la valeur expérimentale.

Pour expliquer ce phénomène, il faut remonter à l'origine de la distorsion Jahn-Teller. Nous avons représenté sur la figure A-II-15, l'effet de la distorsion Jahn-Teller sur les octaèdres MO_6 et sur les orbitales 3d du métal. La levée de dégénérescence des orbitales e_g^* antiliantes s'obtient ici par une elongation des octaèdres suivant une direction notée z. Comme nous l'avons vu précédemment, les distances M-O suivant z étant allongées, le recouvrement antiliant entre l'orbitale d_{z^2} et les orbitales 2p des ions oxygène est affaibli, ce

qui induit la stabilisation de l'orbitale d_{z^2} . L'électron célibataire occupant cette orbitale, prend alors un plus fort caractère 3d du métal que 2p de l'oxygène. La liaison M-O suivant z étant ainsi affaiblie, le transfert de l'électron célibataire sur l'orbitale 2s du lithium l'est également. Les liaisons M-O dans les autres directions sont, elles, renforcées, puisque les distances M-O sont plus courtes, mais aucun électron non apparié n'occupe ces niveaux. Ce phénomène explique parfaitement la diminution de la densité de spin transférée sur le lithium observée pour la phase LiNiO_2 distordue qui possède un seul électron non apparié, justement dans l'orbitale d_{z^2} . Pour le manganèse, les choses sont un peu plus compliquées, puisqu'il possède non seulement un électron non apparié dans l'orbitale d_{z^2} , responsable de la distorsion Jahn-Teller, mais aussi trois électrons non appariés dans les orbitales t_{2g} . Les ions oxygène ayant un caractère ϕ donneur, ces orbitales sont faiblement anti-liantes, et une distorsion Jahn-Teller qui conduit à quatre distances M-O courtes et deux longues a pour conséquence de stabiliser les orbitales d_{xz} et d_{yz} et de déstabiliser l'orbitale d_{xy} (cf figure A-II-15). Le recouvrement de type ϕ entre les orbitales t_{2g} du manganèse et 2p des ions oxygène est donc plus fort dans le plan (x,y) et plus faible dans les autres directions. Ceci peut affaiblir le contact direct s'effectuant entre le manganèse et le lithium via l'arête commune de leurs octaèdres.

Dans la réalité, les deux effets (la distorsion Jahn-Teller et les couplages AF à courte distance), contribuent probablement à la faiblesse du déplacement du signal du lithium dans LiMnO_2 .

Signe du déplacement prédit pour LiCrO_2

Les valeurs du déplacement isotrope estimées pour LiCrO_2 par les calculs *ab initio* d'une part et en additionnant, d'autre part, les contributions Cr^{3+} premier et second voisins ($6 \times (+40) - 6 \times (-70) = -180$ ppm [41]) sont toutes deux négatives, alors qu'un déplacement de +13 ppm a été mesuré expérimentalement. Nous avons vu que, dans LiCrO_2 , la distance Cr-O est plus longue que dans les phases substituées $\text{LiCr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$; on attend donc un déplacement isotrope plus faible pour chaque contribution Cr^{3+} et donc plus faible au total. Cependant, les calculs *ab initio* effectués en considérant la supermaille $\text{LiCr}_{1/8}\text{Co}_{7/8}\text{O}_2$ (cf. ci-dessous) et les paramètres de maille issus de l'optimisation de géométrie de LiCrO_2 montrent que le transfert de la densité d'électrons polarisés sur les ions lithium selon leur environnement (Cr^{3+} 1^{er} ou 2nd voisins) est peu sensible à de tels changements de paramètres. Des couplages AF locaux pourraient alors expliquer le signe et l'amplitude du déplacement chimique observé expérimentalement pour LiCrO_2 . Ainsi, dans les phases

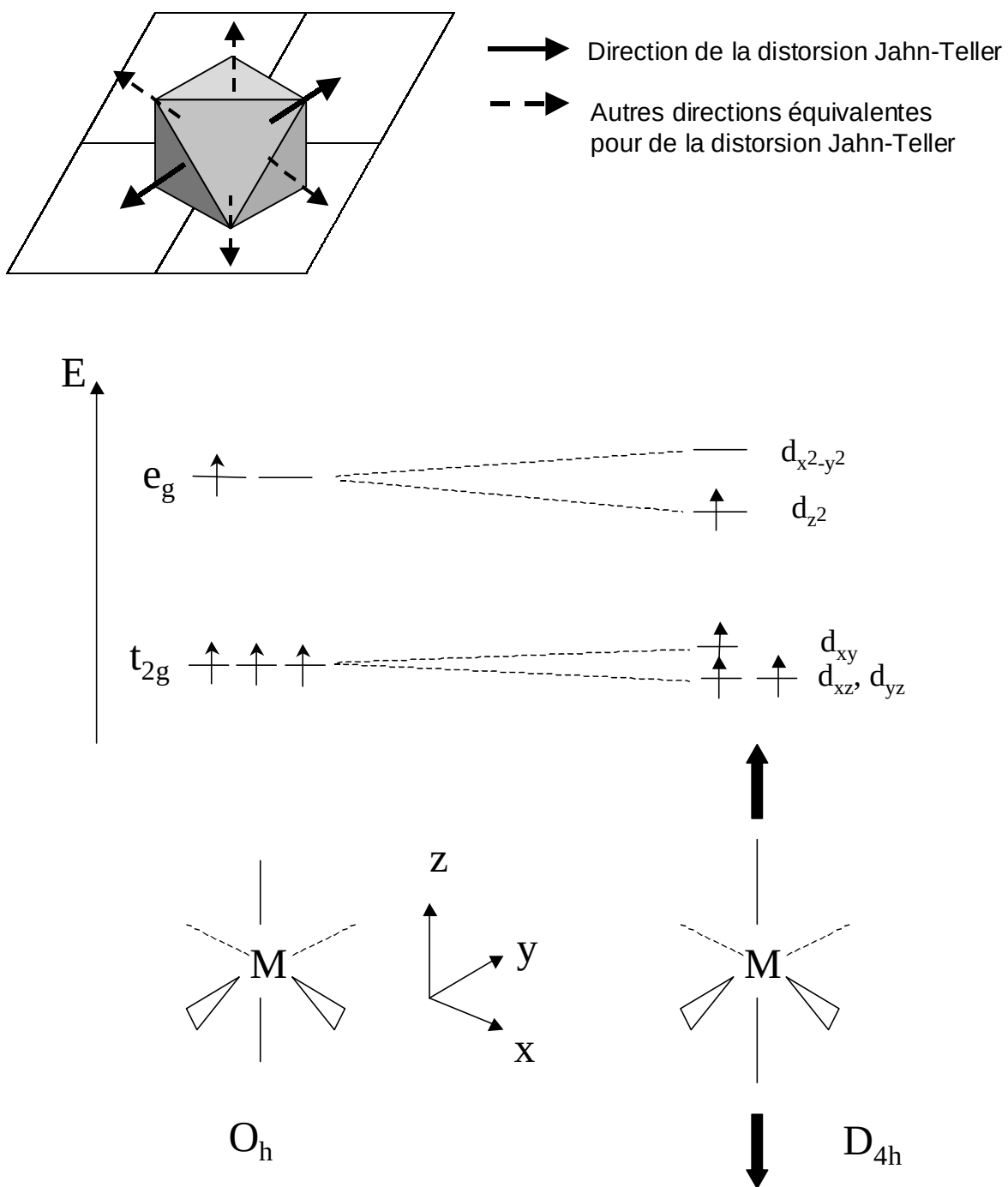


Figure A-II-15 : Effet de la distorsion Jahn-Teller sur les octaèdres MO_6 et schématisation de la levée de dégénérescence des orbitales 3d d'un élément de transition dans le cas d'une distorsion Jahn-Teller.

$\text{LiCr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, lorsque le taux d'ion Co^{3+} augmente dans la matrice, les couplages $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ s'affaiblissent et donc les amplitudes des signaux (Cr^{3+} 1^{er} ou 2nd voisins) augmentent.

II.5.2.3. Les phases $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cr}$)

Afin de pouvoir calculer la densité de spin électronique autour d'ions lithium situés dans des environnements différents, nous avons construit une supermaille, qui conduit à la formule $\text{LiM}_{1/8}\text{Co}_{7/8}\text{O}_2$. Bien sûr, l'utilisation d'une telle supermaille est loin de refléter la réalité, puisque ces phases sont en général non ordonnées et présentent parfois des ségrégations d'un des ions métalliques [7]. Malgré tout, cette supermaille va nous être très utile, puisque d'une part sa taille reste raisonnable (48 atomes/maille) et d'autre part, on y retrouve les différents types d'environnement du lithium, décrits en terme de M premier ou second voisins pour chaque lithium. Seules les phases pour lesquelles nous avons des données expérimentales ($\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ et $\text{LiCr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$) ont été considérées ici. Les calculs ont également été effectués pour $\text{M} = \text{Fe}$ et Mn , mais ces deux ions changent théoriquement d'état de spin dans une matrice riche en cobalt (le rayon du cobalt étant bien inférieur à ceux du fer et du manganèse, le champ de ligand autour des ces deux ions devient très fort).

D'après nos calculs, les ions Ni^{3+} sont bien dans un état bas-spin. De plus, les octaèdres NiO_6 ne subissent pas de distorsion Jahn-Teller car les distances Ni-O optimisées sont très proches ($4 \times 1.97 \text{ \AA}$ et $2 \times 1.98 \text{ \AA}$). La présence des ions cobalt en grand nombre dans ces phases empêche donc vraisemblablement la distorsion des octaèdres des ions Jahn-Teller alors que la symétrie du système l'autoriserait. Les distances Cr-O optimisées sont de $1.98 \text{ \AA}$.

II.5.2.3.1. Intégration de la densité de spin autour du lithium

La différence de spin (up moins down) a été intégrée dans une sphère de rayon (r) variable autour des différents ions lithium. Les résultats obtenus pour chacune des phases pour $r = 0.8 \text{ \AA}$ sont reportés sur la figure A-II-16.

∅ électrons célibataires dans l'orbitale t_{2g} , $\text{M} = \text{Cr}$

Dans le cas d'une interaction entre Li^+ et Cr^{3+} premier voisin (interaction à 90°), un transfert d'une densité de spin positive et de faible amplitude sur le noyau du lithium est prédit par les calculs (Fig. A-II-16), ce qui signifie que le déplacement isotrope associé à ces ions lithium en RMN sera faible et positif, d'après les équations (A-2) et (A-4).

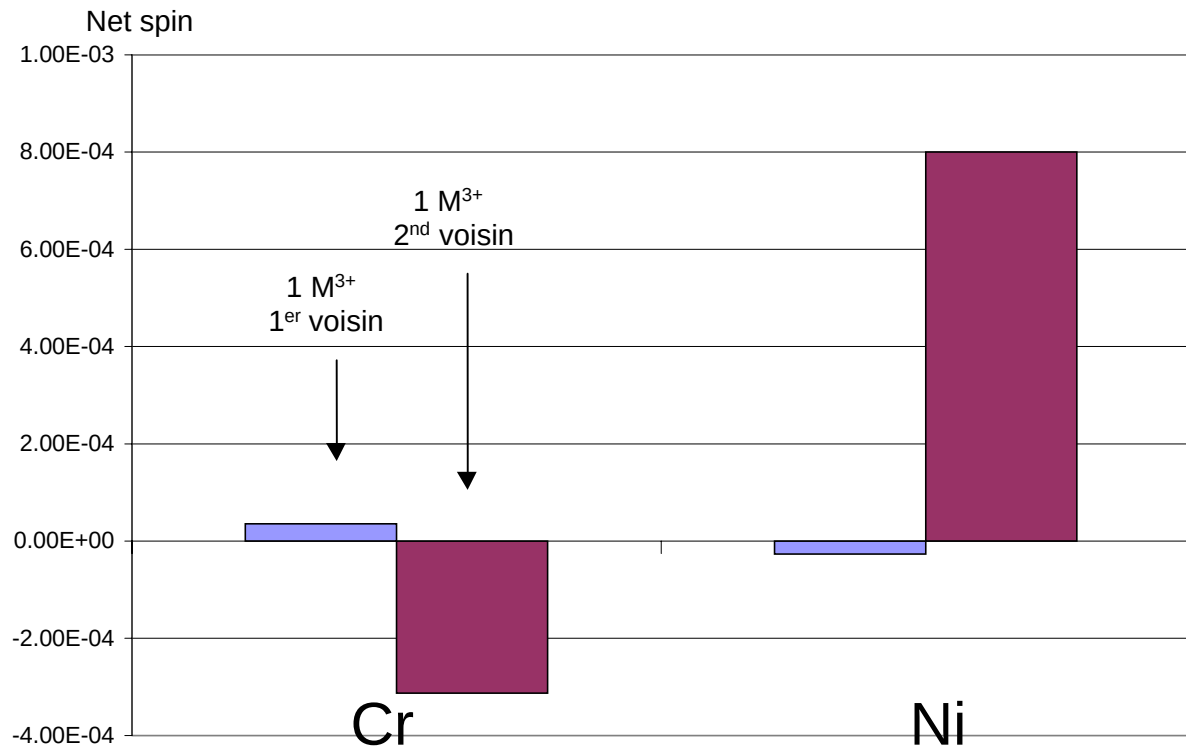


Figure A-II-16 : Densité de spin polarisé situé dans une sphère de rayon 0.8 Å autour de Li dans $\text{LiM}_{1/8}\text{Co}_{7/8}\text{O}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Ni}$).

Dans le cas d'une interaction entre les ions Li^+ et Cr^{3+} second voisin (interaction à 180°) un transfert d'une densité de spin négative et d'assez forte amplitude est prédit (Fig. A-II-16). Le signal de RMN correspondant à cette interaction sera donc assez fortement déplacé négativement.

≠ électrons célibataires dans l'orbitale e_g , $M = \text{Ni}$

Les ions Ni^{3+} dans $\text{LiNi}_{1/8}\text{Co}_{7/8}\text{O}_2$ adoptent la configuration électronique $t_{2g}^6 e_g^1$, si bien que ce composé nous permet de déterminer l'effet d'un électron célibataire présent sur l'orbitale e_g sur les ions lithium situés en 1^{er} ou 2nd voisin de M^{3+} .

Dans le cas d'une interaction entre les ions Li^+ et Ni^{3+} premier voisin, s'opérant à 90° , un transfert d'une densité de spin négative et de très faible amplitude est prédit (Fig. A-II-16). Le déplacement isotrope correspondant sera donc faible et négatif. Au contraire, un transfert positif et de très forte amplitude est prédit pour une interaction entre Li^+ et Ni^{3+} second voisin, s'opérant à 180° (Fig. A-II-16).

II.5.2.3.2. Discussion

En ce qui concerne la phase au chrome, les prédictions des mécanismes de Goodenough et Kanamori sont en accord avec les résultats des calculs *ab initio* et avec l'attribution proposée par C. P. Grey et ses collaborateurs. Les rapports d'amplitude des déplacements isotropes sont surestimés par les calculs *ab initio*, mais les tendances sont bonnes.

En revanche, pour la phase au nickel, les prédictions des mécanismes de Goodenough et Kanamori et des calculs *ab initio* sont en contradiction. Notre attribution des signaux était basée sur l'utilisation des règles de Goodenough-Kanamori et celle de C. Marichal et al. sur la comparaison de la largeur des signaux. Cependant, les calculs prédisent l'attribution inverse, à savoir que le transfert à 180° (Ni^{3+} second voisin) serait bien plus fort que le transfert à 90° , et conduirait à une densité de spin polarisé positivement sur le noyau. Ainsi, le signal observé à +110 ppm serait attribué aux ions lithium interagissant avec un ion Ni^{3+} second voisin, et le signal situé à -15 ppm serait attribué aux ions lithium interagissant avec un ion Ni^{3+} premier voisin. Nous ignorons encore l'origine de ce désaccord.

II.6. Conclusions sur la RMN du lithium des phases non désintercalées

L'observation des interactions hyperfines fait de la RMN du lithium un outil puissant pour la caractérisation des configurations électroniques des ions des métaux de transition dans les oxydes lamellaires de type LiMO_2 .

Nous avons étudié différentes phases LiMO_2 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) et la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ par RMN du lithium en rotation à l'angle magique. Nous avons également considéré les résultats obtenus par C. Grey et ses collaborateurs pour les phases $\text{LiCr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. La RMN nous permet de différencier les environnements des ions lithium : selon la nature de l'ion M^{3+} d'une part et selon sa position par rapport au lithium (1^{er} ou 2^{nd} voisin).

La phase LiCoO_2 présente comme attendu un signal unique situé à 0 ppm, caractéristique des composés diamagnétiques, ce qui confirme l'état bas-spin des ions Co^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^0$). La phase LiFeO_2 est celle qui présente le signal le plus large et le plus déplacé en accord également avec son état de spin : Fe^{3+} HS ($t_{2g}^3 e_g^2$). Cependant, l'interprétation des signaux est plus difficile pour les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ qui présentent des ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet (un second signal très mal défini est observé pour les ions lithium

avoisinant ces ions Ni^{2+}) et pour les phases LiCrO_2 et LiMnO_2 qui présentent des signaux peu déplacés.

La comparaison des déplacements observés pour les différentes phases LiMO_2 ne peut se restreindre à la comparaison du nombre d'électrons célibataires impliqués dans le transfert, puisque d'une part, celui-ci est différent si les électrons occupent des orbitales t_{2g} ou e_g , et d'autre part l'intensité des déplacements dépend aussi directement de la susceptibilité magnétique du matériau à la température d'enregistrement des spectres (cf. équations (A-2) et (A-4) du chapitre I). En effet, si les matériaux ne sont magnétiquement ordonnés qu'à basse température, des couplages antiferromagnétiques ou ferromagnétiques à courte distance sont encore attendus à température ambiante. Dans le cas de couplages antiferromagnétiques, comme c'est le cas pour LiCrO_2 [55] et LiMnO_2 [52, 71], ceci peut affaiblir la densité de spin présente sur le noyau du lithium, puisque la quantité de spin électroniques parallèles au champ de l'aimantation est, en moyenne dans le temps, plus faible. Ces couplages AF à courte distance sont une hypothèse possible pour expliquer la « faiblesse » des déplacements observés pour ces matériaux. Au contraire, LiFeO_2 étant ferromagnétique à basse température [53, 56], aucun couplage AF ne peut affaiblir la densité de spin sur les ions lithium.

Cependant, des calculs *ab initio* de la densité de spin polarisée transférée sur le lithium ont montré qu'un faible déplacement était prévu en considérant une distorsion monoclinique de la maille de LiMnO_2 (pour LiNiO_2 , l'effet est plus faible). L'effet Jahn-Teller, qui stabilise l'orbitale d_{z^2} occupée et déstabilise l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ vide, rend les transferts de densité de spin polarisée sur le noyau du lithium plus faibles sans que des couplages AF à courte distance ne soient pris en compte. Dans la réalité, les deux effets contribuent probablement à diminuer le déplacement du signal.

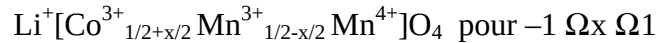
Pour LiCrO_2 , le faible déplacement observé ne peut être expliqué par des contributions de signe opposé des ions Cr^{3+} en position 1^{er} ou 2nd voisin du lithium, puisque celles-ci sont d'amplitude très différente et conduiraient à un déplacement négatif. Des couplages AF locaux, en accord avec le comportement magnétique de ce matériau [55], pourraient alors expliquer le signe et l'amplitude du déplacement chimique observé expérimentalement pour LiCrO_2 .

Par des calculs *ab initio* et en utilisant les règles de Goodenough-Kanamori, nous avons tenté de mieux comprendre les mécanismes de transfert de la densité d'électrons célibataires sur le noyau du lithium selon le type d'interaction M^{3+} premier ou second voisin. Pour les phases $\text{LiCr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, les deux méthodes prévoient les mêmes signes de déplacements

chimiques selon le type d'interaction (90° et 180°). En revanche, pour le nickel, les prédictions des deux méthodes sont en contradiction et nous ignorons encore l'origine de ce désaccord.

Des mesures effectuées sur d'autres matériaux de type $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ seraient intéressantes pour mieux comprendre les mécanismes d'interaction de contact de Fermi. Cependant, ces matériaux sont difficiles à préparer pour $M = \text{Fe}$ et Mn .

L'étude des oxydes de manganèse dans lesquels les ions lithium ont des environnements différents en terme de 1^{er} et 2nd voisins Mn^{3+} sera très utile pour comprendre les différents transferts alors impliqués. Malheureusement, nous n'avons pas pu préparer les phases $\text{LiMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ de structure O3 par voie solide, alors que Stoyanova et al. ont rapporté de tels synthèses dans la littérature [72]. Le mélange de LiCO_3 , Mn_2O_3 et Co_3O_4 conduit dans notre cas à un mélange de deux phases : LiCoO_2 , donnant un signal à 0 ppm et à une phase présente en impureté donnant lieu à un signal déplacé négativement, situé aux environs de - 30 ppm. Cette phase semble être une phase spinelle de type $\text{Li}_2\text{Co}_{1+x}\text{Mn}_{3-x}\text{O}_8$. Celles-ci ont été étudiées pour des applications comme électrode positive à très haut potentiel (5 Volts) pour batteries lithium-ion, il semblerait que l'état de spin des ions cobalt et manganèse soit le suivant [73]:



Il serait alors intéressant d'effectuer une étude par RMN du lithium de ces phases, qui doivent présenter plusieurs signaux suivant l'environnement du lithium. Toutefois, dans le cas des spinelles, les ions lithium occupent des sites tétraédriques et les interactions s'effectuent à 120° , le rôle des orbitales p des ions oxygène dans le transfert n'est donc pas trivial. Il serait également intéressant d'étudier des phases $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ de structure O3 et O2, puisque celles-ci peuvent être préparées par échange ionique à partir des phases au sodium correspondantes de structure P3 ou P2.

L'étude des oxydes de fer de type $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ est également prévue. Ces matériaux ne peuvent être préparés par voie solide classique, mais peuvent être également obtenus par échange ionique à partir des phases au sodium correspondantes.

La RMN étant sensible à la présence d'électrons paramagnétiques dans l'environnement du lithium, on peut imaginer suivre les processus rédox impliqués dans la désintercalation du lithium. Nous avons entrepris cette étude dans le chapitre A-III qui suit.

Chapitre III

Etude des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$

Sommaire

III.1. Etudes antérieures	p. 79
III.2. Tests électrochimiques	p. 81
III.3. Caractérisation par diffraction des RX	p. 83
III.4. Caractérisation par RMN MAS de ^7Li	p. 87
III.5. Propriétés électriques	p. 103
III.6. Conclusions sur la RMN des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$	p. 109

Très peu d'études effectuées par RMN du lithium concernent les phases désintercalées électrochimiquement. La première étude rapportée dans la littérature concerne justement les phases $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, mais elle a été effectuée par RMN de ^7Li sans rotation à l'angle magique ; I. Saadouné au cours de sa thèse au laboratoire a ainsi étudié les processus liés à la désintercalation du lithium à partir de $\text{LiNi}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$ [22, 23, 74]. Nous résumons ses résultats dans la partie intitulée « travaux antérieurs ». Les études menées par RMN statique offrant une faible résolution dans ces systèmes, nous avons préféré utiliser la RMN en rotation à l'angle magique (MAS) pour notre étude.

Les mobilités électroniques et ioniques pouvant exister dans les phases désintercalées, nous avons cherché à montrer quelle pouvait être leur influence sur les spectres de RMN. Dans LiMn_2O_4 , Lee et al. ont mis en évidence une mobilité électronique entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} , le lithium interagissant alors avec un ion manganèse de degré d'oxydation moyen «3,5 +» (un seul signal est enregistré) [12]. Dans Li_xCoO_2 , Ménétrier et al. ont également observé un tel phénomène de sauts électroniques entre ions Co^{3+} et Co^{4+} pour les phases faiblement désintercalées Li_xCoO_2 ($0.94 \leq x \leq 1$) [20]. Pour ces phases, les électrons célibataires des ions Co^{4+} ($t_{2g}^5 e_g^0$) sont localisés et interagissent avec les ions Li^+ à travers

l'arête commune des octaèdres CoO_6 et LiO_6 . Ainsi, le contact de Fermi s'effectue directement et conduit à la perte d'observabilité des ions lithium concernés. Cependant, la perte d'intensité des signaux résultante correspondrait à un nombre d'ions Co^{4+} bien supérieur au taux réel présent dans le matériau. Un phénomène de saut électronique $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ rapide à l'échelle de temps de la RMN permet donc à plusieurs lithium d'interagir avec les électrons célibataires. Pour de plus forts taux de désintercalation ($x \geq 0.74$), le système devient métallique ; les électrons sont alors délocalisés et interagissent avec tous les ions lithium du matériau, donnant lieu à un signal unique très déplacé ($- + 80$ ppm) de type déplacement de Knight (caractéristique des phases métalliques).

Nous nous sommes intéressés à l'influence, sur les spectres de RMN, des mobilités électroniques et ioniques induites lors de la désintercalation du lithium. Pour cette étude, nous avons choisi un système qui ne présentait pas de transition non-métal $\Downarrow$ métal : le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$, dans lequel les ions Ni^{3+} conduisent à une structure fine bien résolue pour le composé non désintercalé comme nous l'avons vu au chapitre précédent. Nous avons effectué une étude détaillée de ce système par diffraction des rayons X, RMN MAS de ^7Li et par des mesures de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique. Cette étude a également conduit à une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydo-réduction liés à la désintercalation du lithium.

III.1. Etudes antérieures

Au laboratoire, I. Saadoune a étudié le comportement électrochimique de différentes phases $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ puis a utilisé la RMN de ^7Li statique pour étudier les processus liés à la désintercalation du lithium à partir de $\text{LiNi}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$ [22].

Les premières courbes de charge de plusieurs phases $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ sont représentées sur la figure A-III-1. On peut remarquer que le potentiel de la batterie augmente lorsque le taux de cobalt augmente. Toutes ces phases présentent un saut de potentiel situé autour de la concentration en lithium égale au taux de cobalt. Pour les phases riches en cobalt ($y = 0.9$ et $y = 0.8$), ce saut de potentiel est bien plus marqué que pour les phases moins riches ($y = 0.6$ et $y = 0.5$), pour lesquelles il est presque imperceptible. Pour des taux de lithium élevés, les courbes obtenues pour les phases riches en cobalt sont similaires à celle obtenues pour une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{NiO}_2$, alors que pour des taux en lithium plus faibles, la courbe est similaire à celle obtenue pour une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$. Ces observations ont suggéré que dans toutes ces phases, les ions Ni^{3+} étaient les premiers oxydés lors de la désintercalation du lithium,

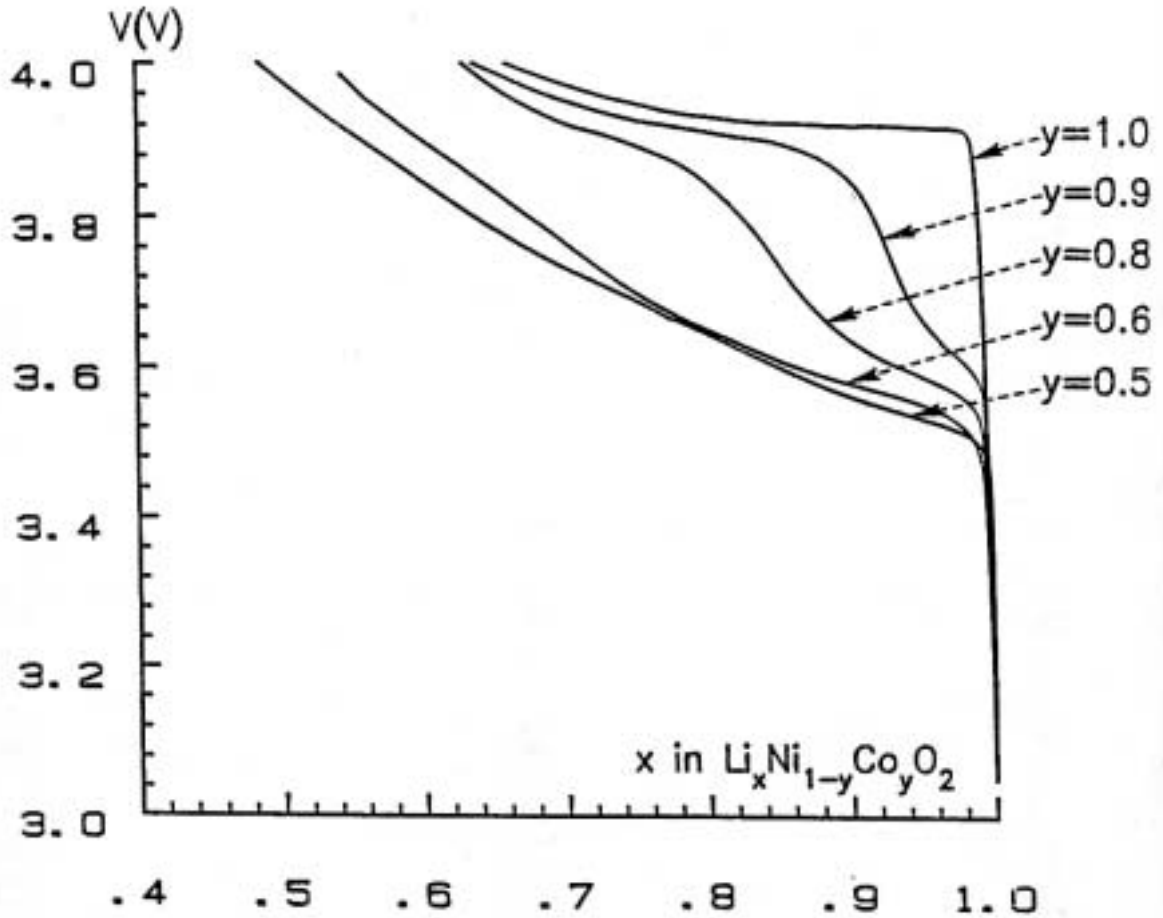


Figure A-III-1 : Courbes de premières charges de plusieurs phases $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ [74].

alors que l'oxydation des ions cobalt n'intervenait que dans un second temps [22]. Ces résultats confirment l'étude des propriétés électroniques des phases désintercalées [30].

Des expériences de RMN statique et une étude des propriétés magnétiques ont alors été effectuées sur les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$. Comme nous l'avons montré au paragraphe A.II.4.2.1.1., le spectre statique des phases $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ peut être séparé en deux composantes [7, 22] : le premier signal (composante I), est attribué aux ions lithium interagissant avec un ion Ni^{3+} premier voisin et le second (composante II), centrée sur 0 ppm, est attribuée aux ions lithium entourés uniquement d'ions Co^{3+} comme dans LiCoO_2 . Lorsque le taux de lithium diminue, l'épaule due à la composante I disparaît progressivement indiquant que les ions Ni^{3+} sont oxydés en Ni^{4+} diamagnétiques. Pour $x = 0.70$, dans les deux phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$, un faible déplacement de la raie statique est observé. Ce déplacement a été expliqué par l'oxydation des ions Co^{3+} en Co^{4+} qui rend alors les phases métalliques, donnant lieu à un déplacement de Knight. Ces expériences ont montré

que le potentiel d'oxydation du Ni^{3+} serait inférieur à celui du Co^{3+} et que, dans le cas d'une compétition entre les deux couples d'oxydes $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ et $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ pendant la charge, il y aurait d'abord oxydation du nickel et ensuite du cobalt [22].

L'utilisation de la RMN en rotation à l'angle magique nous permet d'avoir une meilleure résolution pour l'étude de la désintercalation du lithium à partir $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$. A partir de ces résultats, nous discuterons plus en détail les oxydations des ions Ni^{3+} et Co^{3+} , et discuterons le caractère métallique possible des phases très désintercalées.

III.2. Tests électrochimiques

III.2.1. Les batteries au laboratoire

L'électrochimie, à l'échelle du laboratoire, peut être utilisée pour mettre en évidence des transitions de phases, pour la préparation de phases métastables ou pour réaliser des tests électrochimiques.

Les batteries sont constituées d'un matériau d'électrode positive, d'un électrolyte et de lithium métallique comme électrode négative. Le choix de l'électrolyte liquide est fonction de la fenêtre de potentiel utilisée. Jusqu'à 4.15 V, un sel de perchlorate de lithium (LiClO_4) (1 M) dissous dans du carbonate de propylène (PC) convient. Pour des potentiels supérieurs à 4.15 V, on utilise LiPF_6 (1 M) dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC) et de carbonate de diméthyle (DMC) dans le rapport volumique 1:1:3 (Merck, ZV1011 Selectipur) qui résiste mieux à l'oxydation. Comme le lithium métal constitue l'électrode de référence de la batterie, l'évolution du potentiel de la batterie correspond à celle de l'électrode positive, ce qui permet d'étudier directement le comportement électrochimique du matériau d'électrode positive en cyclage.

On isole les électrodes positive et négative par des séparateurs en fibres de verre (électrolyte LiClO_4/PC) ou des séparateurs de polyéthylène microporeux (Celgar) et feutres de polypropylène (Viledon) (électrolyte $\text{LiPF}_6/\text{PC}/\text{EC}/\text{DMC}$).

La cellule électrochimique est constituée d'un tube de téflon fileté pour recevoir deux collecteurs de courant en acier inoxydable. La préparation des batteries se fait en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Les tests électrochimiques sont réalisés en mode galvanostatique (intensité du courant imposée) à l'aide d'un système informatisé conçu au laboratoire [75].

Le régime de cyclage (C/n) est défini comme étant la capacité théorique obtenue lors de la charge en n heures. Dans notre cas, un cyclage à C/10 signifie que 10 h sont nécessaires pour désintercaler une mole d'ions lithium du matériau.

La récupération des matériaux d'électrode positive pour les caractérisations ex-situ s'effectue en boîte à gants. Les matériaux sont lavés au DMC afin d'éliminer toute trace du sel de l'électrolyte, puis séchés sous vide.

III.2.2. Courbe de charge-décharge d'une batterie $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$

Pour l'étude du cyclage de $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$, le matériau est mélangé avec 10 % en poids de graphite et suie et 4 % de PFTE. Sur la Figure A-III-2, nous avons représenté la courbe d'évolution du potentiel d'une batterie $\text{Li} / \text{LiPF}_6$ dans $\text{EC-PC-DMC} / \text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ en fonction de la teneur en lithium (x) dans le matériau d'électrode positive.

Les cycles de charge-décharge ont été réalisés à régime lent (C/100). Le matériau possède un très bon comportement réversible en cyclage. Dans le domaine de potentiel considéré, cette batterie présente une capacité exceptionnelle de 171 mAh/g pour la première décharge entre 4,4 V et 3,0 V.

La courbe présente un saut de potentiel peu marqué situé autour de $x = 0.70$, indiquant un changement dans le processus d'oxydation lié à la désintercalation du lithium. Aucun plateau de potentiel n'est observé, alors que les systèmes Li_xCoO_2 [76] et Li_xNiO_2 [77] en présentent. Cette étude électrochimique suggère donc que la désintercalation du lithium dans $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ s'effectue selon un processus monophasé.

III.2.3. Préparation des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$

Les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ sont préparées par désintercalation électrochimique à partir de la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$, associée au lithium métallique pour former une batterie. La charge galvanostatique est arrêtée après différentes durées afin d'obtenir le taux de lithium désiré. Pour les besoins des mesures de RMN et de conductivité électrique, nous avons utilisé le matériau $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ sans additif. Celui-ci a alors été pastillé (pastille de 8 mm de diamètre sous 4 tonnes) et fritté (12 h à 900 °C sous oxygène). Les batteries sont alors chargées à bas régime (C/600).

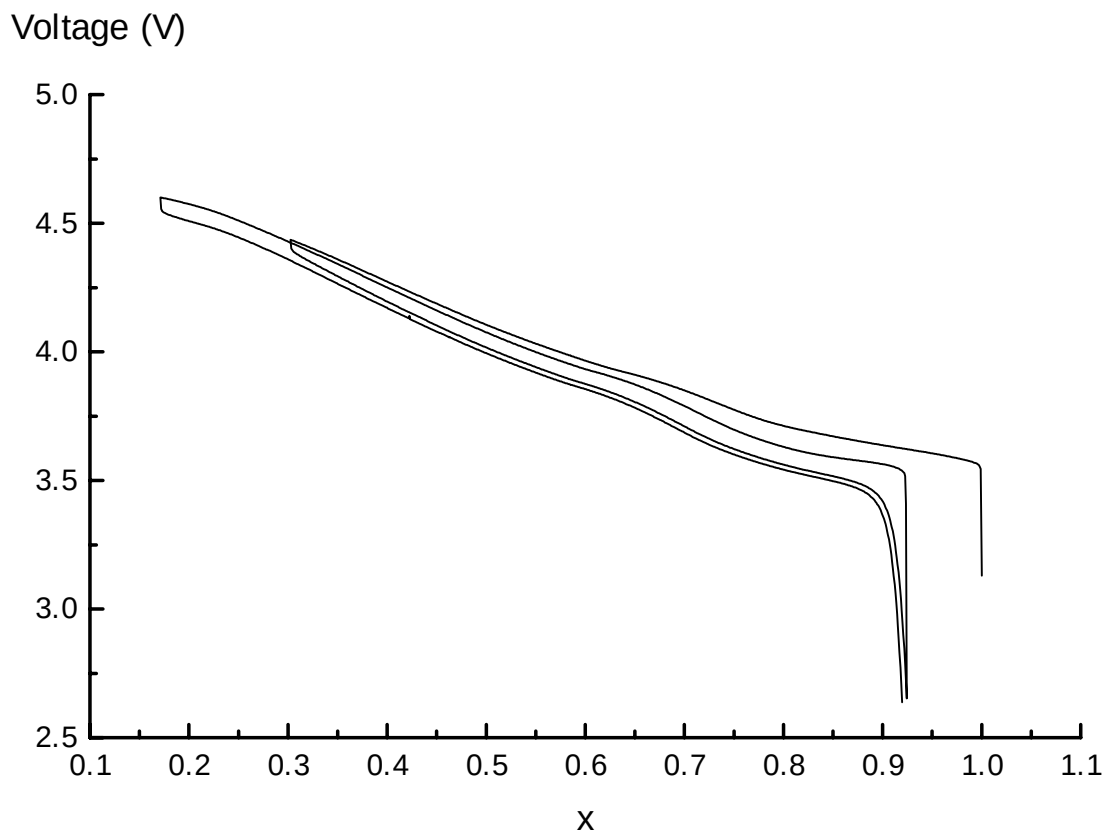


Figure A-III-2 : Courbe de charge-décharge d'une batterie $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ (le régime de cyclage est de $C/100$).

III.3. Caractérisation par diffraction des RX

Les diagrammes de DRX des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ avec $1 > x \geq 0.80$, $x = 0.70$ et $x = 0.50$ ont été enregistrés sur un appareil INEL CPS 120 muni d'un monochromateur avant et utilisant la raie $\text{K}\zeta_1$ du cobalt. Les diagrammes présentés ici sont donnés, pour plus de commodité, par rapport à la raie $\text{K}\zeta_1$ du cuivre. Les matériaux sont introduits, sous argon, dans des capillaires en quartz de 0.5 mm de diamètre.

Les diagrammes de diffraction X des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ avec $x = 1, 0.71, 0.72, 0.60, 0.64, 0.68$ et 0.40 ont été enregistrés sur un appareil Siemens D5000 équipé d'un monochromateur arrière, la radiation utilisée étant la $\text{K}\zeta$ ($\text{K}\zeta_1$ et $\text{K}\zeta_2$) du cuivre. L'acquisition des données est réalisée entre 10 et 80° par pas de 0.02° avec un temps d'accumulation de 10 s par pas. Les diagrammes de diffraction ont été effectués sur les échantillons récupérés à l'issue des expériences de RMN, qui nécessitent l'utilisation de la silice comme « diluant ». Celle-ci est alors responsable de la bosse observée sur les

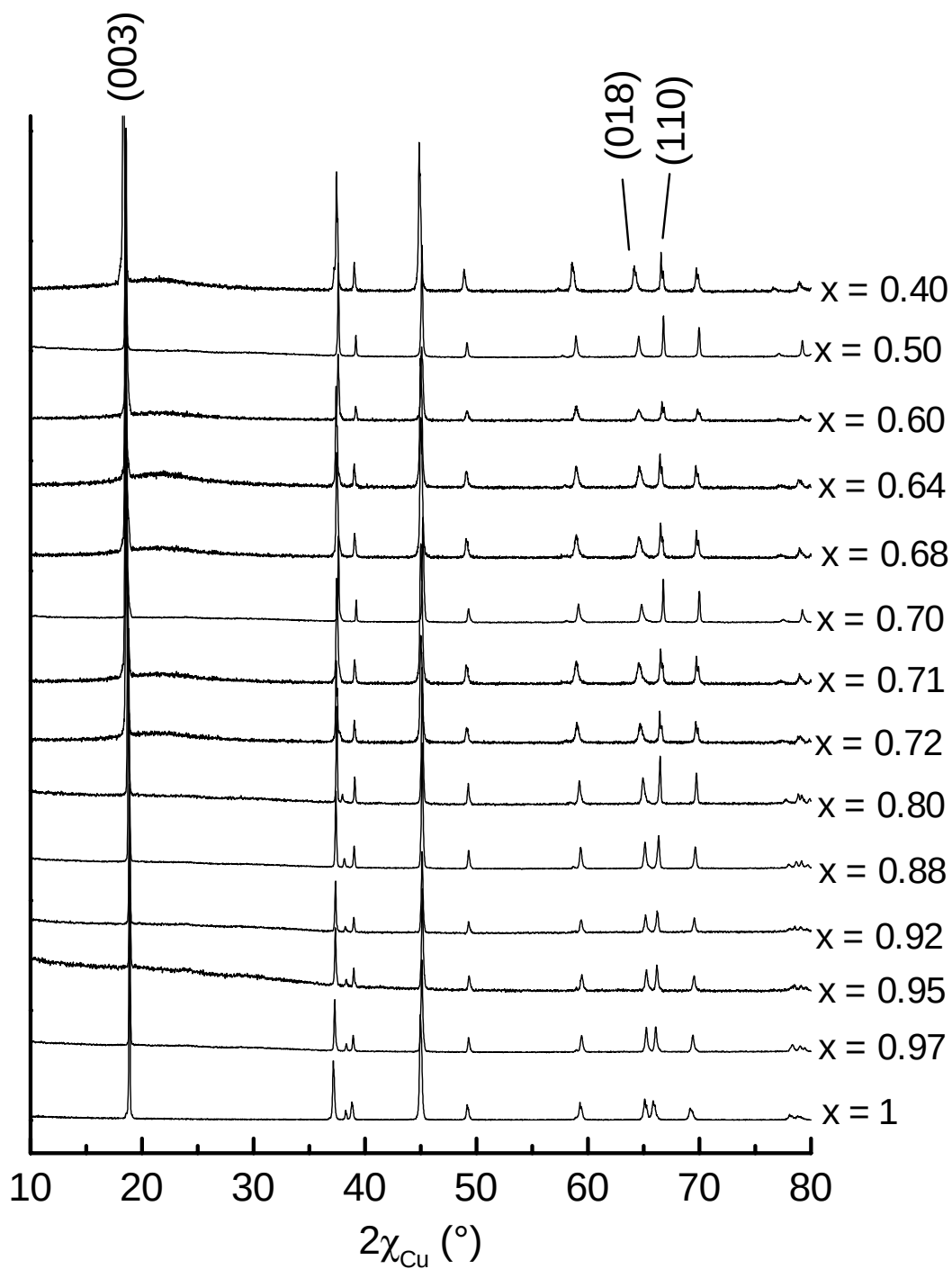


Figure A-III-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ ($0.4 \leq x \leq 1$) et indexation de certaines raies dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$.

diagrammes aux environs de $2\chi - 23^\circ$ (figure A-III-3).

Tous les diffractogrammes obtenus pour les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ ($0.4 \leq x \leq 1$) sont représentés sur la figure A-III-3. Tous ces matériaux cristallisent dans le système rhomboédrique ($R\bar{3}m$) et présentent donc le même empilement que la phase non désintercalée. La désintercalation du lithium se fait donc sans changement de groupe spatial ni transition de phase comme l'avait indiqué l'absence de plateau de potentiel dans la courbe de cyclage électrochimique (figure A-III-2).

L'évolution des paramètres de maille hexagonaux en fonction de la concentration en lithium est représentée sur la figure A-III-4. L'affinement des paramètres de maille couplé à l'affinement du profil des raies de diffraction a été effectué à l'aide du programme Fullprof [45]. L'écartement des raies de diffraction (018) et (110) et le déplacement de la raie (003) (Figure A-III-4) démontrent que les paramètres de maille changent lors de la désintercalation électrochimique du lithium : la distance interfeuille ($c_{\text{hex.}}/3$) augmente et la distance intrafeuille M-M ($a_{\text{hex.}}$) diminue.

La variation des paramètres de mailles de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ est en accord avec celles observées dans la plupart des oxydes lamellaires.

Les diverses contributions à la modification du **paramètre** $c_{\text{hex.}}$ sont :

- un effet stérique lié au nombre d'ions alcalins insérés,
- des effets électrostatiques : attraction entre les feuillets $(\text{MO}_2)^{2-}$ et les couches d'ion alcalins et répulsion entre les feuillets $(\text{MO}_2)^{2-}$.

Dans les oxydes, la liaison iono-covalente M-O donne aux feuillets $(\text{MO}_2)^{2-}$ une charge négative assez forte. Dans ce cas, la répulsion électrostatique qui tend à augmenter c_{hex} lors de la désintercalation de l'ion alcalin est plus forte que le facteur stérique lié à la taille des ces ions. Au contraire, dans les sulfures, la liaison M-S est fortement covalente : les feuillets (MS_2) portent alors une charge faible, ce qui rend la répulsion interfeuille négligeable devant le facteur stérique lors de la désinsertion des éléments alcalins : pour la plupart des chalcogénures lamellaires, on observe une diminution de la distance interfeuille quand le taux d'ions alcalins diminue.

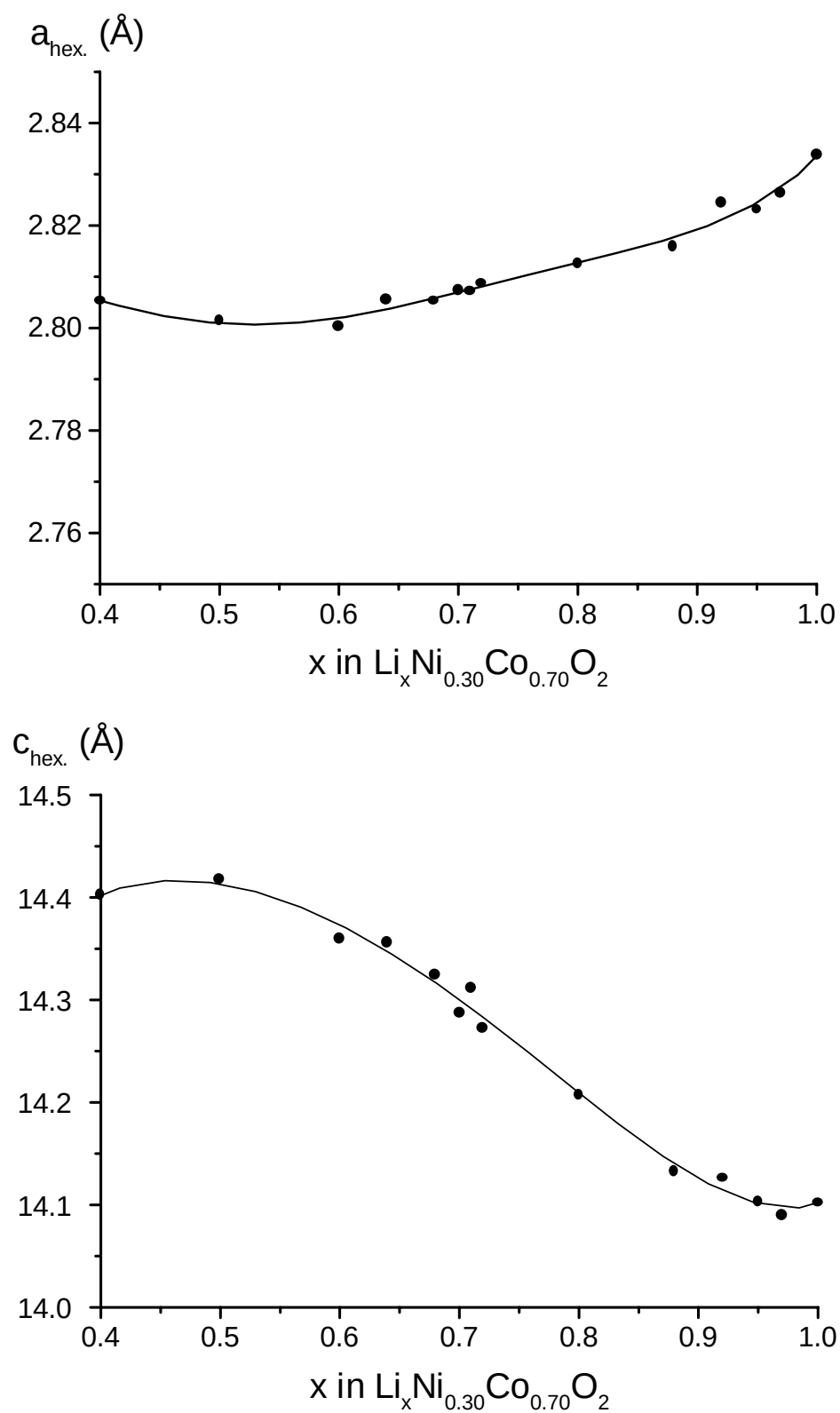


Figure A-III-4 : Evolution des paramètres structuraux a_{hex} et c_{hex} en fonction de la concentration en lithium dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ ($0.4 \leq x \leq 1$)

La diminution du **paramètre** a_{hex} lors de la désinsertion des ions lithium s'explique par l'oxydation de l'ion trivalent accompagnant le départ des ions Li^+ . L'apparition d'ions tétravalents plus petits provoque une diminution de la distance M-M intrafeuillet directement liée à a_{hex} .

Malgré les variations de a_{hex} et c_{hex} , le volume de la maille varie peu dans le domaine de composition étudié (environ 3%). Ce résultat est très important pour les applications, car la bonne cyclabilité à long terme de la batterie dépend des variations de volume du matériau qui induisent des contraintes au sein de l'électrode et peuvent donc conduire à une perte de la capacité.

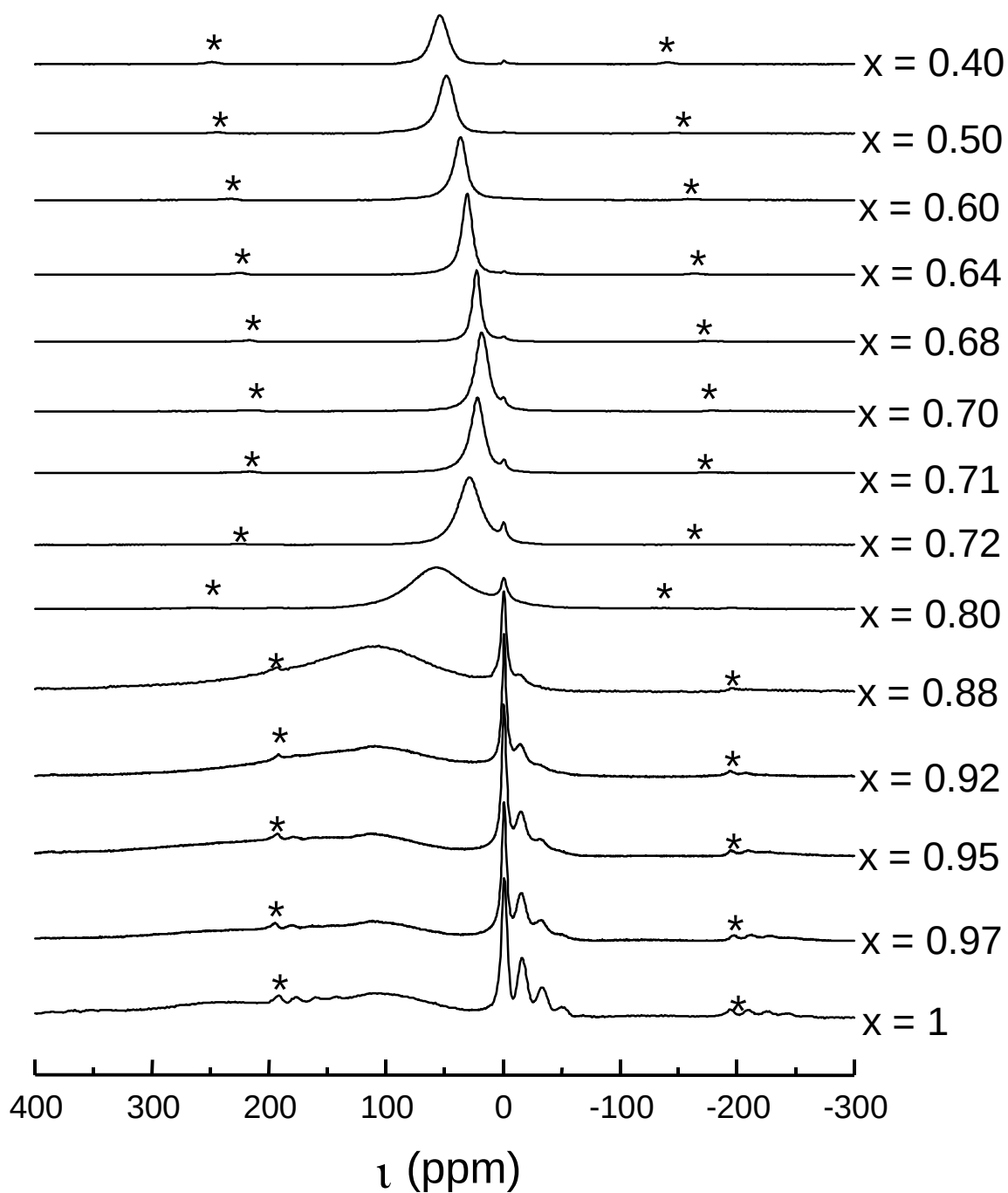
III.4. Caractérisation par RMN MAS de ^7Li

III.4.1. Evolution générale

Les spectres de RMN de ^7Li des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ ($0.40 \leq x \leq 0.70$) enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL200 (conditions présentées au paragraphe A-II.4.1) sont représentés sur la figure A-III-5. Une fréquence de rotation à l'angle magique de 15 kHz et une séquence d'impulsion simple ont été utilisées. Nous justifierons par la suite le choix de la séquence utilisée, qui, habituellement n'est pas adaptée à l'enregistrement de signaux larges.

Le spectre de la phase non désintercalée $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ a déjà été présenté au paragraphe A-II.4.2.1. Nous avons alors vu que l'attribution des différents signaux des ions Li^+ interagissant avec des ions Ni^{3+} paramagnétiques premiers ou seconds voisins était discutable. Cependant, nous conserverons dans ce chapitre l'attribution effectuée par C. Marichal, à savoir que les signaux situés vers +110 ppm sont attribués aux ions Li^+ interagissant avec les ions Ni^{3+} premier voisin et les signaux situés à -15, -30, -45 ppm sont attribués aux ions Li^+ interagissant avec les ions Ni^{3+} second voisin. Nous verrons par la suite qu'une attribution inverse ne modifie nullement la discussion et les conclusions.

Lorsque x diminue, les signaux attribués aux ions lithium interagissant avec des ions Ni^{3+} premiers et seconds voisins disparaissent progressivement, alors qu'apparaît un nouveau signal. Ce nouveau signal est nettement observé à partir de $x = 0.80$ (à +57 ppm). Son déplacement isotrope diminue lorsque x diminue jusqu'à $x = 0.70$, puis augmente de nouveau lorsque x diminue pour $0.70 < x \leq 0.40$.



*Figure A-III-5 : Spectres de RMN de ^7Li des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ ($0.40 \leq x \leq 0.70$) enregistrés à une fréquence de rotation à l'angle magique de 15 kHz à l'aide d'impulsions simples. L'échelle d'intensité utilisée est arbitraire et * indique la position des bandes de rotation.*

Dans un souci de clarté, la discussion concernant cette évolution est divisée en deux parties, selon le taux de lithium désintercalé.

III.4.2. Faibles taux de désintercalation

L'évolution des spectres de RMN MAS de ^7Li (figure A-III-5) confirme que la désintercalation des ions lithium induit, dans un premier temps, l'oxydation des ions nickel, puisque les signaux attribués aux ions Li^+ interagissant avec Ni^{3+} , 1^{er} ou 2nd voisin, disparaissent lorsque x diminue. En effet, lors de leur oxydation, ces ions passent d'un état trivalent paramagnétique ($t_{2g}^6 e_g^1$) à un état tétravalent diamagnétique ($t_{2g}^6 e_g^0$) qui ne conduit pas à des déplacements de type « contact de Fermi ». Cependant, pour $x = 0.80$, les signaux « Ni^{3+} 1^{er} et 2nd voisin » ne sont plus visibles alors que 0.10 Ni^{3+} sont toujours présents dans la structure, et nous savons d'après l'étude de C. Marichal et al., que 10 % d'ions Ni^{3+} dans la phase $\text{LiNi}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$ conduisent à l'observation de la structure fine « Ni^{3+} 1^{er} et 2nd voisins » [9]. La disparition de la structure fine dans notre cas, n'est donc pas seulement liée à l'oxydation des ions Ni^{3+} en ions Ni^{4+} ; un autre phénomène doit avoir lieu, et celui-ci conduit à l'apparition d'un nouveau signal large situé à +57 ppm pour $x = 0.80$. Nous nous sommes intéressés à comprendre l'origine de ce nouveau signal.

III.4.2.1. Comparaison des spectres obtenus avec différentes séquences d'impulsions

L'analyse des spectres enregistrés à l'aide d'une séquence d'écho de Hahn et d'impulsions simples fournit des informations sur l'origine de ce nouveau signal. Les spectres des phases $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.80}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ enregistrés à l'aide de ces deux séquences sont représentés sur la figure A-III-6. Sur la figure A-III-6 (a), les signaux larges situés vers 100-400 ppm, attribués au paragraphe A-II.4.2.1. aux ions lithium interagissant avec plus d'un Ni^{3+} premier voisin, sont mieux visualisés avec la séquence d'écho de Hahn. En effet, les séquences d'impulsion simple ne sont généralement pas adaptées à l'observation des signaux larges, puisqu'une partie de ceux-ci est perdue dans le temps mort dont l'existence est inévitable pour un tel mode d'acquisition du signal. Ceci provient de la double fonction de la bobine, qui génère l'impulsion du champ oscillant (cf. annexe) et joue également le rôle de récepteur. De ce fait, les premiers points de la FID contiennent non seulement les signaux de l'échantillon, mais aussi le signal de fin d'impulsion. Nous sommes alors contraints de

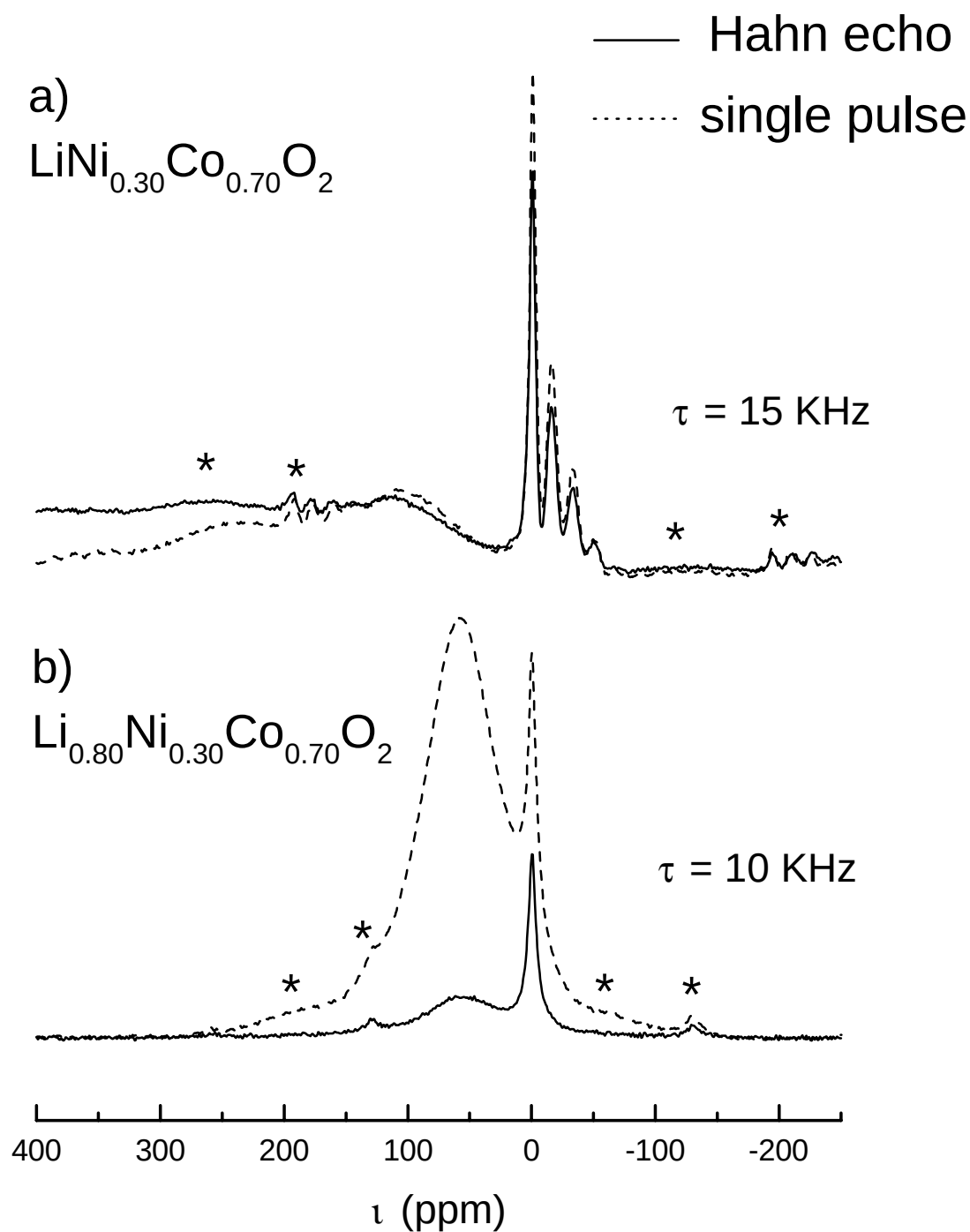


Figure A-III-6 : Spectres de RMN de ^7Li des phases $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.80}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ enregistrés à l'aide d'impulsions simples et de séquences d'écho de Hahn. Les spectres sont tracés en intensité absolue, ce qui tient compte de la masse de l'échantillon et du nombre d'acquisitions utilisées (indique les bandes de rotation).*

retrancher quelques points de la FID avant d'effectuer la transformée de Fourier. La figure A-III-7 résume ces propos. On peut très bien voir qu'un signal large, donc de temps de relaxation T_2 court sera sous-estimé par rapport à un signal plus fin de temps de relaxation plus long. Ainsi, les séquences d'impulsions simples ne sont généralement pas adaptées à l'observation des signaux larges. De ce fait, les séquences d'écho sont préférables. La technique de l'écho de Hahn est expliquée en détail en annexe. Ici, il suffit de retenir que cette séquence implique deux impulsions successives : une à 90° et l'autre à 180° pour refocaliser les signaux (phénomène d'écho) loin de la fin de la deuxième impulsion comme le montre la figure A-III-7. La FID étant enregistrée à partir du sommet de l'écho, le temps mort qui suit inévitablement les impulsions n'est pas gênant.

Pour les phases désintercalées, et notamment pour la phase $\text{Li}_{0.80}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ qui présente le nouveau signal large, on pourrait s'attendre à mieux visualiser ce signal avec une séquence d'écho de Hahn qu'avec une impulsion simple. En fait, la séquence d'impulsion simple conduit à une meilleure observation, même si l'on sait qu'une partie de ce signal a été perdue dans le temps mort (Fig. A-III-6 (b)). La présence de mobilité dans le matériau est à l'origine de ces constatations. En effet, la mobilité induit un changement dans le système de spins nucléaires entre les deux impulsions de l'écho, qui empêche l'impulsion à 180° de refocaliser l'aimantation des noyaux concernés [78].

La comparaison des spectres de RMN enregistrés avec les deux différentes séquences d'impulsions met donc en évidence la présence de mobilité dans les phases désintercalées. Cette mobilité conduit alors à un phénomène d'échange en RMN, qui induit l'émergence d'un nouveau signal. Nous avons présenté ici les spectres obtenus avec les séquences d'écho de Hahn et d'impulsion simple pour la phase $\text{Li}_{0.80}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$, mais le même comportement a été observé pour les autres phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ ($x < 0.80$).

III.4.2.2. Mesures d'inversion-récupération

De façon à mieux cerner l'origine du phénomène d'échange en RMN, nous avons effectué des mesures de T_1 (temps de relaxation longitudinal) à travers des expériences d'inversion-récupération.

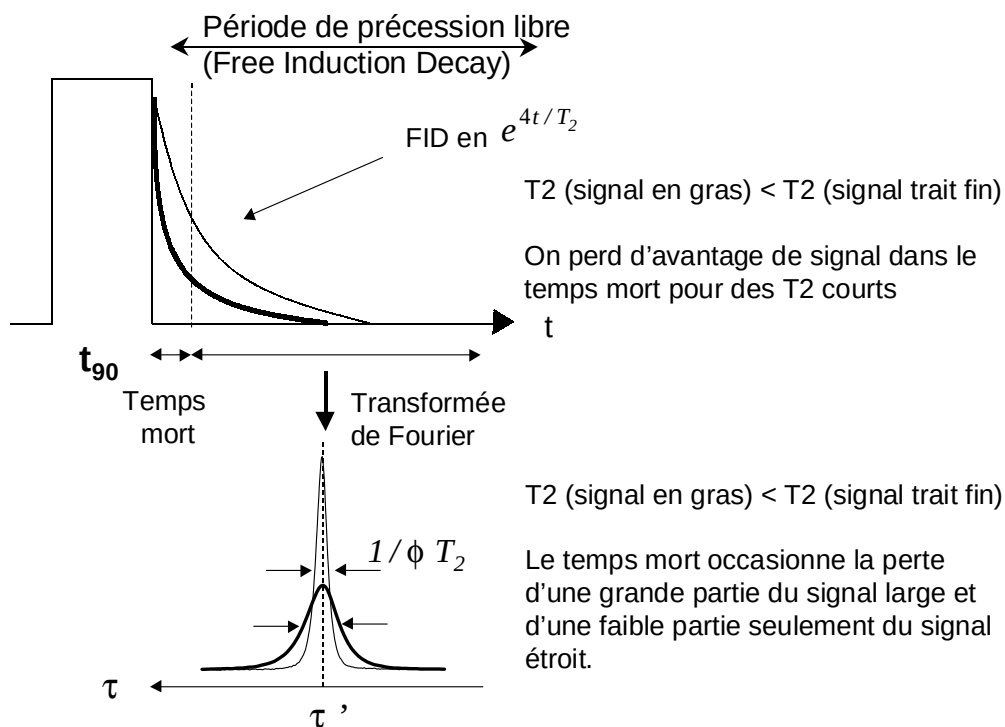
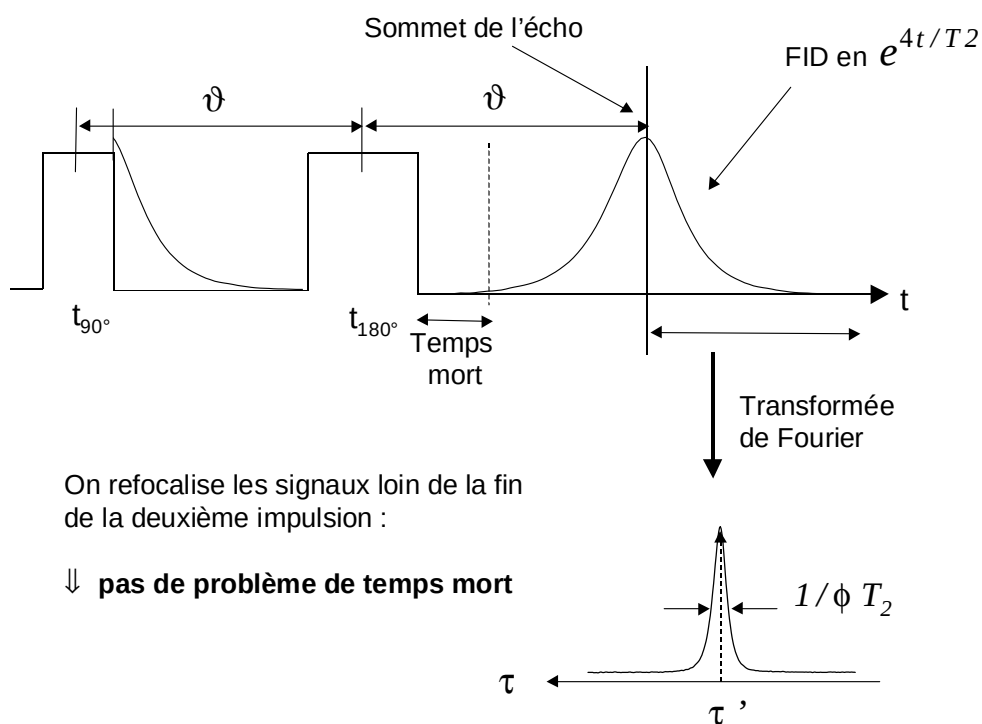
Impulsions simples :Séquence d'écho de Hahn :

Figure A-III-7 : Représentation schématique des séquences d'impulsions simples et d'écho de Hahn utilisées pour l'enregistrement des spectres de RMN et représentation de la partie de la FID sur laquelle la transformée de Fourier est effectuée.

Principe :

Il s'agit de mesurer le temps de relaxation longitudinal et donc de suivre l'évolution dans le temps de la composante longitudinale de l'aimantation, c'est-à-dire celle qui est orientée comme le champ magnétique externe B_0 (selon z). Or la seule composante de l'aimantation mesurée dans une expérience de RMN est la composante transversale, c'est-à-dire celle qui est située dans le plan du champ oscillant B_1 et du détecteur (x,y). La méthode consiste alors à utiliser une séquence d'impulsions qui ramène la composante longitudinale de l'aimantation dans le plan (x,y), afin d'effectuer sa mesure. Cette procédure s'appelle séquence d'inversion-récupération (en anglais « inversion-recovery »). Elle est composée de deux impulsions, une à 180° et l'autre à 90° , espacées d'un délai ϑ variable. La figure III-8 représente cette séquence $[t_\phi - \vartheta - t_{\phi/2}]$.

La perturbation initiale est maximale : toute l'aimantation est orientée selon $-B_0$ à l'aide d'une impulsion à 180° , de sorte que l'aimantation demeure longitudinale. Le système évolue alors et tend à retrouver son état initial, c'est-à-dire toute l'aimantation orientée selon B_0 : c'est le phénomène de relaxation longitudinale, également appelée relaxation spin-réseau (T_1). Au bout d'une période d'évolution ϑ l'état de l'aimantation longitudinale restante est lu au moyen d'une impulsion à 90° , qui place la composante longitudinale de l'aimantation dans le plan (x,y), alors détectable. Cette procédure est ainsi répétée plusieurs fois en faisant varier ϑ .

Si $\vartheta = \ln 2 * T_1$, alors, toute l'aimantation est située dans le plan du détecteur après le délai ϑ si bien qu'aucun signal n'est enregistré après l'impulsion à 90° . A partir de cette valeur de ϑ nous pouvons alors estimer la valeur de T_1 pour les signaux concernés.

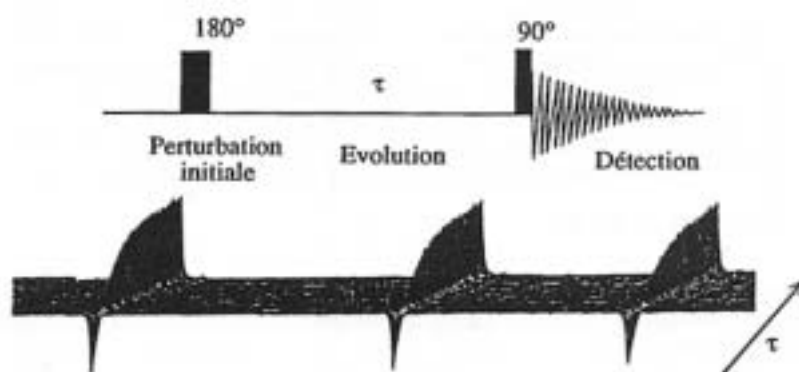


Figure A-III-8 : Séquence d'acquisition « inversion-récupération » (figure tirée de la référence [79]).

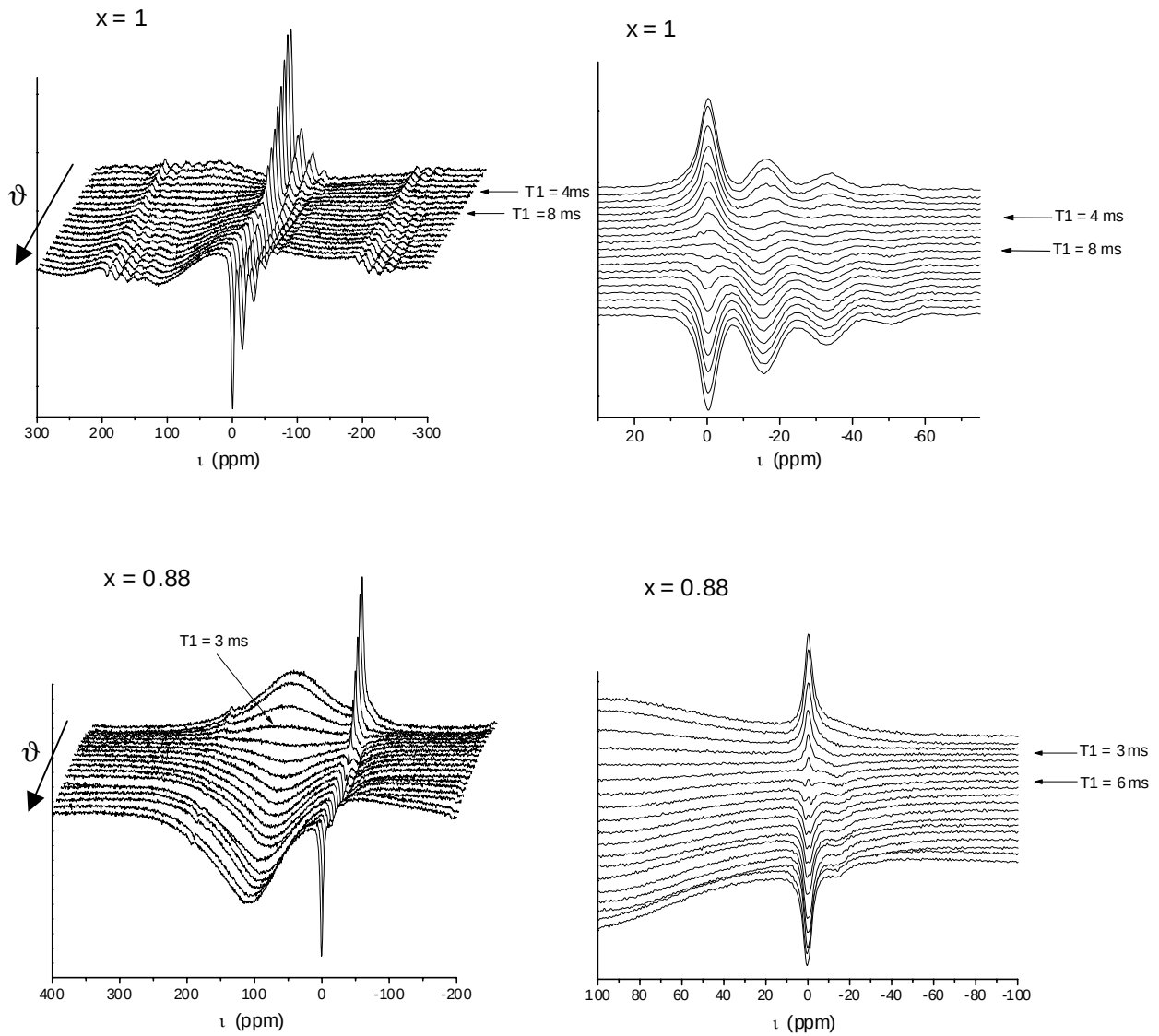


Figure A-III-9 : Mesures d'inversion-récupération effectuées sur les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ avec $x = 1$ et $x = 0.88$. Les temps de relaxation correspondant à l'inversion ont été reportés sur les figures.

Résultats pour $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$

L'évolution des spectres de RMN des phases $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.88}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ enregistrés en fonction du délai utilisé est représentée sur la figure A-III-9. Nous avons directement indiqué les valeurs de T1 déduites d'après le retournement des signaux. Pour $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ nous observons que les signaux des ions lithium interagissant avec des ions Ni^{3+} premier ou second voisin situés vers + 110 ppm et à -15, -30, -45 ppm, se retournent en même temps, alors que le signal des ions lithium interagissant avec des ions Co^{3+} premiers et seconds voisins, situé à 0 ppm se retourne plus tard. Les valeurs de T1 sont estimées à 4 ms pour les signaux des ions lithium interagissant avec des ions Ni^{3+} premiers ou seconds voisins et à 8 ms pour le signal à 0 ppm. En effet, les ions interagissant avec des espèces paramagnétiques ont un temps de relaxation longitudinal plus court que les ions interagissant avec des espèces diamagnétiques.

Résultats pour $\text{Li}_{0.88}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$

Les mesures d'inversion-récupération sur les phases désintercalées montrent que le nouveau signal large a le même T1 que les signaux des ions lithium interagissant avec des ions Ni^{3+} premiers ou seconds voisins ($T1 = 3$ ms pour $x = 0.88$), alors que le signal à 0 ppm a toujours un temps de relaxation T1 plus long ($T1 = 6$ ms) (Fig. A-III-9).

Ces mesures montrent que la disparition des signaux « Ni^{3+} premiers ou seconds voisins » est liée à l'apparition du nouveau signal large et confirment donc le phénomène d'échange déjà mis en évidence au paragraphe précédent. Cependant, des mesures par RMN 2D seraient nécessaires pour vérifier quels sont les signaux impliqués dans le phénomène d'échange. Une collaboration avec le groupe de J. Hirschinger à Strasbourg est en cours pour ces expériences.

III.4.2.3. Spectres de RMN de la phase $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ en fonction de la température

Nous avons vu que l'émergence du nouveau signal résultait d'un phénomène d'échange en RMN due à la présence d'une certaine mobilité dans les phases désintercalées. Afin d'essayer d'activer cette mobilité par chauffage, nous avons choisi la phase désintercalée $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ qui présente une faible mobilité, c'est-à-dire pour laquelle nous n'observons pas le nouveau signal à température ambiante. Les spectres de RMN de ^7Li obtenus pour la phase $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ enregistrés pour des températures variant de 295 K à 403 K sont représentés sur la figure A-III-10.

A température ambiante, la structure « 1^{er} et 2nd voisins » est toujours observée, puisque pour cette composition, peu d'ions Ni^{3+} sont oxydés. Lorsque la température augmente, plusieurs remarques peuvent être faites :

- les signaux des ions lithium interagissant avec des ions Ni^{3+} premiers ou seconds voisins se déplacent vers 0 ppm (cf. repères (1) de la figure A-III-10). Une telle évolution est typique des signaux des espèces paramagnétiques, puisque lorsque la température augmente, la susceptibilité magnétique diminue et donc le nombre d'électrons polarisés moyenné dans le temps diminue. D'après les équations 2 et 4 du chapitre I, l'on peut, en effet voir que l'amplitude du déplacement de contact de Fermi diminue lorsque la température augmente.
- les signaux « Ni^{3+} 1^{er} et 2nd voisins » disparaissent progressivement (cf. repères (1) de la figure A-III-10) alors qu'apparaît un nouveau signal large (cf. repères (2) de la figure A-III-10). Ces observations confirment la présence, dans les phases désintercalées, d'une certaine mobilité activée par la température, qui conduit à un phénomène d'échange en RMN et donc à l'émergence d'un signal moyenné. La mobilité peut être d'origine électronique ou ionique, le temps alors nécessaire aux sauts est plus faible que le temps caractéristique de la RMN (10^{-6} s), et diminue encore lorsque la température augmente. De façon plus rigoureuse, l'échange se produit lorsque les sauts se font à la fréquence qui correspond à l'écart (en fréquence) entre les positions des raies de chaque site.
- la position du signal moyenné peut paraître surprenante (cf. repère (2) de la figure A-III-10), car il est situé à des valeurs de déplacements chimiques encore plus élevées que les signaux attribués aux ions lithium interagissant avec des ions Ni^{3+} premier voisin. Or, si seuls les signaux situés autour de + 110 ppm et à -15, -30, - 45 ppm participaient à l'échange, le signal moyen serait situé entre ces deux groupements de signaux, au barycentre. Ici, il faut également considérer les signaux des ions lithium qui ont plus d'un ion Ni^{3+} premier voisin, situés vers 100-400 ppm, même si ces signaux ne sont pas clairement observés, à cause de leur grande largeur à mi-hauteur et en conséquence de leur tendance à se superposer.
- malgré le phénomène d'échange, l'intensité du signal situé à 0 ppm, attribué aux ions lithium interagissant avec des ions diamagnétiques Co^{3+} comme premiers et seconds voisins, diminue peu lorsque la température augmente (cf figure A-III-10).

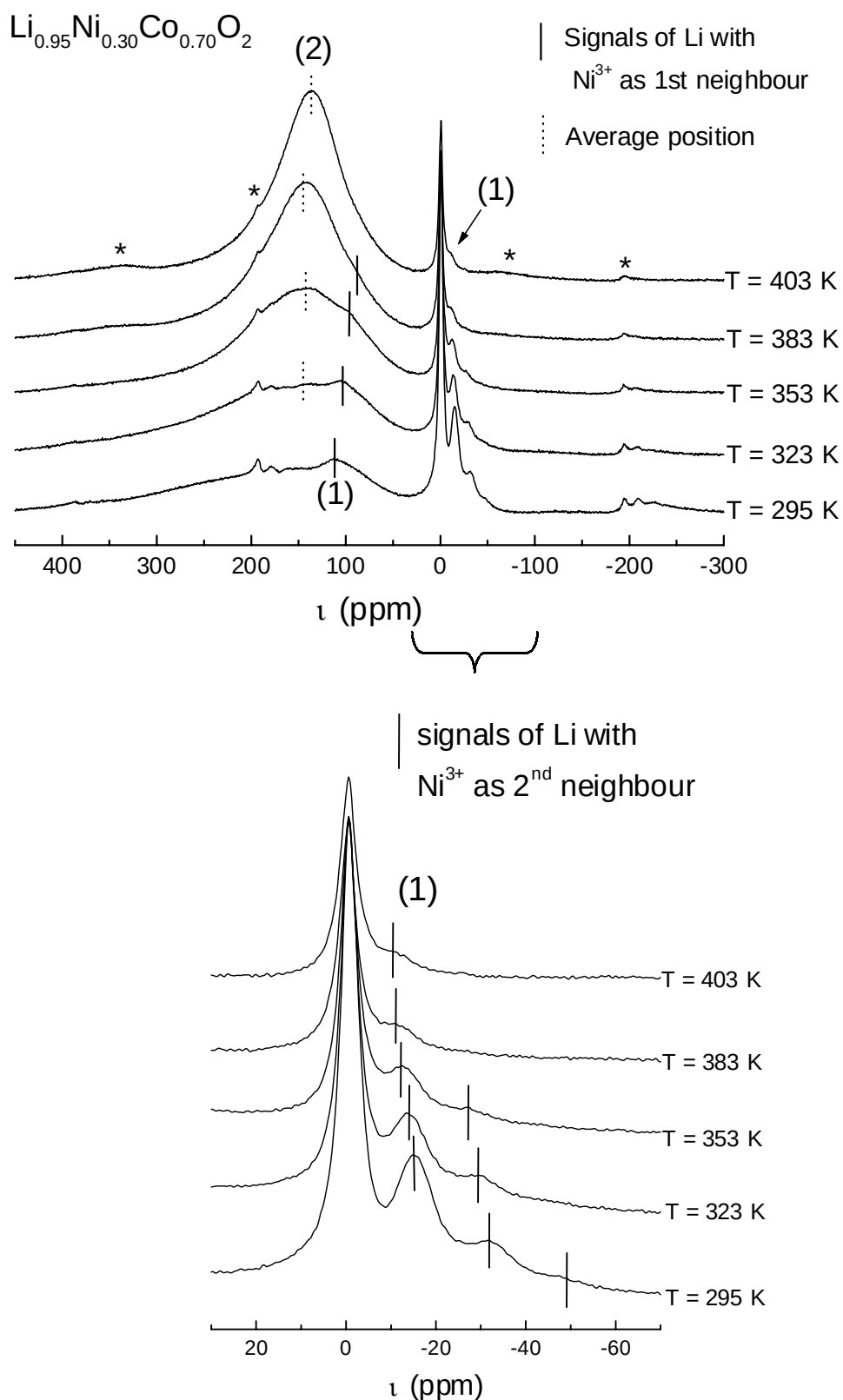


Figure A-III-10 : Spectres de RMN de ^7Li de la phase $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ enregistrés à l'aide d'une séquence d'impulsions simples à différentes températures. Les spectres sont tracés dans une échelle absolue qui tient compte du nombre d'acquisitions utilisé (* indique les bandes de rotation).

La première cause de mobilité dans le matériau peut être la mobilité électronique qui est en général associée à des fréquences de saut bien plus rapides que la mobilité ionique. Or, si le phénomène d'échange observé était dû uniquement à une mobilité électronique, pouvant s'effectuer entre les ions Ni^{3+} et Ni^{4+} présents dans le matériau, les ions lithium qui interagissaient avec des ions Ni^{3+} premiers et seconds voisins, interagiraient maintenant avec des ions nickel de degré d'oxydation moyen compris entre 3 + et 4 +. Cependant, les ions lithium présenteraient toujours des environnements différents, puisqu'ils continueraient d'interagir avec plus ou moins d'ions nickel premiers et/ou seconds voisins. Ainsi, on aurait bien un phénomène d'échange en RMN, mais donnant lieu à plusieurs signaux moyennés selon l'environnement des ions lithium en terme d'ions Ni et Co. Ici, donc, on peut dire qu'il ne s'agit pas seulement de mobilité électronique. Une mobilité des ions lithium dans l'espace interfeuillet intervient également.

Maintenant, si la mobilité ionique concernait tous les ions lithium, l'intensité du signal à 0 ppm des ions Li^+ interagissant avec des ions Co^{3+} devrait diminuer lorsque la température augmente. Or, ce n'est pas réellement le cas, la mobilité électronique $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ est donc associée à une mobilité ionique, mais à laquelle seuls les ions lithium entourés d'ions nickel participent. Les ions lithium entourés uniquement d'ions cobalt sont alors moins mobiles et interviennent peu dans la mobilité ionique pour cette phase.

Sur la figure A-III-5, nous pouvons voir que le signal moyen se déplace vers 0 ppm lorsque le taux de lithium diminue jusqu'à $x = 0.70$. En effet, lorsque le taux de lithium diminue, le nombre d'ions nickel oxydés augmente et donc le nombre moyen d'électrons célibataires interagissant avec les ions lithium diminue.

III.4.2.4. Spectre de RMN de la phase $\text{Li}_{0.80}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ en fonction de la température

Nous avons mis en évidence un phénomène de sauts électroniques entre les ions Ni^{3+} et Ni^{4+} pour les phases désintercalées et une mobilité ionique des ions lithium dans l'espace interfeuillet et montré que les ions lithium entourés d'ions cobalt doivent participer faiblement à l'échange. Dans le but d'activer leur mobilité, nous avons choisi une phase désintercalée qui présentait dès la température ambiante le signal moyenné, mais pour laquelle le signal situé à 0 ppm était encore visible : la phase $\text{Li}_{0.80}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$. Les spectres de RMN de ^7Li pour cette phase enregistrés à différentes températures sont présentés à la figure A-III-11.

A température ambiante, cette phase présente une mobilité plus grande que la phase $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$, puisque les signaux hyperfins « Ni^{3+} 1^{er} et 2nd voisins » ne sont plus

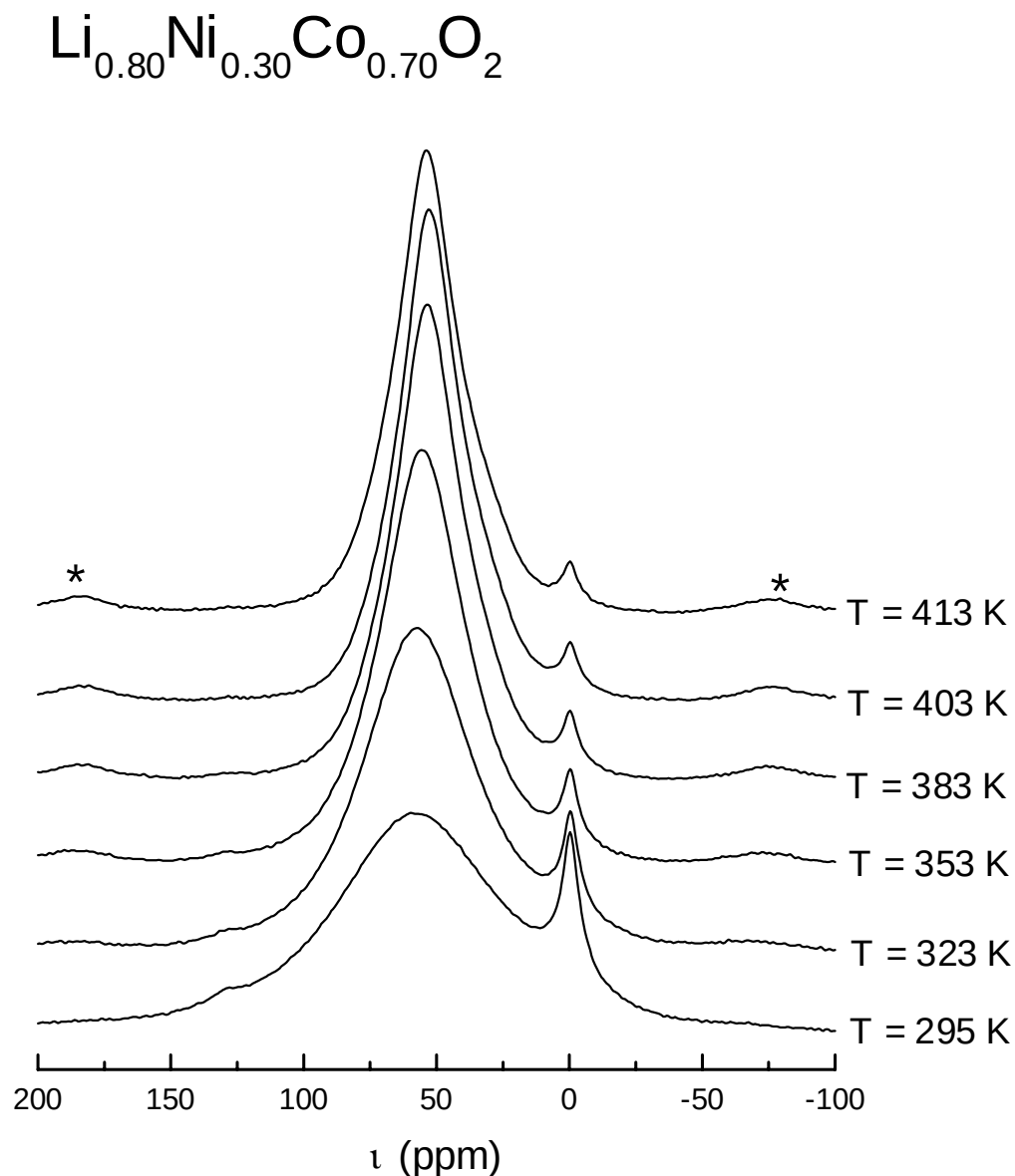


Figure A-III-11 : Spectres de RMN de ^7Li de la phase $\text{Li}_{0.80}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ enregistrés à l'aide d'impulsions simples à différentes températures. Les spectres sont tracés dans une échelle absolue qui tient compte du nombre d'acquisitions utilisé (indique les bandes de rotation).*

observés, mais déjà échangés. On trouve le nouveau signal large moyen à environ +70 ppm. Lorsque la température augmente, le déplacement chimique de ce signal diminue car la susceptibilité magnétique diminue.

L'intensité du signal situé à 0 ppm diminue lorsque la température augmente, indiquant que le temps caractéristique de la mobilité ionique des ions lithium entourés de cobalt devient proche de celui de la RMN. Cependant, même pour $T = 413 \text{ K}$, une partie de ce signal subsiste, indiquant que quelques ions lithium ne sont pas encore impliqués par la mobilité à cette température. Malheureusement, avec l'appareillage dont nous disposons, il n'est pas possible d'accéder à des températures plus élevées.

III.4.3. Forts taux de désintercalation

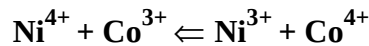
La position du signal moyenné varie selon le taux de lithium (figure A-III-5) : il se déplace vers 0 ppm lorsque le lithium est désintercalé, pour $0.70 \leq x \leq 0.80$, puis se déplace vers de plus fortes valeurs de déplacements chimiques pour $0.40 \leq x \leq 0.70$. Cependant, le signal moyenné n'est jamais situé à 0 ppm. Si le processus d'oxydation associé à la désintercalation du lithium concernait successivement les couples redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ et $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$, la phase $\text{Li}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ serait diamagnétique : tous les ions Ni^{3+} auraient été oxydés en ions Ni^{4+} diamagnétiques et aucun ion Co^{3+} diamagnétique n'aurait encore été oxydés. Cependant, ni pour $x = 0.70$, ni pour des valeurs de x proches de cette composition nous obtenons un signal unique situé à 0 ppm. Ceci suggère que les oxydations des ions Ni^{3+} et Co^{3+} sont en compétition dans une certaine zone de composition, si bien qu'aucune phase diamagnétique n'est formée lors de la désintercalation du lithium. Ce comportement est également illustré par l'absence de saut de potentiel marqué pour $x = 0.70$ dans la courbe de cyclage électrochimique (Fig. A-III-2).

III.4.3.1. Spectre de RMN de la phase $\text{Li}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ en fonction de la température

L'évolution des spectres de RMN de la phase $\text{Li}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ en fonction de la température est présentée à la figure A-III-12(a). On observe que lorsque la température augmente, le signal moyen se déplace vers des valeurs de déplacements isotropes plus fortes. Ce comportement est inattendu, puisque pour les composés paramagnétiques, la susceptibilité magnétique diminue lorsque la température augmente et pour les composés métalliques, qui présentent une susceptibilité de type Pauli, le déplacement isotrope est indépendant de la température. Dans notre cas, le déplacement augmente lorsque la température augmente, ce

qui nous a amenés à conclure que de plus en plus d'espèces paramagnétiques sont générées dans le matériau lorsque la température augmente.

Au paragraphe précédent, nous avons conclu que les oxydations des ions Ni^{3+} et Co^{3+} étaient en compétition pour des compositions en lithium avoisinant $x = 0.70$. Quelques ions paramagnétiques Co^{4+} doivent donc être présents dans cette phase, et nous savons que de tels ions dans un composé non métallique (électrons localisés) conduisent au transfert sur le noyau des ions lithium d'une forte densité d'électrons célibataires qui induit une perte d'observabilité des ions lithium concernés [20]. La simple présence d'ions paramagnétiques Co^{4+} dans cet échantillon ne permet donc pas d'expliquer l'augmentation du déplacement isotrope observé. La seule explication que nous pouvons alors proposer, est que le chauffage induit la formation de plus en plus d'espèces paramagnétiques Ni^{3+} . Des sauts électroniques entre les ions nickel et cobalt peuvent avoir lieu et aboutir à la formation d'ions paramagnétiques Ni^{3+} selon la réaction :



De tels phénomènes de sauts électroniques entre ions 3d ont également été mis en évidence récemment pour le système $\text{Li}(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}_2$ [80, 81] par spectroscopie Mössbauer.

Nous avons expliqué l'évolution du signal moyenné vers 0 ppm lors de la désintercalation du lithium pour $0.70 \leq x \leq 0.80$ (Fig. A-III-5), par la diminution du nombre d'ions Ni^{3+} , mais il nous reste à discuter quelle est l'origine du signal pour des valeurs de x plus faibles, et pourquoi ce signal se déplace vers de plus fortes valeurs de déplacement chimique isotrope, lorsque le taux de lithium diminue entre $0.40 \leq x \leq 0.70$.

Dans Li_xCoO_2 , l'oxydation des ions cobalt à l'état tétravalent induit une délocalisation électronique pour $x < 0.70$. Un signal de type déplacement de Knight est alors observé et sa position évolue vers de plus fortes valeurs de déplacements chimiques lors de la désintercalation du lithium [20]. L'évolution observée sur la figure A-III-5 étant similaire à celle du système Li_xCoO_2 pour $x < 0.70$, nous attendons également un comportement métallique pour les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ pour des valeurs de x inférieures à 0.70, le signal observé serait alors un déplacement de Knight.

L'évolution du spectre de RMN de ^7Li de la phase $\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ en fonction de la température est représentée sur la figure A-III-12(b). Nous avons vu dans le chapitre A-I qu'un déplacement de Knight ne varie pas avec la température, puisque la susceptibilité

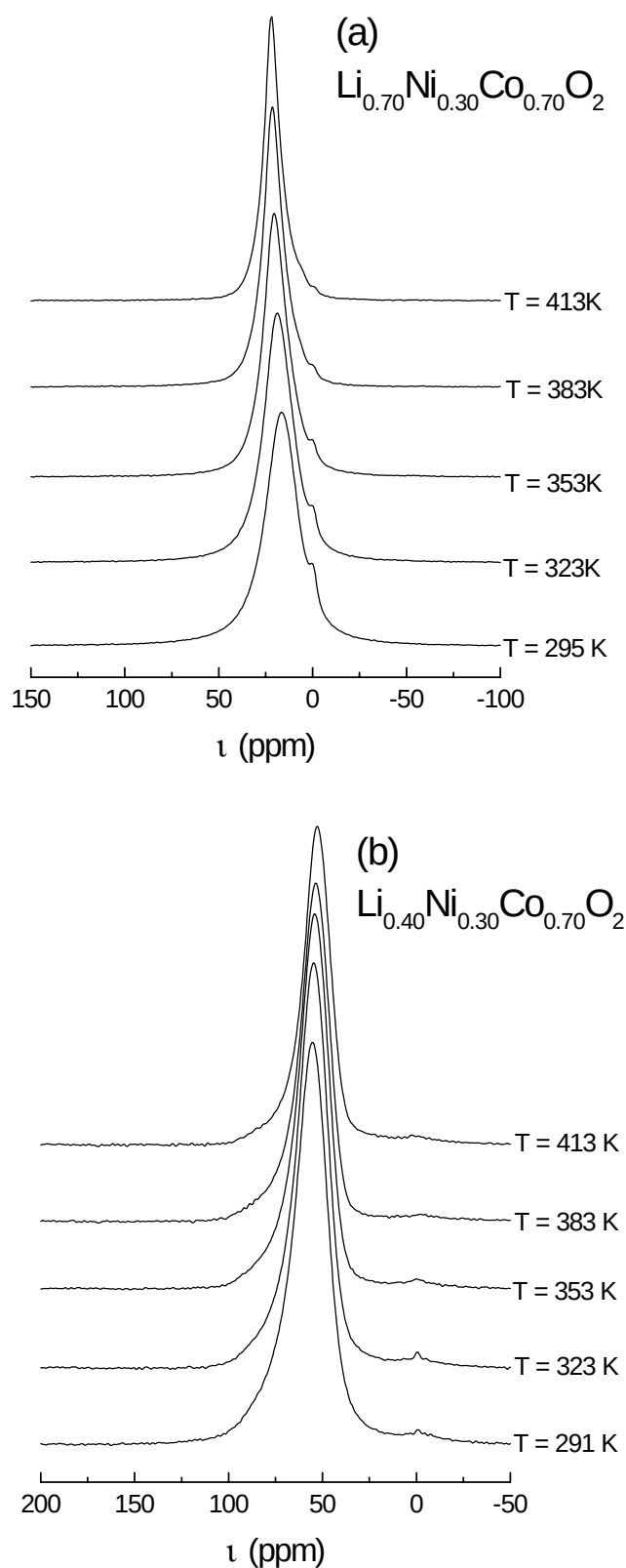


Figure A-III-12 : Spectres de RMN de ^7Li de la phase a) $\text{Li}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ et b) $\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ enregistrés à l'aide d'une séquence d'impulsions simples à différentes températures. Les spectres sont tracés dans une échelle absolue qui tient compte du nombre d'acquisitions utilisé (* indique les bandes de rotation).

des phases métalliques est de type Pauli. Ici, le signal moyen n'est pas strictement indépendant de la température, puisqu'il est légèrement déplacé vers 0 ppm lorsque la température augmente. Apparemment nous n'avons pas à faire à une phase idéalement métallique. La présence de 30 % d'ions nickel dans le feuillet pourrait gêner une délocalisation électronique à grande distance. Afin de mieux comprendre l'origine de l'augmentation du déplacement isotrope du signal moyenné pour $x \geq 0.70$, nous avons étudié les propriétés électroniques des phases désintercalées.

III.5. Propriétés électriques

III.5.1. Mesures de conductivité électrique

La variation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour les phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ ($0.71 \leq x \leq 1$ et $0.40 \leq x \leq 0.72$) est représentée sur la figure A-III-13. La conductivité électrique est activée thermiquement pour toutes les compositions et n'obéit pas strictement à une loi d'Arrhenius, puisque l'énergie d'activation varie sensiblement avec la température. Le comportement obtenu pour $x = 1$ est en bon accord avec les données trouvées dans la littérature [32, 82].

Pour $0.72 \leq x \leq 1$, les variations thermiques de la conductivité sont très proches les unes des autres. Seules une faible augmentation de l'énergie d'activation (Tableau A-III-1) et une faible diminution de la conductivité à température ambiante lors de la désintercalation du lithium sont observées. Les énergies d'activation obtenues peuvent être comparées avec celles du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$, où seuls les ions nickel sont impliqués dans le processus redox si $x > 0.20$ [23].

Au contraire, pour des taux de lithium plus faibles ($x < 0.72$), la conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur et l'énergie d'activation tend à s'annuler. Ce changement de comportement indique clairement un changement dans le processus d'oxydation. Ceci suggère que les ions Co^{3+} sont oxydés dès que $x < 0.72$. Les électrons de conduction sont désormais situés dans les orbitales t_{2g} des ions Co^{4+} , qui peuvent se recouvrir à travers l'arête commune des octaèdres CoO_6 et former ainsi une large bande t_{2g} donnant lieu à une délocalisation des électrons. Dans le cas de LiCoO_2 , ceci donne lieu à une phase métallique pour $x < 0.70$.

Cependant, la phase la plus désintercalée que nous avons étudiée n'est pas strictement métallique, puisqu'elle présente toujours une faible énergie d'activation.

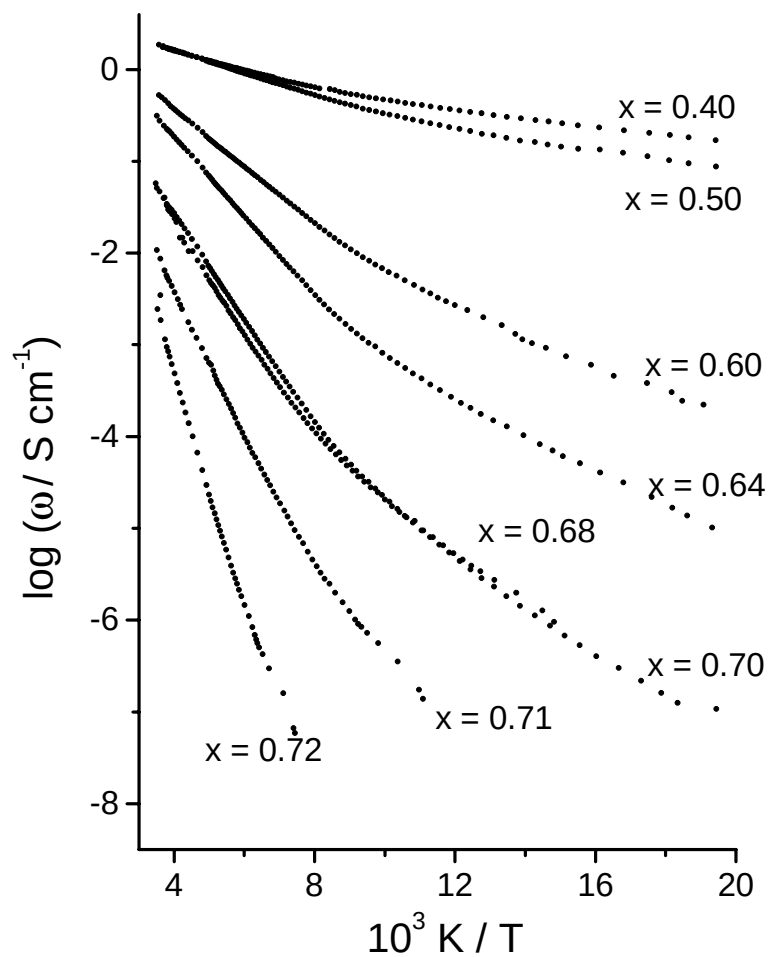
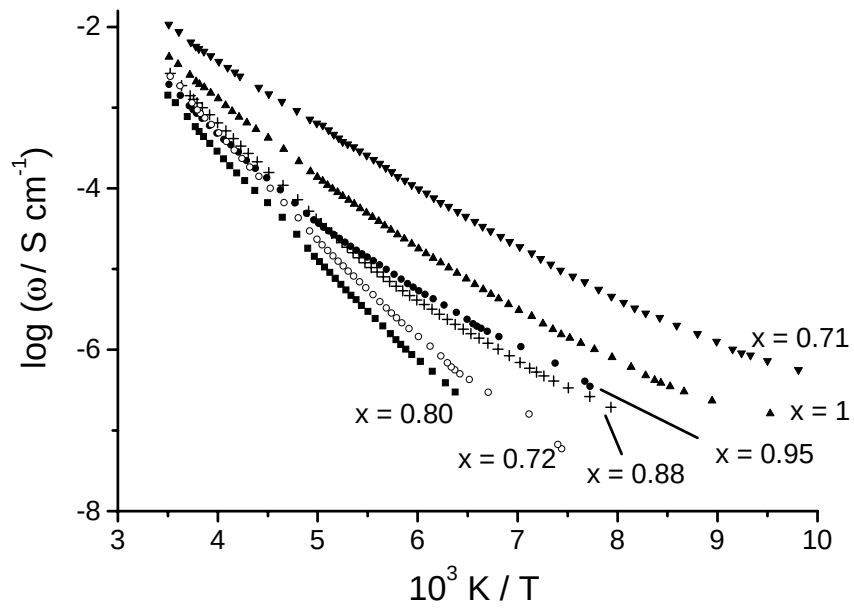


Figure A-III-13 : Variation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour les phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ ($0.71 \leq x \leq 1$ et $0.40 \leq x \leq 0.72$).

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$	$\div E$ (eV)
x = 1	0.19
x = 0.95	0.23
x = 0.88	0.24
x = 0.80	0.27
x = 0.72	0.27
x = 0.71	0.15
x = 0.70	0.11
x = 0.68	0.12
x = 0.64	0.08
x = 0.60	0.06
x = 0.50	0.02
x = 0.40	0.02

Tableau A-III-1 : Energies d'activation de la conductivité électrique déterminées pour $125\text{ K} < T < 290\text{ K}$, et données en fonction du taux de lithium x dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$.

III.5.2. Pouvoir thermoélectrique

Les mesures de pouvoir thermoélectrique des différentes phases ont été effectuées dans la gamme de température 160 K-300 K ; les résultats sont résumés sur la figure A-III-14. Pour plus de clarté, seules les évolutions du coefficient Seebeck (ζ) en fonction de la température de quelques phases représentatives du comportement général sont représentés sur cette figure. Sur la figure A-III-15, le coefficient Seebeck obtenu pour toutes les phases à température ambiante est représenté.

Toutes les phases étudiées ici présentent un coefficient Seebeck positif, indiquant que les trous électroniques sont les porteurs de charge majoritaires. Pour $x = 1$, le signe positif obtenu pour ζ , indique que quelques ions Ni^{4+} sont présents dans le matériau. En effet, les électrons des ions nickel sont plutôt localisés, donnant ainsi lieu à un éclatement de Mott-Hubbard [22, 23]. Ainsi, le composé LiNiO_2 n'est pas métallique, puisqu'il existe deux bandes clairement séparées $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ et $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, et que sa bande de valence $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ est pleine. Dans notre cas, le signe positif obtenu pour le coefficient ζ peut être lié à la présence de quelques ions Ni^{4+} et donc de quelques trous électroniques formés dans la bande $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$, ou bien lié à une dismutation des ions Ni^{3+} en ions Ni^{2+} et Ni^{4+} , les porteurs de charge prédominants seraient alors les trous électroniques de la bande $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$.

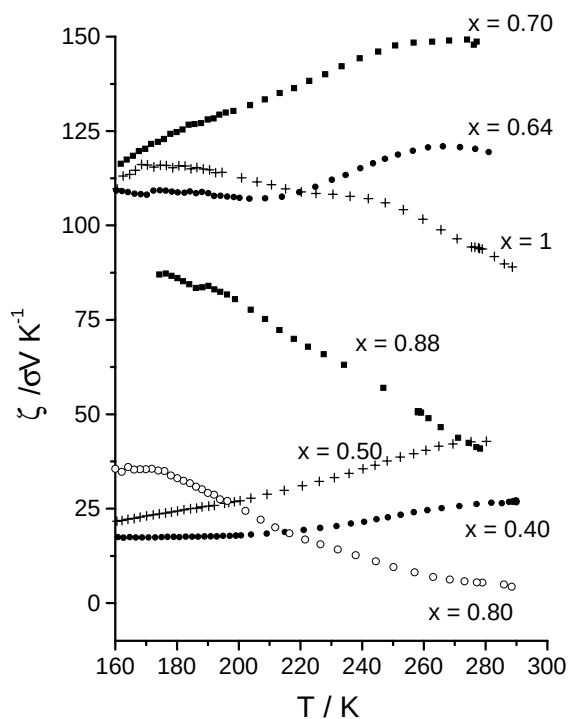


Figure A-III-14 : Variation thermique du coefficient Seebeck des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$. Pour plus de clarté, les courbes n'ont été tracées que pour quelques phases représentatives du comportement général.

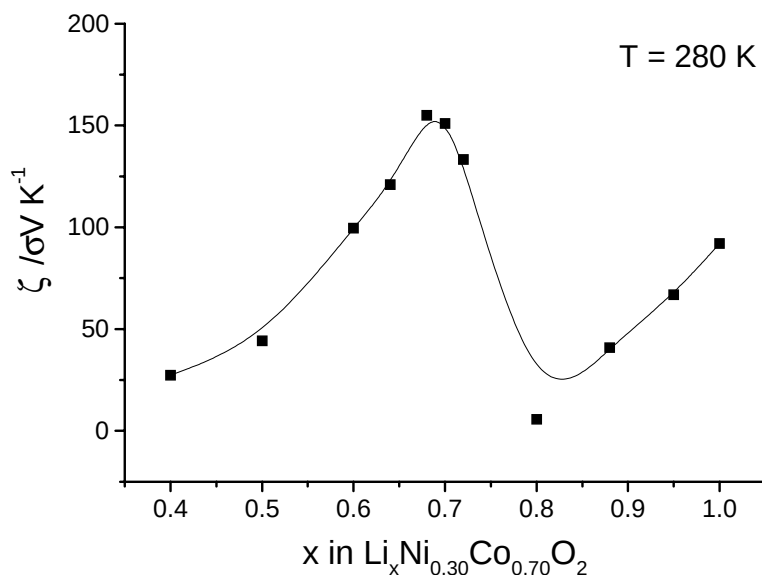


Figure A-III-15 : Variation du coefficient Seebeck mesuré à température ambiante en fonction du taux de lithium dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$.

Les phases riches en lithium présentent des valeurs et des variations thermiques du coefficient Seebeck caractéristiques de composés semi-conducteurs où le nombre de porteurs de charge est fixé par la composition du matériau. Ceci est vrai pour toutes les compositions riches en lithium excepté pour la phase $\text{Li}_{0.80}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$, pour laquelle le comportement observé n'est pas compris. Pour $0.88 \Omega \times \Omega 1$, la diminution du coefficient Seebeck montre que le nombre de porteurs de charges augmente continûment, alors que la forte valeur obtenue pour $x = 0.70$, montre que cette phase présente très peu de porteurs. Pour $x = 0.64-0.60$, le nombre de porteurs de charge augmente, les électrons restant localisés. Pour $x = 0.50$ et $x = 0.40$, les phases désintercalées présentent de très faibles valeurs du coefficient Seebeck et une variation thermique linéaire caractéristique d'un délocalisation électronique.

III.5.3. Discussion générale

Si l'on considère un diagramme des niveaux d'énergie idéal, où le niveau du couple redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ ne recouvre pas la bande large formée principalement par les orbitales t_{2g} du cobalt, 0.30 électrons par unité formulaire remplissent ce niveau (cf figure A-III-16). Ainsi, pour $x = 0.85$, la moitié des ions nickel sont oxydés. La discussion des propriétés électriques corrélées aux mesures de RMN sera donc divisée en trois parties selon la composition en lithium.

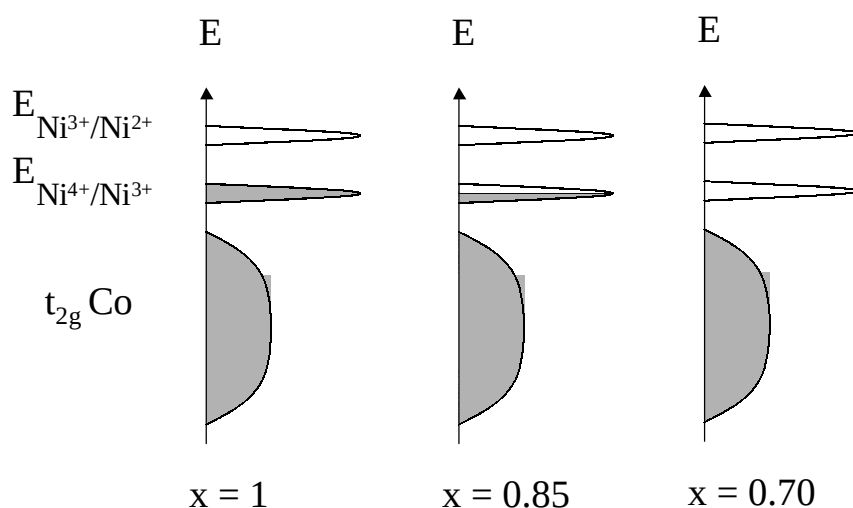


Figure A-III-16: Remplissage des niveaux selon le taux de lithium dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ dans le cas idéal où le niveau du couple redox $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ ne recouvre pas la bande large formée principalement par les orbitales t_{2g} du cobalt.

✎ Pour $0.85 \leq x \leq 1$, les ions Ni^{3+} sont les seuls oxydés lors de la désintercalation du lithium, et l'état d'oxydation moyen des ions nickel varie entre $3+$ et « $3.5+$ » pour les deux compositions limites. Dans ce cas, les trous électroniques sont supposés être les porteurs de charge majoritaires et leur concentration augmente. Ceci est en accord avec les mesures de pouvoir thermoélectrique dans cette gamme de composition et avec l'évolution des spectres de RMN. En effet, la RMN a montré que les ions Ni^{3+} étaient oxydés et que la mobilité électronique augmentait lorsque le taux de lithium diminuait. Cependant, les mesures de conductivité électrique d.c. ont montré que la conductivité diminuait et que l'énergie d'activation augmentait avec la désintercalation du lithium dans cette gamme de composition. Ceci semble contradictoire avec l'augmentation de la mobilité observée par RMN. Cependant, la RMN est sensible à la mobilité locale alors que la méthode des quatre pointes mesure des conductivités électriques macroscopiques. Le comportement différent observé par les deux méthodes n'est donc pas si surprenant puisque 30 % d'ions nickel sont présents dans le feuillet et gênent la délocalisation électronique à grande distance.

✎ Pour $0.70 \leq x \leq 0.85$, si les ions Ni^{3+} étaient encore les seuls oxydés lors de la désintercalation du lithium, l'état d'oxydation moyen des ions nickel varierait entre « $3.5+$ » et $4+$ pour les deux compositions limites. Dans ce cas, les porteurs de charge majoritaires attendus seraient les électrons et leur nombre devrait diminuer lorsque le taux de lithium diminue. Cependant, nos mesures montrent que les porteurs majoritaires sont toujours les trous électroniques et que la mobilité augmente lorsque le taux de lithium diminue (conductivité électrique et RMN). De plus, la variation thermique du signal de RMN observée pour $x = 0.70$, a révélé un phénomène de saut électroniques entre les ions nickel et cobalt ($\text{Ni}^{4+} + \text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+} + \text{Co}^{4+}$). Ainsi, toutes les espèces sont présentes pour cette composition, et la question de savoir quels ions sont oxydés lors de la désintercalation du lithium n'est plus réellement pertinente.

✎ Pour $0.40 \leq x \leq 0.70$, l'oxydation des ions Co^{3+} en ions Co^{4+} est clairement mise en évidence par la forte diminution de l'énergie d'activation de la conductivité électronique lorsque le taux de lithium diminue. Cependant, pour $x = 0.40$, la phase n'est pas métallique d'après les mesures de conductivité d.c., alors qu'elle est très proche d'un comportement métallique d'après la RMN et les mesures de pouvoir thermoélectrique.

Dans Li_xCoO_2 ($0.6 \leq x \leq 1$), la distance Co-Co est inférieure à la distance critique (R_C) donnée par Goodenough pour la délocalisation électronique par recouvrement des orbitales t_{2g} [83], qui conduit à un comportement métallique pour les composés Li_xCoO_2 $x \geq 0.70$ [20]. Dans

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$, la distance Co-Co (i.e., le paramètre a_{hex} , Fig. A-III-4) est toujours plus faible que R_c (pour $x = 1$, $d_{\text{Co-Co}} = 2.834 \text{ \AA}$ et $R_c = 2.90 \text{ \AA}$ et pour $x = 0.40$, $d_{\text{Co-Co}} = 2.805 \text{ \AA}$ et $R_c = 2.852 \text{ \AA}$). Cependant, la présence des ions nickel gêne apparemment la délocalisation électronique à longue distance, de telle sorte que nous n'observons pas de comportement métallique idéal pour ces phases. Ainsi, le signal observé en RMN pour les plus faibles valeurs de x est un pseudo-déplacement de Knight, dû à une délocalisation électronique à courte distance entre les ions cobalt. La présence de quelques Ni^{3+} formés par saut électronique Co/Ni peut également ajouter une composante paramagnétique à l'interaction et donc expliquer la variation thermique observée pour la phase $\text{Li}_{0.40}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ (Figure A-III-12 (b)).

Le calcul des densités d'états de la phase substituée $\text{LiNi}_{1/8}\text{Co}_{7/8}\text{O}_2$ étudiée au chapitre A-II, nous montre également que le bas du niveau énergétique e_g des ions nickel recouvre le haut des niveaux t_{2g} des ions cobalt (Fig. A-III-17 : ici, comme nous avons considéré une supermaille, plusieurs atomes de cobalt sont présents dans la maille élémentaire). Ainsi les oxydations des ions Ni^{3+} et Co^{3+} lors de la désintercalation du lithium ne sont pas strictement séparées en deux processus. Il faut toutefois apporter plusieurs bémols à ces résultats théoriques. Tous d'abord, les calculs basés sur la LDA (ou GGA) ne prévoient pas d'état localisé des électrons, c'est-à-dire qu'un isolant de Mott-Hubbard sera prédit métallique. C'est ce qui se passe par exemple pour la phase LiNiO_2 , elle est prédite métallique puisque sa bande e_g n'est pas pleine, alors qu'en réalité, elle est isolante. D'autre part, la maille considérée est une maille ordonnée, alors que, expérimentalement aucun ordre Ni/Co n'est observé, et le calcul des DOS est effectué ici pour la phase non désintercalée, or la désintercalation du lithium modifie la covalence des liaisons M-O et donc la structure électronique du matériau. Il faut aussi souligner que les densités d'état partielles sont obtenues pour des rayons ioniques déterminés par l'utilisateur, nous avons choisi des rayons proportionnels aux rayons ioniques tels que les sphères ainsi décrites ne se recouvrent pas.

III.6. Conclusions sur la RMN des phases désintercalées

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$

Nous avons vu dans le chapitre A-II que l'observation des interactions hyperfines en RMN permet de caractériser les configurations électroniques des ions des métaux de transition dans les oxydes utilisés comme électrode positive pour batteries lithium ion. La

RMN peut donc nous permettre de suivre les processus redox impliqués dans la désintercalation du lithium.

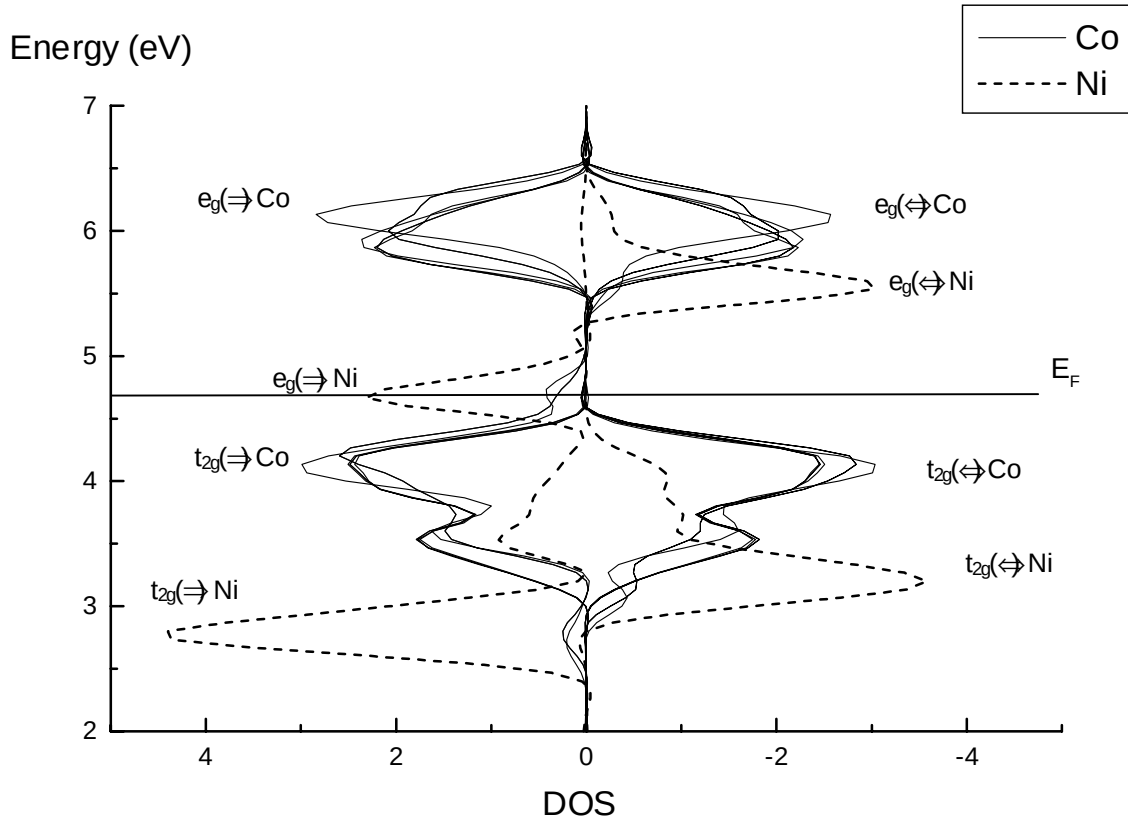


Figure A-III-17: Densités d'états de spin polarisé calculées pour une phase ordonnée $\text{LiNi}_{1/8}\text{Co}_{7/8}\text{O}_2$ (pseudopotentiels, GGA).

Dans les matériaux partiellement désintercalés, les états de valence mixte et les lacunes de lithium permettent des sauts électroniques et ioniques qui induisent des phénomènes d'échange entre les signaux de RMN, ce qui les rend difficile à interpréter. La connaissance complémentaire des conductivités électroniques et des coefficients Seebeck a conduit à la caractérisation des processus de désintercalation dans $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$, où les phénomènes ne sont pas aussi simples que l'on pourrait croire. En effet, le couple redox et la bande t_{2g} des ions cobalt se recouvrent de façon à produire des sauts électroniques Ni/Co, et donc les oxydations des ions Ni et Co lors de la désintercalation du lithium ne sont pas idéalement séparées. Pour des taux de lithium plus faible, la présence d'ions Ni^{4+} empêche une délocalisation électronique à longue distance entre les ions cobalt, alors que la RMN et les mesures de pouvoir thermoélectrique mettent en évidence un caractère métallique local.

Conclusions de la partie A

L'observation des interactions hyperfines fait de la RMN du lithium un outil puissant pour la caractérisation des configurations électroniques des ions des métaux de transition dans les oxydes utilisés comme électrode positive pour batteries lithium ion.

Nous avons étudié les matériaux non désintercalés LiMO_2 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) et $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$. On différencie d'une part les signaux observés selon l'ion M^{3+} et d'autre part les signaux observés selon la position de l'ion paramagnétique par rapport au lithium : premier ou second voisin. Nous nous sommes intéressés à mieux comprendre les mécanismes de transfert de la densité d'électrons paramagnétiques sur le noyau du lithium responsable des déplacements de contact de Fermi.

Pour certains composés, l'interprétation des signaux de RMN observés est aisée et confirme l'état de spin de l'ion M^{3+} . C'est le cas de la phase LiCoO_2 , qui présente comme attendu un signal unique situé à 0 ppm, caractéristique des composés diamagnétiques ; et de la phase LiFeO_2 , qui présente le signal le plus large et le plus déplacé en accord également avec les états de spin : Co^{3+} LS ($t_{2g}^6 e_g^0$) Fe^{3+} HS ($t_{2g}^3 e_g^2$). Cependant, l'interprétation des signaux est plus difficile pour les phases LiNiO_2 qui présentent des ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet et pour les phases LiCrO_2 et LiMnO_2 , pour lesquelles des signaux plus fortement déplacés étaient attendus. Les phases substituées $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ et $\text{LiCr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ présentent des signaux différents selon le type d'interaction Li-O-M (à 90° ou à 180°) entre les ions lithium et les ions paramagnétiques Ni^{3+} ou Cr^{3+} . L'attribution des signaux est alors délicate.

Pour discuter les mécanismes de transferts et donc les signes et intensités attendus pour les déplacements du signal du lithium nous avons considéré :

- le magnétisme des phases LiMO_2 (couplages locaux antiferromagnétiques ou ferromagnétiques)
- les mécanismes de superéchange de Goodenough-Kanamori transposés au cas $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$ et $\text{Cr}^{3+}\text{-O-Li}$,

- des calculs *ab initio* à 0 K de la densité de spin polarisée transférée sur le noyau du lithium selon le métal M^{3+} et selon le type d'interaction.

Nous avons développé une approche originale des mécanismes de transferts de la densité d'électron polarisée sur le noyau sondé par RMN en utilisant des calculs *ab initio* basés sur la DFT et les pseudopotentiels. Nous devons toutefois développer d'avantage ces calculs, notamment en utilisant des méthodes « Full Potential » comme la méthode FP-LAPW.

Nous avons montré par ces calculs, que la distorsion Jahn-Teller dans LiMnO_2 pouvait expliquer le faible déplacement du signal du lithium observé expérimentalement sans que l'on ait besoin de considérer des couplages AF à courte distance entre les ions Mn^{3+} . Dans la réalité, les deux effets contribuent probablement à diminuer le déplacement du signal. Nous avons également montré que les règles de Goodenough-Kanamori et les calculs *ab initio* aboutissaient parfois à des prédictions en désaccord avec les observations expérimentales (signe négatif prédit pour le déplacement chimique du lithium dans pour LiCrO_2) et à des attributions de signaux (interaction avec M^{3+} 1^{er} ou 2nd voisin) différentes pour les phases $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, sans que l'on ait encore bien compris pourquoi.

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de la désintercalation du lithium à partir de la phase $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$. Pour les matériaux partiellement désintercalés, les signaux de RMN sont plus difficilement interprétables car les états de valence mixte et les lacunes de lithium permettent des sauts électroniques et ioniques qui induisent des phénomènes d'échange entre les signaux. La connaissance complémentaire des conductivités électroniques et des coefficients Seebeck a conduit à la caractérisation des processus redox liés à la désintercalation dans $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$.

De la même façon nous avons utilisé la RMN du lithium couplée aux mesures des propriétés électriques pour étudier les processus liés à la désintercalation du lithium dans $\text{O}_2\text{-LiCoO}_2$. Ces résultats seront présentés dans la seconde partie de ce manuscrit.

Références :

- [1] B. G. Silbernagel, Solid State Comm. 17 (1975) 361.
- [2] B. G. Silbernagel and M. S. Wittingham, J. Chem. Phys. 64 (1976) 3670.
- [3] B. G. Silbernagel and M. S. Whittingham, Mat. Res. Bull. 11 (1976) 29.
- [4] B. G. Silbernagel and M. S. Whittingham, Mat. Res. Bull. 12 (1977) 853.
- [5] C. Berthier, Y. Chabre and P. Segransan, Physica 99B (1980) 107.
- [6] P. Ganguly, V. Ramaswamy, I. S. Mulla, R. F. Shinde, P. P. Bakare, S. Ganapathy, P. R. Rajamohana and N. V. K. Prakash, Phys. Rev. B 46 (1992) 11595.
- [7] M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas, Solid State Comm. 90 (1994) 439.
- [8] K. R. Morgan, S. Collier, G. Burns and K. Ooi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994) 1719.
- [9] C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas, Inorg. Chem. 34 (1995) 1773.
- [10] P. Mustarelli, V. Massarotti, M. Bini and D. Capsoni, Phys. Rev. B 55 (1997) 12018.
- [11] B. Gee, C. R. Horne, E. J. Cairns and J. A. Reimer, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 10142.
- [12] Y. J. Lee, F. Wang and C. P. Grey, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 12601.
- [13] N. Treuil, C. Labrugere, M. Menetrier, J. Portier, G. Campet, A. Deshayes, J. C. Frison, S. J. Hwang, S. W. Song and J. H. Choy, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2100.
- [14] B. Ouyang, X. Cao, H. W. Lin, S. Slane, S. Kostov, M. de Boer and S. G. Greenbaum, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 369 (1995) 59.
- [15] M. Carewska, S. Scaccia, S. Arumugam, Y. Wang and S. Greenbaum, Solid State Ionics 93 (1997) 227.
- [16] T. J. Boyle, D. Ingersoll, T. M. Alam, C. J. Tafoya, M. A. Rodriguez, K. Vanheusden and D. H. Dougherty, Chem. Mater. 10 (1998) 2270.
- [17] R. Alcantara, P. Lavela, J. L. Tirado, E. Zhecheva and R. Stoyanova, Journal of Electroanalytical Chemistry 454 (1998) 173.
- [18] M. P. J. Peeters, M. J. Van Bommel, P. M. C. Neilen-ten Wolde, H. A. M. Van Hal, W. C. Keur and A. P. M. Kentgens, Solid State Ionics 112 (1998) 41.
- [19] N. Imanishi, M. Fujiyoshi, Y. Takeda, O. Yamamoto and M. Tabuchi, Solid State Ionics 118 (1999) 121.
- [20] M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur and C. Delmas, J. Mater. Chem. 9 (1999) 1135.
- [21] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard and C. Delmas, Solid State Ionics 128 (2000) 11.
- [22] I. Saadoune, M. Ménétrier and C. Delmas, J. Mater. Chem. 7 (1997) 2505.
- [23] I. Saadoune and C. Delmas, J. Solid State Chem. 136 (1998) 8.

- [24] Y. J. Lee, F. Wang, S. Mukerjee, J. McBreen and C. P. Grey, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 803.
- [25] H. M. McConnell and R. E. Roberston, *The Journal of Chemical Physics* 29 (1958) 1361.
- [26] H. M. McConnell and D. B. Chesnut, *The journal of Chemical Physics* 28 (1958) 107.
- [27] I. Bertini, C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, The Benjamin/Cummings Publishing Compagny, Inc. (1986).
- [28] G. Engelhardt, M. Feuerstein, P. Sieger, D. Markgraber, G. Stucky and V. Srdanov, *Chem. Commun.* (1996) 729.
- [29] C. P. Slichter, *Philosophical Magazine B - Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties* 79 (1999) 1253.
- [30] C. Delmas and I. Saadoune, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 370.
- [31] E. Zhecheva and R. Stoyanova, *Solid State Ionics* 66 (1993) 143.
- [32] I. Saadoune and C. Delmas, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 193.
- [33] A. Rougier, C. Delmas and A. V. Chadwick, *Solid State Comm.* 94 (1995) 123.
- [34] T. Nakagome and I. Nakai, *Denki Kagaku* 66 (1998) 727.
- [35] A. Demourgues, *Lithium Battery Discussion*, Arcachon (2001).
- [36] R. Liu, X. Yang, G. Wu, W. Jin and Q. Lin, *Extended abstracts of the 12th International Conference on Solid State Ionics*, Halkidiki, Greece (1999).
- [37] P. Ganguly, T. N. Venkatraman, P. R. Rajamohanan and S. Ganapathy, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 11099.
- [38] K. Nakamura, M. Yamamoto, K. Okamura, Y. Michihiro, I. Nakabayashi and T. Kanashiro, *Solid State Ionics* 121 (1999) 301.
- [39] A. Rougier, C. Delmas and G. Chouteau, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1101.
- [40] V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier, C. Belhomme, E. Chappel, G. Chouteau, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, A. Sulpice and P. Wilmann, *Solid State Ionics* 140 (2001) 1.
- [41] Y. J. Lee and C. P. Grey, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3871.
- [42] A. Rougier, Thesis, University of Bordeaux I, France (1995).
- [43] J. C. Parant, Thesis, University of Bordeaux I, France (1970).
- [44] F. Capitaine, Thesis, University of Bordeaux I, France (1997).
- [45] J. Rodriguez-Carvajal, *Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, France (1990).
- [46] A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1168.
- [47] F. Capitaine, P. Gravereau and C. Delmas, *Solid State Ionics* 89 (1996) 197.
- [48] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 925.
- [49] A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Nature* 381 (1996) 499.

- [50] G. Prado, Thesis, University of Bordeaux I, France (2000).
- [51] C. Pan, Thesis, University of Stony Brook, NY (2000).
- [52] Y. I. Jang, F. C. Chou and Y. M. Chiang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999) 1763.
- [53] M. Tabuchi, K. Ado, H. Kobayashi, I. Matsubara, H. Kageyama, M. Wakita, S. Tsutsui, S. Nasu, Y. Takeda, C. Masquelier, A. Hirano and R. Kanno, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 554.
- [54] T. A. Hewston and B. L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 97.
- [55] C. Delmas, F. Menil, G. Le Flem, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978) 51.
- [56] E. Chappel, M. Holzapfel, G. Chouteau and A. Ott, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 451.
- [57] K. Hirakawa and H. Kadowaki, *Physica* 136B (1986) 335.
- [58] J. P. Kemp, P. A. Cox and J. W. Hodby, *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 6699.
- [59] J. N. Reimers, J. R. Dahn, J. E. Greedan, C. V. Stager, G. Liu, I. Davidson and U. Von Sacken, *J. Solid State Chem.* 102 (1993) 542.
- [60] T. Shirakami, M. Takematsu, A. Hirano, R. Kanno, K. Yamaura, M. Takano and T. Atake, *Mat. Sc. and Eng. B54* (1998) 70.
- [61] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, John Wiley & Sons, New-York London (1963).
- [62] G. Maruta, S. Takeda, R. Imachi, T. Ishida, T. Nogami and K. Yamaguchi, *J. of Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 424.
- [63] H. Heise, F. H. Köhler, F. Mota, J. J. Novoa and J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9659.
- [64] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [65] G. Kresse and J. Furthmuller, *Comp. Mat. Sci.* 6 (1996) 15.
- [66] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho and J. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 1354.
- [67] G. Ceder and S. K. Mishra, *Electrochemical and Solid State Letters* 2 (1999) 550.
- [68] C. A. Marianetti, D. Morgan and G. Ceder, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 224304.
- [69] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 309.
- [70] Y. Koyama, Y. S. Kim, I. Tanaka and H. Adachi, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1 - Regular Papers Short Notes & Review Papers* 38 (1999) 2024.
- [71] M. Tabuchi, K. Ado, H. Kobayashi, H. Kageyama, C. Masquelier, A. Kondo and R. Kanno, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) L49.
- [72] R. Stoyanova, E. Zhecheva and L. Zarkova, *Solid State Ionics* 73 (1994) 233.

- [73] H. Kawai, M. Nagata, H. Kageyama, H. Tukamoto and A. R. West, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 315.
- [74] I. Saadoune, Thesis, University of Bordeaux I, France (1992).
- [75] A. Mendiboure and C. Delmas, *Comput. Chem.* 11 (1987) 153.
- [76] J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2091.
- [77] W. Li, J. N. Reimers and J. R. Dahn, *Solid State Ionics* 67 (1993) 123.
- [78] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Third edition, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [79] D. Canet, *La RMN : Concepts et méthodes*, InterEditions, Paris (1991).
- [80] G. Prado, A. Rougier, L. Fournès and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2880.
- [81] G. Prado, E. Suard, L. Fournès and C. Delmas, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2553.
- [82] J. Molenda, P. Wilk and J. Marzec, *Solid State Ionics* 119 (1999) 19.
- [83] J. B. Goodenough, *Prog. Solid State Chem.*, 5 (1971) 278.

PARTIE B :

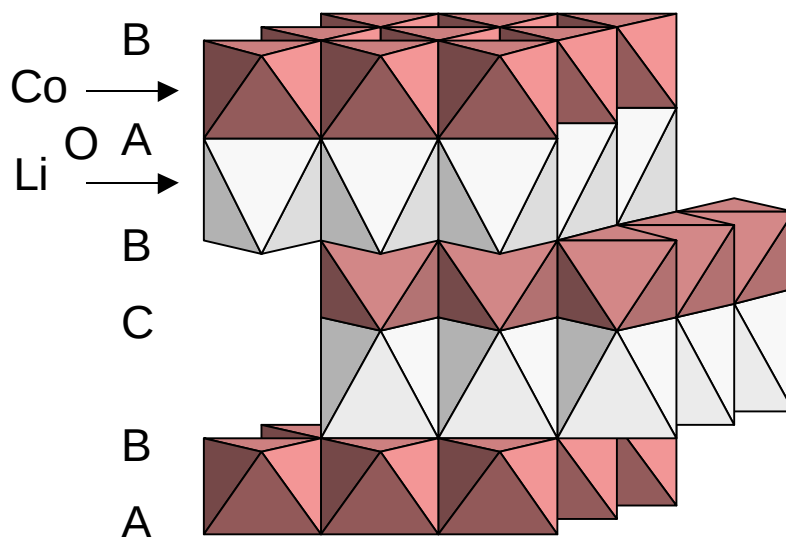
ETUDE DE LA PHASE LiCoO_2 DE
STRUCTURE O_2 , UTILISEE COMME
ELECTRODE POSITIVE POUR BATTERIES
LITHIUM-ION

Introduction de la partie B

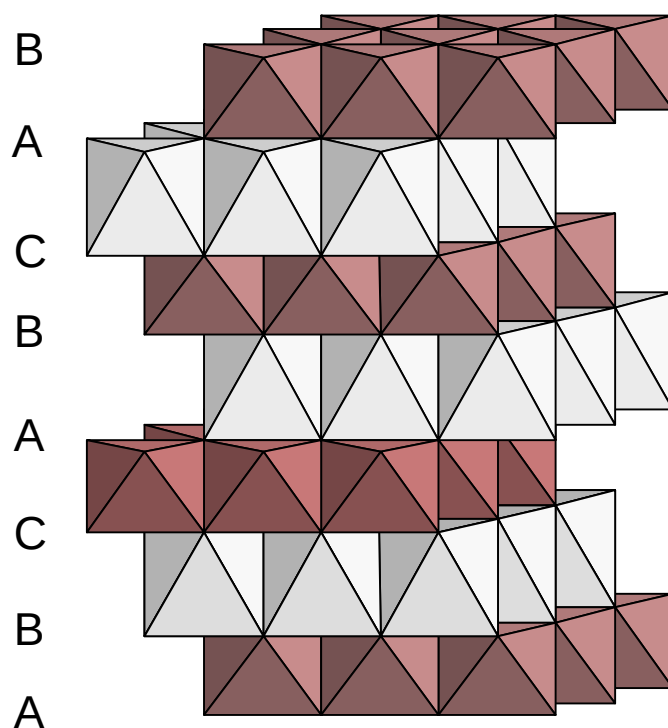
LiCoO_2 peut présenter deux empilements différents selon son mode de préparation. La phase obtenue par synthèse directe à haute température présente l'empilement O3 dans lequel les octaèdres de lithium et de cobalt ne partagent que des arêtes, alors que la phase préparée par échange ionique à partir de la phase $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ présente un empilement O2 dans lequel les octaèdres de lithium et de cobalt partagent des faces et des arêtes [1]. Les deux empilements de LiCoO_2 sont représentés sur la figure B-1.

Les réactions d'échange ionique sont utilisées depuis une vingtaine d'années pour la préparation d'oxydes lamellaires métastables. A notre connaissance, la première réaction d'échange utilisant une solution de LiCl dans du méthanol fut utilisée par Delmas et al. pour préparer O2-LiCoO_2 [1] et pour établir expérimentalement la relation structurale entre les structures KFeO_2 et $\eta\text{-NaFeO}_2$ [2]. Nous avons vu dans la première partie de ce manuscrit que des réactions d'échange sont également utilisées pour la préparation de LiFeO_2 [3] et LiMnO_2 lamellaires [4, 5].

La préparation de ces phases métastables consiste d'abord en la synthèse du précurseur au sodium, puis une réaction d'échange ionique Na^+/Li^+ permet d'obtenir la phase lithiée. Si la réaction d'échange est effectuée aux environs de la température ambiante, aucune rupture et reconstruction des liaisons fortes M-O n'est attendue. La méthode des sels fondus (mélange eutectique de sels de lithium) est souvent utilisée pour cette réaction, mais pour la phase LiCoO_2 de structure O2, la température de fusion du mélange eutectique est supérieure à la limite de stabilité de cette phase : elle se transforme en effet en LiCoO_2 de structure O3 dès 270°C [6, 7]. L'échange doit donc être effectué à basse température. Toutefois, de façon à obtenir une cinétique d'échange assez élevée, la réaction ne doit pas être effectuée à trop basse température. C'est pourquoi, Delmas et al. utilisèrent une solution de LiCl dans du méthanol à reflux ($T = 65^\circ\text{C}$) [2]. Dans le chapitre B-I, nous avons caractérisé par diffraction des RX le précurseur au sodium et les matériaux obtenus dans diverses conditions d'échange. Des calculs *ab initio* sont décrits dans le chapitre B-I afin d'amener des indications sur les structures P2 et O2. Les propriétés physiques de la phase O2-LiCoO_2 sont également données dans ce chapitre.



O2 stacking



O3 stacking

Figure B-1 : Les deux empilements de LiCoO_2 .

Nous savons par ailleurs que la phase O3-LiCoO₂ peut être préparée par voie solide avec différents rapports Li/Co, i.e. égaux à un ou légèrement supérieurs à un. Ces phases stœchiométriques O3-Li_{1.00}CoO₂ et non-stœchiométriques O3-Li_{x₀}CoO₂ ($x_0 > 1$) sont caractérisées par des morphologies différentes et des comportements électrochimiques différents [8, 9]. Nous nous sommes donc intéressés, dans le chapitre B-II, aux matériaux O3-LiCoO₂ obtenus par différents traitements thermiques à partir de la phase métastable de structure O2.

Alors que le caractère réversible de la désintercalation des ions lithium à partir des phases LiCoO₂ de structure O3 et O2 a été démontré à peu près au même moment, seul le polytype O3 a été largement étudié et est utilisé depuis plus de dix ans dans les batteries commerciales [10]. A notre connaissance, très peu d'études ont été réalisées sur la phase de structure O2 utilisée comme électrode positive.

Mendiboure et al. ont étudié, par diffraction des rayons X, les phases Li_xCoO₂ obtenues par désintercalation électrochimique à partir de O2-LiCoO₂ [6]. Ils ont montré que plusieurs transitions de phases (O2 $\Downarrow$ O2* et O2* $\Downarrow$ O6) sont observées au cours de la désintercalation du lithium. Un nouvel empilement a d'ailleurs été mis en évidence pour des valeurs de x avoisinant 0.50. Dans cet empilement, les ions lithium sont toujours en site octaédrique, et 6 couches sont nécessaires pour décrire la maille, il a alors été nommé O6.

Dans le chapitre B-III, nous avons repris l'étude des phases désintercalées obtenues à partir de O2-LiCoO₂ et caractérisé ces phases par diffraction des rayons X, par des mesures de conductivité et de pouvoir thermoélectrique et par RMN de ⁷Li.

Pendant que ce travail était en cours, Paulsen et al. se sont également intéressés aux structures de type O2. Ils ont notamment montré que l'on pouvait préparer des oxydes de manganèse de structure O2, qui, contrairement à la phase O3-LiMnO₂ ne se transforment pas en spinelle au cours du cyclage [11-17]. Ils ont également « revisité » le système O2-LiCoO₂ [18] : les phases désintercalées Li_xCoO₂ ont été caractérisées par diffraction des rayons X in-situ. Ces auteurs confirment dans une large mesure les résultats précédemment reportés par Mendiboure et al. Cependant, ils apportent deux éléments nouveaux :

- les diffractogrammes des phases Li_xCoO₂ ($0.5 < x < 0.7$) présentent deux pics supplémentaires situés aux grands angles qui témoignent d'un nouvel empilement oxygéné, qui n'a toutefois pas été caractérisé dans leur étude.

- une nouvelle phase de structure O2 a été mise en évidence pour de faibles taux de lithium ($x = 0.23$).

Paulsen et al. ont également montré que le système Li_xCoO_2 (la phase de départ étant O2- LiCoO_2) présentait des performances électrochimiques et une stabilité thermique similaires à celles du système O3- Li_xCoO_2 .

Etant donné le très fort intérêt potentiel des phases au manganèse pour les applications (coût, sécurité, toxicité), ce groupe de recherche s'est plus particulièrement intéressé à la phase $\text{Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ préparée par échange à partir de la phase $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ de structure P2 [12, 13, 15-17, 19, 20]. Cette phase ne se transforme pas en spinelle au cours du cyclage et présente un nouvel empilement, nommé T2, dans lequel les ions oxygène n'occupent pas les positions ABC d'un même réseau triangulaire et les ions lithium sont situés dans des sites tétraédriques distordus [16]. Le diagramme de diffraction des RX de la phase $\text{Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ est très proche de celui d'un empilement O2, seules deux raies situées à grands angles permettent réellement de les différencier. Ces auteurs ont également étudié cette phase par diffraction des neutrons et ont montré qu'elle présente un ordre Ni/Mn au sein du feuillet [16]. Dans les chapitres B-III et B-IV, nous comparons la structure de cette phase à celle des phases désintercalées Li_xCoO_2 obtenues pour $0.5 < x < 0.7$. Afin d'éviter toute confusion avec un empilement oxygéné de type A B C dans lequel les ions lithium occuperaient des sites tétraédriques, nous avons renommé ce nouvel empilement T[#]2.

La désintercalation des ions lithium à partir de LiCoO_2 de structure O2 induit plusieurs transitions de phases, qui stabilisent des empilements inhabituels dans les oxydes lamellaires. Un travail fondamental s'est donc avéré nécessaire pour mieux comprendre l'origine des ces changements structuraux. Nous avons choisi d'utiliser des calculs *ab initio* pour étudier les stabilités relatives, à 0 K, des différents types d'empilements, pour différents taux de lithium, et différents ordres Li/lacunes au sein de l'espace interfeuillet. Ces résultats sont présentés au chapitre B-IV. Nous avons également entrepris la construction du diagramme de phase théorique de Li_xCoO_2 en utilisant des méthodes issues de la mécanique statistique pour reproduire, à des températures non nulles, les stabilités relatives de ces différents empilements. Cette dernière étape est actuellement en cours et n'est pas présentée dans ce manuscrit.

Chapitre I

Préparation et caractérisation de la phase LiCoO_2 de structure O2

Sommaire

I.1. Le précurseur $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$	p. 122
I.2. La réaction d'échange Na^+/Li^+	p. 128
I.3. Analyse structurale de la phase O2- LiCoO_2	p. 132
I.4. Conclusions	p. 148

I.1. Le précurseur $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$

Nous avons vu que la préparation de LiCoO_2 de structure O2 impliquait d'abord la préparation de la phase $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ de structure P2.

I.1.1. Préparation de $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$

Les phases Na_xCoO_2 présentent un empilement P2 pour $0.64 < x < 0.74$ [21]. Une composition intermédiaire a été choisie pour la préparation de ce précurseur. La phase $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ a été préparée par voie solide à partir d'un mélange de Na_2O (Aldrich 99% min., 5% excès) et de Co_3O_4 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Carlo Erba 99% min. calciné à 450°C pendant 12 h sous O_2]. Le mélange a été broyé et pastillé en boîte sèche (sous argon), puis traité thermiquement à 800°C sous oxygène pendant 48 h. Le matériau obtenu a été trempé à l'azote liquide, de façon à fixer la stœchiométrie en oxygène, puis est introduit en boîte sèche. En

effet, des travaux antérieurs ont révélé que des lacunes d'oxygène sont formées si les phases au sodium sont préparées sous faible pression d'oxygène [22-24].

I.1.2. L'empilement P2

L'empilement P2 est représenté sur la figure B-I-1. Cette structure est décrite dans le groupe d'espace hexagonal $P6_3/mmc$ (n° 194), où les ions cobalt occupent la position 2a (0, 0, 0) et les ions oxygène une position 4f ($1/3, 2/3, z$). Les ions sodium peuvent être situés dans deux sites prismatiques qui diffèrent de par leur mode de connexion aux octaèdres de cobalt : dans le site 2b, les prismes NaO_6 partagent des faces, de part et d'autre, avec les octaèdres CoO_6 alors que dans le site 2d, ils ne partagent que des arêtes (cf. Fig. B-I-1). Le site 2b doit être moins stable que le site 2d, puisqu'il engendre des répulsions électrostatiques entre les ions sodium et cobalt à travers les faces communes des polyèdres NaO_6 et CoO_6 .

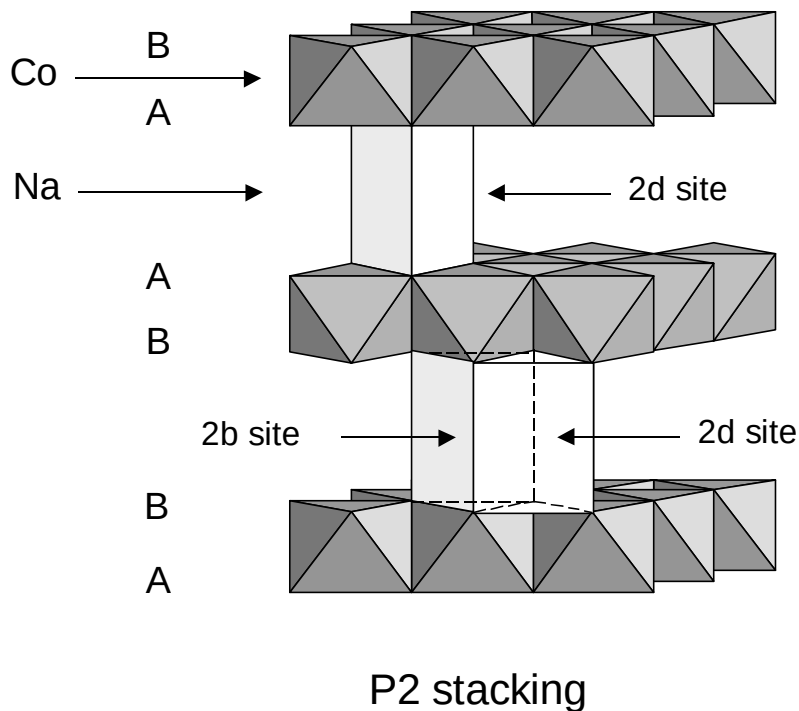


Figure B-I-1 : Empilement P2 des phases Na_xCoO_2 ($0.64 < x < 0.74$ [21]) et représentation des deux sites prismatiques disponibles pour les ions sodium.

I.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

Afin de déterminer la distribution des ions sodium dans les deux types de sites, le diagramme de diffraction des RX de la phase $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ a été affiné par la méthode de Rietveld.

L'acquisition des données a été effectuée sur un diffractomètre Siemens D5000 en géométrie Bragg-Brentano de 5° à 120° , par pas de 0.02° avec un temps de comptage de 40 s par pas. La radiation $\text{K}\zeta$ du cuivre a été utilisée avec un monochromateur arrière en graphite. L'échantillon est minutieusement préparé pour minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle (tamisage de la poudre ($40\text{ }\mu\text{m}$) et répartition sur le support à l'aide d'une lame de rasoir). De cette façon, le diffractogramme obtenu est de qualité suffisante pour effectuer un affinement structural par la méthode de Rietveld (décrite en annexe), en utilisant le programme Fullprof [25].

Nous avons, dans un premier temps, procédé à l'affinement du décalage du zéro, des paramètres de maille et du profil des raies en utilisant une fonction pseudo-Voigt. Puis les atomes de la maille ont été considérés. Aucune contrainte sur la teneur totale en sodium n'a été imposée. Les taux d'occupation des sites 2b et 2d occupés par le sodium, la coordonnée z de la position des ions oxygène, les facteurs d'agitation thermique isotrope (B) et l'orientation préférentielle selon la direction $[001]$ perpendiculaire aux feuillets ont été affinés. Nous avons comparé sur la figure B-I-2 les diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé de la phase $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$. La faible différence entre ces diffractogrammes montre la validité du modèle structural considéré. Les résultats de cet affinement sont rassemblés dans le tableau B-I-1 ; ils sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [26-28], considérant le fait que la composition en sodium diffère sensiblement de celle de notre échantillon.

Le taux de sodium total ainsi affiné conduit à la formule $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$. Ceci est en accord avec la composition nominale, puisqu'un excès de 5% de Na_2O a été utilisé pour la préparation de cette phase.

D'après les résultats obtenus, les cristallites de $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ présentent une tendance à s'orienter perpendiculairement à l'axe c , malgré les précautions de mise en forme (Tableau B-I-I). Cette faible orientation préférentielle peut être attribuée à la morphologie très plate des cristallites qui sera présentée dans le paragraphe B-I-2.

L'affinement révèle que les ions sodium occupent les deux types de sites prismatiques. D'une manière surprenante 30% des ions sodium sont en effet situés dans les sites prismatiques 2b qui partagent des faces avec les octaèdres de cobalt, malgré la forte répulsion

électrostatique alors engendrée. Il est également surprenant de trouver une telle distribution alors que deux sites prismatiques adjacents 2d-2b ne peuvent être occupés simultanément, puisque la distance Na-Na résultante serait trop courte (1.63 Å) par rapport aux distances Na-O (2.39 Å).

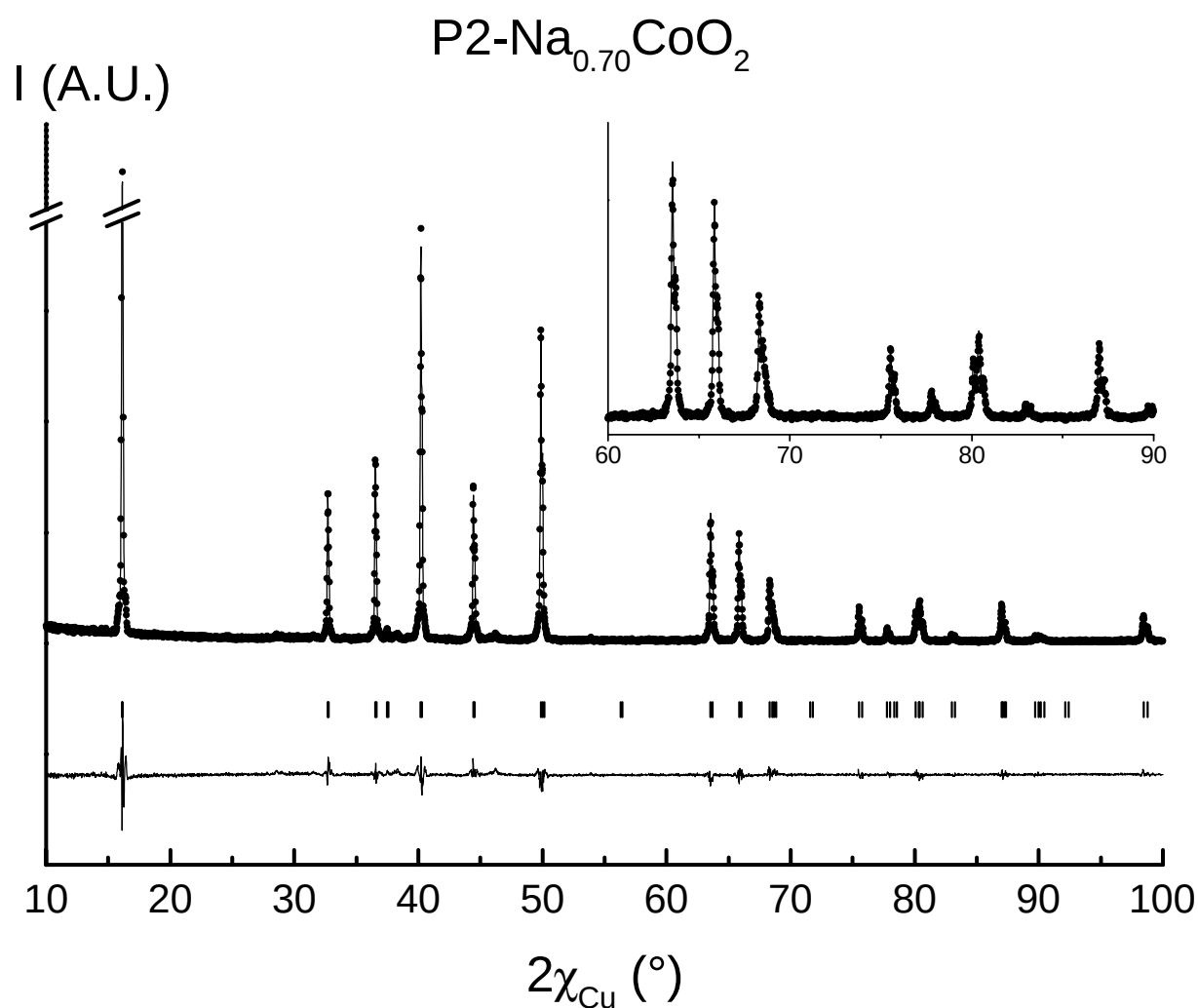


Figure B-I-2 : Comparaison des diagrammes de diffraction des Rayons X sur poudre, expérimental (○) et calculé (—), de la phase $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$. (|) indique la position des réflexions, la courbe du bas montre la différence entre les intensités observées et calculées.

P2-Na_{0.70}CoO₂Space group : P6₃/mmc $a_{\text{hex.}} = 2.83022(2) \text{ \AA}$ $c_{\text{hex.}} = 10.91198(4) \text{ \AA}$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²)
Na (1)	2b	0	0	1/4	0.22(2)	2.2(9)
Na (2)	2d	2/3	1/3	1/4	0.52(2)	3.5(6)
Co (1)	2a	0	0	0	1.000	0.05(6)
O (1)	4f	1/3	2/3	0.0900(8)	1.000	0.2(2)

Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	5° Ω 2 χ Ω 120°
Step scan increment (2 χ)	0.02°
Zero point (2 χ)	- 0.111(1)°
Number of fitted parameters	17

Profile parameters

Pseudo-Voigt function

PV = $\xi L + (1-\xi)G$ with $\xi = \xi_0 + X(2\chi)$	$\xi_0 = 0.51(4)$
	$X = 0.0047(8)$
Halfwidth parameters	$U = 0.020(5)$
	$V = 0.005(4)$
	$W = 0.0062(7)$

Preferential orientation of the particles perpendicular to the c-axis : 1.010(7)

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 19.0 \% ; R_{\text{B}} = 4.4\%$$

Note : Standard deviations have been multiplied by the Scor number (2.14) to correct from local correlations [25].

Tableau B-I-1 : Récapitulatif des conditions d'acquisition et des résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des Rayons X sur poudre de la phase P2-Na_{0.70}CoO₂.

Dans le but de déterminer théoriquement les stabilités relatives du lithium dans les deux types de site prismatique, nous avons effectué le calcul des énergies totales théoriques à 0 K des phases $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ de structure P2, dont l'ordre Na/lacune dans l'espace interfeuillet est $(\sqrt{3} a_{\text{hex.}} \times \sqrt{3} a_{\text{hex.}})$. Celui-ci est généralement le plus stable pour $x = 2/3$ quand la matrice est triangulaire. Nous avons placé tantôt tous les ions sodium dans les prismes partageant des faces avec CoO_6 tantôt tous les ions sodium dans les prismes partageant des arêtes avec CoO_6 . Ces calculs ont été effectués à l'aide de la méthode *ab initio* utilisant des pseudopotentiels telle qu'elle est proposée par le programme Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'approximation de la densité locale (LDA) et le découpage de la première zone de Brillouin est : $3 \times 3 \times 6$.

La phase $\text{P2-Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ dans laquelle tous les ions sodium occupent des sites prismatiques partageant des arêtes avec les octaèdres CoO_6 est calculée plus stable que celle dans laquelle tous les ions sodium occupent des sites prismatiques qui partagent des faces avec les octaèdres CoO_6 ; la différence énergétique calculée entre ces phases est de 103 meV / unité formulaire. Une telle différence en énergie ne laisse pas de doute quant aux sites à priori occupés par les ions Na^+ pour une phase $\text{P2-Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ ordonnée : les ions sodium sont stabilisés dans le site prismatique 2d qui ne partage pas de faces avec les octaèdres CoO_6 .

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la distribution observée expérimentalement:

- il existerait des défauts qui stabiliseraient localement les sites prismatiques qui partagent des faces avec CoO_6 , sans que l'existence de ces micro domaines ne donne lieu à un diagramme de diffraction des RX caractéristique d'un matériau hétérogène.
- la mobilité des ions sodium dans l'espace interfeuillet serait telle que les sites 2b sont occupés 30 % du temps et les sites 2d, 70 % du temps. En effet, la diffusion des ions dans l'espace interfeuillet fait intervenir ces deux sites, la fenêtre de passage d'un site à l'autre étant rectangulaire (cf. Fig. B-I-1).

Balsys et al. ont étudié la phase $\text{P2-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ par diffraction des neutrons. Ils ont également observé une distribution des ions sodium sur les deux types de sites prismatiques et l'expliquent par la mobilité de ces ions [28]. Par ailleurs, ils n'ont pas observé de raies de surstructures dans le diagramme de diffraction des neutrons de leur phase $\text{P2-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$, alors qu'une étude par diffraction des électrons réalisée en collaboration avec F. Weill et Y. Shao-Horn au laboratoire, met clairement en évidence la présence de surstructures dans ce matériau qui est finalement très complexe.

Une distribution similaire sur les deux types de site prismatique a été mise en évidence dans d'autres phases P2 [17]. L'origine de cette distribution particulière n'est encore pas connue. Une étude de ces phases par diffraction des RX à basse température serait nécessaire.

I.2. La réaction d'échange Na^+/Li^+

I.2.1. Le changement structural $\text{P2} \Downarrow \text{O2}$

Les ions lithium préfèrent les sites octaédriques et tétraédriques aux sites prismatiques. En effet, ces ions étant plus petits que les ions sodium, leur présence en site prismatique entraînerait une très forte répulsion électrostatique entre les feuillets CoO_2 chargés négativement. La transition de phase $\text{P2} \Downarrow \text{O2}$ résulte du glissement d'un feuillet CoO_2 sur deux dans la direction $(2/3, 1/3, 0)$. Ce glissement, vu selon une section parallèle au plan (110) des deux structures, est représenté sur la figure B-I-3.

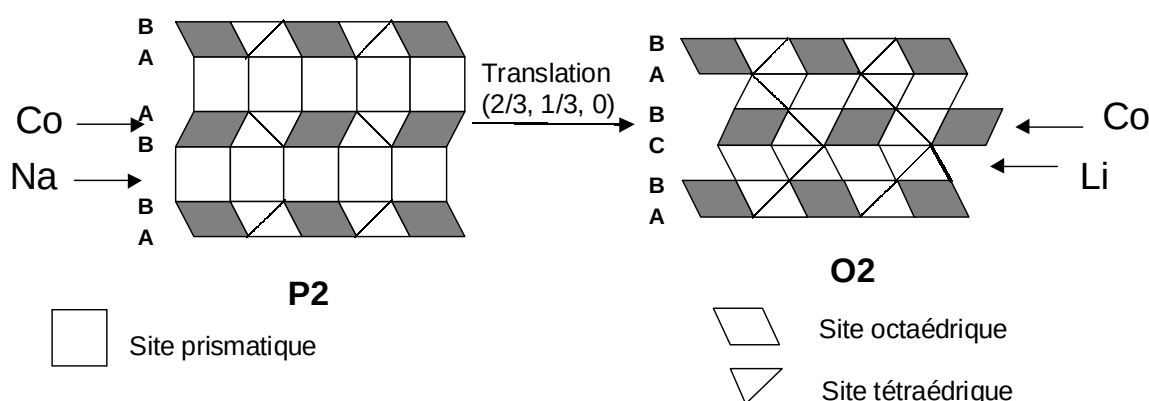


Figure B-I-3 : Transition $\text{P2} \Downarrow \text{O2}$ vue selon le plan (110). La transition fait intervenir le glissement d'un feuillet CoO_2 sur deux dans la direction $(2/3, 1/3, 0)$.

I.2.2. Différentes conditions d'échange

O2-LiCoO_2 a été préparé par diverses réactions d'échange à partir de $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$. Dans un premier temps, nous avons utilisé la méthode initialement reportée dans la littérature : l'échange ionique a été effectué à 65 °C en chauffant à reflux pendant 3 jours la phase $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ dans une solution de LiCl dans du méthanol [1]. Cependant, après 3 jours

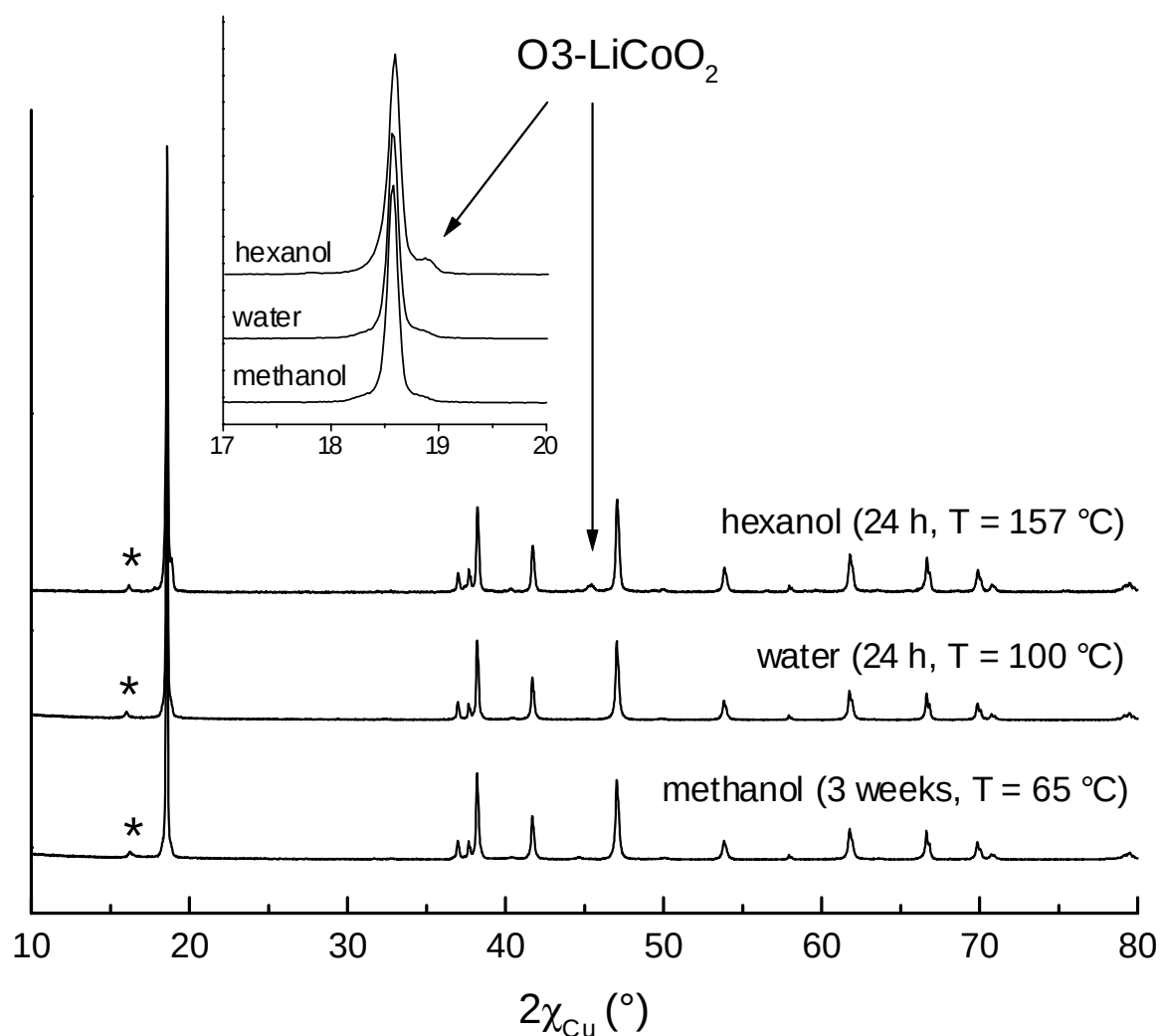
de réaction, il reste une quantité non négligeable de la phase au sodium non échangée. Ceci s'explique par la faible température d'ébullition du méthanol, qui conduit à une faible cinétique de réaction. Trois semaines sont en fait requises pour obtenir une phase O2-LiCoO_2 quasi-pure (la poudre étant lavée, séchée et broyée plusieurs fois).

L'échange ionique a été également réalisé en chauffant à reflux pendant 24 heures la phase $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ dans une solution de LiBr dans de l'hexanol, de façon à améliorer la cinétique de réaction, puisque la température d'ébullition de l'hexanol est de 157°C .

Nous avons également effectué la réaction d'échange en utilisant la procédure reportée récemment par Paulsen et al., qui consiste à employer une solution de $\text{LiCl} / \text{LiOH}$ (1:1) 5M dans l'eau [14]. La réaction d'échange s'opère à reflux pendant 24 heures avec un lavage, séchage et broyage intermédiaire. Ces auteurs ont également observé que cette réaction d'échange ionique pouvait être effectuée à température ambiante.

Quelle que soit la procédure utilisée pour l'échange, un excès de lithium a été utilisé ($\text{Li}/\text{Na} = 10$) et la phase échangée a été lavée et séchée sous vide primaire à 100°C pendant 14 heures.

La figure B-I-4 présente les diagrammes de diffraction des RX des phases obtenues après les trois procédures d'échange. Toutes les procédures employées conduisent à la formation de la phase O2-LiCoO_2 ; cependant la réaction n'est jamais complète, puisqu'il reste toujours une faible quantité du précurseur au sodium (la raie (002) de la phase $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ est indiquée sur la figure B-I-5 par *). Les réactions d'échange réalisées dans l'eau ou dans l'hexanol présentent des cinétiques bien supérieures à celle réalisée dans le méthanol. L'échange réalisé dans l'hexanol conduit aussi à la formation parasite d'une faible fraction de la forme stable O3-LiCoO_2 , comme le montre l'apparition des raies de diffraction (003) et (104) situées à $2\chi = 18.9^\circ$ et $2\chi = 45.5^\circ$ (Fig. B-I-4). Ainsi, la meilleure façon de préparer O2-LiCoO_2 semble être l'échange effectué en milieu aqueux. Les résultats présentés dans la suite concernent la phase obtenue dans ces conditions, mais nous avons vérifié que la phase obtenue par échange dans le méthanol conduisait aux mêmes résultats.



*Figure B-I-4 : Diagrammes de diffraction des RX des matériaux obtenus à partir de $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ après les trois procédures d'échange Na^+/Li^+ . * indique la raie (002) de la phase $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ présente comme impureté.*

I.2.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des cristallites des phases $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ et de O2-LiCoO_2 a été analysée par microscopie électronique à balayage haute résolution à l'aide d'un microscope à effet de champ Hitachi S-4500. Afin d'éviter les effets de charge, une couche de platine de 2 nm d'épaisseur a été déposée par pulvérisation cathodique.

La figure B-I-5 présente les clichés de microscopie électronique à balayage des phases $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ (a) et O2-LiCoO_2 (b).

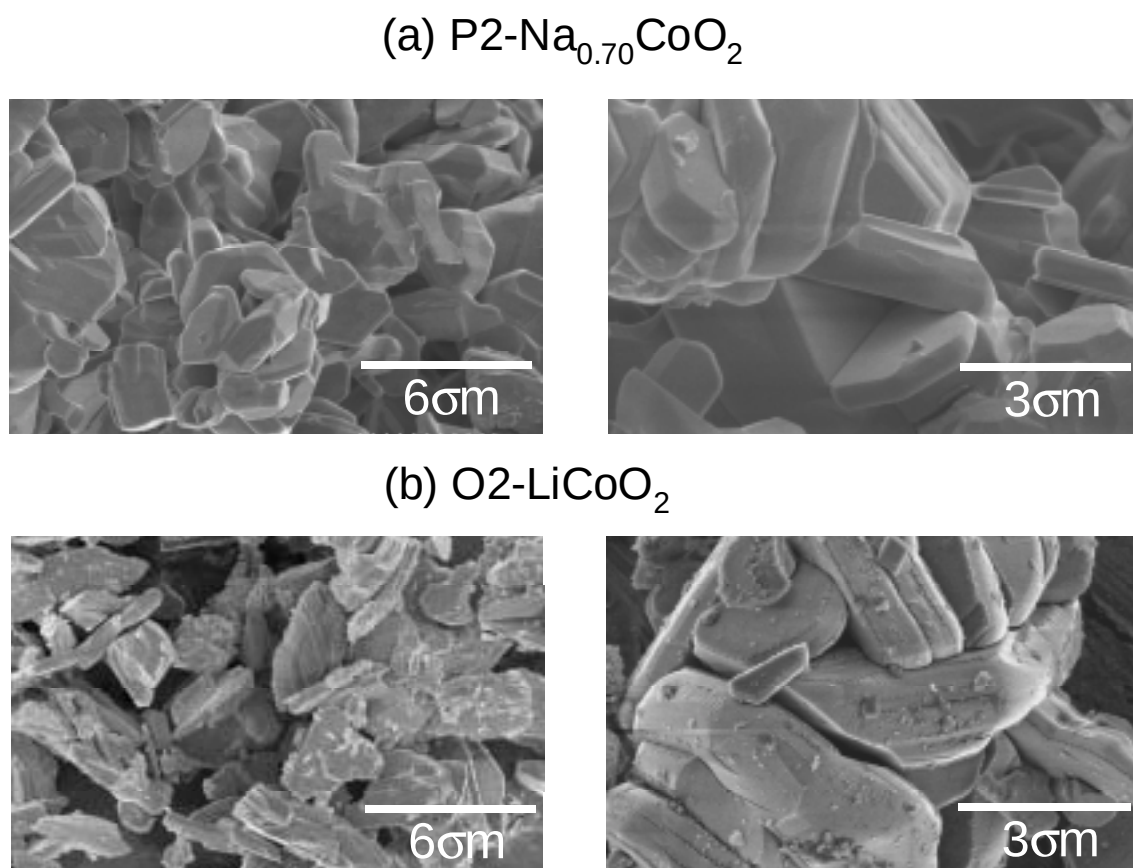


Figure B-I-5 : Clichés de microscopie électronique à balayage des cristallites des phases $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ (a) et O2-LiCoO_2 (b).

Le matériau de départ $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ présente des cristallites très plates à bords anguleux, dont le diamètre varie de 2 à 7 μm et l'épaisseur de 0.5 à 2 μm . Certaines de ces cristallites présentent des formes hexagonales bien définies. La taille et la morphologie des cristallites de O2-LiCoO_2 sont à peu près similaires à celles du précurseur au sodium, ce qui indique que la forme globale des particules est conservée au cours de la réaction d'échange. Cependant, les

bords de certaines cristallites de O2-LiCoO₂ ne sont pas aussi bien définis suggérant qu'une partie du matériau est solubilisé pendant la procédure d'échange. Ceci est également mis en évidence par la couleur bleue que prennent les solutions de méthanol et d'hexanol, qui est caractéristique de la solvation de quelques ions Co²⁺ pendant la réaction d'échange. En effet, puisque la composition LiCoO₂ est obtenue à partir de Na_{0.70}CoO₂, comme nous le montrerons dans la suite, un processus redox intervient dans la réaction d'échange et doit impliquer le solvant. Cependant, Paulsen et al. ont également observé des bords de cristallites « arrondis » pour la phase échangée Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ alors qu'aucun processus redox n'intervient, en principe, dans la réaction d'échange à partir de la phase P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂. Ces auteurs concluent également qu'une partie du matériau est solubilisée pendant la réaction d'échange Na⁺/Li⁺ [14].

I.3. Analyse structurale de la phase O2-LiCoO₂

I.3.1. Caractérisation par diffraction des neutrons

I.3.1.1. Conditions expérimentales

Les expériences de diffraction des neutrons ont été effectuées à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble sur le diffractomètre D2B haute résolution sur poudre en collaboration avec E. Suard. L'échantillon est placé dans un tube de vanadium de 8 mm de diamètre et la longueur d'onde utilisée est $\lambda = 1.5940$ Å. Les acquisitions sont réalisées à température ambiante entre 0° et 162° (2 χ) avec des pas de 0.05° et un temps d'accumulation de 6 heures au total. La structure a été affinée par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof [25].

Du fait de la géométrie du diffractomètre (transmission), il est nécessaire de prendre en compte l'absorption du rayonnement par l'échantillon, et par conséquent, la diminution de l'intensité expérimentale diffractée en fonction de 2 χ . Afin de minimiser l'absorption, un échantillon de O2-LiCoO₂ enrichi au ⁷Li a été utilisé : il a été préparé par échange ionique en utilisant une solution de ⁷LiOH (Euriso-top, ⁷Li > 99.99 %) dans laquelle HCl a été ajouté de façon à retrouver un pH proche de 13. En effet, l'isotope ⁶Li, qui a une abondance naturelle de 7.5 %, absorbe 2.10⁴ fois plus que l'isotope ⁷Li. La correction d'absorption (à travers le coefficient σ_R du programme Fullprof) est spécialement nécessaire pour la détermination des facteurs d'agitation thermique isotrope (B) et les taux d'occupation des sites, qui dépendent fortement des intensités relatives des pics de diffraction. σ est le coefficient d'absorption

linéaire de l'échantillon défini par $\sigma = (n/V) \sum_i n_i \omega_i$, où n est le nombre d'unités formulaires dans la maille, V le volume de la maille, n_i le nombre d'atomes donnés i par unité formulaire et ω_i le coefficient d'absorption atomique pour l'atome i . R est le rayon du cylindre défini par l'échantillon étudié. Le coefficient σR calculé pour la phase O2-LiCoO₂ est à égal à 0.46.

I.3.1.2. Affinement structural par la méthode de Rietveld

Les diffractogrammes expérimental et calculé pour la phase O2-LiCoO₂ sont représentés sur la figure B-I-6. Les résultats de cet affinement sont donnés dans le tableau B-I-2. Le groupe d'espace utilisé étant le groupe hexagonal P6₃mc (n°186), l'ion cobalt occupe une position 2b et les ions oxygène des positions 2b et 2a (O(1) et O(2), respectivement). Les ions lithium peuvent occuper les sites octaédriques (position 2b) ou les sites tétraédriques (position 2a) de l'espace interfeuillet. Les coordonnées z et les taux d'occupation des ions lithium dans les deux types de sites, les coordonnées z des ions oxygène, les facteurs d'agitation thermique isotrope et l'orientation préférentielle selon la direction [001] perpendiculaire au feuillet, ont donc été affinés.

L'affinement montre que les cristallites ont une légère tendance à s'orienter perpendiculairement à l'axe c (Tableau B-I-2), en accord avec la forme très plate des cristallites.

Compte tenu des écarts-types associés aux taux d'occupation (Tableau B-I-2), nous pouvons conclure que tous les ions lithium sont situés dans les sites octaédriques de l'espace interfeuillet et non dans les sites tétraédriques, alors que ces derniers auraient permis d'éviter le partage de face entre les polyèdres de lithium et de cobalt. Nous avons également tenté d'effectuer l'affinement structural en autorisant la présence de quelques ions sodium résiduels sur le site 2b des ions lithium. Cette hypothèse a conduit à des valeurs aberrantes pour le facteur d'agitation thermique associé au site 2b et à un taux d'occupation de ce site négatif, suggérant qu'après la réaction d'échange, presque aucun ion sodium ne reste dans l'espace interfeuillet.

D'après l'analyse Rietveld, le rapport $(\text{Li}(1) + \text{Li}(2) + \text{Co}) / (\text{O}(1) + \text{O}(2))$ est légèrement supérieur à un, mais compte tenu des écarts-types associés aux taux d'occupation, on ne peut pas considérer, sur la seule base de la diffraction des neutrons, que cette phase présente un déficit en oxygène. La composition du matériau doit être très proche de la composition idéale.

En première approximation, la position atomique du lithium pouvait être fixée au centre de son octaèdre, c'est-à-dire au milieu de l'espace interfeuille ($z = 0.25$), comme cela avait été fait par Delmas et al. [1] et plus récemment par Paulsen et al. [18]. Cependant, compte tenu de l'asymétrie du site (les octaèdres de lithium partagent une face d'un côté et des arêtes de l'autre avec les octaèdres de cobalt), un déplacement des ions lithium selon l'axe c est attendu. L'affinement a donc été effectué sans aucune contrainte sur les coordonnées z des ions lithium et oxygène. D'après l'analyse structurale, les ions lithium sont situés en $z = 0.241(2)$ et les distances Co-O(1) et Co-O(2) d'une part et Li-O(1) et Li-O(2) d'autre part sont différentes ; on trouve en effet deux distances Co-O et Li-O plus longues pour les ions oxygène O(1) appartenant à la face commune (Tableau B-I-3). Ceci indique qu'une répulsion électrostatique s'exerce entre les ions Li^+ et Co^{3+} à travers la face commune de leurs octaèdres et conduit à un déplacement de ces ions dans leurs octaèdres. Nous avons reporté dans le tableau B-I-3 les différentes distances expérimentales de la phase O2-LiCoO₂ et de la phase O3-LiCoO₂, étudiée par S. Levasseur, pour comparaison. Nous avons également reporté dans ce tableau les distances déterminant les épaisseurs de l'espace interfeuille (I) et du feuillet (S) pour les deux types de LiCoO₂. Les épaisseurs I et S sont calculées en multipliant le paramètre c_{hex} par la différence entre les côtes z des ions oxygène situés de part et d'autre de l'espace interfeuille pour I et du feuillet pour S.

	O2-LiCoO ₂	O3-LiCoO ₂ [9]
$a_{\text{hex.}} (\text{\AA})$	2.80247(4)	2.8143(2)
$c_{\text{hex.}} (\text{\AA})$	9.5358(3)	14.049(1)
$d_{\text{M-M}} (\text{\AA})$	2.8025(1)	2.8143(2)
$d_{\text{interslab}} (\text{\AA})$	4.7679(2)	4.683(1)
Volume/motif ($\text{\AA}^3$)	64.859(1)	64.243(1)
$d_{\text{Li-O}} (\text{\AA})$	2.063(2) x3 2.173(2) x3	2.091(1) x6
$d_{\text{Co-O}} (\text{\AA})$	1.924(1) x3 1.926(1) x3	1.921(1) x6
Interslab thickness I ($\text{\AA}$)	2.703	2.633
Slab thickness S ($\text{\AA}$)	2.065	2.049
I/S	1.309	1.285

Tableau B-I-3 : Comparaison des distances expérimentales observées dans O2-LiCoO₂ et O3-LiCoO₂.

Les épaisseurs de l'espace interfeuille (I) et du feuillet (S) sont plus grandes pour la phase O2 que pour la phase O3 (Tableau B-I-3). D'après les rapports I/S , la phase O2 présente un caractère bidimensionnel plus marqué.

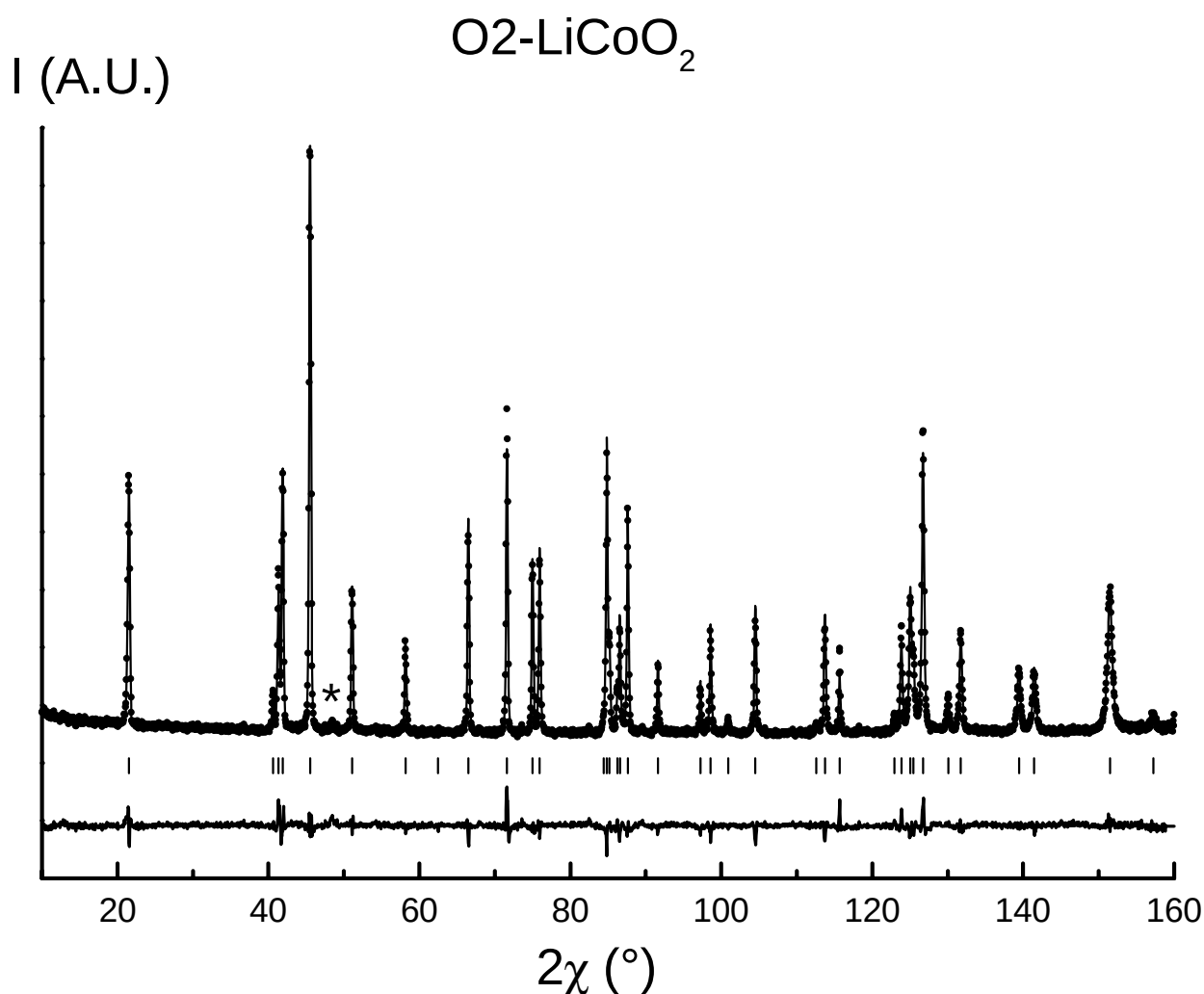


Figure B-I-6 : Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre, expérimental (•) et calculé (—), de la phase O2-LiCoO_2 . (|) indique la position des réflexions, la courbe du bas montre la différence entre les intensités observées et calculées et () indique la raie de diffraction la plus intense (103) de la phase $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$.*

O2-LiCoO₂ (exchange with LiCl/LiOH solution in water)Space group : P6₃mc $a_{\text{hex.}} = 2.80247(4) \text{ \AA}$ $c_{\text{hex.}} = 9.5358(3) \text{ \AA}$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²)
Li (1)	2b	1/3	2/3	0.241(2)	1.00(6)	1.7(2)
Li (2)	2a	0	0	0.26(4)	0.03(3)	1.7(2)
Co	2b	2/3	1/3	0	0.94(7)	0.1(2)
O (1)	2b	2/3	1/3	0.3916(8)	0.93(7)	0.20(7)
O (2)	2a	0	0	0.1081(8)	0.95(7)	0.31(6)

Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	0° Ω 2 χ Ω 162°
Step scan increment (2 χ)	0.05°
Zero point (2 χ)	2.281(2)°
Number of fitted parameters	23

Profile parameters

Pseudo-Voigt function

PV = $\xi_0 L + (1 - \xi_0) G$ with $\xi_0 = 0.20(4)$

Halfwidth parameters

U = 0.058(4)

V = - 0.106(8)

W = 0.120(5)

Preferential orientation of the particles perpendicular to the c-axis : 1.043(4)

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 13.7 \% ; R_{\text{B}} = 4.8 \%$$

Note : Standard deviations have been multiplied by the Scor number (2.12) to correct from local correlations [25].

Tableau B-I-2 : Récapitulatif des conditions d'acquisition et des résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons sur poudre de la phase O2-LiCoO₂.

I.3.2. Comparaison des données structurales expérimentales et théoriques

Théoriquement, la structure de la phase O2-LiCoO₂ a été optimisée avec le programme VASP dans l'approximation de la densité locale. Le groupe d'espace considéré est le groupe d'espace hexagonal P6₃mc. Les données structurales expérimentales déterminées par affinement du diffractogramme des neutrons et les données structurales théoriques obtenues après une optimisation de géométrie sont reportées dans le tableau B-I-4.

Il apparaît que les paramètres de maille théoriques calculés pour O2-LiCoO₂ par la méthode *ab initio* sont inférieurs aux paramètres déterminés expérimentalement. Mais il faut préciser d'une part que la géométrie est optimisée pour un calcul à 0 K, et d'autre part que la DFT est connue pour sous-estimer les distances entre les atomes [29, 30]. Cependant, les calculs *ab initio* prédisent des positions atomiques dans la maille remarquablement proches des valeurs expérimentales (Tableau B-I-4).

	Neutron diffraction pattern Rietveld refinement			First principles calculations (LDA)		
Cell parameters	a _{hex.} = 2.8025(1) Å c _{hex.} = 9.5358(3) Å			a _{hex.} = 2.7852 Å c _{hex.} = 9.2678 Å		
Li	1/3	2/3	0.241(1)	1/3	2/3	0.242
Co	2/3	1/3	0	2/3	1/3	0.001
O(1)	2/3	1/3	0.391(1)	2/3	1/3	0.393
O(2)	0	0	0.108(1)	0	0	0.108

*Tableau B-I-4 : Les paramètres structuraux de la phase O2-LiCoO₂ obtenus par affinement Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons et par optimisation de géométrie *ab initio* (programme VASP).*

Les distances expérimentales et théoriques déterminées pour la phase O2-LiCoO₂ sont rassemblées dans le tableau B-I-5.

	O2-LiCoO ₂	
	Exp.	Calc.
d _{M-M} (Å)	2.8025(1)	2.7852
d _{interslab} (Å)	4.7679(2)	4.6339
d _{Li-O} (Å)	2.063(2) x3	2.034 x3
	2.173(2) x3	2.125 x3
d _{Co-O} (Å)	1.924(1) x3	1.893
	1.926(1) x3	

Tableau B-I-5 : Comparaison des paramètres structuraux des phases O2-LiCoO₂ obtenus par affinement Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons et par optimisation de géométrie ab initio (programme VASP).

Malgré la tendance des calculs à sous-estimer les distances interatomiques, on peut remarquer qu'il existe un bon accord entre l'expérience et la théorie puisque celle-ci prédit le déplacement des ions lithium dans leur octaèdre. Le calcul prédit également un léger déplacement des ions cobalt dans leur octaèdre puisque les distances Co-O sont différentes à 10⁻⁴ près.

Il faut noter que ces optimisations de géométrie ont été effectuées avec l'approximation de la densité locale (LDA), et que des optimisations de géométrie effectuées dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) conduisent à des distances un peu différentes : Co-O = 1.94 Å, et Li-O = 3x 1.93 Å et 3x 2.17 Å.

L'affinement structural montre que le rapport molaire Li/Co est proche de un, en accord avec les dosages effectués à Vernaison par spectroscopie d'absorption ICP. Cependant, la présence dans le matériau d'une faible quantité de la phase P2-Na_{0.70}CoO₂ empêche la détermination précise de la stœchiométrie par dosage ICP. De façon à avoir plus d'information sur la stœchiométrie du matériau de structure O2, nous avons donc effectué des mesures de propriétés magnétiques et des expériences par RMN du lithium. En effet, pour la phase O3-LiCoO₂, il a été montré récemment qu'un taux Li/Co légèrement supérieur à un dans le mélange utilisé pour la synthèse conduisait à la présence de défauts structuraux et d'ions paramagnétiques dans ce matériau [8, 9, 31].

I.3.3. Propriétés magnétiques

Les mesures d'aimantation ont été effectuées sur un magnétomètre à SQUID MPMS-5S entre 5 et 340 K avec un champ magnétique de 5000 G.

La figure B-I-7, montre l'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour la phase O2- LiCoO_2 obtenue par échange ionique en solution aqueuse. Pour comparaison, nous avons également mesuré, dans les mêmes conditions, l'évolution de la susceptibilité magnétique de la phase O3- LiCoO_2 préparée à partir d'un mélange stœchiométrique de Co_3O_4 et Li_2O , et de la phase O3- $\text{Li}_{1.08}\text{CoO}_2$ préparée à partir d'un mélange de Co_3O_4 et Li_2O , excédentaire en lithium. Ces deux dernières phases ont été préparées et étudiées au laboratoire par S. Levasseur. Les mêmes mesures ont également été réalisées pour les phases O3- $\text{Li}_{0.97}\text{CoO}_2$ et O3- $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$, obtenues par désintercalation électrochimique à partir de la phase stœchiométrique O3- LiCoO_2 . Des études précédentes ont révélé que la phase O3- LiCoO_2 est un isolant électronique, puisqu'elle ne contient que des ions Co^{3+} bas-spin, alors que la phase O3- $\text{Li}_{0.97}\text{CoO}_2$ est un semi-conducteur du fait de la présence de quelques ions Co^{4+} bas-spin (t_{2g}^5), les électrons étant localisés [32]. La phase O3- $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$ présente un comportement métallique, due à la délocalisation des électrons de la bande large t_{2g} des ions cobalt [32].

Les valeurs de la susceptibilité magnétique obtenues pour les phases O3 sont en bon accord avec celles reportées dans la littérature [33, 34].

Les phases O2 et O3- LiCoO_2 présentent toutes les deux une susceptibilité magnétique faible et pratiquement indépendante de la température, dans le domaine 100 - 300 K. Celle de la phase O2 est encore plus faible, malgré la présence dans ce matériau d'une faible quantité de la phase P2- $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$, qui contient des électrons célibataires. On pourrait donc s'attendre à observer des valeurs de θ_m encore plus faibles pour une phase pure O2- LiCoO_2 .

Comme prévu, les électrons localisés t_{2g} (dus aux ions Co^{4+}) dans O3- $\text{Li}_{0.97}\text{CoO}_2$ induisent des valeurs de θ_m plus fortes et qui dépendent plus fortement de la température. Les valeurs obtenues pour la phase O3- $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$ sont encore supérieures, en accord avec le nombre d'ions Co^{3+} oxydés. Cependant, bien que cette phase soit métallique d'après les expériences de RMN (déplacement de Knight) et les mesures de conductivité d.c., sa susceptibilité n'est pas rigoureusement de type Pauli (indépendante de la température). Il s'agit donc là de « mauvais métaux », comme nous l'indiquent les faibles valeurs de la conductivité électrique $\log \omega \sim 0.5 \text{ S.cm}^{-1}$ pour O3- $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$ [32].

Sur la figure B-I-7, nous avons également tracé la variation $\theta_m = f(T)$ obtenue pour la phase $\text{Li}_{1.08}\text{CoO}_2$ surstœchiométrique en lithium, qui présente une faible quantité d'ions cobalt

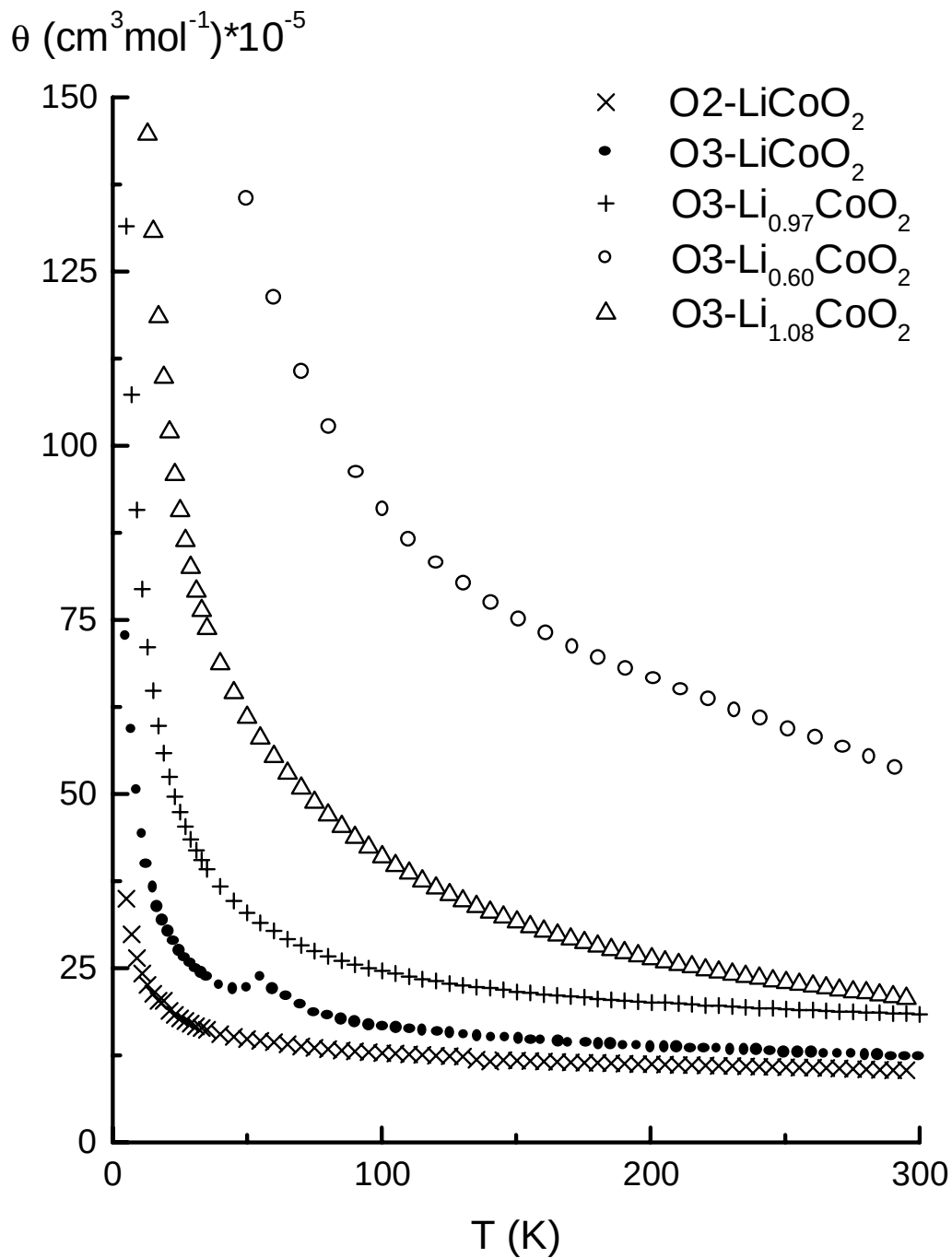


Figure B-I-7 : Evolution de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température enregistrée pour $100 \Omega \leq T \leq 300 \text{ K}$ et $H = 5000 \text{ G}$, pour les phases O2-LiCoO_2 , O3-LiCoO_2 , $\text{O3-Li}_{1.08}\text{CoO}_2$ et les phases désintercalées électrochimiquement à partir de O3-LiCoO_2 : $\text{O3-Li}_{0.97}\text{CoO}_2$ et $\text{O3-Li}_{0.60}\text{CoO}_2$.

paramagnétiques associés à un déficit en oxygène [9]. Cette phase est clairement magnétique. On peut donc conclure que la phase O2-LiCoO₂ qui présente les valeurs de θ_m les plus faibles et les plus indépendantes de la température ne contient quasiment pas d'ions paramagnétiques. La composition de cette phase doit donc être très proche de la composition idéale. Ceci est en bon accord avec les résultats issus des dosages ICP et de l'affinement structural du diagramme de diffraction des neutrons. Comme Kikkawa et al. l'avait fait pour la phase O3-LiCoO₂ [33], nous attribuons la faible variation de la susceptibilité magnétique avec la température observée pour la phase O2-LiCoO₂ à un paramagnétisme de Van Vleck provoqué par les ions Co³⁺ bas-spin.

I.3.4. Caractérisation par RMN de ^{6,7}Li et ⁵⁹Co des polytypes O2 et O3 de LiCoO₂

Nous avons utilisé la RMN de ⁷Li au laboratoire afin de vérifier la stœchiométrie de la phase O2-LiCoO₂, car la RMN est sensible à la présence d'électrons célibataires autour du lithium. Puis, en collaboration avec le laboratoire de J. Hirschinger à Strasbourg, nous avons entrepris la détermination expérimentale des tenseurs de gradient de champ électrique (EFG) s'opérant sur les noyaux ⁵⁹Co, ⁶Li et ⁷Li, dans les deux variétés de LiCoO₂. Ces interactions sont de première importance puisqu'elles sont directement liées à la structure des différents polytypes. Nous avons ensuite confronté ces résultats expérimentaux à un modèle de charges ponctuelles et à des calculs *ab initio* de façon à relier les différents EFG obtenus par RMN à des différences structurales. Les calculs *ab initio* ont été effectués à l'ICMCB en collaboration avec S. Matar.

I.3.4.1. Spectres de ⁷Li enregistrés au laboratoire

Les spectres de RMN de ⁷Li des phases O2-LiCoO₂, O3-LiCoO₂ et O3-Li_{1.08}CoO₂ enregistrés en rotation à l'angle magique ($\tau_r = 10$ kHz) à l'aide d'un spectromètre Bruker MSL200 et d'une séquence d'écho de Hahn synchronisée avec la rotation de l'échantillon (voir paragraphe A-II.4.1. et annexe pour plus de détails), sont représentés sur la figure B-I-8.

Les phases O2-LiCoO₂ et O3-LiCoO₂ présentent un signal unique fin situé très proche de 0 ppm, caractéristique de composés diamagnétiques, alors que la phase O3-Li_{1.08}CoO₂ présente des pics supplémentaires attribués à la présence dans l'environnement du lithium, d'une faible concentration d'ions cobalt paramagnétiques associés à des lacunes d'oxygène [9]. La RMN de ⁷Li montre, ici, qu'aucun ion paramagnétique associé à un déficit en oxygène

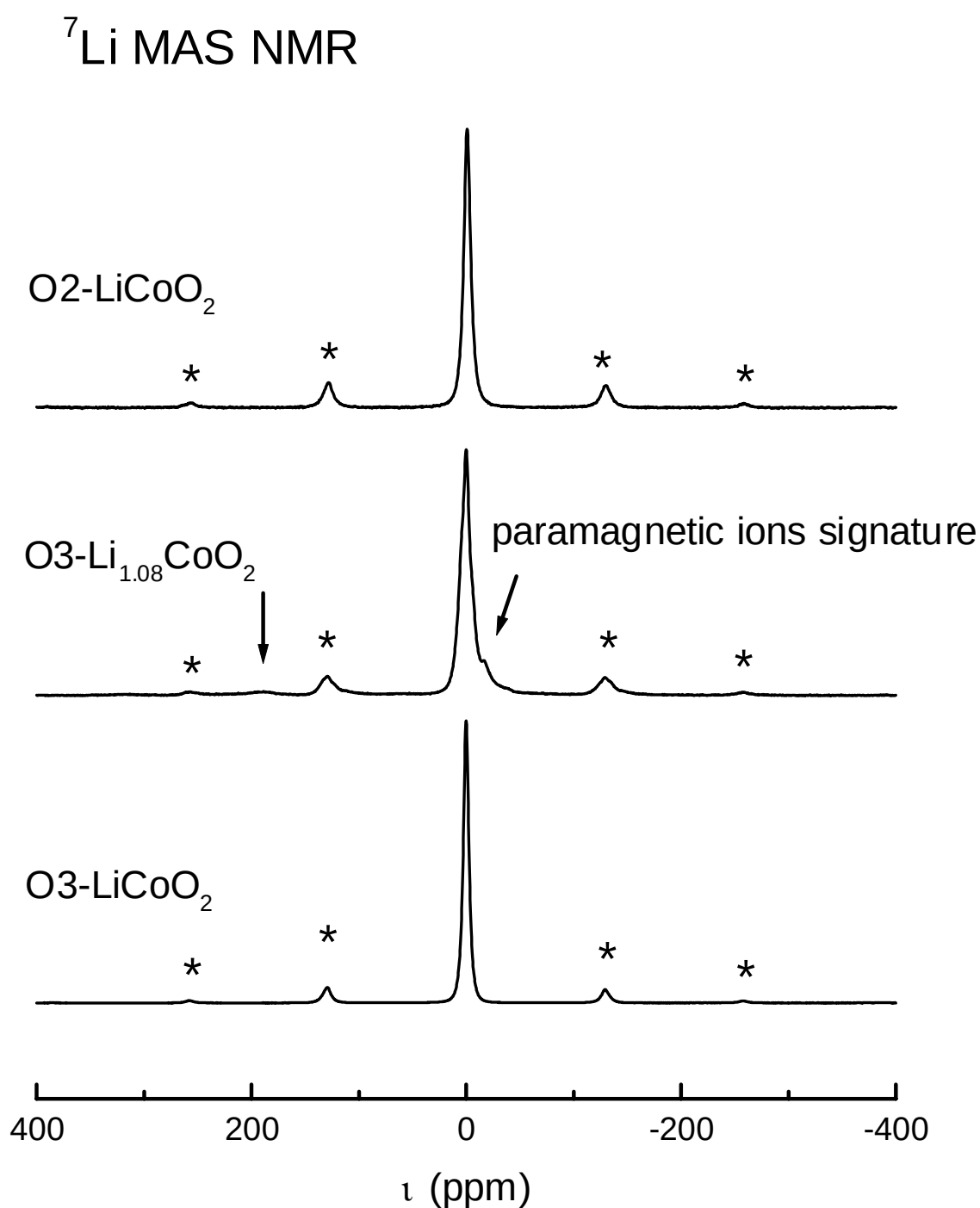


Figure B-I-8 : Spectres de RMN de ^7Li des phases O2-LiCoO_2 , O3-LiCoO_2 , et $\text{O3-Li}_{1.08}\text{CoO}_2$ enregistrés en rotation à l'angle magique ($\tau_r = 10$ kHz) à l'aide d'une séquence d'écho de Hahn.

n'est présent dans l'environnement des ions lithium dans la phase O2-LiCoO₂, ce qui confirme encore la stœchiométrie de cette phase.

Nous pouvons remarquer sur la figure B-I-8 que les bandes de rotation enregistrées pour la phase O2-LiCoO₂ sont plus intenses que celles enregistrées pour la phase O3-LiCoO₂. Une étude comparative de ces intensités permet de remonter aux valeurs des gradients de champ électrique, mais nécessite plusieurs champs magnétiques.

I.3.4.2. Détermination des gradients de champ électrique (EFG)

A notre connaissance, il n'existe aucune étude de ce genre pour les phases LiCoO₂. Ce travail a été réalisé à Strasbourg par J. Hirschinger et R. Siegel en collaboration avec notre groupe, et a permis de déterminer les tenseurs de gradient de champ électrique (EFG) appelés tenseurs quadripolaires (Q), de déplacement anisotrope (S) et des couplages dipolaires noyau-noyau s'opérant sur les noyaux ⁵⁹Co, ⁶Li et ⁷Li dans O2 et O3-LiCoO₂ [35]. Nous présentons ici leurs principaux résultats.

Un noyau qui possède un spin nucléaire $I \geq 1$ a un moment quadripolaire (Q) qui interagit avec le gradient de champ électrique (EFG) autour du noyau provenant de la répartition non sphérique des charges. La plus grande valeur du tenseur de gradient de champ électrique diagonalisé $V_{zz} = eq$ permet de calculer la constante de couplage quadripolaire

$Q_{CC} = \frac{1}{4} \frac{e^2 q Q}{h}$, où Q est le moment quadripolaire pour ⁷Li et pour ⁵⁹Co et κ est le

facteur de correction de Sternheimer qui prend en compte, de manière empirique, l'écrantage des électrons de cœur de l'atome considéré [36]. Le paramètre d'asymétrie du gradient de

champ électrique est donné par $\xi = \frac{|V_{yy} - V_{xx}|}{V_{zz}}$.

I.3.4.2.1. Conditions expérimentales

Les spectres de RMN MAS de ⁵⁹Co, ⁶Li et ⁷Li ont été enregistrés à température ambiante à l'aide de spectromètres Bruker ASX-200 ($B_0 = 4.7$ T), Bruker MSL-300 ($B_0 = 7.1$ T), et Bruker Avance DSX-500 ($B_0 = 11.7$ T). Ils ont été enregistrés avec des fréquences de rotation ν_r allant jusqu'à 15 kHz. Des impulsions simples ont été utilisées et les déplacements isotropes, exprimés en partie par million, sont rapportés au signal de solutions de K₃[Co(CN)₆] (⁵⁹Co) ou LiCl (^{6,7}Li) dans l'eau.

La détermination des paramètres de RMN a été effectuée en affinant, par une méthode des moindres carrés non linéaire, les intensités expérimentales intégrées dans les bandes de rotation (I_N^{exp}) en utilisant la méthode de Powell [37].

I.3.4.2.2. Principaux résultats expérimentaux

RMN du ^{59}Co

Les spectres de RMN du ^{59}Co expérimentaux des phases O2 et O3-LiCoO₂ présentent un seul signal isotrope, en accord avec la présence d'un seul type de site pour les ions Co^{3+} dans ces phases. Les nombreuses bandes de rotation situées de part et d'autre du signal isotrope « dessinent » la forme globale du signal.

L'allure du spectre du ^{59}Co obtenu pour la phase O2 est en bon accord avec la présence d'un axe de rotation d'ordre trois sur le site du cobalt. Un affinement des spectres obtenus à trois champs magnétiques différents conduit aux valeurs reportées dans le tableau B-I-6.

En revanche, pour la phase O3-LiCoO₂, la seule prise en compte d'un axe de symétrie d'ordre trois autour du cobalt ne permet pas de reproduire les spectres expérimentaux. Un meilleur affinement est obtenu en considérant des tenseurs S et Q asymétriques et non coïncidents. L'incapacité à reproduire le spectre expérimental de O3-LiCoO₂ est attribuée à la présence de quelques défauts structuraux qui conduisent à une distribution inhomogène des interactions de RMN. Il apparaît que le polytype O2 possède une constante de couplage quadripolaire environ trois fois supérieure à celle du polytype O3 (tableau B-I-6).

RMN de $^{6,7}\text{Li}$

Un bon accord entre les spectres de RMN de $^{6,7}\text{Li}$ expérimentaux et calculés des phases O2 et O3 LiCoO₂ ne peut pas être obtenu par simple considération de l'axe de symétrie C_3 au site du lithium. En effet, les interactions dipolaires $^{6,7}\text{Li}$ - $^{6,7}\text{Li}$, et $^{6,7}\text{Li}$ - ^{59}Co doivent être prises en compte pour une détermination correcte des multiples interactions s'exerçant sur les noyaux des ions lithium. Les spectres ont alors été calculés en utilisant une approche dite « fonction mémoire » [38]. Cette fois, l'élargissement des raies provoqué par des interactions dipolaires noyau-noyau est également optimisé. Les valeurs conduisant à un bon affinement sont reportées dans le tableau B-I-6 pour les phases O2 et O3-LiCoO₂.

	O2-LiCoO ₂		O3-LiCoO ₂	
	⁵⁹ Co	⁷ Li	⁵⁹ Co	⁷ Li
ν_s (ppm)	660 $\pm$ 41	47 $\pm$ 3	721 $\pm$ 47	45 $\pm$ 3
ξ_s	0	0	0	0
$ Q_{cc} $ (kHz)	2624 $\pm$ 80	36 $\pm$ 8	927 $\pm$ 47	39 $\pm$ 7

Tableau B-I-6 : Anisotropie de déplacement chimique ν_s , et paramètres du gradient de champ électrique affinés à partir des spectres de RMN MAS de ⁵⁹Co et ^{6,7}Li, enregistrés à $B_0 = 4.7$, 7.1 et 11.7 T, pour les phases O2 et O3 LiCoO₂.

Comme la densité électronique est très faible sur les sites du lithium, le champ de blindage peut alors être considéré comme provenant essentiellement des ions cobalt avoisinants. R. Siegel et J. Hirschinger ont alors considéré les ions cobalt comme des dipôles magnétiques présentant un paramagnétisme de Van Vleck. A l'aide des valeurs de la susceptibilité magnétique molaire θ_m que nous avons mesurées à température ambiante, ils ont obtenus des résultats en excellent accord avec ceux obtenus par l'approche « fonction mémoire ». Ceci confirme le fait que la faible variation de la susceptibilité magnétique avec la température est due à un paramagnétisme de Van Vleck des ions Co³⁺ bas-spin.

A l'aide d'un modèle de charges ponctuelles, S. Siegel et J. Hirschinger ont estimé les charges partielles ponctuelles présentes sur les ions Li, Co et O et responsables de la valeur absolue du gradient de champ électrique. Ces charges sont quasiment identiques pour les deux polytypes de LiCoO₂ (+1, +1.86 et -1.43, respectivement pour Li, Co et O), ce qui montre que la forte variation des EFG entre les polytypes O3 et O2 résulte de leur différentes structures (faces et arêtes partagées par CoO₆ et LiO₆ dans O2-LiCoO₂ et arêtes partagées dans O3-LiCoO₂). Par ailleurs, les valeurs obtenues démontrent qu'un certain degré de covalence existe entre ces éléments, ce qui est en fait en contradiction avec l'utilisation d'un modèle de charges ponctuelles. Nous avons donc tenté d'obtenir les paramètres des EFG à partir de calculs *ab initio* en tenant compte de la distribution des électrons calculée à l'aide de la méthode « Full Potential Linearized Augmented Plane Wave » (FP-LAPW) (cf. annexe).

I.3.4.2.3. Calculs théoriques des gradients de champs électriques

Le gradient de champ électrique (EFG) est une propriété de l'état fondamental d'un solide et dépend de l'asymétrie de la densité de charges électroniques autour du noyau sondé. Pendant longtemps, les EFG ont été traités avec des modèles de charges ponctuelles, comme

cela a été fait ci-dessus. Ces calculs ne prennent pas en compte la polarisation sur le noyau (qui est supposée être proportionnelle aux EFG externes), de ce fait, le facteur correctif de Sternheimer est introduit. Ces calculs dépendent donc de paramètres empiriques et diffèrent souvent des valeurs expérimentales. Un modèle de charges ponctuelles peut être utilisé si les liaisons interatomiques du matériau sont assez ioniques, mais pour des liaisons plus covalentes, un tel modèle n'est pas adapté et ne permet pas la simulation du spectre de RMN et la détermination d'un jeu de charges ponctuelles raisonnables. Pour ces raisons, il est apparu essentiel d'effectuer des calculs *ab initio* des gradients de champs électriques. Blaha et al. ont développé une méthode pour calculer les EFG dans des solides de manière *ab initio* en utilisant la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized-Augmented-Plane-Waves) sans aucune hypothèse sur les charges partielles et sans utilisation des facteurs de Sternheimer [39-42]. De tels calculs sont rares dans le domaine de la RMN alors qu'ils sont utilisés plus fréquemment dans le domaine de la spectroscopie Mössbauer. On dénombre cependant, quelques articles traitant de l'utilisation des calculs *ab initio* des EFG mesurés par RMN pour des phases Al₂SiO₅ [43, 44].

Pour chaque variété de LiCoO₂, nous avons effectué en collaboration avec S. Matar, des calculs *ab initio* utilisant une méthode traitant tous les électrons (de coeur et de valence) pour déterminer les EFG autour des ions cobalt et lithium. Le programme WIEN97 a été utilisé pour effectuer des calculs FP-LAPW (cf. annexe).

Les calculs ont été effectués avec les paramètres structuraux expérimentaux d'une part et relaxés au préalable à l'aide du programme VASP d'autre part.

Le potentiel d'échange et corrélation utilisé est celui de Ceperley et Alder paramétrisé par Perdrew et Zunger (dans l'approximation du gradient généralisé GGA). La base d'ondes planes est limitée par le critère $R_{MT}.K_{MAX}$, variant de 6.75 à 8. Le découpage de la première zone de Brillouin a été effectué avec plus de 100 points k. Le critère de convergence sur l'énergie totale est de 0.0001 Ryd sur 3 itérations consécutives. La constante de couplage quadripolaire théorique Q_{cc} est obtenue à partir de la valeur de A_3^Q selon l'équation suivante :

$$Q_{cc}(\text{MHz}) \mid \frac{eQ}{h}(\text{MHz} / \text{V.m}^{42}) * A_3^Q(\text{V.m}^{42}) \quad (\text{B-1})$$

avec, pour ⁷Li, $eQ/h = -9.66 \cdot 10^{-16} \text{ Hz}/(\text{V.m}^{-2})$
et pour ⁵⁹Co, $eQ/h = 9.18 \cdot 10^{-15} \text{ Hz}/(\text{V.m}^{-2})$

Nous avons utilisé cette équation, qui ne met pas en jeu le facteur de Sternheimer, pour déterminer les valeurs expérimentales de A_3^Q (Tableau B-I-7).

Les calculs aboutissent à des valeurs de ξ égales à zéro, indiquant que les ions lithium et cobalt sont bien situés dans des sites à symétrie axiale, mais les valeurs A_3^Q diffèrent des valeurs expérimentales. Il est en fait assez délicat d'effectuer ces calculs, car les paramètres des EFG, en particulier pour le cobalt, sont très sensibles à plusieurs grandeurs comme le critère de limitation de la base d'onde plane $E_{\text{cutoff}} = R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}}$ et les rayons de Muffin-tin. Le tableau B-I-7 donne les résultats obtenus pour les paramètres de maille expérimentaux et $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 7$, $R_{\text{Co}} = 1.7$ a.u., $R_{\text{Li}} = 1.6$ a.u., $R_{\text{O}} = 1.9$ a.u. Le mauvais accord entre les valeurs de A_3^Q expérimentales et calculées et leur sensibilité à différents paramètres liés au programme de calcul peut provenir du fait que les mailles utilisées dans ces calculs ne sont pas celles de l'équilibre à 0 K. Nous avons donc utilisé dans un second temps les paramètres de maille relaxés. Cependant, le programme WIEN97 ne permet pas une optimisation de géométrie automatisée, celle-ci a donc été réalisée avec le programme VASP, qui lui, utilise des pseudopotentiels. Cette voie détournée a permis d'obtenir des structures optimisées pour les deux polytypes de LiCoO₂. Le calcul des EFG est ensuite réalisé par WIEN97. Dans ce cas, les résultats sont en meilleur accord avec les valeurs théoriques de A_3^Q (Tableau B-I-7), mais les grandeurs calculées pour le cobalt diffèrent encore des résultats expérimentaux. Une inspection des forces s'exerçant sur les atomes, délivrées par le programme WIEN97, montre que les positions atomiques et les paramètres de maille considérés ne sont toujours pas ceux de l'équilibre à 0 K si on considère des méthodes « Full potential ».

	O2-LiCoO ₂		O3-LiCoO ₂	
	⁵⁹ Co	⁷ Li	⁵⁹ Co	⁷ Li
$ A_3^Q _{\text{exp}}$ ($\times 10^{21}$ V.m ⁻²)	0.286	0.037	0.101	0.040
$ A_3^Q _{\text{calc}}$ ($\times 10^{21}$ V.m ⁻²) paramètres expérimentaux	1.416	0.003	0.251	0.0151
$ A_3^Q _{\text{calc}}$ ($\times 10^{21}$ V.m ⁻²) paramètres optimisés	0.125	0.041	0.320	0.056

Tableau B-I-7 : Valeurs des paramètres A_3^Q expérimentaux et théoriques pour les noyaux de ⁵⁹Co et ⁷Li des phases O2 et O3-LiCoO₂.

Nous avons, par ailleurs, remarqué que la valeur de A_3^Q du cobalt dépend très fortement de la position des ions oxygène : une faible variation de celle-ci conduit à des valeurs de A_3^Q

du cobalt qui varient du simple au double, alors que le lithium y est peu sensible. Il s'avère donc absolument nécessaire d'effectuer ces calculs avec des ions dans des positions d'équilibre. La prochaine étape serait donc d'optimiser « proprement » la géométrie des phases O2 et O3- LiCoO_2 avec des potentiels « tous électrons ». Cependant, ce travail est très important en temps de calcul, il n'a pas donc été réalisé dans le cadre de cette thèse. Il faut noter que l'on trouve très peu de calculs *ab initio* de gradients de champ électrique dans la littérature ; ceux effectués ici constituent une première approche dans la détermination théorique des EFG des oxydes de métal de transition en relation avec les EFG déterminés par RMN, mais un travail plus approfondi est nécessaire.

D'autre part, la valeur de Q_{cc} dépend également du moment quadripolaire nucléaire Q qui n'est pas toujours connu avec grande précision. La combinaison des EFG calculés théoriquement et déterminés expérimentalement peut permettre de déterminer la valeur exacte de cette quantité Q [42].

I.4. Conclusions

La réaction d'échange ionique Na^+/Li^+ à partir de la phase P2- $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ conduit à la formation d'une phase de type O2 dont les sites octaédriques de l'espace interfeuillet sont tous occupés par les ions lithium. Dans cette structure, la répulsion électrostatique $\text{Li}^+-\text{Co}^{3+}$ s'effectuant à travers la face commune des octaèdres LiO_6 et CoO_6 induit un déplacement des ions lithium et cobalt de leur position idéale.

L'optimisation de géométrie effectuée par des méthodes *ab initio* est un outil puissant pour la détermination fine des paramètres structuraux. Dans le cas de O2- LiCoO_2 , ces calculs sont en bon accord avec l'affinement structural du diagramme de diffraction des neutrons et montrent donc également l'existence de la répulsion électrostatique entre les ions lithium et cobalt.

L'analyse des spectres de RMN MAS de ^{59}Co et ^7Li des phases O2 et O3 LiCoO_2 est en accord avec les différents empilements de ces matériaux. Nous avons tenté de corréler les valeurs expérimentales des gradients de champ électrique autour des ions cobalt et lithium à des calculs *ab initio* de façon à lier ces valeurs à la structure réelle des matériaux. Cependant, ces calculs se sont avérés délicats, car sensibles à plusieurs paramètres nécessaires au programme. Ils constituent néanmoins un progrès dans le domaine de la détermination des EFG des oxydes de métal de transition.

Chapitre II

La transformation $\text{O2-LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{O3-LiCoO}_2$

Sommaire

II.1. Domaine de stabilité de la phase O2-LiCoO_2	p. 149
II.2. Les phases O3-LiCoO_2 (ex-O2)	p. 153
II.3. Conclusions	p. 159

II.1. Domaine de stabilité de la phase O2-LiCoO_2

D'après des mesures de DSC rapportées dans la littérature, la transformation $\text{O2-LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{O3-LiCoO}_2$ est irréversible [6, 7]. Le pic exothermique associé à la transformation $\text{O2} \rightleftharpoons \text{O3}$ démarre vers 210-240 °C et atteint son maximum vers 290 °C [18]. Ces mesures ont été effectuées en chauffant l'échantillon à la vitesse de 5 °C/min à partir de la température ambiante.

Etude par DRX

Nous avons effectué une étude de la transformation $\text{O2} \rightleftharpoons \text{O3}$ par diffraction des RX in-situ, en plaçant la poudre de O2-LiCoO_2 dans un capillaire de quartz de 0.5 mm de diamètre. Les acquisitions ont été réalisées sur un diffractomètre INEL CPS 120 équipé d'une chambre en température FURCAP. Ce diffractomètre est muni d'un monochromateur avant et utilise la raie $\text{K}\zeta_1$ du cobalt. Les diagrammes présentés ici sont donnés, pour plus de commodité, par rapport à la raie $\text{K}\zeta_1$ du cuivre. Ils ont été enregistrés entre 30 °C et 310 °C, par pas de 10 °C pour 30 °C $\leq T \leq$ 40 °C, par pas de 20 °C pour 40 °C $< T \leq$ 160 °C puis par pas de 10 °C pour 160 °C $< T \leq$ 310 °C. La vitesse de chauffe utilisée est de 2 °C/min. Une

pause de 10 min est réalisée avant l'acquisition des diffractogrammes pour la stabilisation de la température. Pour chaque palier de température, le temps d'acquisition des diffractogrammes est de une heure.

La figure B-II-1 présente les diffractogrammes obtenus.

Dans ces conditions, le pic de diffraction (003) caractéristique de la phase $O3-LiCoO_2$ apparaît à partir de 180°C. A cette température, la transformation $O2 \Downarrow O3$ a donc déjà lieu alors que les mesures de DSC indiquaient que celle-ci s'effectuait à plus haute température. Le problème de la cinétique de réaction se pose alors, car la rampe de chauffage utilisée est différente dans les deux cas. Elle est beaucoup plus rapide pour les mesures de DSC, ce qui expliquerait ces différences de température. Puisque la phase $O2$ est métastable, on peut s'attendre à ce que la transition $O2 \Downarrow O3$ démarre à plus basse température encore, mais avec une cinétique plus lente.

La phase $O2-LiCoO_2$ a donc été chauffée à 150 °C pendant une semaine. Le diffractogramme obtenu, représenté sur la figure B-II-2, montre clairement qu'une quantité significative de $O3-LiCoO_2$ est formée. La transformation de la phase $O2-LiCoO_2$ en $O3-LiCoO_2$, qui est la forme thermodynamiquement stable, s'effectue donc à des températures inférieures à 210 °C (début du pic de DSC), mais avec une cinétique de réaction lente. Ce résultat est en accord avec la présence d'une faible quantité de $O3-LiCoO_2$ dans l'échantillon « $O2-LiCoO_2$ » préparé à 157°C dans l'hexanol (Chapitre B-I).

Une étude par DRX de la phase $O2-LiCoO_2$ stockée pendant un an en boîte sèche montre qu'à température ambiante, la transformation $O2 \Downarrow O3$ ne s'effectue pas. Donc, soit la cinétique de réaction à cette température est très lente, soit il existe une barrière d'activation supérieure à l'énergie thermique à température ambiante qui empêche cette transformation.

En utilisant la transformation $O2 \Downarrow O3$, nous pouvons donc préparer la phase $O3-LiCoO_2$ à des températures modérées. Nous avons ainsi étudié différents matériaux obtenus à partir de la phase $O2-LiCoO_2$ traitée thermiquement, de façon à comparer leurs structures, textures et propriétés électrochimiques avec la phase $O3-LiCoO_2$ préparée par voie solide à 900°C.

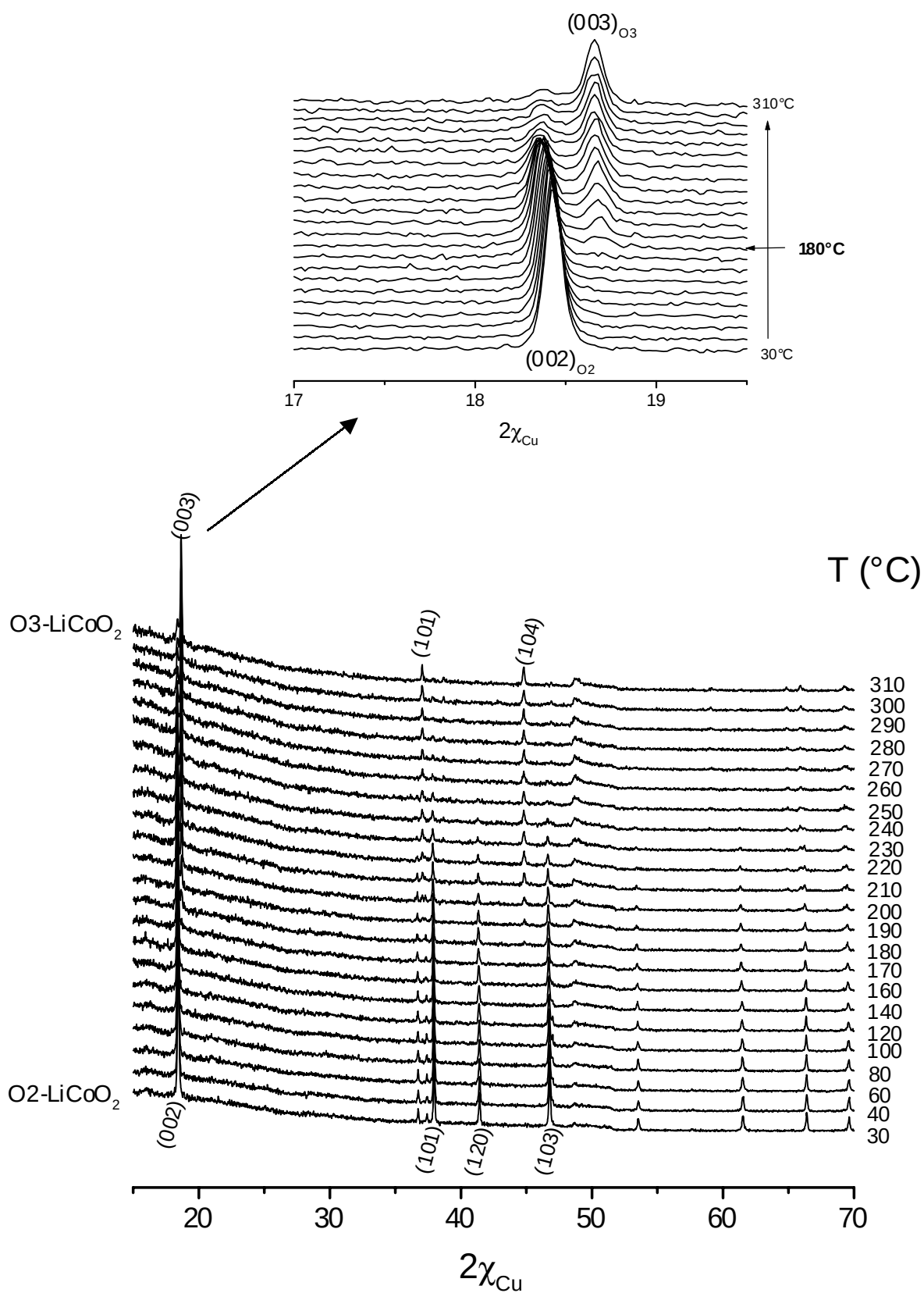


Figure B-II-1 : Etude par diffraction des RX in-situ de la transformation $O2 \rightleftharpoons O3$.
L'indexation des principales raies de diffraction de chacune des phases est donnée.

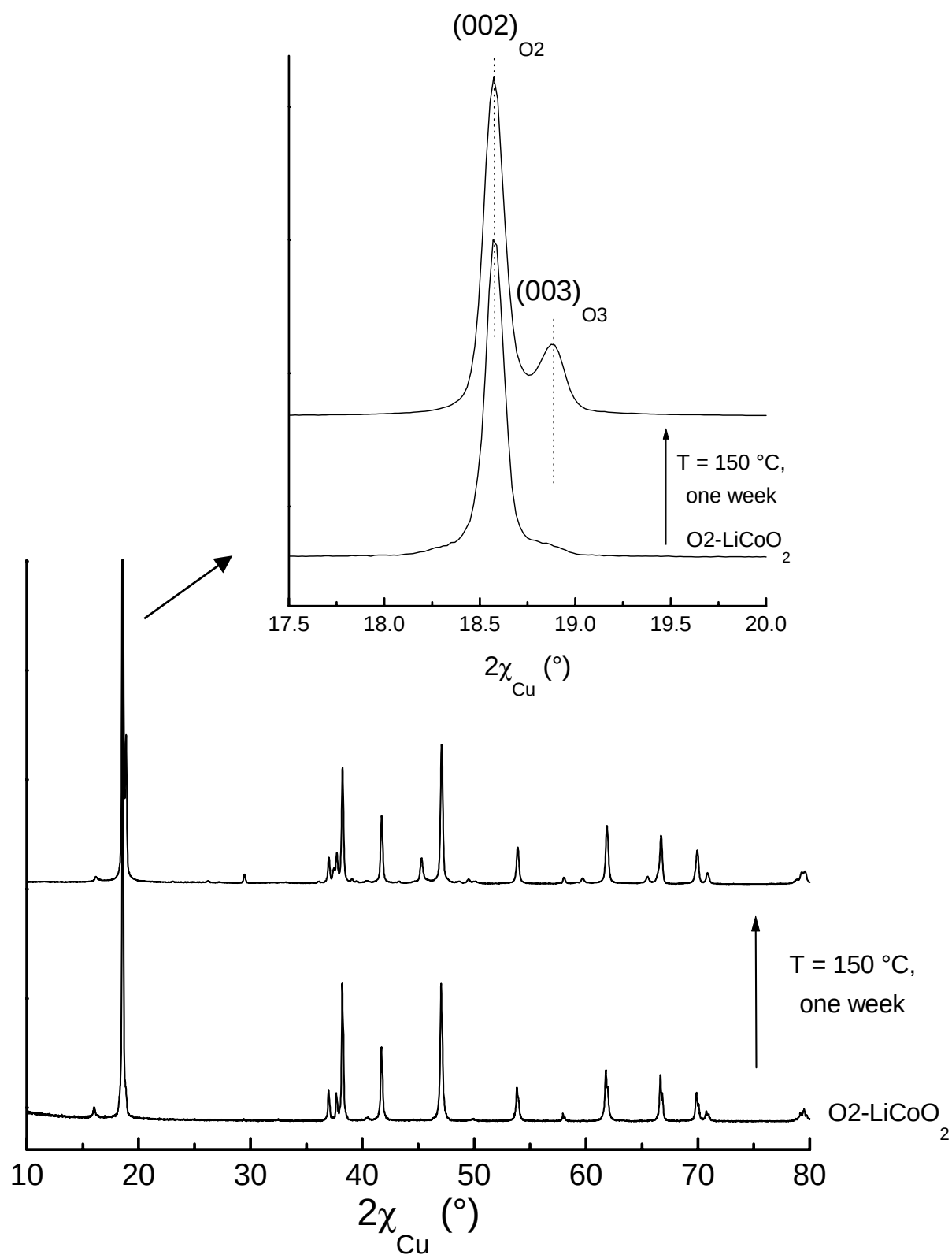


Figure B-II-2 : Diagrammes de diffraction des RX de la phase $O2-LiCoO_2$ et du matériau obtenu après traitement thermique à $150^{\circ}C$ pendant une semaine.

II.2. Les phases O3-LiCoO_2 (ex-O2)

II.2.1. Préparation des phases

Les matériaux O3-LiCoO_2 (ex-O2) sont obtenus à partir de la phase O2-LiCoO_2 traitée thermiquement à 400 °C, 600 °C et 800 °C pendant 12 h sous courant d'oxygène. Ces matériaux sont nommés O3-LiCoO_2 (ex-O2) (400 °C), (600 °C) et (800 °C), respectivement.

Pour comparaison, la phase O3-LiCoO_2 a été préparée par voie solide à partir d'un mélange stœchiométrique de Li_2CO_3 (Rhône-Poulenc Rectapur, min 99%) et Co_3O_4 , broyé, pastillé, et traité à 600 °C pendant 12 h sous O_2 et deux fois à 900 °C pendant 24 h sous O_2 avec des broyages intermédiaires (mode préparatoire utilisé par S. Levasseur [9, 32]).

II.2.2. Etude par diffraction des RX

Les acquisitions des diagrammes de diffraction des RX des phases O3-LiCoO_2 (ex-O2) ont été réalisées sur différents spectromètres. Les diffractogrammes obtenus pour chaque composé sont présentés sur la figure B-II-3.

Toutes les composés O3-LiCoO_2 (ex-O2) présentent les raies caractéristiques de la phase LiCoO_2 de structure O3 préparée par voie solide à 900°C avec des paramètres de maille identiques [9]. Seul le matériau obtenu à 400°C présente des traces de la phase O2 (Fig. B-II-3).

Sur la figure B-II-3, nous remarquons que les pics caractéristiques de la phase $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ présente comme impureté dans le matériau échangé disparaissent lors du traitement thermique, alors que des pics caractéristiques de la phase Co_3O_4 apparaissent et sont d'autant plus intenses que la température de traitement est élevée. D'autres pics d'impuretés sont observés dans la zone $2\chi = 20\text{-}35^\circ$, mais la phase correspondante n'a pu être identifiée.

Il est intéressant de mentionner qu'un traitement thermique de O2-LiCoO_2 à température modéré (400-600°C) conduit à la forme « haute température » de LiCoO_2 de structure O3, alors qu'à ces températures, le mélange de Co_3O_4 et Li_2O conduit à la forme « basse température » de LiCoO_2 de structure spinelle [45, 46]. Il serait intéressant de comparer ce résultat avec celui reporté récemment dans la littérature par Shao-Horn et al. qui montre que la forme « basse température » de LiCoO_2 n'est pas thermodynamiquement stable et se transforme irréversiblement en O3-LiCoO_2 « haute température » après un long

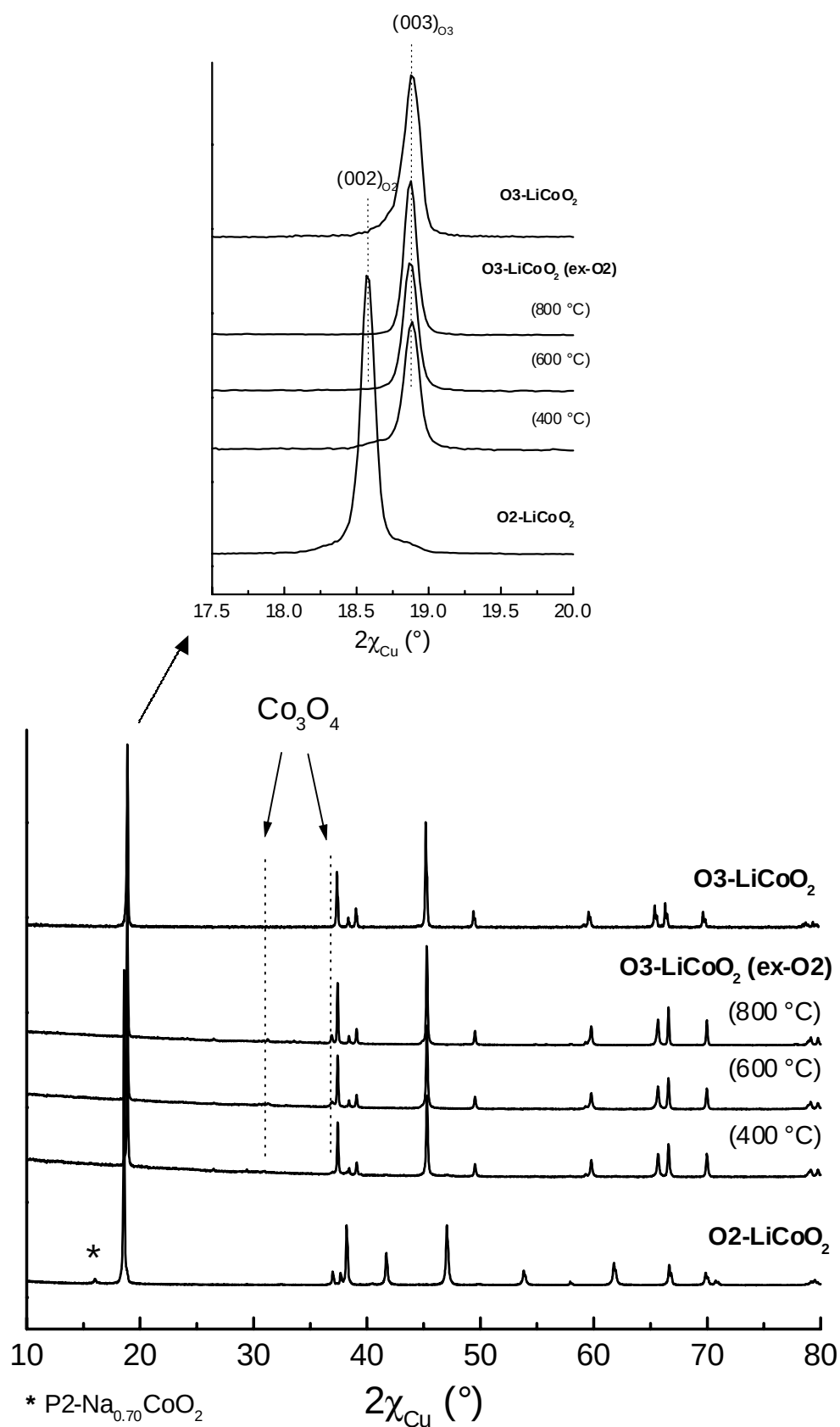


Figure B-II-3 : Diagrammes de diffraction des RX de la phase O2-LiCoO_2 , des matériaux O3-LiCoO_2 (ex-O2) obtenus après un traitement thermique à 400 °C, 600 °C et 800 °C pendant 12 heures sous O_2 et de la phase O3-LiCoO_2 préparée par voie solide.

traitement thermique à 400°C [47].

II.2.3. Caractérisation par RMN de 7Li

Le spectre de RMN MAS de 7Li de la phase $O3-LiCoO_2$ (ex- $O2$) (800 °C) (non représenté) présente le même signal et les même bandes de rotation que le composé stœchiométrique obtenu par voie solide. Les phases $O3-LiCoO_2$ (ex- $O2$) ne présentent donc pas d'ions cobalt paramagnétiques associés à des lacunes d'oxygène [9]. Le taux Li/Co est donc très proche de 1.

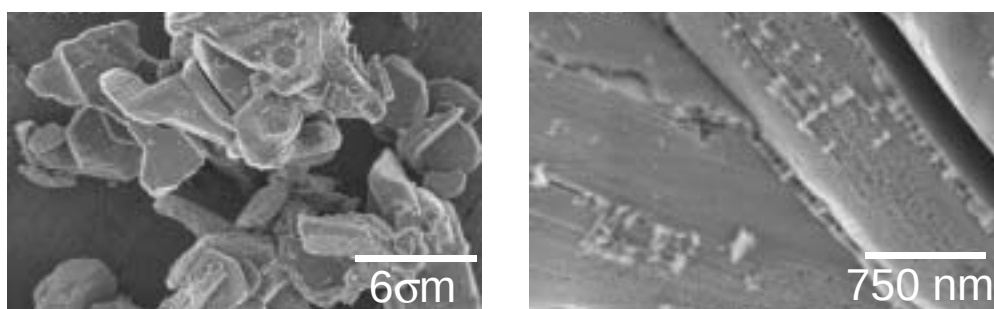
II.2.4. Etude par microscopie électronique à balayage

La morphologie des cristallites des phases $O3-LiCoO_2$ (ex- $O2$) (400°C), (600°C) et (800°C) a été analysée par microscopie électronique à balayage haute résolution dans les conditions déjà présentées au paragraphe B-I-2-3. Les clichés des cristallites des phases $O3-LiCoO_2$ (ex- $O2$) sont représentés sur la figure B-II-4. Ces matériaux présentent tous des cristallites de forme hexagonale assez bien définie ; cependant, leurs tailles et formes varient selon la température du traitement utilisée pour la préparation de ces matériaux. Les cristallites des matériaux $O3-LiCoO_2$ (ex- $O2$) (400°C) et (600°C) (Fig. B-II-4 (a) et (b)) sont plates et de même taille que celles des phases $P2-Na_{0.70}CoO_2$ et $O2-LiCoO_2$. Cependant, certaines d'entre elles présentent une texture étrange ressemblant à une « éponge », texture encore plus prononcée pour le matériau $O3-LiCoO_2$ (ex- $O2$) (600°C) (Fig. B-II-4 (b)). Cette texture pourrait être le signe d'un réarrangement de l'empilement oxygéné associé à la rupture et reconstruction des liaisons Co-O. Les cristallites du matériau $O3-LiCoO_2$ (ex- $O2$) (800°C) (Fig. B-II-4 (c)) sont différentes de celles des matériaux $O3-LiCoO_2$ (ex- $O2$) (400°C) et (600°C) : elles sont plus grandes (6-9 μm) et présentent des formes « en escalier » typiques de phases bien cristallisées.

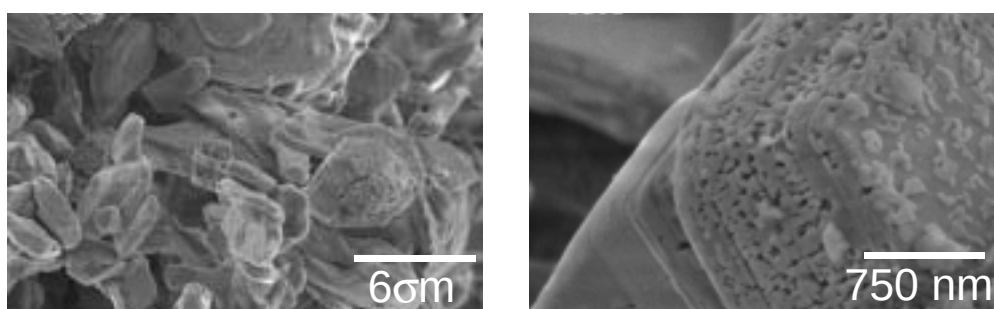
Pour comparaison, les clichés des cristallites de la phase classique $O3-LiCoO_2$ préparée par voie solide sont présentés sur la figure B-II-4 (d). Ces cristallites ne sont pas aussi bien cristallisées que celles des matériaux ex- $O2$ et sont nettement plus petites (0.5-1.5 μm de diamètre).

Levasseur et al. ont étudié les phases $O3-Li_{x_0}CoO_2$ par MEB et ont montré que la taille des cristallites augmentait avec le taux nominal x_0 , d'environ 1 μm pour $x_0 = 1$ à environ 20 μm pour $x_0 = 1.10$. Ils ont associé cette augmentation de taille à la présence d'un flux

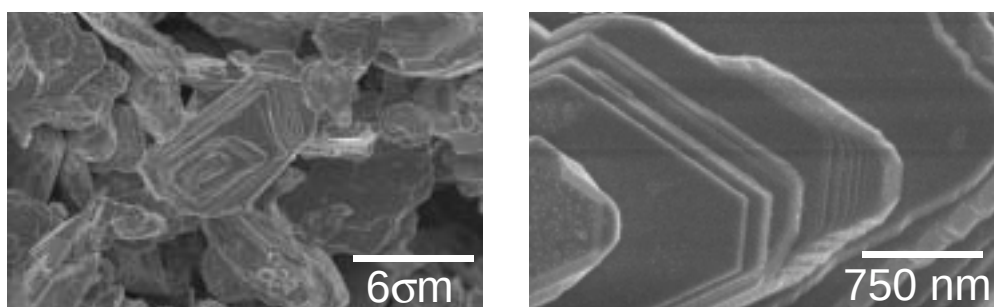
(a) O3-LiCoO_2 (ex-O2) 400°C



(b) O3-LiCoO_2 (ex-O2) 600°C



(c) O3-LiCoO_2 (ex-O2) 800°C



(d) O3-LiCoO_2 , direct synthesis 900°C

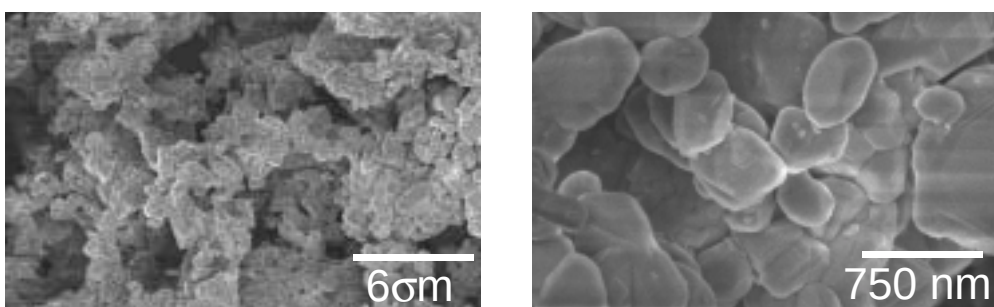


Figure B-II-4 : Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage haute résolution pour les phases O3-LiCoO_2 (ex-O2) (400°C) (a), O3-LiCoO_2 (ex-O2) (600°C) (b) et O3-LiCoO_2 (ex-O2) (800°C) (c) et pour la phase O3-LiCoO_2 préparée par voie solide à 900°C (d).

liquide dû à l'excès de Li_2CO_3 utilisé pour la préparation des phases $O3-Li_{x_0}CoO_2$ avec $x_0 > 1$ [9]. Dans notre cas, la phase $P2-Na_{0.70}CoO_2$ présente comme impureté dans le matériau de départ, disparaît pendant le traitement thermique et conduit à l'apparition de Co_3O_4 . Du carbonate de sodium pourrait donc être formé pendant le traitement thermique et donner lieu à un flux liquide qui aiderait la croissance de la phase $O3-LiCoO_2$, sans toutefois conduire à la formation d'une phase excédentaire en lithium.

II.2.5. Comportement électrochimique

Les courbes de première charge et décharge galvanostatiques obtenues pour les batteries $Li//O3-LiCoO_2$ (ex-O2) sont représentées sur la figure B-II-5 (a). Pour comparaison, la courbe de cyclage d'une batterie $Li//O3-LiCoO_2$ (préparée par voie solide) est présentée sur la figure B-II-5 (b) .

Les matériaux $O3-LiCoO_2$ (ex-O2) présentent des courbes de cyclage caractéristiques d'une phase stœchiométrique $O3-LiCoO_2$ préparée par voie solide (Fig. B-II-5 (b)) : un plateau de potentiel à 3.93 V au début de la charge qui est associé à un domaine biphasé pour $0.75 \leq x \leq 0.94$, et un comportement typique pour $x = 0.50$. Ce dernier a été associé par Reimers et al. à l'établissement d'un ordre lithium/lacune au sein de l'espace interfeuillet [48]. Les phases $O3-Li_{x_0}CoO_2$ ($x_0 > 1$) préparées avec un excès de lithium ont des comportements en cyclage différents, puisque ces deux spécificités ne sont pas observées [8, 9].

Notons que la courbe de cyclage de la phase $O3-LiCoO_2$ (ex-O2) (400°C) présente une allure un peu différente, puisqu'un plateau supplémentaire à 3.73 V est observé pour des faibles taux de désintercalation. Ce potentiel correspond, comme nous le verrons dans le chapitre B-III, au plateau observé pour la phase O2 au début de la désintercalation : il est lié à la présence de quelques grains de $O2-LiCoO_2$ dans le matériau, également vue par DRX.

Les capacités massiques des phases $O3-LiCoO_2$ (ex-O2) sont tout à fait comparables celle obtenue pour la phase O3 préparée par voie solide.

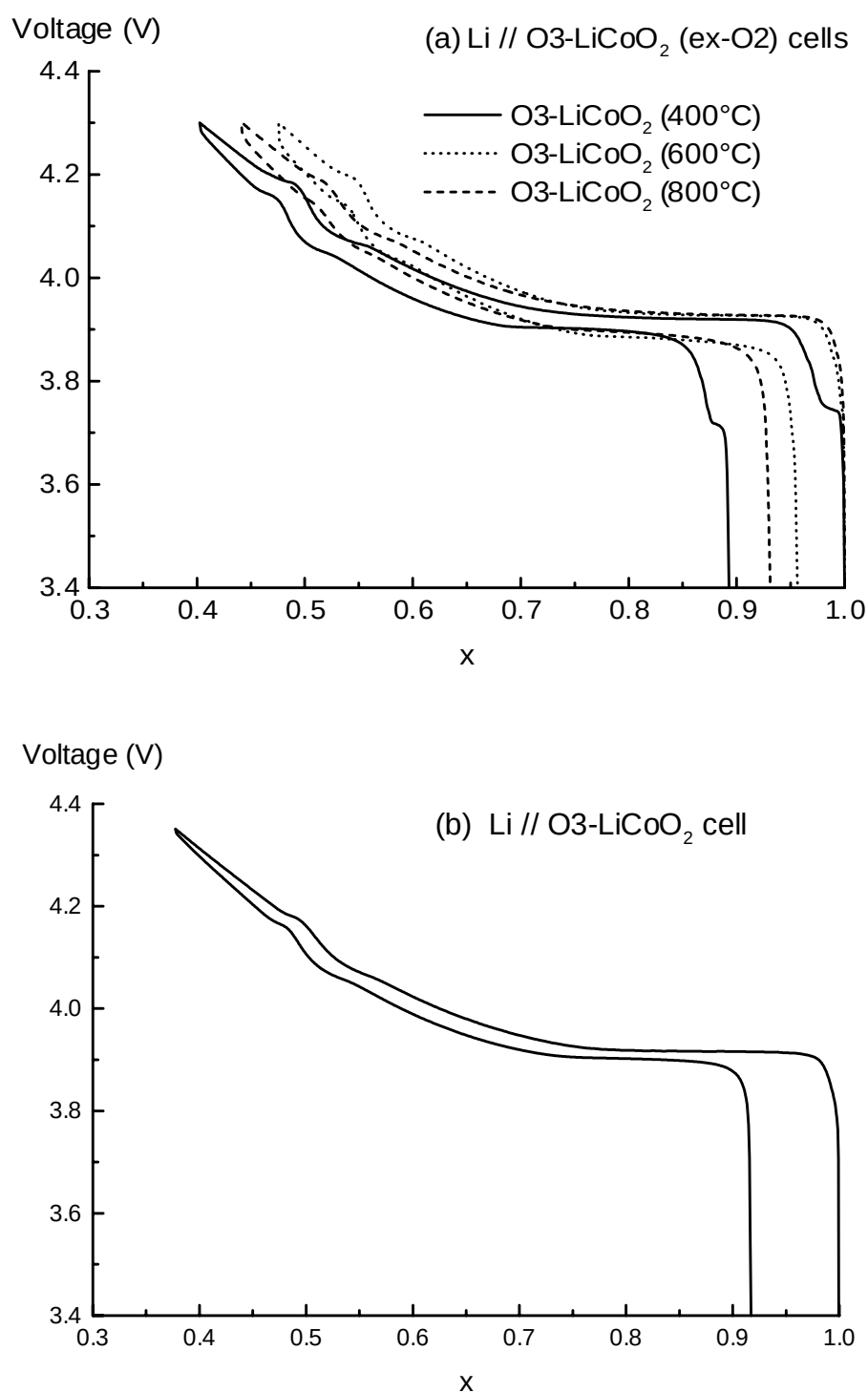


Figure B-II-5 : Courbes de première charge et décharge galvanostatiques obtenues pour les batteries Li// O3-LiCoO_2 (ex-O2) (400°C), (600°C) et (800°C) (a) et pour une batterie Li// O3-LiCoO_2 préparé par voie solide (b).

II.3. Conclusions

La phase O2-LiCoO_2 est métastable et se transforme en O3-LiCoO_2 dès 150°C , toutefois avec une cinétique de réaction faible pour cette température. Quelle que soit la température du traitement thermique utilisée pour la transformation, le matériau présente la forme « haute température » de O3-LiCoO_2 et une courbe de cyclage similaire à celle obtenue pour un matériau O3-LiCoO_2 stœchiométrique. Cependant, la morphologie des phases O3-LiCoO_2 (ex-O2) diffère de celle de O3-LiCoO_2 préparée par voie solide, et dépend de la température utilisée pour leur préparation. De cette façon, des cristallites de grande taille ($6\text{-}9\text{ }\mu\text{m}$) et bien cristallisées de O3-LiCoO_2 stœchiométrique ont été préparées. Ces phases peuvent s'avérer prometteuses comme électrodes positives dans les batteries lithium-ion, spécialement dans le but d'améliorer la sécurité.

Chapitre III

Etude des phases désintercalées Li_xCoO_2 obtenues à partir de LiCoO_2 de structure O2

Sommaire

III.1. Propriétés électrochimiques	p. 160
III.2. Etude par diffraction des RX	p. 164
III.3. Propriétés électriques	p. 186
III.4. Etude par RMN MAS de ^7Li	p. 190
III.5. Conclusions intermédiaires	p. 195

III.1. Propriétés électrochimiques

III.1.1. Courbe de cyclage galvanostatique

La figure B-III-1 représente la courbe de cyclage électrochimique galvanostatique d'une batterie $\text{Li}/\text{O2-LiCoO}_2$ (régime C/40). L'électrode positive est constituée d'un mélange de 86 % en masse de matériau actif, 4 % de PTFE (polytetrafluorethylene) et 10 % d'un mélange suie + graphite (50 : 50). L'électrolyte utilisé (LiPF_6 dans un mélange volumique (1 : 1 : 3) de carbonates d'éthylène, de diméthyle et de propylène (Merck, ZV1011 Selectipur)), permet un cyclage dans une large fenêtre de potentiel 2.5 V - 4.6 V. Les détails concernant les batteries utilisées au laboratoire ont été présentés dans le paragraphe A-III-3-1.

Nous remarquons que presque tous les ions lithium peuvent être désintercalés de façon réversible de la phase O2-LiCoO_2 : pour $V = 4.6$ V le taux de lithium restant dans l'espace

interfeuillet est de 0.16, la capacité correspondante est de 213 mAh/g pour la première décharge entre 4.6 V et 3.5 V.

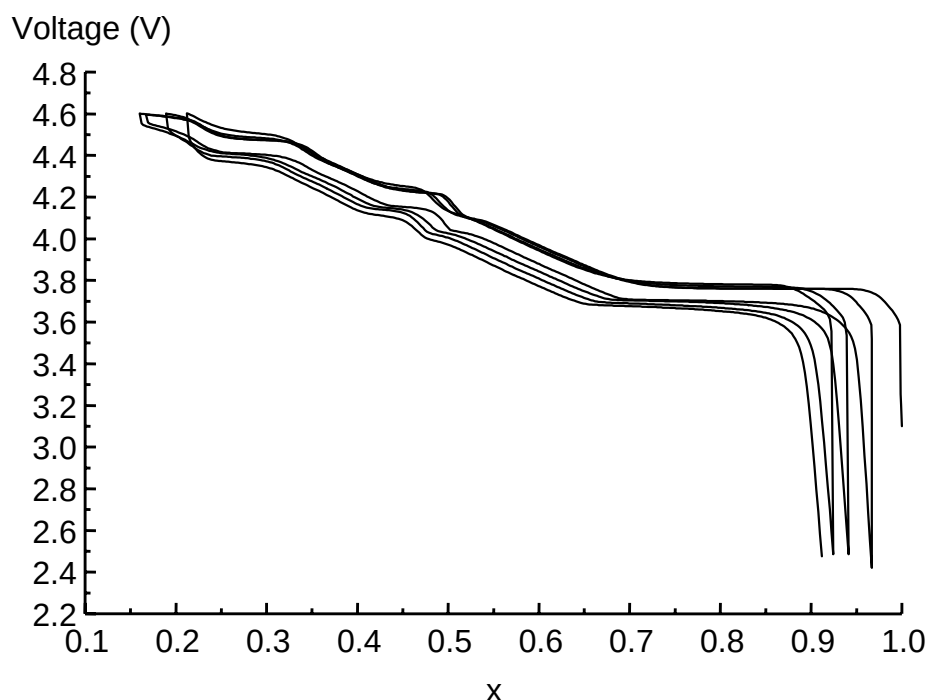


Figure B-III-1 : Courbe de cyclage électrochimique galvanostatique d'une batterie Li/LiPF₆ dans EC-PC-DMC/O₂-LiCoO₂, entre 2.5 V - 4.6. Le régime de cycle utilisé est de C/40.

D'autre part, comme l'ont montré Mendiboure et al. et Paulsen et al., la désintercalation du lithium à partir de O₂-LiCoO₂ est associée à plusieurs transitions de phase réversibles, la courbe de cyclage présente, en effet, plusieurs plateaux de potentiel réversibles. Ces changements structuraux n'impliquent à priori que des glissements de feuillets CoO₂, des ordres lithium/lacune ou des transitions isolant-métal, si bien que la structure reste lamellaire pour tout x compris entre 1 et 0.16.

Ces tests électrochimiques montrent que la phase O₂-LiCoO₂ ne se transforme pas en O₃-LiCoO₂ au cours du cyclage, auquel cas, nous aurions obtenu au bout de quelques cycles l'allure de la courbe de cyclage d'une batterie Li//O₃-LiCoO₂ avec, entre autre, l'émergence d'un plateau situé à 3.93 V [48].

III.1.2. Courbe OCV

Nous avons représenté sur la figure B-III-2 la courbe de charge à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire enregistrée en OCV (Open Circuit Voltage), d'une batterie Li / LiClO₄ dans PC / O₂-LiCoO₂, effectuée à régime C/100. La courbe de charge OCV nous

permet de déterminer précisément le potentiel des plateaux, mais pas les domaines de stabilité des phases, puisqu'un petit décalage en x est observé par rapport aux courbes de cyclage, sans doute dû à la décomposition partielle de l'électrolyte pendant l'acquisition longue d'une courbe OCV.

Voltage (V)

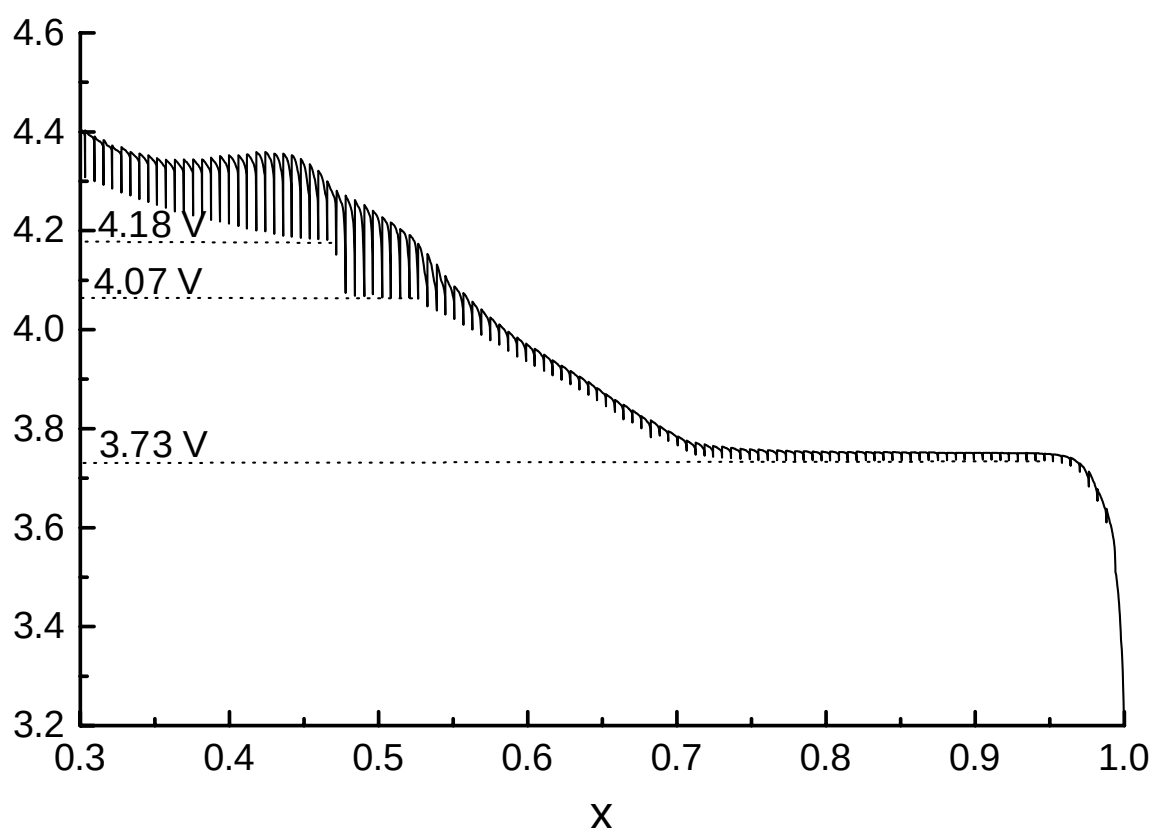


Figure B-III-2 : Courbe de charge à l'équilibre électrochimique (OCV) d'une batterie $\text{Li}/\text{O}_2\text{-LiCoO}_2$, obtenue avec une densité de courant de $C/100$ appliquée pendant 36 min et un critère de fin de relaxation de $\pm V/\pm t = 0.1 \text{ mV/h}$.

III.1.3. Courbe de première charge et décharge galvanostatique

La première courbe de charge et décharge électrochimique galvanostatique d'une batterie $\text{Li} / \text{LiPF}_6$ dans $\text{EC-PC-DMC} / \text{O}_2\text{-LiCoO}_2$, effectuée à régime $C/40$ et sa courbe dérivée $-dx/d|V| = f(V)$ sont représentées sur la figure B-III-3. Nous donnons tout d'abord une description générale de la courbe de cyclage. La caractérisation par DRX de toutes les phases impliquées est présentée dans la suite de ce chapitre.

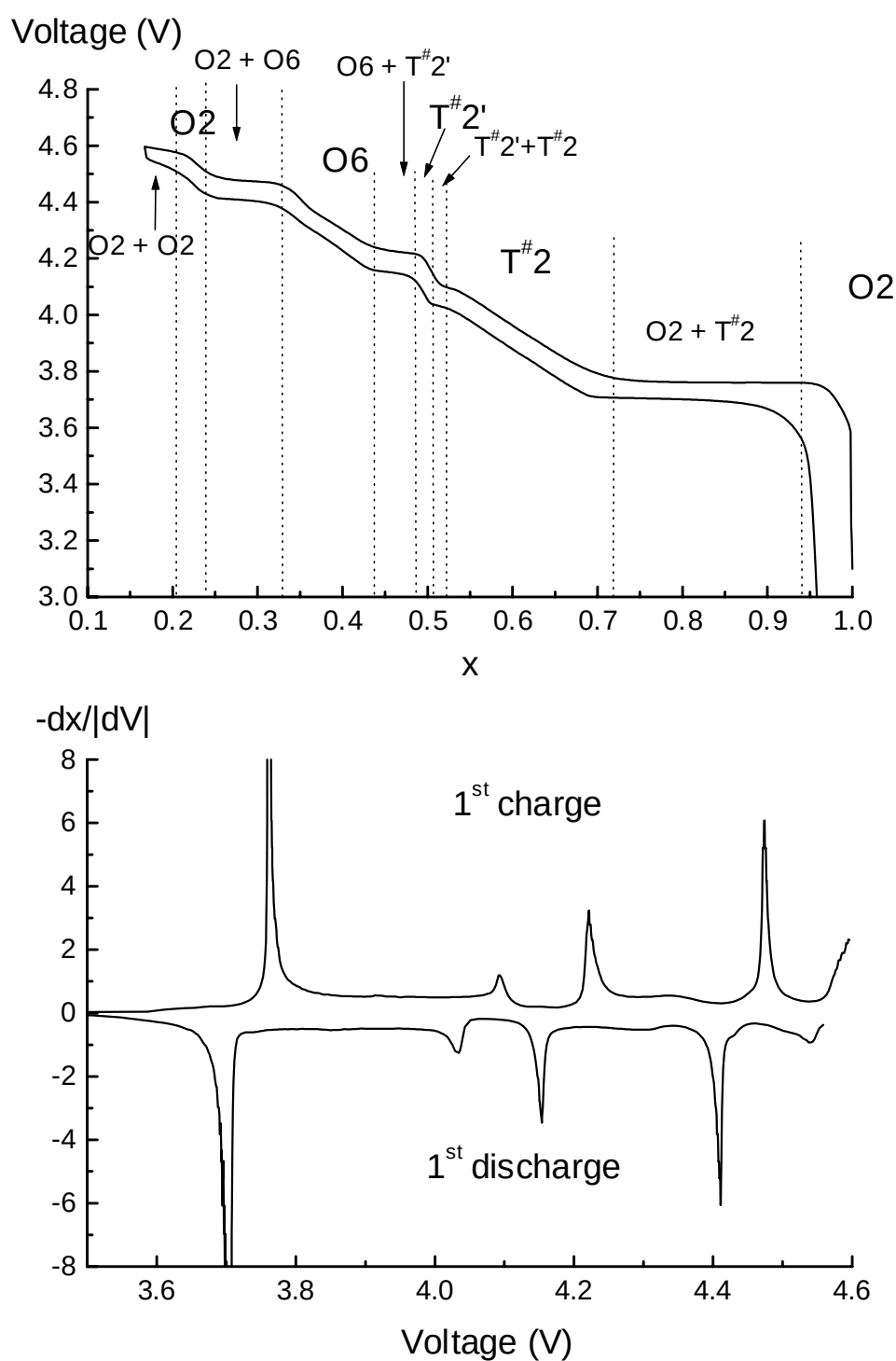


Figure B-III-3 : Courbe de première charge-décharge d'une batterie Li//O2-LiCoO_2 obtenues avec une densité de courant de $C/40$ et sa courbe dérivée $-\text{d}x/\text{d}V$ en fonction du potentiel.

$0.94 < x \leq 1$:	domaine monophasé O2- Li_xCoO_2 .
$0.72 < x \leq 0.94$:	plateau de potentiel situé à 3.73 V résultant de la présence d'un domaine biphasé attribué à la transition O2 $\Downarrow$ T [#] 2.
$0.52 < x \leq 0.72$:	domaine monophasé T [#] 2- Li_xCoO_2 .
$0.50 < x \leq 0.52$:	plateau de potentiel situé à 4.07 V résultant de la présence d'un domaine biphasé attribué à la transition T [#] 2 $\Downarrow$ T [#] 2'.
$x = 0.50$:	domaine monophasé très étroit. La courbe OCV présente deux plateaux de potentiel (4.07 V et 4.18 V) qui mettent clairement en évidence l'existence de ce domaine T [#] 2' (Fig. B-III-2). La courbe de cyclage O3- Li_xCoO_2 présente la même allure pour la même valeur de x. Reimers et al. l'avaient alors attribué à un ordre lithium/lacune dans l'espace interfeuillet qui induit une distorsion monoclinique de la maille [48]. Par analogie, Paulsen et al. ont suggéré qu'un tel ordre lithium/lacune pourrait être responsable du faible saut de potentiel observé pour T [#] 2'- $\text{Li}_{0.50}\text{CoO}_2$.
$0.42 < x < 0.50$:	plateau de potentiel situé à 4.18 V résultant de la présence d'un domaine biphasé attribué à la transition T [#] 2' $\Downarrow$ O6.
$0.33 < x \leq 0.42$:	domaine monophasé O6- Li_xCoO_2 .
$0.25 \leq x \leq 0.33$:	plateau de potentiel situé à 4.44 V résultant de la présence d'un domaine biphasé attribué à la transition O6 $\Downarrow$ O2 .
$0.21 \leq x < 0.25$:	domaine monophasé O2- Li_xCoO_2 .
$0.18 \leq x < 0.21$:	plateau de potentiel situé à 4.57 V résultant de la présence d'un domaine biphasé entre deux phases de type O2.
$x < 0.18$:	domaine monophasé O2- Li_xCoO_2 . Nous ne connaissons pas la concentration limite inférieure qui définit le domaine d'existence de cette phase, puisque les courbes de charge sont limitées en potentiel (4.6 V).

III.2. Etude par diffraction des RX

III.2.1. Evolution générale

Afin de suivre les changements structuraux de la phase O2- LiCoO_2 au cours du cyclage électrochimique, nous avons étudié les phases désintercalées Li_xCoO_2 par DRX. Les acquisitions des diffractogrammes ont été effectuées sur un diffractomètre Philips PW1050.

Tous les diffractogrammes obtenus sont caractéristiques de phases lamellaires. Dans ce type de composés, la distance interfeuille est très sensible au nombre d'ions lithium et au type d'empilement. Nous avons donc suivi dans un premier temps l'évolution de la première raie de diffraction dont la position est directement liée à cette distance interfeuille (Fig. B-III-4). Les diffractogrammes complets pour des matériaux caractéristiques de chaque type de phases sont représentés sur la figure B-III-5. Les paramètres de maille de chaque phase étudiée sont reportés dans le tableau B-III-1 et la figure B-III-6 montre l'évolution de la distance interfeuille en fonction du taux de lithium.

x in Li_xCoO_2	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Stacking	
1	2.80357(2)		9.5372(6)	O2	Hexagonal
0.97	2.80131(7)		9.5332(3)	O2	
0.94	2.8011(1)		9.5389(7)	O2	
0.72	2.8179(1)	4.8380(1)	9.89237(6)	T [#] 2	Orthorhombic
0.65	2.8092(1)	4.8390(1)	9.91938(3)	T [#] 2	
0.61	2.80969(3)	4.84997(7)	9.9082(2)	T [#] 2	
0.57	2.8060(1)	4.83212(9)	9.9239(4)	T [#] 2	
0.55	2.80733(8)	4.8291(1)	9.9262(2)	T [#] 2	
0.52	2.8050(1)	4.8271(1)	9.9521(6)	T [#] 2	
0.50	2.8122(1)	4.8357(3)	9.9497(2)	T [#] 2'	Hexagonal
0.42	2.8108(3)		29.433(1)	O6	
0.40	2.8119(2)		29.333(1)	O6	
0.37	2.8472(5)		29.3121(7)	O6	
0.35	2.8070(3)		29.2700(9)	O6	
0.33	2.8116(1)		29.1879(7)	O6	
0.24	2.8141(1)		9.3226(7)	O2	
0.23	2.8138(1)		9.323(1)	O2	
0.21	2.8141(1)		9.324(2)	O2	
0.15	2.8302(1)		8.9872(9)	O2	

Tableau B-III-1 : Paramètres de maille des phases Li_xCoO_2 obtenues par désintercalation électrochimique.

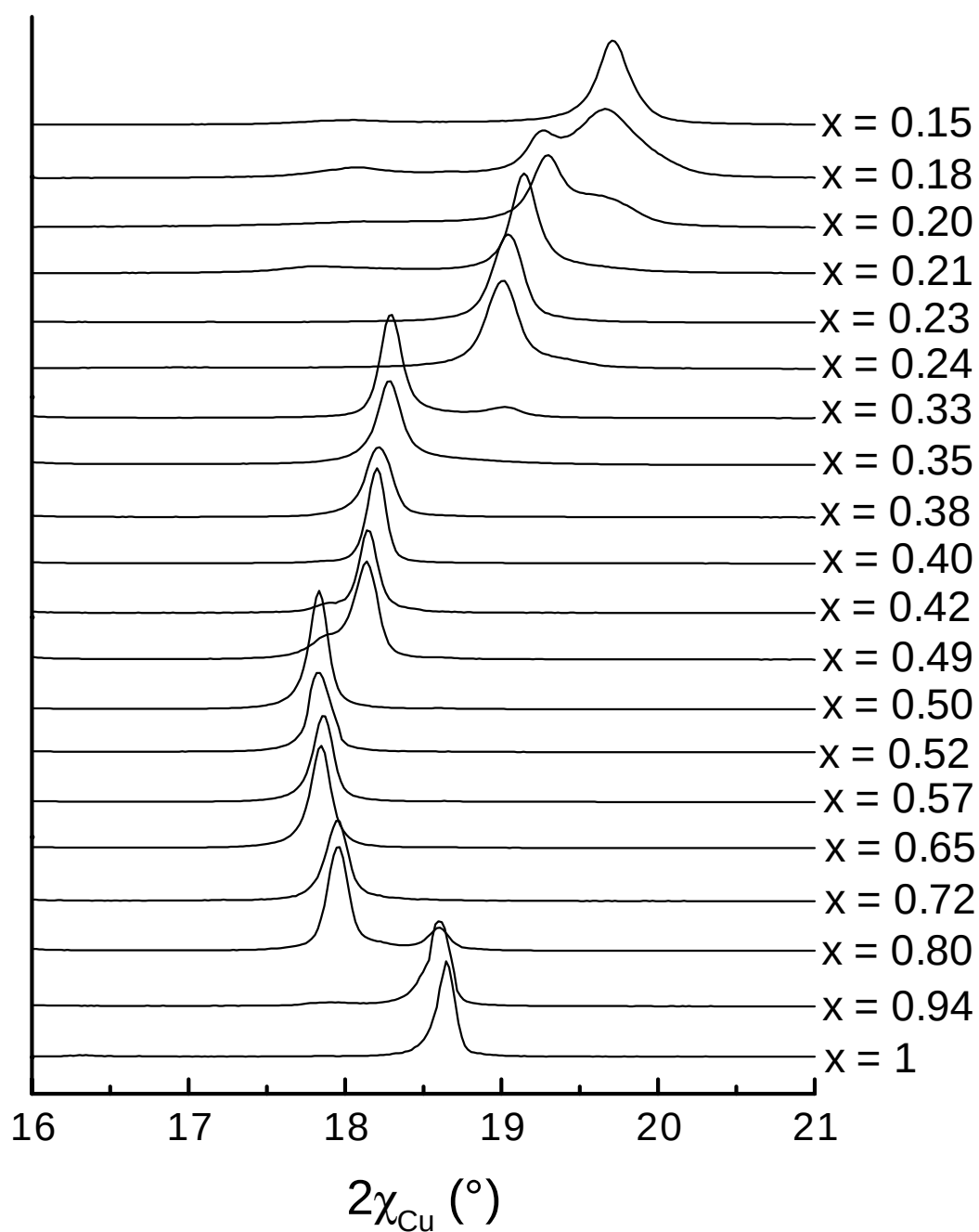
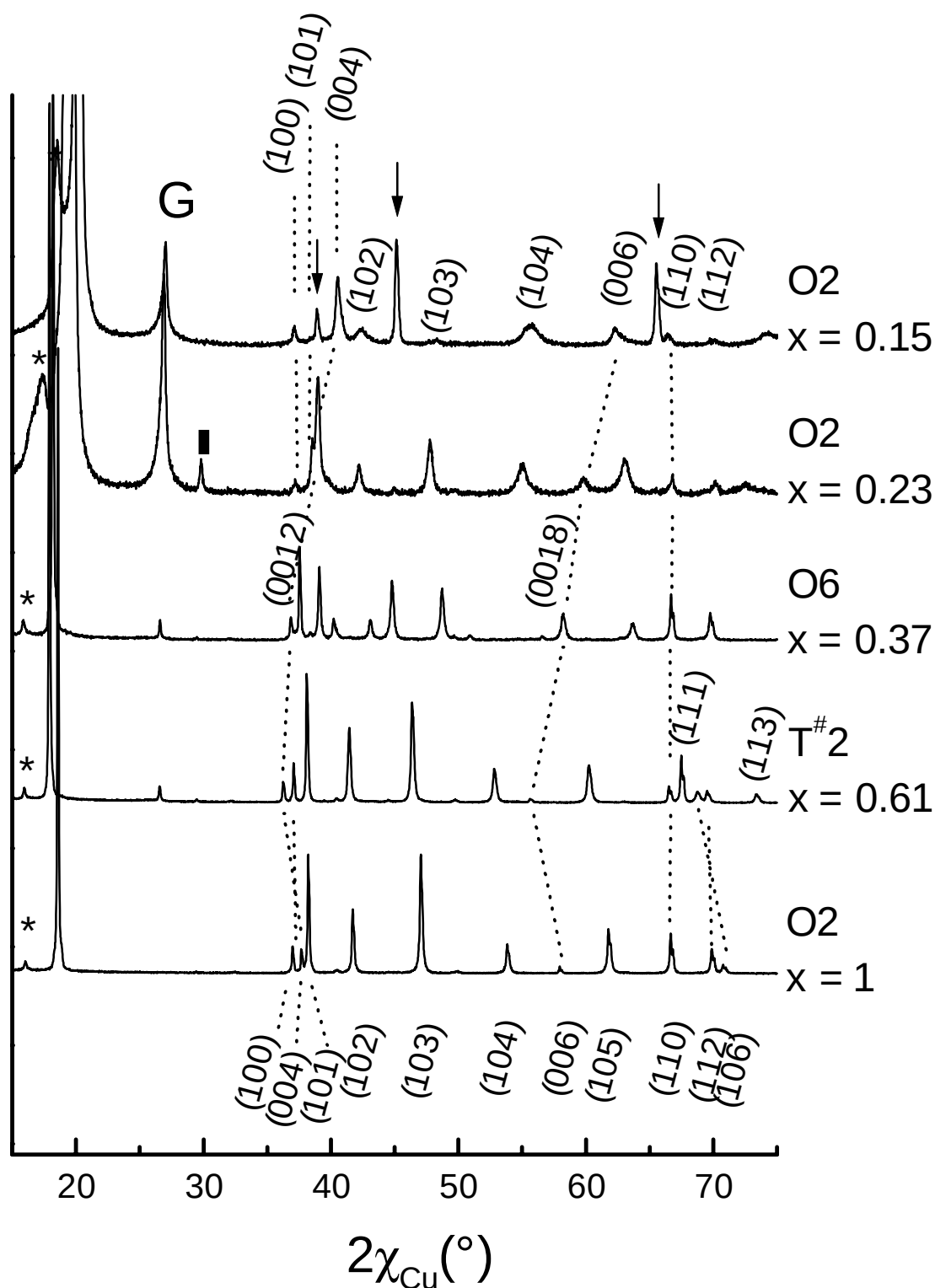


Figure B-III-4 : Evolution de la première raie de diffraction des RX en fonction du taux de lithium dans les phases désintercalées Li_xCoO_2 .



*Figure B-III-5 : Diagramme de diffraction des RX d'un représentant de chaque type de phase observée lors de la désintercalation du lithium à partir de O2- LiCoO_2 : l'indexation des pics indiquée a été effectuée dans le système hexagonal. * indique la position de la raie de diffraction (002) de la phase au sodium présente comme impureté.*

A indique la position d'un pic non attribué, probablement dû à une évolution de la phase au sodium. G = pic du graphite utilisé pour la préparation des batteries.

$\Leftrightarrow$ pics du porte échantillon en aluminium.

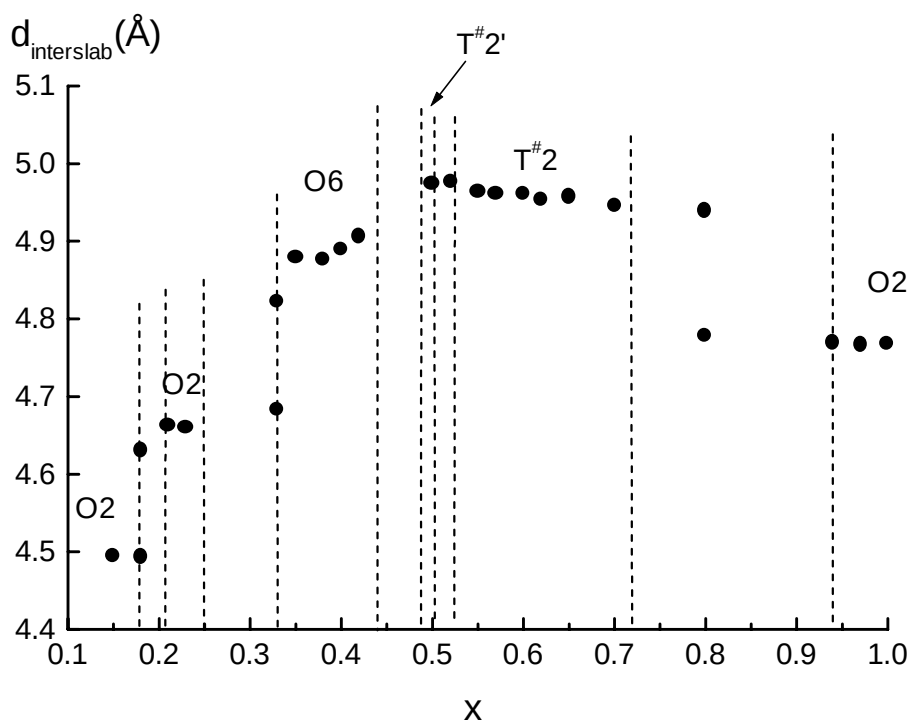


Figure B-III-6 : Evolution de la distance interfeuillet des phases Li_xCoO_2 en fonction du taux de lithium.

III.2.2. Les phases O2- Li_xCoO_2 ($0.94 < x \leq 1$)

L'analyse des diagrammes de diffraction des RX confirme que le système Li_xCoO_2 présente une solution solide pour $0.94 < x \leq 1$ (Fig. B-III-4). Dans ce domaine de composition très étroit, la variation des paramètres de maille est négligeable (Tableau B-III-1).

Sur la figure B-III-4, la disparition progressive du pic de diffraction (002) situé à $2\chi = 18.66^\circ$ et l'apparition progressive d'un nouveau pic situé à plus bas angles ($2\chi = 17.95^\circ$), pour de plus forts taux de désintercalation confirme l'existence du domaine biphasé pour $0.72 < x \leq 0.94$ mis en évidence sur la courbe du cyclage (Fig. B-III-3).

III.2.3. Les phases T#2- Li_xCoO_2 ($0.52 < x \leq 0.72$)

Pour ($0.52 < x \leq 0.72$), toutes les phases présentent des diagrammes de diffraction des RX similaires. Mendiboure et al. ont attribué le premier plateau de potentiel observé lors de la désintercalation du lithium à une transition de phase O2 $\Downarrow$ O2*, n'impliquant qu'un changement de paramètres de maille. Cependant, le diagramme de diffraction des RX

présente deux réflexions supplémentaires indexées dans le système hexagonal comme (111) à $2\chi = 67.5^\circ$ et (113) à $2\chi = 73.4^\circ$ (Fig. B-III-6), qui sont interdites dans le groupe d'espace $\text{P6}_3\text{mc}$ de O2-LiCoO_2 . La présence de ces deux pics indique clairement que le système ne présente plus un empilement O2 pour $0.52 < x \leq 0.72$.

III.2.3.1. Différentes directions de glissement

Nous avons alors cherché quelle pouvait être l'origine de ces deux pics supplémentaires situés à grands angles. Des simulations de diffractogrammes des RX ont montré que la seule façon de faire apparaître ces deux pics était de faire glisser un feuillet CoO_2 sur deux à partir de l'empilement O2, de façon à perdre l'opération de symétrie 6_3 . Pour simuler plusieurs structures dérivant de O2 par de tels glissements de feuillet, nous avons utilisé le programme DIFFaX, qui permet de décrire la structure comme un empilement successif de couches. Comme la diffraction des RX est peu sensible à la présence des ions lithium, nous avons uniquement considéré des couches hexagonales CoO_2 . Le premier diffractogramme simulé a été celui d'une phase CoO_2 de structure O2 ayant les mêmes paramètres de maille d'une phase $\text{T}^{\#2}$. Nous avons ensuite simulé différentes structures dérivant de la phase O2 par glissement d'un feuillet CoO_2 sur deux dans la direction $(1/2, 1/2, 0)$ et $(1/3, 1/6, 0)$ en faisant varier l'amplitude du glissement. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure B-III-7 (a) et (b) respectivement. De tels glissements font apparaître les raies supplémentaires (111) et (113) indiquées sur la figure B-III-7 par des flèches pleines. Les deux hypothèses structurales limites (glissement d'un feuillet CoO_2 sur deux d'un vecteur $(1/2, 1/2, 0)$ ou d'un vecteur $(1/3, 1/6, 0)$) conduisent à des diagrammes de diffraction très semblables notés respectivement X2 et $\text{T}^{\#2}$. X est utilisé, car les sites disponibles pour les ions lithium dans cette structure sont très distordus. Le diffractogramme expérimental obtenu pour la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ et les diffractogrammes simulés pour les structures limites O2, X2 et $\text{T}^{\#2}$ sont représentés sur la figure B-III-8. Bien que tous ces diagrammes de diffraction soient très similaires, une inspection fine des intensités, mais surtout des raies situées à grands angles, permet de conclure que la structure dérivant de l'empilement O2 en faisant glisser un feuillet CoO_2 sur deux d'un vecteur $(1/3, 1/6, 0)$ s'accorde mieux avec le diagramme expérimental. En effet, la différence majeure entre les phases considérées ici, est la présence ou non d'une raie de diffraction (indexée (205) dans le système hexagonal) située à $2\chi \sim 96^\circ$, indiquée sur les figures B-III-7 et B-III-8.

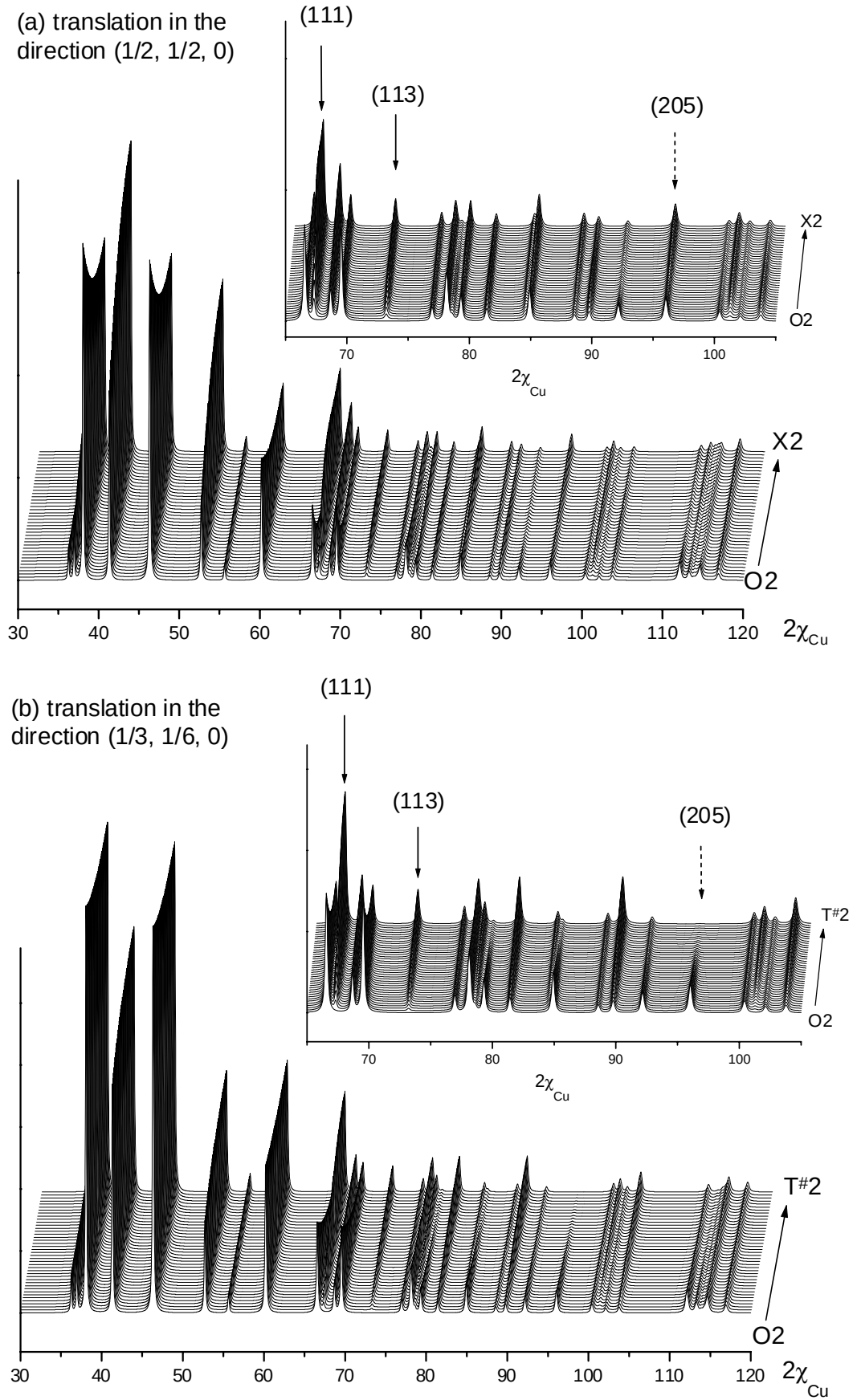
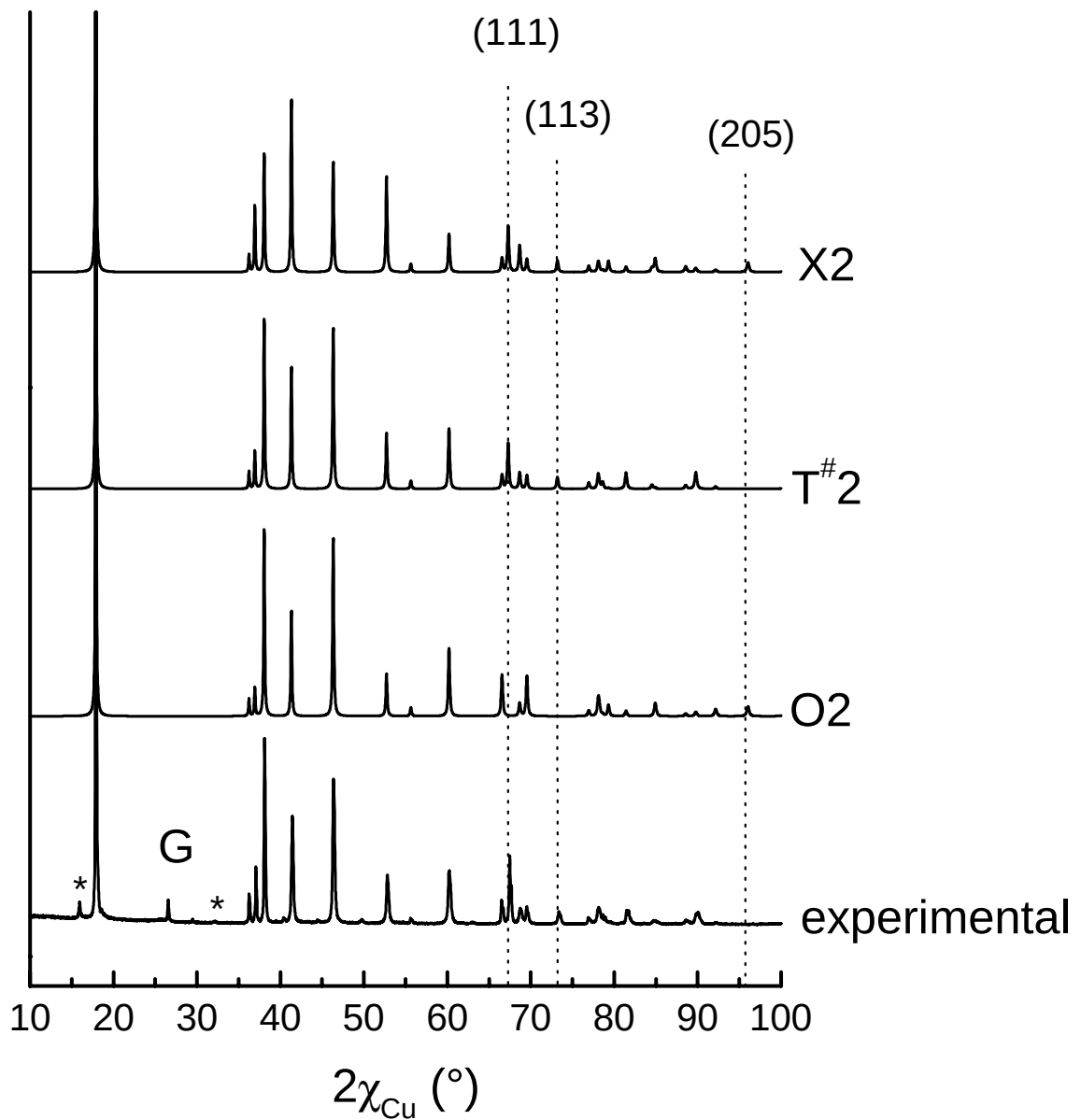


Figure B-III-7 : Diagrammes de diffraction des RX simulés pour les structures CoO_2 dérivant de la structure O2 par le glissement d'un feuillet CoO_2 sur deux dans la direction $(1/2, 1/2, 0)$ (a) et $(1/3, 1/6, 0)$ (b).



*Figure B-III-8 : Comparaison entre le diagramme de diffraction des RX expérimental obtenu pour la phase $T^{\#}2\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ et les diagrammes simulés pour les structures limites O2, et dérivant de O2 par le glissement d'un feuillet CoO_2 sur deux, d'un vecteur $(1/2, 1/2, 0)$ pour X2 ou $(1/3, 1/6, 0)$ pour $T^{\#}2$. G = pic du graphite et * = raies de la phases $P2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$.*

III.2.3.2. L'empilement $T^{\#2}$

Paulsen et al., lors de leur étude par DRX in-situ du système Li_xCoO_2 (phases obtenues à partir de O2- LiCoO_2) ont également noté l'apparition des nouvelles raies de diffraction et ont également suggéré le glissement d'un feuillet CoO_2 sur deux d'un vecteur $(1/3, 1/6, 0)$ pour l'expliquer [18]. Cependant, ils n'ont pas caractérisé ce nouvel empilement dans leur étude. Lors de leurs études des oxydes de manganèse de structure O2, ils ont préparé une nouvelle phase par échange ionique à partir de la phase $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ [16]. La phase échangée $\text{Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ présente un nouvel empilement qu'ils ont nommé T2. Ces auteurs ont caractérisé cette phase par diffraction des neutrons et ont montré que cet empilement ne pouvait pas être décrit en utilisant uniquement les positions A, B, C d'un même réseau triangulaire. Le groupe d'espace utilisé est le groupe d'espace orthorhombique Cmca (n°64). Deux feuillets sont nécessaires pour décrire la maille et les ions lithium sont situés dans des sites tétraédriques distordus. Dans notre cas, le glissement d'un feuillet CoO_2 sur deux d'un vecteur $(1/3, 1/6, 0)$ conduit au même empilement oxygéné que celui observé par Paulsen et al. pour $\text{Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$. Pour différencier cet empilement d'un empilement dans lequel les ions lithium occuperaient également des sites tétraédriques mais pour lequel les ions occuperaient les positions d'un même réseau triangulaire, le symbole # est utilisé, et cet empilement est renommé $T^{\#2}$.

Ce glissement, vu selon la projection sur le plan (110), est représenté sur la figure B-III-9. Les deux couches oxygénées situées au-dessus et en-dessous de la couche des ions lithium situés en $z = 0.25$ sont représentées. Les ions oxygène n'occupent plus les positions A, B, C d'un même réseau triangulaire, la maille est orthorhombique (S.G. Cmca) et les sites alors disponibles pour les ions lithium sont des sites tétraédriques distordus. Trois types de sites sont disponibles : un site 8e et deux sites 8f qui sont représentés sur la figure B-III-10. Le site 8e correspond à un site tétraédrique distordu LiO_4 qui possède quatre distances Li-O équivalentes, mais dont les angles diffèrent de ceux d'un site tétraédrique régulier. Les deux sites 8f correspondent également à des sites tétraédriques distordus mais possédant à la fois des distances et des angles qui diffèrent de ceux d'un site tétraédrique régulier. L'un de ces sites 8f partage une face avec les octaèdres CoO_6 alors que l'autre ne partage que des arêtes (Fig. B-III-10).

La phase $\text{Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ étudiée par Paulsen et al. par diffraction des neutrons présente un ordre Ni/Mn au sein du feuillet qui est à l'origine de la formation du nouvel empilement. Lors de leur affinement structural, ces auteurs ont placé les ions lithium dans les sites tétraédriques qui correspondent à notre site 8e [16], sans toutefois considérer d'autres hypothèses.

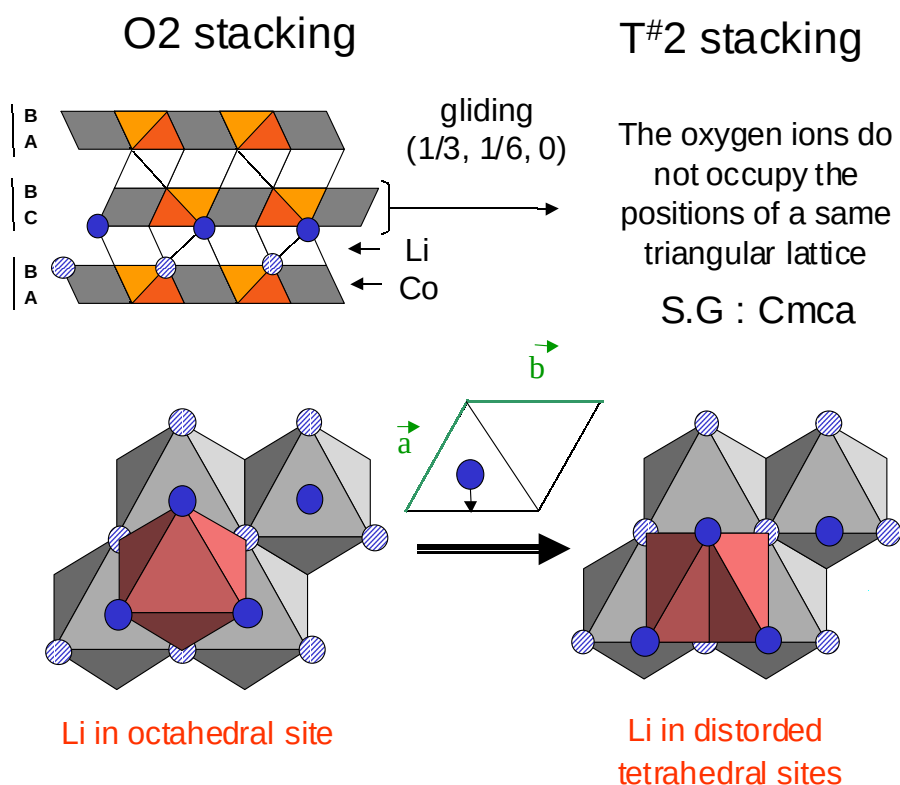


Figure B-III-9 : Glissement d'un feuillet CoO_2 sur deux d'un vecteur $(1/3, 1/6, 0)$ à partir de l'empilement O2, vu selon la projection sur le plan (110). Les deux couches d'ions oxygène au-dessus et en-dessous de la couche des ions lithium situés en $z = 0.25$ sont représentés.

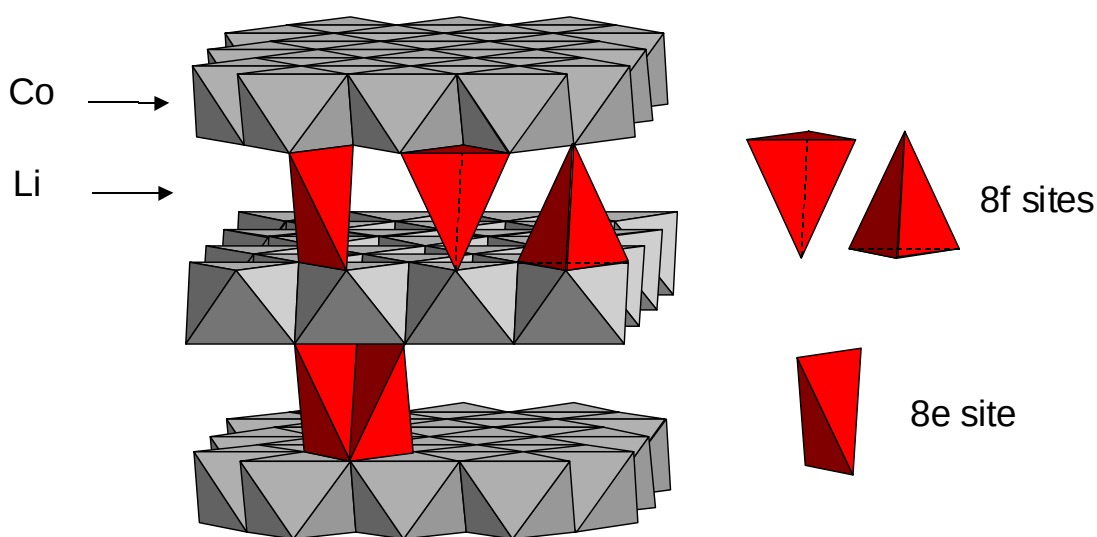


Figure B-III-10 : L'empilement T#2 de Li_xCoO_2 ($0.52 < x \leq 0.72$) avec la représentation des différents sites disponibles pour les ions lithium.

III.2.3.3. Analyse structurale de la phase $T^{\#2}$ par la méthode de Rietveld

La phase $T^{\#2}\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ a été préparée par désintercalation électrochimique. Une batterie de grande taille a permis la préparation d'environ 700 mg de phase désintercalée. Le matériau actif est mélangé avec 10 % en poids du mélange suie + graphite, mais aucun liant n'a été utilisé, de façon à conserver une poudre. La désintercalation est réalisée à bas régime (C/100). L'acquisition des données a été effectuée sur un diffractomètre Siemens D5000, en géométrie Bragg-Brentano de 10° à 120° , par pas de 0.02° avec un temps de comptage de 40 s par pas.

L'affinement des paramètres structuraux de la phase $T^{\#2}\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ a été réalisé dans le groupe d'espace Cmca où les ions cobalt occupent une position 4a et les ions oxygène une position 8f. Comme nous ne pouvons pas déterminer avec précision la position des ions lithium par DRX, nous avons considéré qu'ils occupaient les sites 8e de l'espace interfeuillet. Nous verrons dans le chapitre B-IV, que ce site est celui qui est prédit le plus stable par des calculs *ab initio*. Cependant, deux sites 8e consécutifs ne peuvent pas être occupés simultanément, car la distance Li-Li serait alors trop courte. Tout comme on l'avait vu pour la phase $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ dans le paragraphe B-I-1-3, un ordre lithium/lacune dans l'espace interfeuillet du matériau ne pouvant pas être mis en évidence par diffraction des RX pourrait exister. L'affinement a donc été réalisé dans l'hypothèse d'une occupation partielle ($x/2$) des sites 8e des ions lithium, x étant fixé à la concentration en ions lithium déterminée à partir de la courbe $V = f(x)$. Une étude par diffraction des neutrons et des électrons est toutefois nécessaire, d'une part pour situer exactement les ions lithium dans l'espace interfeuillet, et d'autre part pour vérifier si ces phases présentent des ordres lithium/lacune ou non. La position du lithium est fixée en 8e ($1/4, 5/12, 1/4$). Nous avons également fixé le facteur d'agitation thermique isotrope du lithium à une valeur généralement observée dans les composés de type LiMO_2 [49]. Les coordonnées y et z de l'oxygène, le taux d'occupation du site du cobalt, l'orientation préférentielle des cristallites selon la direction $[001]$ et les facteurs d'agitation thermique isotrope des ions cobalt et oxygène, ont été affinés.

Les diagrammes de diffraction des RX expérimental et calculé sont représentés sur la figure B-III-11 et les résultats de l'affinement sont reportés dans le tableau B-III-2.

L'affinement structural révèle que les cristallites du matériau ont une légère tendance à s'orienter perpendiculairement à l'axe c (Tableau B-III-2). Cette faible orientation préférentielle peut être attribuée à la morphologie des particules du matériau de départ présentée dans le paragraphe B-I-2. Les facteurs de qualité obtenus pour cet affinement structural sont bons ($R_{\text{wp}} = 15.6 \%$ et $R_B = 3.8 \%$). D'après les positions atomiques affinées

pour les ions oxygène, le tétraèdre LiO_4 (8e) est caractérisé par deux distances Li-O légèrement différentes 2.044(3) Å et 2.070(3) Å. L'augmentation importante de l'espace interfeuillet lors de la transformation $\text{O2} \rightarrow \text{T}^\#2$ conduit à des distances Li-O raisonnables pour les ions Li^+ occupant les sites 8e (Fig. B-III-6).

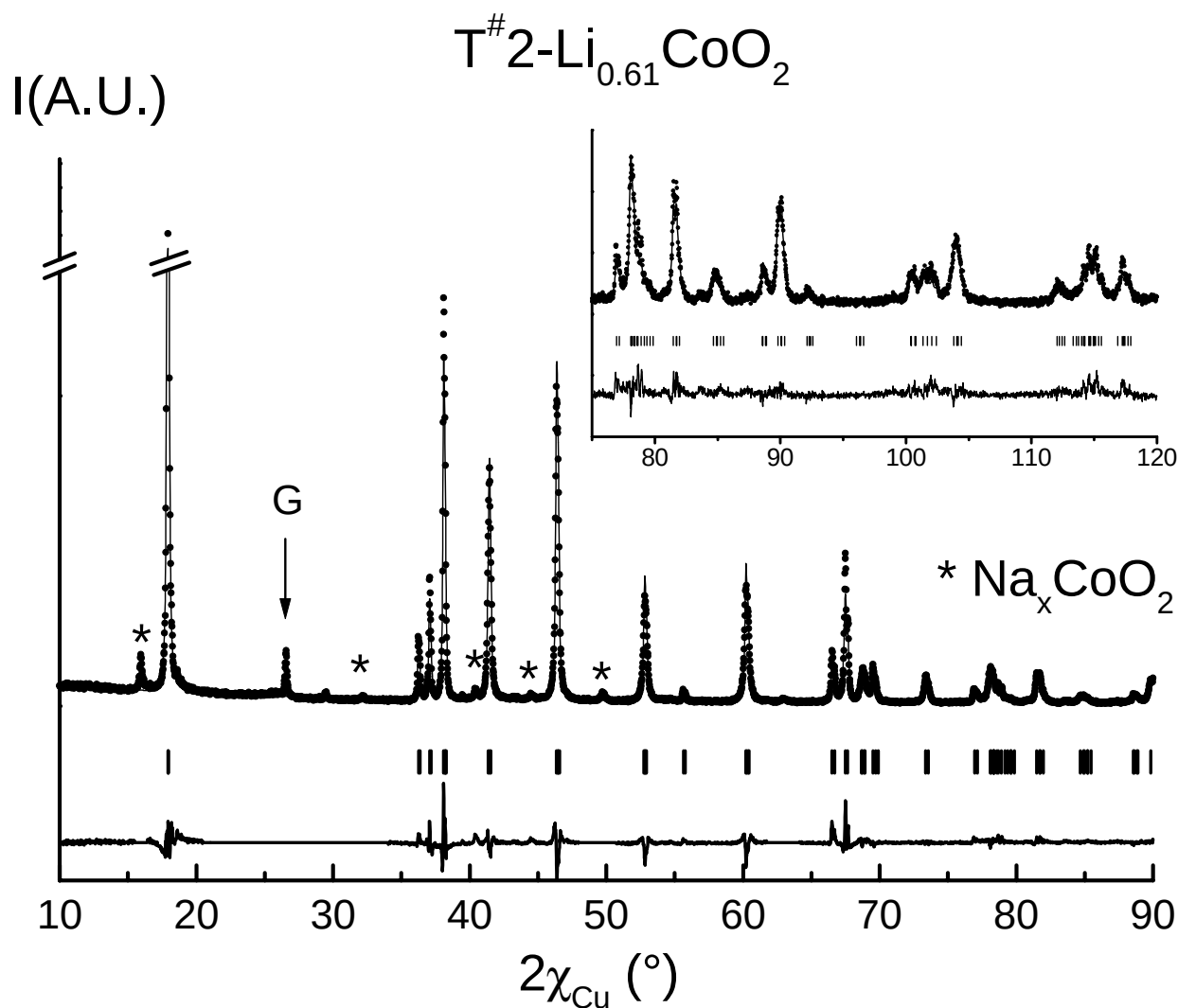


Figure B-III-11 : Comparaison des diagrammes de diffraction des Rayons X sur poudre, expérimental ($\otimes$) et calculé (∞) de la phase $\text{T}^\#2\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$. (|) indique la position des réflexions, la courbe du bas montre la différence entre les intensités observées et calculées.

$T^{\#}2\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ (electrochemical deintercalation with intermediate relaxation periods)

Space group : Cmca

 $a = 2.80969(3) \text{ \AA}$

Constraints :

 $b = 4.84997(7) \text{ \AA}$

Li position and concentration

 $c = 9.9082(2) \text{ \AA}$ $B(\text{Li}) = 1.2 \text{ \AA}^2$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	$B(\text{\AA}^2)$
Li (1)	8e	1/4	5/12	1/4	0.31	1.2
Co(1)	4a	0	0	0	0.99(2)	0.25(7)
O (1)	8f	0	0.838(2)	0.598(2)	1.00	0.7(3)

Conditions of the run

Temperature

300 K

Angular range

 $10^\circ \Omega 2\chi \Omega 120^\circ$ Step scan increment (2χ)

0.02°

Zero point (2χ)

0.021(6)°

Number of fitted parameters

18

Profile parameters

Pseudo-Voigt function

 $\text{PV} = \xi L + (1-\xi)G$ with $\xi = \xi_0 + X(2\chi)$ $\xi_0 = 0.64(6)$ $X = 0.004(1)$

Halfwidth parameters

 $U = 0.05(2)$ $V = 0.03(1)$ $W = 0.006(2)$

Preferential orientation of the particles perpendicular to the c-axis : 1.018(6)

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution $R_{\text{wp}} = 15.6 \% ; R_B = 3.8 \%$

Note : Standard deviations have been multiplied by the Scor number (3.16) to correct from local correlations [25].

Tableau B-III-2 : Récapitulatif des conditions d'acquisition et les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des Rayons X sur poudre de la phase

$T^{\#}2\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$.

III.2.4. La phase $T^{\#2'}\text{-Li}_{0.50}\text{CoO}_2$

Le domaine biphasé $T^{\#2} + T^{\#2'}$ n'est pas observé par DRX.

La figure B-III-12 présente les courbes de charge de quelques batteries $\text{Li}/\text{O}_2\text{-LiCoO}_2$ réalisées dans le but de mettre en évidence le domaine monophasé $T^{\#2'}$. Malgré la difficulté d'obtention résultant de l'étroitesse du domaine de composition, un matériau au potentiel d'équilibre de 4.13 V a été obtenu. Son diagramme de diffraction des RX est représenté sur la figure B-III-13. Un affinement des paramètres de maille et du profil des raies à deux phases a été réalisé afin de prendre en compte les raies du porte échantillon en aluminium et nous avons exclu les domaines angulaires correspondant aux raies les plus intenses du graphite. Le groupe d'espace orthorhombique Cmca a été utilisé.

L'utilisation d'un liant PTFE pour préparer l'électrode positive induit une très forte orientation préférentielle des cristallites perpendiculairement à l'axe c . Le diagramme de la phase $T^{\#2'}\text{-Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ est parfaitement simulé en utilisant le groupe d'espace Cmca , puisque toutes les raies sont bien prises en compte. Les paramètres de maille obtenus sont très similaires à ceux des phases $T^{\#2}\text{-Li}_x\text{CoO}_2$ (Tableau B-III-1 et figure B-III-6). Ainsi la diffraction des rayons X ne permet pas de distinguer les phases $T^{\#2}$ et $T^{\#2'}$ et donc d'observer le domaine biphasé vu par les mesures électrochimiques. Paulsen et al., par des mesures de DRX in-situ, n'observaient pas non plus le domaine biphasé lié à la transformation $T^{\#2} \Downarrow T^{\#2'}$ [18]. Les techniques de diffraction des électrons et des neutrons devront être utilisées pour caractériser cette phase.

Au contraire, le domaine biphasé $T^{\#2'} + \text{O6}$ associé au plateau de potentiel situé à 4.18 V est mis en évidence par DRX pour la composition $x = 0.49$ (Fig. B-III-4). L'apparition d'un pic situé à plus grands angles ($2\chi = 18.13^\circ$) témoigne de la formation de la phase O6, qui est observée pour les phases Li_xCoO_2 ($0.33 < x < 0.42$). La transformation $T^{\#2'} \Downarrow \text{O6}$ est associée à une diminution de l'espace interfeuillet (Fig. B-III-6).

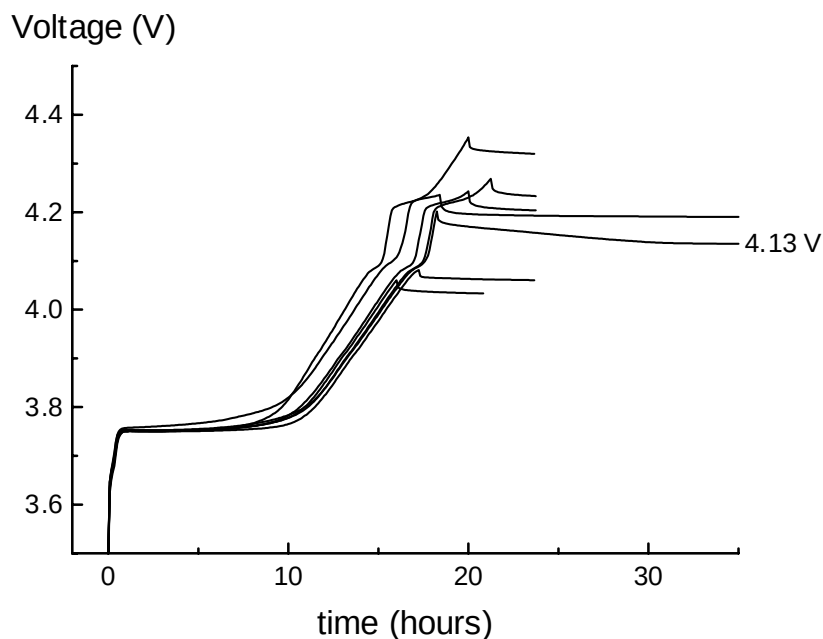
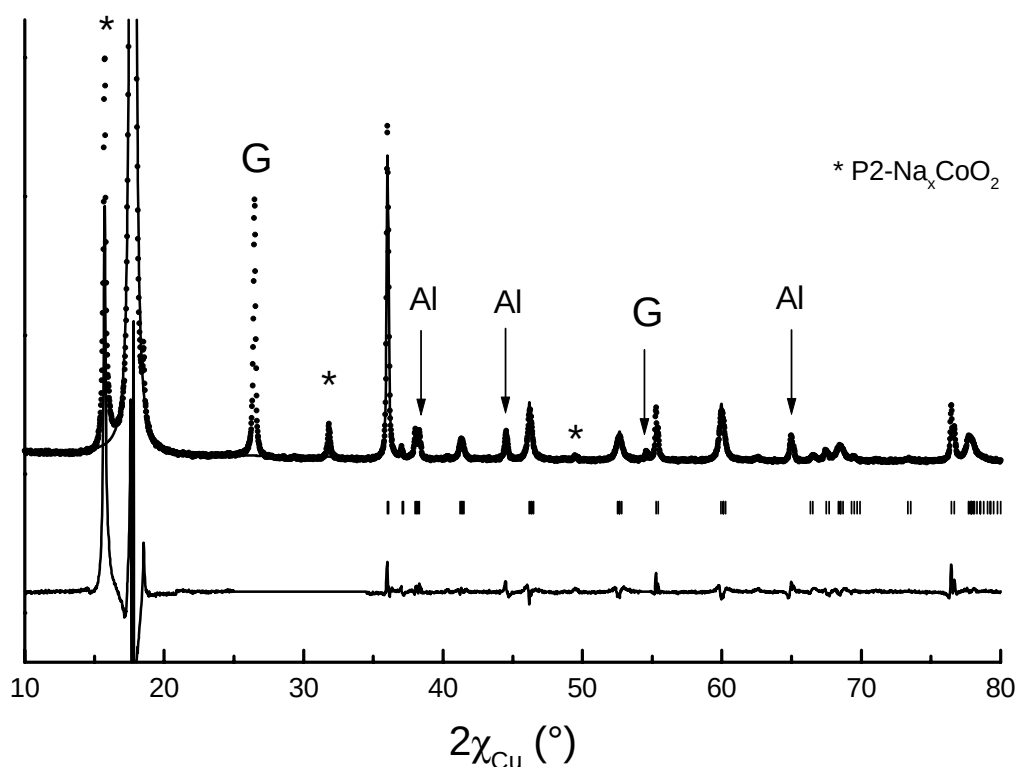


Figure B-III-12 : Courbe de charge en fonction du temps de quelques batteries Li//O2-LiCoO_2



*Figure B-III-13 : (—) Diagramme de diffraction des RX de la phase $T^{\#}2'-\text{Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ obtenue à un potentiel de 4.13 V. (---) Diagramme simulé après affinement des paramètres de maille dans le groupe d'espace Cmca , et du profil des raies. * indique les raies les plus intenses d'une phase Na_xCoO_2 présente comme impureté. Les flèches indiquent la position des raies de diffraction du porte échantillon (Al) et du graphite utilisé dans la batterie (G).*

III.2.5. Les phases O6- Li_xCoO_2 ($0.33 < x < 0.42$)

Les figures B-III-5 et B-III-16 montrent le diagramme de diffraction des RX complet de la phase O6- $\text{Li}_{0.37}\text{CoO}_2$. Des diagrammes similaires sont observés pour les phases Li_xCoO_2 ($0.33 < x < 0.42$). Mendiboure et al. ont eu besoin de tripler la maille selon l'axe c pour indexer correctement toutes les raies de diffraction. L'empilement O6 est alors décrit dans le groupe d'espace rhomboédrique R-3m, avec les ions lithium de nouveau placés dans des sites octaédriques, qui, comme dans l'empilement O2, partagent des faces d'un côté avec les octaèdres de cobalt et des arêtes de l'autre. L'empilement O6 présente aussi deux couches CoO_2 différentes : dans une couche sur deux, les octaèdres de cobalt partagent des faces de part et d'autre avec les octaèdres de lithium, alors que dans l'autre couche, ils partagent des arêtes. L'empilement O6 est représenté sur la figure B-III-14.

III.2.5.1. La transition $T^{\#2'} \Downarrow$ O6

La transition de phase $T^{\#2'} \Downarrow$ O6 s'effectue par des glissements de feuillets CoO_2 . La structure exacte de la phase $T^{\#2'}$ n'est pas connue ; toutefois, comme elle présente un empilement $T^{\#2}$, nous représentons les glissements de feuillets à partir de celui-ci. Les positions des ions oxygène dérivant des positions C et B par glissement de $(1/3, 1/6, 0)$ sont notées arbitrairement θ et η . La figure B-III-15 montre les glissements de feuillets alors impliqués dans ces changements structuraux vus selon le plan (110) des structures O2 et O6 (il n'est pas possible de représenter l'empilement $T^{\#2}$ selon cette coupe).

III.2.5.2. Analyse structurale de la phase O6 par la méthode de Rietveld

La préparation de la phase désintercalée O6- $\text{Li}_{0.37}\text{CoO}_2$ et l'acquisition du diagramme de diffraction des RX ont été réalisés de la même façon que pour la phase $T^{\#2}$ - $\text{Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ (cf. paragraphe B-III-2-3-3).

L'affinement structural par la méthode de Rietveld a été réalisé dans le groupe d'espace R-3m, avec les ions cobalt en positions 3a (Co(1)) et 3b (Co(2)), les ions oxygène dans deux positions 6c (O(1) et O(2)) et les ions lithium dans une position 6c fixée. Nous avons également fixé le taux d'occupation du site des ions lithium à la valeur x déterminée à partir de la courbe $V = f(x)$, et le facteur d'agitation thermique isotrope du lithium ($1.2 \text{ \AA}$). Les coordonnées z des ions oxygène, le taux d'occupation des sites des ions cobalt, les facteurs

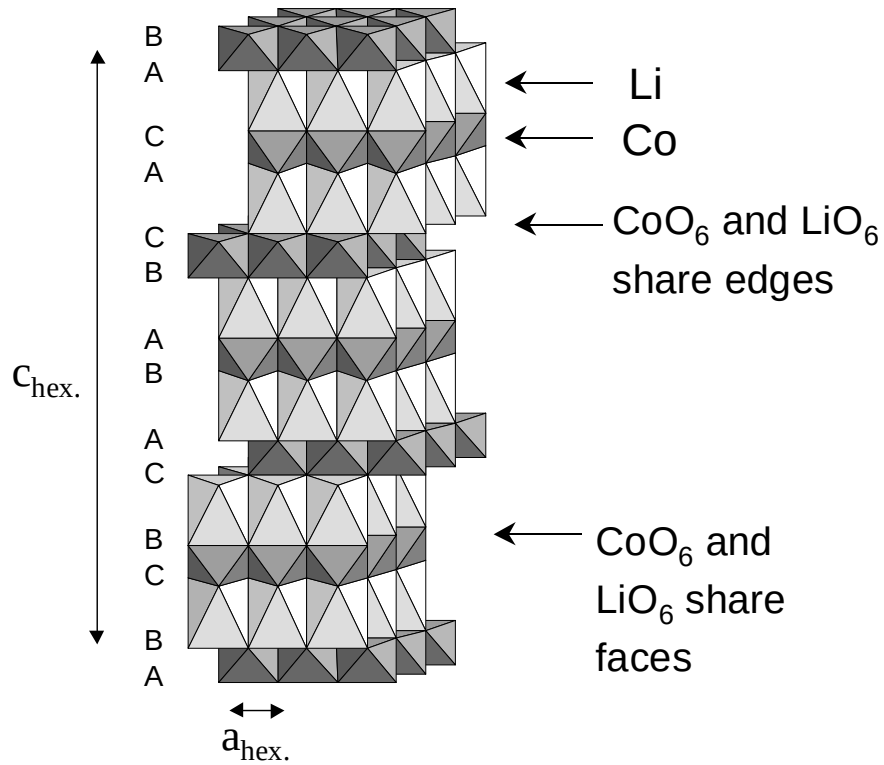


Figure B-III-14 : Empilement O6 des phases Li_xCoO_2 ($0.33 < x < 0.42$).

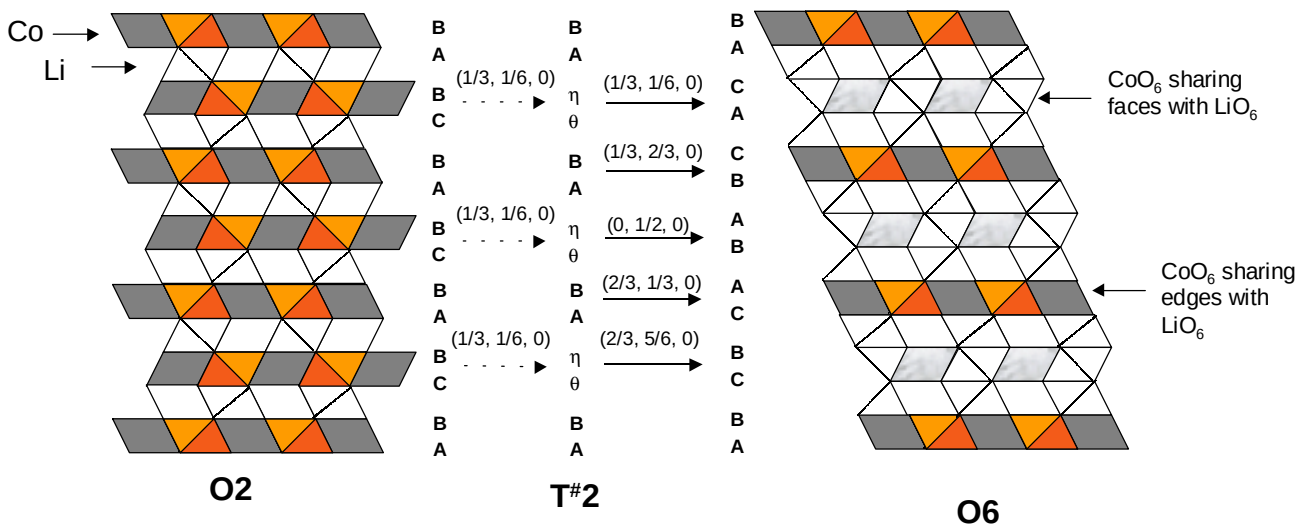


Figure B-III-15 : Glissements impliqués dans les changements structuraux. Les positions particulières de l'empilement $T^{\#}2$ sont notées θ et η , elles dérivent de C et B respectivement par un glissement de $(1/3, 1/6, 0)$.

d'agitation thermique isotrope (B) des ions cobalt et oxygène et l'orientation préférentielle des particules selon [001] ont été affinés. Les diagrammes de diffraction des RX expérimental et calculé sont représentés sur la figure B-III-16, les résultats de l'affinement sont reportés dans le tableau B-III-3.

D'après l'affinement structural, les particules ne présentent aucune orientation préférentielle (Tableau B-III-3).

Dans le groupe d'espace R-3m, les deux couches CoO_2 sont décrites par des positions des ions cobalt et oxygène différentes. Considérant ceci et le fait que l'empilement O6 avait été observé autour de $x = 0.50$, Mendiboure et al. ont suggéré que cet empilement permettait une ségrégation des ions Co^{3+} et Co^{4+} alors présents dans les mêmes proportions. Les ions Co^{4+} seraient alors stabilisés dans la couche CoO_2 formée d'octaèdre de cobalt qui ne partagent pas de faces avec les octaèdres de lithium, évitant ainsi la forte répulsion électrostatique $\text{Co}^{4+}\text{-Li}^+$, tandis que les ions Co^{3+} occuperaient l'autre couche CoO_2 formée d'octaèdres qui partagent des faces avec les octaèdres de lithium [6]. Nous avons donc voulu comparer les distances Co-O obtenues pour chaque couche, de façon à conforter éventuellement cette hypothèse. D'après l'affinement structural par la méthode de Rietveld du diffractogramme de la phase O6- $\text{Li}_{0.37}\text{CoO}_2$, les distances Co-O sont différentes pour chaque couche : $d_{\text{Co-O}} = 1.867(1) \text{ \AA}$ pour les octaèdres CoO_6 qui partagent une face avec LiO_6 et $d_{\text{Co-O}} = 1.861(1) \text{ \AA}$ pour les octaèdres CoO_6 qui partagent des arêtes avec LiO_6 . Cette différence est faible, mais la différence entre les rayons ioniques des ions Co^{3+} ($0.545 \text{ \AA}$) et Co^{4+} ($0.530 \text{ \AA}$) l'est aussi [50]. Finalement, l'affinement structural montre bien une tendance à la « ségrégation » des ions cobalt, puisque la distance Co-O la plus courte correspondrait à des ions Co^{4+} dans les sites octaédriques qui partagent des arêtes avec LiO_6 . Cependant, l'empilement O6 n'est pas observé pour $x = 0.50$, comme l'avaient rapporté Mendiboure et al., mais pour des valeurs de x avoisinant 0.4. Le nombre d'ions Co^{4+} est donc supérieur au nombre d'ions Co^{3+} , si bien que quelque uns de ces ions doivent être également présents dans la couche majoritairement « Co^{3+} ».

Nous remarquons que le profil des raies n'est pas simulé de manière satisfaisante avec le programme Fullprof, car le diffractogramme représenté sur la figure B-III-16 ne présente pas des raies dont la largeur varie régulièrement avec l'angle. Le pic de diffraction (110) situé à $2\chi = 66.6^\circ$ est, par exemple, beaucoup plus fin que les autres. De plus, la largeur des raies de diffraction dépend fortement du mode de préparation des échantillons (utilisation ou non d'additifs pour la préparation de l'électrode positive). Un tel comportement pourrait être expliqué par la présence de fautes d'empilements dans le matériau.

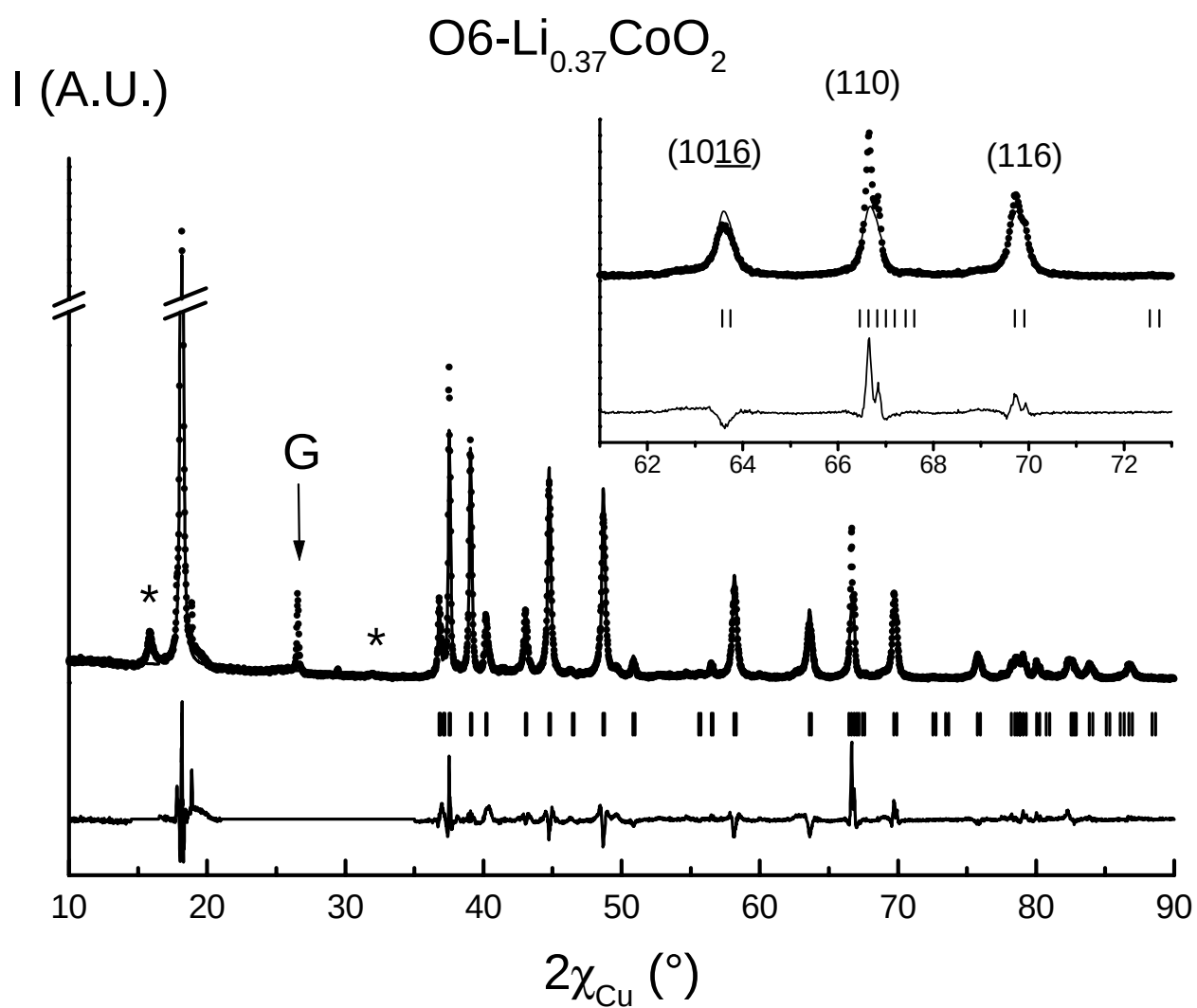


Figure B-III-16 : Comparaison des diagrammes de diffraction des Rayons X sur poudre, expérimental ($\otimes$) et calculé (∞) de la phase $\text{O6-Li}_{0.37}\text{CoO}_2$. (|) indique la position des réflexions, la courbe du bas montre la différence entre les intensités observées et calculées.

O6- $\text{Li}_{0.37}\text{CoO}_2$ (electrochemical deintercalation)

Space group : R-3m

 $a_{\text{hex.}} = 2.80472(5) \text{ \AA}$ $c_{\text{hex.}} = 29.3121(7) \text{ \AA}$

Constraints :

Li position and concentration

 $B(\text{Li}) = 1.2 \text{ \AA}^2$; $B(\text{Co}(1)) = B(\text{Co}(2))$; $B(\text{O}(1)) = B(\text{O}(2))$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B($\text{\AA}^2$)
Li (1)	6c	0	0	1/12	0.37	1.2
Co(1)	3a	0	0	0	1.01(4)	0.5(3)
Co(2)	3b	0	0	0.5	1.03(4)	0.5(3)
O (1)	6c	0	0	0.1980(8)	1.000	0.9(7)
O (2)	6c	0	0	0.3651(8)	1.000	0.9(7)

Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$5^\circ \Omega 2\chi \Omega 120^\circ$
Step scan increment (2χ)	0.02°
Zero point (2χ)	$-0.016(9)^\circ$
Number of fitted parameters	18

Profile parameters

Pseudo-Voigt function

$$\text{PV} = \xi L + (1-\xi)G \text{ with } \xi = \xi_0 + X(2\chi)$$

$$\xi_0 = 1.14(6)$$

$$X = -0.007(3)$$

Halfwidth parameters

$$U = 0.4(1)$$

$$V = -0.13(5)$$

$$W = 0.020(6)$$

Preferential orientation of the particles perpendicular to the c-axis : 1.00(2)

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 20.2 \% ; R_{\text{B}} = 6.0 \%$$

Note : Standard deviations have been multiplied by the Scor number (4.15) to correct from local correlations [25].

Tableau B-III-3 Récapitulatif des conditions d'acquisition et des résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des RX de la phase O6- $\text{Li}_{0.37}\text{CoO}_2$.

Une désintercalation plus poussée des ions lithium conduit à l'apparition d'un nouveau pic situé à plus grands angles ($2\chi = 19^\circ$), qui indique la transformation $\text{O6} \Downarrow \text{O2}$ (Fig. B-III-5).

III.2.6. Les phases $\text{O2-Li}_x\text{CoO}_2$ ($0.21 \leq x \leq 0.24$)

Pour ($0.21 \leq x \leq 0.24$), toutes les phases présentent des diagrammes de diffraction des RX similaires, caractéristiques d'un empilement O2 (Fig. B-III-5). Le domaine de stabilité observé par DRX confirme l'analyse des courbes de cyclage électrochimique. Le diagramme de diffraction des RX de la phase $\text{O2-Li}_{0.23}\text{CoO}_2$ est représenté sur la figure B-III-17. L'affinement des paramètres de maille et du profil des raies de la phase $\text{O2-Li}_{0.23}\text{CoO}_2$ a été réalisé dans le groupe d'espace $\text{P6}_3\text{mc}$. Les raies de diffraction du porte échantillon en aluminium ont également été affinées et les domaines angulaires correspondant aux raies les plus intenses du graphite ont été exclus.

Les cristallites de ce matériau présentent une très forte orientation préférentielle perpendiculairement à l'axe c due à l'utilisation de liant PTFE pour la préparation de l'électrode positive de la batterie. Nous pouvons également remarquer que la phase P2 au sodium, présente comme impureté, a évolué, puisque sa raie caractéristique (002) située à de faibles valeurs de 2χ , est déplacée et élargie.

Les raies observées pour la phase $\text{O2-Li}_{0.23}\text{CoO}_2$ sont assez larges, témoignant d'une perte de cristallinité du matériau. Cependant l'empilement O2 est bien adopté par cette phase puisque toutes les raies sont bien prises en compte dans le groupe d'espace $\text{P6}_3\text{mc}$. Les paramètres de maille de cette phase reportés dans le tableau B-III-1 sont en accord avec ceux obtenus par Paulsen et al. [18].

L'émergence d'un pic situé à $2\chi = 19.66^\circ$ pour $x < 0.20$ sur la figure B-III-4 témoigne de l'existence d'un domaine biphasé associé au plateau de potentiel situé à 4.57 V. Nos courbes de cyclage étant limitées en potentiel à 4.6 V, le domaine monophasé qui suit ce plateau n'est pas clairement observé. Nous ignorons donc la concentration limite en lithium pour laquelle cette nouvelle phase O2 est stable. Cependant, nous pouvons préparer une phase très désintercalée $\text{O2-Li}_{0.15}\text{CoO}_2$ à laquelle correspond le potentiel d'équilibre (OCV) de 4.6 V.

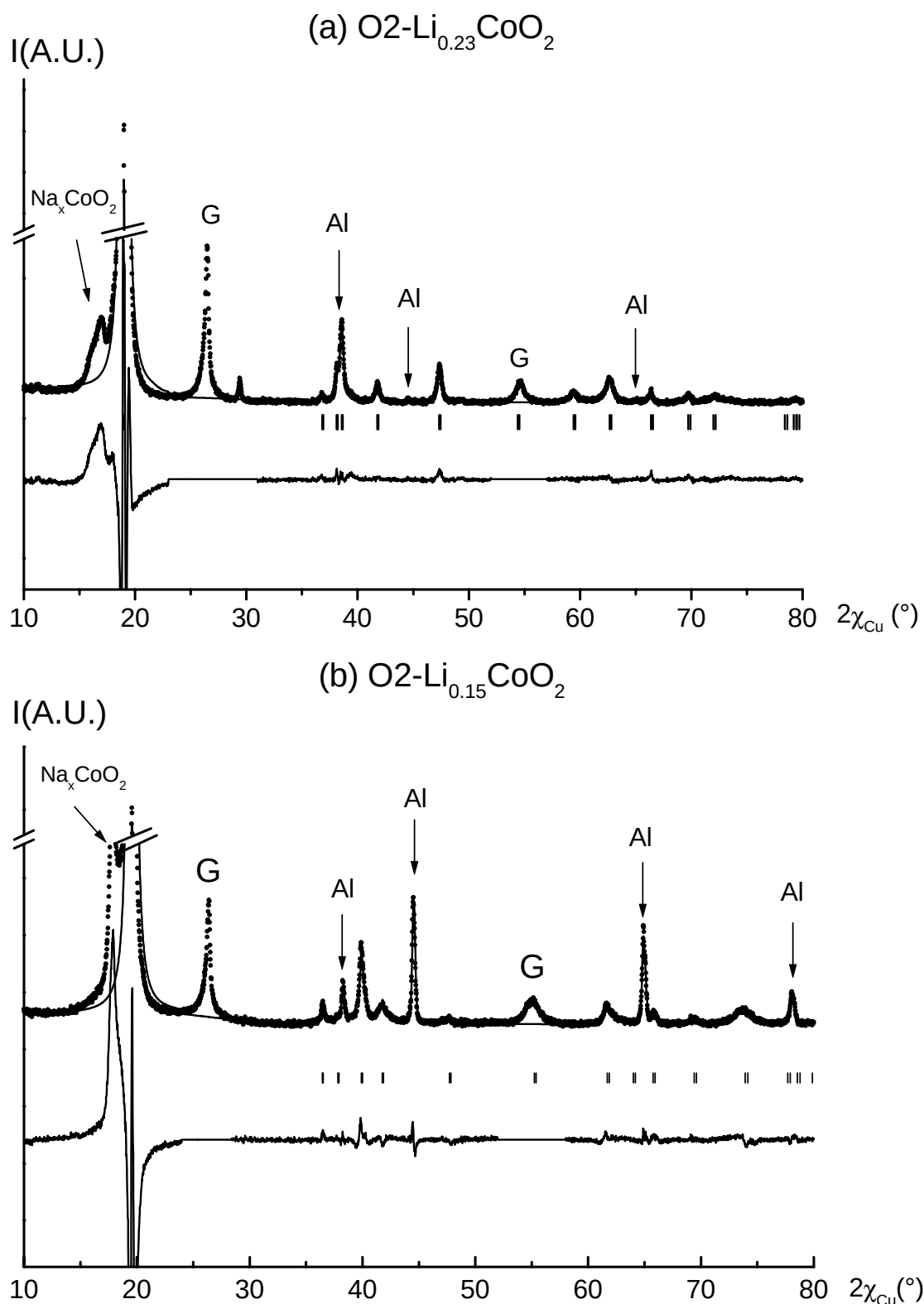


Figure B-III-17 : Affinements des paramètres structuraux et des profils des raies des phases $\text{O2-Li}_{0.23}\text{CoO}_2$ (a) et $\text{O2-Li}_{0.15}\text{CoO}_2$ (b), réalisés dans le groupe d'espace $P6_3mc$. Les raies de diffraction du porte échantillon en aluminium ont également été affinées. (G) indique les raies de diffraction du graphite utilisé dans la préparation du matériau d'électrode positive.

() indique la raie (002) de la phase au sodium présente en impureté.*

III.2.7. Les phases O2- Li_xCoO_2 ($x \approx 0.15$)

La phase O2- $\text{Li}_{0.15}\text{CoO}_2$ présente un diagramme de diffraction des RX caractéristique d'un empilement O2 (Fig. B-III-5). La figure B-III-17 (b) montre le résultat de l'affinement des paramètres de maille et du profil des raies de cette phase, réalisé dans le groupe d'espace $P6_3mc$. Comme pour la phase O2- $\text{Li}_{0.23}\text{CoO}_2$, l'empilement O2 est bien adopté par la phase O2- $\text{Li}_{0.15}\text{CoO}_2$ puisque toutes les raies sont bien prises en compte dans le groupe d'espace $P6_3mc$, cependant les raies de diffraction sont assez larges témoignant d'une perte de cristallinité du matériau. Cette nouvelle structure O2 est associée à un effondrement de la distance interfeuillet (Fig. B-III-6). Un tel effondrement est également observé pour les phases très désintercalées Li_xCoO_2 [51] et Li_xNiO_2 [52-55], et est attribué à une augmentation de la covalence, suffisante en charge pour que les effets stériques prévalent sur les effets électrostatiques.

III.3. Propriétés électriques

Les phases Li_xCoO_2 destinées aux mesures de conductivité d.c. et aux mesures de pouvoir thermoélectriques ont été préparées par désintercalation électrochimique du lithium. L'électrode positive est constituée d'une pastille de 8 mm de diamètre pressée sous 4 tonnes sans aucun additif. Malheureusement, compte tenu de la métastabilité de la phase de départ O2- LiCoO_2 , il n'a pas été possible de fritter ces pastilles. Les batteries sont assemblées en boîte à gants et chargées à faible densité de courant C/600.

III.3.1. Mesures de conductivité électrique en courant continu

Les mesures de conductivité en courant continu ont été réalisées à l'aide de la méthode des quatre pointes dans la gamme de température 100-300 K. L'équipement utilisé pour ces mesures est décrit en détail dans la référence [56].

La variation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température enregistrée pour les phases Li_xCoO_2 ($0.38 \Omega^{-1} \times \Omega$) est représentée sur la figure B-III-18. L'énergie d'activation n'obéit pas strictement à une loi d'Arrhenius, puisqu'elle varie sensiblement avec la température. Lorsque le lithium est désintercalé, la conductivité électrique augmente et l'énergie d'activation s'affaiblit rapidement. En effet, la désintercalation du lithium est associée à l'oxydation des ions Co^{3+} en Co^{4+} . Les électrons de

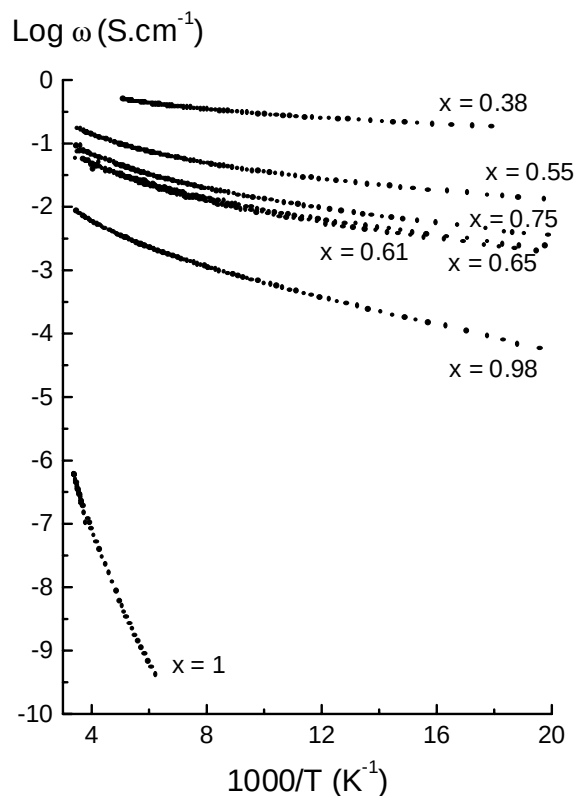


Figure B-III-18 : Variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température dans les phases Li_xCoO_2 ($0.38 \leq x \leq 1$).

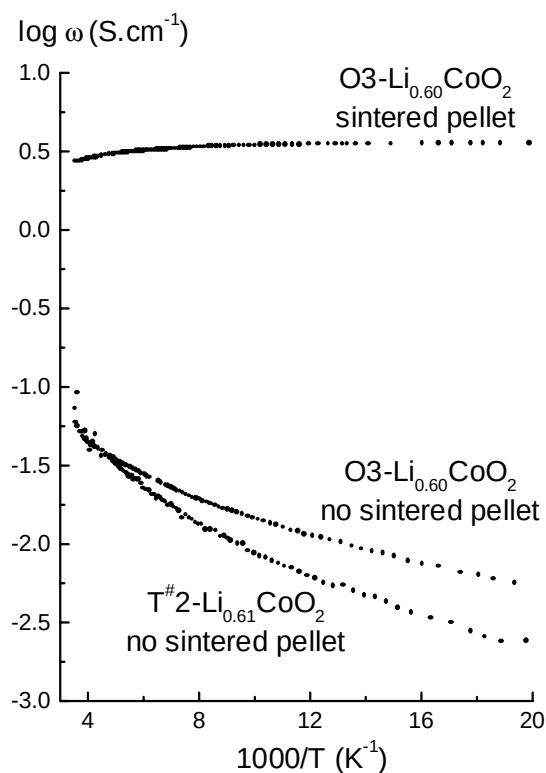


Figure B-III-19 : Variation des conductivités électriques en fonction de l'inverse de la température mesurées sur des pastilles frittée et non frittée de $\text{O3-Li}_{0.60}\text{CoO}_2$, et sur une pastille non frittée de $\text{T}^\#2\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$.

conduction sont alors situés dans les orbitales t_{2g} des ions cobalt, qui peuvent se recouvrir à travers l'arête commune des octaèdres CoO_6 , et donner ainsi lieu à une délocalisation électronique. Cependant, d'après les mesures de conductivité dc, nous n'observons pas de comportement métallique pour les phases Li_xCoO_2 ($0.38 \Omega \times \Omega 1$), puisque la conductivité reste toujours thermiquement activée.

Toutefois, les pastilles utilisées pour les mesures de conductivité électrique n'ont pas pu être frittées au préalable, puisque la phase O2- LiCoO_2 est métastable. Un frittage des matériaux est pourtant en général nécessaire pour améliorer les contacts intergranulaires de façon à minimiser les résistances dues aux joints de grains. Nous avons reporté sur la figure B-III-19 une comparaison des conductivités électriques mesurées sur une pastille frittée avant la désintercalation du lithium et sur une pastille non frittée de O3- $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$, de façon à mettre en évidence l'effet du frittage du matériau sur cette phase qui est métallique [32]. Pour comparaison, l'évolution de la conductivité électrique obtenue pour la phase $T^{\#2}\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ est également reportée sur cette figure.

Le profil et les valeurs obtenus pour la pastille frittée de la phase O3- $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$ sont en accord avec ceux rapportés dans la référence [32]. L'indépendance de la conductivité avec la température indique clairement que cette phase est métallique. Cependant, la variation thermique de la conductivité d'une phase présentant la même composition, mais dont la pastille n'a pas été frittée avant la désintercalation du lithium, est complètement différente. Dans ce cas, la conductivité électrique apparaît activée thermiquement, ce qui caractériserait à priori un comportement de type semi-conducteur. En fait, l'énergie d'activation résulte du transfert électronique intergranulaire. Sur la figure B-III-19, l'évolution de la conductivité en fonction de l'inverse de la température enregistrée sur une pastille non frittée de la phase $T^{\#2}\text{-Li}_{0.61}\text{CoO}_2$ est à peu près similaire à celle enregistrée sur la pastille non frittée de O3- $\text{Li}_{0.60}\text{CoO}_2$. Nous pouvons donc attendre un comportement métallique pour la phase $T^{\#2}$ si l'on avait pu fritter les pastilles. Ceci montre clairement que les mesures de conductivité électrique sur des pastilles non frittées ne sont pas significatives.

III.3.2. Mesures de pouvoir thermoélectrique

Les mesures de pouvoir thermoélectrique réalisées en fonction de la température pour plusieurs compositions Li_xCoO_2 sont représentées sur la figure B-III-20. Ces mesures ne sont pas sensibles au problème du frittage des pastilles et devraient donc nous apporter des informations sur les propriétés électriques des phases Li_xCoO_2 .

Les valeurs positives obtenues pour $x > 0.55$ montrent que les trous électroniques sont les porteurs de charge majoritaires, en accord avec la formation de trous dans la bande t_{2g} des ions cobalt. Les valeurs élevées du pouvoir thermoélectrique enregistrées pour les phases $x = 0.98$ et $x = 0.97$ sont caractéristiques d'un comportement semi-conducteur, en accord avec les résultats obtenus par les mesures de conductivité électronique d.c. Une valeur plus faible est toutefois enregistrée pour $x = 0.97$, en accord avec un nombre de porteurs de charge supérieur dans cet échantillon. Cependant, pour ces deux matériaux, la variation du coefficient Seebeck avec la température traduit un comportement complexe.

Pour les phases plus fortement désintercalées ($x < 0.75$), le coefficient Seebeck ζ varie linéairement avec la température et tend vers zéro lorsque celle-ci diminue. Ce comportement est caractéristique de phases métalliques. Pour $x = 0.75$, le matériau est biphasé O2-T[#]2, un comportement intermédiaire est observé.

Pour la phase O6 ($x = 0.38$), le coefficient Seebeck est quasiment indépendant de la température et est très proche de zéro, ce qui indique clairement qu'une délocalisation électronique s'effectue dans cette phase.

Les courbes $\zeta = f(T)$ obtenues pour le système O2- Li_xCoO_2 sont très similaires à celles enregistrées pour le système O3- Li_xCoO_2 ($1 \Omega x \Omega 0.60$), pour lequel ces mesures, couplées aux mesures de conductivité dc et de RMN avaient permis de mettre en évidence une transition isolant $\downarrow$ métal [32].

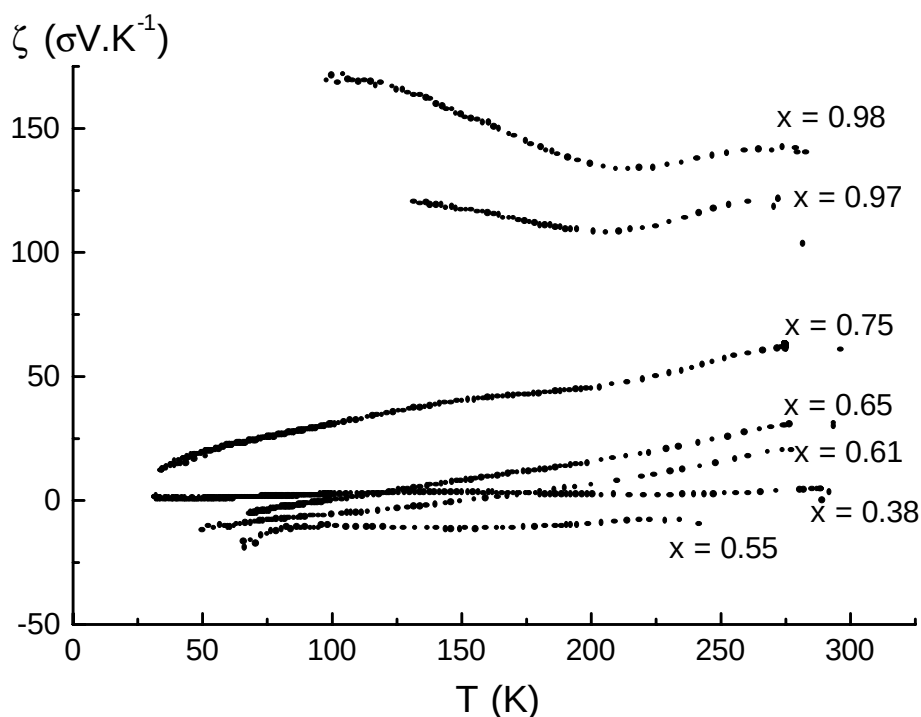


Figure B-III-20 : Variation thermique du coefficient Seebeck des phases Li_xCoO_2 ($0.38 \Omega x \Omega 0.98$).

III.3.3. Discussion

La désintercalation des ions lithium à partir de O2- LiCoO_2 est associée à l'oxydation des ions Co^{3+} diamagnétiques en Co^{4+} paramagnétiques. Ces derniers étant dans un état bas-spin, possèdent un électron célibataire sur les orbitales t_{2g} . Ces orbitales peuvent se recouvrir à travers l'arête commune des octaèdres CoO_6 et peuvent donc donner lieu à une délocalisation électronique. D'après Goodenough, dans les oxydes de métaux de transition dont les octaèdres du métal 3d partagent des arêtes, les électrons des orbitales t_{2g} peuvent devenir itinérants (phases métalliques) si la distance métal-métal devient inférieure à une distance critique R_c calculée empiriquement selon l'équation suivante [57] :

$$R_c = 3.20 + 0.05m + 0.03(Z - Z_{Ti}) + 0.04S(S + 1) \quad (\text{B-2})$$

où m est la valence de M^{m+} , Z est le numéro atomique de M et S le spin effectif sur les orbitales t_{2g} de M .

Pour Li_xCoO_2 , R_c varie de 2.900 Å pour $x = 1$ à 2.850 Å pour $x = 0.38$. Dans le cas des phases O3- Li_xCoO_2 , le recouvrement des orbitales t_{2g} conduit à la formation d'une phase métallique pour $x < 0.74$ en accord avec le critère de Goodenough [32]. Dans le cas des phases O2- Li_xCoO_2 , la distance métal-métal ($d_{\text{Co-Co}}$) est toujours inférieure à la distance critique R_c (cf. le paramètre a_{hex} dans le tableau B-III-1), des électrons itinérants sont alors attendus dès qu'un nombre suffisant de trous existe dans la bande de conduction. Les mesures de pouvoir thermoélectrique montrent clairement cette évolution d'un comportement de type semi-conducteur à un comportement de type métallique. La transformation O2 $\rightarrow$ T[#]2 semble alors liée à une transition non-métal $\rightarrow$ métal. Les phases Li_xCoO_2 obtenues pour $x < 0.74$ sont donc des phases métalliques.

III.4. Etude par RMN MAS de ^7Li

Nous avons utilisé la RMN de ^7Li pour caractériser l'environnement local autour du lithium dans les phases Li_xCoO_2 . Nous avons vu dans la première partie de ce manuscrit que la RMN était sensible à la présence d'électrons paramagnétiques autour du noyau sondé, elle nous a d'ailleurs déjà permis de suivre les processus redox impliqués dans la désintercalation électrochimique du lithium à partir de la phase O3- $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$. De la même façon nous

l'avons utilisée pour « suivre » les processus liés à la désintercalation du lithium à partir de O2-LiCoO_2 .

III.4.1. Conditions expérimentales

Les phases Li_xCoO_2 ont été préparées par désintercalation électrochimique du lithium. L'électrode positive est constituée soit d'une pastille de 8 mm de diamètre pressée sous 4 tonnes sans aucun additif (phases également dédiées aux mesures de conductivité électrique et pouvoir thermoélectrique), soit d'un mélange du matériau avec 10% en poids d'un mélange (graphite + suie). Les batteries sont assemblées en boîte à gants et chargées à faible densité de courant C/600 pour les pastilles et C/100 pour le mélange avec le graphite et la suie.

Les spectres de RMN de ^7Li ont été enregistrés en rotation à l'angle magique ($\tau_r = 13$ kHz) à l'aide d'un spectromètre Bruker MSL200 et de deux types de séquences : des impulsions simples de $3.5 \sigma_s$ ($t_{\phi/2}$) ou une séquence d'écho de Hahn synchronisée avec la rotation de l'échantillon.

III.4.2. Evolution des spectres en fonction de x

Les spectres de RMN MAS de ^7Li des phases Li_xCoO_2 , sont représentés sur la figure B-III-21. Comme nous l'avons vu au paragraphe B-I-3-4, le spectre de la phase non désintercalée O2-LiCoO_2 présente un seul signal à 0 ppm, caractéristique d'ions lithium situés dans un environnement diamagnétique, entourés ici d'ions $\text{LS Co}^{3+} (t_{2g}^6 e_g^0)$.

Les spectres obtenus pour $0.97 \Omega x \Omega 1$ (Fig. B-III-22) présentent tous le même signal situé à 0 ppm. Cependant, l'amplitude de ce signal varie avec x, comme nous pouvons le voir sur la figure B-III-22. Les spectres sont représentés dans une échelle d'intensité absolue prenant en compte la masse du matériau et le nombre d'acquisitions effectuées. Tous les autres paramètres, dont la fréquence de rotation sont constants. Nous avons reporté sur la figure B-III-22 l'intensité intégrée de chaque signal (incluant les bandes de rotation) en fonction de x pour une séquence d'impulsions simples (a) et une séquence d'écho de Hahn (b). La comparaison des intensités en fonction de x n'est pas si aisée, car celles-ci dépendent aussi de la séquence d'acquisition utilisée. Nous avons vu en effet, dans la première partie de ce manuscrit, qu'une séquence d'écho de Hahn n'était pas adaptée à l'enregistrement des spectres des phases désintercalées dans lesquelles des mobilités électroniques et ioniques peuvent intervenir. Dans ce cas également, les intensités enregistrées avec une telle séquence

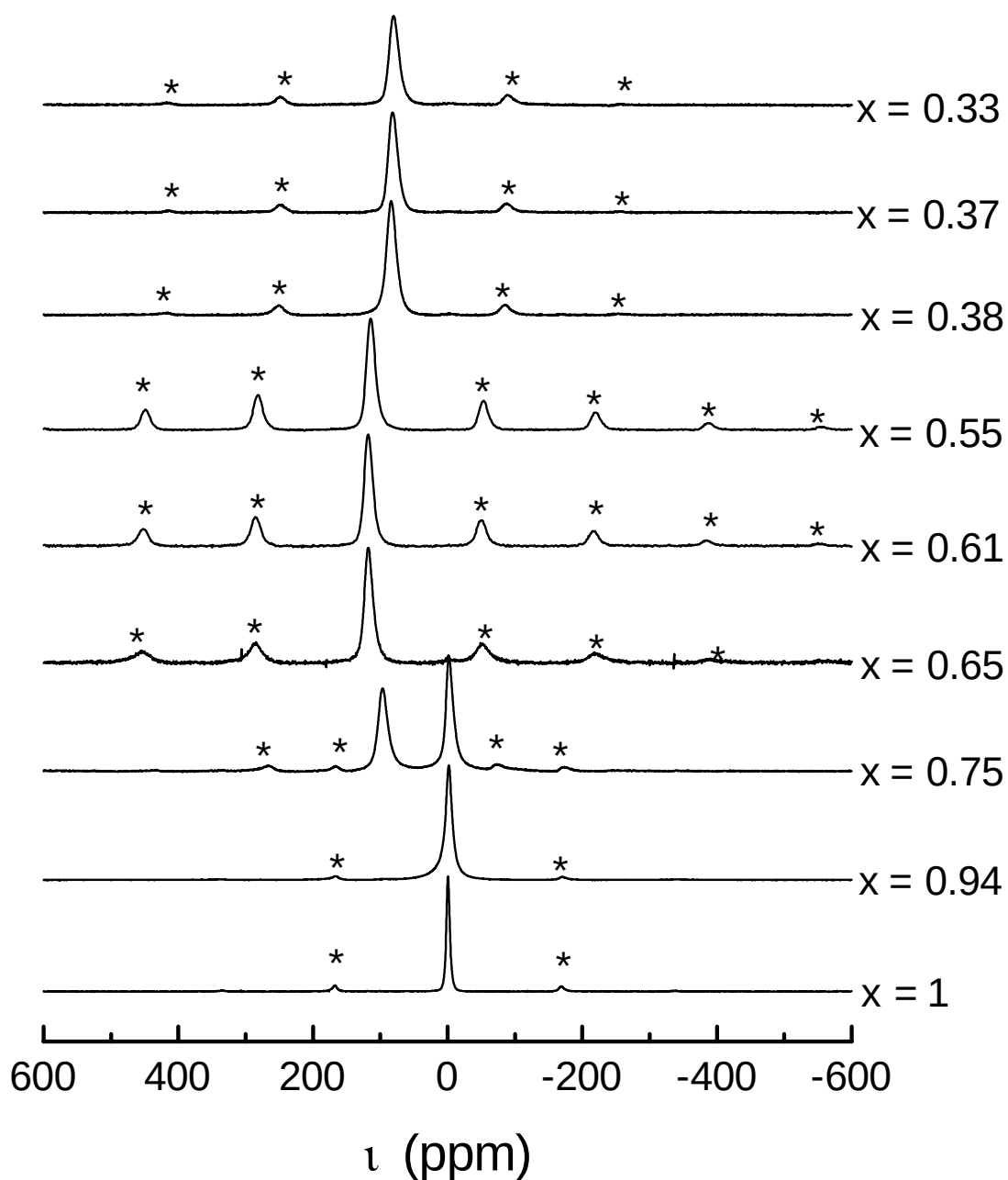


Figure B-III-21 : Spectres de RMN MAS ($\tau_r = 13$ kHz) de ${}^7\text{Li}$ obtenus pour quelques phases Li_xCoO_2 ($0.33 \leq x \leq 1$) enregistrés à l'aide d'impulsions simples.

** indique la position des bandes de rotation. Les spectres sont tracés dans une échelle d'intensité arbitraire.*

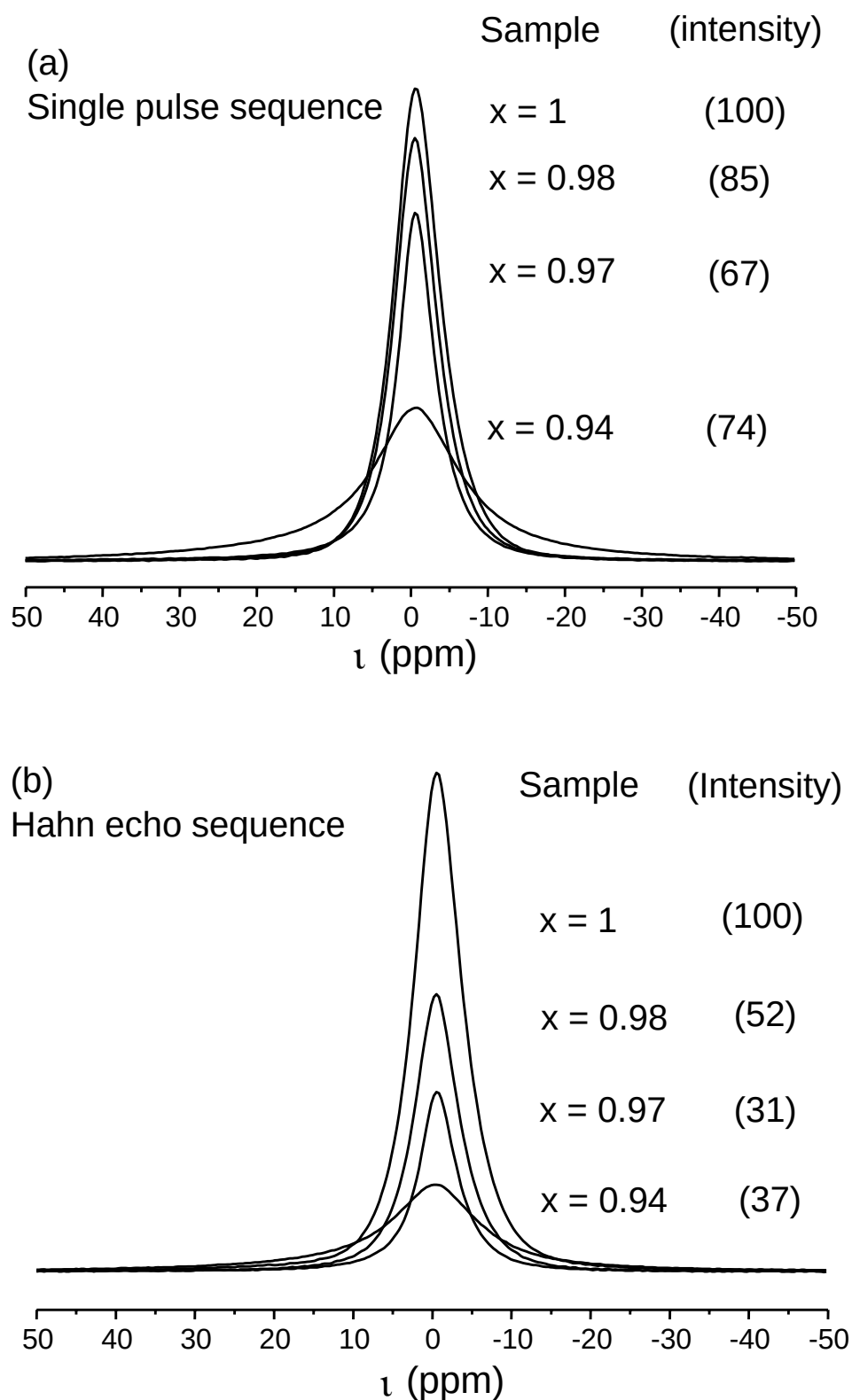


Figure B-III-22: Spectres RMN MAS ($\tau_r = 10$ kHz) de ^7Li des phases Li_xCoO_2 ($0.94 \leq x \leq 1$) enregistrés à l'aide d'impulsions simples (a) et à l'aide d'une séquence d'écho de Hahn (b). Les spectres sont tracés dans une échelle d'intensité absolue qui prend en compte le nombre d'acquisitions

sont inférieures à celles enregistrées avec des impulsions simples, même si l'existence inévitable d'un temps mort dans ce dernier cas, conduit à sous estimer l'intensité des signaux larges. Une certaine mobilité est donc présente dans les phases désintercalées Li_xCoO_2 ($0.94 \leq x \leq 1$). Il est toutefois clair que l'intensité du signal diminue lorsque le taux de lithium diminue et que cette diminution est supérieure à celle que l'on pourrait attendre compte tenu de la diminution du nombre d'ions lithium dans le matériau.

Des résultats similaires ont été obtenus pour les phases désintercalées O3- Li_xCoO_2 avec $0.94 \leq x \leq 1.0$ [32]. La perte progressive de l'observabilité des ions lithium dans les deux systèmes est due à la présence des électrons paramagnétiques localisés des ions Co^{4+} . En effet, pour ces faibles taux de désintercalation, quelques ions Co^{3+} sont oxydés en Co^{4+} dont l'état électronique est $t_{2g}^5 e_g^0$. L'électron célibataire des ions Co^{4+} est donc situé dans une orbitale t_{2g} , qui pointe directement vers l'orbitale 2s du lithium à travers l'arête commune des octaèdres CoO_6 et LiO_6 , permettant alors un transfert direct de l'interaction hyperfine (Fig. B-III-23). L'interaction de contact de Fermi et l'interaction dipolaire deviennent si fortes que le signal de RMN de ^7Li n'est plus observable. Pour expliquer la forte perte d'observation obtenue même pour de faibles taux de désintercalation, nous devons prendre en compte un phénomène de sauts électroniques entre les ions Co^{3+} et Co^{4+} plus rapide que le temps caractéristique de la RMN (10^{-6} s). L'électron célibataire d'un ion Co^{4+} interagit alors avec plusieurs ions lithium durant l'enregistrement de la FID, conduisant à la forte diminution de l'intensité observée.

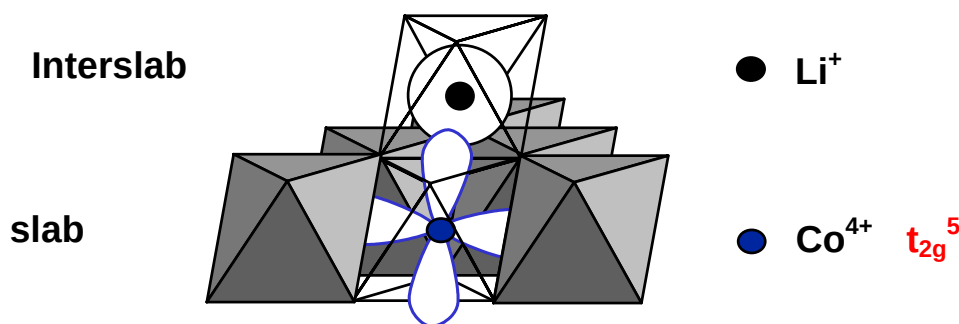


Figure B-III-23 : Représentation de l'interaction directe s'effectuant entre l'orbitale t_{2g} de l'ion Co^{4+} et l'orbitale 2s du lithium à travers l'arête commune de leurs octaèdres.

Les spectres des phases Li_xCoO_2 plus fortement désintercalées sont représentés sur la figure B-III-21. Nous observons l'apparition d'un nouveau signal déplacé de 100 ppm, associé à la formation de la phase $\text{T}^{\#2}$. La transition non-métal $\Downarrow$ métal associée au changement structural $\text{O2} \Downarrow \text{T}^{\#2}$ modifie la nature de l'interaction hyperfine. Le signal déplacé observé est un signal de type « déplacement de Knight », caractéristique des phases

métalliques. Pour $x = 0.75$, la présence de deux signaux (0 ppm et + 100 ppm) confirme le caractère biphasé de ce matériau. Pour de plus faibles valeurs de x , le signal à 0 ppm disparaît et le nouveau signal est déplacé vers de plus grandes valeurs de déplacements chimiques (−120 ppm). Un même comportement a été observé pour les phases O3- Li_xCoO_2 où $x < 0.94$ qui présentent également une transition non-métal $\Downarrow$ métal [32].

Nous pouvons remarquer sur la figure B-III-21, que l'étendue des bandes de rotation est plus grande pour les phases $T^{\#2}$ que pour les phases O2. Des simulations de la forme du signal ont montré que cet élargissement était dû à un gradient de champ asymétrique autour des ions lithium, ce qui confirme que ces ions sont situés dans des sites dont la symétrie est plus basse que celle des sites octaédriques du matériau de départ.

Pour de plus faibles taux de lithium, le signal de RMN de ^7Li est moins déplacé (− 100 ppm), et l'étendue des bandes de rotation diminue de nouveau. En effet, pour $x = 0.33$, 0.37 et 0.38, les phases Li_xCoO_2 adoptent l'empilement O6 dans lequel les ions lithium occupent des sites octaédriques, plus symétriques.

Le faible déplacement vers 0 ppm observé pour les phases O6 lorsque le taux de lithium diminue peut paraître surprenant puisque le nombre d'ions Co^{3+} oxydés et donc le nombre de charges augmente. Cependant, les paramètres structuraux sont modifiés avec le taux de lithium (Fig. III-B-6) et donc la participation du lithium à la densité d'états au niveau de Fermi, responsable du déplacement de Knight, doit également être modifiée.

III.5. Conclusions intermédiaires

La désintercalation du lithium à partir de O2- LiCoO_2 est complexe, puisqu'elle fait intervenir plusieurs changements structuraux. Toutes ces transformations sont réversibles pour $0.16 < x < 1$ et impliquent uniquement des glissements de feuillets CoO_2 ou des ordres lithium/lacune. Nous avons montré au chapitre B-I, que la répulsion électrostatique entre les ions cobalt et lithium à travers la face commune de leurs octaèdres était assez forte pour déplacer ces ions dans leur octaèdre [58]. La désintercalation du lithium est liée à l'oxydation des ions cobalt d'un état trivalent à un état tétravalent, qui doit impliquer des répulsions électrostatiques encore plus fortes. Nous pensons que les changements structuraux peuvent être perçus comme un moyen de minimiser ces répulsions. De façon à mieux comprendre les forces motrices pouvant être responsables de ces changements structuraux, nous avons effectué des calculs *ab initio*. Ces résultats font l'objet du chapitre B-IV. Nous discuterons donc les résultats des chapitres III et IV à la fin de la partie B de ce manuscrit.

Chapitre IV

Etude théorique des phases désintercalées Li_xCoO_2 obtenues à partir de LiCoO_2 de structure O2

Sommaire

IV.1. Méthode de calcul des énergies à 0 K	p. 196
IV.2. Structure électronique des phases O2- Li_xCoO_2	p. 197
IV.3. Stabilités relatives des empilements O1, O2, O3 de Li_xCoO_2 pour $x = 0$ et $x = 1$	p. 201
IV.3. Stabilités relatives des phases lamellaires O2, T [#] 2 et O6 Li_xCoO_2	p. 203
IV.4. Discussion et confrontation aux résultats expérimentaux	p. 209
IV.5. Résumé	p. 215

Ce travail a été initié lors d'un séjour de quatre mois dans le laboratoire du Pr. Ceder au Massachusetts Institute of Technology (Cambridge).

IV.1. Méthode de calcul des énergies à 0 K

Toutes les énergies totales à 0 K des structures considérées dans ce chapitre ont été calculées en employant la méthode *ab initio* qui utilise des pseudopotentiels telle qu'elle est proposée par le programme Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) (cf. annexe). Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'approximation de la densité locale (LDA). La plupart des calculs a été effectuée sans considérer la polarisation de spin, mais celle-ci a été prise en compte pour discuter l'ordre $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ des phases O6. Dans de précédents travaux, Van der Ven et al. ont montré que la prise en compte de la polarisation de spin modifiait très

peu les énergies de formation dans le cas du système O3- Li_xCoO_2 [59]. La base d'ondes planes utilisée est limitée par une énergie (E_{cutoff}) de 400 eV. Le découpage de la première zone de Brillouin dépend de la structure considérée, il varie de $10 \times 10 \times 10$ à $4 \times 4 \times 3$ en fonction de la taille de la maille utilisée. Nous nous sommes assurés pour chaque structure que le nombre de points k était suffisant pour que l'énergie totale ait convergé.

L'utilisation de pseudopotentiels nous a permis de considérer des supermailles de taille conséquente sans que le temps nécessaire aux calculs ne soit excessif. Celui-ci varie typiquement de quelques dizaines de minutes à une quinzaine de jours. L'étape la plus longue est en fait l'optimisation de géométrie qui est systématiquement réalisée avant chaque calcul. Au cours de cette étape, les positions atomiques et paramètres de maille sont relaxés de façon à obtenir la géométrie d'équilibre à 0 K.

On estime en général que la marge d'erreur sur les énergies issues de ces calculs est de quelques meV.

IV.2. Structure électronique des phases O2- Li_xCoO_2

IV.2.1. Structures de bandes

Dans la partie « généralités » de ce manuscrit, nous avons décrit les niveaux électroniques d'un complexe octaédrique MO_6 . Lorsque l'on passe au solide cristallin, ces niveaux deviennent des bandes, mais on conserve la représentation schématique des niveaux donnée sur la figure G-6(a).

Les structures de bandes des phases O2- LiCoO_2 et O2- CoO_2 sont représentées sur la figure B-IV-1. Les points k de la première zone de Brillouin pour lesquels les fonctions d'onde ont été calculées sont les points de plus haute symétrie du réseau réciproque d'une maille hexagonale. L'empilement O2 nécessite deux unités formulaires pour décrire la maille primitive, qui possède donc deux ions lithium et cobalt et quatre ions oxygène. Le nombre d'orbitales cristallines étant égal au nombre d'orbitales atomiques par maille, nous attendons 24 bandes [$2(2s) + 2 \times 5(3d) + 4 \times 3(2p)$].

Sur la figure B-IV-1, les douze bandes les plus basses en énergie correspondent aux niveaux e_g , a_{1g} et t_{1u} de la figure G-6(a), qui ont un fort caractère 2p de l'oxygène. Ces niveaux seront donc nommés « 2p O ». Les six niveaux suivants, situés à plus haute énergie, correspondent aux niveaux quasi non liants t_{2g} et les quatre niveaux les plus hauts en énergie correspondent aux niveaux antiliants e_g^* . Ces niveaux t_{2g} et e_g^* ont un fort caractère 3d du

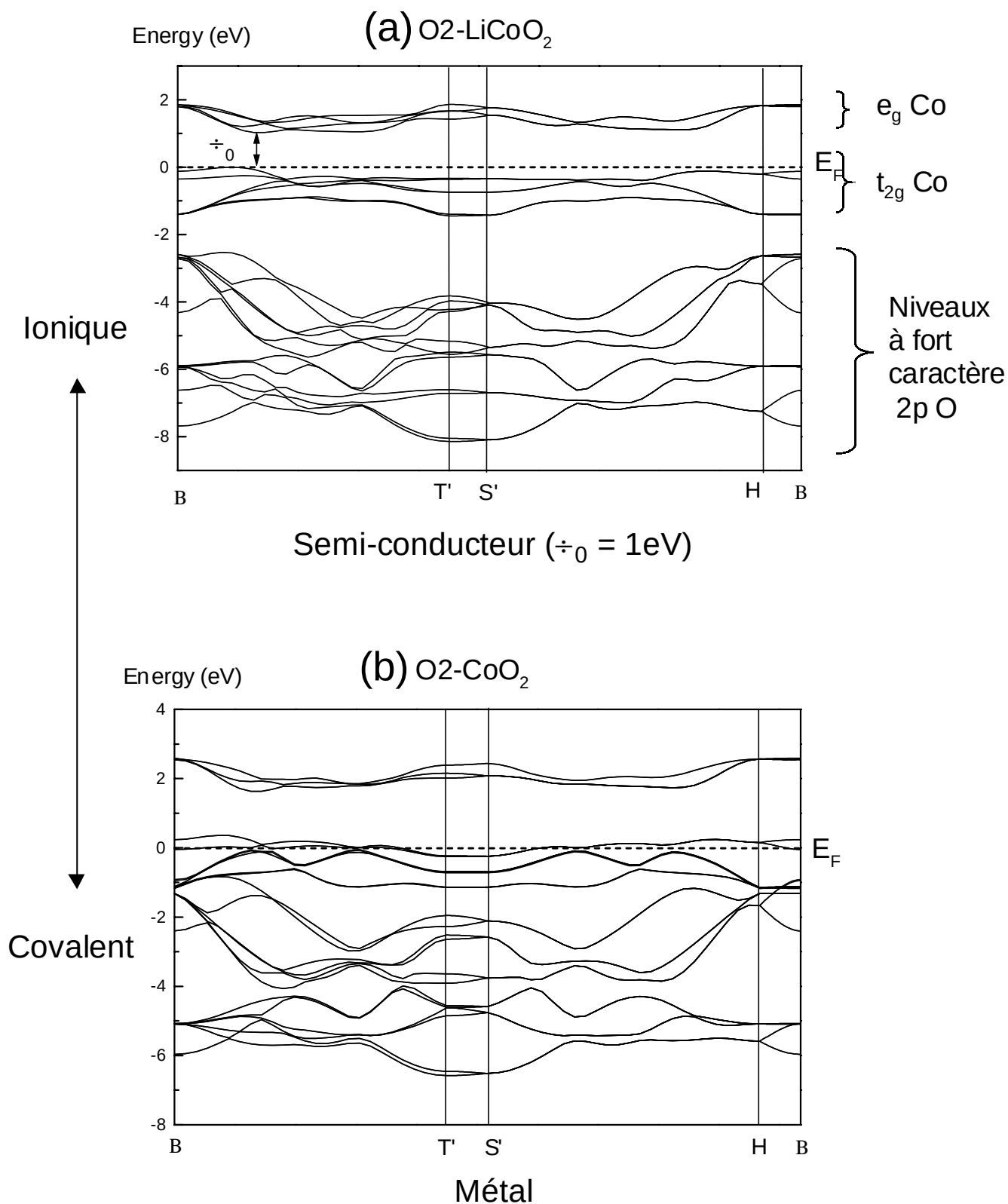


Figure B-IV-1 : Diagrammes de bandes des phases O2-LiCoO₂ (a) et O2-CoO₂ (b) calculés dans l'approximation locale de la densité (LDA) à l'aide de pseudopotentiels. E_F indique la position du niveau de Fermi.

métal de transition et sont communément appelés niveaux t_{2g} et e_g . Les deux niveaux à fort caractère 2s du lithium sont situés à plus haute énergie et ne sont pas représentés ici.

Dans LiCoO_2 , le niveau de Fermi est situé entre les niveaux t_{2g} et e_g^* , en accord avec l'état bas-spin des ions cobalt d^6 : la bande t_{2g} est pleine alors que la bande e_g^* est vide. La phase O2- LiCoO_2 est donc un semi-conducteur en accord avec les mesures de pouvoir thermoélectrique. Le gap électronique calculé est d'environ 1 eV. Il faut savoir, que la DFT a tendance à minimiser les gaps et que les valeurs calculées sont souvent égales à environ la moitié des valeurs expérimentales [42]. Dans le cas de LiCoO_2 de structure O2, il n'existe pas dans la littérature de mesure du gap. Cependant, des calculs similaires ont été réalisés pour O3- LiCoO_2 [59-61] et les auteurs trouvent également un gap proche de 1 eV alors que le gap mesuré expérimentalement par XPS et BIS est de 2.7 V [62].

Lorsque tous les ions lithium sont désintercalés, le niveau de Fermi est situé dans la bande t_{2g} , puisqu'un électron par unité formulaire CoO_2 a été extrait. La phase O2- CoO_2 est donc métallique.

Les structures de bandes des phases O2- LiCoO_2 et O2- CoO_2 sont qualitativement similaires. La différence principale qui existe entre ces deux diagrammes est la position relative des niveaux « 2p O » et t_{2g} . Pour CoO_2 , le niveau t_{2g} est bien plus proche des niveaux « 2p O ». L'électron fourni par le lithium à la matrice CoO_2 réside dans le niveau t_{2g} , qui contient déjà les électrons des ions cobalt. La présence de cet électron supplémentaire a pour conséquence d'augmenter la répulsion coulombienne (e^-e^-) et donc d'augmenter l'énergie des autres niveaux t_{2g} déjà occupés. Ces niveaux se placent alors à plus haute énergie, donc plus loin des niveaux « 2p O ». Ceci conduit à une réduction de l'hybridation entre les orbitales 3d du cobalt et 2p des atomes d'oxygène, qui se traduit par une modification de la nature de la liaison Co-O, d'un caractère plus covalent dans CoO_2 à un caractère plus ionique dans LiCoO_2 . Les mêmes observations ont été faites pour le système O3- Li_xCoO_2 [59].

IV.2.2. Les densités d'états (DOS)

Le calcul des densités d'états des phases O2- LiCoO_2 et O2- CoO_2 conduit aux mêmes conclusions que l'analyse de la structure de bandes. Dans ce cas, tous les états électroniques de la première zone de Brillouin sont considérés. Nous avons représenté sur la figure B-IV-2 les DOS des phases O2- LiCoO_2 et O2- CoO_2 . Les états « 2p O », t_{2g} et e_g sont également bien visualisés dans cette représentation.

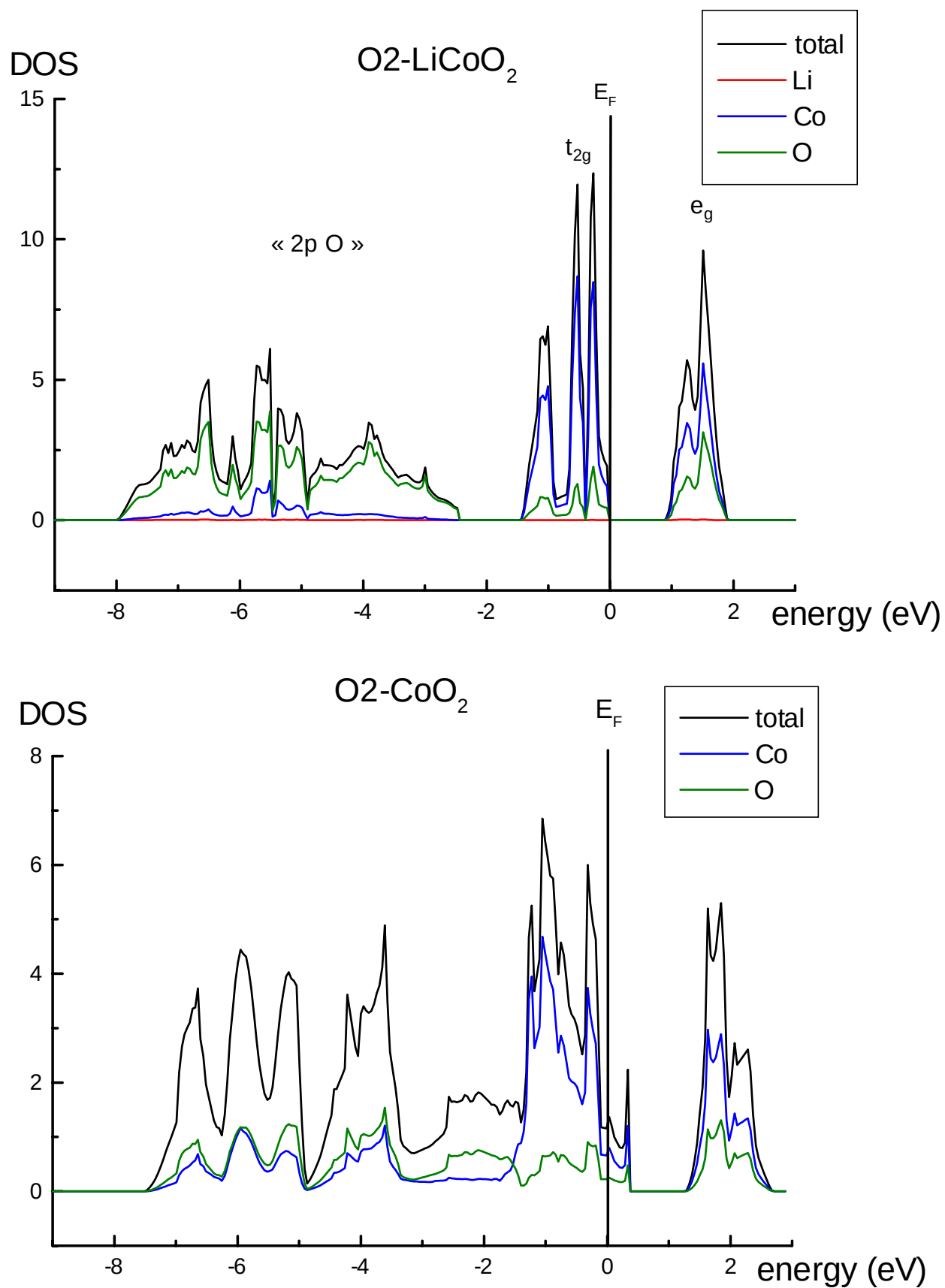


Figure B-IV-2 : Densités d'états (DOS) totales et partielles calculées pour les phases O2-LiCoO_2 , et O2-CoO_2 . Le trait plein vertical indique la position du niveau de Fermi.

Il est parfois intéressant de projeter les DOS dans des sphères centrées autour de chaque noyau, afin de mettre en évidence le caractère principal de chaque niveau. C'est ce que nous avons fait sur la figure B-IV-2 en prenant $r_{\text{Li}} = 0.835 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}} = 0.615 \text{ \AA}$ et $r_{\text{O}} = 1.490 \text{ \AA}$. Nous confirmons ainsi que les niveaux les plus bas en énergie ont bien un fort caractère 2p de O et que les niveaux t_{2g} et e_g ont un fort caractère 3d de Co. Les DOS partielles montrent aussi la participation des orbitales 3d dans les niveaux dits « 2p O » et celle des orbitales 2p dans les niveaux « 3d ». Les niveaux à fort caractère 2s des ions lithium sont, eux, situés à plus hautes énergies entre 9 et 13 eV (non représentés ici), ce qui confirme l'ionisation du lithium.

Là encore nous observons un changement de la nature de la liaison d'un état plus covalent à un état plus ionique lorsque le lithium est inséré dans CoO_2 . La covalence de la liaison Co-O est clairement observée par l'augmentation de la participation des orbitales 2p de O et des 3d de Co dans les états t_{2g} et « 2p O » respectivement.

Il faut toutefois être prudent avec l'utilisation des DOS partielles, car c'est à l'utilisateur de choisir les rayons ioniques des éléments utilisés dans les projections. Les électrons situés à l'extérieurs des sphères sont alors considérés comme n'appartenant à aucun des ions.

IV.3. Stabilités relatives des empilements O1, O2, O3 de Li_xCoO_2 pour $x = 0$ et $x = 1$

Avant d'étudier théoriquement les stabilités relatives des empilements impliqués lors de la désintercalation du lithium à partir de O2- LiCoO_2 , nous avons voulu comparer les stabilités relatives de l'empilement O2 avec les autres empilements adoptés par LiCoO_2 ou CoO_2 , c'est-à-dire les empilements O1 et O3 (cf. Fig. G-4). Les résultats sont représentés sur la figure B-IV-3.

La forme la plus stable de LiCoO_2 est la forme O3 dont l'empilement est de type (AB CA BC), vient ensuite la forme O2 (AB CB) moins stable de 72 meV/unité formulaire puis la forme O1 (AB AB) encore moins stable que O2, de 85 meV/unité formulaire.

Pour CoO_2 , l'ordre est inversé, puisque l'empilement le plus stable est l'empilement O1 et le moins stable l'empilement O3, l'empilement O2 étant là encore situé à des valeurs intermédiaires. Les stabilités relatives des phases O1 et O3 de CoO_2 et de LiCoO_2 sont en accord avec les résultats obtenus par Wolverton et al. par la méthode FP-LAPW [61]. Ces auteurs ont en effet calculé une différence de 50 meV/unité formulaire entre les phases O1 et O3- CoO_2 (dans notre cas $\div E = 39 \text{ meV}$) et une différence de 150 meV/unité formulaire entre les phases O1 et O3- LiCoO_2 (dans notre cas $\div E = 157 \text{ meV}$).

Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux, puisque d'une part O2-LiCoO_2 est métastable et se transforme en O3-LiCoO_2 après un traitement thermique, et d'autre part, l'empilement O3 est observé pour les phases LiCoO_2 et LiNiO_2 , alors que l'empilement O1 est observé pour les phases très désintercalées Li_xCoO_2 [51] et Li_xNiO_2 [55, 63].

Il apparaît donc que les ions lithium préfèrent les sites octaédriques qui ne partagent que des arêtes avec les octaèdres de cobalt (cas de l'empilement O3) aux sites octaédriques qui partagent des faces (cas de l'empilement O1). Dans l'empilement O2, la situation est intermédiaire, puisque les ions lithium partagent d'un côté des arêtes et de l'autre des faces avec CoO_6 . Il n'est donc pas surprenant que l'énergie de cette phase soit située à équidistance des énergies des deux autres.

L'empilement ABAB de O1-CoO_2 est celui qui minimise les répulsions électrostatiques entre les feuillets O-Co-O, puisqu'il présente l'énergie la plus faible. En effet, c'est pour cet empilement que l'épaisseur de l'espace interfeuille I optimisé est le plus faible. L'empilement O2 peut être vu comme un intermédiaire entre les empilements O1 et O3, il permet donc une minimisation des répulsions O-Co-O plus forte que O3, mais moins forte que O1.

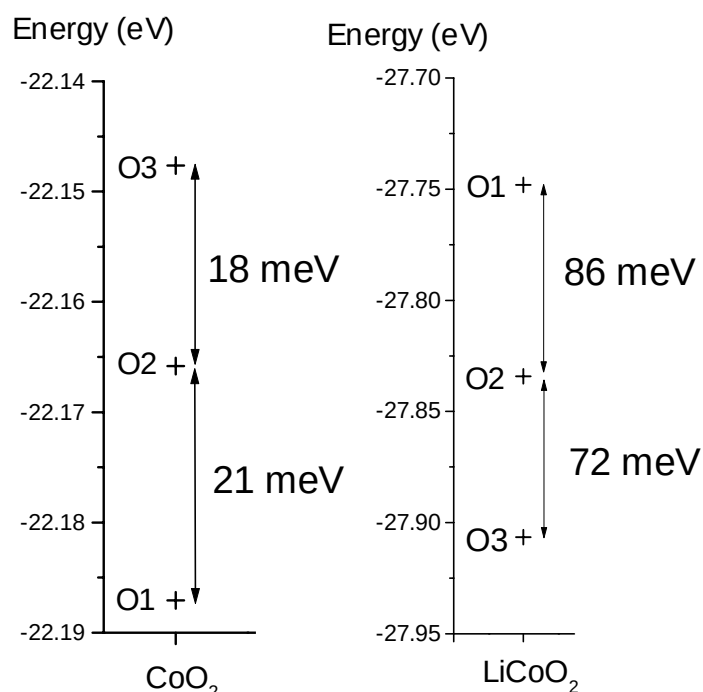


Figure B-IV-3 : Energies calculées à 0 K dans l'approximation locale de la densité (LDA), pour les phases LiCoO_2 et CoO_2 présentant différents empilements.

IV.4. Stabilités relatives des phases lamellaires O2, $T^{\#2}$ et O6 Li_xCoO_2

IV.4.1. Choix des structures hôtes et méthodes

Nous avons vu que la désintercalation des ions lithium à partir de O2- LiCoO_2 faisait intervenir des glissements de feuillets CoO_2 . Nous avons donc considéré les structures hôtes qui dérivent de O2 par de tels glissements afin de déterminer théoriquement la stabilité relative de ces phases. Les empilements considérés sont donc les empilements O2 (AB CB), $T^{\#2}$ (cf. Fig. B-III-10) et O6 (AB CB CA BA BC AC). Même si l'empilement O1 est le plus stable pour $x = 0$, sa formation à partir de O2 passerait par la rupture et reconstruction des liaisons fortes Co-O, qui ne s'effectuent vraisemblablement pas à température ambiante.

Dans une première étape, les énergies à 0 K de plusieurs phases ordonnées, présentant plusieurs taux de lithium et différents arrangements lithium/lacune dans l'espace interfeuillelet sont calculées par la méthode *ab initio* utilisant des pseudopotentiels, pour chaque structure (O2, $T^{\#2}$, O6). Ces énergies permettent alors de déterminer les enthalpies de formation de chacune des phases considérées.

Dans une seconde étape, ces enthalpies sont utilisées pour construire des expansions de clusters pour les différentes structures hôtes. Celles-ci permettent, d'une part de vérifier que tous les arrangements lithium/lacune les plus stables ont été considérés dans la première étape, puisqu'elles permettent le calcul rapide de tout nouvel arrangement quelle que soit la concentration de lithium, et d'autre part, elles servent de base pour une troisième étape, que sont les simulations Monte Carlo. Celles-ci permettent de prendre en compte l'effet de la température et d'obtenir ainsi les propriétés thermodynamiques des phases. C'est seulement après cette ultime étape que la construction du diagramme de phases théorique à température ambiante est possible.

Nous présentons dans ce manuscrit les résultats issus de la combinaison des deux premières étapes de calculs, cependant le principe et les valeurs considérées pour les expansions de clusters ne sont présentés dans ce manuscrit.

Quel site considérer pour le lithium dans l'empilement $T^{\#2}$?

Alors que les sites occupés par les ions lithium dans les empilements O2 et O6 sont bien définis (sites octaédriques et réseau triangulaire), plusieurs sites restent potentiellement occupés par les ions lithium dans l'empilement $T^{\#2}$. Nous avons repris sur la figure B-IV-4

les différents sites tétraédriques alors disponibles pour les ions lithium, cette figure a déjà été présentée au chapitre B-III. Nous avons cherché à déterminer théoriquement le site tétraédrique le plus stable dans l'empilement $T^{\#2}$.

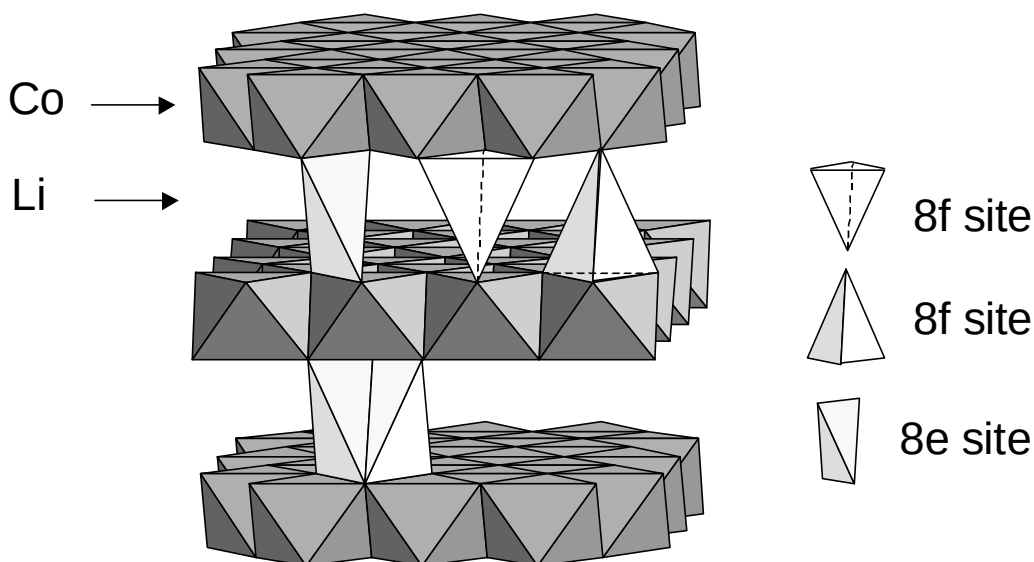


Figure B-IV-4 : L'empilement $T^{\#2}$ de Li_xCoO_2 ($0.52 < x \leq 0.72$) avec la représentation des différents sites disponibles pour les ions lithium donnés dans le groupe d'espace $Cmca$.

Nous avons considéré les phases ordonnées $T^{\#2}\text{-Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ et $T^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{CoO}_2$ dont la configuration lithium/lacune dans l'espace interfeuillet est la plus stable. Nous avons également considéré la phase $T^{\#2}\text{-Li}_{1/6}\text{CoO}_2$, qui présente très peu d'ions lithium dans l'espace interfeuillet, pour laquelle, donc, les interactions Li-Li sont donc faibles. Pour ces trois compositions, nous avons calculé l'énergie des phases dans lesquelles les ions lithium occupent tantôt les sites 8e tantôt les sites 8f.

Dans tous les cas, les ions lithium sont stabilisés dans les sites 8e, c'est-à-dire dans les sites tétraédriques que nous avons utilisé pour l'affinement structural par la méthode de Rietveld dans le paragraphe B-III-2-3. Pour $x = 1/6$, la différence énergétique entre la phase dans laquelle tous les ions lithium occupent les sites 8e et la phase dans laquelle tous les ions lithium occupent les sites tétraédriques 8f, qui ne partagent pas de faces avec CoO_6 , est $\Delta E = 25$ meV. Les sites 8f qui partagent des faces avec CoO_6 sont encore plus fortement déstabilisés, puisqu'il existe une répulsion électrostatique entre les ions lithium et cobalt à travers la face commune de leurs polyèdres. Pour $x = 0.5$, les sites 8e sont plus stables que les sites 8f qui ne partagent pas de faces, de 16 meV. Et pour $x = 2/3$, ces sites sont plus stables

de 5 meV seulement. Bien que cette dernière valeur soit très faible, les calculs montrent que les sites 8e sont plus stables que les sites 8f pour des valeurs de x qui nous intéressent, puisque expérimentalement l'empilement $T^{\#}2$ est observé pour $0.50 < x \leq 0.72$. Nous avons donc considéré cet empilement avec les ions lithium répartis sur les sites 8e.

IV.4.2. Stabilités relatives pour $x = 1$ et $x = 0$

La figure B-IV-5 représente les énergies à 0 K des phases O2, $T^{\#}2$ et O6- LiCoO_2 et O2, $T^{\#}2$ et O6- CoO_2 . Pour la phase $T^{\#}2$ - LiCoO_2 , plusieurs ordres lithium/lacune sur les sites 8e ont été considérés, puisque cette phase présente deux fois plus de sites que nécessaire pour le lithium. Nous avons représenté sur la figure B-IV-5 l'énergie de la phase ordonnée $T^{\#}2$ - LiCoO_2 la plus stable.

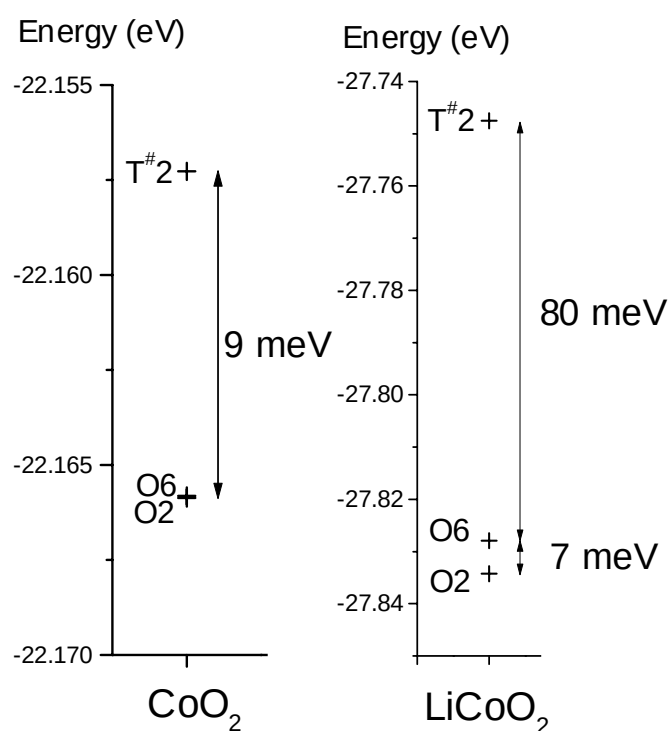


Figure B-IV-5 : Energies des phases O2, $T^{\#}2$ et O6- LiCoO_2 et O2, $T^{\#}2$ et O6- CoO_2 .

Pour $x = 1$ et $x = 0$, l'empilement O2 est plus stable que les empilements O6 et $T^{\#}2$. Alors que les différences d'énergie entre les phases O2- LiCoO_2 et $T^{\#}2$ - LiCoO_2 d'une part, et O2- CoO_2 et $T^{\#}2$ - CoO_2 d'autre part sont conséquentes, les différences d'énergie entre les

empilements O2 et O6 pour $x = 0$ et $x = 1$ sont minimales. Malgré tout, pour $x = 1$, la différence d'énergie est telle qu'il n'existe pas de doute sur la nature de la phase la plus stable.

D'après les stabilités relatives théoriques des phases O2- LiCoO_2 et O2- CoO_2 relative aux phases de structure O1, O3, O6 et $T^{\#2}$, la désintercalation totale du lithium devrait conduire à la phase O2- CoO_2 . En effet, les empilements O6 et $T^{\#2}$ sont moins stables que l'empilement O2 pour $x = 0$, et la formation de l'empilement O1 passerait par la rupture et reconstruction des liaisons fortes Co-O, qui ne s'effectuent vraisemblablement pas à température ambiante. On peut donc envisager la possibilité de faire cycliser une batterie $\text{Li}/\text{O2-LiCoO}_2$ dans toute la gamme de composition en lithium. Expérimentalement, nous avons réussi à désintercaler 0.84 lithium, pour poursuivre cette désintercalation, il nous faut trouver un électrolyte stable à hauts potentiels ($V > 4.6 \text{ V}$).

IV.4.3. Les enthalpies de formation

IV.4.3.1. Méthode

Nous avons utilisé la méthode des pseudopotentiels dans l'approximation locale de la densité pour calculer :

- les enthalpies de formation de 23 arrangements lithium/lacune dans l'empilement O2
- les enthalpies de formation de 13 arrangements lithium/lacune dans l'empilement O6
- les enthalpies de formation de 19 arrangements lithium/lacune dans l'empilement $T^{\#2}$

avec x compris entre de 0 et 1, dont CoO_2 et LiCoO_2 . Pour la phase $T^{\#2}$, quatre arrangements ont été considérés pour $x = 1$ et nous avons également calculé l'enthalpie de la phase $T^{\#2}\text{-Li}_2\text{CoO}_2$ pour laquelle tous les sites tétraédriques distordus sont occupés par les ions lithium.

L'enthalpie de formation d'un arrangement Li/lacune donné pour une concentration x est exprimé comme suit :

$$\div_f H | H 4 x H_{\text{O24LiCoO}_2} 4 (14 x) H_{\text{O24CoO}_2} \quad (\text{B-3})$$

où H est l'enthalpie (énergie) totale de la configuration exprimée par unité formulaire Li_xCoO_2 , H_{O24LiCoO_2} est l'enthalpie de LiCoO_2 dans la structure O2, et H_{O24CoO_2} est l'enthalpie de CoO_2 dans la structure O2. Les enthalpies de formation permettent une comparaison des stabilités relatives des différentes phases plus commode que les énergies totales.

L'enthalpie de formation d'une structure donnée donne la stabilité de cette structure par rapport à une séparation de phases en une fraction x de LiCoO_2 et $(1-x)$ de CoO_2 .

IV.4.3.2. Résultats

Les enthalpies de formation des phases Li_xCoO_2 considérées sont représentées sur la figure B-IV-6. Ces enthalpies sont négatives, indiquant que Li_xCoO_2 est stable par rapport à la séparation de phase en une fraction x de O2- LiCoO_2 et $(1-x)$ de O2- CoO_2 . Sur la figure B-IV-6 nous avons tracé le puits convexe qui connecte toutes les structures qui présentent les enthalpies de formation les plus basses. Ce puits permet de visualiser quelles structures les plus stables sont prédites pour un x donné par la méthode des pseudopotentiels. Ainsi, il apparaît que pour des températures suffisamment basses et une concentration en lithium donnée, la phase stable sera, soit un composé stœchiométrique dans lequel les ions lithium et les lacunes sont ordonnées sur le réseau de l'espace interfeuillet, soit un mélange de composés stœchiométriques ordonnés. A plus haute température, ces composés ordonnés doivent passer dans un état désordonné. Toutefois, il se pourrait également que la structure hôte soit modifiée par effet de température si une autre structure considérée ici, ou non devient plus stable.

Nous avons déjà vu que pour $x = 0$ et $x = 1$, l'empilement O2 était le plus stable. En revanche pour des taux de lithium intermédiaire les empilements $T^{\#2}$ et O6 deviennent les plus stables pour certains ordre Li/lacune.

Pour $x = 2/3$ et $x = 1/2$, l'empilement $T^{\#2}$ est le plus stable. La différence énergétique entre les phases $T^{\#2}$ et O2 les plus stables est d'environ 8 meV, et celle entre les phases $T^{\#2}$ et O6 pour $x = 1/2$ est d'environ 4 meV. Ces différences sont faibles mais, indiquent néanmoins la plus grande stabilité de la phase $T^{\#2}$ pour ces compositions. Il apparaît donc que cet empilement est stabilisé, si le nombre d'ions lithium dans l'espace interfeuillet est suffisamment faible, mais pas trop faible, sinon la forte répulsion entre les feuillets O-Co-O le déstabilise de nouveau par rapport à O2 ou O6.

Pour $x = 1/3$ et $x = 2/5$, l'empilement O6 est le plus stable, et pour $x = 1/4$, l'empilement O2 est le plus stable. Cependant les différences énergétiques calculées entre les phases les

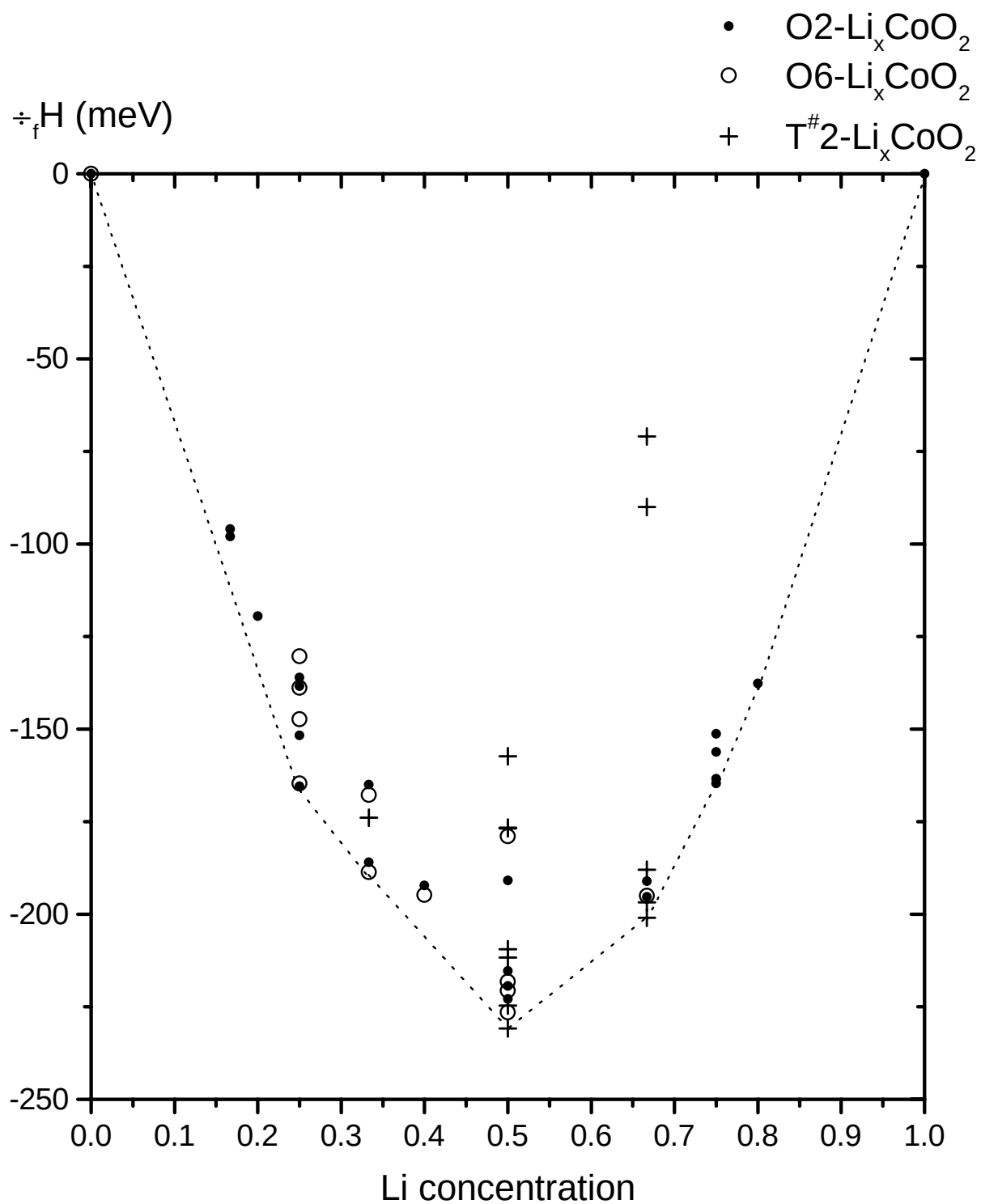


Figure B-IV-6 : Enthalpies de formation calculées pour différents arrangements Li/lacune dans les différentes structures hôtes et pour différents taux de lithium.

plus stables pour ces compositions présentant l'empilement O2 et O6 sont très faibles, inférieures à 3 meV. La comparaison des enthalpies de formation déterminées à 0 K est en accord avec les domaines de stabilité des différents empilements observés expérimentalement à température ambiante. Cependant, une étude par des méthodes statistiques est nécessaire pour remonter aux stabilités relatives théoriques à température ambiante.

IV.5. Discussion et confrontation aux résultats expérimentaux

IV.5.1. Evolution de la distance interfeuille

Nous avons représenté sur la figure B-IV-7(a) l'évolution de la distance interfeuille en fonction du taux de lithium, calculée pour chaque ordre lithium/lacune le plus stable des trois types d'empilement considérés. La figure B-IV-7(b) montre les valeurs déterminées expérimentalement, déjà présentées au chapitre B-III.

Les autres arrangements Li/lacune considérés pour chaque empilement conduisent à des distances interfeuillets à peu près similaires, si bien que des valeurs du même ordre de grandeur seraient à priori attendues pour des phases désordonnées.

Comme nous l'avons déjà vu dans les chapitres A-II.5.2. et B-I.3.2. de ce manuscrit, l'optimisation de géométrie effectuée dans l'approximation de la densité locale conduit à une sous-estimation des distances interatomiques, et de ce fait des paramètres de maille. Les distances interfeuillets calculées sont donc systématiquement inférieures aux distances interfeuillets expérimentales. Nous nous contenterons ici de comparer leur évolution en fonction du taux de lithium et du type d'empilement.

Pour $0.5 < x < 1$, l'évolution de la distance interfeuille expérimentale correspond à l'évolution théorique si l'on considère le passage de l'empilement O2 à l'empilement $T^{\#2}$. Ceci confirme clairement que l'empilement $T^{\#2}$ est adopté par les phases Li_xCoO_2 ($0.50 < x < 0.72$).

Les distances interfeuillets calculées pour les phases ordonnées O6 sont très similaires aux distances calculées pour l'empilement O2, alors qu'expérimentalement les distances interfeuillets observées pour ($0.33 < x < 0.42$) (phase O6) sont intermédiaires entre les distances interfeuillets des phases $T^{\#2}$ et O2. Nous avons alors envisagé que l'empilement adopté par les phases Li_xCoO_2 dans cette gamme de composition était en réalité un intermédiaire entre les empilements O2 et $T^{\#2}$. Cependant, aucune des hypothèses structurales

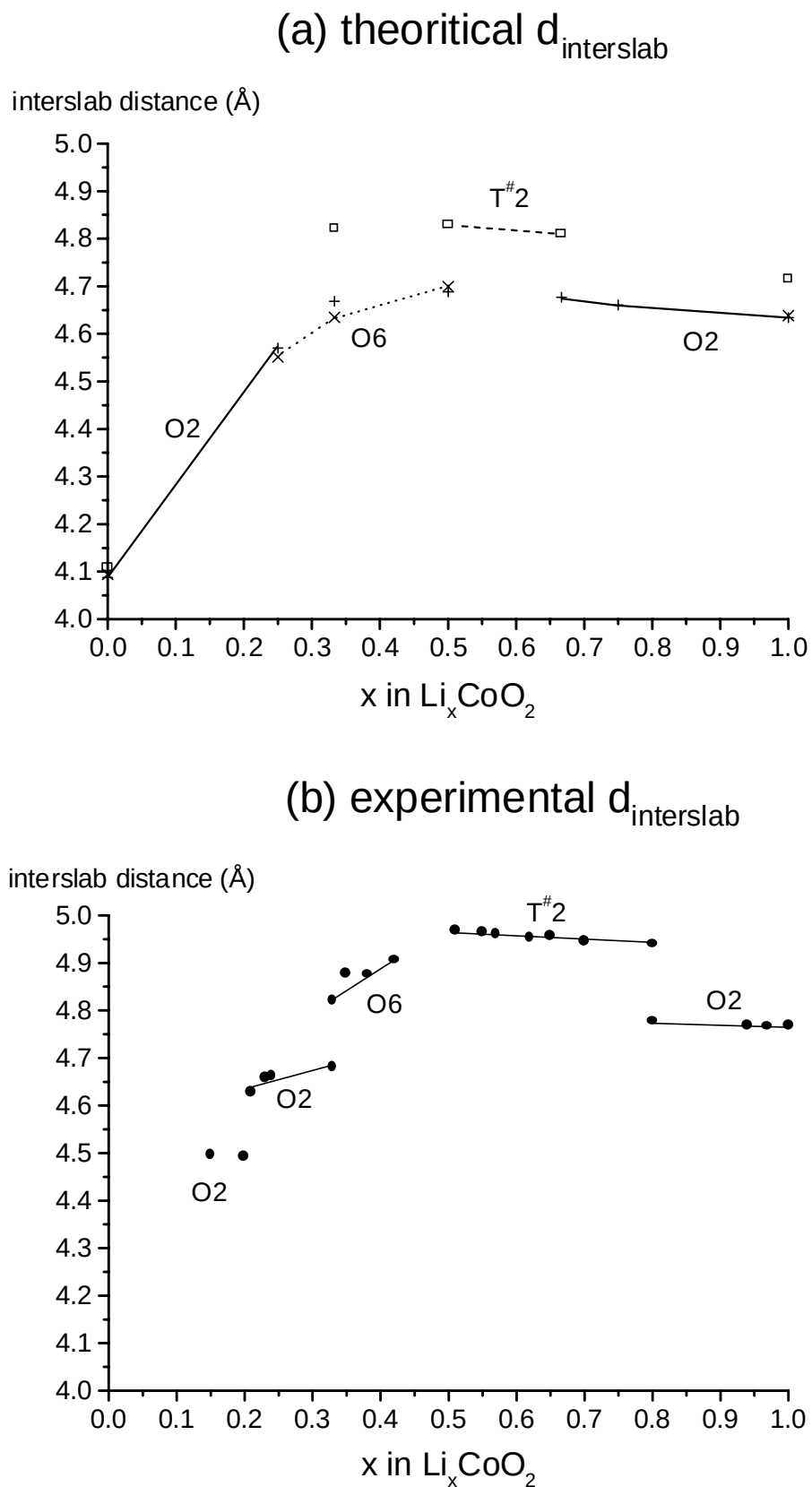


Figure B-IV-7 : Evolution de la distance interfeuillet en fonction du taux de lithium, (a) calculée pour chaque ordre lithium/lacune le plus stable pour les trois types d'empilement considérés, (b) déterminée expérimentalement.

envisagées n'a conduit à un diagramme de diffraction des RX simulé comparable au diagramme expérimental.

Pour les faibles valeurs de x , les distances interfeuillets expérimentales correspondent aux distances théoriques déterminées pour les phases $\text{O2-Li}_x\text{CoO}_2$ ($0.15 \leq x \leq 0.24$). La distance interfeuillet s'effondre pour ces faibles taux de lithium. En effet, lorsque le taux de lithium diminue, la covalence de la liaison Co-O augmente réduisant ainsi la répulsion entre les feuillets O-Co-O. Pour $x = 0$, la valeur de l'espace interfeuillet théorique est encore plus faible que la valeur observée expérimentalement pour $x = 0.15$.

IV.5.2. Quel serait l'ordre Li/lacune de la phase $\text{T}^{\#2'}\text{-Li}_{0.50}\text{CoO}_2$?

Par analogie avec le système $\text{O3-Li}_x\text{CoO}_2$, Paulsen et al. ont suggéré que la phase $\text{Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ (issue de O2-LiCoO_2) était une phase ordonnée [18]. Celle-ci est caractérisée par un diagramme de diffraction des RX similaire à celui de la phase $\text{T}^{\#2}$, ce qui est en accord avec les résultats théoriques, qui montrent que l'ordre Li/lacune le plus stable pour $x = 1/2$ est obtenu pour l'empilement $\text{T}^{\#2}$. L'ordre lithium/lacune le plus stable est représenté sur la figure B-IV-8. La phase ordonnée la plus stable possède une maille orthorhombique qui est le double de la maille considérée dans le chapitre B-III, soit $(b, 2a, c)$.

Nous avons simulé le diagramme de diffraction des RX de cette phase. Comme les paramètres de maille optimisés sont inférieurs aux paramètres expérimentaux, nous avons simulé les diffractogrammes à partir des paramètres expérimentaux déterminés pour $x = 0.50$ (Tableau B-III-1) en doublant la maille, mais en conservant le rapport b/a déterminé par optimisation de géométrie (en fait, les rapports b/a expérimental et théorique sont peu différents (le rapport $b/a = 1.1631$ d'après les valeurs expérimentales et $b/a = 1.1621$ d'après les valeurs optimisées par VASP)), mais nous avons utilisé les positions atomiques optimisées par VASP. La figure B-IV-9 présente la comparaison entre les diagrammes simulés obtenus pour la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ ordonnée et pour une phase $\text{T}^{\#2}$ non ordonnée dont les paramètres a et b sont les paramètres de maille expérimentaux observés pour $\text{T}^{\#2'}\text{-Li}_{0.50}\text{CoO}_2$.

Les diagrammes obtenus sont très similaires, ce qui pourrait expliquer que, expérimentalement, la phase $\text{T}^{\#2'}\text{-Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ ne soit pas différenciée des phases $\text{T}^{\#2}$ par DRX. Les pics de surstructure sont de très faible intensité, et peuvent être perdues dans le bruit de fond.

Les diagrammes de diffraction des neutrons simulés pour les deux hypothèses sont également assez semblables, mais la différence entre les intensités de certaines raies est plus marquée et devrait donc permettre de mettre en évidence cette surstructure.

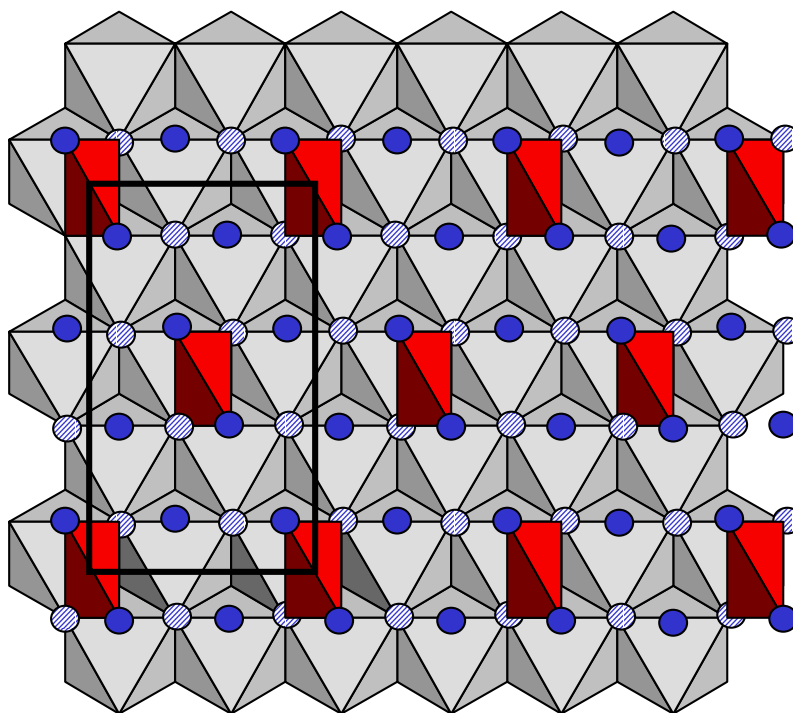


Figure B-IV-8 : Ordre lithium/lacune de la structure $T^{\#2}$ la plus stable calculée pour $x = 0.50$. Nous avons représenté une couche CoO_2 et la couche de lithium juxtaposée. Les ions oxygène sont également représentés en utilisant le formalisme décrit à la figure B-III-9. Le trait gras représente la maille élémentaire dans le plan (a, b).

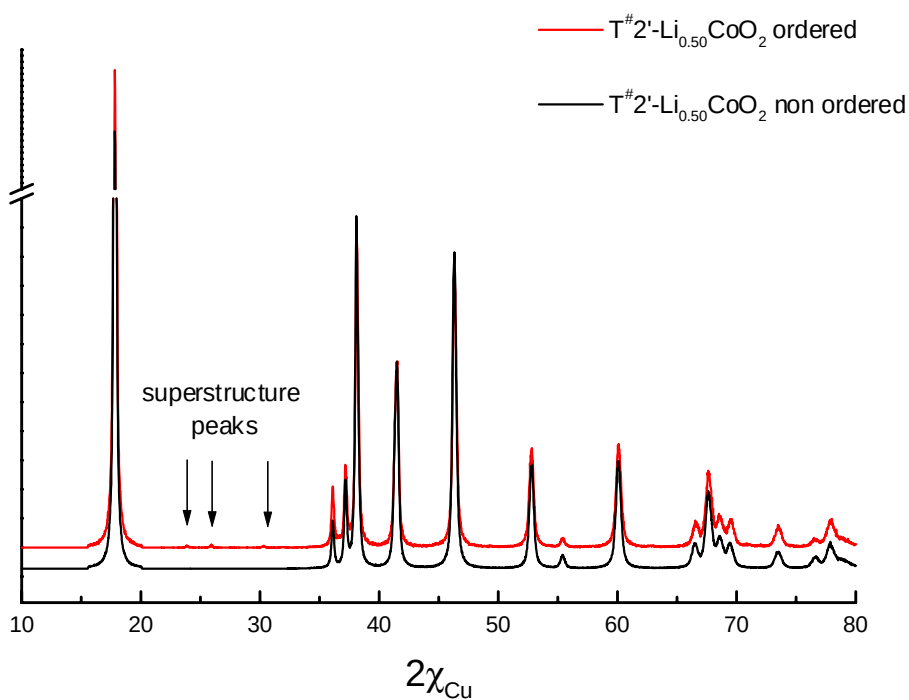


Figure B-IV-9 : Diagramme simulé de la phase $T^{\#2'}\text{-Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ non ordonnée et ordonnée qui présente, d'après les calculs *ab initio*, l'ordre lithium/lacune le plus stable.

IV.5.3. L'empilement O6 est-il associé à un ordre $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$

L'hypothèse proposée par Mendiboure et al. pour expliquer la stabilité de la phase O6 pour des compositions en lithium voisines de $x = 0.50$ était la suivante : un ordre $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ se produirait entre les feuillets, les ions Co^{4+} seraient situés dans les feuillets pour lesquels les octaèdres CoO_6 ne partagent pas de faces avec les octaèdres LiO_6 et les ions Co^{3+} seraient situés dans les feuillets pour lesquels les octaèdres CoO_6 partagent des faces avec les octaèdres LiO_6 . De cette façon la répulsion cobalt-lithium à travers la face partagée serait minimisée [6].

Nous avons cherché à savoir si les calculs prédisaient un tel ordre entre les feuillets. Pour cela, nous avons considéré les deux formes ordonnées les plus stables de structure O6, pour $x = 1/3$ et $x = 1/2$. Expérimentalement la structure O6 n'est pas observée pour $x = 0.50$, si bien, qu'un ordre $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ tel qu'il est décrit ci-dessus n'est pas possible. Néanmoins une tendance à la ségrégation entre les feuillets pourrait être observée.

En intégrant la différence des densités de charge de spin « up » et « down » autour des ions cobalt dans des sphères de rayon variable, nous pouvons distinguer les ions diamagnétiques Co^{3+} des ions paramagnétiques Co^{4+} . La figure B-IV-10 (a) présente l'évolution de la densité de spin calculée en fonction du rayon de la sphère pour les deux types de cobalt dans $\text{Li}_{0.50}\text{CoO}_2$. Pour comparaison nous avons représenté sur la figure B-IV-10 (b) l'évolution de la densité de spin en fonction du rayon de la sphère calculée pour O2- CoO_2 et O2- LiCoO_2 , ne contenant respectivement que des ions Co^{4+} et Co^{3+} . Il apparaît clairement que les deux types d'ions cobalt de la phase ordonnée O6- $\text{Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ sont dans un état d'oxydation similaire, intermédiaire entre les états trivalent et tétravalent.

D'autres calculs ont été effectués pour mettre en évidence la localisation de l'électron supplémentaire fournit à O6- CoO_2 lors de l'intercalation du lithium. Il est apparu que le lithium « donnait » son électron indifféremment aux deux types de cobalt.

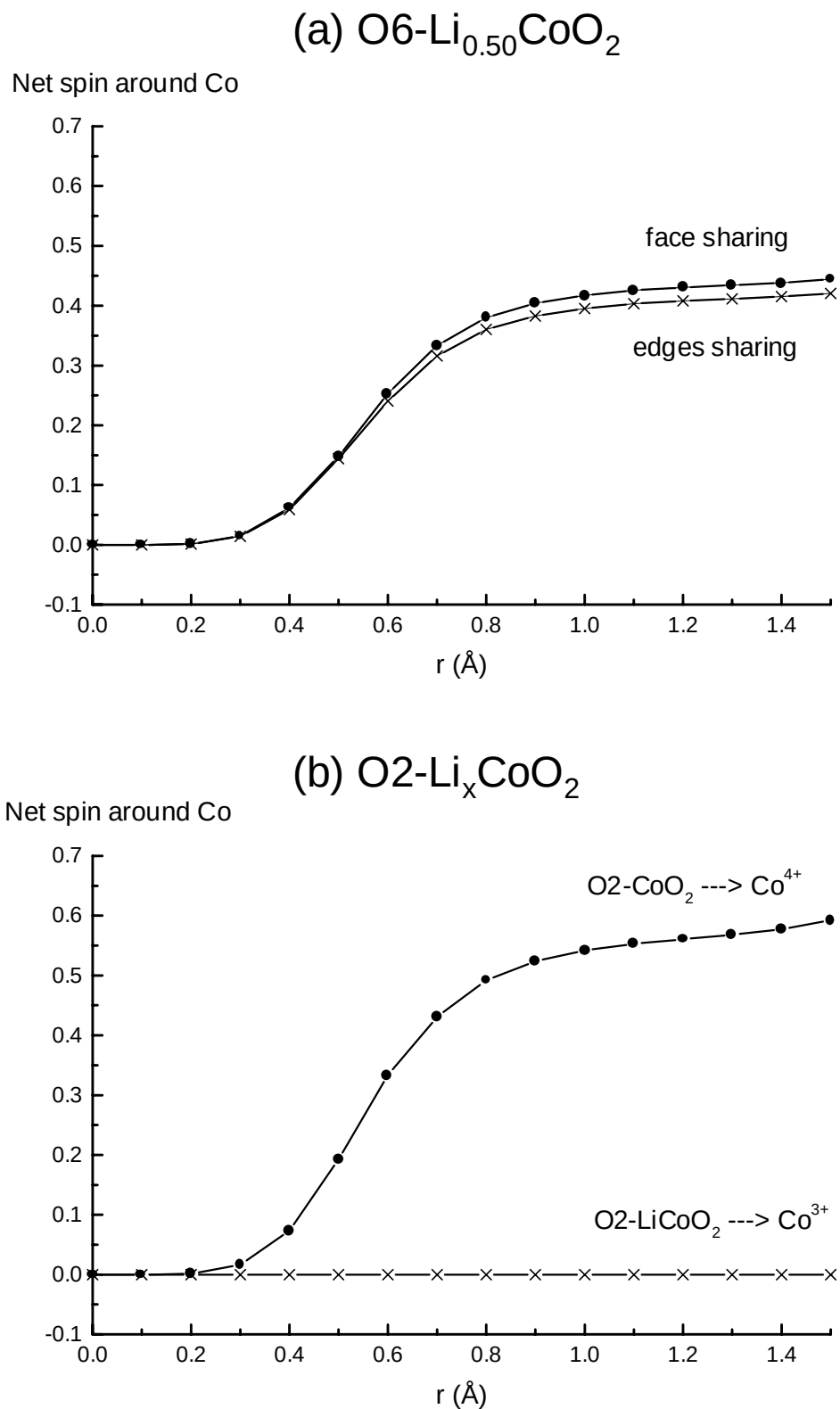


Figure B-IV-10 : Intégration de la densité de spin autour du cobalt dans (a) $\text{O6-Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ et dans (b) O2-CoO_2 et O2-LiCoO_2 .

IV.6. Résumé

Les calculs ont montré que :

- la désintercalation du lithium à partir de O2- LiCoO_2 modifie la nature de la liaison Co-O qui passe d'un état plutôt ionique à un état plutôt covalent.
- le site le plus stable pour le lithium dans les phases $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_x\text{CoO}_2$ est le site tétraédrique distordu de type 8e.
- la stabilité expérimentale des phases O2, $\text{T}^{\#2}$ et O6 en fonction du taux de lithium x est retrouvée à 0 K.
- la variation de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet calculée correspond aux variations observées expérimentalement pour les phases $\text{T}^{\#2}$ et O2, mais pas pour O6.
- la phase ordonnée $\text{Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ la plus stable présente un empilement $\text{T}^{\#2}$, dont le diagramme de diffraction des RX est très proche de celui d'une phase non ordonnée.
- l'empilement O6 n'est pas associé avec un ordonnancement particulier des charges sur les ions cobalt des deux types de feuillelet.

Conclusions de la partie B

Dans cette seconde partie, nous avons mené nos études par une double approche mêlant résultats expérimentaux et théoriques. Ces travaux se sont avérés tout à fait complémentaires pour mieux comprendre les propriétés structurales et physiques des matériaux étudiés.

Nous avons montré que la réaction d'échange ionique Na^+/Li^+ à partir de la phase P2- LiCoO_2 conduit à la formation d'une phase stœchiométrique LiCoO_2 de structure O2. Dans cette structure, la répulsion électrostatique $\text{Li}^+-\text{Co}^{3+}$ s'effectuant à travers la face commune des octaèdres LiO_6 et CoO_6 est si forte, qu'elle induit un déplacement des ions lithium et cobalt de leur position idéale.

Nous avons comparé deux polytypes O2 et O3- LiCoO_2 . D'après les gradients de champ électrique déterminés par RMN, et d'après les paramètres structuraux expérimentaux et théoriques, ces deux phases présentent des liaisons Co-O de même nature. Cependant, le mode de connexion des octaèdres de cobalt et de lithium est différent pour ces deux empilements, ce qui justifie les différents EFG déterminés par RMN.

La phase O2- LiCoO_2 est métastable et se transforme en O3- LiCoO_2 dès 150°C. Nous avons pu ainsi préparer par traitement thermique des matériaux de structure O3 dont la morphologie dépend de la température utilisée.

La désintercalation du lithium à partir de O2- LiCoO_2 est associée à plusieurs transitions de phases. Toutes ces transformations sont réversibles pour $0.16 < x < 0.72$ et impliquent uniquement des glissements de feuillets CoO_2 ou des ordres lithium/lacune. Un nouvel empilement a été mis en évidence pour $0.52 < x < 0.72$. Dans cet empilement $T^{\#2}$, les ions oxygène n'occupent plus les positions d'un même réseau triangulaire et les ions lithium sont situés dans des sites tétraédriques distordus. D'après les calculs, le site le plus stable et le site 8e qui est le plus symétrique (une étude par diffraction des neutrons est prévue). Nous avons également mis en évidence une nouvelle phase O2 observée pour $x < 0.18$ et caractérisée par

une distance interfeuillet très faible en accord avec les optimisations de géométrie des phases O2-Li_xCoO₂ très désintercalées.

La désintercalation du lithium est liée à l'oxydation des ions cobalt d'un état trivalent à un état tétravalent, qui doit impliquer des répulsions électrostatiques encore plus fortes que celles qui existent entre Li⁺ et Co³⁺ de la phase de départ. Nous pensons que les changements structuraux peuvent être perçus comme un moyen de minimiser ces répulsions d'une part, et les répulsions O-O à travers l'espace interfeuillet d'autre part.

Pour $0.94 < x < 1$, la structure O2 reste stable, car les lacunes de lithium peuvent être formées sur les sites qui partagent une face avec les octaèdres Co⁴⁺, de façon à éviter la forte répulsion électrostatique Co⁴⁺-Li. Nous avons montré par RMN et par des mesures de pouvoir thermoélectrique qu'une transition isolant-métal s'effectue dès que $x < 0.94$. Si la structure conservait l'empilement O2 pour ces valeurs de x , tous les ions lithium subiraient, de manière équivalente, la répulsion électrostatique, puisque les électrons de conduction du cobalt sont itinérants. La transformation structurale O2 $\Downarrow$ T[#]2 permet alors aux ions lithium d'occuper des sites tétraédriques qui ne partagent pas de face avec les octaèdres CoO₆, minimisant ainsi les répulsions électrostatiques. Pour $x < 0.50$, l'empilement O6 est stabilisé d'après les résultats expérimentaux. Cette structure possède deux types de couche CoO₂ : l'une présente des octèdres CoO₆ qui partagent des faces de part et d'autre avec LiO₆ et l'autre présente des octaèdres qui partagent des arêtes avec LiO₆. Elle peut donc conduire à une ségrégation des ions Co⁴⁺/Co³⁺, qui minimiserait les répulsions électrostatiques. Comme deux sites cristallographiques sont nécessaires pour placer les ions cobalt dans cette structure, celle-ci doit être stabilisée uniquement pour un nombre d'ion Co³⁺ proche de 0.50. Cette hypothèse de ségrégations des ions cobalt n'est toujours pas écartée, même si les calculs *ab initio* ne la prédisent pas.

Pour de plus forts taux de désintercalation, le système adopte de nouveau un empilement O2 caractérisé par des distances interfeuillets encore plus faibles que celle de la phase O2 de départ. Ceci montre l'augmentation de la covalence de la liaison Co-O lors de désintercalation du lithium, en accord avec les résultats théoriques. La charge formelle portée par les ions cobalt diminue donc et de ce fait la répulsion électrostatique Coⁿ⁺-Li⁺ à travers la face commune des octèdres LiO₆ et CoO₆ diminue et stabilise de nouveau l'empilement O2. La transformation O6 $\Downarrow$ O2 pourrait être amorcée dès que le nombre d'ions Co⁴⁺ présent dans la couche majoritairement Co³⁺ devient trop élevé (partage des faces).

La seule transformation qui ne semble pas liée à la minimisation des répulsions électrostatiques est la transformation T[#]2 $\Downarrow$ T[#]2'. La phase T[#]2' est supposée présenter un ordre lithium/lacune dans l'espace interfeuillet pour $x = 0.50$, mais aucune trace de cet ordre

n'est observée par DRX. Nous avons déterminé théoriquement quel était l'ordre Li/lacune le plus stable pour un empilement $T^{\#2}$ à cette composition et montré que le diagramme de diffraction des RX dans ce cas était très similaire à celui d'une phase $T^{\#2}$.

Références :

- [1] C. Delmas, J. J. Braconnier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* 17 (1982) 117.
- [2] C. Delmas, A. Maazaz and P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) 83.
- [3] R. Kanno, T. Shirane, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, M. Ohashi and Y. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2435.
- [4] F. Capitaine, P. Gravereau and C. Delmas, *Solid State Ionics* 89 (1996) 197.
- [5] A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Nature* 381 (1996) 499.
- [6] A. Mendiboure, C. Delmas and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) 1383.
- [7] J. J. Braconnier, Thesis, University of Bordeaux I, France (1983).
- [8] R. Liu, X. Yang, G. Wu, W. Jin and Q. Lin, Extended abstracts of the 12th International Conference on Solid State Ionics, Halkidiki, Greece (1999).
- [9] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard and C. Delmas, *Solid State Ionics* 128 (2000) 11.
- [10] *Sony lithium ion battery performance summary*, JEC Batt. Newsletter 2 (1994) 31.
- [11] J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3560.
- [12] J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 861.
- [13] J. M. Paulsen and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2478.
- [14] J. M. Paulsen, D. Larcher and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2862.
- [15] Z. Lu, R. A. Donaberger and J. R. Dahn, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3583.
- [16] J. M. Paulsen, R. A. Donaberger and J. R. Dahn, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2257.
- [17] J. M. Paulsen and J. R. Dahn, *Solid State Ionics* 126 (1999) 3.
- [18] J. M. Paulsen, J. R. Mueller-Neuhaus and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 508.
- [19] J. Cho, G. Kim and H. S. Lim, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3571.
- [20] Z. Lu and J. R. Dahn, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1252.
- [21] C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Reau and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 532.
- [22] J. Molenda, C. Delmas and P. Hagenmuller, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 431.
- [23] J. Molenda, C. Delmas, P. Dordor and A. Stoklosa, *Solid State Ionics* 12 (1983) 473.
- [24] A. Stoklosa, J. Molenda and D. Than, *Solid State Ionics* 15 (1985) 211.
- [25] J. Rodriguez-Carvajal, Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France (1990).
- [26] B. L. Cushing and J. B. Wiley, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 385.
- [27] J. J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.* 15 (1980) 1797.
- [28] R. J. Balsys and R. L. Davis, *Solid State Ionics* 93 (1996) 279.

- [29] D. Singh, *Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW*, Method, Kluwer Academic (1994).
- [30] L. Magaud, *Gallernes 99 : Structure électronique des solides*, Piriac sur Mer (1999).
- [31] M. P. J. Peeters, M. J. Van Bommel, P. M. C. Neilen-ten Wolde, H. A. M. Van Hal, W. C. Keur and A. P. M. Kentgens, *Solid State Ionics* 112 (1998) 41.
- [32] M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur and C. Delmas, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1135.
- [33] S. Kikkawa, S. Miyazaki and M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* 62 (1986) 35.
- [34] N. Imanishi, M. Fujiyoshi, Y. Takeda, O. Yamamoto and M. Tabuchi, *Solid State Ionics* 118 (1999) 121.
- [35] R. Siegel, J. Hirschinger, D. Carlier, S. Matar, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4166.
- [36] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Third edition, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [37] M. J. D. Powell, *Comput. J.* 7 (1965) 303.
- [38] H. Kessemeier and R. E. Norberg, *Phys. Rev.* 155 (1967) 321.
- [39] P. Blaha, K. Schwarz and P. Herzig, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1192.
- [40] K. Schwarz and P. Blaha, *Naturforsch. A* 47 (1992) 197.
- [41] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *Comp. Phys. Commun.* 59 (1990) 399.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, W. Faber and J. Luitz, *Hyperfine Interactions* 126 (2000) 389.
- [43] P. L. Bryant, C. R. Harwell, K. Wu, F. R. Fronczek, R. W. Hall and L. G. Butler, *Journal of Physical Chemistry A* 103 (1999) 5246.
- [44] M. Iglesias, K. Schwartz, P. Blaha and D. Baldomir, *Phys Chem Minerals* 28 (2001) 67.
- [45] E. Rossen, J. N. Reimers and J. R. Dahn, *Solid State Ionics* 62 (1993) 53.
- [46] B. Garcia, P. Barboux, F. Ribot, A. Kahn-Harari, L. Mazerolles and N. Baffier, *Solid State Ionics* 80 (1995) 111.
- [47] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, C. S. Johnson, A. J. Kahaian and M. M. Tackeray, *J. Solid State Chem.* 140 (1998) 116.
- [48] J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2091.
- [49] A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1168.
- [50] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 925.
- [51] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1114.
- [52] T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1862.
- [53] W. Li, J. N. Reimers and J. R. Dahn, *Solid State Ionics* 67 (1993) 123.
- [54] L. Seguin, G. Amatucci, M. Anne, Y. Chabre, P. Strobel, J. M. Tarascon and G. Vaughan, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 604.

- [55] A. N. Mansour, X. Q. Yang, X. Sun, J. Mc Breen, L. Croguennec and C. Delmas, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2104.
- [56] P. Dordor, E. Marquestaut and G. Villeneuve, Revue Phys. Appl. 15 (1980) 1607.
- [57] J. B. Goodenough, Prog. Solid State Chem., 5 (1971) 278.
- [58] D. Carlier, I. Saadoune, L. Croguennec, M. Ménétrier, E. Suard and C. Delmas, Solid State Ionics (2001) in press.
- [59] A. Van der Ven, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (2000).
- [60] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho and J. Joannopoulos, Phys. Rev. B 56 (1997) 1354.
- [61] C. Wolverton and A. Zunger, Phys. Rev. B - Condens. Matter 57 (1998) 2242.
- [62] J. Van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. De Groot and T. S. Turner, Phys. Rev. B 44 (1991) 6090.
- [63] L. Croguennec, C. Pouillierie and C. Delmas, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1314.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude des matériaux lamellaires LiMO_2 et $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (M = métal de transition) pouvant être utilisés comme électrode positive dans les batteries lithium-ion. Au-delà de la caractérisation structurale « moyenne » obtenue par les méthodes de diffraction, la connaissance de la structure de tels matériaux à l'échelle locale revêt une importance particulière pour la compréhension de leur comportement électrochimique. L'exploitation des interactions magnétiques hyperfines dues à la présence d'une certaine densité d'électrons célibataires localisés (déplacement de contact de Fermi) ou de conduction (déplacement de Knight) sur le noyau sondé, fait de la RMN une technique de choix pour une telle caractérisation locale de l'environnement autour du lithium dans ces matériaux. Tout au long de cette thèse, la RMN a donc été employée en complément d'autres techniques couramment utilisées en chimie du solide (diffraction des RX, diffraction des neutrons, mesures de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique, magnétisme, microscopie électronique à balayage...). En parallèle, nous avons utilisé des calculs théoriques *ab-initio*, qui sont désormais un outil puissant pour le chercheur en chimie du solide. Ces deux approches, expérimentale et théorique, se sont avérées tout à fait complémentaires et nous ont amené à mieux comprendre les propriétés structurales et physiques des matériaux étudiés.

Dans la partie A de ce manuscrit, nous avons étudié par RMN du lithium les matériaux non désintercalés LiMO_2 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) et $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$. Le contact de Fermi donne lieu à des déplacements des signaux de RMN, qui peuvent être de signe et d'amplitude très variable selon l'environnement du noyau. Nous nous sommes alors intéressés à mieux comprendre les mécanismes de transfert de densité de spin électronique de M^{3+} vers le noyau de lithium. Ceux-ci étant complexes, l'interprétation des signaux n'est pas toujours aisée. Nous avons donc considéré, pour la faciliter, d'une part les mécanismes de superéchange de Goodenough-Kanamori transposés au cas $M^{3+}\text{-O-Li}$ (interaction à 90° ou 180°), et d'autre part des calculs *ab-initio* à 0 K de la densité de spin polarisée transférée sur le noyau du lithium selon le métal M^{3+} et selon le type d'interaction.

Il en résulte que l'on différencie les signaux observés selon la nature de l'ion M^{3+} et donc des électrons impliqués dans le transfert (t_{2g} ou e_g) et selon la position de l'ion paramagnétique par rapport au lithium : premier ou second voisin. Dans certains cas, toutefois, l'attribution des signaux reste discutable, car les mécanismes de Goodenough-Kanamori et les calculs ab-initio sont en contradiction sans que l'on ait encore compris pourquoi. Il est également apparu que des couplages antiferromagnétiques locaux entre ions M^{3+} et une distorsion Jahn-Teller des ions Mn^{3+} et Ni^{3+} pouvaient être responsables d'un affaiblissement du transfert de densité de spin polarisé.

Les calculs ab-initio et les mécanismes de Goodenough-Kanamori peuvent également s'avérer prédictifs. Ainsi nous avons également considéré du point de vue théorique les systèmes $LiMn_yCo_{1-y}O_2$ et $LiFe_yCo_{1-y}O_2$. La suite de ce travail consistera en la préparation de ces phases et à leur étude par RMN du lithium.

Dans la partie B de ce manuscrit, la RMN a également été utilisée pour déterminer les gradients de champ électrique autour des ions cobalt et lithium dans les deux polytypes O2 et O3 de $LiCoO_2$. Afin de corrélérer les différentes valeurs obtenues expérimentalement, nous avons, là encore, utilisé une approche théorique afin de déterminer les EFG attendus autour de chaque ion pour chaque empilement. Les premiers résultats ne sont pas réellement satisfaisants, mais ces calculs sont d'un intérêt primordial pour l'interprétation des signaux de RMN. Nous devons donc poursuivre nos efforts dans ce sens.

La RMN a également été utilisée dans les parties A et B de ce manuscrit, pour « suivre » les processus liés à la désintercalation du lithium dans les phases $LiNi_{0.30}Co_{0.70}O_2$ et $O2-LiCoO_2$. Pour ces matériaux partiellement désintercalés, les signaux de RMN sont plus complexes car les états de valence mixte et les lacunes de lithium permettent des sauts électroniques et ioniques qui induisent des phénomènes d'échange entre les signaux. La connaissance complémentaire des conductivités électroniques et des coefficients Seebeck a conduit à la caractérisation des processus de désintercalation dans $LiNi_{0.30}Co_{0.70}O_2$ et dans $O2-LiCoO_2$.

Dans un contexte d'étude générale des matériaux lamellaires, nous avons entrepris, dans la partie B de ce manuscrit, une caractérisation plus détaillée de la phase $LiCoO_2$ de structure O2, préparée par échange ionique et l'étude de son comportement au cours du cyclage électrochimique. Les phases désintercalées Li_xCoO_2 et de façon générale les systèmes de structure O2 avaient été très peu étudiés jusqu'à ces deux dernières années. La mise en

évidence récente de nouveaux oxydes de manganèse de structure O2 relance les investigations sur ces phases, et donne à notre étude une importance toute particulière.

La désintercalation des ions lithium à partir de O2-LiCoO₂ induit plusieurs transitions de phases réversibles pour 0.16 $\Omega \times \Omega$ 1. Ces transitions impliquent uniquement des glissements de feuillets CoO₂ ou des ordres lithium/lacune et stabilisent des empilements inhabituels dans les oxydes lamellaires comme les empilements T[#]2 et O6. Nous avons étudié les phases désintercalées Li_xCoO₂ par DRX, RMN du ⁷Li, mesures de conductivité électrique et de pouvoir thermoélectrique. En parallèle, un travail fondamental s'est avéré nécessaire pour mieux comprendre les nouvelles structures formées et l'origine des ces changements structuraux. Il apparaît alors que les changements structuraux intervenant lors de la désintercalation du lithium peuvent être perçus comme un moyen de minimiser d'une part les répulsions électrostatiques intervenant entre les ions lithium et cobalt à travers la face commune de leurs octaèdres, et d'autre part les répulsions O-O intervenant à travers l'espace interfeuille.

La suite de ce travail consistera, du point de vue expérimental, à étudier les phases désintercalées Li_xCoO₂ par diffraction des neutrons afin de confirmer le site du lithium dans les structures T[#]2 et O6, et la phase Li_{0.50}CoO₂ par diffraction des électrons afin d'éventuellement mettre en évidence un ordre Li/lacune. Nous avons également préparé des phases substituées Li_xMn_yCo_{1-y}O₂ par réaction d'échange (leur préparation par voie solide classique n'est pas réalisable). La suite de ce travail résidera donc en l'étude détaillée de ces systèmes qui pourraient être prometteurs pour des applications dans les batteries lithium-ion, car le manganèse est bon marché et non toxique.

Du point de vue théorique, la suite de ce travail consistera à terminer la construction du diagramme de phase du système O2-Li_xCoO₂ et de la courbe de potentiel en fonction du taux de lithium attendue à température ambiante. Ceux-ci seront, bien évidemment, à comparer aux observations expérimentales.

Annexes

Sommaire

1. La RMN du solide	p. 225
2. La méthode de Rietveld	p. 230
3. Les méthodes de calculs <i>ab initio</i>	p. 232

Nous avons choisi de limiter cette annexe aux principes de quelques techniques utilisées dans ce manuscrit (RMN, affinement Rietveld, calculs *ab initio*). Le lecteur pourra trouver de plus amples informations sur chacune d'elles dans les références données pour chaque paragraphe.

1. La RMN du solide [1, 2]

1.1. Effet Zeeman nucléaire

Grâce à l'existence d'un moment magnétique associé, un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ peut être considéré comme une aiguille aimantée microscopique dont l'orientation est quelconque sauf si elle est placée dans un champ magnétique $\overset{\text{C}}{B_0}$: elle peut alors s'orienter soit parallèlement à celui-ci (position la plus stable), soit antiparallèlement (position la moins stable). On crée ainsi deux niveaux d'énergie distincts dont l'énergie varie linéairement avec un champ magnétique, comme le montre la figure 1. C'est l'effet Zeeman nucléaire. En considérant une description quantique du phénomène, ceci correspond à la levée de dégénérescence des niveaux de moment magnétique nucléaire $m_I = +\frac{1}{2}$ et $m_I = -\frac{1}{2}$ sous l'effet du champ magnétique.

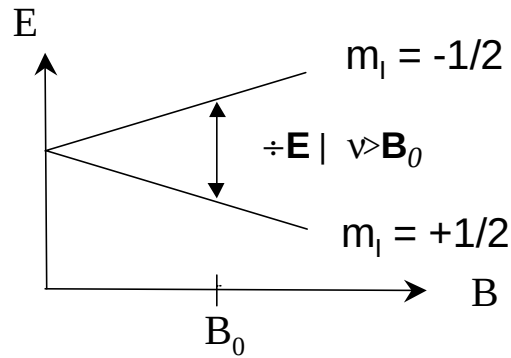


Figure 1 : Levée de dégénérescence des états $m_I = +\frac{1}{2}$ et $m_I = -\frac{1}{2}$ dans un champ magnétique (Effet Zeeman) pour un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ et $\nu > 0$.

La résonance magnétique nucléaire consiste à introduire une transition entre ces deux niveaux ($\hbar m_I = 1$) à l'aide d'un rayonnement électromagnétique de fréquence appropriée définie par :

$$\hbar E \mid g_n \eta_n B_0 \mid \nu B_0$$

La fréquence d'irradiation dépend donc du magnéton nucléaire η_n (ou de la constante de Planck $\hbar$) et du facteur de Landé nucléaire g_n (ou du facteur gyromagnétique ν) qui est propre à chaque noyau. La figure 1 correspond au cas simple d'un système pouvant être décrit par le seul hamiltonien Zeeman, mais dans la plupart des cas, une ou plusieurs interactions (déplacement chimique, dipolaire, quadripolaire dans le cas de spins $I > \frac{1}{2}$, hyperfines...) interviennent également dans la description du système, perturbant les niveaux d'énergies électroniques et conduisant à la modification de l'énergie de la transition ou à l'apparition de transitions nucléaires supplémentaires caractéristiques du système.

1.2. Expérience de RMN

Pour fournir le quantum d'énergie $\hbar \omega_0 \mid \nu B_0$, on utilise un champ magnétique alternatif $\vec{B}_1$ qui oscille à la fréquence ω_0 dans un plan perpendiculaire à $\vec{B}_0$. Les populations de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ tendent alors à s'égaliser. Lorsque le champ magnétique oscillant $\vec{B}_1$ est coupé, le système tend à retrouver son état d'équilibre.

Une façon plus intuitive de décrire le phénomène consiste à considérer l'excès de spins orientés parallèlement au champ $\vec{B}_0$, résultant de la statistique de Boltzmann, qui se traduit

par l'apparition d'une aimantation nucléaire macroscopique $\vec{M}$ alignée avec $\vec{B}_0$. On peut écarter cette aimantation de cette position d'équilibre par une perturbation appropriée à l'issue de laquelle $\vec{M}$ est animée d'un mouvement de précession autour de $\vec{B}_0$. Il s'agit de la précession de Larmor qui se justifie par de simples considérations de mécanique classique et dont la fréquence est précisément égale à ω_0 . Pour une perturbation ayant amené $\vec{M}$ dans un plan perpendiculaire à $\vec{B}_0$, un signal électrique d'amplitude maximale et de fréquence ω_0 est détecté aux bornes d'une bobine dont l'axe est situé dans ce plan selon x par exemple (figure 2). En fait, c'est la même bobine qui induit la perturbation (champ oscillant $\vec{B}_1$) et qui enregistre l'évolution du signal dans le plan perpendiculaire à $\vec{B}_0$ en fonction du temps.

A l'issue de la perturbation, le signal mesuré décroît sous l'effet de deux mécanismes de relaxation :

- La relaxation de type T2, qui traduit la défocalisation, dans le plan $x'y'$, des aimantations résultant des spins individuels sous l'effet des différentes interactions. Elle correspond donc, en particulier, à la largeur du signal de RMN.
- La relaxation T1, dite spin-réseau, qui traduit la récupération (non radiative) de l'aimantation suivant $\vec{B}_0$.

Dans les solides, on a $T2 \ll T1$. L'évolution de l'aimantation en fonction du temps dans le plan (x,y) est appelée FID (Free Induction Decay) (Fig. 3). Le spectre RMN proprement dit, est obtenu par transformation de Fourier de ce signal temporel enregistré dans le référentiel tournant sur l'axe y' (Fig. 3). A l'issue d'une durée suffisamment longue D_0 pour autoriser le retour du système à l'équilibre ($D_0 - 5 \times T1$), l'expérience est répétée et le signal ainsi accumulé, de manière à améliorer le rapport signal/bruit.

1.3. Les séquences d'acquisition utilisées dans cette thèse

1.3.1. La séquence d'impulsion simple

Cette expérience, la plus simple, correspond à celle décrite dans le paragraphe précédent. La durée d'impulsion de $B1$ fixe l'angle de basculement de l'aimantation, qui n'est pas nécessairement de 90° ; c'est la projection de l'aimantation sur l'axe y' qui est alors mesurée (Fig. 2). Des précautions sont à prendre avec ce type de séquence, car le début de la FID contient encore la fin de la perturbation, puisque la bobine a un double emploi. Il est

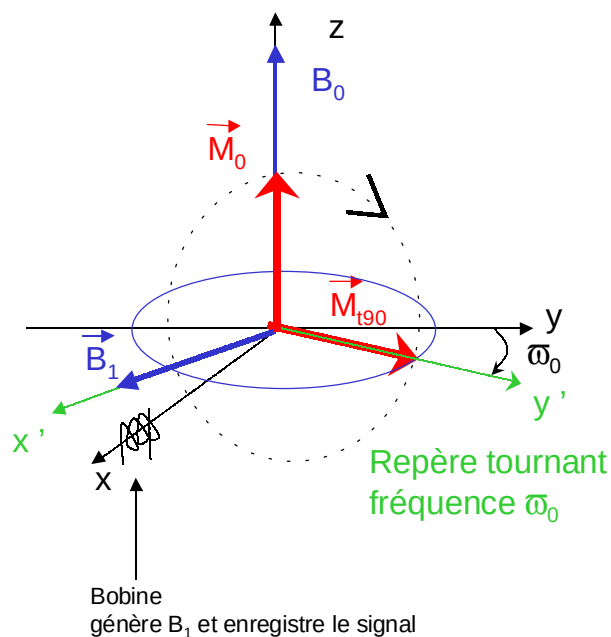


Figure 2 : Représentation schématique d'une expérience de RMN. A l'équilibre $\vec{M}$ est parallèle à B_0 . Après une perturbation induite par B_1 , M est animée d'un mouvement de rotation autour de B_0 . Le signal est détecté dans le plan (xy).

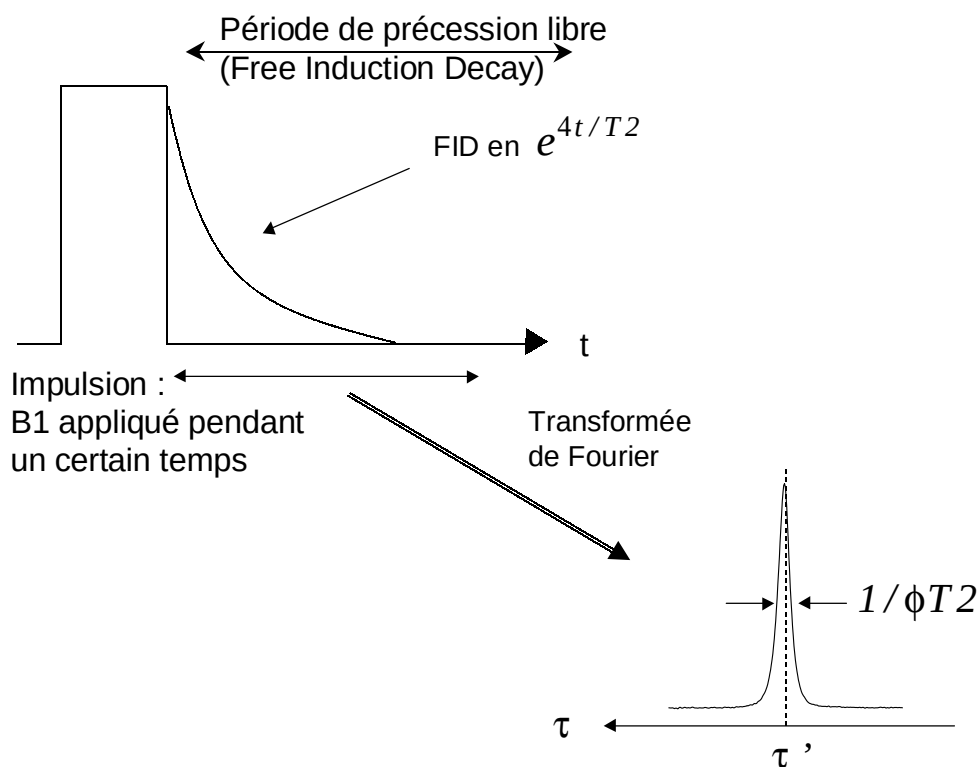


Figure 3 : Enregistrement de la FID et transformée de Fourier.

donc impossible d'enregistrer proprement les premiers points de la FID et la transformée de Fourier est effectuée sur un signal tronqué (utilisation d'un temps mort). Ceci est d'autant plus dommageable que la FID est courte (c'est-à-dire que le spectre est large), comme nous l'avons indiqué au chapitre A-III.

1.3.2. La séquence d'écho de Hahn

La séquence d'écho de Hahn a été développée pour s'affranchir des problèmes liés à l'inhomogénéité de B_0 pour les liquides. Pour l'étude des solides, les signaux étant bien plus larges, cet effet est minime, et l'écho de Hahn est utilisé pour s'affranchir du problème de temps mort en refocalisant les aimantations individuelles dans le plan (x',y') loin d'une impulsion. Cette séquence consiste en une succession de deux impulsions : une impulsion à 180° appliquée au bout d'un temps ϑ après la perturbation initiale à 90° permet de refocaliser toute précession au bout d'un temps ϑ additionnel (Fig. 4). La figure 4 résume son principe. Il faut noter que la seconde impulsion de cette séquence ne refocalise pas les aimantations dont la défocalisation résulte de certaines interactions homogènes (dipolaires homonucléaires).

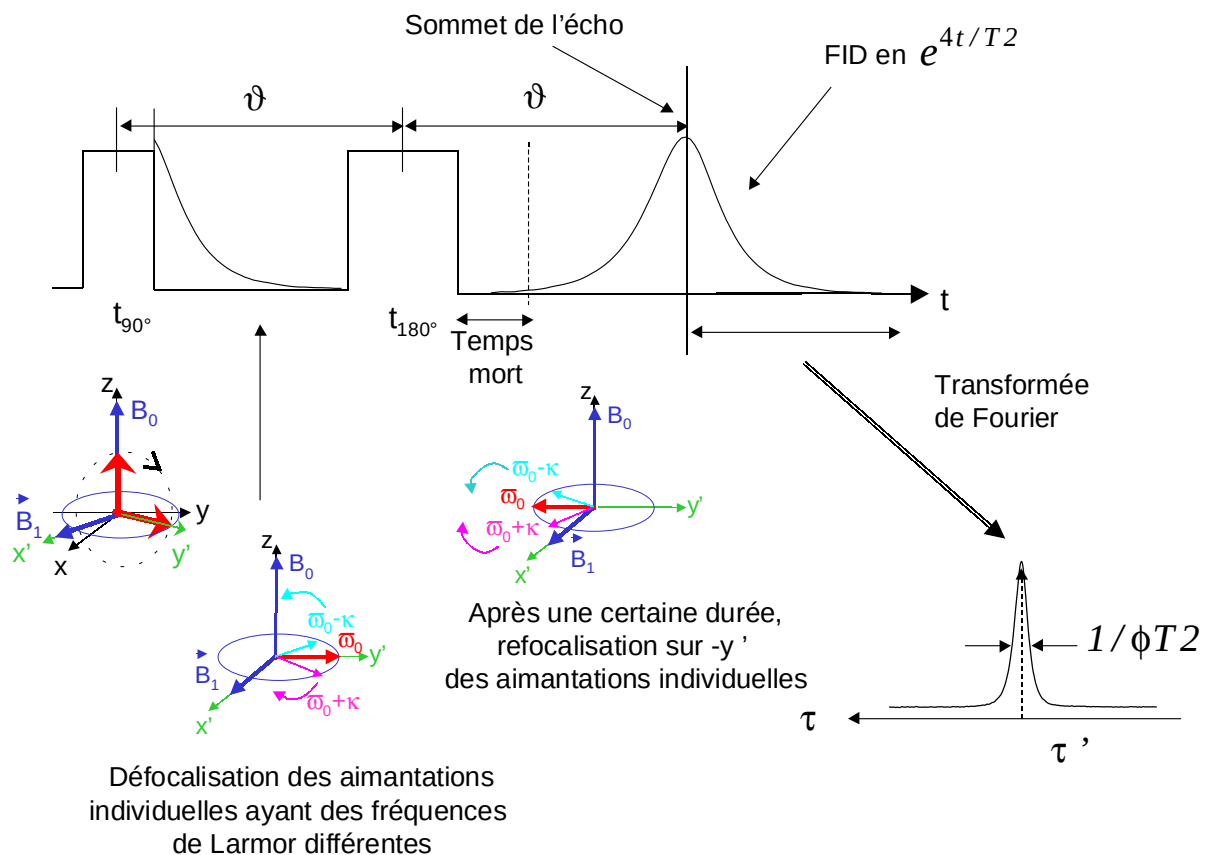


Figure 4 : Principe de la séquence d'écho de Hahn.

2. Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld

Les structures étudiées dans ce manuscrit sont déterminées par l'affinement structural des diagrammes de diffraction des neutrons ou des RX par la méthode de Rietveld [3] (programme Fullprof [4]). Des diagrammes de très bonne qualité sont nécessaires pour que cette méthode donne des résultats fiables (acquisition lente et préparation minutieuse de la surface des échantillons).

La méthode de Rietveld repose sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées pour une hypothèse structurale, affectées de leur poids statistique. Divers types de paramètres sont à affiner :

- les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation de chaque site par les atomes, facteurs de déplacements atomiques isotropes),
- les paramètres de profil des raies (ξ_0 , X, U, V et W définis ci-dessous). Dans ce manuscrit, une fonction de type pseudo-Voigt est systématiquement utilisée pour décrire le profil des raies. Cette fonction est une combinaison linéaire de fonctions lorentzienne et gaussienne : $PV = \xi L + (1-\xi)G$ où L et G représentent les composantes lorentzienne et gaussienne, ξ est le paramètre de "mélange" qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne $\xi = 0$ et lorentzienne $\xi = 1$. ξ peut varier avec l'angle de diffraction 2χ selon l'équation $\xi = \xi_0 + X(2\chi)$ avec X, la contribution de la distribution spectrale de la radiation utilisée. La dépendance angulaire de la largeur des raies est habituellement décrite par une relation de type Caglioti : $H^2 = U \tan^2\chi + V \tan \chi + W$ où U, V et W sont les coefficients de Caglioti.
- le fond continu. Il est estimé par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution de pics n'existe.

Les facteurs de qualité sont utilisés pour mesurer l'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé pour une certaine hypothèse structurale tout au long de l'affinement. Ils sont exprimés comme suit :

$$- \text{ le facteur R de profil pondéré : } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \Psi_i (\text{obs.})^4 y_i (\text{calc.})^2}{\sum_i w_i y_i^2 (\text{obs.})}}$$

$y_i(\text{obs.})$ est l'intensité observée pour l'angle $2\chi_i$,

$y_i(\text{calc.})$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\chi_i$,

w_i est le poids statistique de chaque intensité.

$$- \text{ le facteur R de Bragg basé sur les intensités intégrées : } R_B = \frac{\sum_i |I_i (\text{obs.}) - I_i (\text{calc.})|}{\sum_i I_i (\text{obs.})}$$

où I_i est l'intensité intégrée de la réflexion i .

Il faut noter que les écarts-types, donnés dans le fichier résultat de l'affinement par le programme Fullprof, sont calculés en considérant que la statistique de comptage est la seule source d'erreur. Les erreurs systématiques introduites par un bruit de fond, une forme des raies et un modèle structural non adaptés ne peuvent être estimées. Néanmoins, plusieurs méthodes existent pour corriger les écarts-types des erreurs systématiques, dont celle qui consiste à systématiquement les multiplier par le facteur de Berar (ou Scor) [5], donné dans le fichier résultat de l'affinement par le programme Fullprof [5]. Les écarts-types donnés dans ce manuscrit pour les diverses structures étudiées tiennent compte de ce facteur de Berar.

3. Méthodes de calcul *ab initio* « pseudopotentiels » et FP-LAPW

3.1. Généralités [6, 7, 8, 9]

La connaissance des propriétés électroniques d'un système nécessite la détermination de son énergie interne. Pour cela il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps pour le système de N noyaux ζ et n électrons i .

$$H |\dots\rangle = E |\dots\rangle \quad (1)$$

où H est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = \sum_{\zeta=1}^N \left[\frac{p_{\zeta}^2}{2M_{\zeta}} \right] + \sum_{i=1}^n \left[\frac{p_i^2}{2m} \right] + \sum_{\zeta, \eta} \frac{Z_{\zeta} Z_{\eta} e^2}{r_{\zeta\eta}} + \sum_{\zeta, i} \frac{Z_{\zeta} e^2}{r_{\zeta i}} + \sum_{i, j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2)$$

$\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$
 T_{ζ} T_i $V_{\zeta\eta}$ $V_{\zeta i}$ V_{ij}

Les deux premiers termes (T_{ζ} , T_i) sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les trois derniers sont les opérateurs énergie potentielle d'interaction noyau/noyau ($V_{\zeta\eta}$), noyau/électron ($V_{\zeta i}$), et électron/électron (V_{ij}).

La première approximation est celle de **Born-Oppenheimer** (approximation adiabatique). Comme les noyaux sont bien plus lourds que les électrons, leur mouvement est beaucoup plus lent ; on peut donc séparer dans l'expression de la fonction d'onde les contributions électroniques et nucléaires. Le mouvement des noyaux est traité classiquement et celui des électrons de façon quantique.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{noyau}} + E_{\text{elec}} \quad (3)$$

Il faut résoudre alors résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien électronique total :

$$\left[\sum_{i=1}^n \left[\frac{p_i^2}{2m} \right] + \sum_{\zeta, \eta} \frac{Z_{\zeta} Z_{\eta} e^2}{r_{\zeta\eta}} + \sum_{\zeta, i} \frac{Z_{\zeta} e^2}{r_{\zeta i}} + \sum_{i, j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \psi = E_e \psi$$

La principale difficulté pour résoudre cette équation est liée au terme bi-électronique V_{ij} (interaction électron-électron), l'équation de Schrödinger n'a pas de solution exacte si $n \geq 2$

électrons. Pour de tels systèmes, il est nécessaire de faire appel à des méthodes approchées si l'on souhaite accéder à une solution réaliste de H . L'application d'une méthode variationnelle où la fonction d'onde d'essai est un produit de fonctions monoélectroniques (méthodes de Hartree) permet de transformer l'équation (3) en n équations monoélectroniques. Chaque état (E_i, π_i) de l'électron i est obtenu à partir d'équations de type :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \pi_i(r) + V(r) \pi_i(r) = E_i \pi_i(r) \quad (4)$$

où V est l'énergie potentielle de l'électron i dans le solide. Ce terme contient les interactions électron-électron sous la forme de l'énergie potentielle de chaque électron i soumis au potentiel moyen des autres électrons (potentiel de Hartree). Dans la méthode **Hartree-Fock**, **l'énergie totale du système est définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde**. Cette méthode prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. Les méthodes avec interaction de configuration sont alors apparues, mais toutes ces méthodes dérivées de Hartree-Fock ne tiennent compte que d'une partie de l'énergie de corrélation et s'adressent à des petits systèmes car elles sont très coûteuses en temps de calculs. Pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, la méthode utilisant la **théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory)** s'avère bien plus adaptée.

3.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Contrairement à la méthode Hartree-Fock, où le potentiel effectif traduit l'interaction entre un électron et l'ensemble des particules, la DFT traite l'ensemble des électrons, **l'énergie totale est définie comme une fonctionnelle de la densité électronique totale**. Cette méthode trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi en 1927, basés sur l'hypothèse du gaz d'électrons homogène (la densité en un point $\vec{r}$ est totalement sphérique et n'est pas influencée par la densité au point $\vec{r}'$). Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz non homogène d'électrons en présence d'un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ peut être évaluée par l'expression [10]:

$$E(\psi) = \int V_{ext}(\vec{r}) \psi^2(\vec{r}) d\vec{r} + F(\psi) \quad (5)$$

où $F(\psi)$ est une fonctionnelle de la densité électronique indépendante de V_{ext} . Pour un solide, V_{ext} est le potentiel V_{Ne} créé par les noyaux, et l'énergie totale de l'état fondamental est donnée par :

$$E(\psi) = \underbrace{\int V_{ext}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r}}_{E_{Ne}(\psi)} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}_{E_{ee}(\psi)} + T(\psi) + E_{xc}(\psi) \quad (6)$$

où $E_{Ne}(\psi)$ est l'énergie d'attraction électron/noyau, $T(\psi)$ l'énergie cinétique des électrons, $E_{ee}(\psi)$ l'énergie électrostatique de répulsion des électrons et $E_{xc}(\psi)$ l'énergie dite d'échange et corrélation, définie par $E_{xc} = \int \kappa_{xc}(\psi(\mathbf{r})) \psi(\mathbf{r})^2 d\mathbf{r}$ où $\kappa_{xc}(\psi)$ est la densité d'énergie d'échange et corrélation dont la forme est choisie arbitrairement.

L'**échange** permet d'accéder à une fonction d'onde électronique totale qui vérifie le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même orbitale. En revanche, pour l'énergie de **corrélation** (écranage électrostatique de chaque électron par le mouvement corrélé de tous les autres) la définition est beaucoup plus floue et il n'existe pas aujourd'hui d'expression analytique simple de cette énergie en fonction de la densité électronique.

L'énergie totale et les états monoélectroniques (E_i, π_i) sont obtenus par la résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham [11] données ci-dessous, qui se déduisent de l'équation (6) par variation de ψ :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{Ne} + \int \frac{\psi(\mathbf{r}')^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \right) \pi_i = E_i \pi_i \quad (7)$$

avec $\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i \text{ occupé}} \pi_i$ et $V_{xc} = \frac{\kappa_{xc}(\psi)}{\psi}$

L'énergie d'échange et corrélation E_{xc} ne peut être déterminée exactement pour un solide. Les fonctionnelles sont donc là pour en donner une expression plus ou moins empirique. Kohn et Sham proposent un développement pour l'énergie d'échange et corrélation :

$$E_{xc}[\psi] = \int \psi(\mathbf{r})^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{xc} \right) \pi_i d\mathbf{r} + \dots \quad (8)$$

Une expression approchée du terme est obtenue en assimilant localement l'énergie d'échange et corrélation à celle d'un gaz homogène d'électrons libres de même densité. C'est **l'approximation de la densité locale (LDA : local density approximation)**. Elle est construite en faisant l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans un solide, car elle néglige l'influence des variations de la densité de charge autour de r sur l'échange et la corrélation (on ne considère que le premier terme de l'équation (8)). Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : **l'approximation de la densité de spin locale (LSDA)**.

La LDA a permis de déterminer la structure électronique des solides. Il est cependant connu que la LDA surestime les énergies de liaisons et sous-estime les gaps dans un matériau isolant. Ces erreurs proviennent du modèle du gaz d'électrons homogène, car elle n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement. On peut envisager l'amélioration de la distribution de densité en ajoutant le terme suivant du développement en gradient, ce qui permet de mieux représenter l'hétérogénéité de la densité électronique, c'est l'approximation du gradient généralisé (**GGA : Generalized Gradient Approximation**).

L'énergie de corrélation quant à elle, est paramétrisée à partir des calculs Monte-Carlo. Les fonctionnelles les plus répandues dans les programmes de DFT sont celles de : Perdew-Wang (PW86) et Becke-88, Perdew (P86) et Lee, Yang, Parr, Perdew-Wang (PW91).

3.3. Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

(d'après le cours de F. Magaud, Gallerne 99 [12])

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham (déjà données à l'équation (7)). On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (ou V_{ext}), le potentiel d'échange et corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

$$\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_{\text{Ne}}(r) + V_{\text{Hartree}}(r) + V_{\text{xc}}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r)$$

↑
↑
↑
↑

(a)
(b)
(c)
(d)

(a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

C'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Il faut donc utiliser une base relativement grande.

Le programme utilisé dans ce travail est le programme WIEN97 développé par Blaha et Schwarz [15], basé sur la méthode FP-LAPW.

3.3.2. La méthode des pseudopotentiels (ondes planes)

Une base d'onde plane nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Il existe un moyen de réduire la base en supprimant les ondes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie : E_{cutoff} . On supprime alors les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base réduite n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur. C'est ainsi que l'approximation du pseudopotentiel a été introduite.

La plupart des propriétés physiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, car seuls les électrons de valence interviennent dans les liaisons. Les électrons de cœur, qui sont situés sur les couches le plus proches du noyau, sont assez insensibles aux potentiels créés par les noyaux environnants. Il est donc dommage d'augmenter la taille de la base pour traiter correctement des états peu intéressants. L'approximation des pseudopotentiels tient compte de ce fait, en traitant comme une seule entité les électrons de cœur et les noyaux (approximation « cœur gelé ») : on remplace le potentiel nucléaire par un pseudopotentiel qui représente le potentiel nucléaire écranté par les électrons de cœur. Ce pseudopotentiel a donc des variations beaucoup plus douces que le potentiel réel.

Les premiers pseudopotentiels ont été introduits en 1958 par Phillips et Kleiman [16]. Les pseudopotentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons » ce qui rend la méthode précise.

Dans ce manuscrit, nous avons utilisé le programme Vienna ab initio simulation package (VASP) [17, 18]. Ce programme utilise des pseudopotentiels « ultra soft » de Vanderbilt [19], qui sont les pseudopotentiels les plus récents. Ces pseudopotentiels permettent l'utilisation d'une base d'onde plane plus réduite que les pseudopotentiels traditionnels (E_{cutoff} faible), ce qui permet d'étudier des systèmes compliqués ou de grande taille.

Références :

- [1] D. Canet, *La RMN : Concepts et méthodes*, InterEditions, Paris (1991).
- [2] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Third edition, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [3] H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65.
- [4] J. Rodriguez-Carvajal, Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France (1990).
- [5] J. F. Berar and Lelann, *J. Appl. Cryst.* 24 (1991) 1.
- [6] P. E. Lippens, *Matériaux complexes*, Montpellier (1999).
- [7] M. L. Doublet, *Matériaux complexes*, Montpellier (1999).
- [8] S. F. Matar, *Gallerne 99 : Structure électronique des solides*, Piriac sur Mer (1999).
- [9] M. L. Doublet, *Gallerne 99 : Structure électronique des solides*, Piriac sur Mer (1999).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* 136 (1964) 864.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* 140 (1965) 1133.
- [12] L. Magaud, *Gallernes 99 : Structure électronique des solides*, Piriac sur Mer (1999).
- [13] D. Singh, *Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW, Method*, Kluwer Academic (1994).
- [14] H. L. Skriver, *The LMTO method*, Springer, Berlin (1984).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, *Comp. Phys. Commun.* 59 (1990) 399.
- [16] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev. Lett.* 116 (1959) 287.
- [17] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [18] G. Kresse and J. Furthmuller, *Comp. Mat. Sci.* 6 (1996) 15.
- [19] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.

