



HAL
open science

Relation entre la structure et le comportement electrochimique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($M = \text{Al}, \text{Fe},$ Co)

Aline Rougier

► **To cite this version:**

Aline Rougier. Relation entre la structure et le comportement electrochimique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{MyO}_2$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}$): Materiaux d'electrodes positives pour batteries au lithium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT: 1995BOR10564 . tel-00145612

HAL Id: tel-00145612

<https://theses.hal.science/tel-00145612>

Submitted on 10 May 2007

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 : 1320

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

Aline ROUGIER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

Titre : *Relation entre la structure et le comportement électrochimique des phases $Li_xNi_{1-y}M_yO_2$ ($M = Al, Fe, Co$) : Matériaux d'électrodes positives pour batteries au lithium.*

Soutenue le 11 Juillet 1995 devant la commission d'examen :

MM.	J. ETOURNEAU] Président Examineurs
	J.M. TARASCON	
	M. TOURNOUX	
	A.V. CHADWICK	
	M. BROUSSELY	
	P. WILLMANN	
	C. DELMAS	

Ce travail a été réalisé au sein du groupe Ionique du solide, Interface entre l'Institut de Chimie de Matière Condensée de Bordeaux dirigé par Monsieur le Professeur **J. ETOURNEAU** et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux dirigée par Monsieur le Professeur **H. GASPAROUX**. Qu'ils veuillent agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **J. ETOURNEAU** d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse.

Messieurs les Professeurs **J.M. TARASCON**, de l'Université d'Amiens et **M. TOURNOUX** de l'Université de Nantes, ont bien voulu mobiliser de leur temps et de leur compétence pour être rapporteurs de ce travail et membre du jury. Qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur **A.V. CHADWICK** de l'Université de Canterbury a bien voulu participer à ce jury. Je lui exprime mes plus vifs remerciements. Qu'il soit également assuré de ma profonde reconnaissance quant à son accueil au cours des trois mois de stage ERASMUS dans son laboratoire. Je n'oublierai pas les nuits blanches passées au synchrotron de Daresbury entre la préparation des échantillons, les expériences, les résultats de cricket et les chansons de Vanessa Paradis. J'attribuerai également une mention toute spéciale au black pudding et au Ring' o Bell.

Messieurs **M. BROUSSELY**, Conseiller scientifique à la SAFT, et **P. WILLMANN**, Responsable du groupe Batteries du Centre National d'Etudes Spatiales, ont accepté de participer à ce jury. Je les en remercie vivement.

Monsieur **C. DELMAS**, Directeur de Recherche au CNRS, a dirigé et suivi mes travaux avec compétence et rigueur. Qu'il soit assuré de mes sincères remerciements. Je tiens également à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour la chance qu'il m'a donnée tout au long de ma thèse de rencontrer de nombreux chercheurs et de participer à un grand nombre de congrès.

Je remercie également Monsieur le Professeur **A. LEVASSEUR**, co-responsable du groupe pour ses conseils et sa gentillesse.

M. MENETRIER, Ingénieur au CNRS, a su m'initier avec une très grande patience à la Résonance Magnétique Nucléaire. Il a toujours été d'une complète disponibilité et m'a beaucoup apporté par ses nombreux conseils. Je tiens à lui exprimer mes sincères et vifs remerciements.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **J. HIRSCHINGER**, Chargé de recherche au CNRS, pour son étroite collaboration lors de l'étude RMN. Ce travail n'aurait pu exister sans sa grande compétence et ses nombreux conseils. Que **C. MARICHAL** soit également assurée de ma gratitude.

Monsieur **L. FOURNES**, Professeur à l'Université de Bordeaux I, a su me faire profiter avec beaucoup de gentillesse et de disponibilité de son expérience, autant dans son travail de chercheur dans le domaine de la spectroscopie Mössbauer que dans son travail d'enseignant. Je lui exprime toute ma gratitude.

Monsieur **P. GRAVEREAU**, Professeur à l'Université de Bordeaux I, m'a fait bénéficier de son expérience et de sa gentillesse. Je lui exprime toute ma gratitude et ne saurait oublier avec quelle patience il a répondu à mes nombreuses questions.

Mes sincères remerciements vont également à monsieur **G. CHOUTEAU**, Professeur à l'Université de Grenoble, pour sa compétence et ses nombreux conseils lors de l'étude magnétique. Je tiens de même à le remercier ainsi que toute son équipe pour l'accueil qu'ils m'ont réservé lors de mon séjour .

Je remercie **A. DEMOURGUES**, Chargé de recherche au CNRS, pour sa compétence, ses conseils, son enthousiasme et son dynamisme.

Je remercie tous les chercheurs et techniciens du laboratoire pour leur aide scientifique et en particulier, **J.P. CAZORLA**, **P. DUBERGE**, **M. DUPEYRON**,

B. GUILLAUME, A. LARROCHE, E. MARQUESTAUT, L. TRUT. Que **C. DENAGE, H. DUJARRIC** et **S. GOMA** soient également assurés de mon amitié et de ma profonde reconnaissance.

En parallèle à ma thèse, j'ai eu la chance d'être monitrice et ensuite A.T.E.R. Je remercie mes étudiants pour la joie qu'ils m'ont apportée.

Je tiens également à remercier l'ensemble des étudiants du laboratoire et tout particulièrement mes collègues sportifs. J'attribuerai une mention toute spéciale à l'ensemble des étudiants du groupe ionique du solide et un prix spécial pour **I. SAADOUNE** et **J.P. PERES** qui partagent la même passion de LiNiO_2 . Il m'a également été très agréable de travailler pendant 10 mois avec **M. GRÜNE**. J'ai pu ainsi apprécier autant ses qualités humaines que la rigueur de son travail.

Enfin je ne saurais oublier tous ceux qui m'ont toujours apporté un très grand réconfort moral : Arlette, Béa et Serge, Ezzedine, Han, Malcolm, Thitinaï et Véro. Qu'ils soient assurés de ma profonde et sincère amitié.

SOMMAIRE



	<u>Page</u>
<i>Introduction Générale</i>	1

PARTIE A

LES PHASES $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$

<i>Introduction Partie A</i>	7
Chapitre A-I. <u>ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE</u>	10
<i>Introduction</i>	11
A.I.1. Préparation	13
A.I.1.1. Synthèses des phases "LiNiO ₂ " quasi-2D.....	13
A.I.1.2. Synthèses des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,05 ; 0,10 ; 0,20$).....	13
A.I.1.3. Synthèses des phases LiNiO ₂ préparées à différentes températures.....	14
A.I.1.4. Synthèse par échange chimique.....	14
A.I.2. Bref rappel sur les données cristallographiques des phases Li_xNi_{1-x}O	15
A.I.3. Etude par diffraction des rayons X	16
A.I.4. Affinement structural par la méthode de Rietveld	24
A.I.4.1. Résultats.....	25
A.I.4.1.a. Comparaison des phases "LiNiO ₂ " quasi-2D et des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,05 ; 0,10 ; 0,20$).....	25

A.I.4.1.b. Etude des phases "LiNiO ₂ " préparées à différentes températures	31
A.I.4.1.c. Etude de la phase LiNiO ₂ (ex-NaNiO ₂).....	33
A.I.4.2. Discussion.....	34
A.I.4.2.a. Influence des conditions de synthèse sur la valeur de z	34
A.I.4.2.b. Evolution des paramètres de maille.....	36
<i>Conclusion</i>	39
Chapitre A-II. <u>ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X</u>	40
<i>Introduction</i>	41
A.II.1. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)	42
A.II.1.1. Quelques rappels sur la technique EXAFS.....	42
A.II.1.2. Résultats	44
A.II.1.2.a. 1 ^{ère} sphère de coordination : distances Ni-O	46
A.II.1.2.b. 2 ^{ème} sphère de coordination : distances Ni-Ni.....	49
A.II.2. XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)	51
A.II.2.1. Quelques rappels.....	51
A.II.2.2. Résultats.....	53
A.II.3. Discussion	55
<i>Conclusion</i>	56
Chapitre A-III. <u>ETUDE DU COMPORTEMENT MAGNETIQUE</u>	58
<i>Introduction</i>	59
A.III.1. Influence de la valeur de z sur le comportement magnétique des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂	63
A.III.1.1. Mesures d'aimantation	63
A.III.1.2. Mesures de susceptibilité	66
A.III.1.3. Conclusion.....	70
A.III.2. Comparaison des comportements magnétiques des phases de composition z = 0,06 et z = 0,36	70

A.III.3. Comportement magnétique du nickelate "LiNiO₂"	78
<i>Conclusion</i>	81
Chapitre A-IV. <u>ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE</u>	82
<i>Introduction</i>	83
A.IV.1. Influence de la valeur de z sur le comportement électrochimique : cyclage en continu	84
A.IV.2. Relation entre le comportement électrochimique et la distribution cationique : cyclage en OCV	87
A.IV.3. Relation entre le comportement électrochimique et les caractéristiques structurales	91
<i>Conclusion</i>	94
<i>Conclusion partie A</i>	95
Bibliographie de la partie A.....	97

PARTIE B
LES PHASES SUBSTITUEES
Li_xNi_{1-y}M_yO₂ (M = Co, Al, Fe)

<i>Introduction Partie B</i>	104
Chapitre B-I. <u>LE SYSTEME Li_xNi_{1-y}Co_yO₂</u>	105
<i>Introduction</i>	106
B.I.1. Etude cristalochimique	106
B.I.1.1. Préparation.....	106
B.I.1.2. Evolution du rapport c/a.....	107
B.I.1.3. Affinement structural par la méthode de Rietveld.....	109

B.I.1.3.a. Résultats.....	109
B.I.1.3.b. Discussion.....	115
B.I.2. Etude par RMN du lithium.....	117
B.I.2.1. Etude statique.....	117
B.I.2.1.a. Enregistrement des spectres RMN en utilisant la technique de l'impulsion simple.....	117
B.I.2.1.b. Enregistrement des spectres RMN en utilisant la technique d'écho.....	121
B.I.2.1.c. Conclusion.....	122
B.I.2.2. Etude MAS.....	124
B.I.2.2.a. Enregistrement des spectres RMN en utilisant la technique d'écho synchronisé.....	124
B.I.2.2.b. Comparaison entre les quantités de lithium expérimentale et théorique.....	131
B.I.2.2.c. Relation entre les conditions de synthèse des matériaux et le signal RMN.....	133
B.I.3. Etude du comportement électrochimique.....	137
B.I.3.1. Tests de cyclage à faible densité de courant.....	138
B.I.3.2. Tests de cyclage longue durée.....	138
B.I.3.3. Evolution structurale du matériau en cours de cyclage.....	140
Chapitre B-II. <u>LE SYSTEME $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$</u>.....	148
<i>Introduction</i>	149
B.II.1. Etude cristallographique.....	149
B.II.1.1. L'oxyde ternaire d'aluminium et de lithium.....	149
B.II.1.2. Préparation.....	150
B.II.1.3. Etude par diffraction des rayons X.....	150
B.II.1.4. Affinement structural par la méthode de Rietveld.....	154
B.II.1.4.a. Résultats.....	154
B.II.1.4.b. Discussion.....	157
B.II.2. Etude du comportement électrochimique.....	162
B.II.2.1. Cyclage en continu.....	163
B.II.2.1.a. Tests de cyclage à faible densité de courant.....	163
B.II.2.1.b. Tests de cyclage longue durée.....	166
B.II.2.1.c. Evolution structurale en cyclage.....	169

B.II.2.2. Cyclage en relaxation OCV	173
B.II.2.2.a. Evolution du comportement électrochimique en fonction du taux d'aluminium	173
B.II.2.2.b. Influence du recuit.....	173
B.II.2.2.c. Evolution structurale en cyclage	176
Chapitre B-III. <u>LE SYSTEME $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$</u>	180
<i>Introduction</i>	181
B.III.1. Etude cristallographique	181
B.III.1.1. L'oxyde ternaire de fer et de lithium	181
B.III.1.2. Préparation	182
B.III.1.3. Etude par diffraction des rayons X.....	182
B.III.1.4. Affinement structural par la méthode de Rietveld	184
B.III.1.4.a. Résultats	184
B.III.1.4.b. Discussion.....	189
B.III.2. Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X	195
B.III.2.1. Résultats	195
B.III.2.1.a. Résultats au seuil K du nickel	196
B.III.2.1.b. Résultats au seuil K du fer	199
B.III.2.1.c. Brève comparaison entre les données cristallographiques et les données EXAFS.....	200
B.III.2.2. Discussion	201
B.III.3. Etude du comportement électrochimique	203
B.III.3.1. Cyclage en continu.....	203
B.III.3.1.a. Tests de cyclage à faible densité de courant	203
B.III.3.1.b. Tests de cyclage à densité de courant plus élevée	205
B.III.3.2. Cyclage en relaxation OCV	208
B.III.4. Etude du cyclage électrochimique d'une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ in-situ par spectroscopie Mössbauer	212
B.III.4.1. Description de la cellule permettant de coupler cyclage électrochimique et spectroscopie Mössbauer	213
B.III.4.2. Résultats	215
B.III.4.2.a. Cyclage électrochimique.....	215
B.III.4.2.b. Paramètres Mössbauer	215

B.III.4.3. Evolution des paramètres Mössbauer en cours de charge.....	219
B.III.4.4. Suivi par spectroscopie Mössbauer de la décharge électrochimique.....	222
B.III.4.5. Conclusion.....	227
Conclusion partie B	229
Bibliographie de la partie B.....	235
Conclusion Générale	239
Légende des figures de la partie A.....	244
Légende des tableaux de la partie A.....	249
Légende des figures de la partie B.....	251
Légende des tableaux de la partie B.....	259
Annexes.....	262
Annexe I.....	263
Annexe II.....	266
Annexe III.....	270
Annexe IV.....	273

INTRODUCTION GENERALE

Sous l'impulsion d'une demande croissante en matière d'alimentation autonome en énergie électrique, les recherches sur les batteries connaissent depuis quelques années un renouveau considérable. En effet, ce type d'alimentation électrique équipe de nombreux biens de consommation courante, que ce soit sous forme d'appareils (calculatrices portables, montres, appareils photos...) de techniques (micro-informatique...) ou à des fins militaires. Il faut savoir qu'aujourd'hui la France consomme à elle seule quelque cinq cent millions de piles par an, soit plus d'un million par jour.

Ce contexte économique explique le vif intérêt suscité par les batteries au lithium depuis quelques années. Les batteries au lithium présentent en effet des performances très intéressantes, notamment en ce qui concerne leur densité d'énergie et leur durée de vie. De plus, la diffusion de ces batteries au lithium, encore freinée par leurs coûts élevés et leur danger d'utilisation en rapport avec l'instabilité du lithium, risque de prendre dans les années à venir une véritable extension avec le développement d'un nouveau concept : la batterie ion-lithium (1). L'avantage de cette batterie est d'utiliser comme électrode négative non pas du lithium, mais un composé d'intercalation lithium-carbone qui entraîne toutefois, une légère diminution du potentiel, et nécessite donc l'emploi de matériaux très oxydants comme électrode positive.

Le principe général des batteries repose sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique. Dans le cas des batteries au lithium, l'intercalation d'une quantité d'ions positifs dans un matériau hôte nécessite l'intercalation d'une quantité équivalente d'électrons et permet, ainsi, le stockage d'énergie électrique dans le système électrochimique : métal alcalin / électrolyte / matériau d'intercalation. Afin de pouvoir restaurer cette énergie stockée, ce phénomène doit être très réversible. Ainsi, le choix du matériau d'intercalation est capital. Ce composé doit présenter de nombreuses propriétés. En outre, il doit être susceptible d'intercaler des ions Li^+ , de présenter une bonne conductivité à la fois ionique et électronique et de ne pas réagir avec l'électrolyte.

Les premières batteries au lithium utilisaient comme électrode positive des composés à base de sulfure. L'un des plus célèbres est le sulfure de titane TiS_2 (2). Dans les années 1980, Goodenough et al. mettaient en évidence l'avenir très prometteur des

batteries au lithium utilisant comme électrode positive des oxydes et tout particulièrement l'oxyde de cobalt LiCoO_2 (3). En effet le caractère très ionique de la liaison métal-oxygène conduit à des matériaux très oxydants, et donc à des batteries $A/A_x\text{MO}_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$; $M =$ élément de la première série des éléments de transition) à tensions élevées (de l'ordre de 3,5 V - 4 V).

Les deux oxydes lamellaires LiNiO_2 et LiCoO_2 sont actuellement parmi les oxydes les plus étudiés en tant qu'électrode positive pour batteries au lithium (4). Soulignons l'intérêt de plus en plus vif porté aux oxydes de manganèse sous de nombreuses formes MnO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_2 (5,6). L'utilisation du manganèse est en effet très avantageuse au niveau des applications du fait du coût moins élevé de cet élément par rapport au nickel et surtout au cobalt.

Si l'oxyde de cobalt LiCoO_2 présente une structure strictement bidimensionnelle, l'oxyde de nickel LiNiO_2 adopte une structure à tendance tridimensionnelle étant donné l'existence d'un déficit en lithium couplé à la présence d'ions nickel excédentaires (7). La formule réelle du nickelate est $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Cet écart à la stoechiométrie constitue actuellement une limite aux performances électrochimiques de ce matériau.

Dans la première partie de ce manuscrit, consacrée à l'étude du nickelate $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, nous avons cherché à déterminer l'influence de la présence de ces z ions nickel excédentaires sur les propriétés structurales et physiques de ces matériaux. En effet, ces données sont essentielles pour mieux comprendre le comportement électrochimique de ces phases.

Au cours de sa thèse I. Saadoune, a montré que les phases mixtes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ constituaient un bon compromis entre les avantages et les inconvénients des deux phases limites LiCoO_2 et LiNiO_2 (8). De façon à mieux cerner l'influence de la substitution du cobalt dans le nickelate, ces travaux antérieurs ont été complétés par une étude structurale par la méthode de Rietveld couplée à une étude RMN. L'évolution des

propriétés électrochimiques en fonction de la distribution cationique $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Co})$ est également discutée dans ce manuscrit.

Dans le but de synthétiser de nouveaux matériaux susceptibles de présenter des propriétés analogues aux phases au cobalt, la substitution du fer et de l'aluminium au nickel a été envisagée. De telles substitutions du feuillet NiO_2 ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches au laboratoire dans le cadre de l'étude des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des hydroxydes et oxyhydroxydes qui constituent l'électrode positive des générateurs $\text{Ni} // \text{Cd}$ et $\text{Ni} // \text{H}_2$ (9,10).

L'ensemble de l'étude physico-chimique et électrochimique des phases substituées constitue la seconde et dernière partie de ce manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. GUYOMARD and J. M. TARASCON
Adv. Matter., 5 (1994) 6.
- 2 M.S. WITTINGHAM
J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 315.
- 3 M.G.S.R. THOMAS, W.I.F. DAVID, J.B. GOODENOUGH and P. GROVES
Mat. Res. Bull., 20 (1985) 1137.
- 4 M. BROUSSELY, F. PERTON, J. LABAT, R.J. STANIEWICZ and
A. ROMERO
J. Power Sources, 43/44 (1993) 209.
- 5 D. GUYOMARD and J. M. TARASCON
J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 1845.
- 6 F. CAPITAINE
Thèse Université Bordeaux I, en cours.
- 7 L.D. DYER, B.S. BORIE, J.R. et G.P. SMITH
J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 1499.
- 8 I. SAADOUNE
Thèse Université Bordeaux I (1992).
- 9 L. GUERLOU-DEMOURGUES
Thèse Université Bordeaux I (1992).
- 10 L. GAUTIER
Thèse Université Bordeaux I (1995).

PARTIE A

LES PHASES $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$

Chapitre A-I : Etude cristallographique

Chapitre A-II : Etude par Spectroscopie d'Absorption des rayons X

Chapitre A-III : Etude du comportement magnétique

Chapitre A-IV : Etude du comportement électrochimique

INTRODUCTION PARTIE A

Dans l'introduction générale, nous avons mentionné le vif intérêt que suscite l'oxyde ternaire de lithium "LiNiO₂" comme matériau d'électrode positive pour batteries au lithium. Cependant, LiNiO₂ stoechiométrique n'existe pas. L'existence d'un déficit en lithium, couplé à la présence d'ions nickel excédentaires, conduit à un matériau de formulation générale Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂. Cet écart à la stoechiométrie idéale entraîne une diminution très nette des performances électrochimiques.

L'objectif de ce travail a donc été, dans un premier temps, de corréler l'écart à la stoechiométrie (z) aux conditions de préparation. Dans ce but, un nombre important de phases présentant des valeurs de z différentes ont été synthétisées. La distribution cationique de chaque matériau a été déduite d'un affinement du spectre de diffraction X par la méthode de Rietveld. La caractérisation structurale (ordre à longue distance) des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ constitue le premier chapitre de cette première partie.

Cette étude du nickelate "LiNiO₂" s'inscrit dans une étude plus générale réalisée au laboratoire sur les oxydes lamellaires ANiO₂ (A= H⁺, Li⁺, Na⁺). La structure de ces oxydes, basée sur un empilement de feuillets NiO₂ formés d'octaèdres NiO₆ à arêtes communes, diffère suivant la nature de l'élément alcalin A. En effet, dans le cas de la phase NaNiO₂, une distorsion microscopique de l'octaèdre NiO₆ conduit par effet coopératif à une distorsion macroscopique se traduisant par un passage de la symétrie de rhomboédrique à monoclinique. Une telle distorsion n'a jamais été mise en évidence dans le cas de "LiNiO₂" qui admet sans ambiguïté une symétrie rhomboédrique. En effet, à ce jour la littérature ne fait état d'aucun travail concernant une caractérisation de la structure locale de "LiNiO₂" qui permettrait peut être de comprendre cette absence de distorsion. Dans cette optique, une étude par Spectroscopie d'Absorption des rayons X, au seuil K du nickel, a été réalisée.

L'existence d'ions nickel à deux degrés d'oxydation différents confère aux phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ des propriétés physiques, et notamment magnétiques, très intéressantes. Le comportement magnétique de ces matériaux a d'ailleurs suscité de nombreuses études.

La compilation de ces différents travaux montre des divergences très importantes. En effet, pour certains auteurs "LiNiO₂" est indéniablement ferromagnétique alors que d'autres qualifient son comportement de ferrimagnétique. Ces différentes interprétations sont la conséquence de phases de stoechiométries différentes (i.e. valeurs de z différentes). De façon à mieux comprendre l'influence de la valeur de z sur le comportement magnétique de ces matériaux, l'ensemble des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂, dont la stoechiométrie avait été au préalable finement déterminée, ont été caractérisées par mesures magnétiques.

L'intérêt de ce travail étant de relier la structure des matériaux au comportement électrochimique, les phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ ont ensuite été utilisées comme matériau d'électrode positive pour batteries au lithium.

Chapitre A-I. :
ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE

INTRODUCTION

Les premières références bibliographiques concernant l'oxyde ternaire de lithium "LiNiO₂" datent des années cinquante.

En 1950, Verwey et al. (1) ont préparé des phases Li_xNi_{1-x}O ($0,0 \leq x < 0,3$) à partir d'un mélange d'oxydes de nickel et de lithium, NiO + Li₂O, recuit sous courant d'oxygène à 1200 °C. Ils ont trouvé que pour ces faibles taux de substitution du lithium au nickel ($x \leq 0,3$), les phases conservent la structure type NaCl de l'oxyde de nickel NiO.

En 1954, Dyer et al. (2), intéressés notamment par la modification des propriétés magnétiques de ces oxydes lors de la substitution du lithium au nickel, ont synthétisé ces phases pour l'ensemble des compositions ($0,0 \leq x < 0,5$), à partir du passage d'un flux d'oxygène sur du LiOH fondu contenu dans un tube métallique de nickel chauffé à une température de 800 °C. Les phases présentant un taux de lithium supérieur à 0,3 ($x > 0,3$), adoptent une structure à couches de type α -NaFeO₂ qui dérive de la structure NaCl par une occupation préférentielle alternée des sites octaédriques des plans (111).

En 1958, Goodenough et al. (3), ont préparé ces phases à partir d'un mélange de Li₂CO₃ et de NiO recuit à 800 °C sous courant d'oxygène pour les compositions inférieures à 0,3 tandis que des conditions de synthèse beaucoup plus draconiennes furent utilisées pour les phases plus riches en lithium.

Ces premières expériences mettaient déjà en évidence la difficulté de préparer des phases de composition proche de la stoechiométrie idéale. En fait, encore de nos jours, quelle que soit la méthode de synthèse envisagée, le nickelate présente toujours un écart à la stoechiométrie et admet comme formule générale la formule Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂. La présence de ces z ions nickel excédentaires sur le site du lithium diminue fortement les performances électrochimiques, lors de l'utilisation de ces oxydes comme matériaux d'électrode positive dans les batteries au lithium (Chap. A-IV.). La première partie de

notre travail a donc consisté à synthétiser une phase "LiNiO₂" la plus lamellaire possible. Ce matériau proche de la stoechiométrie idéale sera noté par la suite "LiNiO₂" quasi-2D. Dans le but d'optimiser les conditions expérimentales de synthèse, nous nous sommes principalement intéressés à deux paramètres : la température et le choix du réactif lithié initial. En effet, une synthèse à plus basse température devrait favoriser la stabilisation de l'ion nickel à l'état trivalent. Dans cette étude, les trois réactifs lithiés Li₂O, Li₂O₂ et Li₂CO₃ ont été utilisés.

La préparation d'une série de phases à partir d'un même réactif (Li₂O) à des températures de synthèse différentes nous a permis de corréler l'évolution de la composition en fonction de la température. De plus, de façon à mieux comprendre l'influence de l'écart à la stoechiométrie (z) sur les différentes propriétés chimiques et électrochimiques, des phases présentant des valeurs de z relativement élevées ($0,00 < z \leq 0,20$) ont également été préparées.

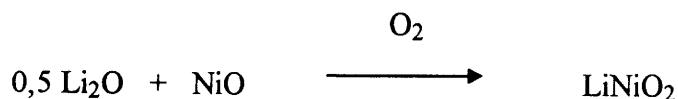
Parallèlement à ces réactions classiques de chimie du solide, de nombreux travaux ont montré que des phases lamellaires telles que LiFeO₂ (4,5) et LiMnO₂ (6) pouvaient être obtenues à partir de la phase homologue au sodium par des réactions de chimie douce. Ces réactions d'échange chimique réalisées à relativement basse température permettent de conserver la structure du matériau initial. Dans la même optique, des réactions d'échange à partir de NaNiO₂ ont été effectuées.

Dans ce premier chapitre, à partir de l'analyse par la méthode de Rietveld des spectres de diffraction X, nous examinerons les propriétés structurales de l'ensemble des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂.

A.I.1. PREPARATION

A.I.1.1. Synthèses des phases "LiNiO₂" quasi-2D

L'oxyde LiNiO₂ a été préparé par synthèse directe à partir d'un mélange d'oxyde NiO et d'un des trois agents lithiés, Li₂O, Li₂O₂ ou Li₂CO₃. Dans le cas de Li₂O, la réaction est :



Après avoir été finement broyé en boîte sèche sous argon, le mélange est mis dans une nacelle en or avant d'être soumis à deux traitements thermiques successifs. Quel que soit le réactif lithié utilisé, le premier traitement thermique est de 10 h à 600 °C. Le second traitement thermique est de 15 h à 700 °C pour les matériaux préparés à partir de l'oxyde et du peroxyde alors qu'une température de 800 °C pendant 48 h a été nécessaire à l'obtention d'une phase pure dans le cas des phases préparées à partir du carbonate moins réactif. Après réaction, les produits ont été refroidis graduellement, jusqu'à température ambiante, à raison de 1°C/mn.

Dans la suite de ce manuscrit, les trois produits obtenus seront notés LiNiO₂ (ex-Li₂O), LiNiO₂ (ex-Li₂O₂) et LiNiO₂ (ex-Li₂CO₃).

A.I.1.2. Synthèses des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ (z = 0,05 ; 0,10 ; 0,20)

Ces phases déficitaires en lithium ont été préparées à partir d'un mélange d'oxydes NiO et Li₂O soumis, sous courant d'oxygène, aux deux traitements thermiques successifs suivants :

- 10 h à 600 °C

- 15 h à 700 °C

Après réaction, les produits ont été refroidis graduellement jusqu'à température ambiante à raison de 1 °C/mn.

A.I.1.3. Synthèses des phases "LiNiO₂" préparées à différentes températures

Ces phases ont été préparées à partir d'un mélange d'oxydes NiO et Li₂O, dans des proportions stoechiométriques, soumis, sous courant d'oxygène, aux traitements thermiques suivants :

- 600 °C pendant 6 jours
- 700 °C pendant 15 h
- 800 °C pendant 15 h
- 850 °C pendant 15 h
- 950 °C pendant 15 h.

Après réaction les produits ont été refroidis graduellement jusqu'à température ambiante à raison de 1 °C/mn. Entre chaque traitement thermique successif, une certaine quantité de produit a été conservée.

A.I.1.4. Synthèse par échange chimique

Contrairement au nickelate de lithium, la phase homologue au sodium admet une structure strictement bidimensionnelle. L. Dyer et al. (2) ont montré que le nickelate de sodium cristallise dans une structure qui dérive de la structure α -NaFeO₂ par distorsion monoclinique de la maille hexagonale (groupe d'espace C2/m).

La phase NaNiO₂ a été préparée par synthèse directe à partir d'un mélange d'oxydes NiO et Na₂O selon la réaction :



De façon à compenser les pertes de Na_2O par évaporation lors de la synthèse, 5% d'oxyde de sodium ont été mis en excès. Le mélange a été soumis à deux traitements thermiques successifs de 10 h à 600 °C et 48 h à 800 °C.

L'oxyde LiNiO_2 a été préparé à partir d'un mélange de NaNiO_2 et de LiNO_3 (avec un excès de 5 %) broyé en boîte sèche puis pastillé. Les pastilles ont ensuite été introduites dans un tube de silice scellé sous vide, puis chauffé à 250 °C pendant 15 jours. Le produit récupéré en boîte sèche a été rincé plusieurs fois avec du méthanol de façon à éliminer toute trace de nitrates LiNO_3 et NaNO_3 .

Le matériau final pur est identifié dans la suite de ce manuscrit à LiNiO_2 (ex- NaNiO_2).

Un schéma récapitulatif de l'ensemble des phases préparées et de leur mode de préparation est donné sur la figure A.I.1.

A.I.2. BREF RAPPEL SUR LES DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$

La structure des phases de la solution solide $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($0,0 \leq x < 0,5$) peut être décrite comme dérivant d'un empilement anionique de type cfc.

Pour les faibles taux de substitution, $x \leq 0,3$, les différents cations occupent de façon aléatoire les sites octaédriques de l'empilement anionique cfc. Les phases, isotypes de l'oxyde de nickel NiO , cristallisent dans le système cubique (structure type NaCl ; groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).

Pour des taux plus élevés, la substitution du lithium au nickel s'accompagne du remplacement progressif d'ions nickel divalents par des ions nickel trivalents de rayon

ionique plus faible. La différence de taille de plus en plus importante entre les différents cations tend à favoriser une structure lamellaire ordonnée. Les phases cristallisent dans le système rhomboédrique (structure type α -NaFeO₂ ; groupe d'espace $R\bar{3}m$). La structure de stoechiométrie idéale est schématisée sur la figure A.I.2.

A.I.3. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

L'acquisition des données a été réalisée sur un diffractomètre Philips PW1050 en géométrie Bragg-Brentano de 15 ° à 120 ° en 2θ , par pas de 0,02°, avec un temps de comptage de 40 s par pas. La radiation $K\alpha$ du cuivre a été utilisée avec un monochromateur graphite arrière ($I_{K\alpha 2} / I_{K\alpha 1} = 0,5$). Un tamisage de l'échantillon ($\varnothing < 20 \mu\text{m}$) a permis de minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle très souvent rencontrés dans ces matériaux présentant une structure à caractère bidimensionnel. Cette méthode de préparation de l'échantillon et d'enregistrement nous a permis d'obtenir des données de bonne qualité nécessaire à un bon affinement des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld

Les spectres de diffraction X des trois échantillons "LiNiO₂" quasi-2D sont très semblables. Sur la figure A.I.3 est représenté le spectre de diffraction X de la phase LiNiO₂ (ex-Li₂O) annoté des indices de Miller des raies les plus importantes.

Les spectres de diffraction X des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ préparées avec des valeurs de z déterminées ($z = 0,05$; $z = 0,10$; $z = 0,20$) sont rassemblés sur la figure A.I.4. Une augmentation de l'écart à la stoechiométrie (z) coïncide avec une diminution du rapport d'intensité des raies $I_{(003)}/I_{(104)}$ tandis qu'on observe à l'intérieur de chaque couple de raies [(006)/(012)] et [(018)/(110)] une moins bonne résolution. Dans le cas de la phase Li_{0,80}Ni_{1,20}O₂, les raies de ces deux doublets ne peuvent d'ailleurs plus être différenciées.

Quasi-2D LiNiO₂

Li₂O + NiO
600 °C - 10 h
700 °C - 15 h

Li₂O₂ + NiO
600 °C - 10 h
700 °C - 15 h

Li₂CO₃ + NiO
600 °C - 10 h
800 °C - 48 h

NaNiO₂ + LiNO₃
250°C - 15 days

Lithium deficient phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ (z = 0.05 ; z = 0.10 ; z = 0.20)

Li₂O + NiO
600 °C - 10 h
700 °C - 15 h

Thermally treated materials (Li₂O + NiO)

600 °C
6 days

700 °C
15 h

800 °C
15 h

850 °C
15 h

950 °C
15 h

Fig. A.I.1 : Représentation schématique des différentes méthodes de préparation utilisées pour la synthèse des phases LiNiO₂ et Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂.

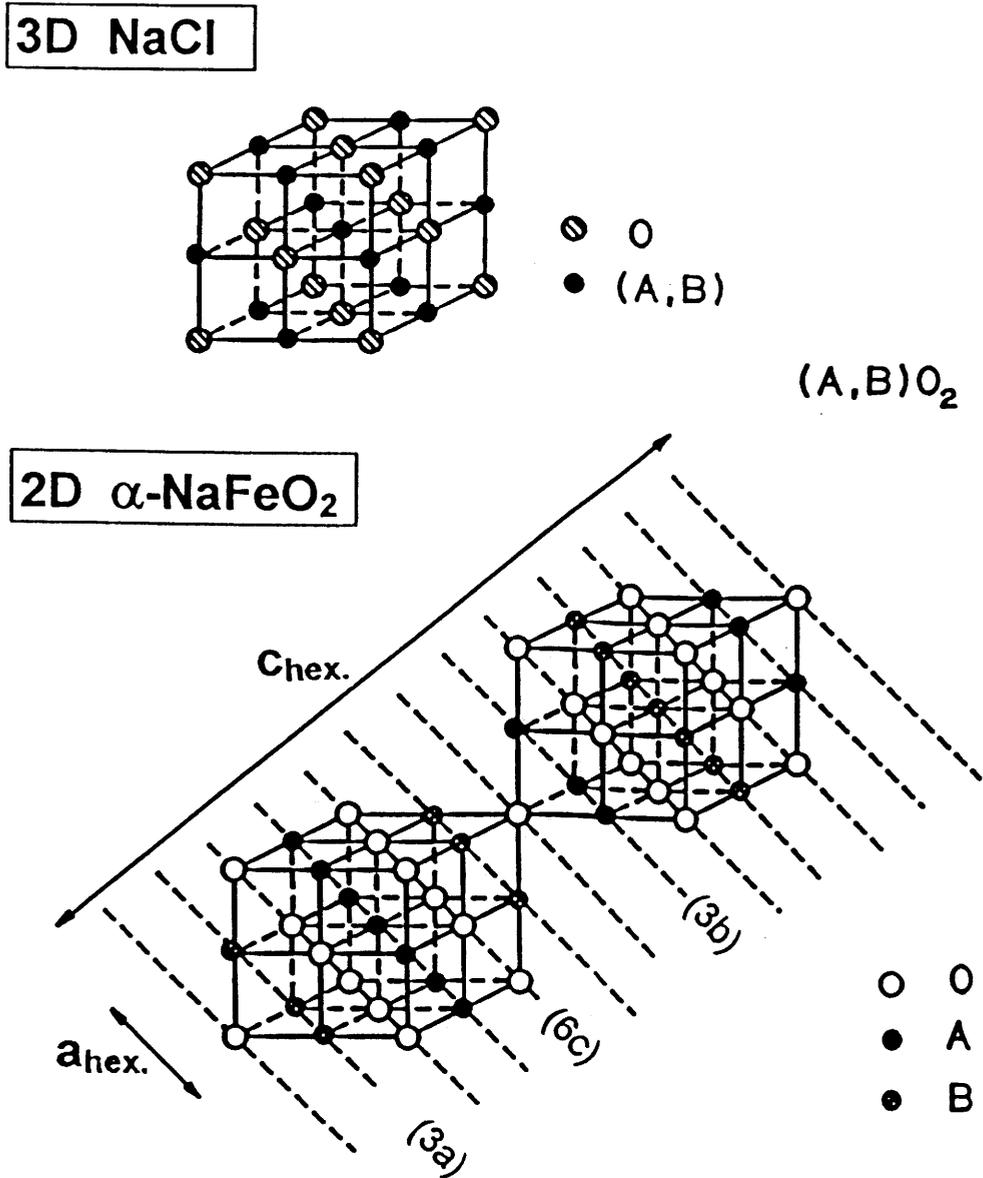


Fig. A.1.2 : Formation de la structure lamellaire de type $NaFeO_2$ idéale (2D) à partir de la structure de type NaCl (3D). Les positions atomiques indiquées correspondent à la notation des sites occupés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (7).

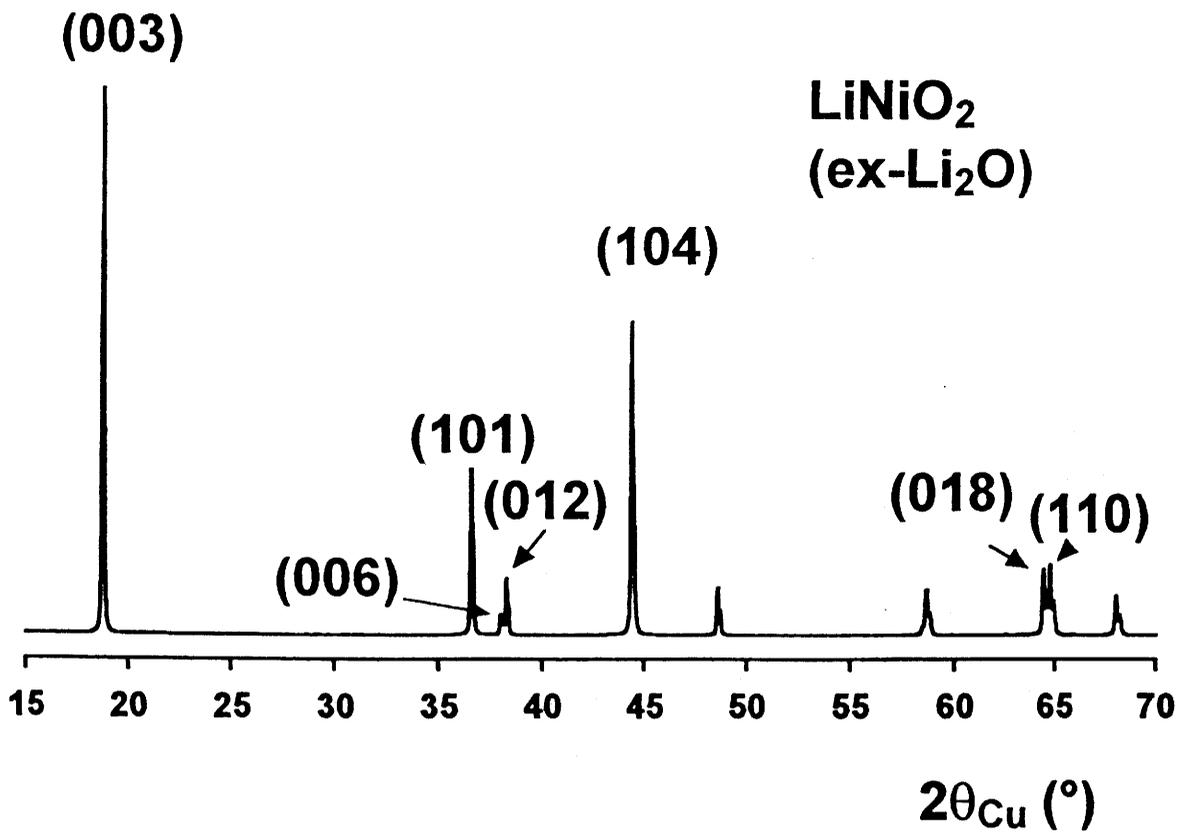


Fig. A.I.3 : Spectre de diffraction X de la phase LiNiO_2 (ex- Li_2O) annoté des indices de Miller des raies les plus importantes. Sur ce spectre X de matériau très bien cristallisé, le rapport $I_{(003)}/I_{(104)}$ est nettement supérieur à 1 et les doublets [(006)/(012)] et [(018)/(110)] sont bien résolus.

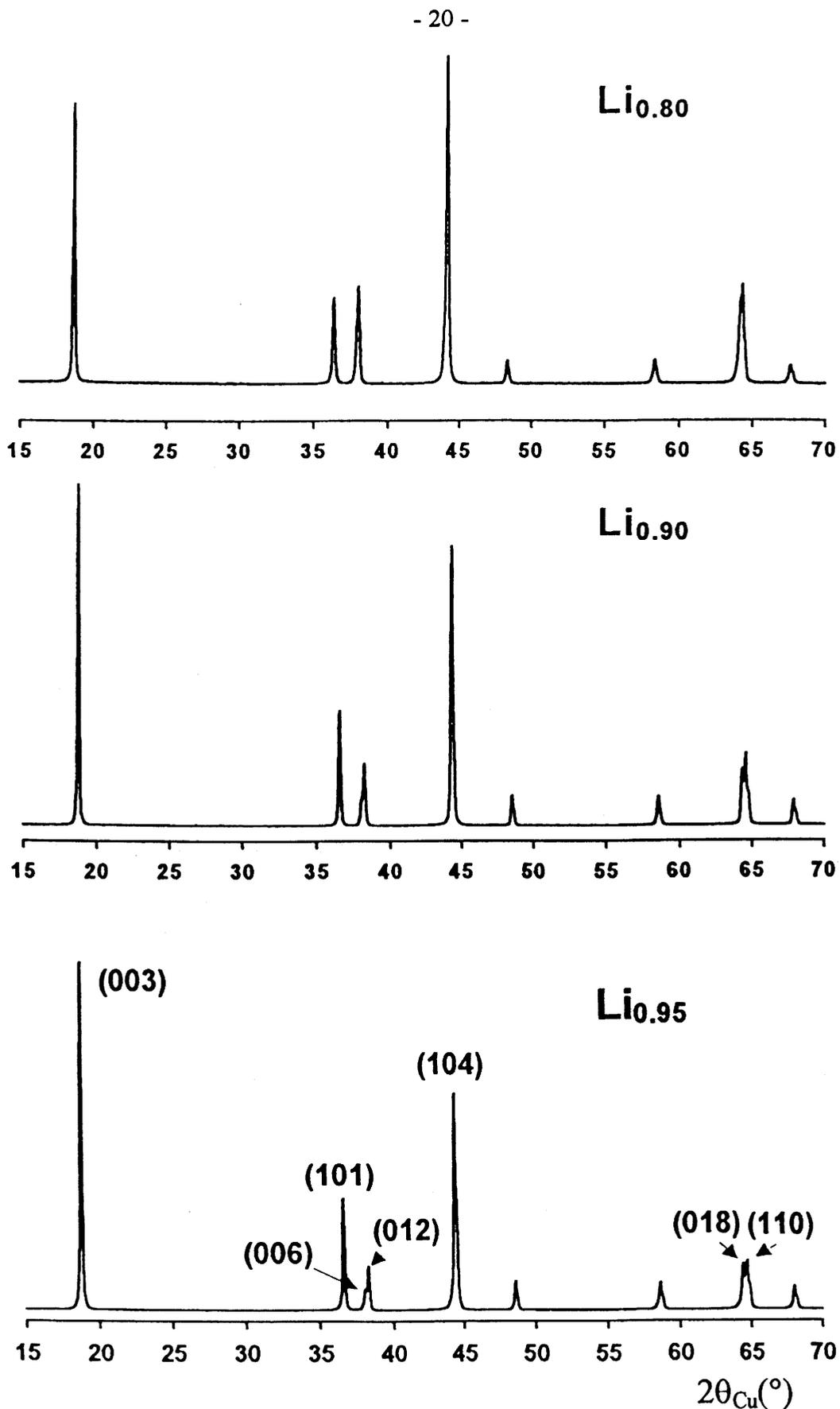


Fig. A.I.4 : Spectres de diffraction X des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,05$; $z = 0,10$; $z = 0,20$). Une augmentation de la valeur de z est associée à une diminution du rapport $I_{(003)}/I_{(104)}$ et à une perte de résolution des doublets $[(006)/(012)]$ et $[(018)/(110)]$.

Les spectres de diffraction X des phases préparées à différentes températures sont regroupés sur la figure A.I.5. Des phases pures sont obtenues pour les températures de 600 °C, 700 °C et 950 °C. Le spectre X de la phase préparée à 600 °C présente des raies de diffraction X relativement larges. Ce phénomène résulte d'une petite taille des cristallites pour ce matériau préparé à "basse" température. La présence de raies d'impuretés attribuables à la phase Li_2O sur les spectres de diffraction X des phases recuites à 800 °C et 850 °C indique une décomposition partielle du matériau. Il est d'ailleurs intéressant de noter qu'à ces températures relativement élevées ($T > 700$ °C), le rapport $I_{(003)}/I_{(104)}$ diminue progressivement avec la température. Le spectre de diffraction X de la phase recuite à 950 °C est très différent des précédents. En effet, la raie (104) est devenue la plus intense, tandis que la raie (003) diminue fortement. De plus, les doublets [(006)/(012)] et [(018)/(110)] ne sont plus résolus. Le spectre de diffraction X de cette phase peut être comparé à celui publié par Morales et al. (8) correspondant à la phase de composition $\text{Li}_{0,68}\text{Ni}_{1,32}\text{O}_2$, pour laquelle une fraction importante des sites du lithium est occupée par les ions nickel.

Le spectre de diffraction X de la phase LiNiO_2 (ex- NaNiO_2) est caractéristique d'un matériau relativement mal cristallisé avec des raies larges correspondant à des cristallites de petite taille (Fig. A.I.6). Le fait marquant sur ce spectre est la finesse de la raie (003) qui semble indiquer une structure très anisotrope avec un caractère bidimensionnel marqué.

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étroite relation existant entre l'intensité des raies de diffraction X et la composition du matériau $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Morales et al. (8) ont montré qu'une diminution du rapport d'intensité des raies (003) et (104) ($I_{(003)}/I_{(104)}$) est associée à une augmentation du caractère cubique de la structure, c'est à dire à une augmentation du nombre d'ions nickel présents dans les sites du lithium. J. Dahn et al. (9) ont rapproché la perte de résolution des doublets [(006)/(012)] et [(018)/(110)] à une évolution de la structure d'un caractère bidimensionnel vers un caractère tridimensionnel.

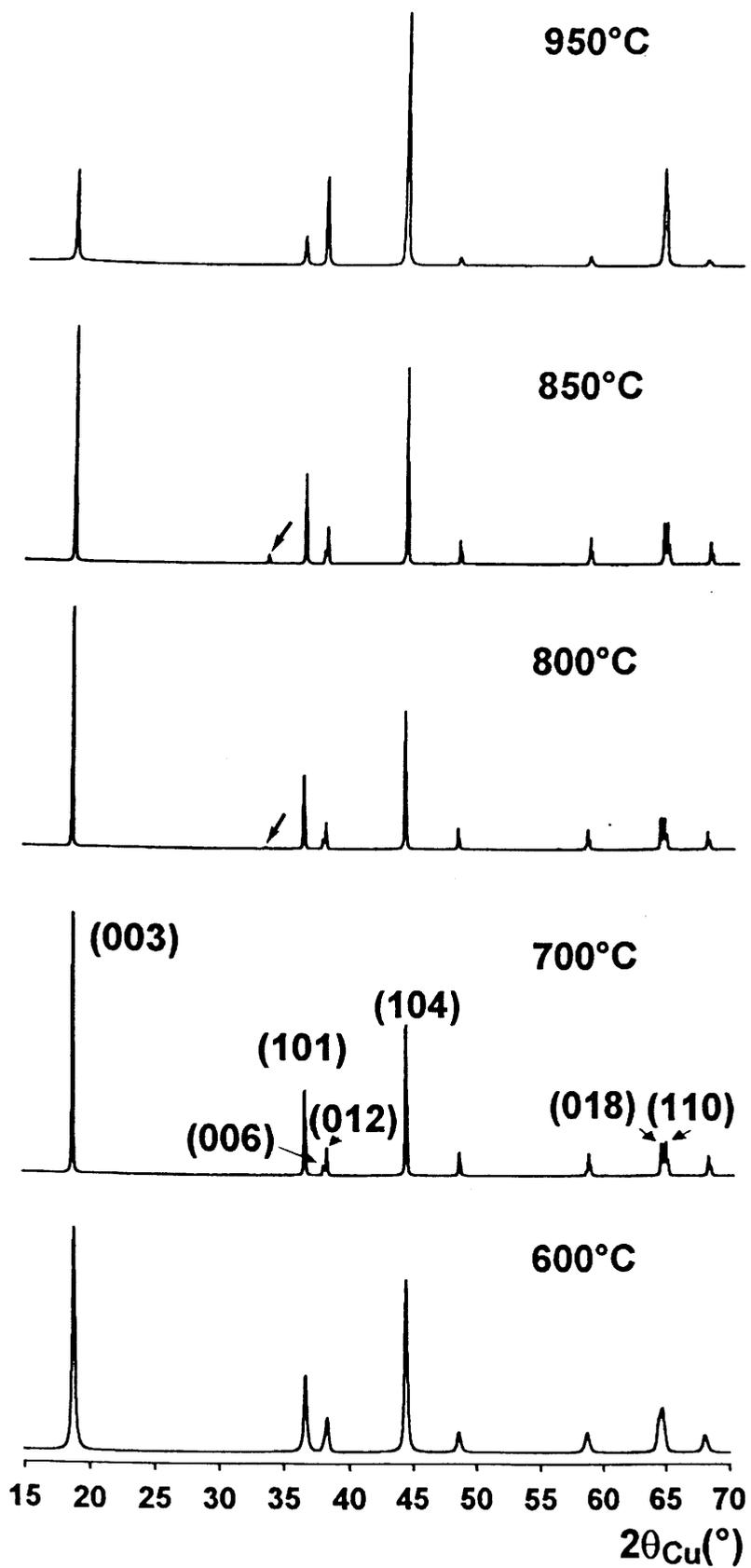


Fig. A.I.5 : Spectres de diffraction X des phases LiNiO_2 (ex- Li_2O) préparées à différentes températures. Sur les spectres des phases préparées à 800 °C et 850 °C, on note la présence de raies d'impureté de la phase Li_2O (→).

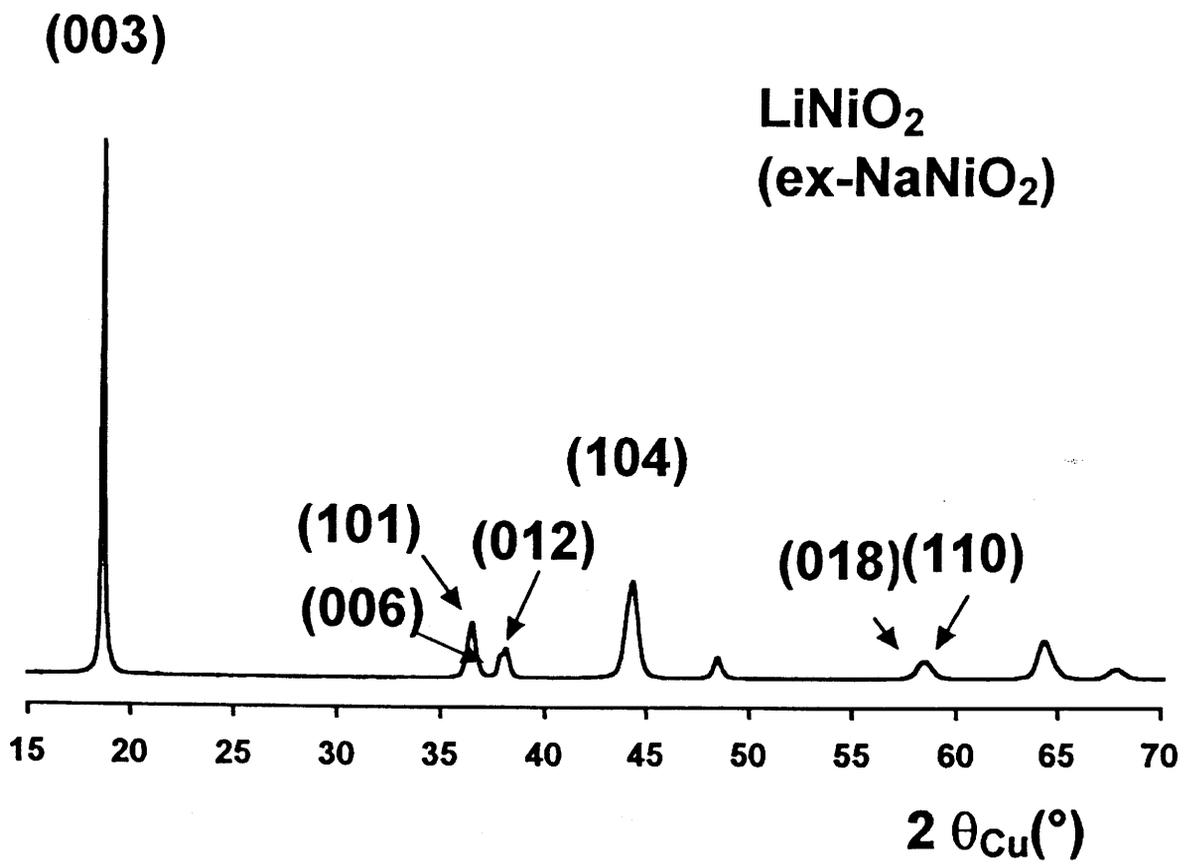


Fig. A.I.6 : Spectre de diffraction X de la phase LiNiO_2 (ex- NaNiO_2).

Ces différentes informations couplées à nos propres observations déduites de l'étude des spectres de diffraction X (Fig. A.I.(3-6)) donnent déjà des renseignements intéressants quant à la composition de ces différentes phases. De façon à compléter cette première approche, nous avons entrepris l'étude structurale de ces matériaux par la méthode de Rietveld.

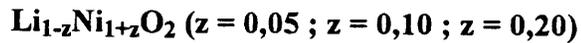
A.I.4. AFFINEMENT STRUCTURAL PAR LA METHODE DE RIETVELD

L'affinement par la méthode de Rietveld de la structure des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ a été effectué à l'aide du programme FULLPROF (10), en collaboration avec P. Gravereau. Un bref rappel concernant cette méthode d'affinement fait l'objet de l'annexe I.

Lors de l'affinement, la même démarche de calcul identique a été utilisée pour l'ensemble des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ dont nous venons de décrire les modes de préparation (Fig. A.I.1). Cependant de façon à simplifier la compréhension du lecteur, nous présentons dans un premier temps une comparaison des résultats obtenus dans le cas des phases "LiNiO₂" quasi-2D et des phases déficitaires en lithium $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,05$; $z = 0,10$; $z = 0,20$). Les informations obtenues ont ensuite facilité l'analyse Rietveld des spectres de diffraction X des phases soumises à différents traitements thermiques. Lors du calcul, les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes et des taux d'occupation, étant très fortement corrélées, ont été affinées séparément.

A.I.4.1. Résultats

A.I.4.1.a. Comparaison des phases "LiNiO₂" quasi-2D et des phases



Dans un premier temps, nous avons considéré que les trois échantillons "LiNiO₂" cristallisaient dans la structure type α -NaFeO₂ idéale (Fig. A.I.2). Dans cette structure, le lithium et le nickel occupent respectivement les positions particulières 3b (001/2) et 3a (000) du groupe d'espace $R\bar{3}m$ alors que l'oxygène occupe la position 6c (00z) dont l'une des coordonnées (z) est affinant. De façon à éviter toute confusion par la suite entre l'écart à la stoechiométrie (z) et la cote de l'oxygène (z) cette dernière est à présent notée (z_{ox}).

Cette première hypothèse envisage "LiNiO₂" comme étant stoechiométrique. Au cours de l'affinement, les taux d'occupation ont donc été fixés et les facteurs d'agitation thermique libérés. Le calcul conduit à des facteurs d'agitation thermique isotropes négatifs au site du lithium ($B(\text{Li}) < 0$). Les valeurs obtenues pour les trois échantillons de "LiNiO₂" sont rassemblées sur le tableau A.I.1. Conscients que lors de l'affinement les valeurs des facteurs d'agitation thermique peuvent être faussées par une mauvaise qualité de données ou/et un manque de rigueur lors du traitement des données, par exemple dans la détermination du fichier fond, nous avons observé l'évolution de ces valeurs négatives dans l'étude des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Les valeurs des facteurs d'agitation thermique obtenues en considérant l'hypothèse α -NaFeO₂ pour ces phases déficitaires en lithium sont également données sur le tableau A.I.1. On constate une très nette décroissance de $B(\text{Li})$ lorsque z augmente.

	"LiNiO ₂ "			Li _{1-z} Ni _{1+z} O ₂		
	(ex-Li ₂ O)	(ex-Li ₂ O ₂)	(ex-Li ₂ CO ₃)	z = 0,05	z = 0,10	z = 0,20
B(Li) (Å²)	-0,2 (2)	-0,3 (2)	-0,9 (2)	-1,7 (9)	-3,2 (9)	-5,0 (9)

Tableau A.I.1 : Valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes obtenues de l'affinement Rietveld en supposant l'hypothèse α -NaFeO₂ pour les phases "LiNiO₂" et Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ (z = 0,05 ; z = 0,10 ; z = 0,20).

Les valeurs négatives obtenues dans le cas des trois échantillons "LiNiO₂" suggèrent l'existence d'un déficit électronique sur le site du lithium dans l'hypothèse considérée par rapport au matériau réel. De façon à confirmer ce modèle, un calcul de densité électronique a été effectué à l'aide du programme SHELX (11). La densité électronique correspond à la transformée de Fourier des facteurs de structure. Les modules des facteurs de structure observés sont déduits des intensités observées. Dans le cas de superposition de raies, la répartition de l'intensité résultante observée est faite en fonction des valeurs calculées avec l'hypothèse structurale α -NaFeO₂ et des facteurs d'agitation thermique isotropes fixés aux valeurs obtenues dans le cas de la phase LiNi_{0,70}Co_{0,30}O₂ (B(Li) = 1,2 Å², B(Ni) = 0,5 Å², B(O) = 0,8 Å²). En effet, dans une étude Rietveld précédente concernant les phases LiNi_{1-y}Co_yO₂, I. Saadoune a montré que pour des taux de cobalt supérieurs à 30 %, ces phases admettent une structure strictement bidimensionnelle (12). La différence entre la densité électronique expérimentale et la densité électronique calculée montre l'existence d'un résidu électronique sur le site du lithium qui augmente avec z de 1,7 e⁻/Å³ pour LiNiO₂ (ex-Li₂O) à 12,3 e⁻/Å³ pour la phase Li_{0,80}Ni_{1,20}O₂.

Ces différents résultats suggèrent que dans le matériau réel, une fraction d'ions nickel se trouve positionnée sur le site du lithium. Deux hypothèses structurales sont alors envisageables : elles sont schématisées sur la figure A.I.7(a,b). Ces deux modèles décrivent "LiNiO₂" comme n'adoptant pas la stoechiométrie idéale avec un rapport Li/Ni inférieur à 1, ce qui conduit à une occupation partielle des sites du lithium par des ions nickel. Cette hypothèse d'écart à la stoechiométrie idéale a d'ailleurs été confirmée par une analyse quantitative des différents échantillons "LiNiO₂" effectuée au Laboratoire Central d'Analyse de Vernaison. La différence entre les deux modèles représentés sur la figure A.I.7 provient de la composition des feuillets NiO₂. Ces derniers sont supposés être constitués uniquement d'ions nickel dans le cas du schéma (a) alors que la présence de lithium sur le site du nickel est envisagée dans le cas du schéma (b). Lors du calcul Rietveld, le faible pouvoir de diffusion de l'ion lithium comparé à celui de l'ion nickel ne permet pas de trancher entre ces deux hypothèses. En effet les valeurs des différents facteurs de désaccord R_{wp} et R_I (ces deux facteurs sont définis dans l'annexe I) ainsi que de l'écart à la stoechiométrie (z) obtenues à partir des deux hypothèses sont quasiment identiques. Toutefois, pour des matériaux proches de la stoechiométrie idéale, il est raisonnable de supposer que la stabilisation du caractère bidimensionnel de la structure tend à favoriser des feuillets NiO₂ ordonnés (Fig. A.I.7.a).

De façon à supprimer toute ambiguïté sur le choix du modèle, des expériences de diffraction de neutron sont actuellement en cours. En effet, les longueurs de Fermi très différentes des ions lithium et nickel permettent un positionnement précis dans la structure de ces ions lors de l'affinement ($b(\text{Li}) = -0,1910^{-12}$ cm ; $b(\text{Ni}) = 1,0310^{-12}$ cm (13)).

Considérer ces matériaux, comme présentant un écart à la stoechiométrie idéale lié à un déficit en lithium, conduit à envisager l'existence d'ions nickel divalents. Les techniques dont nous disposons actuellement ne permettent pas de définir le degré d'oxydation des ions nickel situés dans l'espace interfeuille. Cependant nous pouvons à partir de considérations stériques conclure que les ions nickel dans l'espace interfeuille

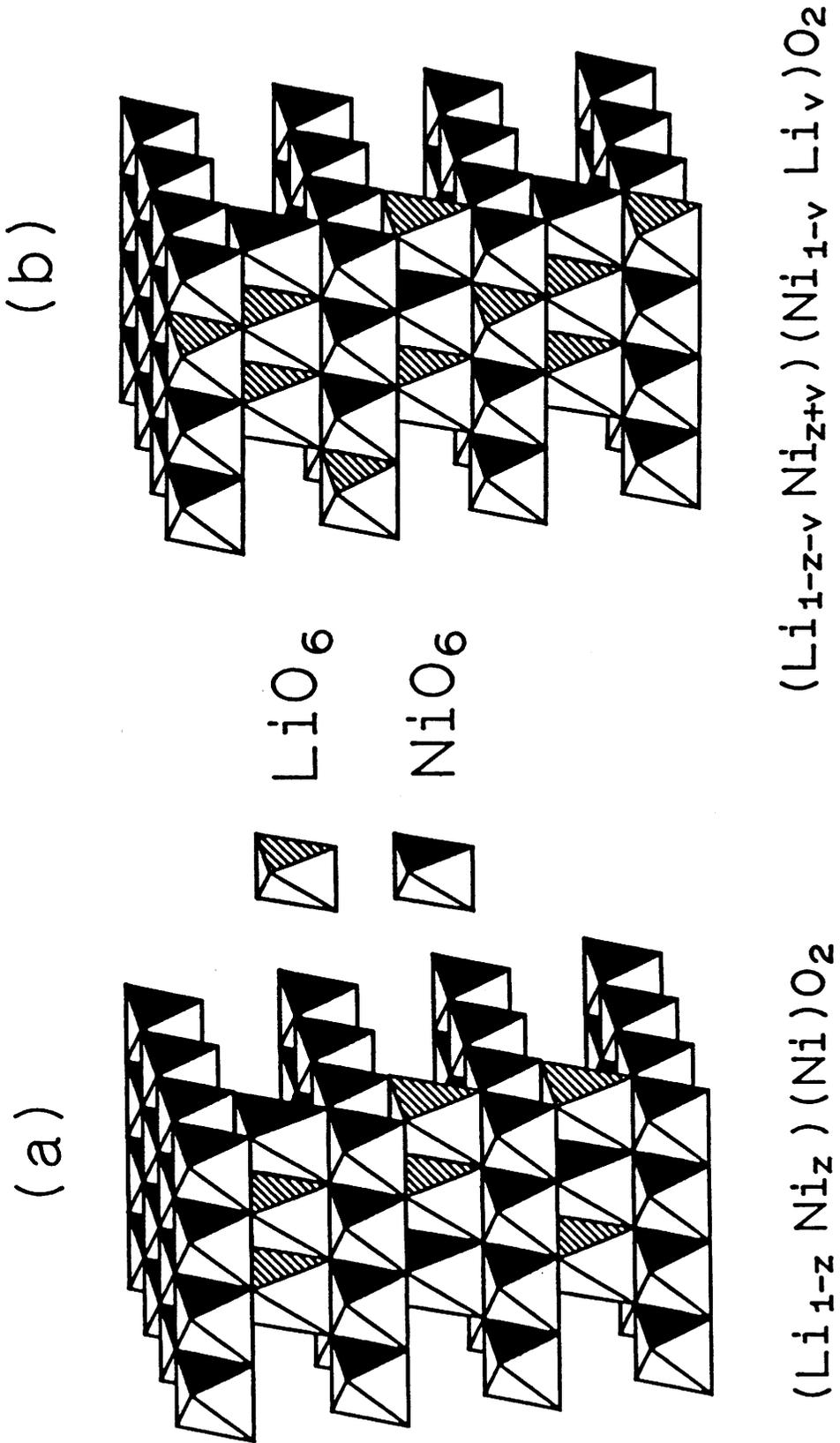


Fig. A.I.7: Représentation schématique de la structure d'une phase $Li_{1-z}Ni_zNi_{1+z}O_2$ selon deux

hypothèses de distribution cationique :

- a) Feuillelet NiO_2 pur et occupation du site du lithium par $(1-z)$ Li et z Ni
- b) Echange lithium/nickel sur le site du lithium et du nickel.

sont les ions nickel divalents ($r_{\text{Li}^+} = 0,74 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ni}^{\text{II}}} = 0,68 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ni}^{\text{III}}} = 0,56 \text{ \AA}$ (14)). La formule suivante a donc été envisagée : $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{\text{II}})_{3b}(\text{Ni}_z^{\text{II}}\text{Ni}_{1-z}^{\text{III}})_{3a}\text{O}_2$.

Lors de l'affinement, le facteur d'agitation thermique isotrope du lithium a été le seul paramètre fixé ($B(\text{Li}) = 1,2 \text{ \AA}^2$), les facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes d'oxygène et de nickel ainsi que les taux d'occupation corrélés des atomes de nickel et lithium sur le site du lithium ont été libérés. La valeur de $1,2 \text{ \AA}^2$ pour le facteur d'agitation thermique isotrope du lithium a été choisie par rapport aux critères suivants :

- (i) si les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique isotropes sont libérés en même temps, une valeur très voisine de $1,2 \text{ \AA}^2$ est obtenue.
- (ii) l'ordre de grandeur est en bon accord avec ceux obtenus pour les autres facteurs d'agitation thermique ($B(\text{O}) = 0,8 \text{ \AA}^2$, $B(\text{Ni}) = 0,5 \text{ \AA}^2$).
- (iii) cette valeur correspond à celle obtenue dans le cas de la phase $\text{LiNi}_{0,70}\text{Co}_{0,30}\text{O}_2$ qui présente une structure strictement bidimensionnelle (12).

Les résultats de l'affinement des différents paramètres structuraux concernant les trois échantillons "LiNiO₂" et les phases déficitaires en lithium $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ sont rassemblés sur le tableau A.I.2.

	a_{hex} (Å)	c_{hex} (Å)	c/a	Z_{ox}	z	d_{Ni-O} (Å)	R_{wp} %	R_1 %
$LiNiO_2$ (ex- Li_2CO_3)	2,8817 (1)	14,2049 (9)	4,929	0,2586 (3)	0,03 (1)	1,974 (1)	9,0	3,3
$LiNiO_2$ (ex- Li_2O_2)	2,8780 (1)	14,2002 (10)	4,934	0,2589 (3)	0,02 (1)	1,969 (1)	12,6	4,0
$LiNiO_2$ (ex- Li_2O)	2,8792 (1)	14,2009 (10)	4,932	0,2589 (3)	0,02 (1)	1,967 (1)	16,0	4,0
$Li_{0,95}Ni_{1,05}O_2$	2,8807 (1)	14,2092 (12)	4,931	0,2588 (2)	0,06 (1)	1,971 (1)	9,6	3,8
$Li_{0,90}Ni_{1,10}O_2$	2,8879 (1)	14,2330 (10)	4,928	0,2579 (3)	0,12 (1)	1,983 (1)	8,4	3,3
$Li_{0,80}Ni_{1,20}O_2$	2,8965 (1)	14,2460 (10)	4,919	0,2577 (3)	0,24 (1)	1,989 (1)	8,2	2,9

Tableau A.I.2 : Paramètres structuraux des trois échantillons "LiNiO₂" et des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ déduits de l'affinement Rietveld des spectres de diffraction X selon l'hypothèse structurale (Li_{1-z}Ni_z)_{3b} (Ni_z^{II}Ni_{1-z}^{III})_{3a}O₂.

A.I.4.1.b. Etude des phases "LiNiO₂" préparées à différentes températures

L'affinement Rietveld des phases traitées thermiquement en supposant l'hypothèse α -NaFeO₂ conduit de nouveau à des facteurs d'agitation thermique isotropes négatifs au site du lithium (Tab. A.I.3).

T_{synthèse}	600 °C	700 °C	800 °C	850 °C
B(Li) (Å²)	- 1,3 (6)	- 0,2 (2)	- 0,8 (5)	- 1,6 (6)

Tableau A.I.3 : Valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes obtenus lors de l'affinement Rietveld en supposant l'hypothèse α -NaFeO₂ pour les phases "LiNiO₂" préparées à différentes températures.

Dans le cas du matériau traité à 950 °C, le calcul avec le modèle α -NaFeO₂ diverge, indiquant que l'hypothèse considérée ne correspond pas au bon modèle en première approximation. Ces différentes valeurs du B(Li) (Tab. A.I.3) comparées à celle obtenues précédemment (Tab. A.I.1) suggèrent la présence d'ions nickel situés sur le site du lithium. Les différents spectres X ont donc été affinés en considérant la seconde hypothèse de formule (Li_{1-z}Ni_z^{II})_{3b} (Ni_z^{II}Ni_{1-z}^{III})_{3a}O₂. Les résultats de l'affinement sont rassemblés sur le tableau A.I.4.

Dans ce tableau, les valeurs relativement élevées des facteurs de désaccord R_{wp} et R_I , obtenues dans le cas des phases recuites à 800 °C et 850 °C, peuvent être attribuées à une meilleure cristallinité du matériau qui entraîne des problèmes de réglages du diffractomètre lors de l'enregistrement des données (décalage d'origine variable avec 2 θ par exemple). De plus, la présence d'une seconde phase minoritaire nuit à la qualité de l'affinement.

T _{synthèse}	a _{hex.} (Å)	c _{hex.} (Å)	c/a	Z _{ox.}	z	d _{Ni-O} (Å)	R _{wp} %	R _I %
600°C	2,8777 (1)	14,1974 (10)	4,933	0,2581 (3)	0,04 (1)	1,973 (1)	7,8	4,5
700°C	2,8780 (1)	14,2002 (10)	4,932	0,2589 (3)	0,02 (1)	1,967 (1)	16,6	4,8
800°C	2,8830 (1)	14,2090 (10)	4,928	0,2594 (3)	0,03 (1)	1,968 (1)	20,4	5,0
850°C	2,8870 (1)	14,2160 (10)	4,924	0,2581 (1)	0,08 (1)	1,973 (1)	24,5	10,5
950°C	2,9066 (1)	14,2604 (10)	4,906	0,2554 (1)	0,41 (1)	2,014 (1)	7,7	4,3

Tableau A.I.4 : Paramètres structuraux des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ déduits par affinement Rietveld des spectres de diffraction X selon l'hypothèse structurale (Li_{1-z}Ni_z^{II})_{3b} (Ni_z^{II}Ni_{1-z}^{III})_{3a}O₂.

A.I.4.1.c. Etude de la phase LiNiO_2 (ex- NaNiO_2)

Le spectre de diffraction X de la phase LiNiO_2 (ex- NaNiO_2) présente des largeurs de raies très différentes suivant les indices de Miller (Fig. A.I.6). L'affinement de ce diffractogramme X par la technique de Rietveld décrite précédemment, établit un jeu de paramètres pour la totalité du spectre qui ne conduit pas à un résultat très satisfaisant. Par exemple, la valeur élevée du paramètre η ($\eta = 1,77 + 0,00354*(2\theta)$) de la fonction Pseudo-Voigt (fonction définie dans l'annexe I), démontrant une forme de raie extra-lorentzienne, ne peut pas s'appliquer à la forme de la première raie de diffraction (003). Cette valeur de η peut être de plus comparée à celle obtenue dans le cas des matériaux précédents bien cristallisés où elle se situe entre 0,3 et 0,4 correspondant à une forme de raie plutôt gaussienne. Ces observations d'anisotropie de largeur à mi-hauteur et de forme de raies, qui peuvent être attribuées à des problèmes de contraintes et de formes et tailles des cristallites, n'ont pas pu être correctement pris en compte avec le programme FULLPROF. Sur la base de ces différentes remarques, les résultats présentés en ce qui concerne l'affinement Rietveld doivent être considérés avec une certaine prudence (notamment la valeur de $B(\text{Li})$ pour l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$, et les valeurs de z_{ox} et de z pour l'hypothèse $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{\text{II}})_{3b}(\text{Ni}_z^{\text{II}}\text{Ni}_{1-z}^{\text{III}})_{3a}\text{O}_2$).

L'affinement Rietveld en supposant l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$ conduit de nouveau à une valeur négative pour le facteur d'agitation thermique isotrope du lithium ($B(\text{Li}) = -1,9 \text{ \AA}^2$). Les paramètres structuraux, déduits de l'affinement en considérant la seconde hypothèse $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{\text{II}})_{3b}(\text{Ni}_z^{\text{II}}\text{Ni}_{1-z}^{\text{III}})_{3a}\text{O}_2$, sont rassemblés sur le tableau A.I.5.

$a_{\text{hex.}} (\text{Å})$	$c_{\text{hex.}} (\text{Å})$	c/a	Z_{OL}	z	$d_{\text{Ni-O}} (\text{Å})$	$R_{\text{wp}} \%$	$R_{\text{I}} \%$
2,8827 (1)	14,2268 (9)	4,935	0,2591 (3)	0,03 (1)	1,971 (1)	16,6	3,1

Tableau A.I.5 : Paramètres structuraux de la phase "LiNiO₂" (ex-NaNiO₂) déduits par affinement Rietveld du spectre de diffraction X selon l'hypothèse structurale $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{\text{II}})_{3\text{b}}(\text{Ni}_z^{\text{II}}\text{Ni}_{1-z}^{\text{III}})_{3\text{a}}\text{O}_2$.

A.I.4.2. Discussion

L'affinement des spectres de diffraction X par la méthode de Rietveld a permis de définir de façon précise la composition des différentes phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. L'optimisation des conditions de synthèse a conduit à l'obtention d'un nickellate très proche de la stoechiométrie idéale. En effet, le matériau LiNiO₂ (ex-Li₂O) admet la formule $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$ correspondant à un taux d'ions nickel excédentaires de l'ordre de 2 %.

A.I.4.2.a. Influence des conditions de synthèse sur la valeur de z

Il est intéressant de souligner que dans les années 1950-1980, les valeurs de l'écart à la stoechiométrie (z), obtenues dans la littérature, se situaient dans un domaine compris entre 0,05 et 0,20 (1-3). Par contre, depuis quelques années de nombreux travaux font état de synthèses de matériaux très proches de la stoechiométrie idéale (15-18). Ce phénomène met bien en évidence l'intérêt sans cesse grandissant porté au nickellate.

Broussely et al. (15) ont préparé un matériau de composition $\text{Li}_{0,97}\text{Ni}_{1,03}\text{O}_2$ à partir d'un mélange de LiOH et de NiO recuit à 700°C. Soulignons que son utilisation

comme électrode positive dans des batteries au lithium conduit à de très bonnes performances en cyclage (16).

A partir d'un mode de synthèse très proche (LiOH + NiO recuit à 650 °C), un matériau de même composition a également été préparé par Reimers et al (17).

Enfin, des travaux très récents de Kanno et al. (18) font état d'un matériau de composition très proche de la stoechiométrie idéale de formule $\text{Li}_{0,996}\text{Ni}_{1,004}\text{O}_2$. Cette phase a été préparée à partir d'un mélange de NiO et de Li_2O_2 recuit à 700 °C sous courant d'oxygène. Toutefois, une telle précision sur la valeur de z semble difficile à apprécier même si ce résultat est confirmé par des mesures par spectroscopie d'absorption atomique et par diffraction de neutron. Ces auteurs ont également relié l'évolution de la composition aux conditions de recuit sous air ou sous oxygène avec des pressions d'oxygène variables. Des recuits sous oxygène favorisant l'état trivalent pour les ions nickel conduisent à des matériaux ayant des valeurs de z moins élevées. Quant à la relation entre la composition et la température de synthèse, ils présentent des résultats très similaires aux nôtres.

D'après l'étude par diffraction des rayons X et la comparaison des différents tableaux (A.I.2,3,5), la température de 700 °C est la température la plus favorable à l'obtention d'un matériau bien cristallisé présentant une valeur de z peu élevée. Pour des températures inférieures ($500\text{ °C} < T < 650\text{ °C}$), les matériaux sont moins bien cristallisés avec des tailles de cristallites plus faibles qui entraînent des raies de diffraction relativement larges. Cependant, le taux d'ions nickel excédentaires reste peu élevé. Pour des températures supérieures à 800 °C, le matériau commence à se décomposer. Dans le cas de la phase préparée à 950 °C, la valeur de z très élevée ($z = 0,41$) montre que la composition de ce matériau s'écarte de façon significative de la stoechiométrie "LiNiO₂" et tend à se rapprocher de la structure NiO pour laquelle une distribution Li/Ni est envisagée aussi bien sur le site du lithium que sur le site du nickel. Si l'on envisage ce second modèle (Fig. A.I.7.b), le calcul par la méthode de Rietveld conduit à la formule

$\text{Li}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}\text{Li}_{0,10}\text{Ni}_{0,90}\text{O}_2$. Les résultats des affinements en considérant les deux modèles conduisent à des valeurs de facteurs de reliabilité très proches, la diffraction X ne permet pas de trancher. Cependant, pour ces taux élevés de z, il semble raisonnable de penser que la structure est stabilisée par un désordre lithium/nickel sur les deux sites (Fig. A.I.7.b). Cette hypothèse a de plus été confirmée par une mesure de densité. En effet, la valeur de la densité expérimentale égale à 5,26 est voisine de celle calculée ($d_{\text{calc.}} = 5,30$) à partir de la formule $\text{Li}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}\text{Li}_{0,10}\text{Ni}_{0,90}\text{O}_2$ qui suppose un échange lithium/nickel, tandis qu'elle s'écarte de la valeur calculée ($d_{\text{calc.}} = 5,68$) à partir de la formule $\text{Li}_{0,59}\text{Ni}_{0,41}\text{Ni}_{1,00}\text{O}_2$ qui considère l'existence de feuillets NiO_2 "purs". L'existence d'un échange lithium/nickel se superposant à l'écart à la stoechiométrie de ce matériau sera confirmée dans la suite de ce mémoire lors de l'étude magnétique (Chap. A-III).

A.I.4.2.b. Evolution des paramètres de maille

La comparaison des différents paramètres structuraux, rassemblés dans les tableaux A.I.2,3,5 met en évidence une très nette augmentation des paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} ainsi qu'une diminution du rapport c/a lorsque z augmente. Cette évolution est en total accord avec les résultats publiés par Li et al. (19).

La diminution du rapport c/a , qui tend à se rapprocher de la valeur de 4,90 pour laquelle le spectre peut être indexé en symétrie cubique, indique la tendance du matériau à adopter une structure à caractère tridimensionnel plus marqué lorsque z augmente. La valeur de 4,93 obtenue dans le cas de la phase LiNiO_2 (ex- Li_2O) confirme le caractère anisotrope bidimensionnel de la structure. Toutefois cette valeur reste très inférieure à celle obtenue dans le cas de l'oxyde de cobalt LiCoO_2 ($c/a = 5$) qui présente une structure strictement bidimensionnelle (12).

L'augmentation continue de la distance Ni-Ni égale à a_{hex} et de la distance intercouche $c_{\text{hex}}/3$ lorsque z augmente est due à l'augmentation du nombre d'ions nickel

divalents situés dans le feuillet et dans l'espace interfeuillet ($r_{Ni}^{II} = 0,68 \text{ \AA}$; $r_{Ni}^{III} = 0,56 \text{ \AA}$ (14)). Les mêmes raisons stériques permettent d'expliquer l'augmentation de la distance Ni-O lorsque z augmente (Tab. A.I.6). Dans le tableau A.I.6 sont également données les valeurs de la cote de l'oxygène (z_{ox}), des épaisseurs du feuillet ($S_{(NiO_2)}$) et de l'espace interfeuillet ($I_{(LiO_2)}$) calculées à partir des relations suivantes : $S_{(NiO_2)} = (2/3 - 2 z_{ox}) c_{hex}$. et $I_{(LiO_2)} = (c_{hex}/3) - S_{(NiO_2)}$.

Lorsque z diminue, la valeur de la cote de l'oxygène (z_{ox}) s'éloigne de la valeur 0,25 (structure type NaCl) montrant la tendance de la structure à évoluer vers un caractère anisotrope bidimensionnel plus marqué.

L'augmentation de $S_{(NiO_2)}$ lorsque z augmente est la conséquence de l'augmentation du nombre d'ions nickel divalents dans le feuillet. La diminution de l'épaisseur de l'espace interfeuillet $I_{(LiO_2)}$, quand z augmente, résulte de deux phénomènes : (i) l'ion nickel divalent a une taille plus faible que le lithium, (ii) la présence d'un ion plus fortement chargé induit une contraction de l'espace interfeuillet. Cette diminution de $I_{(LiO_2)}$ devra être corrélée à la chute des performances en cyclage lorsque le taux d'ions nickel augmente (Chap. A-IV.).

Notons que ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Pickering et al. (20). En effet, à partir de l'étude par diffraction de neutron des phases $Li_xNi_{1-x}O$ ($x = 0,46$; $0,40$; $0,35$), ces auteurs ont relié la diminution de z_{ox} à une augmentation de la distance Li-O et l'augmentation de z à une diminution de la distance Ni-O.

	z	z_{ox}	$d_{(Ni-O)} (\text{Å})$	$c_{hex} (\text{Å})$	$S_{(NiO_2)} (\text{Å})$	$I_{(LiO_2)} (\text{Å})$
$LiNiO_2$ (ex Li_2O)	0,02 (1)	0,2589 (3)	1,967 (1)	14,2002 (10)	2,114 (3)	2,619 (3)
$Li_{0,95}Ni_{1,05}O_2$	0,06 (1)	0,2588 (3)	1,971 (1)	14,2092 (10)	2,118 (3)	2,618 (3)
$Li_{0,90}Ni_{1,10}O_2$	0,12 (1)	0,2579 (3)	1,983 (1)	14,2330 (10)	2,147 (3)	2,597 (3)
$Li_{0,80}Ni_{1,20}O_2$	0,24 (1)	0,2577 (3)	1,989 (1)	14,2460 (10)	2,154 (3)	2,594 (3)

Tableau A.I.6 : Variation de la distance nickel oxygène $d_{(Ni-O)}$ et des épaisseurs du feuillet $S_{(NiO_2)}$ et de

l'espace interfeuillet $I_{(LiO_2)}$ en fonction de z pour les phases $LiNiO_2$ (ex- Li_2O) et

$$Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2 \quad (z = 0,05 \quad ; \quad z = 0,10 \quad ; \quad z = 0,20) \quad [S_{(NiO_2)} = (2/3 - 2z_{ox}) \quad c_{hex} \quad ;$$

$$I_{(LiO_2)} = (c_{hex}/3) - S_{(NiO_2)}].$$

CONCLUSION

L'étude structurale systématique par affinement des spectres de diffraction X par la méthode de Rietveld, des différents échantillons synthétisés à partir d'un nombre important de modes de préparation, a mis en évidence la meilleure réactivité de l'oxyde et du peroxyde de lithium par rapport au carbonate. En effet, leur utilisation permet de travailler à plus basse température favorisant ainsi la stabilisation de l'ion nickel à l'état trivalent. Une phase quasi-2D de composition $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$ a ainsi pu être obtenue.

En parallèle à ces réactions à hautes températures, la chimie douce est une voie très intéressante qui demande à être développée. En effet les réactions d'échange Na^+/Li^+ présentent l'avantage d'être effectuées à relativement basse température, la structure hôte du matériau initial n'est ainsi pas altérée.

Afin de déstabiliser complètement l'ion nickel divalent, d'autres essais tel que la préparation d'un " LiNiO_2 " sous haute pression est envisageable.

D'un point de vue détermination structurale, les études par diffraction de neutron, actuellement en cours, seront un bon complément à cette étude par diffraction X en levant l'ambiguïté sur la position du lithium au sein de la structure.

L'ensemble des résultats de ce premier chapitre, qui nous a permis d'établir la relation entre les propriétés cristallographiques et la valeur de z dans les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, constitue une donnée essentielle à une bonne compréhension des différentes propriétés physiques et électrochimiques de ces matériaux.

Chapitre A-II. :
ETUDE PAR SPECTROSCOPIE
D'ABSORPTION DES RAYONS X

INTRODUCTION

La structure des oxydes ANiO_2 ($A^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+$) est formée d'un empilement d'octaèdres NiO_6 et AO_6 à arêtes communes (3,21,22). Une caractérisation par mesures magnétiques a montré que dans ces oxydes l'ion nickel trivalent adopte une configuration à spin faible ($t_{2g}^6 e_g^1$). Une distorsion de l'octaèdre NiO_6 par effet Jahn-Teller est donc attendue. Toutefois, suivant la nature de l'élément A, l'oxyde ternaire de nickel adopte une structure différente.

Dans le cas du nickelate de sodium NaNiO_2 , la stabilisation du niveau d'énergie de l'orbitale e induit l'existence de deux distances Ni-O. La distorsion de l'octaèdre NiO_6 conduit par effet coopératif à une distorsion macroscopique de la structure qui se traduit par un abaissement de la symétrie rhomboédrique vers monoclinique (21,23). Une telle distorsion est également obtenue dans le cas des composés $\alpha\text{-NaMnO}_2$ (24) et CuMnO_2 (25).

En ce qui concerne l'oxyhydroxyde HNiO_2 , un fort élargissement des raies de diffraction X rend difficile une détermination structurale précise de la maille cristalline et l'hypothèse d'une distorsion microscopique voire macroscopique n'est pas exclue.

Dans le cas du nickelate de lithium " LiNiO_2 ", l'étude structurale par la méthode de Rietveld a permis de déterminer précisément les positions atomiques des différents ions. Elle suggère l'existence d'une seule distance Ni-O correspondant à un octaèdre NiO_6 isotrope (Chap. A-I). L'absence de distorsion macroscopique reste difficile à expliquer. Toutefois, elle est fortement favorisée par l'écart à la stoechiométrie (z) du nickelate ($\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$). En effet, la présence d'ions nickel à deux degrés d'oxydation ($\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{III}}$) permettant une conduction par transfert d'électrons entre les deux ions (mécanisme de hopping) et l'existence d'un nombre important d'ions nickel divalents ($t_{2g}^6 e_g^2$) d'environnement isotrope doivent empêcher une telle distorsion de la structure.

La diffraction des rayons X donne des renseignements structuraux sur l'ordre à longue distance. De façon à déterminer la structure de cet oxyde à l'échelle atomique, une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS, XANES) au seuil K du nickel a été réalisée. En effet, cette technique est une sonde locale sélective qui permet de déterminer l'état d'oxydation et l'environnement proche des atomes de nickel.

Ce travail a été effectué lors d'un stage ERASMUS à l'Université de Canterbury (Angleterre) dans le groupe du Professeur A. V. Chadwick. La partie expérimentale a été réalisée au synchrotron de Daresbury (Angleterre). Cette étude a été enrichie par de nombreuses discussions avec A. Demourgues.

Afin de supprimer tout problème d'interprétation lié à la présence de deux degrés d'oxydation différents pour l'ion nickel, les phases LiNiO_2 (ex- Li_2O) et LiNiO_2 (ex- NaNiO_2) de structure quasi-2D ont été choisies pour cette étude. Les résultats obtenus pour les deux phases étant identiques, nous présentons dans ce manuscrit uniquement les résultats relatifs à la phase LiNiO_2 (ex- Li_2O).

Les conditions d'expériences d'absorption X sont détaillées dans l'annexe II. L'affinement des spectres EXAFS a été effectué à l'aide des programmes EXCALIB, EXBACK et EXCURV92 (26,27). Pour l'affinement, nous avons comparé les données relatives à la phase LiNiO_2 (ex- Li_2O) aux amplitudes et phases calculées à partir d'un spectre EXAFS du composé de référence NiO.

A.II.1 EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

A.II.1.1. Quelques rappels sur la technique EXAFS

Les oscillations qui s'étendent de 50 eV après le seuil d'absorption jusqu'à 1000 voire 2000 eV résultent des modulations d'amplitude du coefficient d'absorption. Elles sont caractéristiques des structures EXAFS liées à la présence de voisins autour de

l'atome sondé. Ce phénomène s'explique de façon simple en considérant le photoélectron sortant de l'atome absorbeur comme une onde sphérique se propageant dans le matériau. Une partie de cette onde va être rétrodiffusée par les atomes voisins et va revenir interférer au site de l'atome central avec l'onde sortante. Les oscillations obtenues en faisant varier l'énergie du photon incident apportent des renseignements très intéressants sur l'environnement de l'atome sondé : en particulier **le nombre et la distance des divers atomes voisins**. Toutefois, il s'agit là d'une caractérisation extrêmement locale puisque dans le meilleur des cas, l'observation sera limitée aux environs de 5 - 6 Å autour de l'atome central en raison du libre parcours moyen du photoélectron.

Lors d'une analyse EXAFS (que nous ne détaillerons pas dans ce chapitre), il convient d'observer simultanément les oscillations EXAFS et la Transformée de Fourier (T.F.) du signal EXAFS qui est dans l'espace des distances la fonction de distribution radiale des premiers atomes voisins autour de l'absorbeur.

La détermination finale des paramètres inconnus que sont :

- le nombre, N , d'atomes proches voisins (précision de 10 %)
- le facteur de Debye-Waller, σ , caractérisant le désordre statistique et l'agitation thermique (précision de 10 %)
- la distance atome central-atome rétrodiffuseur (R) (précision 0,02 Å),

se fait par un ajustement selon la méthode des moindres carrés.

Lors de l'affinement, le nombre de paramètres indépendants total est limité par l'étendue du spectre sur laquelle la Transformée de Fourier est effectuée. Il est en effet donné par $N_{\text{param.}} = (2\Delta k \Delta R) / \pi$ où Δk est l'étendue du domaine en k sur laquelle l'affinement est effectué et ΔR est la largeur du pic sur laquelle a été réalisée la T.F. inverse. Par ailleurs, la séparation de deux pics sur la Transformée de Fourier est donnée par la résolution $\Delta R = (\pi/2)(1/\Delta k)$.

A.II.1.2. Résultats

Les conditions d'enregistrement et de préparation des échantillons (annexe II) ont permis d'obtenir des spectres de très bonne qualité jusqu'à une valeur en énergie correspondant à valeur du vecteur d'onde k de 16 \AA^{-1} . Lors du traitement des données, une fenêtre gaussienne s'étendant de 5 \AA^{-1} à 16 \AA^{-1} a ainsi pu être utilisée ($\Delta k = 11 \text{ \AA}^{-1}$). Ces conditions expérimentales ont permis de distinguer deux distances séparées de $\Delta R = 0,14 \text{ \AA}$.

Les oscillations EXAFS relatives au composé LiNiO_2 (ex- Li_2O) ainsi que la Transformée de Fourier déduite après une procédure de Fourier "filtered" ($1,4 \text{ \AA} < R < 6 \text{ \AA}$) du spectre EXAFS sont représentées sur la figure A.II.1. Sur la Transformée de Fourier, cinq pics sont clairement définis. Cependant, à ces distances de 5-6 \AA l'intensité des pics est fortement perturbée par des phénomènes de diffusion multiple qui sont pour ce composé relativement importants en relation avec l'existence d'interactions directes Ni-Ni. Les paramètres affinés, pour ces couches d'atomes aux fortes valeurs de R , sont entachés d'une incertitude assez forte. Notre étude a donc porté principalement sur l'environnement immédiat du nickel.

Les oscillations EXAFS, correspondantes à la 1^{ère} et 2^{ème} sphère de coordination, ont été isolées par filtrage. (Cette méthode de filtrage consiste à calculer la Transformée de Fourier inverse d'un pic afin de filtrer sa contribution au signal EXAFS). Les spectres EXAFS, représentés dans la suite de ce manuscrit, ont tous été filtrés pour un domaine de distances interatomiques (R) compris entre $1,4 \text{ \AA}$ et $3,3 \text{ \AA}$. Cette "fenêtre en distance" a permis d'affiner en même temps douze variables indépendantes ($N_{\text{param.}} = (2\Delta k\Delta R)/\pi$) ; $\Delta R = 1,9 \text{ \AA}$; $\Delta k = 11 \text{ \AA}^{-1}$). La 1^{ère} sphère de coordination ($1,4 \text{ \AA} < R < 2,4 \text{ \AA}$) correspond aux distances Ni-O tandis que la 2^{ème} sphère de coordination ($2,4 \text{ \AA} < R < 3,3 \text{ \AA}$) est relative aux distances Ni-Ni et Ni-Li. Lors de l'affinement, l'ensemble des deux premières sphères de coordination a toujours été considéré ($1,4 \text{ \AA} < R < 3,3 \text{ \AA}$) mais les paramètres variables de chacune des deux

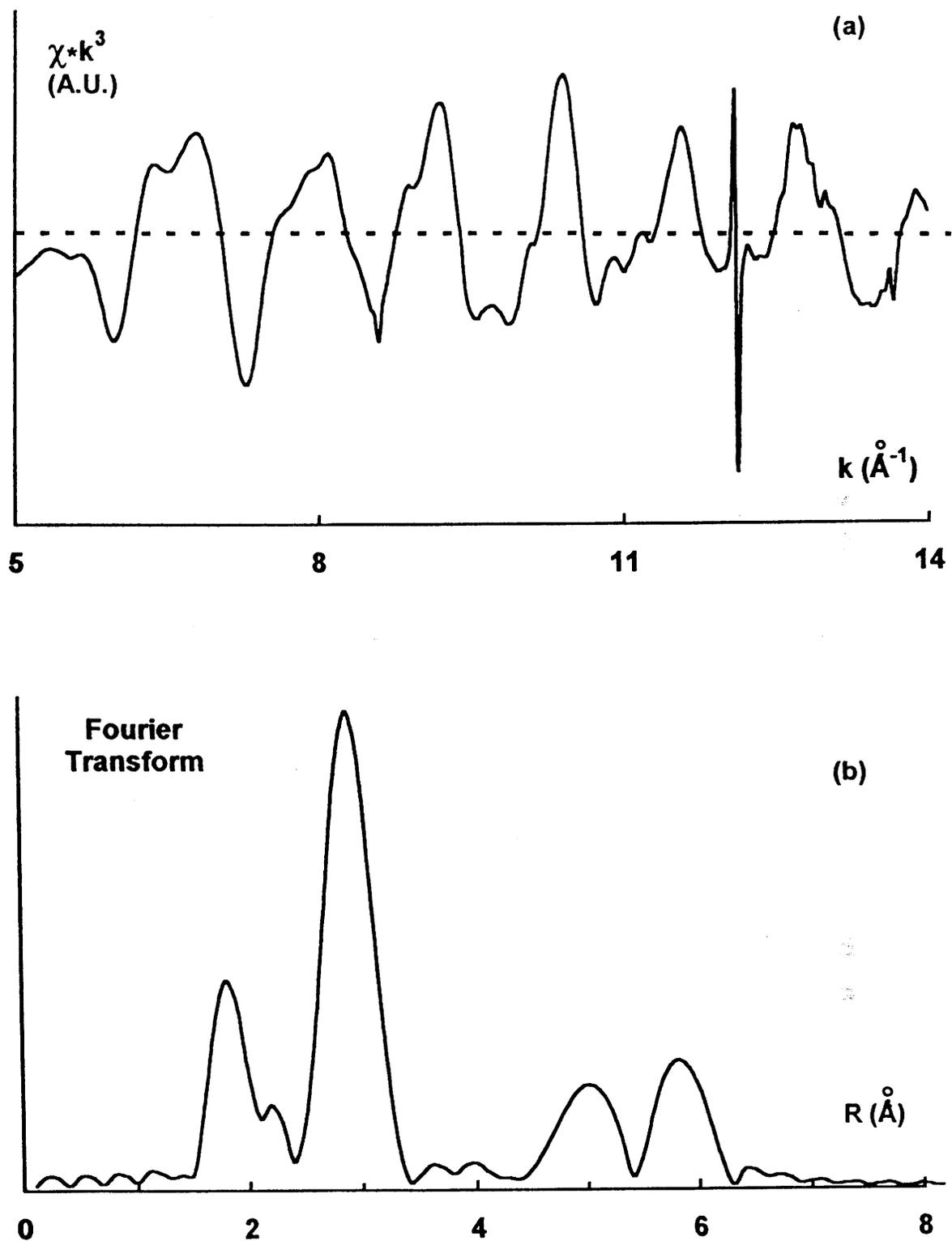


Fig. A.II.1 : (a) Spectre EXAFS brut, pondéré de k^3 , de la phase LiNiO_2 , au seuil K du nickel. On note la présence d'un glitch aux alentours de 12\AA^{-1} .
(b) Transformée de Fourier obtenue après "Fourier filtered" ($1,4 < R < 6 \text{\AA}$) du spectre EXAFS (Fig. A.II.1.a).

sphères de coordination ont été affinés de façon séparée et successive. Les différents paramètres affinés ont été : les distances interatomiques et les facteurs de Debye-Waller. Le nombre de voisins, très fortement corrélé aux facteurs de Debye-Waller, a été maintenu constant. Lors de l'affinement des paramètres relatifs à la 1^{ère} sphère de coordination, le décalage d'origine, ΔE_0 , a été affiné.

A.II.1.2.a. 1^{ère} sphère de coordination : distances Ni-O

Sur la base des données cristallographiques, nous avons dans un premier temps supposé que l'atome de nickel était localisé dans un octaèdre régulier d'atomes d'oxygène situés à une distance de 1,97 Å. Pour l'ensemble des hypothèses concernant cette 1^{ère} sphère de coordination, les valeurs relatives à la 2^{ème} sphère de coordination ont été fixées aux valeurs déduites de l'étude cristalochimique ($N_2 = 6$; $R_2 = 2,87$ Å). Une comparaison des signaux EXAFS expérimentaux et calculés ($N_1 = 6$; $R_1 = 1,97$ Å) est donnée sur la figure A.II.2.a. La mauvaise superposition des spectres EXAFS et par suite celle des Transformées de Fourier (Fig. A.II.3.a) indique que le modèle considéré ne permet pas de décrire correctement la structure du matériau. En outre, la valeur relativement élevée du facteur de Debye-Waller ($2\sigma^2 = 0,026$ Å²) est caractéristique d'un désordre statistique. Par comparaison, la même hypothèse d'une seule couche à six voisins conduit à un facteur affiné nettement inférieur ($2\sigma^2 = 0,010$ Å²) dans le cas du composé modèle NiO qui adopte une structure type NaCl ($N_1 = 6$; $R_1 = 2,07$ Å).

L'affinement a donc été poursuivi en considérant l'existence de deux catégories de distances Ni-O. En outre, ce modèle s'ajuste mieux à la forme de la Transformée de Fourier. Par analogie avec l'oxyde homologue NaNiO₂, quatre distances courtes et deux longues ont été supposées. Le modèle proposé conduit à une bonne superposition des oscillations EXAFS expérimentales et calculées et des deux Transformées de Fourier (Fig. A.II.2.b, Fig. A.II.3.b). Les paramètres structuraux, déduits de l'affinement, sont rassemblés sur le tableau A.II.1.

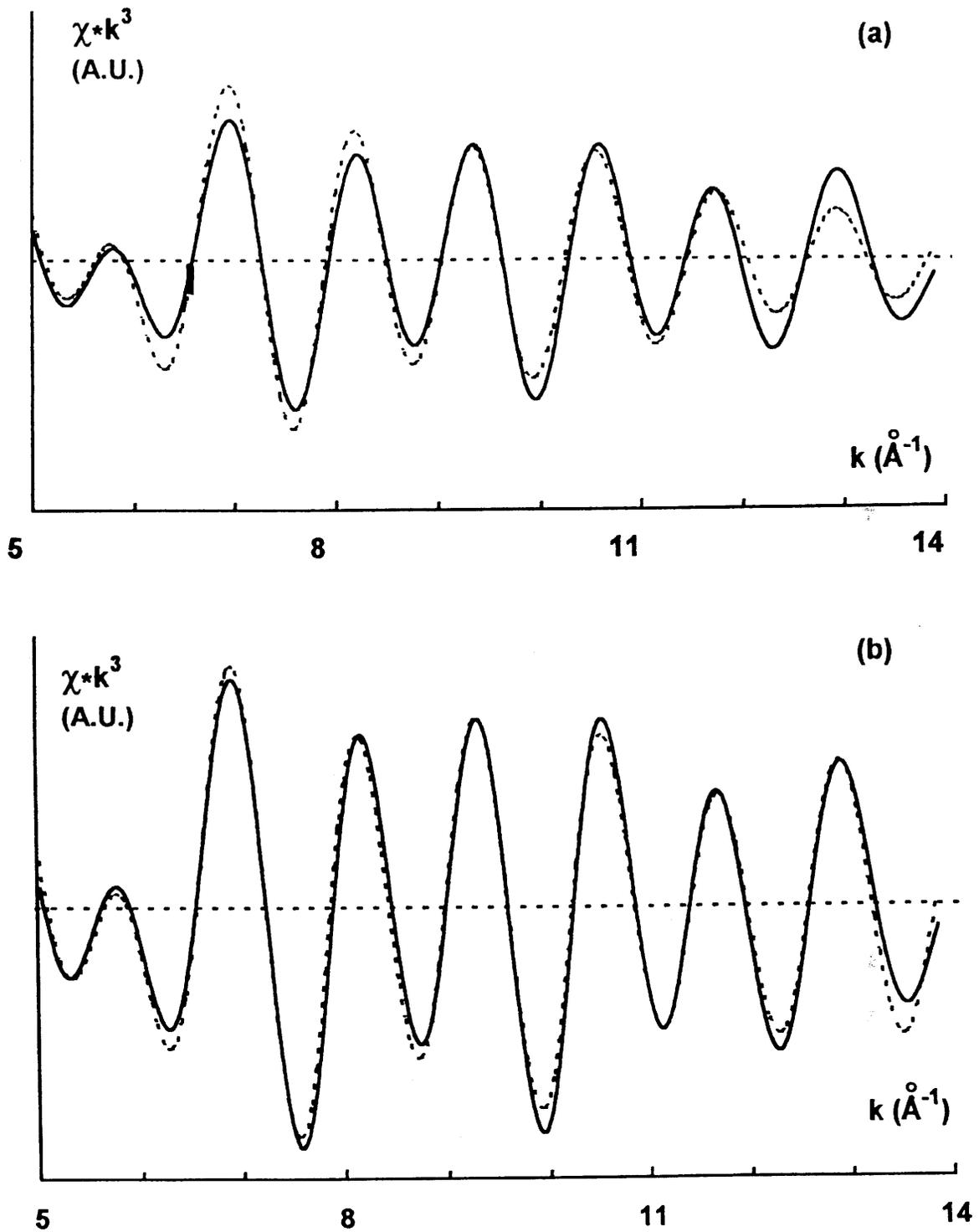


Fig. A.II.2 : Spectres EXAFS (- - - affiné et — expérimental), pondérés de k^3 , de la phase LiNiO_2 , au seuil K du nickel.

(a) $N_1 = 6$, $R_1 = 1,97 \text{ \AA}$; $N_2 = 6$, $R_2 = 2,87 \text{ \AA}$.

(b) $N_1' = 4$, $R_1' = 1,91 \text{ \AA}$, $N_1'' = 2$, $R_1'' = 2,09 \text{ \AA}$; $N_2 = 6$, $R_2 = 2,87 \text{ \AA}$.

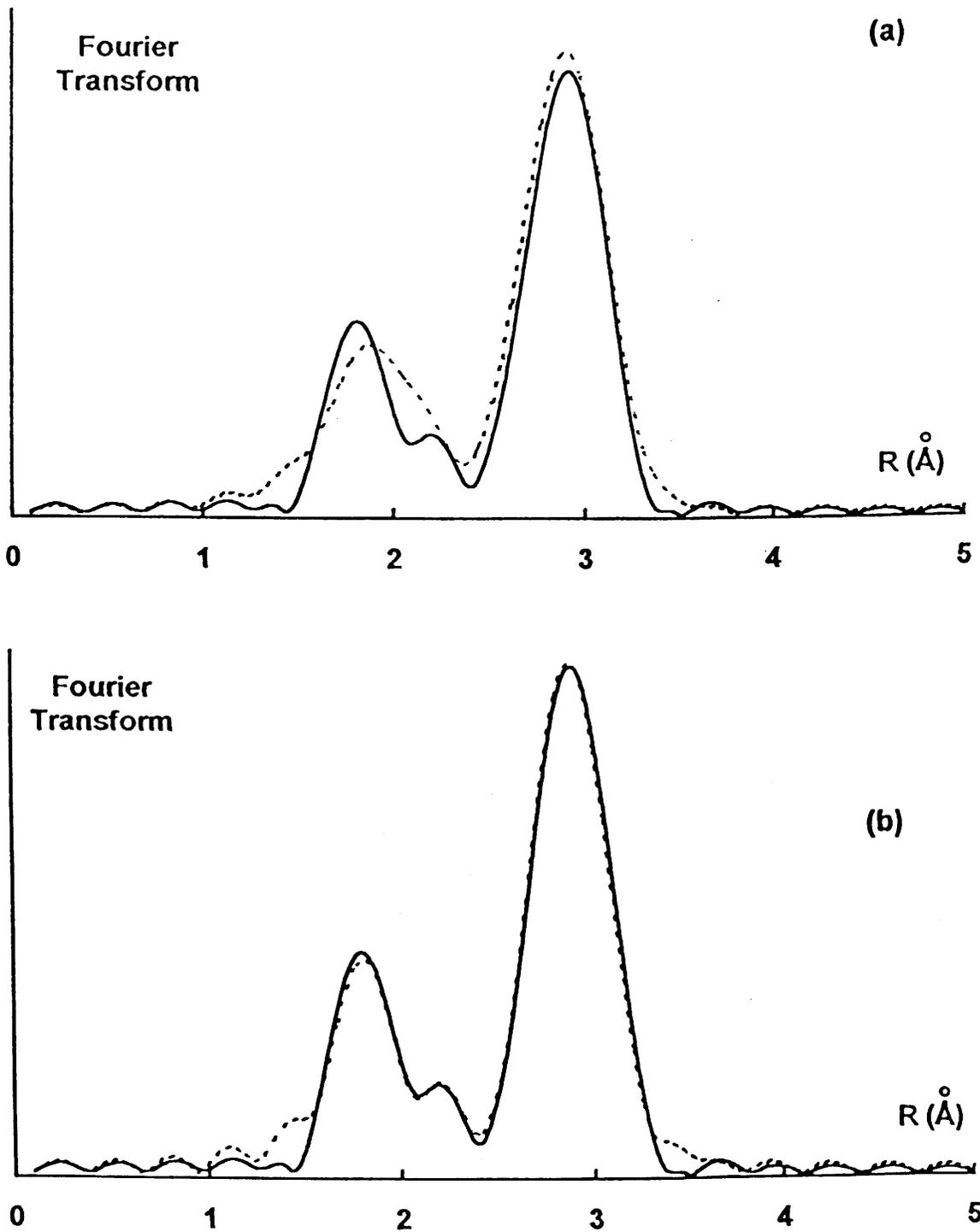


Fig. A.II.3 : Transformées de Fourier (--- affinée et — expérimentale), de la phase LiNiO₂, obtenues après Fourier "filtered" ($1,4 < R < 3,3 \text{ \AA}$) des spectres EXAFS Fig. A.II.2

(a) $N_1 = 6, R_1 = 1,97 \text{ \AA} ; N_2 = 6, R_2 = 2,87 \text{ \AA}$.

(b) $N_1' = 4, R_1' = 1,91 \text{ \AA}, N_1'' = 2, R_1'' = 2,09 \text{ \AA} ; N_2 = 6, R_2 = 2,87 \text{ \AA}$.

Nombre de distances Ni-O ± 10 %	$d_{(Ni-O)}$ (Å) ± 0.02	$2\sigma^2$ (Å ²) ± 10 %
4	1,91	0,008
2	2,09	0,011

Tableau A.II.1 : Paramètres structuraux (distances interatomiques et facteur de Debye-Waller), relatifs à la 1^{ère} sphère de coordination du nickel dans "LiNiO₂", déduits d'une étude EXAFS au seuil K du nickel.

La valeur moyenne pondérée de la distance Ni-O, déduite des mesures EXAFS ($R_{moy.} = 1,970 \text{ \AA}$), est très voisine de celle obtenue par affinement Rietveld ($R = 1,969 \text{ \AA}$).

A.II.1.2.b. 2^{ème} sphère de coordination : distances Ni-Ni

D'après les données cristallographiques, la deuxième sphère de coordination est constituée de 6 atomes de nickel et 6 atomes de lithium à une distance de 2,879 Å. Toutefois lors du calcul, la très faible contribution, due au lithium, a été négligée.

Un premier affinement a donc été effectué en supposant l'existence de 6 voisins nickel à une distance de 2,879 Å tandis que les paramètres relatifs à la 1^{ère} sphère de coordination ont été fixés aux valeurs précédemment obtenues (Tab. A.II.1). Cette hypothèse conduit à un très bon accord entre les spectres EXAFS expérimentaux et calculés (Fig. A.II.2.b) et les deux Transformées de Fourier (Fig. A.II.3.b). Les

paramètres déduits de l'affinement pour cette seconde sphère de coordination sont rassemblés sur le tableau A.II.2.

Nombre de distances Ni-Ni ± 10 %	$d_{(Ni-Ni)}$ Å ± 0,02 Å	$2\sigma^2$ (Å ²) ± 10 %
6	2,87	0,010

Tableau A.II.2 : Paramètres structuraux (distances interatomiques et facteur de Debye-Waller) relatifs à la 2^{ème} sphère de coordination du nickel dans "LiNiO₂" déduits d'une étude EXAFS au seuil K du nickel.

L'hypothèse d'une seule distance Ni-Ni conduit à un accord très satisfaisant entre spectres théorique et expérimental. Néanmoins, l'existence de deux distances Ni-O dans ce matériau peut provenir soit d'un déplacement de l'oxygène par rapport à sa position moyenne soit d'un déplacement du nickel au sein du feuillet NiO₂. Cette dernière hypothèse conduit à envisager l'existence de deux distances Ni-Ni. De façon à préciser l'origine des deux distances Ni-O, un second affinement a été tenté en considérant la présence de deux distances Ni-Ni.

Les valeurs des deux distances Ni-Ni (R_2' et R_2'') ont été calculées de la façon suivante :

- Par analogie avec les données obtenues dans le cas de NaNiO₂ deux distances longues et quatre courtes ont été considérées. Ces deux distances sont reliées à la valeur moyenne cristallographique par :

$$2 R_2' + 4 R_2'' = 6 \cdot R_{\text{moy.}} \quad (R_{\text{moy.}} = 2,88 \text{ \AA})$$

• Les deux distances sont proportionnelles entre elles : $R_2'' = A R_2'$ où A est appelé le paramètre de distorsion. Pour calculer A , nous avons supposé que la valeur du rapport des rapports respectifs des deux distances Ni-Ni (longues $d_{(Ni-Ni)l}$, courtes $d_{(Ni-Ni)c}$) et des deux distances Ni-O (longues $d_{(Ni-O)l}$, courtes $d_{(Ni-O)c}$) est identique dans $NaNiO_2$ et dans $LiNiO_2$.

$$A = \left(\frac{d_{(Ni-O)l}}{d_{(Ni-O)c}} \right)_{LiNiO_2} * \left(\frac{d_{(Ni-Ni)l}}{d_{(Ni-Ni)c}} \right)_{NaNiO_2} / \left(\frac{d_{(Ni-O)l}}{d_{(Ni-O)c}} \right)_{NaNiO_2}$$

Les valeurs de R_2' et R_2'' obtenues par le calcul sont $R_2' = 2,79 \text{ \AA}$ et $R_2'' = 2,93 \text{ \AA}$.

La comparaison des spectres EXAFS simulé et expérimental ainsi que des deux Transformées de Fourier est donnée sur la figure A.II.4. L'accord médiocre entre les oscillations EXAFS simulées et expérimentales et entre les deux Transformée de Fourier démontre que cette hypothèse n'est pas correcte. Par ailleurs, si les deux distances R_2' et R_2'' sont libérées, en fin d'affinement elles tendent toutes les deux vers la même valeur ($R_2' = 2,87 \text{ \AA}$; $R_2'' = 2,86 \text{ \AA}$).

Sur la base de ces résultats nous pouvons supposer que la présence de deux distances Ni-O dans la structure ne provient pas d'un déplacement du nickel dans le feuillet NiO_2 .

A.II.2. XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure)

A.II.2.1. Quelques rappels

La région dite XANES correspond à un domaine d'énergie qui s'étend jusqu'à 50 eV après la discontinuité d'absorption. Elle est traditionnellement divisée en trois parties qui sont :

- le pré-seuil avant la discontinuité d'absorption

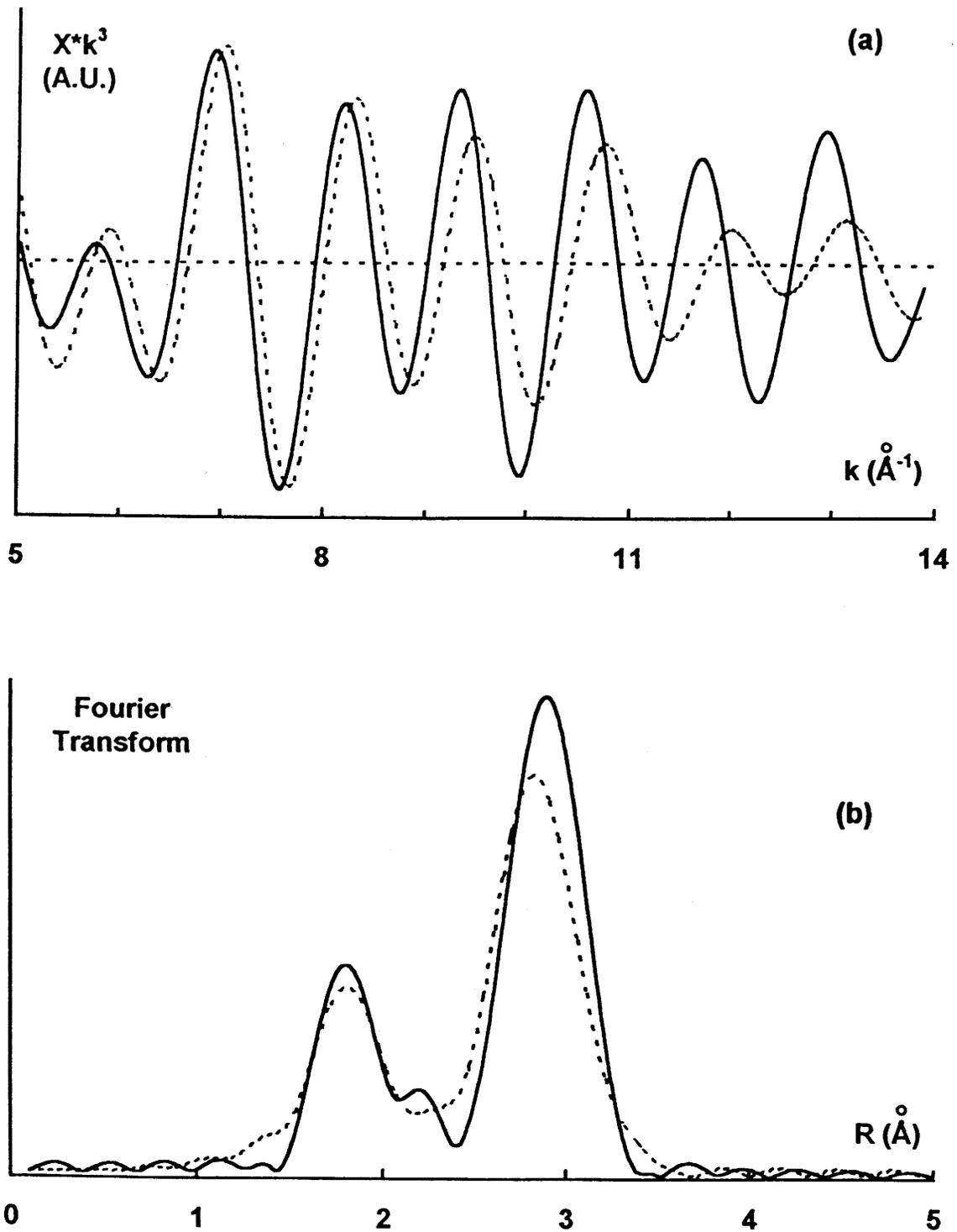


Fig. A.II.4 : (a) Spectres EXAFS (- - - simulé et — expérimental), pondérés de k^3 , de la phase LiNiO_2 , au seuil K du nickel.

$$N_1' = 4, R_1' = 1,91 \text{ \AA} ; N_1'' = 2, R_1'' = 2,09 \text{ \AA} ;$$

$$N_2' = 2, R_2' = 2,79 \text{ \AA} ; N_2'' = 4, R_2'' = 2,93 \text{ \AA}$$

(b) Transformées de Fourier (- - - simulée et — expérimentale), obtenues après Fourier "filtered" ($1,4 < R < 3,3 \text{ \AA}$) des spectres EXAFS (Fig. A.II.4.a).

- le seuil qui comprend la rampe d'absorption et le sommet du seuil
- le post-seuil.

Les structures du pré-seuil et du seuil résultent principalement de transitions électroniques du photoélectron vers des états liés (vides). L'analyse de ces structures est complémentaire de celle de l'EXAFS. Les structures du post-seuil peuvent avoir plusieurs origines et notamment des phénomènes de diffusion multiple. En effet, dans cette région où le libre parcours moyen de l'électron est important, le photoélectron peut effectuer plusieurs aller et retour de l'absorbeur vers les atomes rétrodiffuseurs.

La comparaison des spectres XANES des composés inconnus avec ceux des composés modèles permet d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation formel de l'atome absorbeur et sur la symétrie du site (angle et distance).

De façon à pouvoir comparer les intensités des différentes structures d'un composé à l'autre, les spectres XANES ont été systématiquement normalisés en plaçant l'unité d'absorbance à la moitié de la première oscillation EXAFS.

A.II.2.2. Résultats

Les spectres XANES de LiNiO_2 (ex- Li_2O) et NiO au seuil K du nickel sont représentés sur la figure A.II.5.

Le pré-seuil correspond à la transition dipolaire $1s \rightarrow 3d$ qui est généralement interdite par la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$ dans le cas d'un site centrosymétrique. Cependant, une structure de très faible intensité est observée. Elle correspond à la transition quadrupolaire permise $1s \rightarrow 3d$. Ce pré-seuil est également obtenu dans le cas de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (28).

Le seuil correspond à la transition de l'électron de coeur $1s$ vers les niveaux $4p$. L'allure de la montée du seuil est étroitement corrélée à la symétrie du polyèdre de coordination. L'épaule, mis en évidence dans la montée du seuil, peut être corrélé à

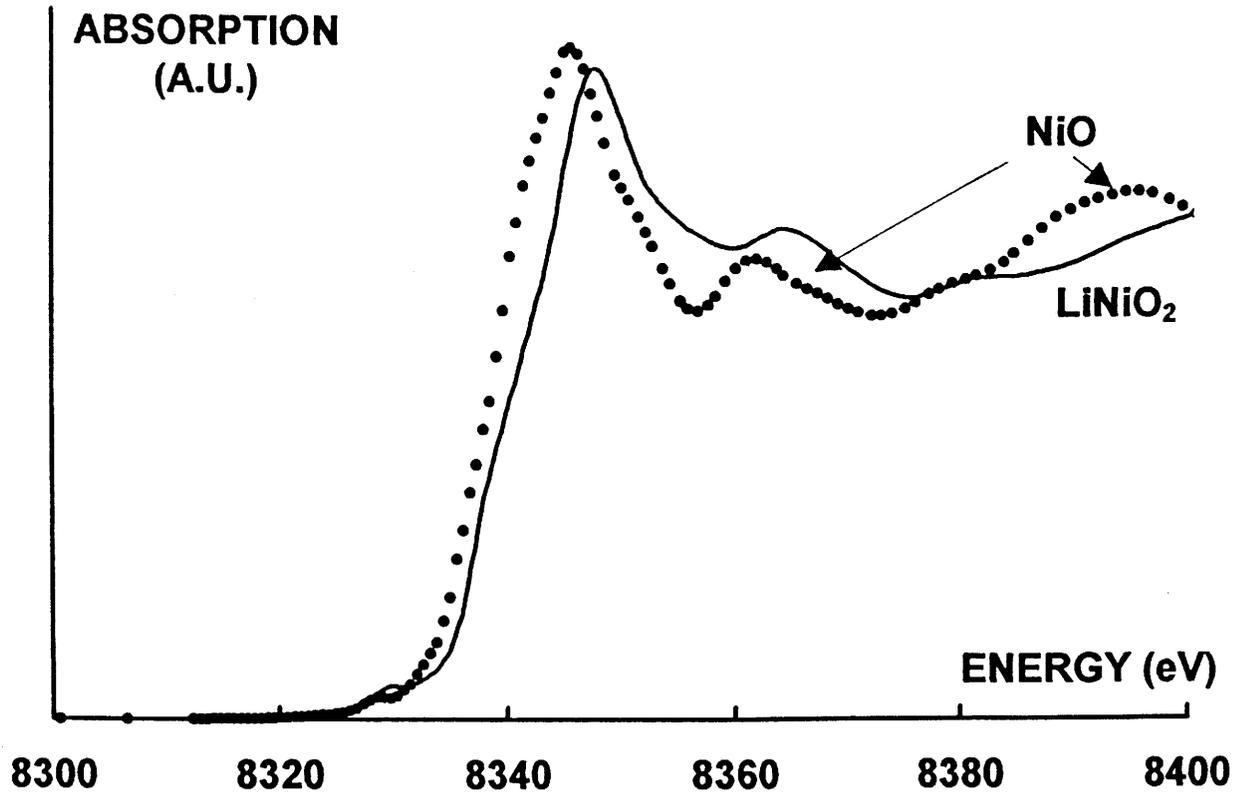


Fig. A.II.5 : Diagrammes d'absorption X, dans la région du seuil d'absorption, de l'oxyde NiO et du nickelate LiNiO₂ au seuil K du nickel.

l'allongement de l'octaèdre NiO₆. Le décalage vers les hautes énergie de la valeur du seuil est à relier à la valeur plus élevée du degré d'oxydation du nickel dans LiNiO₂ (ex-Li₂O) que dans NiO.

A.II.3. DISCUSSION

L'étude EXAFS du composé LiNiO₂ montre l'existence de deux distances Ni-O à 1,91 Å (N = 2) et à 2,09 Å (N = 4). La structure quasi-2D du matériau étudié (Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂, z = 0,02) implique la présence majoritaire d'ions nickel trivalents. L'environnement anisotrope du Ni^{III} résulte donc sans ambiguïté d'une distorsion de l'octaèdre NiO₆ par effet Jahn-Teller.

Les valeurs des deux distances EXAFS ($R_1' = 1,91 \text{ \AA}$, $R_1'' = 2,09 \text{ \AA}$) sont légèrement supérieures à celle obtenues récemment par Nitta et al. dans le cas des phases substituées LiNi_{1-x}Mn_xO₂ (29). En effet, pour la phase de composition x = 0,2, ces auteurs définissent l'octaèdre NiO₆ comme constitué de quatre distances Ni-O à 1,85 Å et de deux à 2,04 Å. Toutefois, ils n'ont pas déterminé précisément l'origine de ces deux distances. En effet, ils attribuent leurs existences soit à la présence simultanée de deux degrés d'oxydation pour l'ion nickel soit à une distribution électronique différente entre les ions nickel et oxygène (i.e. existence d'un trou sur l'oxygène, distances Ni²⁺-O²⁻ et Ni²⁺-O⁻). Pickering et al. ont rencontré la même difficulté d'interprétation pour expliquer la présence de deux distances Ni-O dans les phases Li_xNi_{1-x}O (30). Pour la phase de composition x = 0,27, l'octaèdre NiO₆ est formé de quatre distances Ni-O à 1,94 Å et deux à 2,06 Å. Ces phases déficitaires en lithium contenant un nombre plus élevé d'ions nickel divalents que LiNiO₂, la distance moyenne ($R_{\text{moy.}} = 1,983 \text{ \AA}$) est supérieure à celle obtenue dans notre étude ($R_{\text{moy.}} = 1,970 \text{ \AA}$).

Notre travail est en fait le premier à établir l'existence d'une distorsion de l'octaèdre NiO₆ par effet Jahn-Teller dans LiNiO₂. Par contre, ce phénomène est bien connu dans le cas la phase homologue au sodium NaNiO₂ qui présente quatre distances courtes Ni-O à 1,95 Å et deux longues à 2,17 Å (21). Pour cette dernière phase, l'amplitude de la distorsion exprimée comme étant la différence entre des deux distances ($\Delta = (d_{(Ni-O)_l} - d_{(Ni-O)_c})$) est d'ailleurs plus grande ($\Delta_{Li} = 0,18 \text{ \AA}$; $\Delta_{Na} = 0,22 \text{ \AA}$). Les octaèdres NiO₆ et NaO₆, partageant des arêtes, la distorsion de l'octaèdre NiO₆ induit une distorsion de l'octaèdre NaO₆ qui reste cependant relativement faible. En effet, l'octaèdre NaO₆ présente quatre liaisons courtes à 2,29 Å et deux liaisons longues à 2,34 Å. Cette distorsion de moindre amplitude semble jouer un rôle compensateur de la distorsion de l'environnement oxygéné autour de l'ion nickel trivalent. Dans le cas du nickelate de lithium, l'existence d'une distorsion de l'octaèdre LiO₆ n'a jamais été mise en évidence. Son absence peut s'expliquer par la covalence plus importante de la liaison Li-O et la taille plus petite de l'ion lithium qui favorise un environnement octaédrique régulier. La présence de ce site isotrope tend à empêcher de plus une distorsion macroscopique de la structure.

L'existence d'une seule distance Ni-Ni démontre que la présence de deux types de distances Ni-O résulte d'un déplacement de l'oxygène au sein du feuillet NiO₂ et non du nickel. En comparaison, le nickelate de sodium, qui cristallise à température ambiante en symétrie monoclinique possède deux distances Ni-Ni à 2,86 Å ($b_{mon.}$) et quatre à 3,03 Å ($a_{mon.}/\sqrt{3}$). Le rapport $a_{mon.}/b_{mon.}$, égal à 1,86, s'éloigne de la valeur idéale de $\sqrt{3}$ pour laquelle la symétrie du réseau est rhomboédrique marquant l'établissement d'une déformation coopérative des plans hexagonaux.

CONCLUSION

Cette étude EXAFS montre, sans ambiguïté, l'existence de deux distances Ni-O résultant d'une distorsion de l'octaèdre NiO₆ par effet Jahn-Teller dans le nickelate

LiNiO_2 . Contrairement à la phase homologue au sodium, cette distorsion reste à l'échelle microscopique et ceci même à basse température. En effet, une étude thermique par diffraction des rayons X de 300 à 80 K n'a mis en évidence aucune modification du spectre de diffraction X.

L'observation d'une seule distance Ni-Ni indiquant une position unique et bien déterminée du nickel dans le feuillet montre que l'origine de ces deux distances Ni-O provient du déplacement de l'oxygène au sein du feuillet. Des expériences par diffraction neutronique seraient intéressantes pour positionner plus précisément l'oxygène et déterminer le facteur d'agitation thermique associé.

Chapitre A-III. :
ETUDE DU COMPORTEMENT
MAGNETIQUE

INTRODUCTION

Dans les années cinquante, Goodenough et al. mirent en évidence la modification spectaculaire des propriétés magnétiques des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ lorsque x augmentait, en corrélation avec le remplacement progressif des ions nickel divalents par des ions nickel trivalents (3). En effet, les matériaux adoptaient un comportement antiferromagnétique pour les phases de composition $x \leq 0,3$ et ferrimagnétique pour les compositions $0,3 < x < 0,5$. Depuis ces premiers résultats, les propriétés magnétiques des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ont fait l'objet d'un nombre très important de publications (17,31-36). La synthèse de ces différents travaux témoigne de nombreux désaccords, particulièrement en ce qui concerne la phase " LiNiO_2 " quasi-2D. Toutefois, l'ensemble de ces résultats peut être résumé selon deux grandes axes. Pour certains auteurs le nickelate (considéré ici au sens large sans référence à la stoechiométrie) admet un comportement ferromagnétique alors que d'autres lui attribue un comportement ferrimagnétique. La plupart de ces auteurs ne considérant pas les problèmes d'écart à la stoechiométrie, il est donc relativement difficile, à partir de ces études, d'avoir une vue générale du comportement magnétique de ces phases. En effet, si le comportement magnétique des phases quasi-2D est principalement gouverné par les interactions intracouche Ni-Ni, la présence d'ions nickel dans l'espace interfeuillelet offre la possibilité de couplage entre feuillets adjacents NiO_2 et perturbe le système. Une bonne connaissance de la stoechiométrie et de la distribution cationique des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ est donc un élément essentiel à une bonne interprétation de leur comportement magnétique.

Avant de détailler nos résultats, qui mettrons d'ailleurs clairement en évidence la différence de comportement entre le nickelate quasi-2D et les autres phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, nous tenons à expliciter un peu plus la bibliographie concernant le nickelate " LiNiO_2 ". Pour le matériau de structure LiNiO_2 quasi-2D, le comportement magnétique est principalement gouverné par les interactions Ni-Ni intracouche. Dans la littérature, la nature de ces interactions varie suivant les auteurs. On peut toutefois résumer l'ensemble des interprétations en deux grandes tendances.

Par analogie avec le comportement métamagnétique observé pour les phases homologues NaNiO_2 (21) et Ni(OH)_2 (37), certains auteurs décrivent les interactions comme étant ferromagnétiques dans les feuillets et antiferromagnétiques entre deux feuillets NiO_2 adjacents. Ce modèle suscite toutefois quelques critiques. La valeur du champ de 17,6 kOe, correspondant à la brusque montée de l'aimantation pour NaNiO_2 , paraît élevée pour des interactions intercouches et semblerait mieux correspondre à un retournement des spins dans un même feuillet. Par ailleurs, un tel phénomène de retournement des spins n'a jamais été observé dans le cas de " LiNiO_2 " et ceci jusqu'à des valeurs de champ relativement élevées (≈ 12 T).

Le second modèle, qui s'oppose à l'interprétation précédente, repose sur l'hypothèse de l'existence d'une interaction antiferromagnétique entre ions nickel dans un même feuillet conduisant à un phénomène de frustration triangulaire au sein des couches NiO_2 . De façon à compenser cette frustration, les spins auraient tendance à s'orienter à 120° les uns des autres. Reimers et al. (17) ont résumé les différentes interactions présentes dans " LiNiO_2 " en trois types J , J' , J'' , schématisées sur la figure A.III.1. L'interaction J , entre ions nickel d'un même feuillet, est de signe négatif et de nature antiferromagnétique. Les interactions J' et J'' , entre ions nickel du feuillet et de l'espace interfeuillet et entre ions nickel de deux feuillets adjacents, sont de signe positif et de nature ferromagnétique. Toutefois, ces auteurs soulignent la difficulté de déterminer le signe de l'interaction J' .

L'étude des propriétés magnétique a été réalisée sur une série de cinq phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ pour lesquelles la structure a été préalablement déterminée par la méthode de Rietveld (Chap. A-I). Les phases choisies ont été le nickelate " LiNiO_2 " quasi-2D, $z = 0,02$, les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ (ex- Li_2O) ($z = 0,06$; $z = 0,12$; $z = 0,24$) et la phase LiNiO_2 (ex- Li_2O) recuite à 950°C pour laquelle un échange lithium/nickel

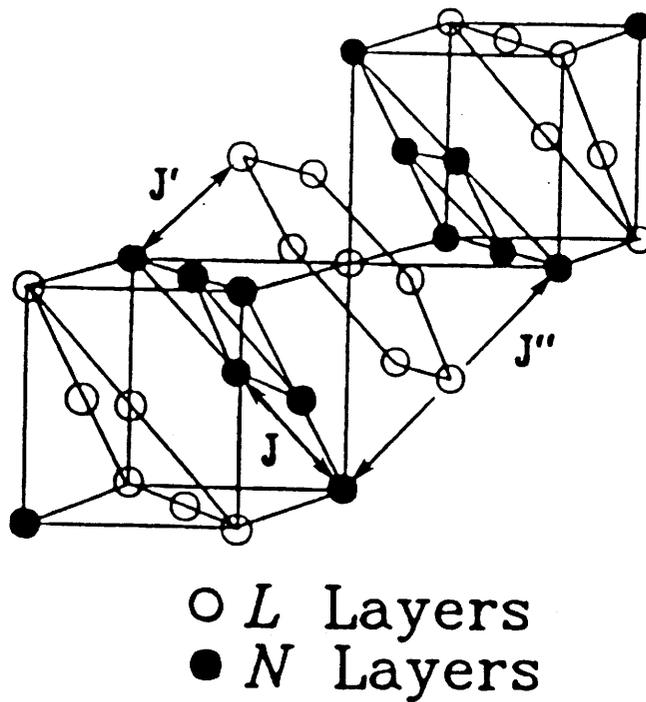


Fig. A.III.1 : Représentation schématique de la structure en couche "LiNiO₂". L'interaction J correspond à l'interaction intracouche, les interactions J' et J'' correspondent aux interactions intercouche. Selon Reimers et al. (17), les interactions sont antiferromagnétiques dans les plans ($J < 0$) et ferromagnétiques entre les plans ($J', J'' > 0$).

se superpose à l'écart à la stoechiométrie conduisant à un nombre d'ions nickel dans l'espace interfeuillet égal à 0,36*.

L'ensemble de notre travail a été effectué en collaboration avec Gérard Chouteau au laboratoire des champs Magnétiques Intenses (CNRS/MPI) de Grenoble. La caractérisation magnétique de ces phases a été obtenue à l'aide de différentes "techniques". Des mesures d'aimantation jusqu'à des valeurs de champ relativement élevées, de l'ordre de 12 T, ont permis de suivre le processus de saturation en fonction du champ. De façon à déterminer l'existence éventuelle de composantes ferromagnétiques dans ces matériaux, les cycles d'hystérésis (aimantation-champ ($M = f(H)$), pour des faibles valeurs du champ ($-2 \text{ T} < H < 2 \text{ T}$) ont été enregistrés. Ces expériences d'aimantation ont été complétées par des mesures de susceptibilité statique sous différents champs et dans différentes conditions. Ces dernières permettent de caractériser la nature des interactions magnétiques, ferromagnétique ou antiferromagnétique, et mettent en évidence l'existence ou l'absence d'un ordre magnétique.

Dans une première partie, l'évolution générale des propriétés magnétiques des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ en fonction de z est discutée. Les résultats relatifs aux trois compositions, $z = 0,06$, $z = 0,36$ et $z = 0,02$ sont présentés, plus en détail, dans une seconde partie.

* Ce matériau de formule brute $\text{Li}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_2$ possède la distribution cationique suivante $\text{Li}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}\text{Ni}_{0,89}\text{Li}_{0,11}\text{O}_2$. 0,36 ions nickel sont donc situés sur le site du lithium. Par raison de simplification, dans la présentation des résultats, nous désignerons ce matériau par $z = 0,36$ bien que z n'ait plus dans ce cas la signification usuelle.

A.III.1 INFLUENCE DE LA VALEUR DE Z SUR LE COMPOR- TEMENT MAGNETIQUE DES PHASES $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$

A.III.1.1. Mesures d'aimantation

Les courbes d'aimantation en fonction du champ sont représentées sur la figure A.III.2.

La courbe d'aimantation, à 4,2 K, correspondant à la composition $z = 0,02$ est significativement différente des autres. L'aimantation, nulle à champ nul, ne présente pas de saturation même à 12 T. Pour l'ensemble des autres compositions, la tendance à la saturation augmente avec z . Pour les faibles valeurs du champ, ($H < 2$ T), l'aimantation, qui possède déjà une valeur relativement importante à champ très faible, croît rapidement. A haut champ, elle tend à saturer. La valeur à saturation est d'ailleurs pratiquement atteinte pour les compositions $z = 0,24$ et $z = 0,36$. Les valeurs de l'aimantation à 11 T et 4,2 K, en fonction de z , sont représentée sur la figure A.III.3. A l'exclusion du matériau de composition $z = 0,02$, on constate une décroissance de l'aimantation lorsque le nombre z d'ions nickel dans l'espace interfeuillelet augmente. L'extrapolation des points expérimentaux vers $z = 0$ tend vers $1 \mu\text{B}$ (5585 uecgs). Cette valeur correspond à des ions Ni^{III} ($\text{LS } t_{2g}^6 e_g^1$), pour lesquels les spins non appariés sont alignés parallèlement au champ. La décroissance presque linéaire de l'aimantation à saturation, avec z , suggère que les spins dans l'espace interfeuillelet sont couplés antiferromagnétiquement à ceux du feuillelet. Si on considère la formule $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{\text{II}})_{3b} (\text{Ni}_z^{\text{II}}\text{Ni}_{1-z}^{\text{III}})_{3a}\text{O}_2$, l'aimantation totale à saturation serait $M_s = (1-z)1\mu\text{B} + z(2\mu\text{B}) - z(2\mu\text{B}) = (1-z)\mu\text{B}$. La droite $M_s = 1-z$ est également tracée sur la figure A.III.3. La comparaison avec les résultats expérimentaux montre le bon accord pour les compositions $z = 0,06$, $z = 0,12$, $z = 0,24$. En revanche, la différence est significative pour la composition $z = 0,36$. Il faut remarquer que ce matériau a pour formule réelle $\text{Li}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}\text{Li}_{0,11}\text{Ni}_{0,89}\text{O}_2$. En admettant que tous les ions nickel dans

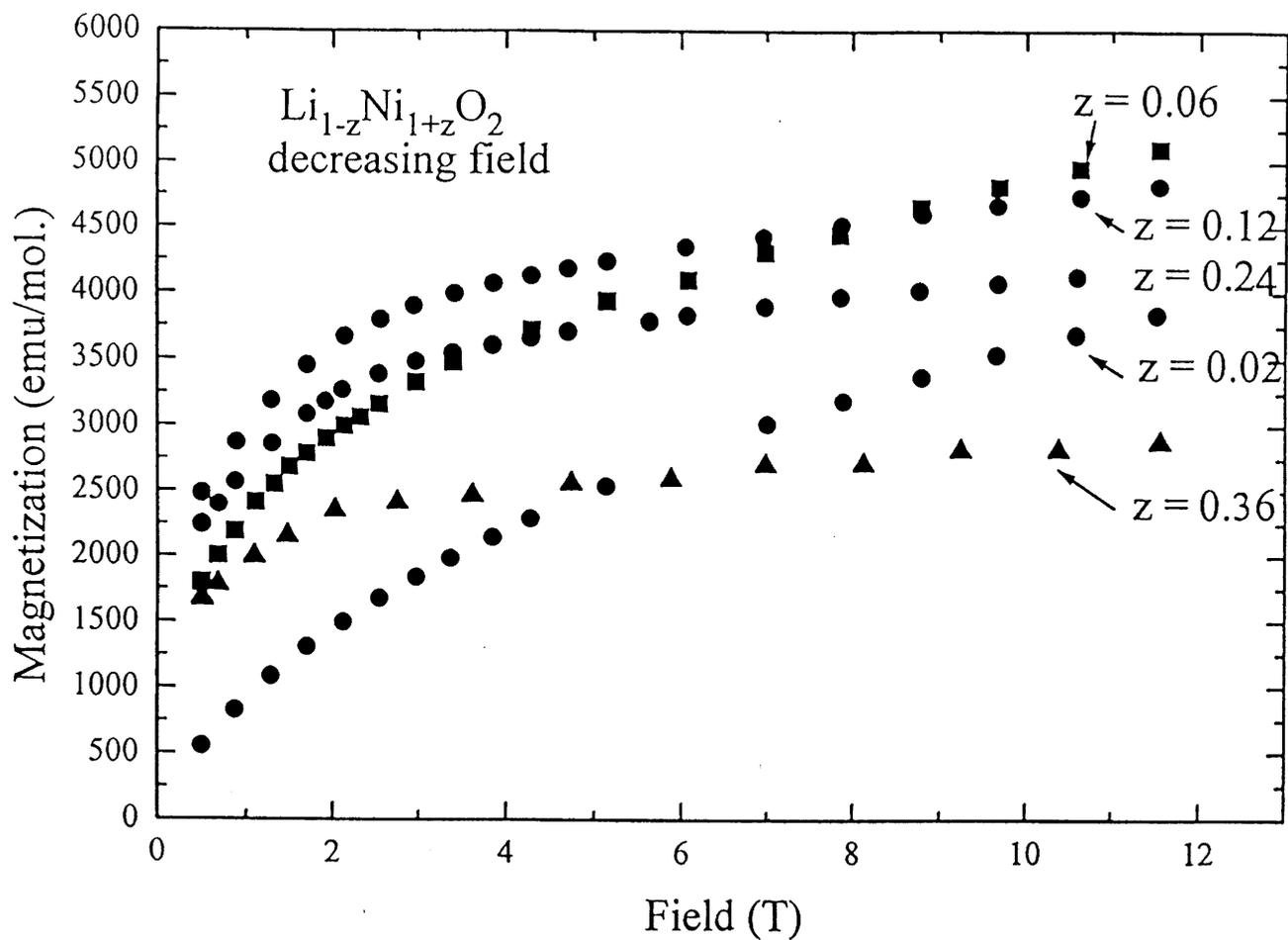


Fig. A.III.2 : Variation de l'aimantation en fonction du champ pour les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,02 ; 0,06 ; 0,12 ; 0,24 ; 0,36$) à une température de 4,2 K.

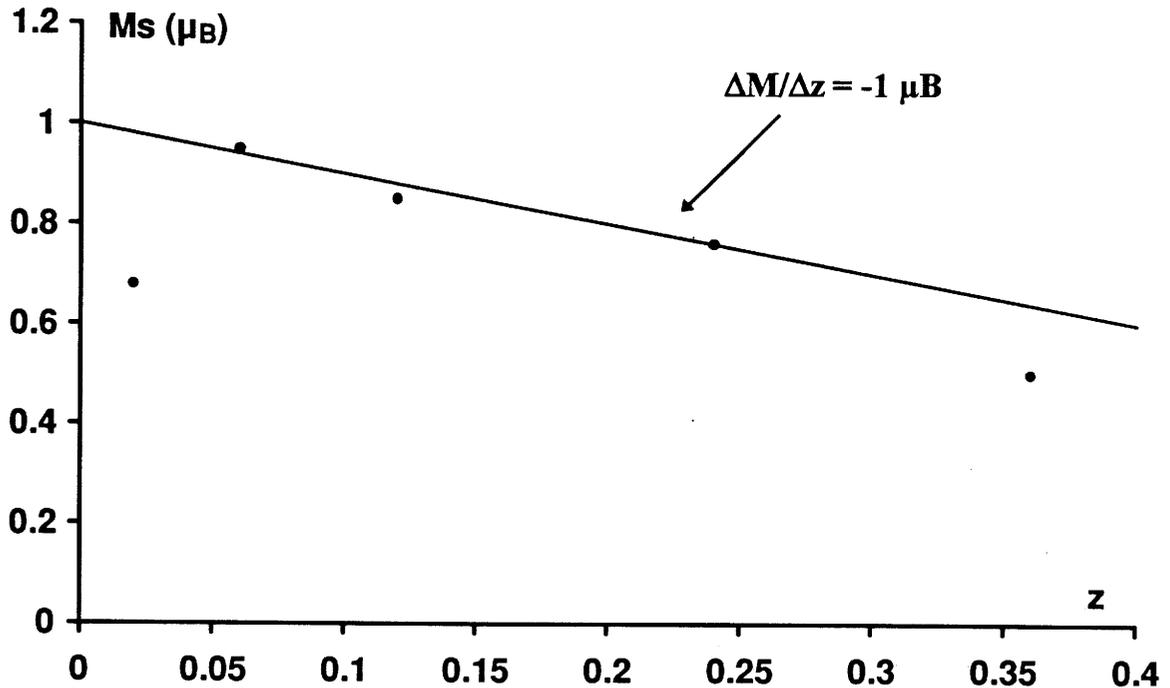


Fig A.III.3 : Variation de l'aimantation à "saturation " en fonction de z pour les phases $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$. La valeur de l'aimantation à "saturation" a été déterminée pour une température de 4,2 K et un champ de 11 T. Aux points expérimentaux a été ajoutée la droite $M_s = f(z)$, de pente $-1 \mu_B$, obtenue en considérant que les spins des z ions nickel divalents de l'interfeuillelet sont antiparallèles aux spins des z ions nickel divalents du feuillet. Soit pour le matériau $Li_{0,76}Ni_{0,24}^{II}Ni_{0,76}^{III}Ni_{0,24}^{II}O_2$, $M_s = 0,76 \mu_B$.

l'interfeuillet sont divalents, on obtient la formule $\text{Li}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}^{\text{II}}\text{Li}_{0,11}\text{Ni}_{0,75}^{\text{III}}\text{Ni}_{0,14}^{\text{II}}\text{O}_2$. Si on suppose qu'à la saturation, les spins dans le feuillet sont alignés parallèlement au champ et ceux dans l'espace interfeuillet antiparallèlement au champ, l'aimantation à saturation est $M_s = 0,75 + 2(0,14) - 2(0,36) = 0,31 \mu\text{B}$. Cette valeur est significativement différente de celle observée expérimentalement. Par contre, si on considère que pour cette composition les ions Ni^{II} et Ni^{III} sont également distribués dans les sites, la formule devient $\text{Li}_{0,64}\text{Ni}_{0,25}^{\text{II}}\text{Ni}_{0,11}^{\text{III}}\text{Li}_{0,11}\text{Ni}_{0,64}^{\text{III}}\text{Ni}_{0,25}^{\text{II}}\text{O}_2$ conduisant à une aimantation à saturation $M_s = 0,64 + 2(0,25) - 2(0,25) - 0,11(1) = 0,53 \mu\text{B}$. Cette valeur est tout à fait en accord avec la valeur expérimentale. Il faut d'ailleurs remarquer que la maille rhomboédrique de ce matériau est très proche de la symétrie cubique (Chap. AI). Ce résultat montre que la tendance à l'ordre $\text{Li}^+/\text{Ni}^{\text{III}}$ est très faible, il ne devient donc plus nécessaire de considérer une distribution particulière d'ions Ni^{III} et Ni^{II} dans le feuillet et dans l'espace interfeuillet.

A.III.1.2. Mesures de susceptibilité

Les courbes $\frac{1}{\chi} = f(T)$, pour l'ensemble des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($0,02 \leq z \leq 0,36$), sont représentées sur la figure A.III.4.

A nouveau, la courbe correspondant à la phase quasi-2D ($z = 0,02$) se différencie des autres. L'étude de son comportement sera détaillé dans le paragraphe relatif à cette composition (A.III.3).

Lorsque z augmente, la susceptibilité χ augmente en relation avec le nombre croissant d'ions nickel paramagnétiques. Par ailleurs, les courbes s'incurvent à haute température tandis que la température pour laquelle la susceptibilité devient infinie augmente.

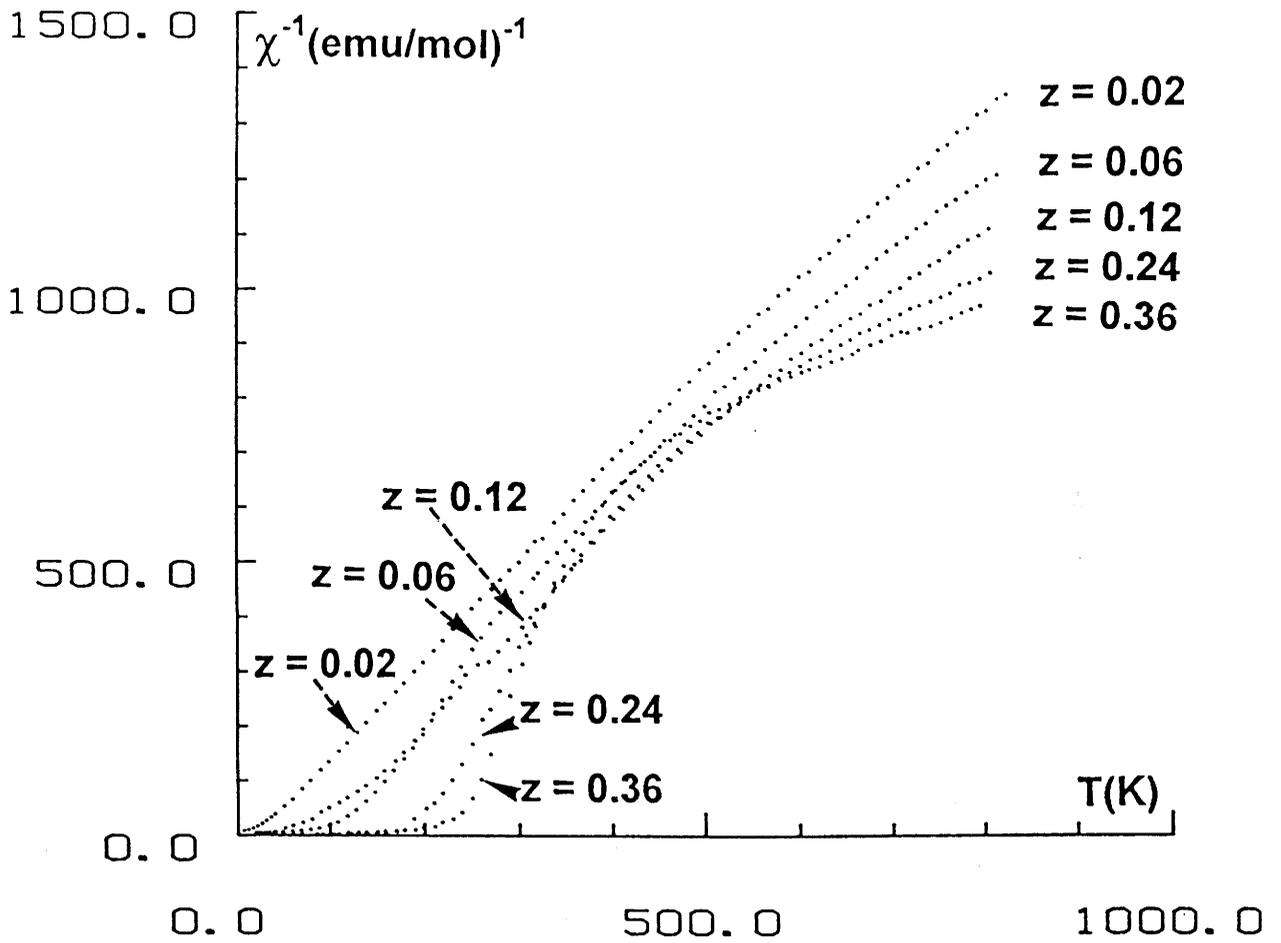


Fig. A.III.4 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour l'ensemble des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,02 ; 0,06 ; 0,12 ; 0,24 ; 0,36$).

Les courbes de variation thermique (M/H) sont représentées sur la figure A.III.5. La faible valeur de champ de 10 Oe permet d'assimiler la variation (M/H) à la susceptibilité.

Suivant la composition, l'allure des courbes est relativement différente. Dans le cas de la phase de composition $z = 0,36$, le rapport (M/H) chute de façon continue jusqu'à la température d'ordre ($T_c \approx 240\text{K}$). Ce comportement est comparable à celui adopté par des composés ferromagnétiques présentant une structure complètement ordonnée (38). Pour les autres compositions, $z = 0,24$ et $0,12$, on observe une queue de susceptibilité significative de la présence d'un ordre à courte distance qui s'établit avant l'ordre à longue distance ferromagnétique. Dans le cas de la composition, $z = 0,06$, le rapport M/H présente un maximum aux alentours de 25 K. Pour la composition $z = 0,02$, il reste quasiment nul dans tout le domaine de température.

L'analyse de ces courbes permet de déterminer la température d'ordre T_c pour laquelle le rapport M/H s'éloigne de zéro. Les valeurs des différentes températures d'ordre en fonction de z sont rassemblées sur le tableau A.III.1.

z	0,02	0,06	0,12	0,24	0,36
T_c (K)		100	140	230	240

Tableau A.III.1 : Températures d'ordre T_c des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ déduites des courbes $M/H = f(T)$.

On remarque que la température d'ordre T_c est d'autant plus élevée que le nombre d'ions nickel situés dans l'espace interfeuillet (z) est grand et que T_c tend à saturer à 240 K pour $z \geq 0,24$.

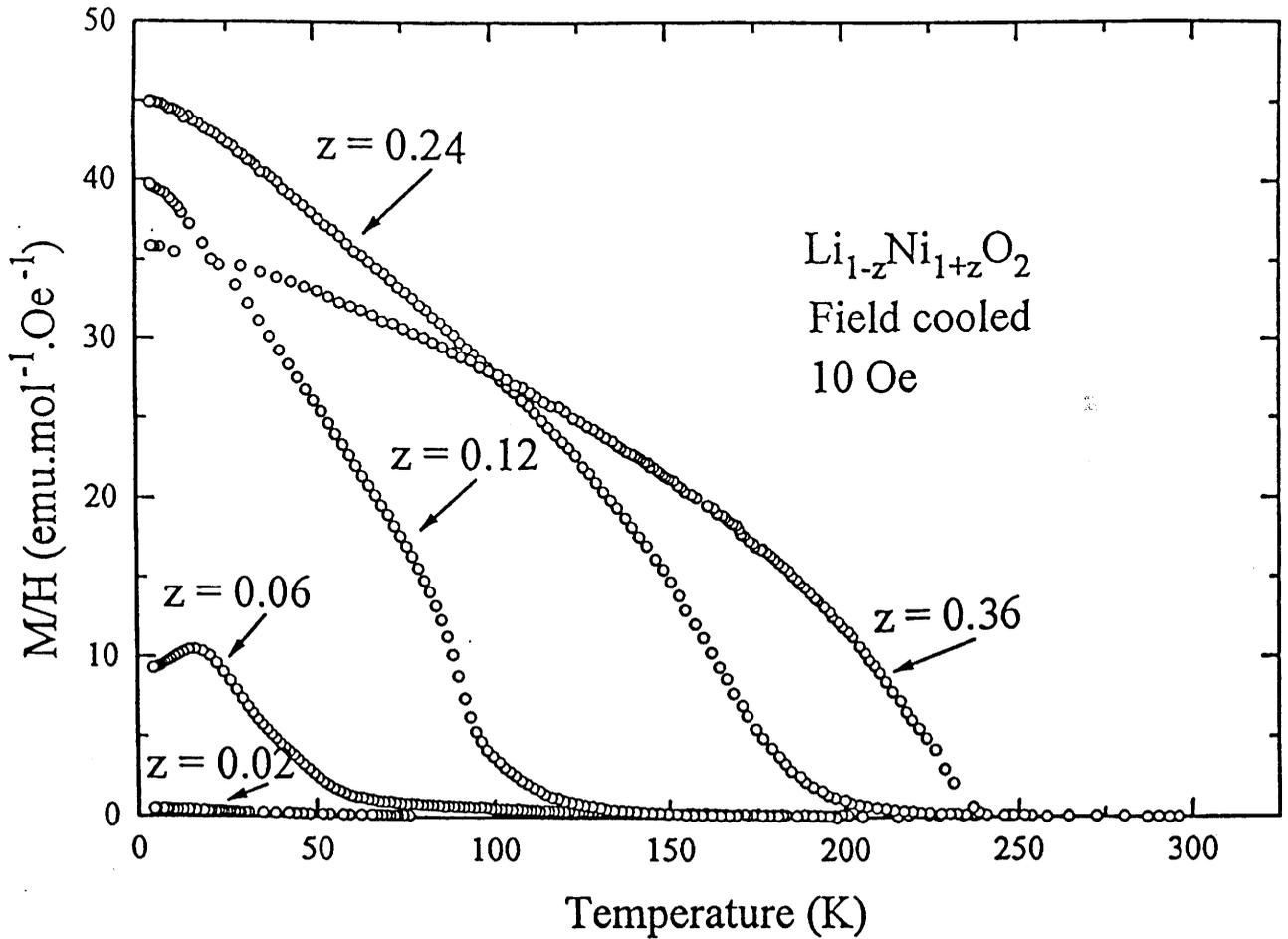


Fig. A.III.5 : Variation thermique du rapport (M/H) pour l'ensemble des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,02 ; 0,06 ; 0,12 ; 0,24 ; 0,36$). La faible valeur du champ de 10 Oe permet d'assimiler la variation (M/H) à la susceptibilité magnétique.

A.III.1.3. Conclusion

Les résultats, obtenus sur l'ensemble des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, suggèrent l'existence d'une composante ferromagnétique dont la contribution est d'autant plus importante que z est grand. En effet pour les fortes valeurs de z , l'aimantation tend à saturer (Fig. A.III.2). Par ailleurs, l'allure hyperbolique de plus en plus marquée des courbes $\frac{1}{\chi} = f(T)$ indique une tendance très nette vers un comportement ferrimagnétique lorsque z augmente. De façon à essayer de mieux comprendre ces différentes évolutions, nous allons à présent détailler un peu plus le comportement des phases $z = 0,06$ et $z = 0,36$. Le comportement de la phase quasi-2D est également très complexe, il sera considéré séparément.

A.III.2 COMPARAISON DES COMPORTEMENTS MAGNETIQUES DES PHASES DE COMPOSITION $Z = 0,06$ ET $Z = 0,36$

Les variations de l'aimantation en fonction du champ pour les compositions $z = 0,06$ et $z = 0,36$ sont représentées sur la figure A.III.6.

Dans le cas de la composition $z = 0,06$, on observe une légère tendance à la saturation pour les basses températures, tandis qu'à des températures supérieures à 100 K, l'aimantation varie linéairement avec le champ. Ce comportement paramagnétique n'est obtenu, dans le cas de la composition $z = 0,36$, que pour des températures supérieures à 250 K. A basse température, l'aimantation tend à saturer traduisant la présence de fortes interactions ferromagnétiques.

Les cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ ($M = f(H)$) sont représentés sur la figure A.III.7. L'existence d'une aimantation rémanente à champ nul confirme la présence d'une composante ferromagnétique. Avant application du champ, l'aimantation est légèrement positive dans le cas de la composition $z = 0,06$ et

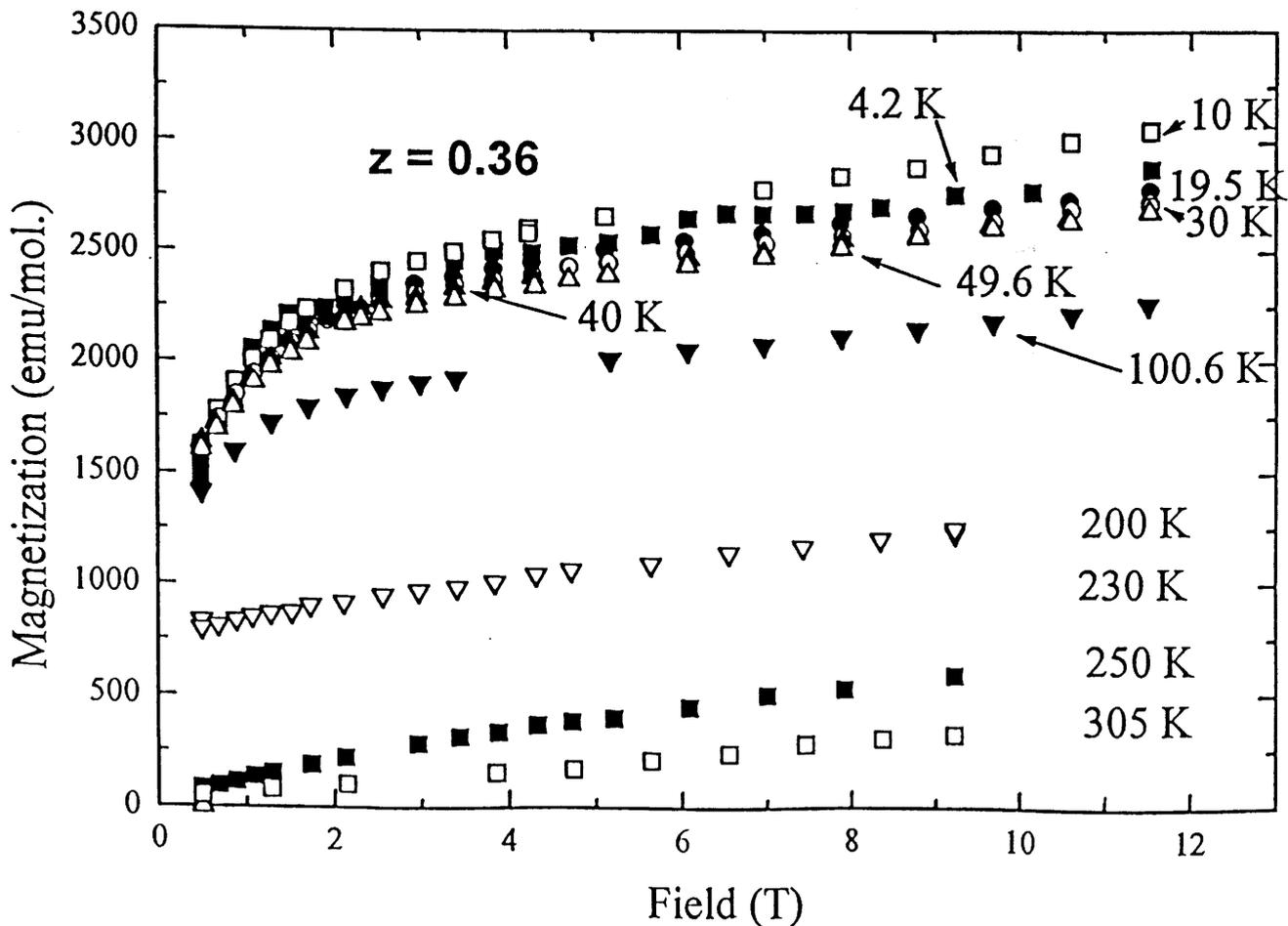
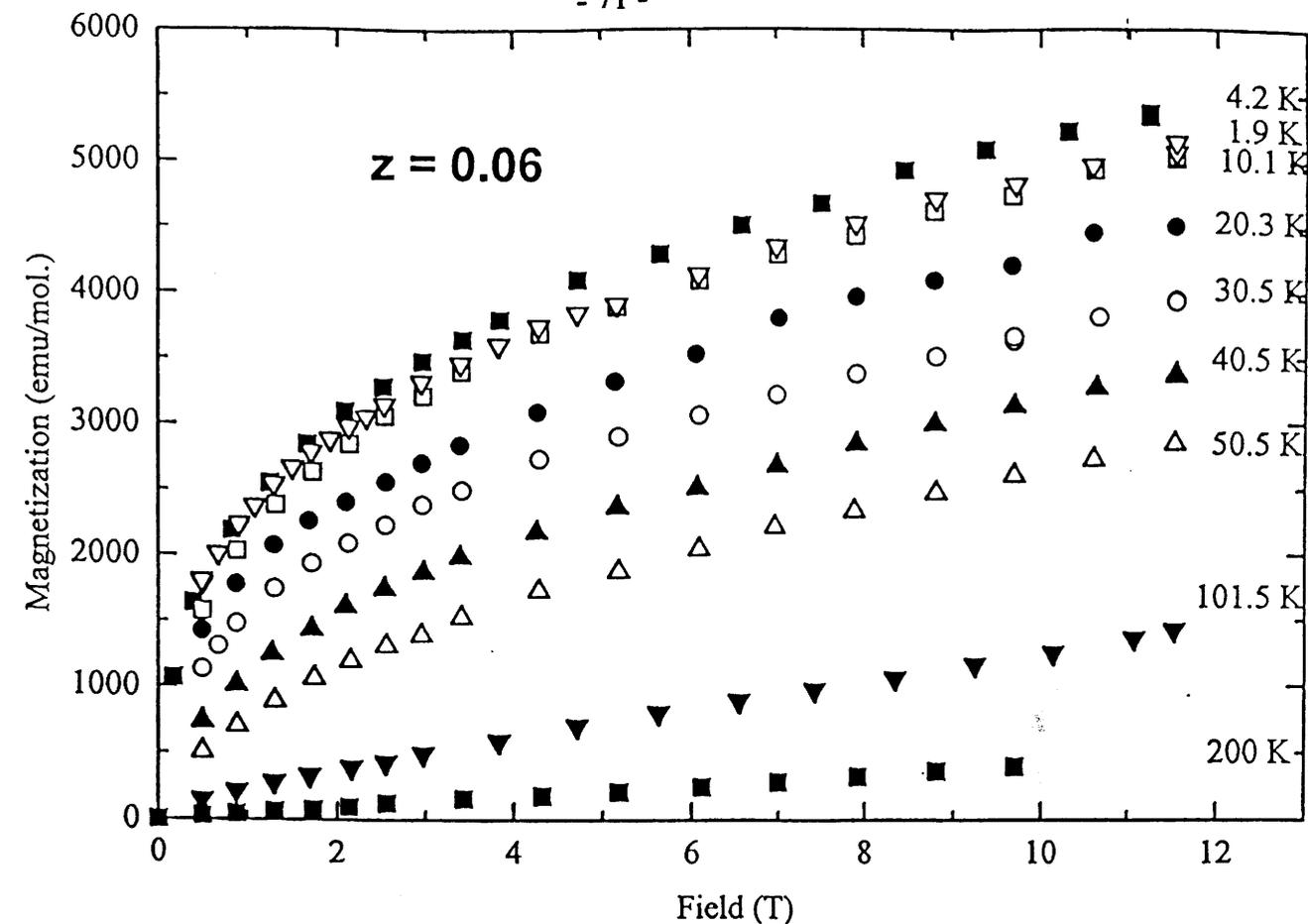


Fig. A.III.6 : Variation de l'aimantation en fonction du champ pour les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,06$ et $z = 0,36$) à différentes températures.

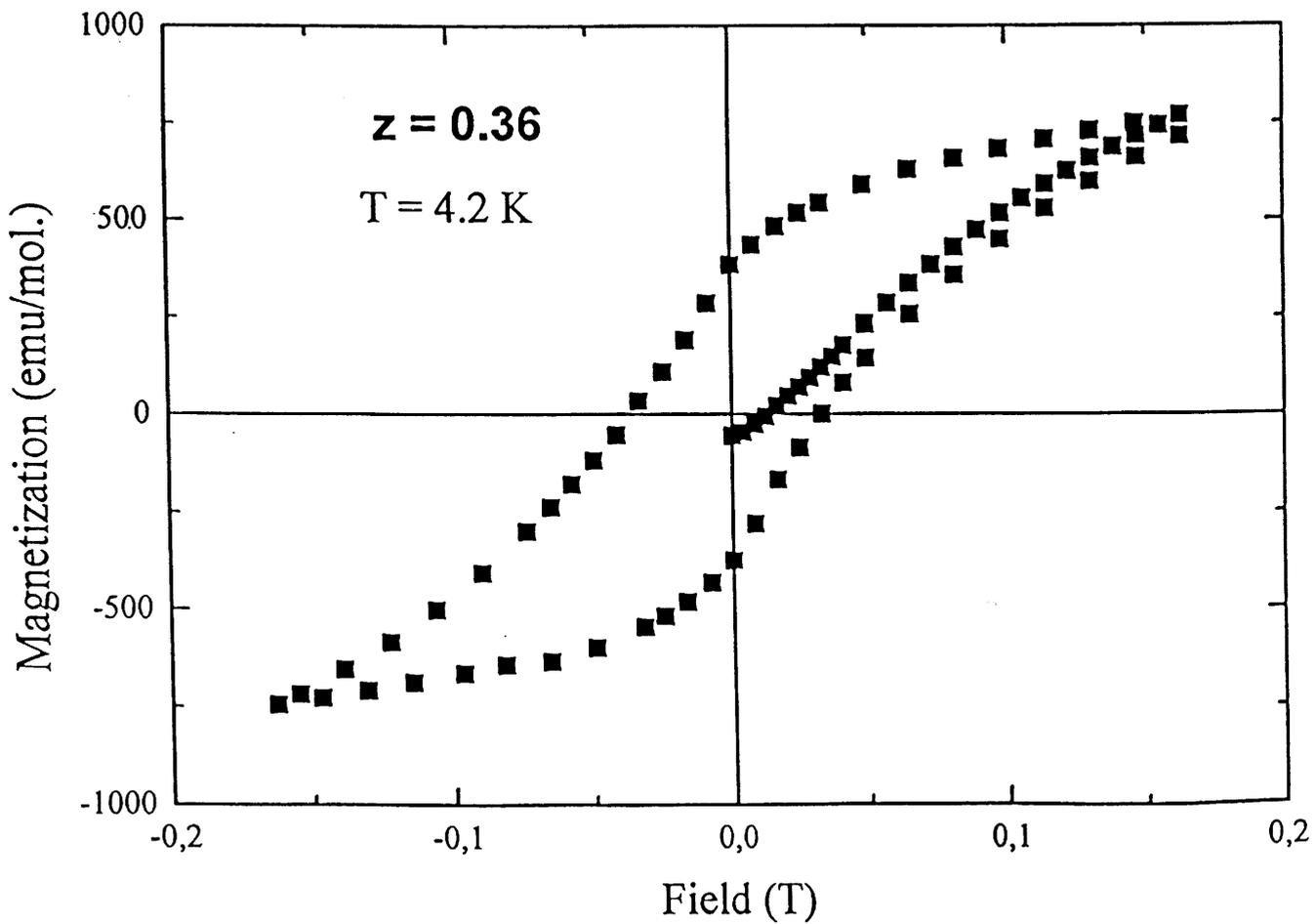
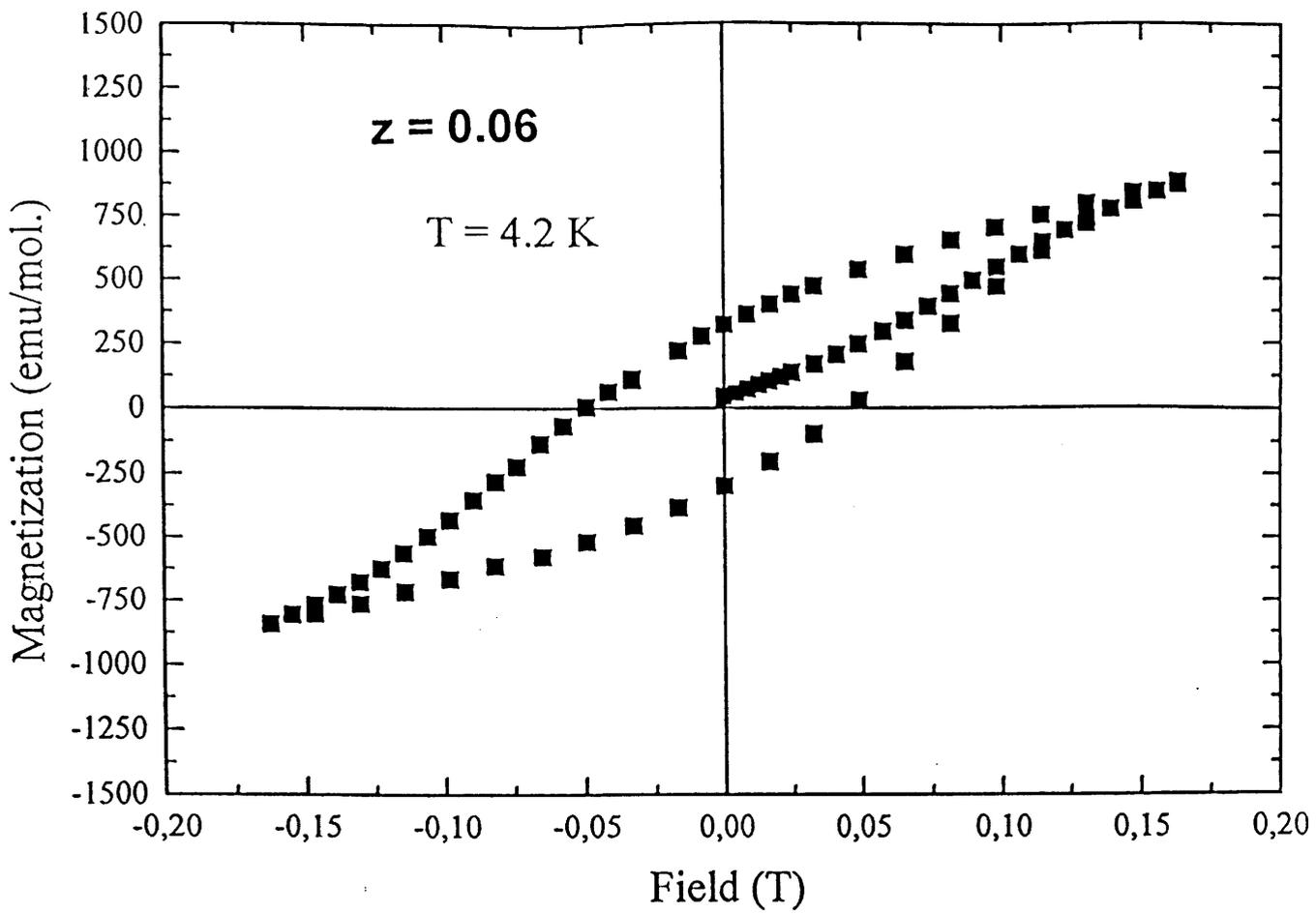


Fig. A.III.7 : Cycles d'hystérésis de la variation de l'aimantation en fonction du champ pour les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,06$ et $z = 0,36$).

légèrement négative pour la composition $z = 0,36$. Cette aimantation négative à champ nul est caractéristique d'un comportement ferrimagnétique. Les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité molaire pour ces deux phases sont représentées sur la figure A.III.8. La valeur négative de la température θ_p couplée à l'existence d'une température d'ordre T_c (températures spécifiées sur la graphe) confirme le comportement ferrimagnétique de la phase $z = 0,36$ (39).

La compréhension du comportement magnétique de ces phases a été facilitée en utilisant les diagrammes d'Arrott. Ces diagrammes sont basés sur l'interprétation des courbes $M^2 = f(H/M)$.

L'expression du champ en fonction de l'aimantation est donnée par :

$$H = \frac{M}{\chi} + \beta M^3$$
$$\text{soit } M^2 = \frac{H}{M} \frac{1}{\beta} - \frac{1}{\chi} \frac{1}{\beta}$$

Dans un système homogène, ce type de diagramme donne un faisceau de droites parallèles passant par l'origine pour $T = T_c$ ($\frac{1}{\chi} \rightarrow 0$). La présence d'une courbure est la preuve d'une inhomogénéité du système (désordre, distribution de T_c ...).

De plus, l'allure des courbes $M^2 = f(H/M)$ peut être interprétée à l'aide de la théorie de Landau utilisée pour décrire un modèle de ferrimagnétisme faible. Cette théorie, non détaillée dans ce manuscrit, décrit l'énergie de deux sous réseaux (A, B) de moments magnétiques M_A et M_B par l'expression :

$$E = \frac{1}{2} \chi_A M_A^2 + \frac{1}{2} \chi_B M_B^2 + \frac{1}{4} A_1 M_A^4 + \frac{1}{4} B_1 M_B^4 - H (M_A + M_B) + C(M_A M_B)$$

Dans cette étude, les deux sous réseaux correspondent d'une part aux ions nickel dans le feuillet et d'autre part aux ions nickel dans l'espace interfeuillet.

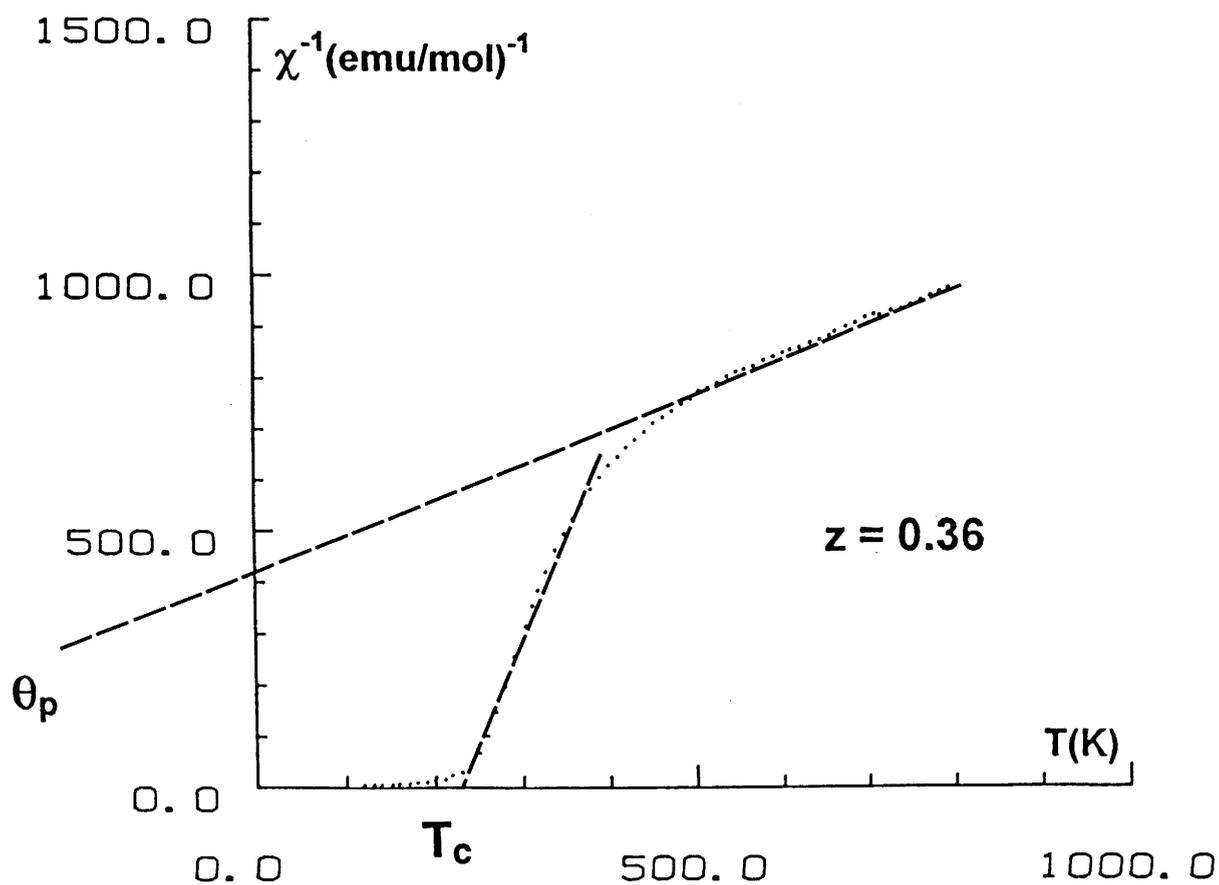
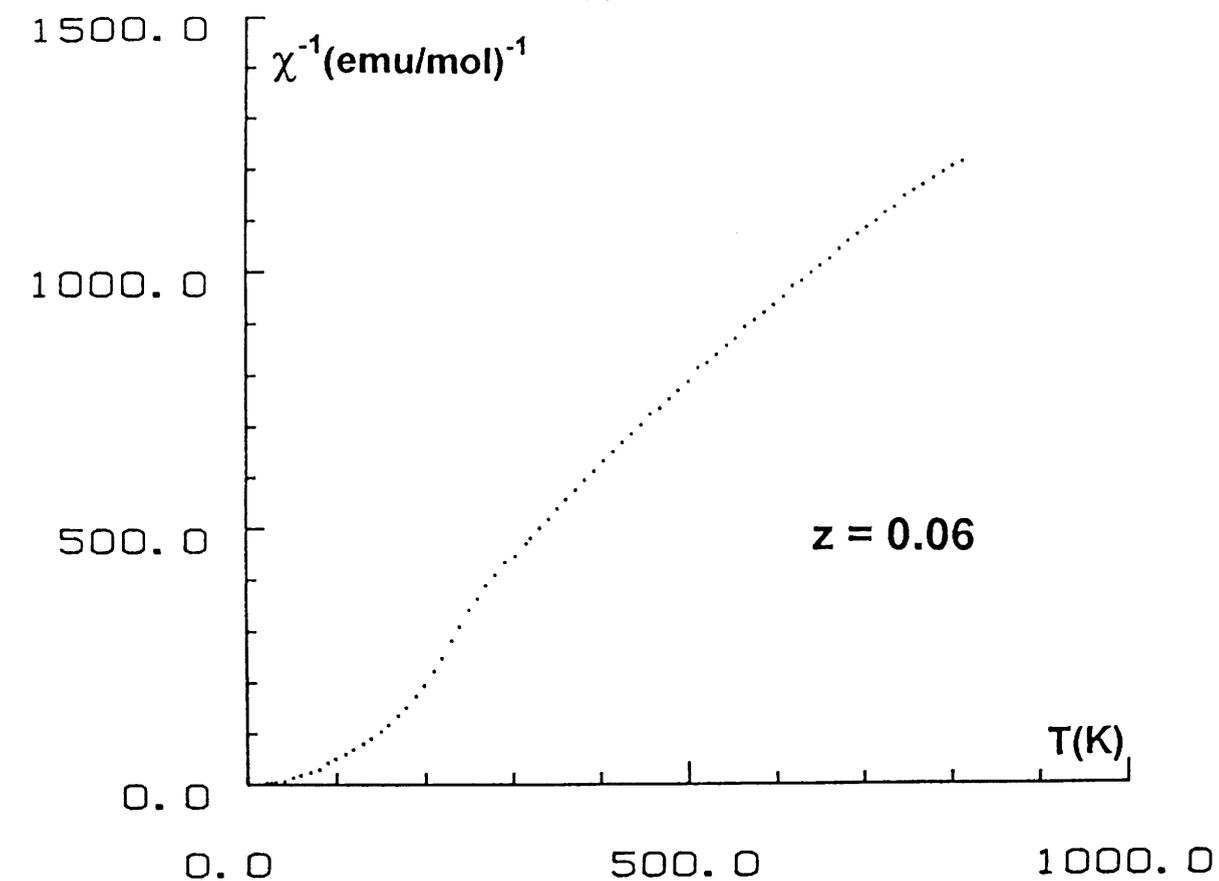


Fig. A.III.8 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,06$ et $z = 0,36$).

- Les termes A_1 et B_1 sont des termes phénoménologiques qui permettent de prendre en compte la variation non monotone de l'aimantation en fonction du champ.
- Le terme en $-H$ est relatif à l'énergie de Zeeman des deux sous réseaux.
- Le terme C détermine l'interaction entre les deux sous réseaux. Il est positif lorsque les interactions sont antiferromagnétiques. De plus, des calculs mathématiques montrent qu'une valeur de la constante C fortement positive est associée à des allures de courbes $M^2 = f(H/M)$ en S .

Les courbes $M^2 = f(H/M)$ relatives à différentes températures pour les compositions $z = 0,06$ et $0,36$ sont représentées sur la figure A.III.9. Dans le cas de la composition $z = 0,06$, les courbes $M^2 = f(H/M)$ sont des droites parallèles passant par l'origine pour des températures inférieures à 10 K. Lorsque la température augmente, elles tendent à s'incurver indiquant une légère inhomogénéité du système. Dans le cas de la composition $z = 0,36$, la forme en S , obtenue pour les températures inférieures à 200 K, est à associer à une valeur de la constante C fortement positive. Elle traduit la présence d'interactions antiferromagnétiques entre les deux sous réseaux (c'est à dire entre les ions nickel du feuillet et de l'interfeuillet).

En conclusion, l'ensemble de ces résultats nous a permis de définir un modèle d'interprétation du comportement magnétique des phases $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ en fonction de z . Nous nous sommes basés sur l'hypothèse de la prédominance d'interactions antiferromagnétiques au sein des feuillets NiO_2 , décrite par le modèle de frustration triangulaire. La présence d'ions nickel dans l'espace interfeuillet, créant un système à quatre spins, casse la frustration. Par ailleurs, le très fort caractère antiferromagnétique de l'interaction $Ni-O-Ni$ à 180° , entre un ion nickel de l'espace interfeuillet et un ion nickel du feuillet, conduit à coupler ferromagnétiquement les deux ions nickel appartenant à deux feuillets adjacents au dessus et en dessous de l'ion nickel de l'espace interfeuillet. Par suite, des petits domaines ferrimagnétiques se créent autour des ions nickel de l'espace interfeuillet. Ce modèle est schématisé sur la figure A.III.10. Lorsque z augmente, le nombre de domaines ferrimagnétiques croît au détriment des zones

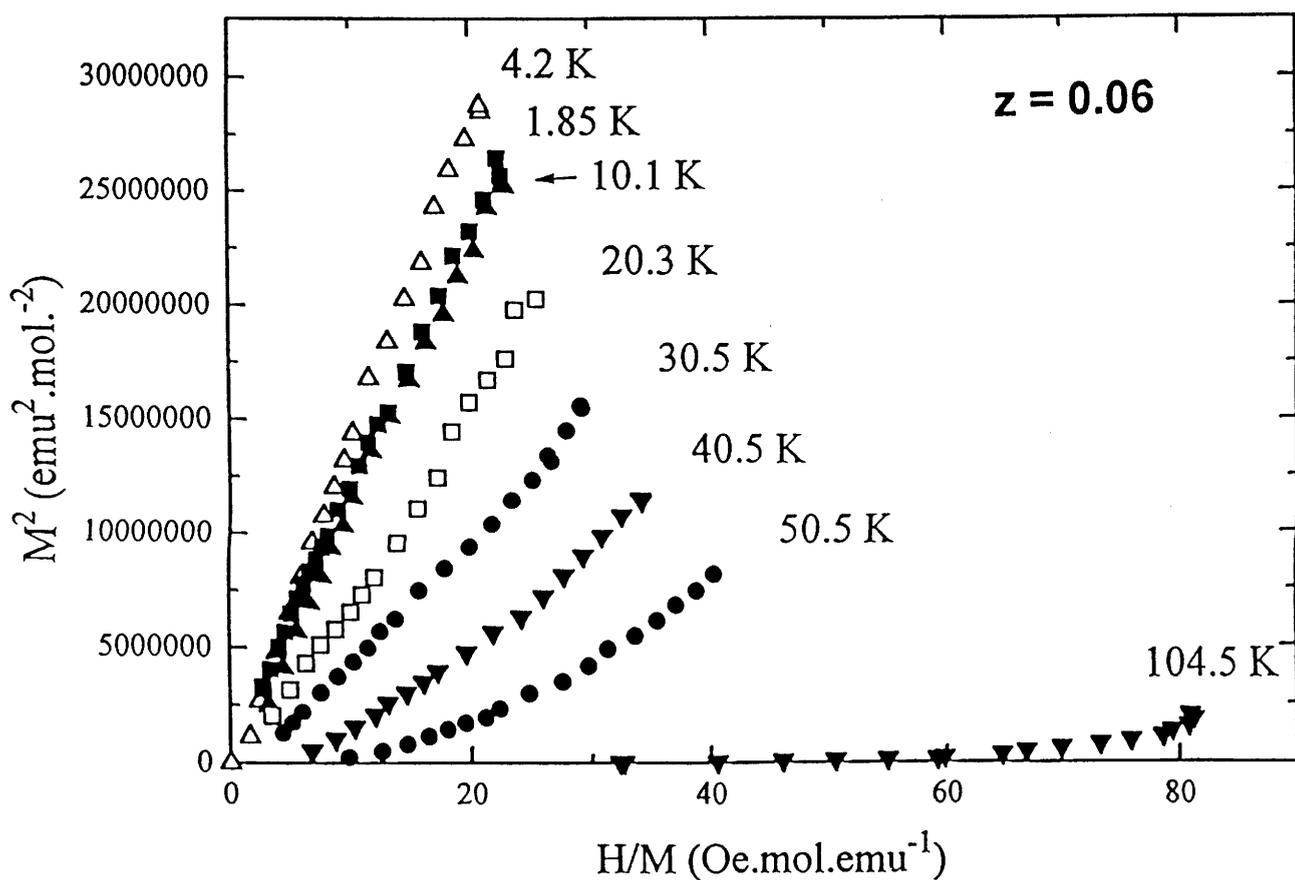
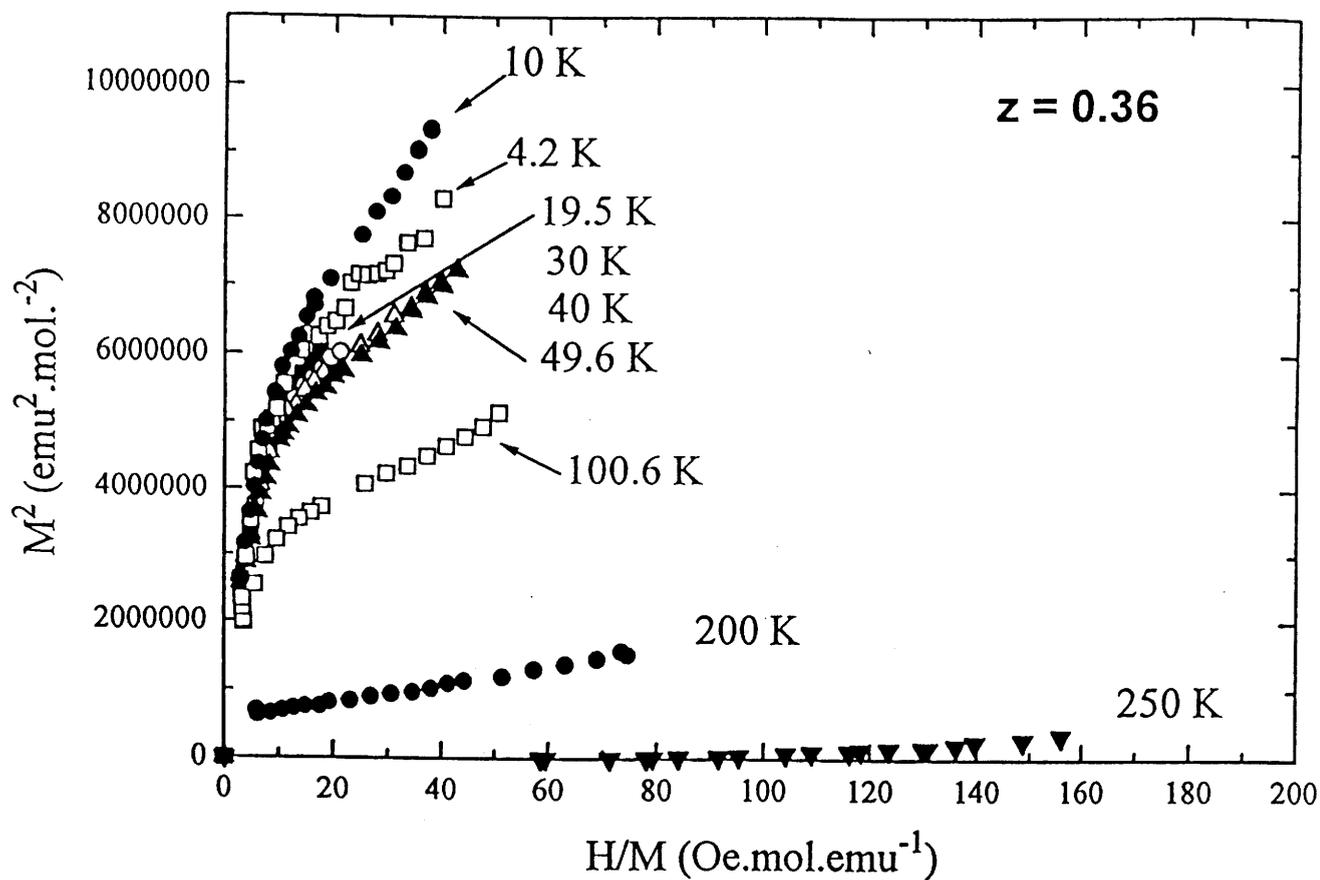


Fig. A.III.9 : Diagrammes d'Arrott, $M^2 = f(H/M)$, pour les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,06$ et $z = 0,36$).

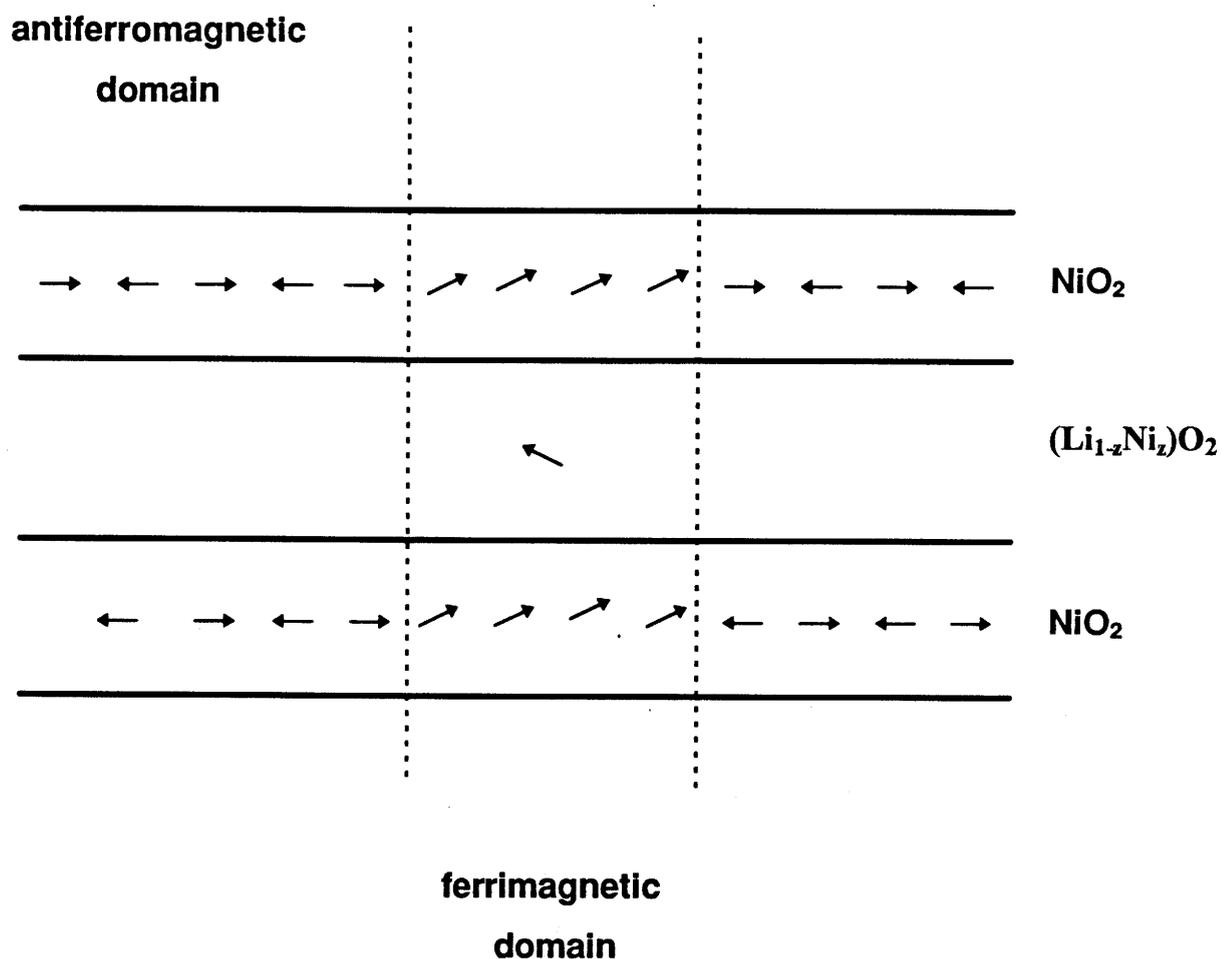


Fig. A.III.10 : Schéma des différentes interactions magnétiques présentes dans les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Les ions nickel d'un même feuillet sont couplés antiferromagnétiquement entre eux. La présence d'ions nickel dans l'espace interfeuillet, couplés antiferromagnétiquement aux ions nickel de deux feuillets adjacents, conduit à l'existence de domaines ferrimagnétiques.

antiferromagnétiques permettant ainsi d'obtenir la saturation dans le cas de la phase de composition $z = 0,36$ (Fig.A.III.6).

A.III.3. COMPORTEMENT MAGNETIQUE DU NICKELATE **"LiNiO₂"**

La variation de l'aimantation en fonction du champ, pour différentes températures, est représentée sur la figure A.III.11.

Quelle que soit la température, l'aimantation à saturation n'est jamais atteinte. Dans le cas des températures peu élevées, les courbes s'incurvent toutefois légèrement pour les fortes valeurs du champ. Pour des températures supérieures à 30 K, l'aimantation varie linéairement avec le champ.

Le cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ est représentée sur la figure A.III.12. La variation de l'aimantation est complètement réversible et symétrique par rapport à zéro. Les allures de ces différentes courbes, aimantation-champ, montrent l'absence d'interactions ferromagnétiques prédominantes dans ce matériau.

La courbe $\frac{1}{\chi} = f(T)$ est représentée sur la figure A.III.13.

Cette courbe ne met en évidence l'existence d'aucun ordre magnétique. La susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss. L'écart à la linéarité, observé à haute température, pourrait résulter de la contribution du paramagnétisme indépendant de la température (TIP). La susceptibilité peut être alors paramétrée par l'équation suivante :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} + N\alpha$$

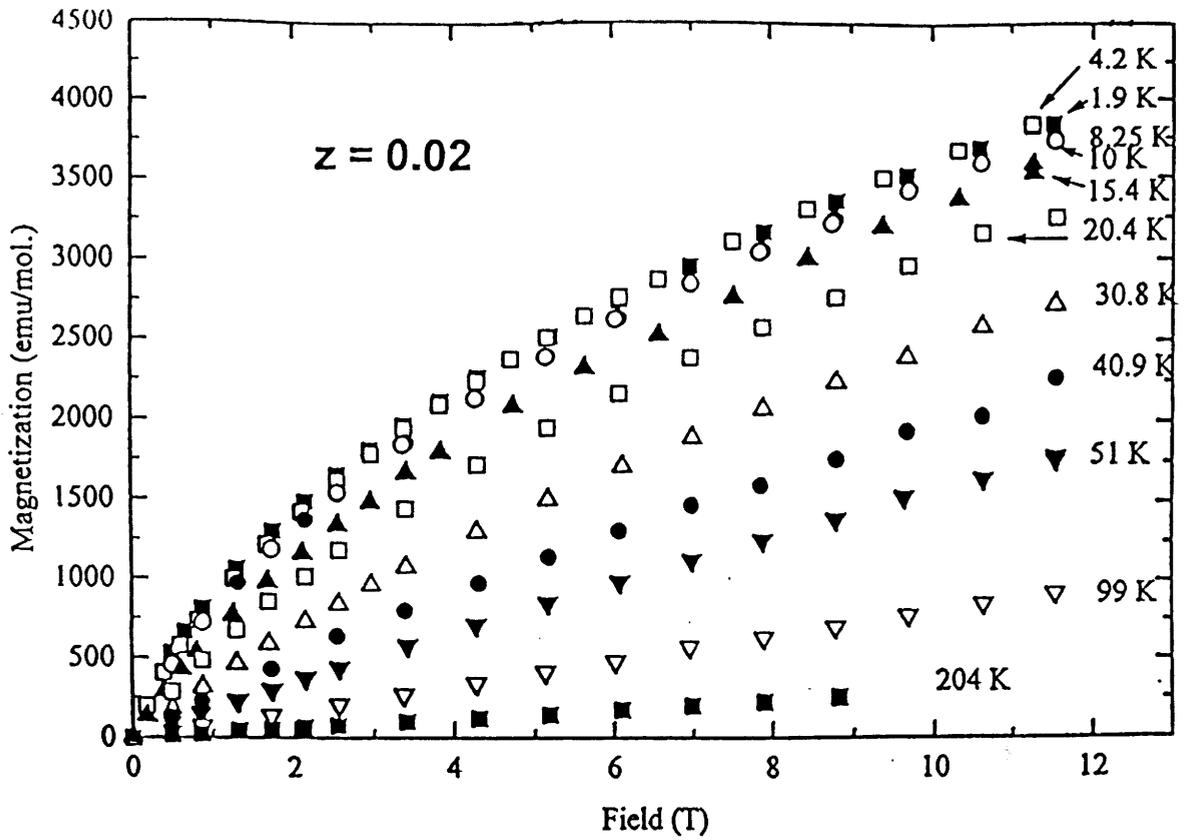


Fig. A.III.11 : Variation de l'aimantation en fonction du champ pour la phase "LiNiO₂" quasi-2D (Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂, z = 0,02) à différentes températures.

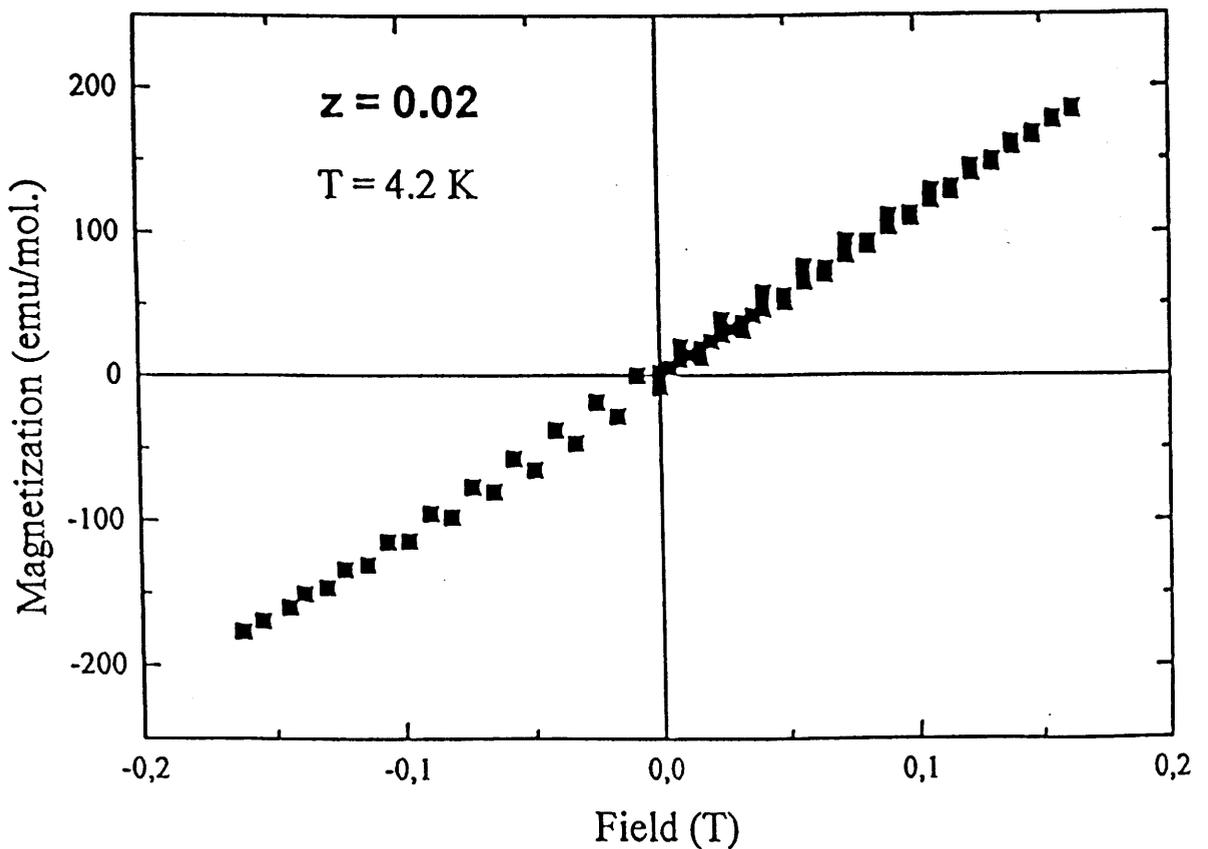


Fig. A.III.12 : Cycles d'hystérésis de la variation de l'aimantation en fonction du champ pour la phase "LiNiO₂" quasi-2D (Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂, z = 0,02).

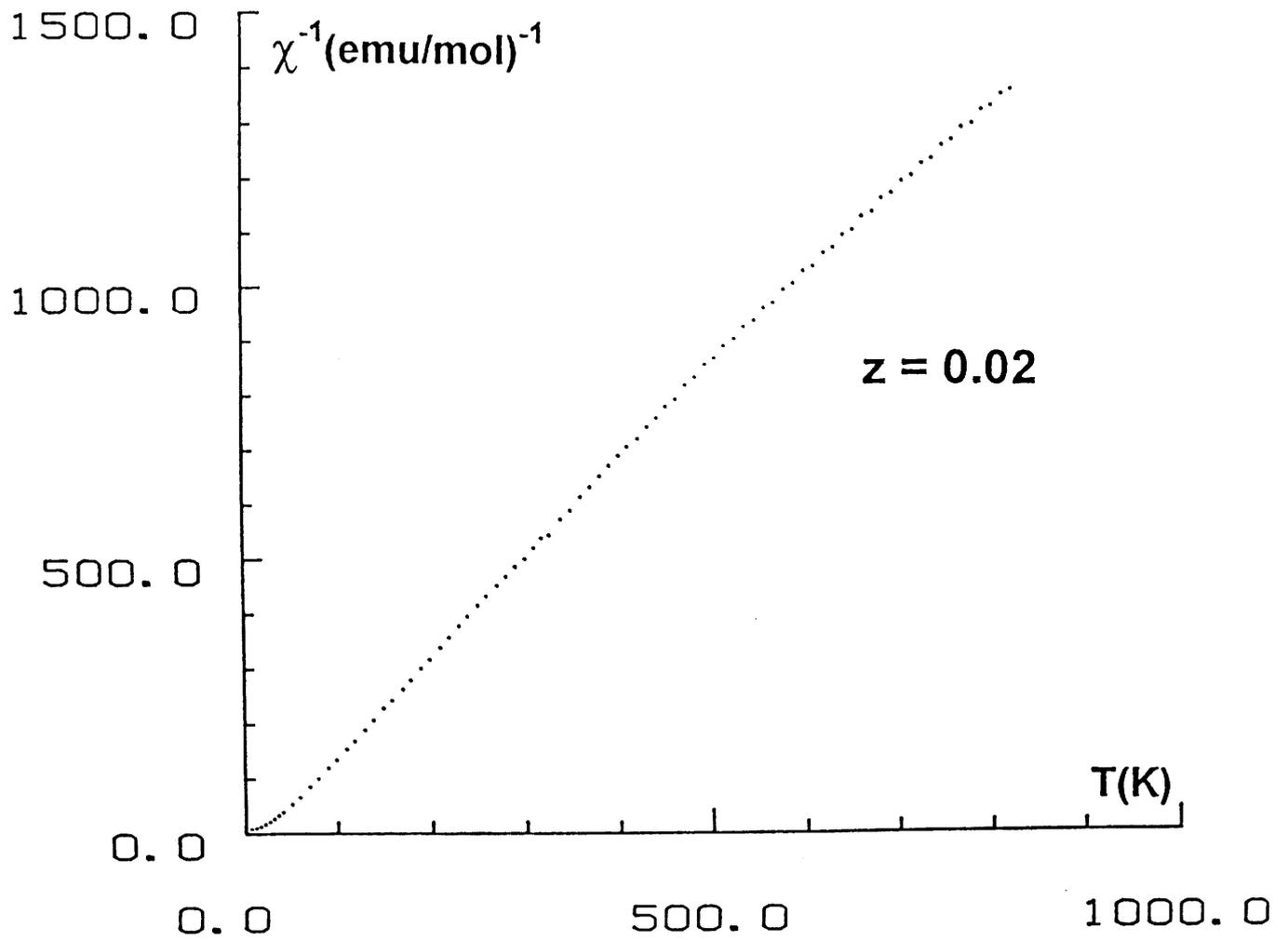


Fig. A.III.13 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour la phase "LiNiO₂" quasi-2D (Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂, z = 0,02).

Le terme $\frac{C}{T - \theta_p}$ désigne la contribution apportée par les ions paramagnétiques.

La constante de Curie expérimentale ($C_{\text{exp.}} = 0,54$) est du même ordre de grandeur que la constante de Curie calculée ($C_{\text{cal.}} = 0,41$). Le terme $N\alpha$ correctif, désignant le paramagnétisme indépendant de la température, est négligeable pour les fortes valeurs de la susceptibilité (i.e. basses températures). Par contre, il doit être considéré à haute température.

CONCLUSION

L'étude du comportement magnétique des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ confirme le caractère extrêmement complexe des différentes interactions présentes au sein de ces matériaux. Les interactions ont un caractère antiferromagnétique dans les plans, la présence d'ions nickel dans l'espace interfeuillet conduit à l'existence de micro-domaines ferrimagnétiques. En revanche, ces travaux ne nous ont pas permis d'apporter une interprétation satisfaisante quant au comportement magnétique de la phase quasi-2D.

Les propriétés magnétiques très sensibles à la présence d'ions nickel dans l'espace interfeuillet peuvent être utilisées comme moyen élégant pour déterminer la composition des phases (c'est à dire la valeur de l'écart à la stoechiométrie z). Elles sont donc très complémentaires d'une étude structurale.

Dans l'optique d'affiner nos résultats, des mesures de RPE et de diffraction de neutron, ces dernières devraient permettre de mieux apprécier l'orientation des spins dans le réseau, sont actuellement en cours.

Chapitre A-IV. :
ETUDE DU COMPORTEMENT
ELECTROCHIMIQUE

INTRODUCTION

Le nickelate de lithium Li_xNiO_2 est aujourd'hui parmi les tout meilleurs matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium. Ce matériau présente en effet un domaine de potentiel par rapport au lithium compris entre 3,5 V et 4 V, et un domaine de réversibilité de 0,5 lithium (16,40). Son caractère extrêmement oxydant le rend, de plus, particulièrement bien adapté à une utilisation dans des batteries ion-lithium ayant une électrode négative en carbone.

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que l'existence d'ions nickel sur le site du lithium modifie les propriétés structurales et magnétiques du matériau. Le comportement électrochimique étant fortement dépendant de la structure du matériau, il sera par la suite également corrélé à la valeur de z . Les références bibliographiques traitant de la relation entre le nombre d'ions nickel présents dans l'espace interfeuillet et l'évolution des performances en cyclage sont à ce jour en nombre relativement restreint (9,15). L'ensemble des travaux est cependant unanime quant à la diminution des performances électrochimiques observée lorsque le nombre d'ions nickel augmente.

Sur la base de ces différentes informations, une étude de l'influence de la valeur de z sur le comportement électrochimique des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ a été entreprise.

Les tests électrochimiques ont été réalisés à partir de la série de phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ préparées à l'aide d'un mode de synthèse unique ($\text{Li}_2\text{O} + \text{NiO}$, Fig. A.I.1). Dans la suite de ce manuscrit, nous ne discuterons pas directement de l'influence des conditions de synthèse (réactif utilisé, température...) sur le comportement électrochimique. En effet, il est bien évident que le paramètre le plus important est le nombre d'ions nickel présents dans l'espace interfeuillet, et ceci quelle qu'en soit la cause.

L'ensemble des générateurs $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ a été cyclé galvanostatiquement à l'aide d'un système informatisé conçu au laboratoire (41). Deux types de cyclage ont été

réalisés : des cyclages en continu et des cyclages à l'équilibre thermodynamique (OCV : Open Circuit Voltage). Une description plus détaillée de la cellule électrochimique utilisée, ainsi que des différents modes de cyclage, est donnée dans l'annexe III.

A.IV.1. INFLUENCE DE LA VALEUR DE Z SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE : CYCLAGE EN CONTINU

Sur la figure A.IV.1 sont représentées les courbes de cyclage électrochimique des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,02 ; 0,06 ; 0,12 ; 0,24$), cyclées dans un domaine de potentiel compris entre 3 et 4 V sous une densité de courant de $240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, et pour une masse active de 100 mg. La limite haute en potentiel a été choisie de façon à supprimer toute limitation en cyclage due à des problèmes d'oxydation de l'électrolyte liquide.

L'examen général des courbes permet de constater qu'une augmentation du nombre d'ions nickel présents dans l'espace interfeuillelet entraîne une diminution significative des performances en cyclage de la batterie. En effet lorsque z augmente, la polarisation de la batterie (demi-différence entre les courbes de potentiel de charge et de décharge) augmente et le nombre d'électrons échangés (Δe^-) diminue ($z = 0,02$, $\Delta e^- = 0,45$; $z = 0,12$, $\Delta e^- = 0,25$). Par ailleurs, la perte de capacité observée en première décharge est un phénomène général dans les oxydes A_xMO_2 ($\text{A} = \text{élément alcalin}$ et $\text{M} = \text{métal de transition}$). Elle est liée à la difficulté de diffusion des ions alcalins au voisinage de la composition initiale ($x = 1$). En outre, le nombre de lithium réintercalé est d'autant plus faible que le nombre d'ions nickel dans l'espace interfeuillelet est élevé.

La forme des courbes de charge-décharge de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$ montre une très bonne réversibilité du processus d'intercalation-désintercalation. La faible polarisation est associée à une allure de courbe relativement structurée. Ces changements de pente traduisent de légères modifications structurales induites par la désintercalation (intercalation) du lithium. De récents travaux ont effectivement confirmé la présence de

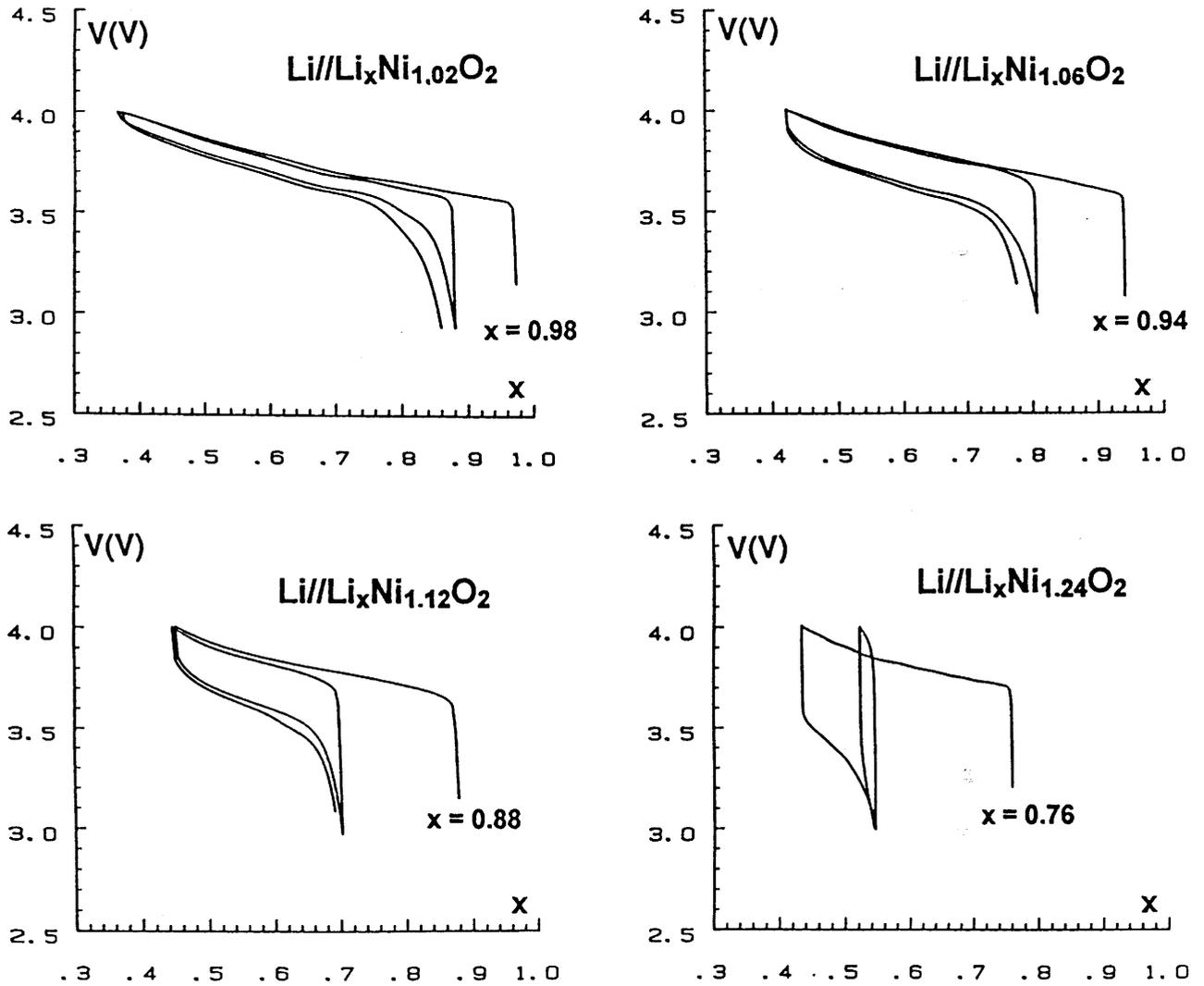


Fig. A.IV.1 : Courbes de cyclage électrochimique (deux premiers cycles) des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,02 ; 0,06 ; 0,12 ; 0,24$) ($j = 240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Une augmentation du nombre d'ions nickel est corrélée à une très nette augmentation de la polarisation et une forte diminution du nombre d'ions lithium échangés.

plusieurs transitions de phases en cours de cyclage (42,43). Toutefois dans ce manuscrit, nous ne nous attacherons pas à caractériser de façon plus précise l'évolution structurale en fonction de la composition (x) des matériaux Li_xNiO_2 . Cette étude est actuellement en cours au laboratoire dans le cadre de la thèse de J.P. Pérès.

Récemment la SAFT a obtenu de très bons résultats en ce qui concerne des tests de cyclage longue durée, réalisés à partir d'un matériau de structure quasi-2D de composition $\text{Li}_{0,97}\text{Ni}_{1,03}\text{O}_2$ (16). En effet, des batteries cyclées au régime C (le cyclage C indique un temps de décharge d'une heure) ont effectuée jusqu'à 1200 cycles tout en conservant plus de 60 % de la capacité initiale au 1000^{ème} cycle. D'autres tests de cyclage à des régimes plus élevés (2C) confirment l'aptitude de ce matériau à subir des cyclages à forte densité de courant, et l'avenir prometteur du nickelate au niveau des applications.

Dans le cas des matériaux contenant un plus fort taux d'ions nickel, la variation continue du potentiel en fonction de la composition des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ suggère l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition. La présence d'ions nickel dans l'espace interfeuille tendrait à inhiber toute modification structurale en rendant la structure plus rigide, et en empêchant notamment l'ordre lithium/lacunes, qui est supposé être à l'origine de la distorsion monoclinique dans le cas de la phase quasi-2D de composition $\text{Li}_{0,65}\text{NiO}_2$ (44).

Pour la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1,24}\text{O}_2$, la réversibilité du processus d'intercalation-désintercalation est perdue dès le second cycle.

Ces premiers résultats confirment l'étroite relation existant entre les propriétés structurales et électrochimiques de ces phases. En effet, lorsque le nombre d'ions nickel augmente, la structure évolue progressivement d'un caractère bidimensionnel propice à une bonne diffusion du lithium vers un caractère tridimensionnel défavorable au processus d'intercalation-désintercalation.

A.IV.2. RELATION ENTRE LE COMPORTEMENT ELECTRO-CHIMIQUE ET LA DISTRIBUTION CATIONIQUE : CYCLAGE EN OCV

Le processus de diffusion dépend étroitement de la conductivité mixte (cationique et électronique) des phases. Le caractère bidimensionnel de ces matériaux est un cas propice à une bonne conductivité ionique. En revanche, la présence de quelques ions nickel sur le site du lithium gêne le mécanisme de diffusion du lithium dans l'espace interfeuillet. La valeur de la conductivité sera donc fortement liée à la structure du matériau (c'est à dire à la valeur de z).

De façon à suivre la cinétique de la réaction d'intercalation, une étude de cyclage à l'équilibre thermodynamique a été entreprise. Ces mesures OCV consistent à alterner des périodes de charge (ou décharge) avec des périodes de relaxation pendant lesquelles le circuit est ouvert. Le système évolue alors spontanément vers son potentiel d'équilibre (annexe IV).

Les courbes donnant l'évolution du potentiel en fonction de la composition pour les batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,02 ; 0,06 ; 0,24$), cyclées sous une densité de courant de $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour une masse active de 100 mg, sont rassemblées sur la figure A.IV.2.

Les allures globales des courbes potentiel-composition des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,02 ; 0,06$) sont comparables. Néanmoins, on note un accroissement de la polarisation lorsque z augmente (la polarisation est représentée par la longueur de la verticale à x constant). Ce phénomène est d'ailleurs surtout observé en décharge. Pendant la décharge, la réintercalation du lithium devient de plus en plus difficile lorsque le matériau s'approche de la composition initiale. En effet, la probabilité pour un ion lithium de se positionner au voisinage d'un ion nickel, qui exerce sur lui un effet répulsif, est d'autant plus élevée que le matériau s'approche de la composition initiale d'une part, et que le nombre d'ions nickel dans l'espace interfeuillet est important d'autre part.

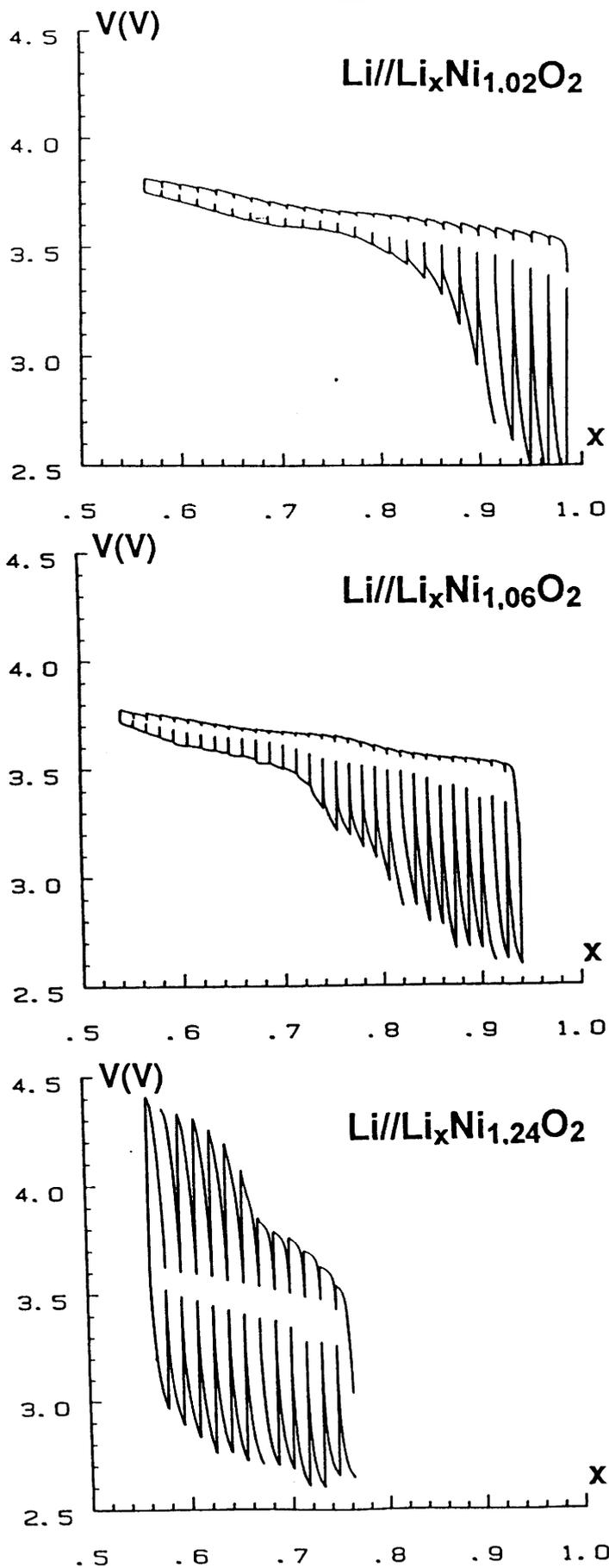


Fig. A.IV.2 : Variation du potentiel en fonction de la composition des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,02 ; 0,06 ; 0,24$) (charge et décharge en OCV, $j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Dans le cas de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$, l'amplitude de la polarisation est légèrement plus importante en début de charge. Cette évolution non monotone de la polarisation, et par suite de la conductivité au sein de la phase, peut être associée aux différents changements structuraux intervenant en cours de cyclage. En effet, à un type structural correspond un type de conductivité.

Dans le cas de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1,06}\text{O}_2$, un léger changement de pente est observé pour la composition $x \approx 0,82$. Cependant, pour ces taux de nickel, une étude par diffraction des rayons X, non détaillée dans ce manuscrit, montre que le matériau n'évolue pas en cours du cyclage. En l'absence de modification structurale, le plateau de potentiel de la courbe à l'équilibre ($0,82 < x < 0,94$) pourrait être attribué à l'oxydation complète des ions nickel divalents ($2z = 0,12$). Pour la composition $x = 0,82$, la phase ne contient en effet plus que des ions nickel trivalents. Toutefois, il serait intéressant de confirmer cette hypothèse par d'autres tests de cyclage à l'équilibre thermodynamique sur des phases de composition voisine ($z = 0,08 : z = 0,10$ par exemple), et de coupler cette étude électrochimique à une étude cristallographique.

Dans le cas de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1,24}\text{O}_2$, la très forte polarisation observée est significative d'un gradient de concentration important en lithium entre la périphérie et le coeur du grain. La courbe $V = f(t)$, enregistrée en fin de décharge ($x > 0,7$), est représentée sur la figure A.IV.3. Le critère de fin de relaxation ($0,1 \text{ mV/h}$) est trop sévère pour obtenir un matériau à l'équilibre en fin de période de relaxation, puisque le potentiel continue d'évoluer. Pour de telles phases, qui présentent un taux d'ions nickel excédentaires élevé, les conditions de cyclage choisies (durée d'intercalation et valeur du courant) sont mal adaptées. Afin de favoriser une meilleure homogénéisation du matériau, en cours de cyclage, une optimisation du temps de charge (décharge) et du temps de relaxation serait nécessaire. Toutefois, une étude plus approfondie ne présente aucun intérêt du fait de leur performances électrochimiques médiocres.

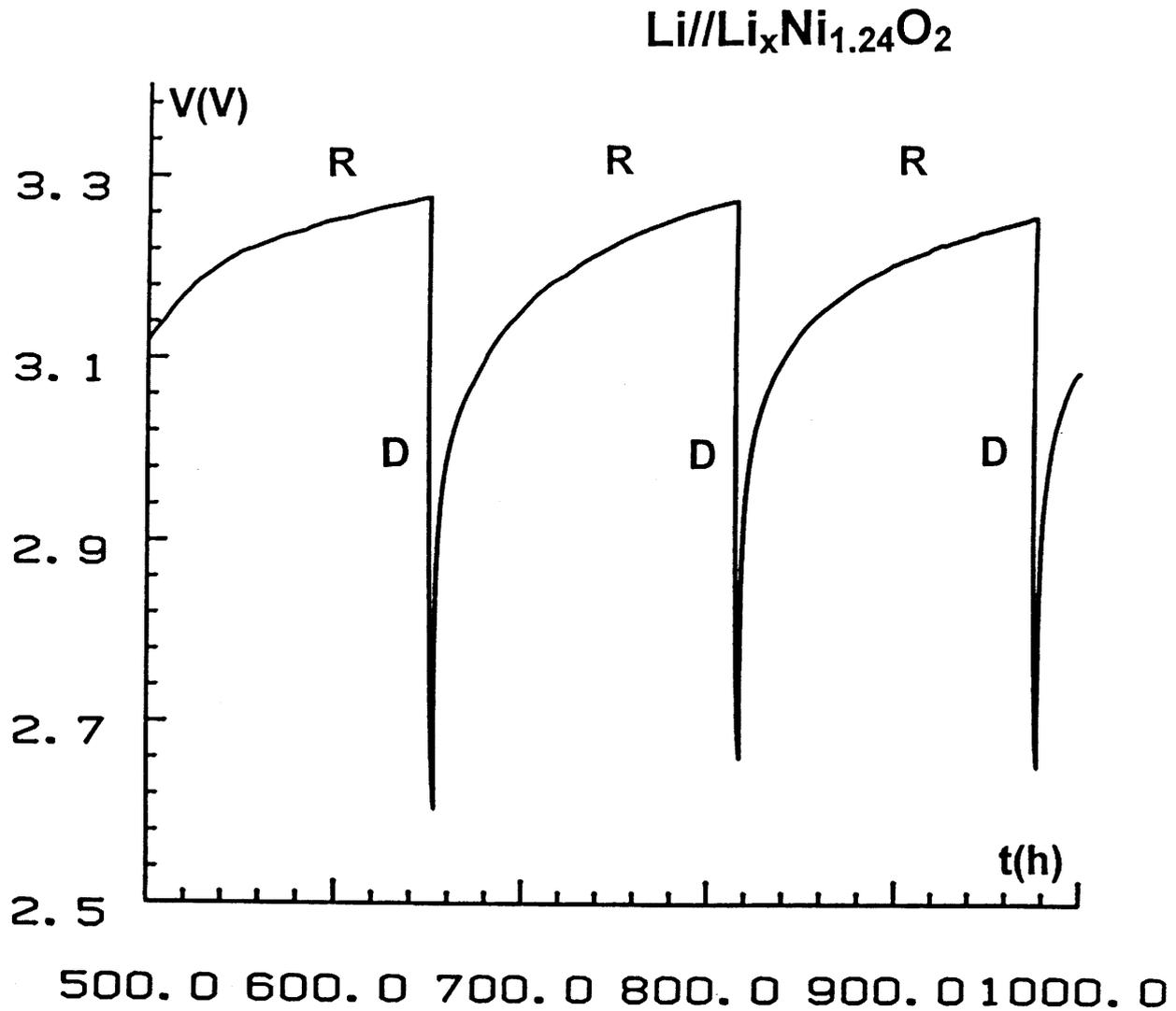


Fig. A.IV.3 : Variation du potentiel en fonction du temps, au cours des périodes de Décharge (D) et Relaxation (R), d'une batterie Li//Li_xNi_{1.24}O₂.

A.IV.3. RELATION ENTRE LE COMPORTEMENT ELECTRO-CHIMIQUE ET LES CARACTERISTIQUES STRUCTURALES.

Les propriétés électrochimiques d'un matériau sont intimement liées à ses caractéristiques structurales. En outre, le mécanisme de diffusion dépend directement de la taille de la fenêtre de diffusion qui est liée, dans le cas des structures bidimensionnelles à la valeur de la distance interfeuillet.

L'étude cristallographique de ces phases a montré qu'une augmentation du nombre d'ions nickel s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur de l'espace interfeuillet $I_{(LiO_2)}$ (Chap. A-I). Un rappel de ces différents résultats est donné dans le tableau A.IV.1.

	LiNiO₂ (ex Li₂O)	Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂		
z	0,02 (1)	0,06 (1)	0,12 (1)	0,24 (1)
I_(LiO₂) (Å)	2,619 (3)	2,618 (3)	2,597 (3)	2,594 (3)

Tableau A.IV.1 : Variation de l'épaisseur de l'espace interfeuillet $I_{(LiO_2)}$ en fonction de z pour les phases $LiNiO_2$ (ex- Li_2O) ($z = 0,02$) et $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ ($z = 0,06$; $z = 0,12$; $z = 0,24$). [$I_{(LiO_2)} = (c_{hex}/3) - S_{(NiO_2)}$].

Les valeurs de l'épaisseur du feuillet $I_{(\text{LiO}_2)}$, calculées à partir des côtes de l'oxygène (z_{ox}) déduites de l'étude Rietveld (Tab. A.I.6), ne sont toutefois que des valeurs moyennes. En réalité, les interactions électrostatiques Ni-O, plus fortes que les interactions Li-O, doivent conduire à un rétrécissement supplémentaire de l'espace interfeuillet autour d'un ion nickel présent dans le site du lithium. L'épaisseur de l'espace interfeuillet au sein du matériau fluctue donc en fonction du type d'ions présents dans l'espace interfeuillet.

Lors du processus d'intercalation-désintercalation, la migration de l'ion lithium d'une position d'équilibre vers une position équivalente nécessite le passage de celui-ci par un ou plusieurs états intermédiaires. La nature de ces derniers a une influence directe sur l'énergie d'activation du processus. Le chemin de diffusion de l'ion lithium dans les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ est schématisé sur la figure A.IV.4. Dans ces matériaux, qui adoptent une structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$ pour laquelle les octaèdres NiO_6 et LiO_6 sont à arêtes communes, l'ion lithium traverse successivement deux faces triangulaires partagées par un octaèdre et un tétraèdre. Une étude antérieure réalisée au laboratoire sur les conducteurs ioniques de formule $\text{A}_x\text{M}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{M} = \text{Sn}, \text{L} = \text{In}$) a montré qu'une petite diminution de la distance O-O conduisait à un accroissement important de l'énergie d'activation (45). Lorsque le taux d'ions nickel augmente, la contraction de l'espace interfeuillet ($I_{(\text{LiO}_2)}$) entraîne une diminution de la distance O-O. La diffusion du lithium est alors gênée par la diminution de la taille de la fenêtre de diffusion, associée à une augmentation de l'énergie d'activation du processus.

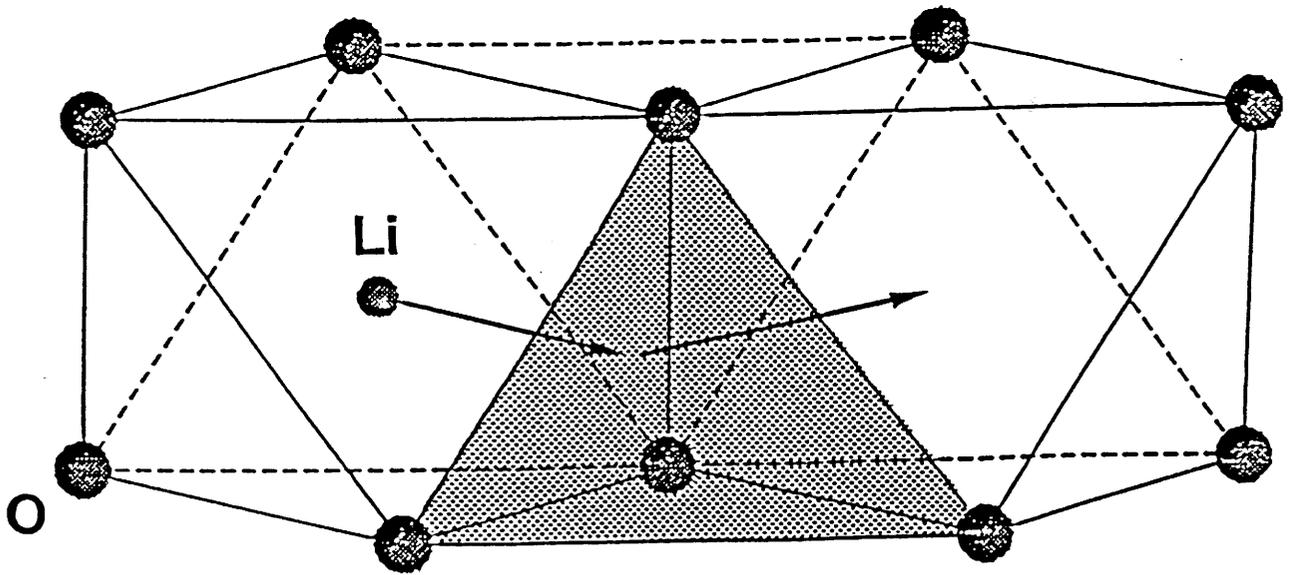


Fig. A.IV.4 : Représentation schématique du chemin de diffusion de l'ion lithium. Lors du processus d'intercalation-désintercalation, l'ion lithium traverse successivement deux faces triangulaires partagées par un octaèdre et un tétraèdre.

CONCLUSION

L'étude du comportement électrochimique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ a mis en évidence une nette diminution des performances en cyclage des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ lorsque le nombre d'ions nickel situés dans l'espace interfeuillet (z) augmente. En effet, la présence de ces ions entraîne une contraction de l'espace interfeuillet défavorable à une bonne diffusion du lithium. Par ailleurs à cette gêne stérique s'ajoute une gêne électrostatique. En effet, les ions nickel de l'espace interfeuillet tendent à repousser les ions lithium voisins. Si ce phénomène facilite la désintercalation du lithium il limite la réintercalation.

CONCLUSION PARTIE A

L'objectif de cette conclusion est uniquement de donner un bref résumé des résultats que nous avons obtenus. La conclusion générale de ce manuscrit contiendra des commentaires plus détaillés.

Une optimisation des conditions de préparation (utilisation du mélange $\text{Li}_2\text{O} + \text{NiO}$, pour une température de $700\text{ }^\circ\text{C}$) a permis d'obtenir une phase "LiNiO₂" quasi-2D de formule générale $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$. La présence des ions nickel excédentaires dans le matériau résulte de la stabilité des ions nickel divalents. Des phases, proches de la stoechiométrie idéale, seront donc obtenues lorsque les conditions opératoires seront favorables à la présence d'un fort taux d'ions nickel trivalents. Toute optimisation des conditions opératoires qui ira dans ce sens (diminution de la température de synthèse, augmentation de la pression d'oxygène) conduira à des phases quasi-2D.

A partir d'une étude par spectroscopie d'Absorption des rayons X, nous avons mis en évidence l'existence d'une distorsion de l'octaèdre NiO_6 par effet Jahn-Teller, qui doit présenter un caractère dynamique puisqu'elle ne se traduit pas par une modification des distances Ni-Ni.

L'influence de la présence de ces z ions nickel dans l'espace interfeuillet sur le comportement magnétique de ces phases a également été déterminée. Ces travaux montrent la très grande sensibilité du comportement magnétique à de petites évolutions de compositions. Ils ont également montré de façon indiscutable que pour les phases très déficitaires en lithium, qu'outre l'écart à la stoechiométrie une partie du lithium se situe sur le site du nickel et vice versa.

Finalement, l'ensemble de ces travaux a permis de corréler la diminution des performances électrochimiques, observées lorsque z augmente, à une contraction de l'espace interfeuillet défavorable au processus de diffusion.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A

- 1 E.J.W. VERVEY, P.W. HAAYMAN, F.C. ROMEYN. and
G.W. VAN OOSTERIAUT
Chem. Weekblad 44, (1948) 705, Philips Res. Rep. 5, (1950) 173.
- 2 L.D. DYER, B.S. BORIE, J.R. and G.P. SMITH
J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 1499.
- 3 J.B. GOODENOUGH, D.G. WICKHAM and W.J. CROFT
J. Phys. Chem. Solids, 5 (1958) 107.
- 4 W.A. ENGLAND, K. MIZUSHIMA, P.J. WISEMAN and J.B. GOODENOUGH
Proceedings of the European Communities Meeting on advanced batteries,
(1979), p.199.
- 5 B. FUCHS and S. KEMMEER SACK
Solid State Ionics, 68 (1994) 279.
- 6 F. CAPITAINE, P. GRAVEREAU and C. DELMAS
Solid State Ionics (soumise pour publication).
- 7 INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY
D. Reidel publishing company Dordrecht : Holland / Boston : USA, Vol. A (1983).
- 8 J. MORALES, C. PEREZ-VICENTE and J.L. TIRADO
Mat. Res. Bull., 25 (1990) 623.
- 9 J.R. DAHN, U. VON SACKEN and C.A. MICHAL
Solid State Ionics, 44 (1990) 87.
- 10 J. RODRIGUEZ-CARVAJAL
Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse (France) (1990) 127.

- 11 G.M. SHELDRICK
SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, University of
Cambridge, England, (1976).
- 12 I. SAADOUNE
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1992).
- 13 INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London Vol. IV(1989).
- 14 R.D. SHANNON and C.T. PREWITT
Acta Cryst., B25 (1969) 925.
- 15 A. LECERF, M. BROUSSELY and J.P. GABANO
EP 0345 707, US Pat, 4, 980, 080 (1989).
- 16 M. BROUSSELY, F. PERTON, P. BIENSAN, J.M. BODET, J. LABAT,
A. LECERF, C. DELMAS, A. ROUGIER and J.P. PERES
J. Power Sources, 54 (1995) 109.
- 17 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.
- 18 R. KANNO, H. KUBO, Y. KAWAMOTO, T. KAMIYAMA, F. IZUMI,
Y. TAKEDA and M. TAKANO
J. Solid State Chem., 110 (1994) 216.
- 19 W. LI, J.N. REIMERS and J.R. DAHN
Phys. Rev., B46 (1992) 3236.

- 20 I.J. PICKERING and J.T. LEWANDOWSKI
Solid State Ionics, 53/56 (1992) 405.
- 21 P.F. BONGERS and U. ENZ
J. Solid State Commun., 4 (1966) 153.
- 22 O. GLEMSER and J. EINERHAND
Z. anorg. allg. Chem., 261 (1950) 26.
- 23 C. DELMAS, I. SAADOUNE and P. DORDOR
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 244, 337 (1994).
- 24 C. PARENT, R. OLAZCUAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER and
P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., 3 (1971) 1.
- 25 M. TRARI
Thesis Univ. Bordeaux I, France (1994).
- 26 S.G. GURMAN, N. BINSTED and I. ROSS
J. Phys. C. : Solid State Phys., 17 (1984) 143.
- 27 S.G. GURMAN, N. BINSTED and I. ROSS.
J. Phys. C. : Solid State Phys., 19 (1986) 1845.
- 28 K.I. PANDYA, R.W. HOFFMAN, J. MCBREEN and W.E. O'GRADY
J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 383.
- 29 Y. NITTA, K. OKAMURA, K. HARAGUCHI, S. KOBAYASHI and
A. OHTA
J. of Power Sources, (soumise).

- 30 I.J. PICKERING, G.N. GEORGE, J.T. LEWANDOWSKI and
A.J. JACOBSON
J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 4137.
- 31 F. KERN and N. PERAKIS
C.R. Acad. Sc Paris, 279 (1974) 143.
- 32 J.P. KEMP, P.A. COX and J.W. HODBY
J. Phys. Condens. Matter, 2 (1990) 6699.
- 33 G. GUTTA, A. MANTHIRAM, J.C. GRENIER and J.B. GOODENOUGH
J. Solid State Chem., 96 (1992) 123.
- 34 T. OHZUKU, A. UEDA, M. NAGAYAMA, Y. IWAKOSHI and H. KOMORI
Electrochem. Acta, 38 (1993) 1159.
- 35 K. HIROTA, Y. NAKAZAWA and M. ISHIKAWA
J. Phys. Condens. Matter, 3 (1991) 4721.
- 36 P. GANGULY, V. RAMASWAMY, I.S. MULLA, R.F. SHINDE P.P. BAKARE,
S. GANAPATHY, P.R. RAJAMOCHANAN and N.V.K. PRAKASH,
Phys. Rev., B46 (1992) 11595.
- 37 H. MIYAMOTO
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 44 (1966) 420.
- 38 J. GANGLE
Solid State Magnetism, Edward Arnold Ed. 1991.
- 39 J.B. GOODENOUGH
"Magnetism and the chemical bond", Interscience New York (1969).

- 40 J.R. DAHN, U. VON SACKEN, M.W. JUSKOW and J. AL-JANABI
J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2207.
- 41 A. MENDIBOURE and C. DELMAS
Comput. Chem., 11 (3), (1987) 153.
- 42 T. OHZUKU, A. UEDA and M. NAGAYAMA
J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1862.
- 43 W. Li, J.N. REIMERS, and J.R. DAHN
Solid State Ionics, 67 (1993) 123.
- 44 J.P. PERES, A. DEMOURGUES, F. WEILL and C. DELMAS
Groupe Français d'Etude des Composés d'Intercalation (GFECI 95)
Communication orale
- 45 C. DELMAS, A. MAAZAZ, C. FOUASSIER, J.M. REAU and
P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 14 (1979) 329.

PARTIE B

LES PHASES SUBSTITUEES



INTRODUCTION PARTIE B

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons mis en évidence l'étroite relation existant entre la stoechiométrie du nickelate et ses performances électrochimiques.

Des travaux réalisés récemment par I. Saadouné au laboratoire ont montré que la substitution partielle du cobalt au nickel était une voie susceptible de supprimer un certain nombre d'inconvénients intrinsèques de "LiNiO₂" (difficulté de préparation et écart à la stoechiométrie). Afin de compléter ces premiers résultats, une étude structurale, par la méthode de Rietveld, couplée à une étude RMN des phases LiNi_{1-y}Co_yO₂, a été réalisée. L'utilisation de ces oxydes comme matériaux d'électrode positive a permis de déterminer l'influence du cobalt sur les propriétés électrochimiques.

Dans le but de synthétiser de nouveaux matériaux susceptibles de présenter des propriétés analogues aux phases au cobalt, la substitution de l'aluminium ou du fer au nickel a été envisagée. Les résultats relatifs aux études structurales et électrochimiques des phases substituées à l'aluminium, sont détaillés dans le second chapitre tandis que ceux relatifs aux phases substituées au fer constituent le troisième et dernier chapitre de cette seconde partie.

Chapitre B-I :

LE SYSTEME $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

INTRODUCTION

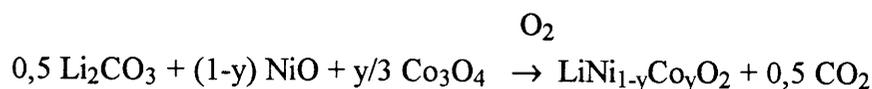
Ce travail sur la caractérisation physico-chimique et électrochimique des phases mixtes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ s'inscrit dans la continuité d'une étude débutée il y a quelques années au laboratoire. En effet, au cours de sa thèse I. Saadoune (1) a montré l'intérêt de ces matériaux substitués au cobalt qui permettent de coupler les avantages de chacun des deux systèmes limites LiNiO_2 et LiCoO_2 et d'en minimiser les inconvénients. L'étude structurale par la méthode de Rietveld, réalisée sur une phase non substituée et une phase présentant un taux de cobalt de 30 %, a mis en évidence la tendance d'une stabilisation du caractère bidimensionnel de la structure lorsque le taux de cobalt augmente. En outre, cette modification de la distribution cationique s'accompagne d'une amélioration des performances électrochimiques (2).

De façon à compléter ces premiers résultats, nous avons repris une étude structurale systématique par la méthode de Rietveld des phases faiblement substituées ($y \leq 0,40$). Une caractérisation locale de la structure, pour l'ensemble des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 1$), a été obtenue par RMN du ^7Li . Ces matériaux ont ensuite été utilisés comme électrode positive dans des batteries au lithium.

B.I.1. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE

B.I.1.1. Préparation

Les oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ont été préparés par synthèse directe à partir d'un mélange de carbonate de lithium, Li_2CO_3 , et des oxydes NiO et Co_3O_4 selon la réaction :



Après avoir été finement broyés en boîte sèche sous argon, les mélanges d'oxydes et de carbonate ont été soumis aux traitements thermiques suivants :

- 10 h à 600 °C sous oxygène
- 48 h à 800 °C sous oxygène

Le retour à la température ambiante a été effectué de façon graduelle à la vitesse de 1 °C/mn. Pour les phases les plus riches en cobalt, un ou plusieurs recuits à 900 °C ont été nécessaires pour obtenir des phases pures.

Dans tout le domaine de composition, $0 \leq y \leq 1$, une phase $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, non hygroscopique, de couleur noire a été obtenue.

B.I.1.2. Evolution du rapport c/a

Les résultats de ce paragraphe ont été extraits de la thèse de I. Saadoune (1). Quel que soit le taux de substitution en cobalt, ($0 \leq y \leq 1$), les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ isotypes des deux phases extrêmes LiNiO_2 et LiCoO_2 , cristallisent dans le système rhomboédrique (structure type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale ; groupe d'espace : $R\bar{3}m$).

L'évolution du rapport des paramètres de maille hexagonaux (c/a) en fonction de y est représentée sur la figure B.I.1. Lors de la substitution du cobalt au nickel, le rapport c/a augmente. Il s'écarte donc progressivement de la valeur critique de 4,90 pour laquelle le spectre peut être indexé en symétrie cubique. Le changement de pente de la "courbe", observé pour la composition $y = 0,30$, suggère la tendance du matériau à adopter une structure à caractère strictement bidimensionnel pour les taux de cobalt supérieurs à 30 %.

Dans ce travail, nous avons cherché à déterminer l'influence du taux de cobalt sur la stoechiométrie des phases faiblement substituées ($y \leq 0,40$). Une bonne connaissance de la distribution cationique ($\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co})$) étant nécessaire, la structure de ces phases mixtes a été caractérisée par la méthode de Rietveld.

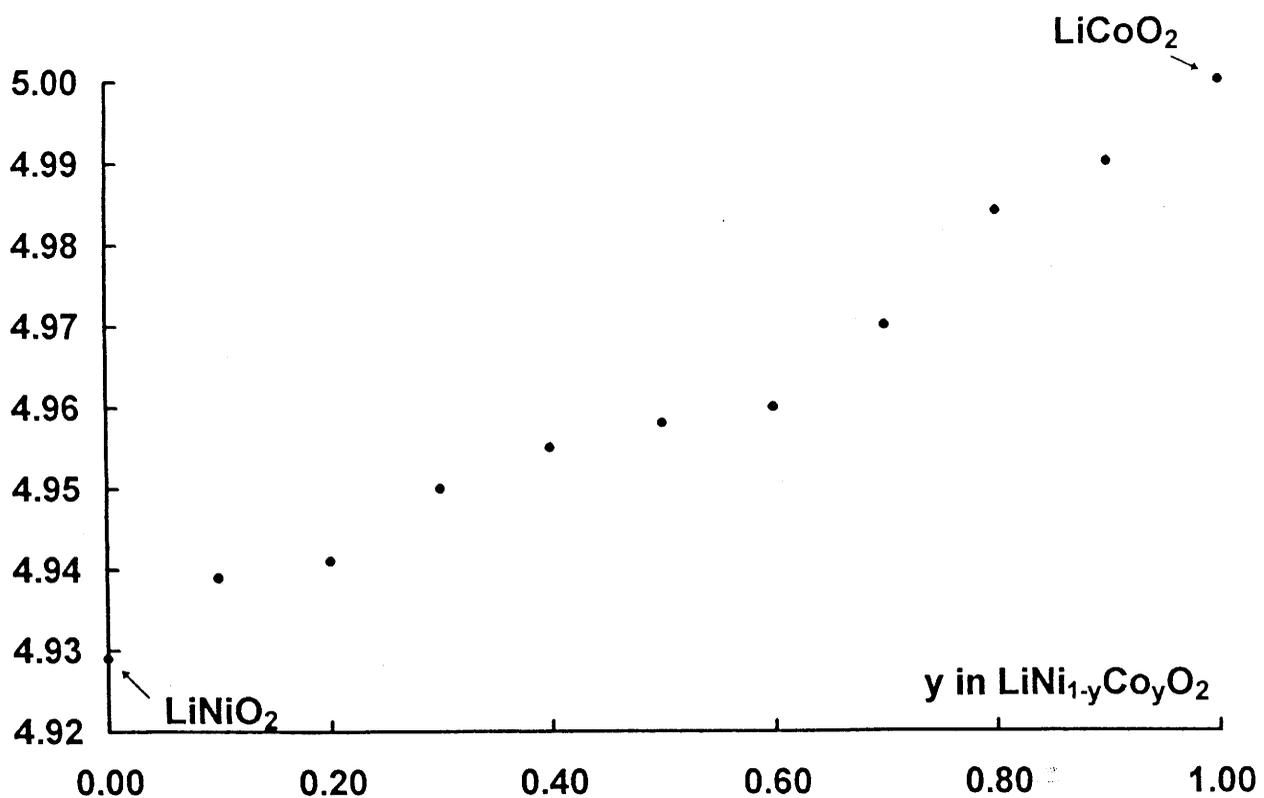


Fig. B.I.1 : Evolution du rapport des paramètres de maille hexagonaux (c/a) des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 1$) en fonction du taux de cobalt (y).

B.I.1.3. Affinement structural par la méthode de Rietveld

La technique d'affinement structural par la méthode de Rietveld des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,40$) a été identique à celle précédemment employée dans le cas des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ (Chap. A-I.). Les calculs suivants seront donc moins détaillés que ceux de la partie A. Par ailleurs, la même méthode d'affinement sera conservée pour l'ensemble des phases substituées $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$) (Chaps. B-II,III).

B.I.1.3.a. Résultats

Dans un premier temps, nous avons considéré que ces matériaux adoptaient la structure type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale (Fig. A.I.2). Les ions nickel et cobalt, possédant des facteurs de diffusion semblables, n'ont pas pu être différenciés. Dans cette structure, le lithium et le nickel/cobalt occupent respectivement les positions particulières 3b (001/2) et 3a (000) du groupe d'espace $\bar{R}3m$ alors que l'oxygène occupe la position 6c (00z). Pour le calcul, les taux d'occupation ont été fixés et les facteurs d'agitation thermique isotropes libérés.

Quel que soit le taux de substitution y , l'affinement conduit à des valeurs des facteurs de désaccord R_{wp} et R_I très acceptables ($R_{wp} \approx 10\%$; $R_I \approx 4\%$). En revanche, l'évolution du facteur d'agitation thermique isotrope au site du lithium, $B(\text{Li})$, en fonction de y , représentée sur la figure B.I.2, témoigne de comportements différents suivant le taux de cobalt.

Pour les phases de composition $y \geq 0,30$, le facteur d'agitation thermique isotrope $B(\text{Li})$ égal à $1,2 \text{ \AA}^2$ ne varie plus. L'ordre de grandeur de cette valeur $B(\text{Li})$ est d'ailleurs en parfait accord avec ceux obtenus pour les facteurs d'agitation thermique isotropes des autres éléments ($B(\text{Ni}) = 0,5 \text{ \AA}^2$; $B(\text{O}) = 0,8 \text{ \AA}^2$). Ce résultat suggère que l'hypothèse d'une structure type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale décrit de façon satisfaisante la structure du matériau pour ces compositions.

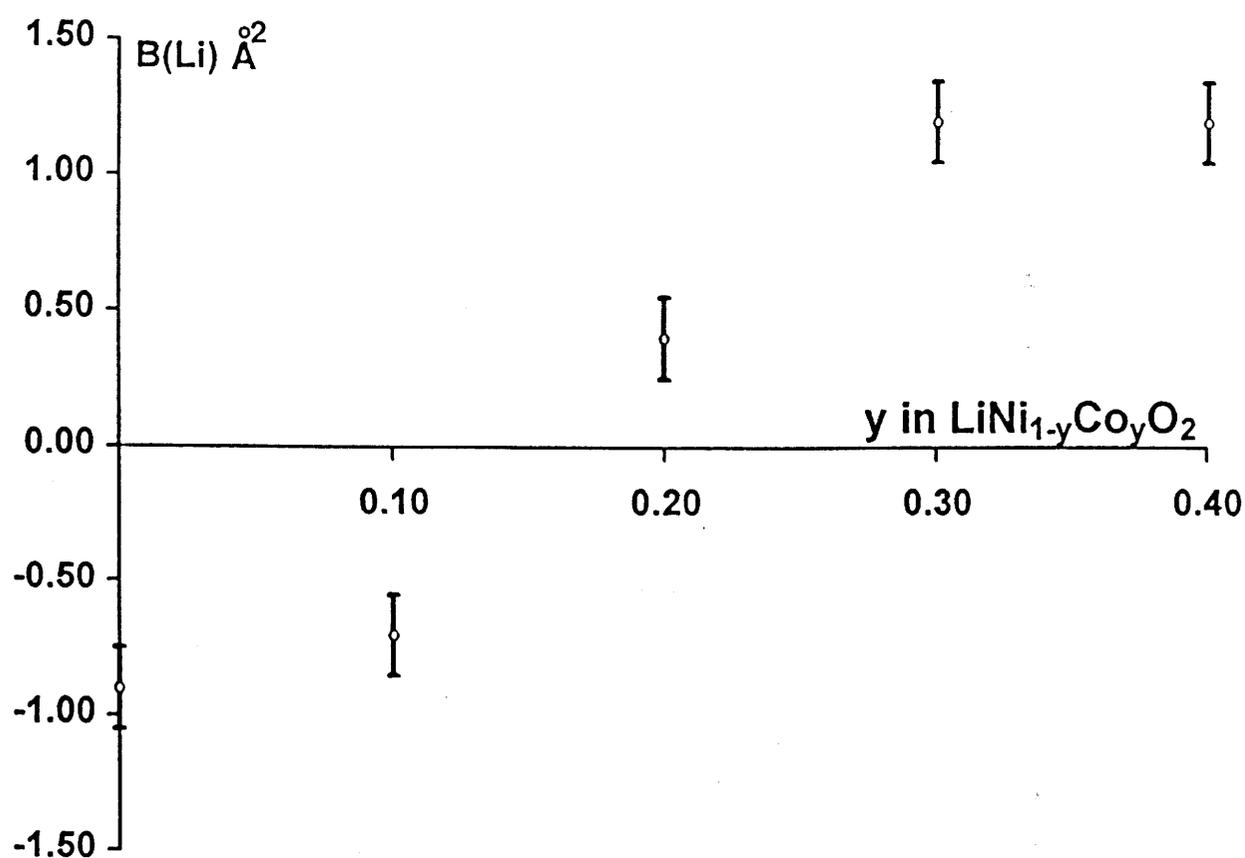


Fig. B.I.2 : Variation en fonction du taux de cobalt (y) du coefficient d'agitation thermique isotrope $B(\text{Li})$, déduit de l'affinement structural par la méthode de Rietveld, des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,40$) en supposant l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

Pour la phase à 20 % de cobalt, la valeur peu élevée mais positive de $B(\text{Li})$ ($B(\text{Li}) = 0,40 \text{ \AA}^2$) indique un matériau dont la composition est proche de la stoechiométrie idéale.

Pour les plus faibles taux de substitution ($y < 0,20$), les valeurs de $B(\text{Li})$ sont négatives. L'ensemble de ces valeurs sont comparées dans le tableau B.I.1 à celles précédemment obtenues dans le cas des phases non substituées. Elles sont globalement nettement inférieures.

	$\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$			$\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$		
	$y = 0,00$	$y = 0,10$	$y = 0,20$	$z = 0,05$	$z = 0,10$	$z = 0,20$
$B(\text{Li}) (\text{\AA}^2)$	-0,9 (2)	-0,7 (2)	+0,40 (2)	-1,70 (9)	-3,2 (9)	-5,0 (9)

Tableau B.I.1 : Comparaison des facteurs d'agitation thermique isotropes déduits de l'affinement Rietveld des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,40$) et $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,05$; $z = 0,10$; $z = 0,20$) en supposant l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale.

Néanmoins, la valeur négative de $B(\text{Li})$ suggère l'existence d'un déficit électronique sur le site du lithium dans l'hypothèse considérée, par rapport au matériau réel. De façon à confirmer ce résultat, un calcul de densité électronique a été effectué. La fonction différence de Fourier entre la densité électronique expérimentale et la densité électronique calculée, en supposant l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale, montre l'existence d'un résidu électronique sur le site du lithium qui varie de $2 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ pour $y = 0,00$ à $1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ pour $y = 0,10$. Ces valeurs sont globalement inférieures à celles précédemment obtenues

dans le cas des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ pour lesquelles la densité électronique résiduelle variait de $12,3 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ pour la composition $z = 0,20$ à $1,7 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ pour la composition $z = 0,02$. Pour la phase non substituée, $y = 0,00$, le résidu de densité électronique légèrement supérieur dans le cas de la phase LiNiO_2 (ex- Li_2CO_3) résulte d'une température de synthèse plus élevée (800°C pour LiNiO_2 (ex- Li_2CO_3) contre 700°C pour LiNiO_2 (ex- Li_2O))

L'ensemble de ces résultats suggère que pour les phases de composition $y \leq 0,20$, une fraction des sites du lithium est occupée, dans le matériau réel, par des ions de transition. L'affinement a donc été poursuivi en supposant l'hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Co}_t\text{O}_2$ ($t = y(1+z)$). Ce modèle permet d'envisager deux types possibles de distribution cationique schématisées sur la figure A.I.7(a, b) dans le cas des phases non substituées. Le choix de coupler le déficit en lithium à un excès d'ions nickel et non de cobalt sera justifié dans le paragraphe suivant (B.I.1.3.b.). Les valeurs faiblement négatives des $B(\text{Li})$ et celles peu élevées de la densité électronique résiduelle rendent compte de matériaux proches de la stoechiométrie idéale. Par suite, la présence de lithium sur le site nickel, favorisée dans le cas de matériaux présentant un écart à la stoechiométrie important n'a pas été envisagée. L'affinement a donc été poursuivi en supposant l'hypothèse de la présence de nickel sur le site du lithium et l'existence de feuillets nickel/cobalt "purs". Pour les calculs, le facteur d'agitation thermique isotrope du lithium a été fixé égal à $1,2 \text{ \AA}^2$ (valeur obtenue dans le cas des phases de structure strictement bidimensionnelle $y \geq 0,30$). Le taux d'occupation du site 3b (site du lithium dans la structure idéale), qui est en fait occupé dans ce modèle par $(1-z) \text{ Li}$ et $z \text{ Ni}$, a été libéré.

L'affinement en supposant l'hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Co}_t\text{O}_2$, $t = y(1+z)$, conduit à une diminution des facteurs de désaccord R_{wp} et R_{I} par rapport à ceux obtenus dans le cas de l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (Tab. B.I.2). Les valeurs affinées des différents paramètres structuraux sont rassemblées sur le tableau B.I.3.

	hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$		hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Co}_t\text{O}_2$ $t = y(1 + z)$		
	$R_{\text{wp}} \%$	$R_I \%$	$R_{\text{wp}} \%$	$R_I \%$	z
$y = 0,00$	9,3	3,8	8,9	2,8	0,04 (1)
$y = 0,10$	7,8	3,5	6,8	2,0	0,03 (1)
$y = 0,20$	10,2	4,2	10,1	3,9	0,01 (1)

Tableau B.I.2 : Comparaison des facteurs de désaccord R_{wp} et R_I obtenus en supposant l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale d'une part et l'hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Co}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$) d'autre part pour les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,20$).

	$a_{\text{hex}} (\text{Å})$	$c_{\text{hex}} (\text{Å})$	c/a	Z_{01}	z	$d_{(hkl)}(\text{Å})$ $M = \text{Ni}_{1-z}\text{Co}_z$	$R_{\text{wp}}\%$	$R_I\%$
$y = 0,00$	2,8817 (1)	14,2049 (9)	4,929	0,2586 (3)	0,04 (1)	1,974 (1)	8,9	2,8
$y = 0,10$	2,8745 (1)	14,1985(10)	4,939	0,2581 (3)	0,03 (1)	1,973 (1)	6,8	2,0
$y = 0,20$	2,8676 (1)	14,1689 (10)	4,941	0,2590 (3)	0,01 (1)	1,961 (1)	10,1	3,9
$y = 0,30$	2,8594 (1)	14,1550 (12)	4,950	0,2594 (2)	0,00 (1)	1,955 (1)	10,3	3,1
$y = 0,40$	2,8530 (1)	14,1383 (10)	4,955	0,2587 (3)	0,00 (1)	1,955 (1)	11,0	4,6

Tableau B.I.3 : Paramètres cristallographiques déduits de l'affinement structural par la méthode de Rietveld des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ en supposant l'hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Co}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$).

B.I.1.3.b. Discussion

Pour les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ faiblement substituées, l'étude structurale par la méthode de Rietveld confirme les travaux antérieurs quant à la stabilisation du caractère bidimensionnel de la structure lorsque le taux de cobalt augmente (3). En effet, pour les taux de substitution inférieurs à 20 %, il existe toujours un excès d'ions nickel sur le site du lithium alors que la structure adopte un caractère strictement bidimensionnel pour les matériaux de présentant un taux de substitution supérieur à 30 %.

De façon analogue aux phases non substituées la stoechiométrie de ces matériaux dépend directement des conditions de synthèse (matériaux de départ, température de réaction...). Zhecheva et al. ont préparé des phases homologues à partir d'un mélange de carbonate de lithium et de nitrates de cobalt et de nickel en solution (4). Après plusieurs traitements thermiques à basse température, un recuit à 850 °C pendant 30 h a conduit à l'obtention de phases pures. Les spectres de diffraction X sont caractéristiques de matériaux de composition relativement éloignée de la stoechiométrie idéale. Toutefois, lorsque le taux de cobalt augmente, le rapport d'intensité des raies de diffraction $I_{(003)}/I_{(104)}$, relativement faible dans le cas de la phases non substituée, augmente et une meilleure résolution des doublets $[(006)/(012)]$ et $[(018)/(110)]$ est obtenue. En conclusion de leurs travaux, ces auteurs définissent la phase à 20 % de cobalt comme "frontière" entre les phases de stoechiométrie quasi-idéale ($z \approx 0$) et les phases pour lesquelles l'écart à la stoechiométrie s'exprime par un déficit en lithium couplé à la présence d'ions (nickel/cobalt) sur le site du lithium.

Quel que soit le mode de synthèse utilisé et l'écart à la stoechiométrie de la phase non substituée, la substitution du cobalt au nickel stabilise le caractère bidimensionnel de la structure.

Si aucun doute ne subsiste sur la présence d'éléments de transition sur le site du lithium pour les faibles taux de cobalt, en revanche une question reste posée quant à la

nature de cet élément. Pour les phases faiblement substituées ($\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Co}_t\text{O}_2$), la compensation des charges nécessite d'envisager l'existence d'ions divalents. De manière générale dans ces oxydes lamellaires, le degré d'oxydation (III) est beaucoup plus fréquemment obtenu pour l'ion cobalt, stabilisé par une configuration spin faible ($\text{LS } t_2^6$), que pour l'ion nickel ($\text{LS } t_2^6 e^1$). En outre, les variétés stables des hydroxydes et oxyhydroxydes constitués des feuillets NiO_2 ou CoO_2 semblables sont l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (5,6) et l'oxyhydroxyde de cobalt HCoO_2 (7,8). Un autre argument intéressant est que la substitution du cobalt au nickel dans $\text{Ni}(\text{OH})_2$ conduit à une déprotonation partielle du matériau compensée par la présence d'ions cobalt à l'état trivalent (9,10). De plus, les structures réelles des deux phases extrêmes LiNiO_2 (11) et LiCoO_2 (12) semblent confirmer ce choix.

Sur la base de ces différentes informations, l'existence d'ions nickel divalents dans les phases mixtes $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Co}_t\text{O}_2$ a donc été privilégiée. De façon analogue au cas des phases non substituées, des considérations d'ordre stérique permettent d'identifier ces ions nickel divalents aux ions présents dans l'espace interfeuillelet ($r_{\text{Li}^+} = 0,74 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ni}^{\text{II}}} = 0,68 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ni}^{\text{III}}} = 0,56 \text{ \AA}$; $r_{\text{Co}^{\text{III}}} = 0,53 \text{ \AA}$ (13)). La formule suivante a donc été envisagée $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{\text{II}})_{3b} (\text{Ni}_z^{\text{II}}\text{Ni}_{1-z-t}^{\text{III}}\text{Co}_t^{\text{III}})_{3a}\text{O}_2$.

L'évolution des paramètres structuraux (Tab. B.I.2) et la stabilisation du caractère bidimensionnel de la structure sont étroitement corrélées. En effet, la substitution de l'ion cobalt (de rayon ionique plus faible) au nickel induit une diminution de la distance interatomique $d_{(\text{M-O})}$ ($\text{M} = \text{Ni}_{1-t}\text{Co}_t$). En parallèle, lors de la substitution du cobalt au nickel, l'augmentation du champ cristallin au site du nickel défavorise la présence d'ions nickel divalents, de taille plus grande, dans le feuillet et donc celle d'ions nickel dans l'espace interfeuillelet puisque la compensation de charge ne serait alors plus nécessaire.

B.I.2. ETUDE PAR RMN DU LITHIUM

La technique RMN, très sensible à l'environnement local de l'élément, offre un bon complément à la technique de diffraction X en donnant une vue à courte distance de la structure du matériau. De plus, la sensibilité de cette technique aux interactions de type magnétique, qui sont de nature différente pour l'ion Co^{III} diamagnétique de configuration spin faible (t_2^6), l'ion Ni^{III} paramagnétique de configuration spin faible ($t_2^6 e^1$), et l'ion Ni^{II} paramagnétique de configuration ($t_2^6 e^2$), est un atout capital pour mieux comprendre la répartition de ces cations 3d dans la structure.

B.I.2.1. Etude statique

Les spectres en RMN statique ont été enregistrés en utilisant deux techniques différentes : la technique de l'impulsion simple et la technique de l'écho.

B.I.2.1.a. Enregistrement des spectres RMN en utilisant la technique de l'impulsion simple

L'étude RMN de ces phases a été réalisée en collaboration avec M. Ménétrier.

Les spectres RMN de la figure B.I.3 enregistrés (sur un spectromètre Bruker MSL200 à la fréquence $\nu_0 = 77,7$ Mhz) en utilisant la technique de l'impulsion simple comportent trois pics différents notés I, II, III. La proportion relative de chacun des pics est fonction de y . Avant de définir de façon plus précise quel type d'environnement cationique est à l'origine de tel ou tel pic, nous tenons à insister sur les difficultés que nous avons rencontrées pour déterminer de bonnes conditions expérimentales.

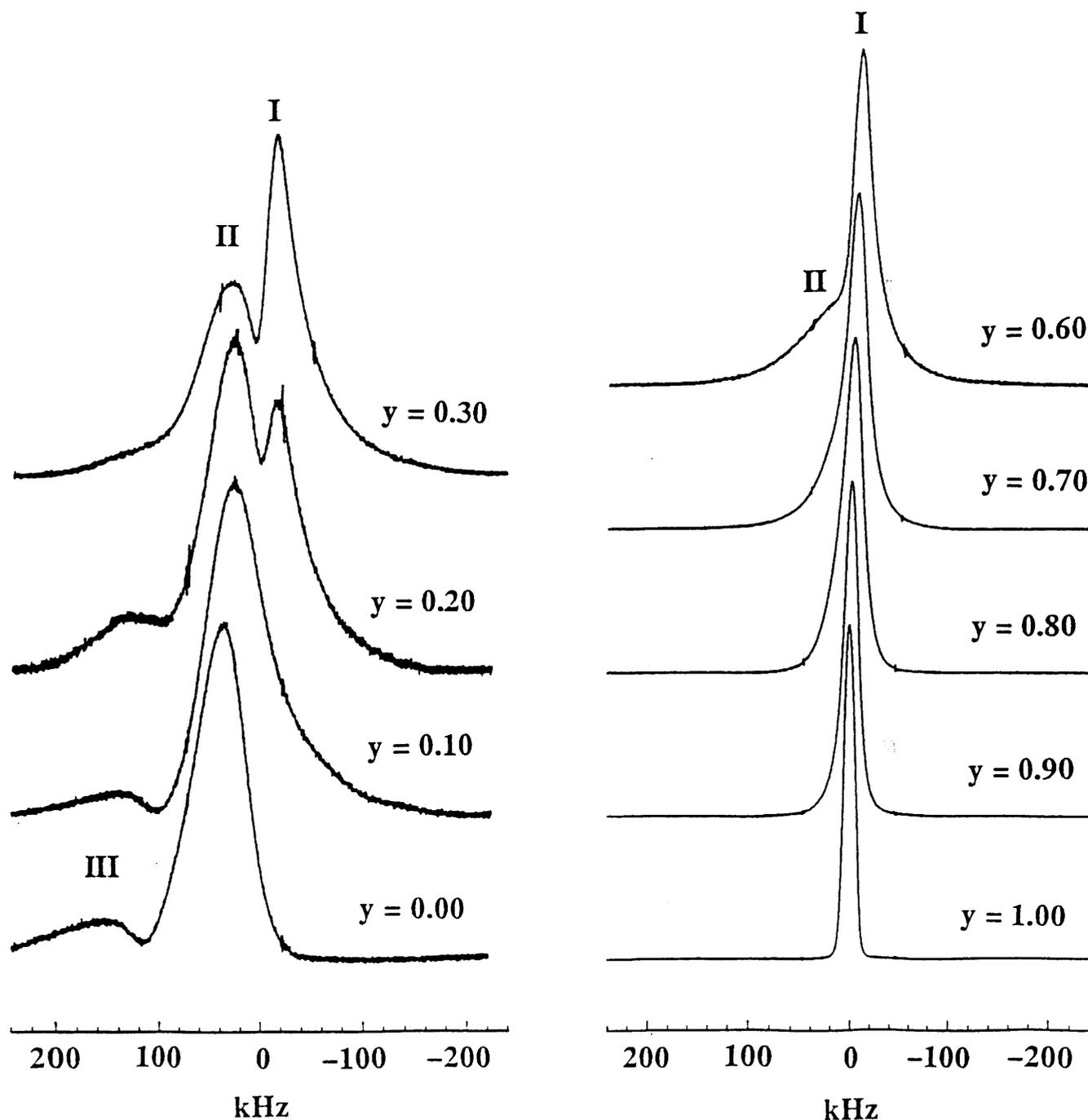


Fig. B.I.3 : Spectres RMN du ${}^7\text{Li}$ des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 1$), enregistrés en utilisant la technique de l'impulsion simple (réf. LiCl 1M). L'ensemble des spectres met en évidence l'existence de trois composantes notées (I, II, III).

- **Détermination des conditions expérimentales**

En raison de la diversité des interactions auxquelles sont soumis les ions lithium (en particulier celles dues au spin électronique du Ni^{III}), les conditions correctes pour la réalisation de séquence d'écho (impulsion à 90°) ne peuvent être remplies pour tous les signaux à la fois. La technique de l'impulsion simple (temps de pulse $2 \mu\text{s}$) a donc été utilisée pour obtenir les spectres de la figure B.I.3. Cependant, du fait du temps mort de l'appareil, un délai de $6 \mu\text{s}$ est inévitable avant l'enregistrement de la FID (Free Induction Decay), durant lequel une partie des signaux les plus larges est perdue.

La comparaison des spectres RMN enregistrés en utilisant les techniques de l'écho et de l'impulsion simple pour la phase à 30 % de cobalt permet de mieux comprendre le problème posé par le temps mort (Fig. B.I.4). La technique de l'impulsion simple conduit à une sous estimation des pics les plus larges (II) voire à une déformation. Par suite, l'interprétation des spectres de la figure B.I.3 ne pourra être que qualitative et non quantitative. Cependant, il faut noter que le spectre obtenu en écho ne peut pas non plus être considéré comme quantitatif, pour les raisons évoquées ci-dessus et à cause des durées d'impulsions nécessaires comparées à la largeur du signal.

- **Résultats et discussion**

Le spectre RMN de LiCoO_2 est constitué d'un unique pic étroit (I) de déplacement chimique proche de 0 ppm (le déplacement chimique (δ) est déduit du spectre en fréquence (ν) par la relation ($\delta = (\nu - \nu_0)/\nu_0$), ν_0 est la fréquence du signal de LiCl 1M en solution pris comme référence). Cette composante I est attribuable à des ions Li^+ en interaction avec des ions Co^{III} diamagnétiques. Un signal de forme identique est obtenu en utilisant la technique de l'écho. Cet argument expérimental confirme l'unicité de l'environnement de l'ion lithium. Une augmentation du taux de Ni^{III} dans le matériau s'accompagne de l'apparition d'un épaulement du signal RMN qui est lié à l'augmentation des interactions magnétiques. Pour la phase substituée à 60 %, un second

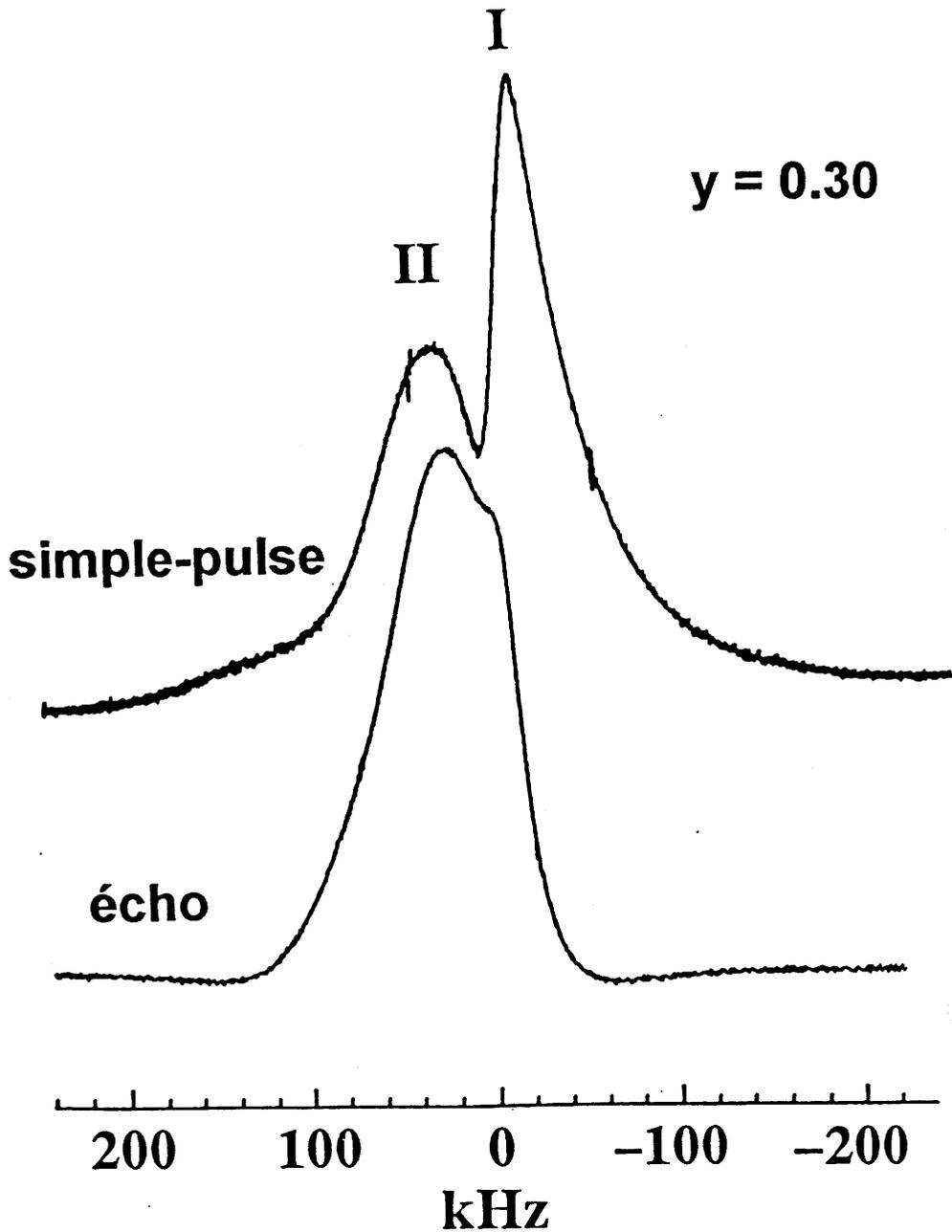


Fig. B.I.4 : Comparaison des spectres RMN du ${}^7\text{Li}$ de la phase $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ ($y = 0,30$), enregistrés en utilisant soit la technique de l'écho (pulse $3,5 \mu\text{s}$: attente $10 \mu\text{s}$: pulse $3,5 \mu\text{s}$) soit la technique de l'impulsion simple. L'utilisation de la technique de l'impulsion simple, pour laquelle les premiers points de la FID sont perdus, conduit à un spectre distordu en relation avec une sous estimation de l'intensité des pics les plus larges (II).

pic (II) décalé vers les déplacements chimiques positifs se distingue. De largeur plus importante que le pic (I), il pourrait correspondre à des ions Li^+ interagissant avec au moins un ion Ni^{III} paramagnétique en premier voisin cationique. Afin de confirmer cette hypothèse, une étude en température, (298 K - 100 K), a été réalisée sur une phase substituée à 50 %. Lorsque la température diminue, le pic II s'élargit et se confond pratiquement avec la ligne de base pour une température de 100 K. Le pic I reste inchangé quelle que soit la température. L'élargissement du signal RMN (pic II) traduit une très nette augmentation des interactions magnétiques en relation avec une forte augmentation de la susceptibilité magnétique du matériau lorsque la température diminue (14). Or dans ce matériau, les seuls ions magnétiquement actifs sont les ions nickel trivalents. Ce pic II correspond donc à des ions Li^+ ayant au moins un ion nickel en premier voisin cationique. Le pic I, insensible à la température, résulte d'ions Li^+ uniquement en interaction avec les ions cobalt trivalents diamagnétiques.

Pour les phases faiblement substituées ($y < 0,30$), un troisième signal (III) vient s'ajouter aux deux précédents. En première approche, il pourrait être attribué, pour ces faibles taux de cobalt, à des ions Li^+ en interaction avec des ions nickel divalents présents dans le feuillet et dans l'espace interfeuillet. En fait, sachant que la technique de l'impulsion simple utilisée conduit à une altération des signaux larges, l'origine de ce troisième signal est difficile à déterminer uniquement à partir de cette technique.

B.I.2.1.b. Enregistrement des spectres RMN en utilisant la technique d'écho

- **Détermination des conditions expérimentales**

L'allure des signaux observés en impulsion simple conduit à penser que les effets quadrupolaires (spin nucléaire I (^7Li) = 3/2) sont négligeables face aux effets de déplacement et d'élargissement par interaction magnétique. Dans ces conditions, il est possible de réaliser des séquences d'écho comportant deux impulsions quelconques, qui

seront alors différentes de 90° . Pour ces matériaux, les temps de pulse supérieurs à $1 \mu\text{s}$, utilisés pour enregistrer les spectres de la figure B.I.4 ne permettent pas d'exciter uniformément un domaine de fréquence suffisamment large pour des séquences d'écho. Une amélioration des conditions expérimentales a été obtenue en travaillant avec des temps de pulse très courts (inférieurs à $1 \mu\text{s}$). Ces mesures, impossibles avec l'appareillage dont nous disposons à Bordeaux, ont été réalisées en collaboration avec J. Hirschinger et C. Marichal de l'Institut Louis Pasteur de Strasbourg. Une telle séquence d'écho a donc été utilisée pour les spectres présentés sur la figure B.I.5.

- **Résultats et discussion**

Les spectres de la figure B.I.5 sont constitués de deux composantes notées (i, ii). La composante (i) a même origine que la composante I des spectres enregistrés en impulsion simple (Fig. B.I.3). Elle correspond à des ions Li^+ en interaction avec des ions Co^{III} diamagnétiques. Les composantes (II, III) des spectres de la figure B.I.3 semblent confondues en une unique composante (ii) (Fig. B.I.5). Cette composante est attribuable à des ions Li^+ en interaction avec au moins un ion paramagnétique en premier voisin cationique qui est ici l'ion nickel. Le pic III observé en impulsion simple pour ces faibles taux de y résulterait donc plutôt d'un élargissement anisotrope du pic II et non d'une interaction spécifique des ions Li^+ avec des ions nickel divalents.

B.I.2.1.c. Conclusion

La présence du pic (I) dans le cas des phases à 10 et 20 % de cobalt est surprenante. En effet, un calcul statistique montre que pour de tels taux il ne devrait pratiquement plus exister d'ions Li^+ entourés seulement d'ions cobalt en premier voisin. Par suite, la présence de ce pic semble traduire une inhomogénéité de la distribution Ni/Co au sein du feuillet qui peut être schématisée simplement par l'existence de clusters de cobalt formés de deux groupes de trois octaèdres CoO_6 se faisant face dans deux

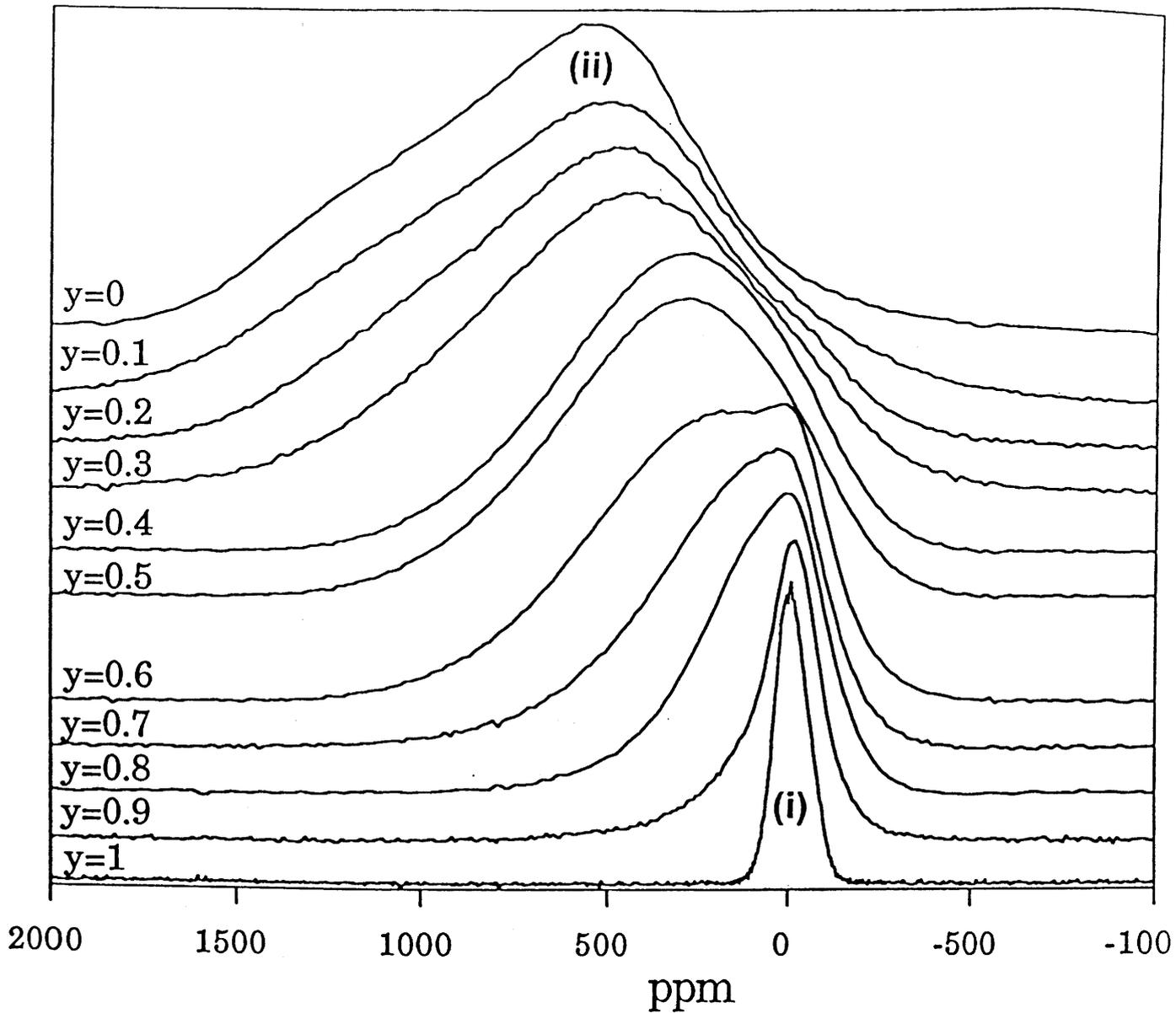


Fig. B.I.5 : Spectres RMN du ^7Li des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 1$), enregistrés en utilisant la technique de l'écho (réf. LiCl 1M). L'ensemble des spectres met en évidence l'existence de deux composantes notées (i, ii).

feuilletés adjacents (Fig. B.I.6). Parallèlement, l'étude structurale par diffraction des rayons X de ces matériaux a montré l'existence de phases pures et uniques dans tout le domaine de composition. L'échelle de cette ségrégation, qui reste mal définie, ne peut donc s'interpréter en terme de séparation de phases.

La présence de fortes interactions magnétiques, qui conduisent à des signaux RMN larges et complexes, n'a pas permis une interprétation qualitative et tout particulièrement quantitative très précise. Une analyse plus fine des différentes interactions et par suite de la distribution cationique a été obtenue en utilisant comme technique d'enregistrement des spectres RMN la rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning). Des mesures réalisées à Bordeaux ont montré que la vitesse de rotation disponible (4,5 khz) n'est pas suffisante pour obtenir une séparation du signal en bandes de rotation individuellement résolues. Ce travail a donc été effectué en collaboration avec J. Hirschinger et C. Marichal.

B.I.2.2. Etude MAS

B.I.2.2.a. Enregistrement des spectres RMN en utilisant la technique d'écho synchronisé

- **Détermination des conditions expérimentales**

La technique de rotation à l'angle magique conduit pour une vitesse de rotation suffisante à une séparation du signal statique en différentes bandes de rotation. Dans le cas des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, la largeur des signaux observés a nécessité d'utiliser des vitesses de rotation très importantes. Les vitesses utilisées pour l'enregistrement des spectres ont été comprises entre 12 et 15 khz.

La rotation à l'angle magique minimise habituellement suffisamment les interactions pour donner lieu à des signaux fins. La séquence de l'impulsion simple peut

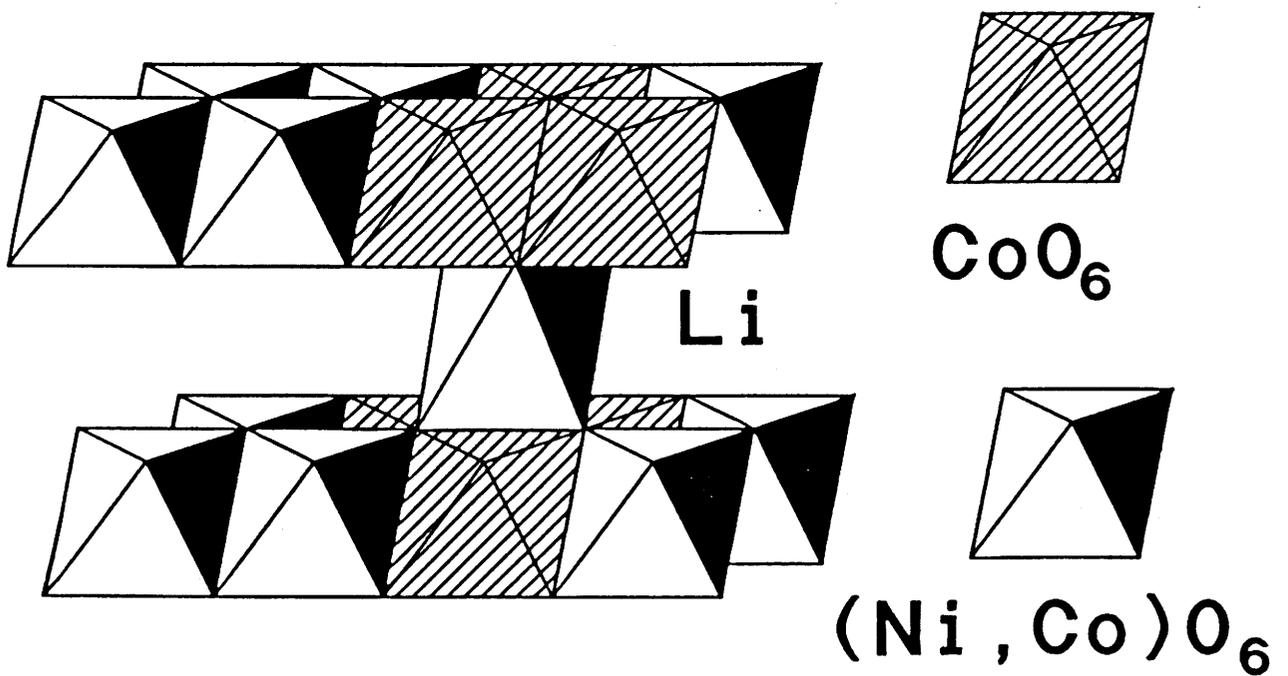


Fig. B.1.6 : Taille minimum des clusters de cobalt présents dans les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y \leq 1$).
Ces clusters sont constitués de deux groupes de trois octaèdres CoO_6 se faisant face dans deux feuillets adjacents $(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$.

alors être utilisée. Toutefois, pour nos matériaux, la rotation même rapide ne supprime pas totalement certaines interactions et des signaux larges restent présents sur le spectre. De façon à obtenir un enregistrement complet de la FID (sans perte en début de signal), la technique de l'écho a donc été utilisée. En conséquence, de manière à trouver la position de cet écho sur la FID, il a été nécessaire de synchroniser la durée entre les deux pulses avec l'inverse de la vitesse de rotation utilisée.

L'enregistrement des spectres en RMN MAS a été effectué à partir des deux isotopes, ^6Li et ^7Li de spin nucléaire respectif 1 et 3/2. Dans ce manuscrit, nous avons choisi de montrer uniquement les résultats relatifs aux expériences en ^6Li . En effet, l'utilisation du lithium 6 conduit à une meilleure résolution du spectre. En revanche, le faible pourcentage de cet isotope nécessite des temps d'acquisition relativement longs.

L'enregistrement des spectres MAS en RMN du lithium 6 a été réalisé sur un spectromètre BRUCKER MSL 300 à une fréquence de Larmor de 44,50 Mhz et des vitesses de rotation de 12 khz à 15 khz. Les spectres en résonance du ^6Li pour les phases présentant un taux de substitution supérieur à 30 %, obtenus en MAS en utilisant la technique de l'écho synchronisé avec de temps de pulse de 2,3 μs , soit des angles de 90° et 180° (écho de Hahn) sont représentés sur la figure B.I.7. En outre, des résultats identiques ont été obtenus en utilisant les conditions d'écho quadrupolaire (deux séquences de 90°). Par ailleurs, le taux important d'ions magnétiques pour les phases faiblement substituées conduit à une aimantation trop importante sous le champ du spectromètre, qui interdit toute rotation de l'échantillon. La technique MAS pour ces échantillons ($\gamma < 0,30$) n'a donc pu être utilisée.

- **Résultats et discussion**

En fonction du taux de cobalt, les spectres RMN de la figure B.I.7 mettent en évidence trois composantes notées (1, 2, 3).

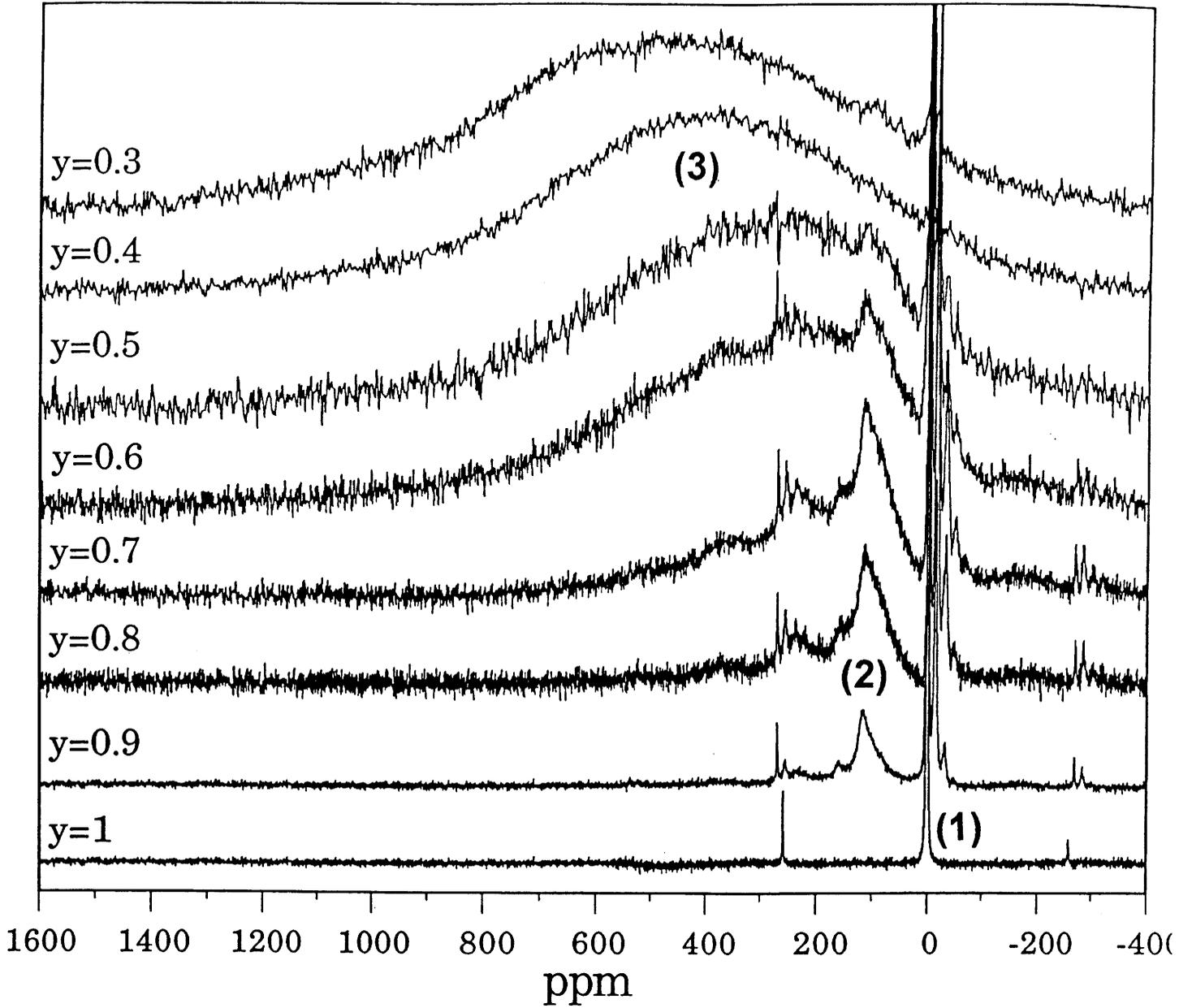


Fig. B.I.7 : Spectres RMN MAS du ^6Li des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0,3 \leq y \leq 1$), enregistrés en utilisant la technique de l'écho synchronisé (réf. LiCl 1M). L'ensemble des spectres met en évidence l'existence de trois composantes notées (1, 2, 3).

La première composante (1) qui représente l'unique raie principale du spectre LiCoO_2 est formée d'un seul pic fin centré sur 0 ppm. Les deux pics fins observés à ± 250 ppm sur le spectre de LiCoO_2 correspondent aux bandes de rotation positionnées à ± 12 khz. Lorsque le taux de cobalt diminue, le pic (1) s'élargit et éclate en une série de pics fins décalés vers les déplacements chimiques négatifs. Un phénomène identique a lieu au niveau des bandes de rotation. Une vue agrandie de la composante (1) est donnée sur la figure B.I.8. De façon à faciliter l'attribution des différents pics, les variables p_1 et p_2 ont été définies. p_1 et p_2 désignent respectivement le nombre d'ions nickel en premier voisin et second voisin cationique par rapport à un ion Li^+ donné. Sur la figure B.I.8, le pic de plus grande intensité situé à 0 ppm correspond à des ions lithium en interaction uniquement avec des ions cobalt (diamagnétiques) en premier et second voisin ($p_1 = p_2 = 0$). Les autres pics fins de déplacements chimiques -15,2, -33,7, -50,6 ppm sont attribués à des ions lithium en interaction avec des ions cobalt en premier voisin ($p_1 = 0$) et des ions nickel en second voisin au nombre de un ($p_2 = 1$), de deux ($p_2 = 2$) et de trois ($p_2 = 3$) respectivement.

La seconde composante (2), présente sur les spectres des phases cobaltées de composition ($0,6 < y < 1$), est formée d'un signal plus large que le précédent, de forme anisotrope, et centré sur 110 ppm. Cette composante, analogue à la composante (ii) des spectres statiques, est attribuée à des ions lithium en interaction avec au moins un ion nickel trivalent en premier voisin cationique. Une observation attentive montre qu'elle est constituée d'une structure fine qui est identique à celle obtenue pour la composante (1) (Fig. B.I.9). Le pic situé à 111 pm est donc attribuable à des ions lithium en interaction avec un ion nickel en premier voisin et uniquement des ions cobalt en second voisin ($p_2 = 0$). Les pics à 96 ppm et 81 ppm résultent d'interaction des ions lithium avec un ion nickel en premier voisin ($p_1 = 1$) et un ($p_2 = 1$) ou deux ($p_2 = 2$) ions nickel en second voisin.

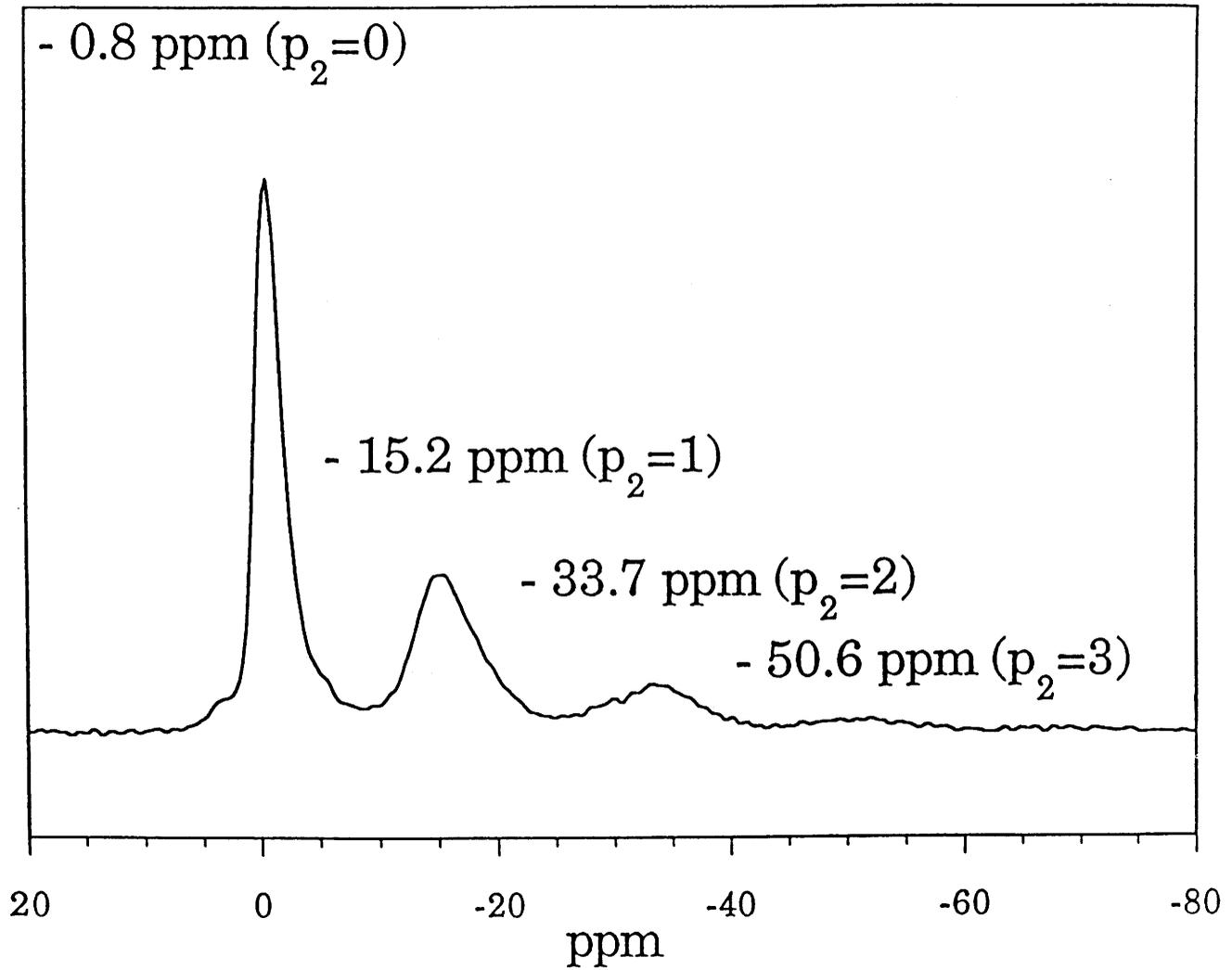


Fig. B.I.8 : Agrandissement de la composante (1), des spectres RMN de la figure B.I.7, pour la composition $y = 0,70$. Les variables p_1 et p_2 désignent le nombre d'ions nickel premiers et seconds voisins respectivement .

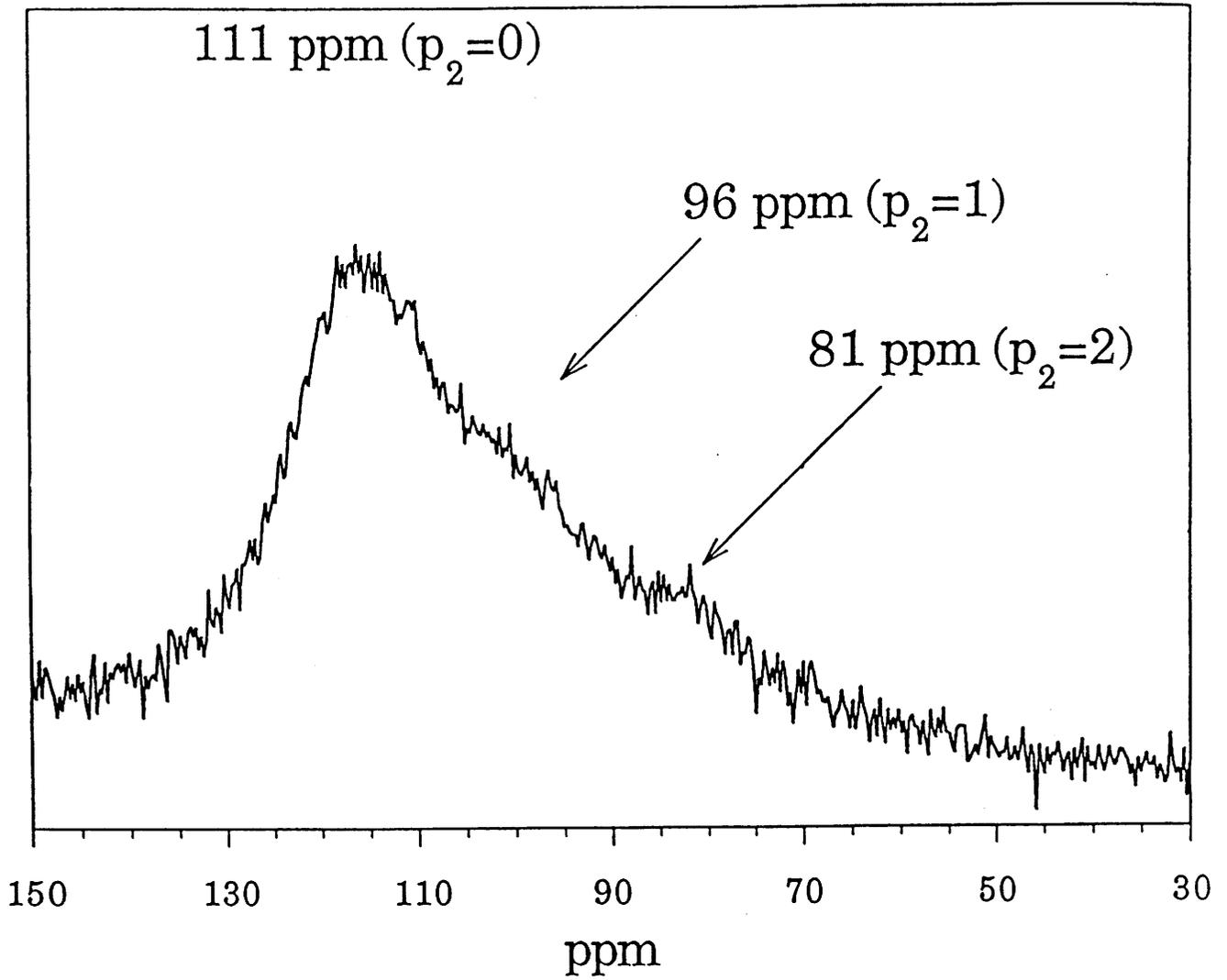


Fig. B.I.9 : Agrandissement de la composante (2), des spectres RMN de la figure B.I.7, pour la composition $y = 0,90$. Les variables p_1 et p_2 désignent le nombre d'ions nickel premiers et seconds voisins respectivement .

Une vue générale de l'ensemble des interactions lithium (nickel/cobalt) est schématisée sur la figure B.I.10.

La troisième composante (3), présente principalement pour taux de substitution intermédiaires ($0,30 < y < 0,60$), est formée d'un pic très large centré sur 300 ppm. Lorsque le taux de cobalt diminue, ce signal remplace progressivement le signal 2, et sa largeur augmente, en raison de l'augmentation du nombre de spins électroniques.

La présence du pic (1), attribué à des ions lithium entourés uniquement par des ions cobalt (LiCo_6Co_6) pour la phase substituée à 30 % confirme l'hétérogénéité de la distribution Ni/Co au sein du feuillet déjà mise en évidence lors de l'étude statique. L'importance de cette ségrégation reste néanmoins assez floue.

B.I.2.2.b. Comparaison entre les quantités de lithium expérimentale et théorique

A partir de l'intensité intégrée des différents signaux RMN, nous avons cherché à déterminer la quantité d'ions lithium correspondant à chaque environnement. Ces résultats ont ensuite été comparés à ceux déduits d'une étude statistique en considérant une distribution Ni/Co homogène.

La probabilité $f(y, p_1, p_2)$ pour un ion lithium d'avoir respectivement p_1 et p_2 premier et second voisin nickel est donnée par :

$$P(y, p_1, p_2) = P(y, p_1)P(y, p_2)$$
$$\text{où } p(y, p_i) = (1-y)^{p_i} y^{6-p_i} \quad (i = 1,2)$$

Une comparaison entre d'une part la courbe de probabilité calculée dans l'hypothèse d'ions lithium entourés uniquement d'ions cobalt ($p_1 = p_2 = 0$) et d'autre part la quantité expérimentale déduite de l'intensité intégrée des spectres RMN est

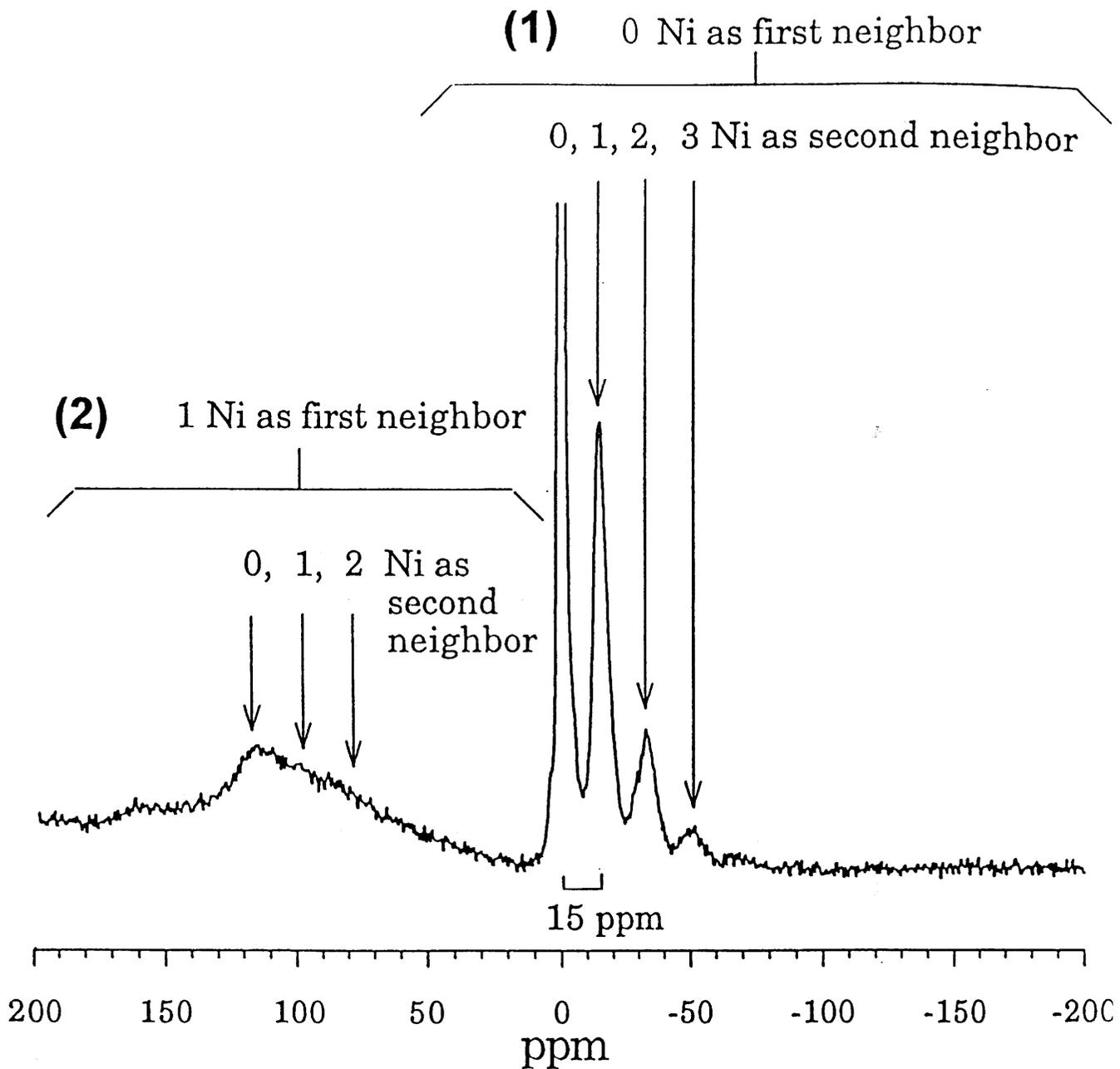


Fig. B.I.10 : Représentation de l'environnement (premier et second voisins cationiques) de l'ion lithium dans les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y \geq 0,60$).

donnée sur la figure B.I.11. Quel que soit le taux de substitution en cobalt, le nombre expérimental d'ions lithium entourés d'ions cobalt en premier et second voisins (LiCo_6Co_6) est supérieur au nombre théorique. En d'autres termes, la courbe expérimentale est décalée vers les taux de Ni plus importants par rapport à la courbe théorique.

Sur la figure B.I.12 est représentée la comparaison entre d'une part la probabilité calculée dans l'hypothèse d'ions lithium entourés d'ions cobalt en premier voisin ($p_1 = 0$) et d'un ion nickel en second voisin ($p_2 = 1$), et d'autre part la quantité déduite de l'intensité intégrée des spectres RMN. Les points expérimentaux sont décalés vers les phases de composition plus riches en nickel que la courbe théorique. A titre d'exemple, la quantité expérimentale d'ions lithium entourés par cinq ions cobalt et un ion nickel en second voisin ($\text{LiCo}_6\text{Co}_5\text{Ni}_1$), pour phase substituée à 70 % ($1-y = 0,30$) correspond à la quantité théorique obtenue pour une phase plus riche en cobalt présentant un taux de substitution de 80 % ($1-y = 0,20$).

Ces différentes courbes confirment donc la tendance d'une hétérogénéité de la distribution Ni/Co au sein du feuillet sans toutefois donner à nouveau une quantification très précise de l'échelle de cette ségrégation. En outre, celle-ci est d'autant plus difficile à déterminer qu'elle est intimement liée aux conditions de préparation des échantillons.

B.I.2.2.c. Relation entre les conditions de synthèse des matériaux et le signal RMN

Afin de montrer l'influence des conditions de synthèse sur le profil des spectres RMN, nous avons représenté sur la figure B.I.13 les spectres RMN MAS enregistrés en utilisant la technique de l'écho synchronisé de deux échantillons substitués à 50 %. Ces deux phases ont été préparées à partir des mêmes réactifs (Li_2CO_3 , NiO, Co_3O_4) dans des proportions identiques mais à des températures de synthèse différentes. Le premier matériau (a) a été obtenu après un unique traitement thermique à 900°C pendant 5 h. Le

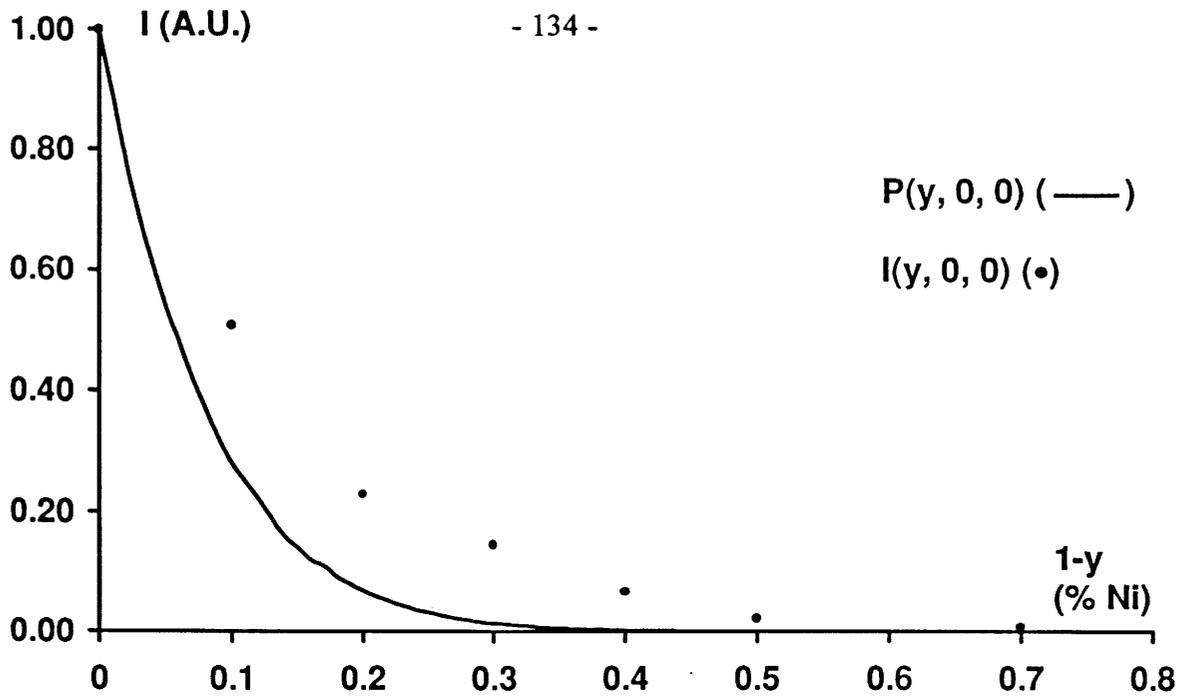


Fig. B.I.11 : Comparaison entre la courbe de probabilité calculée, $P(y, 0, 0)$ (—), et la quantité expérimentale $I(y, 0, 0)$ (•) déduite de l'intensité intégrée des spectres RMN (Fig. B.I.7) d'ions lithium entourés avec uniquement des ions cobalt en premier et second voisin ($p_1 = p_2 = 0$, LiCo_6Co_6).

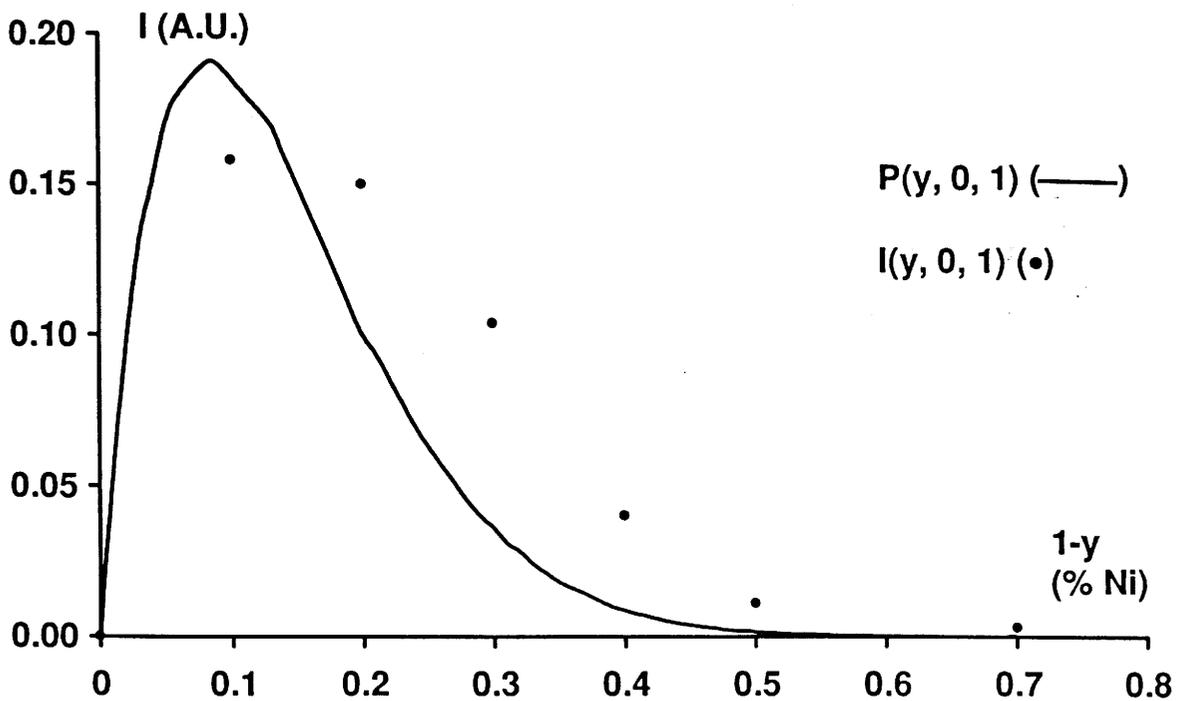


Fig. B.I.12 : Comparaison entre la courbe de probabilité calculée $P(y, 0, 1)$ (—) et la quantité expérimentale $I(y, 0, 1)$ (•) déduite de l'intensité intégrée des spectres RMN (Fig. B.I.7) d'ions lithium entourés avec uniquement des ions cobalt en premier voisin ($p_1 = 0$) et de cinq ions cobalt et un ion nickel en second voisin ($p_2 = 1$) ($\text{LiCo}_6\text{Co}_5\text{Ni}_1$).

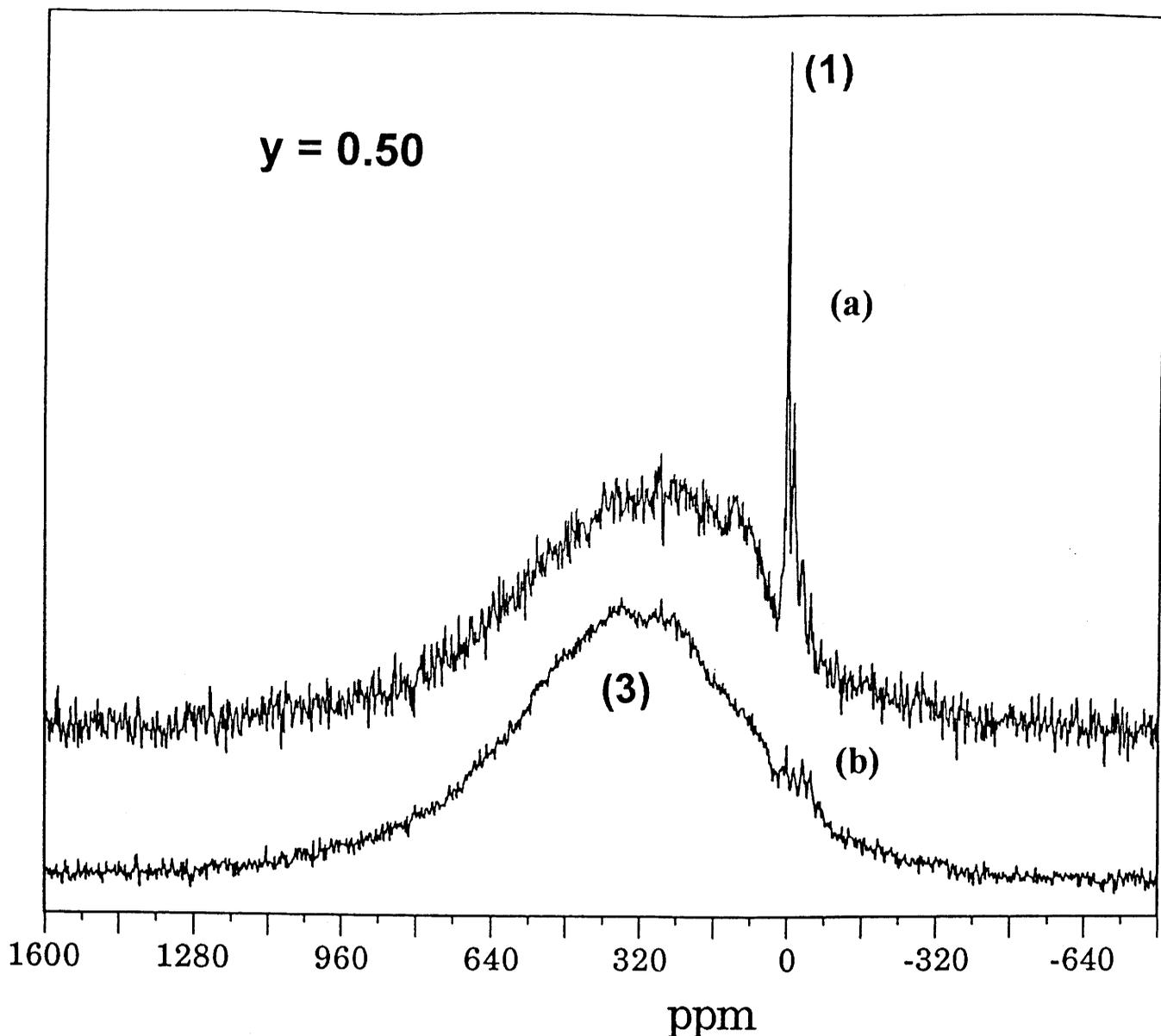


Fig. B.I.13 : Spectres RMN MAS du ${}^6\text{Li}$ de deux phases $\text{LiNi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_2$ ($y = 0,50$) préparées de façon différente, enregistrés en utilisant la technique de l'écho synchronisé (réf. LiCl M). Le matériau (a) a été soumis à un unique traitement thermique de 5 h à 900 °C. Le matériau (b) a été obtenu après recuit du premier échantillon en tube scellé d'or à 900 °C pendant 12 h suivi d'une descente en température à une vitesse de 1 °C/mn. Sur le spectre RMN du matériau (a), la persistance du signal (1), correspondant à des ions lithium uniquement entourés par des ions cobalt, est surprenante pour ce taux de substitution. Sa présence révèle une inhomogénéité de la distribution cationique (Ni/Co).

second matériau (b) résulte du recuit du premier échantillon en tube scellé d'or à 900 °C pendant 12 h suivi d'une descente en température à une vitesse de 1°C/mn.

La comparaison des spectres de diffraction X de ces deux phases indique une nette diminution de la largeur des raies de diffraction X pour le second matériau (b). Cet affinement des raies de diffraction X provient en majeure partie d'une augmentation de la taille des particules. En effet, une étude par microscopie électronique à balayage montre que le matériau (a) présente des cristallites de 1 µm regroupées en agglomérats de 10 µm. Le matériau (b) est formé de cristallites, peu agglomérées, de taille 5 à 10 fois supérieure (5 à 10 µm). Par ailleurs, une étude structurale par la méthode de Rietveld montre que l'hypothèse d'une structure α -NaFeO₂ idéale ne permet pas de décrire correctement la structure du matériau (a). En effet, l'affinement conduit à des valeurs négatives pour les coefficients d'agitation thermique isotropes aussi bien au site du lithium que du nickel. Par contre, dans le cas du matériau (b), cette hypothèse offre une bonne adéquation entre les données expérimentales et calculées. A partir de ces résultats, il est possible d'envisager l'existence d'une distribution de phases de compositions très proches ($y \approx 0,50$) dans le cas du matériau (a), qui conduirait bien à un élargissement des raies. En revanche, une phase de composition bien définie ($y = 0,50$) est obtenue après recuit.

Les spectres RMN des deux échantillons (a, b) présentent des caractéristiques différentes (Fig. B.I.13). Le spectre RMN du matériau (a) est constitué de deux composantes (1,3). Pour ce taux de substitution, la persistance de la composante (1) attribuée aux ions lithium en interaction avec uniquement des ions cobalt en premier voisins traduit une hétérogénéité significative de la distribution Ni/Co au sein du feuillet ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$). Sur le spectre RMN du second échantillon (b), cette composante a pratiquement disparu. Elle vient se confondre avec la composante (3), qui correspond à des ion lithium en interaction avec des ions nickel trivalents en premiers voisins. Le spectre RMN de l'échantillon (b) est représentatif d'un matériau beaucoup plus homogène.

CONCLUSION

L'étude RMN des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ a mis en évidence l'existence de clusters de cobalt au sein des feuillets $(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$. L'origine et l'échelle de cette ségrégation restent encore mal définies, elles sont toutefois sans aucun doute étroitement liées aux conditions de synthèse. On peut cependant affirmer l'existence de clusters de taille minimum LiCo_6 (correspondant à la composante I en statique et 1 en MAS, Fig. B.I.6) et également de clusters de taille LiCo_6Co_6 (composante à 0 ppm du signal 1), en nombre plus élevé que ne le prévoit une distribution homogène du nickel et du cobalt au sein des feuillets. Par ailleurs, l'étendue de cette ségrégation n'est pas suffisante pour que les rayons X détectent une deuxième phase.

Ces travaux démontrent également l'apport très intéressant de la technique RMN, à une meilleure caractérisation structurale de matériaux magnétiques. Néanmoins, il est vrai que la complexité et la largeur des signaux obtenus, du fait de la présence de fortes interactions magnétiques, limitent quelque peu l'interprétation des données.

B.I.3. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Les études structurales précédentes ont montré que la substitution du cobalt au nickel conduit à une stabilisation du caractère bidimensionnel de la structure des phases mixtes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Les phases présentant un taux de cobalt supérieur à 30 % adoptent en effet une structure type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ sans ions nickel dans l'espace interfeuillelet. Dans la première partie de ce manuscrit, la relation entre le taux d'ions nickel dans l'espace interfeuillelet et la diminution des performances en cyclage des matériaux a été mise en évidence (chap. A-IV). Dans la même optique, la caractérisation électrochimique des phases a principalement porté sur l'étude des phases faiblement substituées de formule $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Co}_t\text{O}_2$.

L'ensemble des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ a été cyclé galvanostatiquement dans un domaine de potentiel compris entre 3 V et 4 V et sous des densités de courants variables. Deux types de tests électrochimiques ont été réalisés :

- des tests de cyclage à faible densité de courant ($j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ils permettent de caractériser le comportement intrinsèque du matériau.
- des tests de cyclage à densité de courant plus élevée ($j = 240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

B.I.3.1. Tests de cyclage à faible densité de courant

Les courbes de cyclage électrochimique des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ sont représentées sur la figure. B.I.14. Afin de faciliter la comparaison entre les différentes courbes $V = f(x)$, nous avons assimilé le taux de lithium des phases initiales à l'unité ($x = 1$) quel que soit y , bien que les résultats de l'étude structurale maintiennent un très faible déficit en lithium pour les phases faiblement substituées ($y < 0,20$).

Quel que soit le taux de cobalt, la forme des courbes de charge-décharge témoigne d'une très bonne réversibilité du processus d'intercalation-désintercalation dans un large domaine de composition. En outre, lorsque y augmente la polarisation déjà très faible (quelques mV) diminue et le nombre de lithium réintercalé en première décharge augmente. Cette amélioration des performances électrochimiques provient de la diminution voire la disparition du nombre d'ions nickel sur le site du lithium. En effet, comme nous l'avons démontré dans le cas des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, leur présence dans l'espace interfeuillet constitue à la fois une gêne stérique et électrostatique à la diffusion du lithium (Chap. A-IV.)

B.I.3.2. Tests de cyclage longue durée

Ces tests de cyclage longue durée ont été réalisés sur l'ensemble des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ présentant un taux de substitution inférieur à 50 %.

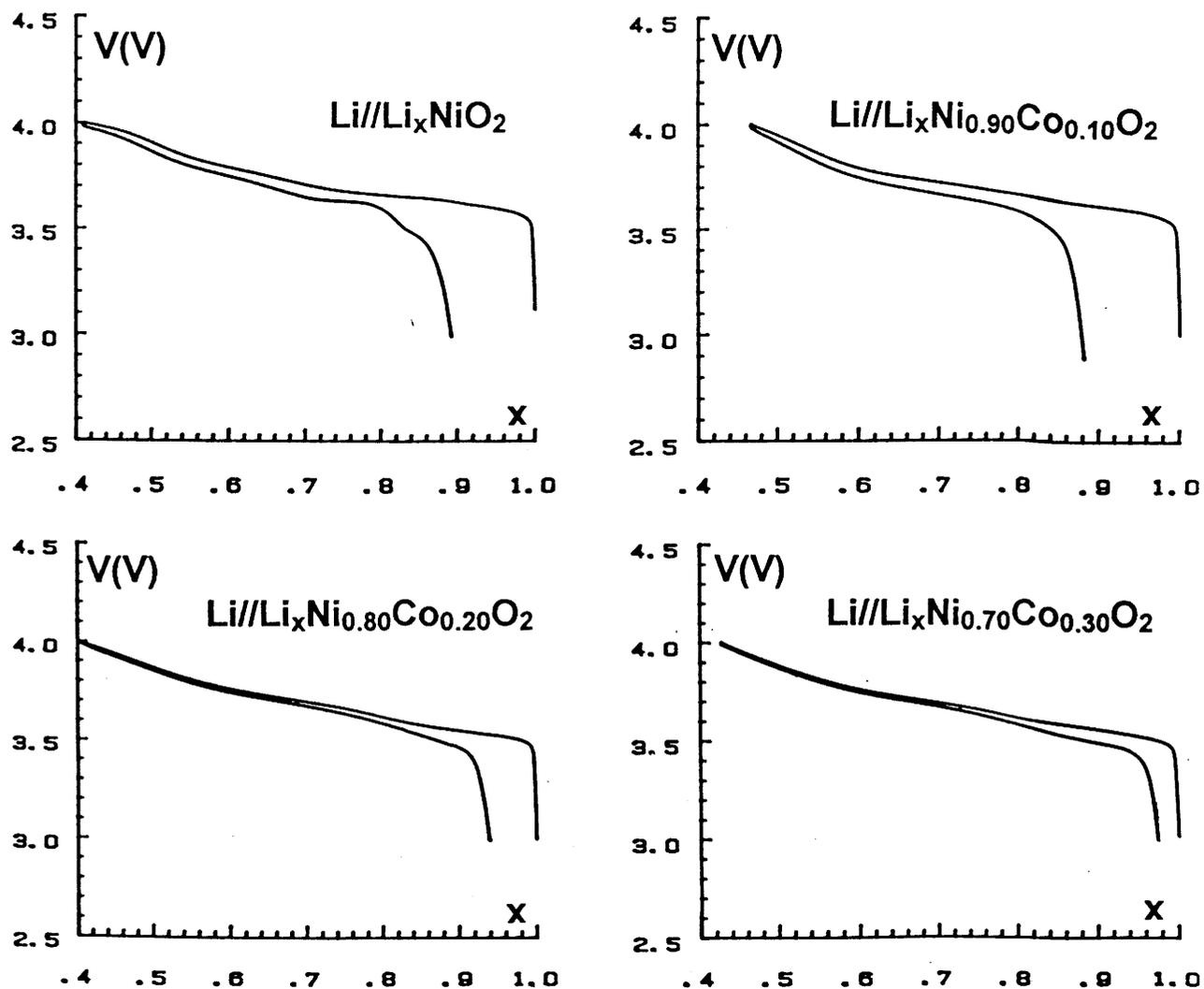


Fig. B.I.14 : Courbes de cyclage électrochimique (1^{er} cycle) des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,30$) ($j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). La substitution du cobalt au nickel entraîne une diminution de la polarisation et une augmentation du nombre d'ions lithium réintercalés lors de la première décharge.

Pour ces phases riches en nickel, les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour les taux de cobalt supérieurs à 30 %. Pour ces taux, les phases présentent en effet une structure strictement bidimensionnelle ($z = 0$) favorable au processus de diffusion.

Les courbes de cyclage électrochimique d'une phase à 30 % et d'une phase à 50 % de cobalt sont représentées sur la figure B.I.15. Les variations du nombre d'électrons échangés et des énergies massiques (déduites par intégration des courbes $V = f(x)$) en fonction du nombre de cycles sont représentées sur les figures B.I.(16, 17). Tout au long du cyclage, une bonne réversibilité du processus d'intercalation-désintercalation est observée. Le cyclage s'effectue dans un large domaine de composition correspondant à un nombre d'électrons échangés quasiment constant de 0,45 électron soit une énergie massique proche de 500 Wh/kg de matériau actif d'électrode. Ces performances classent ces matériaux parmi les meilleurs matériaux actuellement utilisés comme électrode positive dans des batteries au lithium et montrent l'avenir prometteur de ces phases au niveau de la recherche appliquée.

B.I.3.3. Evolution structurale du matériau en cours de cyclage

La forme des courbes de charge-décharge de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,70}\text{Co}_{0,30}\text{O}_2$ (Fig. B.I.15) évolue en cours de cyclage. Sur la figure B.I.18, les deux premiers cycles de la batterie sont représentés séparément des cycles suivants.

La comparaison des courbes de premier cycle, réalisé sous une densité de courant de $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig. B.I.14) et $240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig. B.I.15), indique une légère augmentation de la polarisation ainsi qu'une diminution du nombre d'ions lithium réintercalés à la première décharge lorsque la densité de courant augmente. En cours de cyclage, la composition des grains du matériau est en effet d'autant plus homogène que la vitesse de balayage est faible.

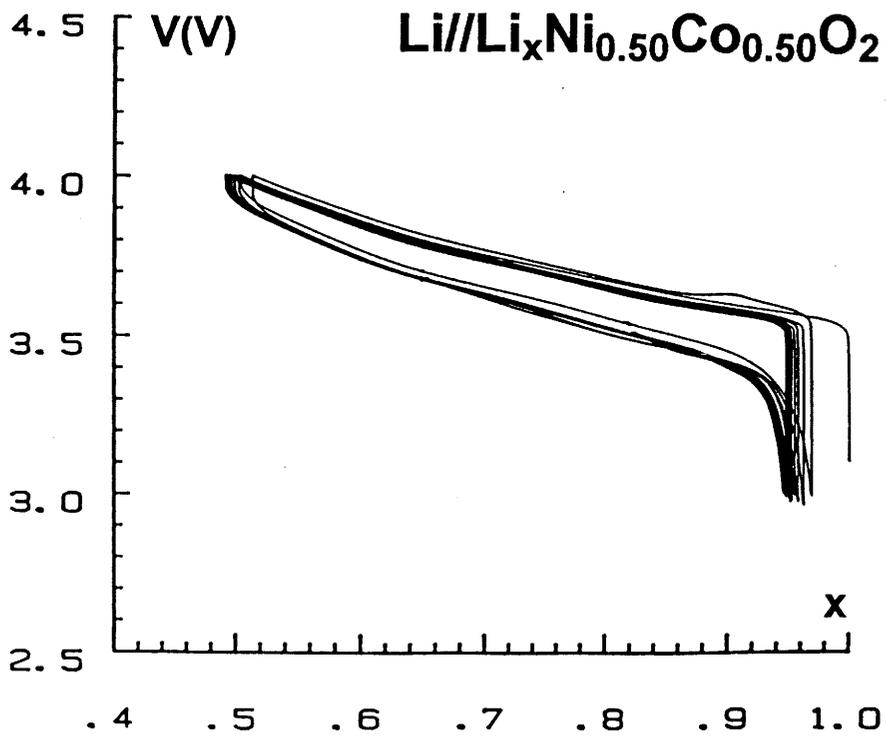
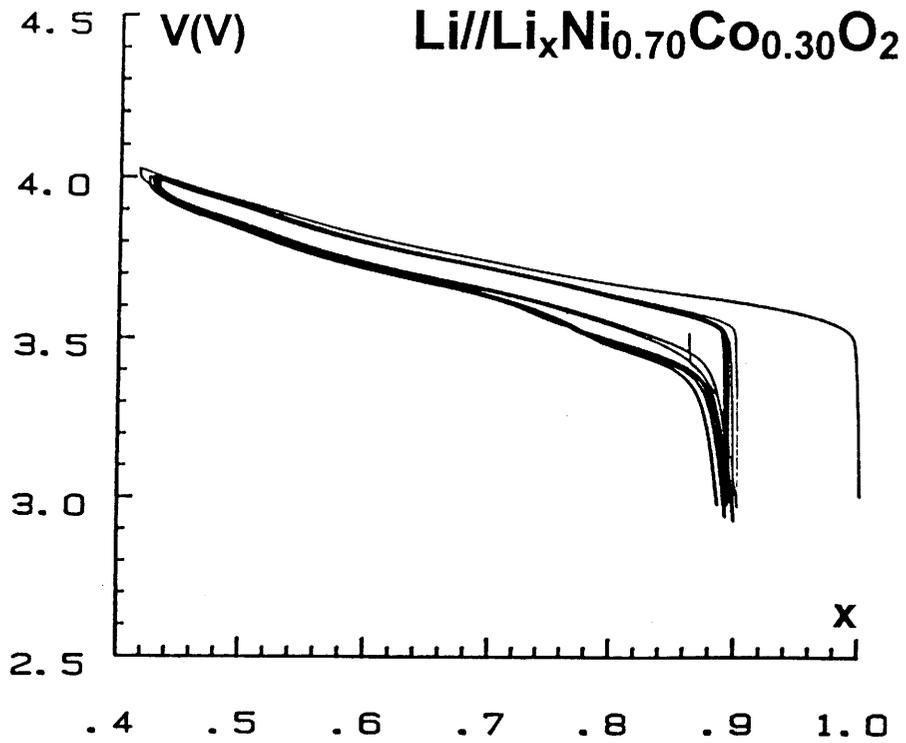


Fig. B.I.15 : Courbes de cyclage électrochimique des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,30, 0,50$) ($j = 240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Li//Li_xNi_{0.70}Co_{0.30}O₂

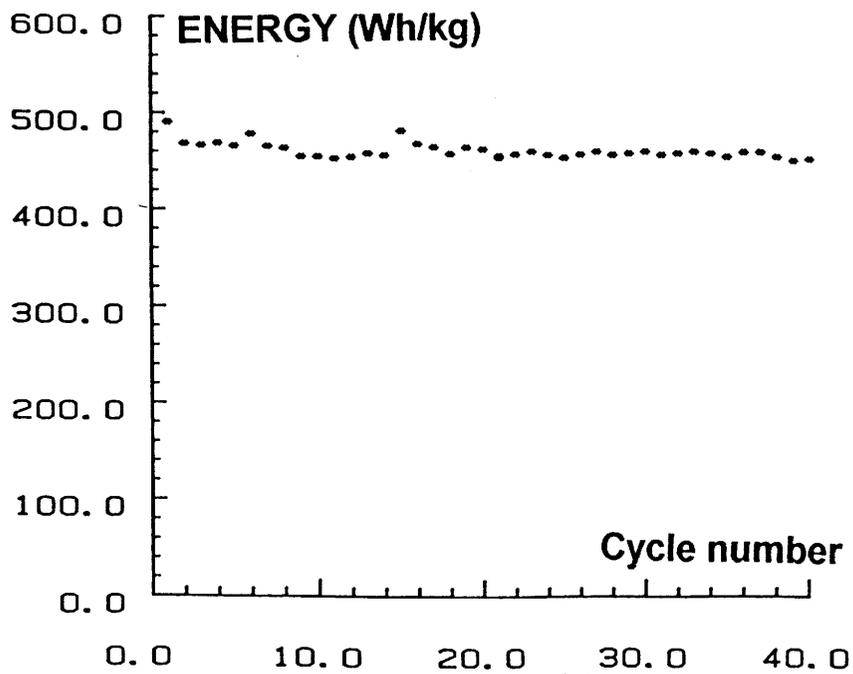
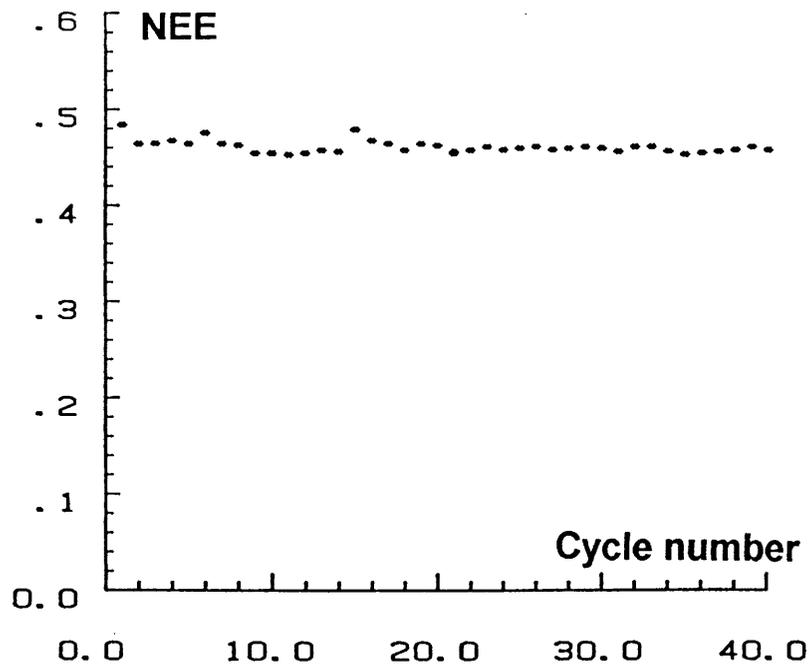


Fig. B.I.16 : Variations du nombre d'électrons échangés (NEE) et de l'énergie massique (Wh/kg) en fonction du nombre de cycles d'une batterie Li//Li_xNi_{0,70}Co_{0,30}O₂.

Li//Li_xNi_{0.50}Co_{0.50}O₂

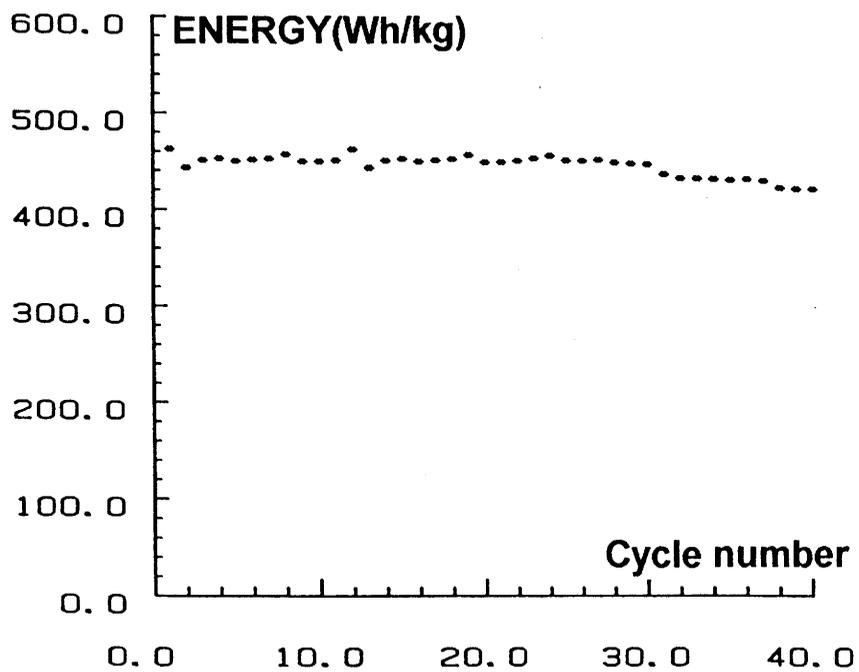
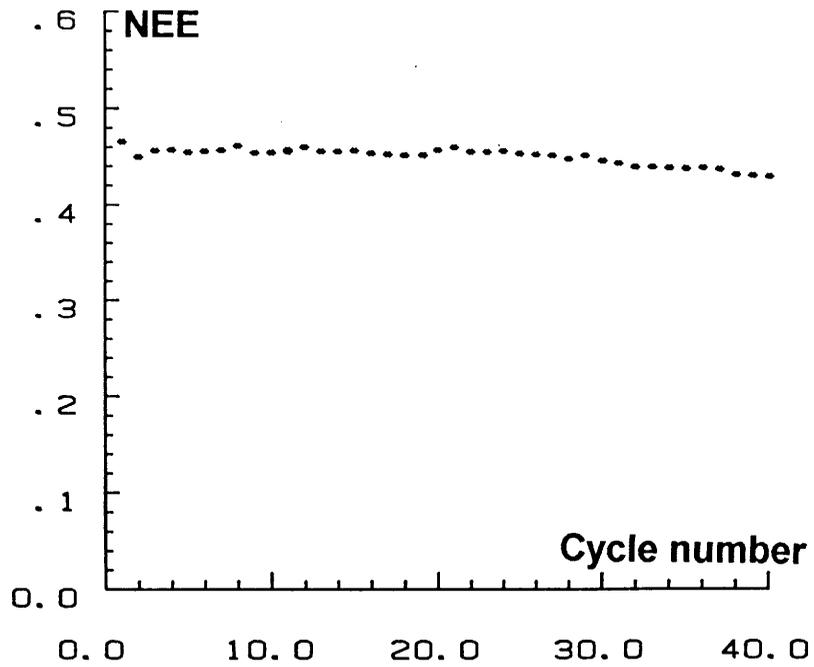


Fig B.I.17 : Variations du nombre d'électrons échangés (a) et de l'énergie massique (Wh/kg) (b) en fonction du nombre de cycles d'une batterie Li//Li_xNi_{0,50}Co_{0,50}O₂.

Li//Li_xNi_{0.70}Co_{0.30}O₂

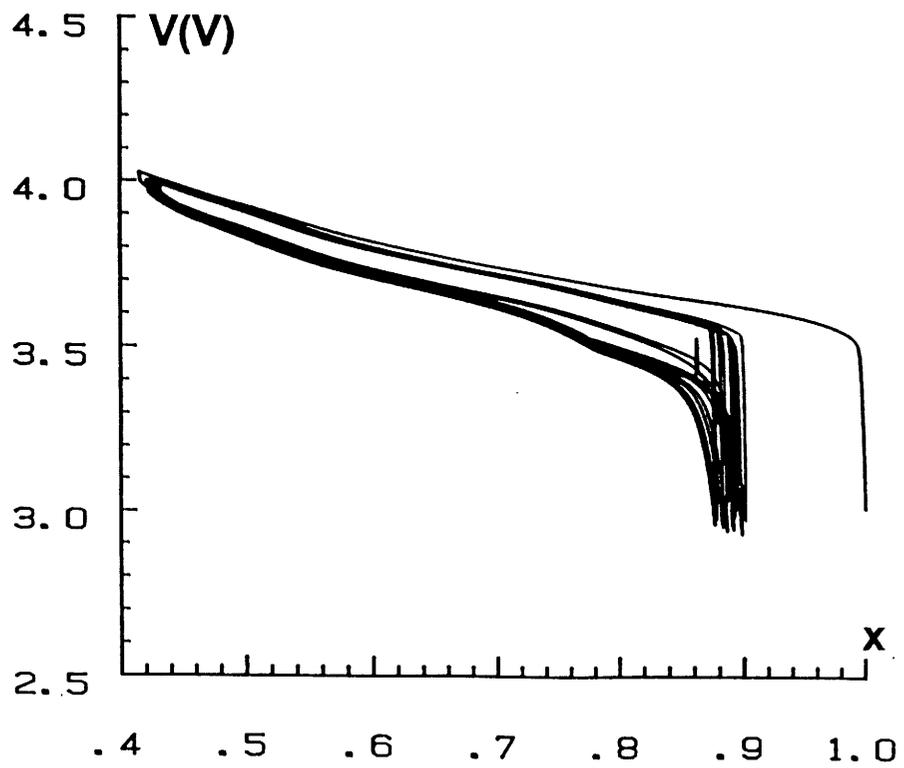
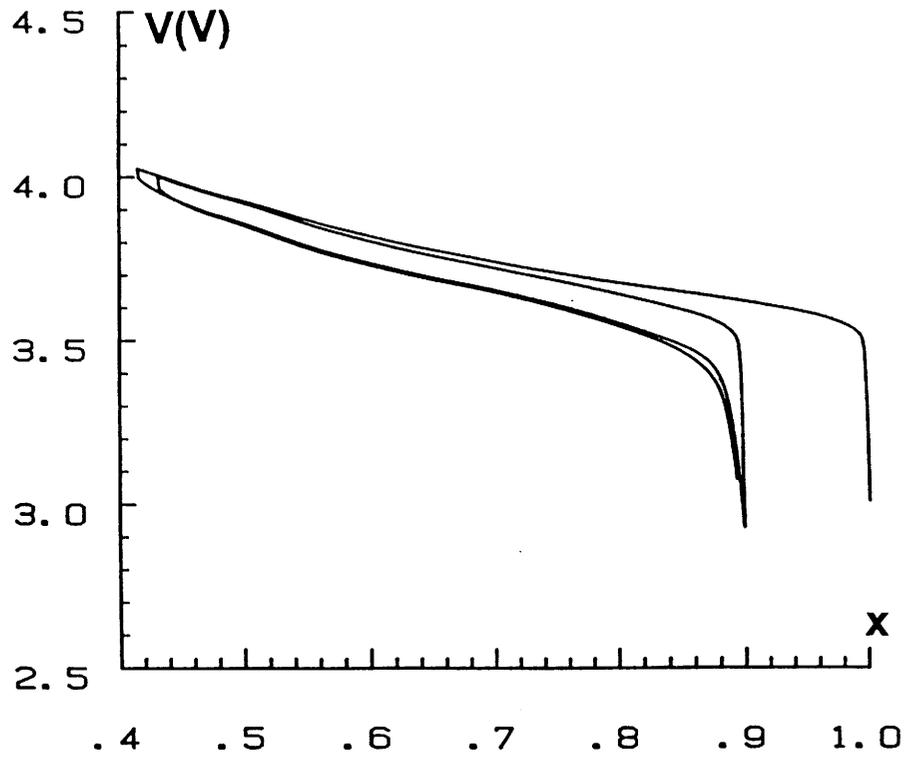


Fig. B.I.18 : Courbes de cyclage électrochimique d'une batterie Li//Li_xNi_{0,70}Co_{0,30}O₂ ($j = 240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, C/25).

La figure B.I.18 montre qu'au cours des deux premiers cycles, le potentiel évolue de façon continue. Ce phénomène suggère l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition. Des études antérieures de mesure de potentiel à l'équilibre thermodynamique ont effectivement confirmé l'absence de modifications structurales en cours de cyclage (1).

Au cours des cycles suivants, un plateau de potentiel apparaît en fin de troisième décharge ($x > 0,75$). Ce plateau n'est pas réversible. En effet, aucune modification de la forme de la courbe de charge n'est observée. L'allure des courbes potentiel-composition n'est ensuite plus modifiée. Le phénomène observé est donc relativement stable.

Afin de faciliter, l'interprétation des différents changements de pente présents sur la courbe potentiel composition la courbe $\frac{dx}{dv}$ (obtenue par dérivation de la courbe potentiel-composition) donnant la capacité incrémentale a été calculée. En outre, la courbe $\frac{dx}{dv} = f(V)$ est proportionnelle à la courbe $I = f(V)$ enregistré pendant des cyclages à balayage de potentiel. Afin de satisfaire aux conventions données pour le signe du courant la capacité incrémentale est prise égale à $-\frac{dx}{|dv|}$

Les formes des courbes intensiostatiques ($V = f(x)$) et dérivée ($-\frac{dx}{|dv|} = f(V)$) sont intimement liées. Le plateau de potentiel d'une courbe intensiostatique se traduit par un pic sur la courbe dérivée. Un point d'inflexion dans la courbe potentiel composition donne naissance à un petit pic sur la courbe dérivée.

La courbe $-\frac{dx}{|dv|} = f(V)$, déduite par dérivation de la courbe potentiel-composition (Fig. B.I.15) est représentée sur la figure B.I.19.

La courbe C_1 correspondant à la première charge présente trois pics (notés I, II, III) traduisant que la désintercalation n'est pas absolument monotone. Bien que leur

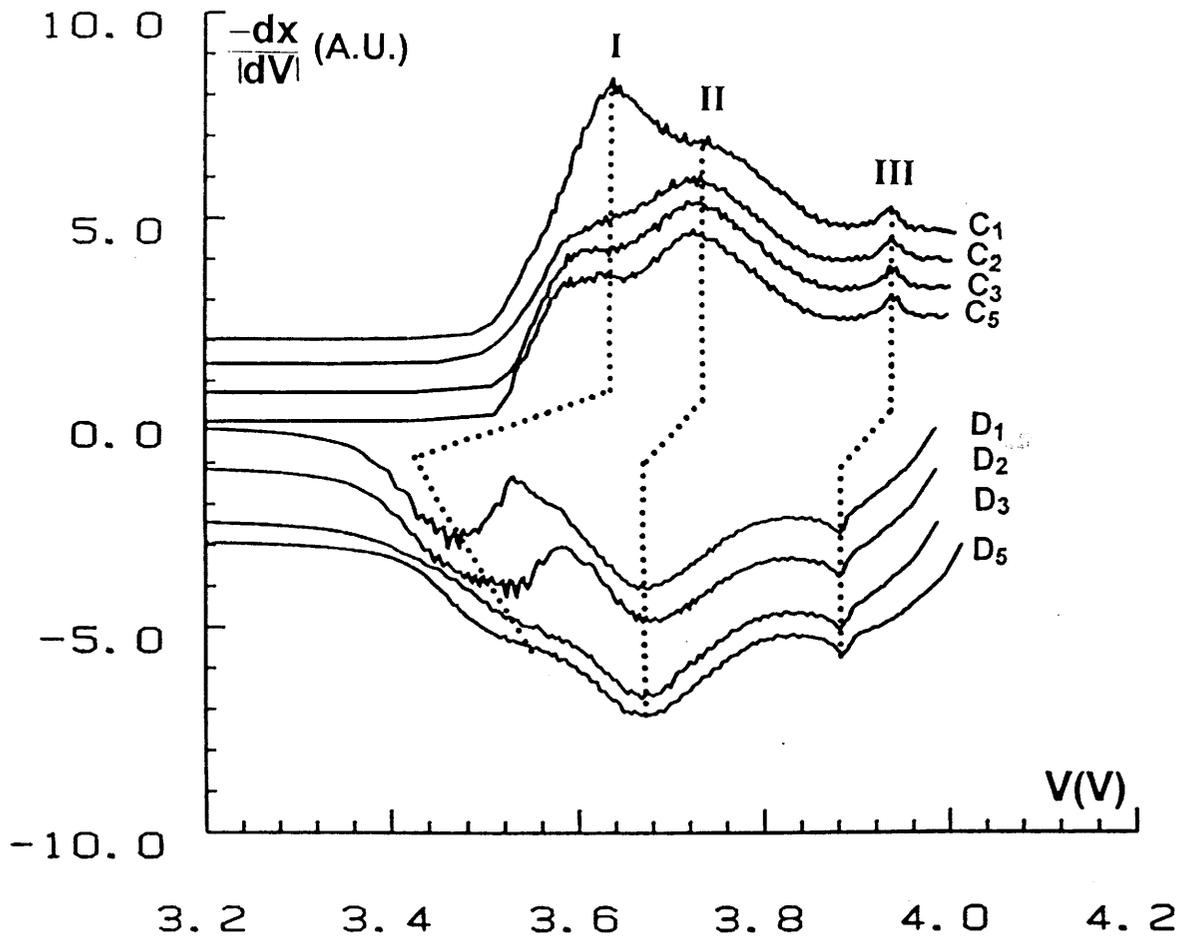


Fig. B.I.19 : Variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel, déduite par dérivation de la courbe potentiel-composition (Fig. B.I.18); d'une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,70}\text{Co}_{0,30}\text{O}_2$. Les courbes présentent trois pics notés (I, II, III).

existence ne puisse aujourd'hui être corrélée à aucune donnée structurale précise, ces pics pourraient traduire l'existence d'une tendance à la formation de zones ordonnées dans l'espace interfeuillet.

Au cours du cyclage, les pics II et III restent inchangés par contre le pic I évolue de façon notable. Il se déplace vers les bas potentiels. De plus la polarisation (fonction de la différence de potentiel entre la charge et la décharge) s'accroît traduisant une difficulté croissante à la réintercalation du lithium.

La courbe de décharge galvanostatique présente de fortes analogies avec celle d'une phase présentant un faible taux d'ions nickel dans l'espace interfeuillet. On pourrait alors faire l'hypothèse que quelques ions nickel (ou cobalt) migreraient, lors de la charge, du feuillet vers l'espace interfeuillet en vue d'assurer une meilleure distribution de charges et une meilleure cohésion du réseau. La preuve de ce comportement nécessite une étude Rietveld et magnétique sur les matériaux récupérés en cours de cyclage.

Conclusion

L'étude électrochimique des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ démontre le rôle bénéfique du cobalt sur les performances en cyclage. L'amélioration obtenue est en relation étroite avec la stabilisation du caractère bidimensionnel de la structure lorsque y augmente.

Afin d'affiner le relation existant entre la distribution cationique et les performances en cyclage il serait à présent nécessaire de comprendre l'influence de la ségrégation sur le comportement électrochimique.

Chapitre B-II :

LE SYSTEME $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$

INTRODUCTION

L'étude des propriétés structurales et électrochimiques des phases substituées au cobalt a montré que la substitution du nickel par un cation de plus petite taille entraînait une stabilisation du caractère bidimensionnel de la structure couplée à une amélioration des performances électrochimiques. Dans la même voie de recherche, la substitution partielle du nickel par l'aluminium, de même rayon ionique que le cobalt ($r_{Al^{3+}} = r_{Co^{III}} = 0,53 \text{ \AA}$ (13)) a été entreprise.

Dans un premier temps, une étude structurale par diffraction des rayons X et analyse Rietveld, nous a permis de déterminer le domaine d'existence de ces phases et leur caractéristiques. Ces matériaux ont ensuite été utilisés comme électrodes positives dans des batteries au lithium.

B.II.1. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE

Au contraire du système mixte (nickel/cobalt), le système mixte (nickel/aluminium) est borné par deux systèmes limites qui adoptent des structures différentes. Dès lors, afin de mieux appréhender l'étude des phases substituées à l'aluminium, nous nous sommes dans un premier temps intéressés à la structure de la composition limite $LiAlO_2$.

B.II.1.1. L'oxyde ternaire d'aluminium et de lithium

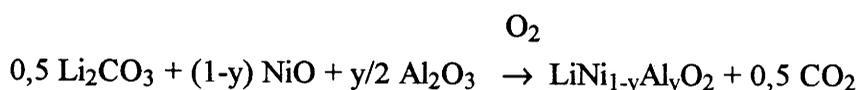
L'oxyde ternaire d'aluminium et de lithium $LiAlO_2$ cristallise sous deux variétés allotropiques : α - $LiAlO_2$ et γ - $LiAlO_2$ (15). L'oxyde α - $LiAlO_2$, isotype de $LiNiO_2$, est constitué d'un empilement anionique de type cfc, les cations Al^{3+} et Li^+ occupent les sites octaédriques d'une façon ordonnée. L'oxyde γ - $LiAlO_2$ est formé d'un empilement anionique de type hc, les cations Al^{3+} et Li^+ sont en site tétraédrique. Les conditions de synthèse utilisées dans cette étude (paragraphe B.II.1.2.) ont conduit à l'obtention de la

phase γ -LiAlO₂. Le domaine de solution solide entre les matériaux LiNiO₂ et γ -LiAlO₂, qui adoptent des structures différentes, sera donc limité.

B.II.1.2. Préparation

La stoechiométrie des phases substituées LiNi_{1-y}M_yO₂ (M = Co, Al) est étroitement liée aux conditions de préparation. Dans l'optique de comparer l'influence des différents substituants sur les propriétés physico-chimiques et électrochimiques, les conditions de préparation utilisées pour les phases au cobalt (réactif lithié, température) ont été conservées pour la synthèse des phases substituées à l'aluminium. Elles le seront également pour la synthèse des phases substituées au fer (paragraphe B.III.1.2.).

Les oxydes LiNi_{1-y}Al_yO₂ ont été préparés par synthèse directe à partir d'un mélange d'oxydes NiO et Al₂O₃ amorphe, et de carbonate de lithium Li₂CO₃ selon la réaction :



Après avoir été finement broyés en boîte sèche sous argon, les mélanges d'oxydes et de carbonate ont été soumis aux traitements thermiques suivants :

- 10 h à 600 °C sous oxygène
- 48 h à 800 °C sous oxygène

Le retour à la température ambiante a été effectué de façon graduelle à la vitesse de 1 °C/mn.

B.II.1.3. Etude par diffraction des rayons X

L'analyse des spectres de diffraction X témoigne d'un domaine d'existence des phases LiNi_{1-y}Al_yO₂ relativement étroit en composition. En effet, pour les taux de substitution supérieurs à 20 %, le spectre final correspond à la superposition des spectres

des produits de départ (Li_2CO_3 , NiO) et de la phase $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Notre étude a donc été restreinte aux phases faiblement substituées ($y \leq 0,20$).

Pour les faibles taux d'aluminium ($y \leq 0,20$), les spectres de diffraction X sont semblables quel que soit y . Le spectre de diffraction X de la phase à 10 % d'aluminium est représenté sur la figure B.II.1. Il présente des caractéristiques similaires à celui de LiNiO_2 (Fig. A.I.3). Toutefois, les largeurs de raies plus importantes et l'absence de résolution des doublets [(006)/(012)] et [(018)/(110)] correspondent à un matériau moins bien cristallisé. Par ailleurs, la présence des raies d'impureté de la phase Li_2CO_3 et en très faible quantité de la phase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ suggère que la stoechiométrie de la phase $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ obtenue est légèrement différente de la stoechiométrie idéale, soit un rapport ($\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Al})$) inférieur à 1.

Afin de déterminer l'influence de la température de synthèse sur la stoechiométrie de ces matériaux, les phases substituées à 10 % et 15 % ont été soumises à un second traitement thermique, sous oxygène, à 900°C pendant 20 h. Pour ces deux matériaux, l'évolution du spectre de diffraction X en fonction de la température de synthèse est similaire. Le spectre de diffraction X de la phase substituée à 10 % est représenté sur la figure B.II.1. Il montre l'existence d'une phase isotype de LiNiO_2 et de raies d'impuretés attribuables à la phase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

La comparaison des spectres de diffraction X des phases préparées à 800°C et 900°C met en évidence un affinement des raies de diffraction X pour la phase recuite à plus haute température. Les clichés de microscopie électronique à balayage de la phase $\text{LiNi}_{0,90}\text{Al}_{0,10}\text{O}_2$, préparée à 800°C et recuite à 900°C , sont représentés sur la figure B.II.2. Ces clichés montrent que la phase préparée à 800°C est constituée de cristallites de petite taille ($0,1 \mu\text{m}$ à $0,3 \mu\text{m}$) regroupées en agglomérat. En revanche, la phase recuite à 900°C est formée de cristallites de taille 10 fois plus élevée (1 à $3 \mu\text{m}$) et peu agglomérées. L'affinement des raies de diffraction X est donc une conséquence directe de la différence de cristallinité (grossissement des grains à 900°C) entre les deux matériaux. A partir de l'étude réalisée sur la relation entre la température de synthèse et

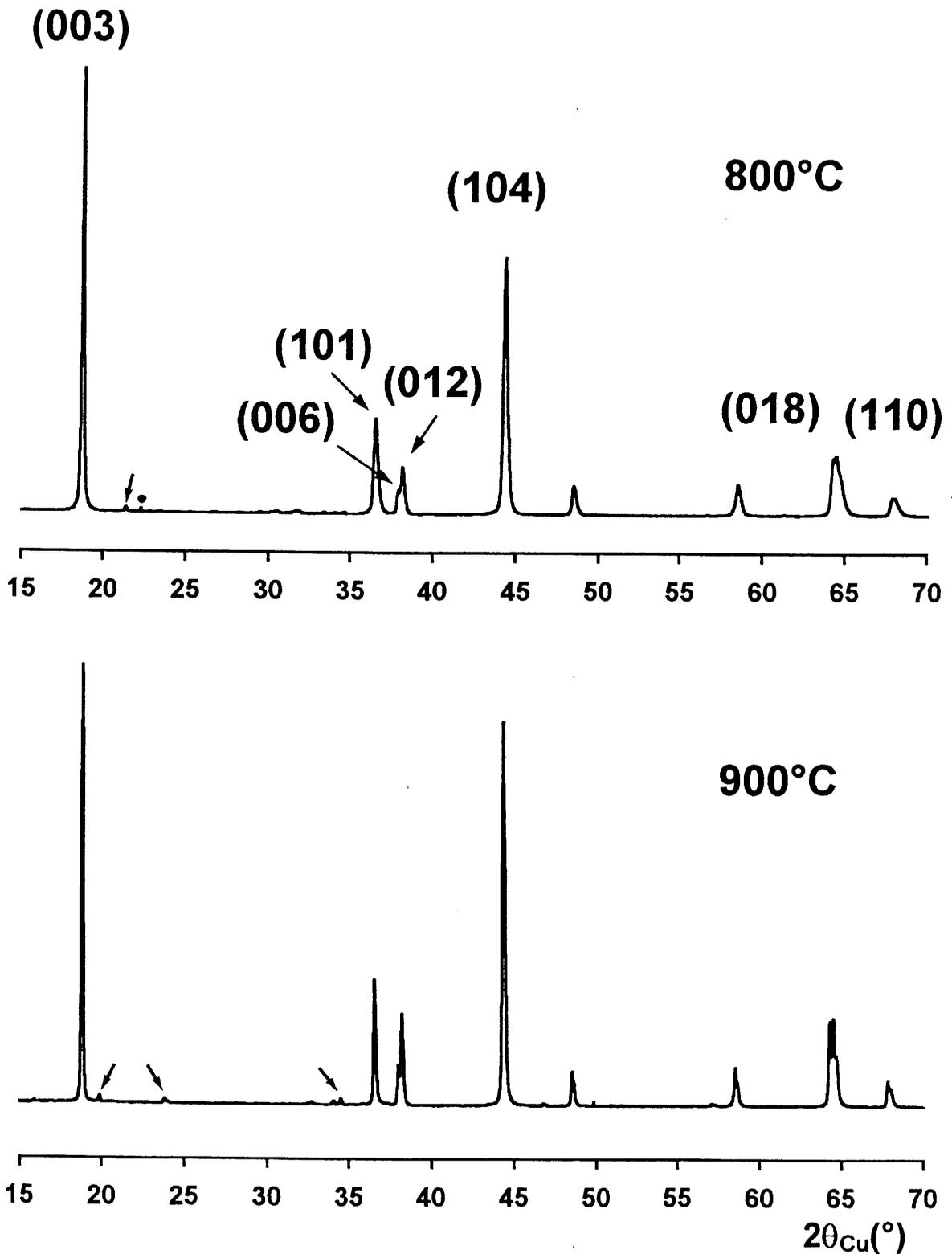
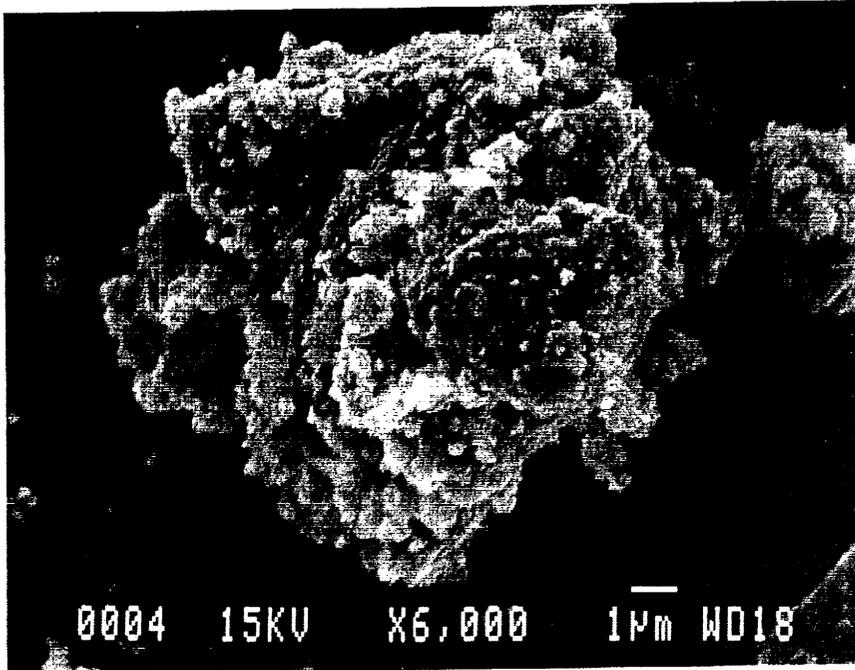


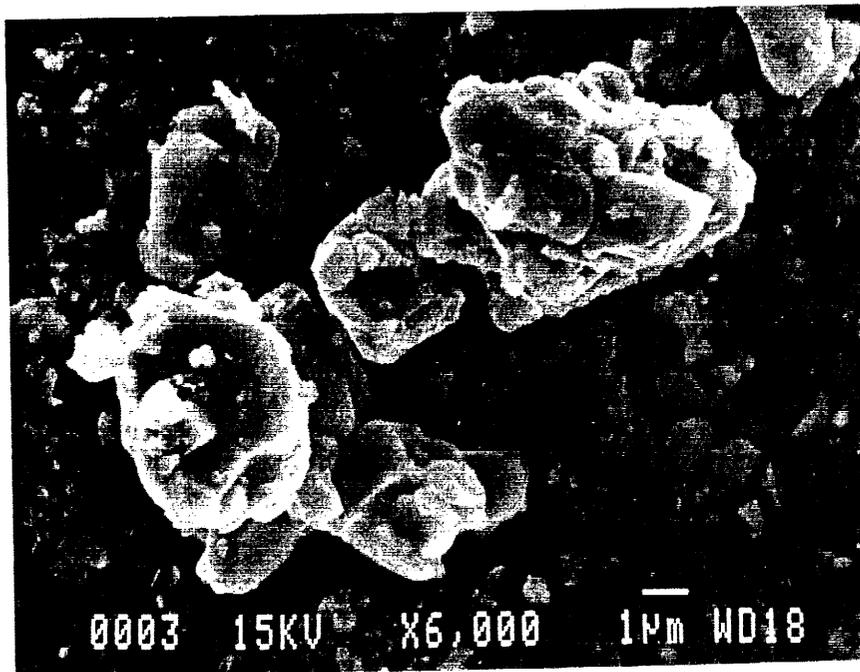
Fig. B.II.1 : Spectres de diffraction X de la phase $\text{LiNi}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ préparée à 800 °C d'une part et recuite à 900 °C d'autre part.

800 °C : raies d'impureté de la phase Li_2CO_3 (→) et de la phase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (•)

900 °C : raies d'impuretés de la phase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ (→).



800 °C



900 °C

Fig. B.II.2 : Clichés de microscopie électronique à balayage réalisés sur la phase $\text{LiNi}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ (800 °C, 900 °C).

l'allure des spectres de diffraction X des phases non substituées $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ (Chap. A-I), il est légitime d'attribuer la diminution du rapport d'intensité des raies $I_{(003)}/I_{(104)}$, observé pour la phase recuite à 900°C , à une modification de la distribution cationique au sein de ces matériaux.

De façon à compléter ces premiers résultats, une étude structurale par la méthode de Rietveld des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,20$) a été entreprise.

B.II.1.4. Affinement structural par la méthode de Rietveld

B.II.1.4.a. Résultats

L'étude Rietveld des phases substituées à l'aluminium a été menée de façon identique à celle des phases substituées au cobalt. Toutefois, la différence entre le nombre d'électrons de l'aluminium et du nickel a conduit cette fois-ci à distinguer, lors de l'affinement, les facteurs de diffusion du nickel et de l'aluminium. Le site 3a (000) se trouve donc occupé par $(1-y)$ Ni et y Al. Dans un premier temps, les phases préparées à 800°C ont été étudiées, les calculs concernant les phases recuites à 900°C sont moins détaillés.

• Etude des phases préparées à 800°C

L'affinement des spectres X des phases préparées à 800°C , en considérant l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$, conduit de nouveau à des facteurs d'agitation thermique isotropes négatifs au site du lithium. Les valeurs des $B(\text{Li})$ sont rassemblées sur le tableau B.II.1. A titre de comparaison, les valeurs obtenues dans le cas des phases cobaltées ont été ajoutées.

Dans le cas des phases substituées à l'aluminium, la valeur de $B(\text{Li})$ varie de façon non monotone. Pour les phases faiblement substituées, ($y < 0,10$), elle diminue fortement de $-0,9 \text{ \AA}^2$ pour $y = 0,00$ à $-4,2 \text{ \AA}^2$ pour $y = 0,07$. Au contraire, elle

augmente progressivement avec y pour les taux d'aluminium supérieurs à 10 % ($y = 0,10$, $B(\text{Li}) = -2,4 \text{ \AA}^2$; $y = 0,20$, $B(\text{Li}) = -1,2 \text{ \AA}^2$). Toutefois, quel que soit le taux de substitution, elle reste très inférieure à celle obtenue dans le cas de la phase cobaltée.

	$y = 0,00$	$y = 0,03$	$y = 0,07$	$y = 0,10$	$y = 0,15$	$y = 0,20$
$B(\text{Li}) (\text{\AA}^2)$ $M = \text{Al}$	-0,9 (2)	-4,7 (3)	-4,2 (3)	-2,4 (3)	-1,5 (4)	-1,2 (4)
$B(\text{Li}) (\text{\AA}^2)$ $M = \text{Co}$	-0,9 (2)			-0,7 (2)		+0,4 (2)

Tableau B.II.1 : Valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes au site du lithium, $B(\text{Li})$, déduits de l'affinement Rietveld en supposant l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale, pour les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($M = \text{Al}, \text{Co}$) ($y \leq 0,20$).

Ce résultat suggère l'existence d'un déficit électronique sur le site du lithium, dans l'hypothèse considérée, par rapport au matériau réel, qui ne peut être comblé que par la présence d'une fraction d'ions nickel sur ce site. L'affinement a donc été poursuivi en considérant l'hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$). Les paramètres structuraux déduits de l'affinement sont rassemblés dans le tableau B.II.2.

	800 °C						900 °C		
	y = 0,00	y = 0,03	y = 0,07	y = 0,10	y = 0,15	y = 0,20	y = 0,10	y = 0,15	
$a_{\text{hex}} \text{ \AA}$	2,8817 (1)	2,8845 (1)	2,8867 (1)	2,8828 (1)	2,8718 (1)	2,8677 (1)	2,8902 (1)	2,8838 (1)	
$c_{\text{hex}} \text{ \AA}$	14,2049 (10)	14,2235 (10)	14,2296 (10)	14,2248 (10)	14,2201 (10)	14,2114 (10)	14,2432 (10)	14,2418 (10)	
c/a	4,929	4,931	4,929	4,934	4,950	4,955	4,928	4,938	
z	0,03 (1)	0,12 (1)	0,18 (1)	0,08 (1)	0,06 (1)	0,05 (1)	0,17 (1)	0,150 (5)	
$d_{(M-O)} \text{ \AA}$ M = Ni _{1-t} Al _t	1,974 (1)	1,985 (1)	1,988 (1)	1,969 (1)	1,964 (1)	1,961 (1)	1,973 (1)	1,976 (1)	
$R_{\text{wp}} \%$	9,1	7,1	10,7	12,6	10,3	11,8	11,4	9,8	
$R_I \%$	3,3	3,2	3,9	4,4	5,5	6,3	4,2	3,8	

Tableau B.II.2 : Paramètres cristallographiques déduits de l'affinement structural par la méthode de Rietveld des phases LiNi_{1-y}Al_yO₂ en supposant l'hypothèse Li_{1-z}Ni_{1+z-t}Al_tO₂ (t = y(1 + z)).

• Etude des phases recuites à 900 °C

Dans le cas des phases recuites à 900°C, l'affinement Rietveld en considérant l'hypothèse α -NaFeO₂ conduit à une forte diminution des valeurs négatives du facteur d'agitation thermique isotrope au site du lithium B(Li). A titre d'exemple, pour la phase substituée à 10 %, une valeur de B(Li) de - 7,0 Å est obtenue contre - 2,4 Å² pour la phase préparée à 800°C. Les paramètres structuraux déduits de l'affinement en supposant l'hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$) sont également rassemblés sur le tableau B.II.2.

B.II.1.4.b. Discussion

• Influence du taux d'aluminium sur la distribution cationique

L'étude structurale des phases substituées à l'aluminium montre que la substitution de l'aluminium au nickel entraîne pour les phases faiblement substituées ($y < 0,10$) une augmentation très importante de l'écart à la stoechiométrie (z). En effet, z varie de 0,03 pour $y = 0,00$ à 0,18 pour $y = 0,07$. La valeur de z diminue ensuite progressivement lorsque le taux d'aluminium augmente. Elle reste cependant nettement supérieure à la valeur obtenue pour la phase initiale non substituée ($y = 0,20$, $z = 0,05$; $y = 0,00$, $z = 0,03$).

Le second recuit à 900 °C conduit à un accroissement significatif de la valeur de z . Dans le cas de la phase substituée à 10 %, la valeur de z est de 0,15 pour le matériau préparé à 900 °C contre 0,06 pour celui préparé à 800 °C. En effet, comme le laissait supposer l'évolution des spectres de diffraction X, la température élevée du second recuit favorise la volatilisation du lithium, et conduit à un plus grand écart à la stoechiométrie (z). De plus, la phase β -Li₅AlO₄ est très stable à cette température.

L'équilibre des charges des phases déficitaires en lithium, $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$, nécessite la présence d'ions nickel divalents qui, sur la base de considérations stériques,

sont en partie localisés dans l'espace interfeuillet. Les matériaux adoptent donc la formule $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{\text{II}})_{3b} (\text{Ni}_z^{\text{II}}\text{Ni}_{1-z-t}^{\text{III}}\text{Al}_t^{3+})_{3a} \text{O}_2$.

Cette hypothèse structurale est d'ailleurs en parfait accord avec les caractéristiques RMN et magnétique de ces phases.

L'étude de ces phases par RMN du lithium (que nous ne détaillerons pas dans ce manuscrit) montre l'existence de signaux symétriques relativement larges qui semblent indiquer la présence d'un unique type d'environnement pour l'ion lithium. Les spectres RMN de la phase à 10 % d'aluminium sont représentés sur la figure B.II.3. L'accroissement significatif de la largeur du signal, qui est observé pour le spectre de la phase préparée à 900 °C, résulte directement de l'augmentation du nombre d'ions nickel paramagnétiques. Le signal fin centré sur 0 ppm correspond au signal de la phase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

Les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité molaire, pour la phase de substituée à 15 %, préparée à 800 °C et recuite à 900 °C, sont représentées sur la figure B.II.4. Dans le cas du matériau recuit à 900 °C, l'incurvation de la courbe ($1/\chi = f(T)$), observée à haute température, et l'augmentation de la température pour laquelle la susceptibilité tend vers zéro sont significatives d'un comportement ferrimagnétique. Par analogie avec l'étude magnétique réalisée sur les phases non substituées (Chap. A-III), cette évolution du caractère magnétique avec la température peut être corrélée à la présence d'un nombre plus élevé de micro-domaines ferrimagnétiques.

L'évolution de la stoechiométrie des phases substituées à l'aluminium ne s'explique pas uniquement à partir de considération stériques. En effet, le remplacement de l'ion nickel trivalent par l'ion aluminium trivalent, de rayon ionique plus faible, devrait favoriser, comme pour le cobalt, l'ordre cationique et tendre à stabiliser le caractère bidimensionnel de la structure. Cet effet semble prépondérant dans le cas des phases substituées à plus de 10 % d'aluminium. Par contre, la forte augmentation de la valeur de z avec les faibles taux d'aluminium est opposée à une stabilisation stérique de la

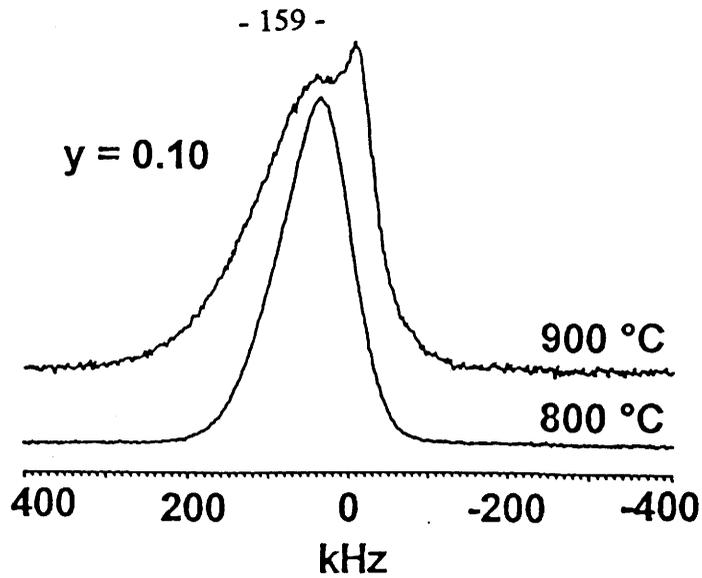


Fig. B.II.3 : Spectres RMN du ${}^7\text{Li}$ des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t = y(1+z)$), enregistrés en utilisant la technique de l'écho (réf. LiCl 1M). ($y = 0,10$ [800 °C, $z = 0,08$], [900 °C, $z = 0,17$]). Le signal fin observé à 900 °C est attribuable à la phase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. L'augmentation de la température de synthèse s'accompagne d'un élargissement du signal RMN qui résulte de l'augmentation du nombre d'ions nickel pour le matériau recuit à plus haute température.

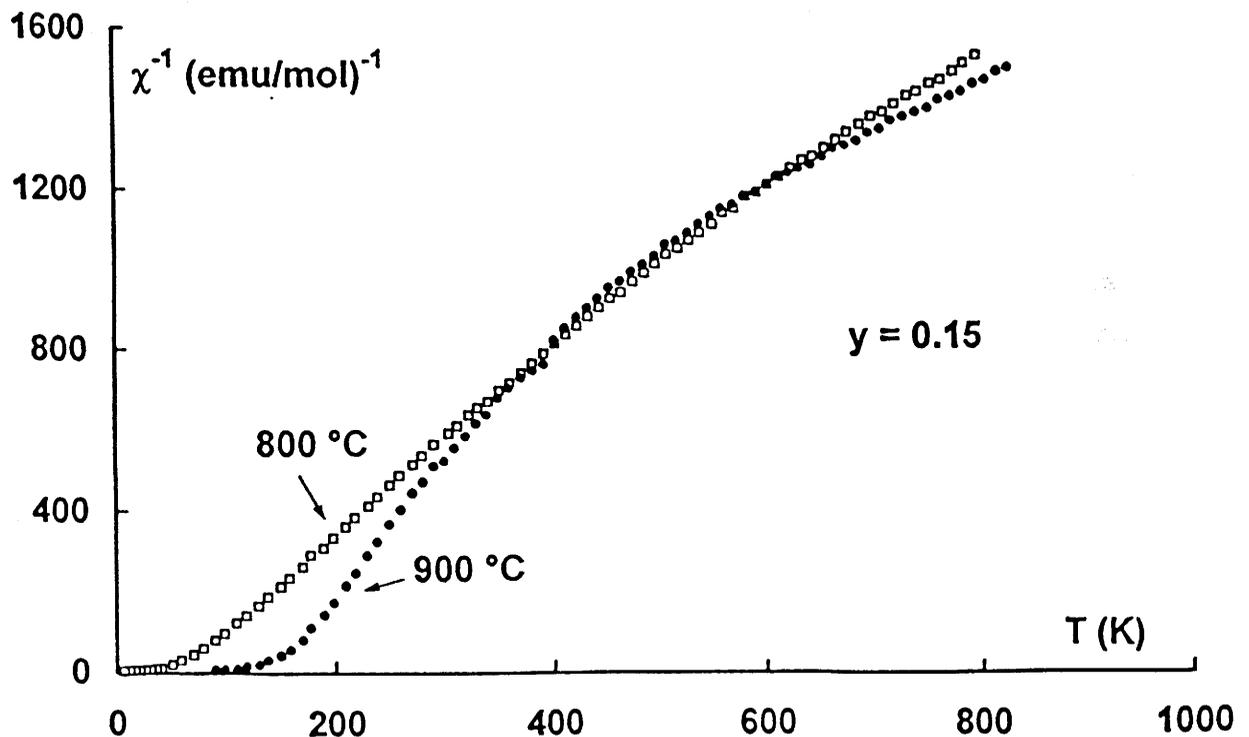


Fig. B.II.4 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t = y(1+z)$), ($y = 0,15$ [800 °C, $z = 0,06$], [900 °C, $z = 0,15$]). Dans le cas du matériau recuit à plus haute température, l'incurvation de la courbe à haute température et l'augmentation de la température pour laquelle l'inverse de la susceptibilité tend vers zéro traduisent une augmentation du nombre de micro-domaines ferrimagnétiques.

structure. La stabilisation des phases très déficitaires dans le cas des faibles taux d'aluminium ($y < 0,10$) reste difficile à expliquer.

- **Evolution des paramètres de maille**

Les évolutions des paramètres de maille hexagonaux ($a_{\text{hex.}}$, $c_{\text{hex.}}$) et de l'écart à la stoechiométrie (z), en fonction du taux de substitution y , sont représentées sur la figure B.II.5.

La substitution des ions nickel trivalents par des ions aluminium trivalents de rayon ionique plus faible laissait supposer une diminution progressive des paramètres de maille $a_{\text{hex.}}$ et $c_{\text{hex.}}$ ($r_{\text{Ni}^{\text{III}}} = 0,56 \text{ \AA}$; $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,53 \text{ \AA}$ (13)). Un tel comportement a d'ailleurs été observé pour les phases substituées au cobalt (3). Au contraire, l'évolution des paramètres de maille n'est pas monotone. Elle peut être de plus comparée à celle du nombre d'ions nickel excédentaires z en fonction de y . En effet, la forte augmentation de la distance intracouche M-M ($M = \text{Ni}_{1-t}\text{Al}_t$) ($a_{\text{hex.}}$), résulte de l'accroissement du nombre d'ions nickel divalents, de rayon ionique plus élevé, dans le feuillet. Pour les taux d'aluminium supérieurs à 10 %, ce nombre diminue, le paramètre $a_{\text{hex.}}$ diminue alors en relation avec la différence de rayon ionique des ions aluminium et nickel trivalents. Les mêmes raisons stériques sont à l'origine de l'augmentation puis de la diminution de la distance intracouche ($c_{\text{hex.}}/3$).

Le nombre d'ions nickel divalents gouverne également l'évolution des paramètres de maille des phases recuites à 900 °C. En effet, on observe un fort accroissement des paramètres $a_{\text{hex.}}$ et $c_{\text{hex.}}$ qui résulte de l'augmentation de la valeur de z (Tab. B.II.2).

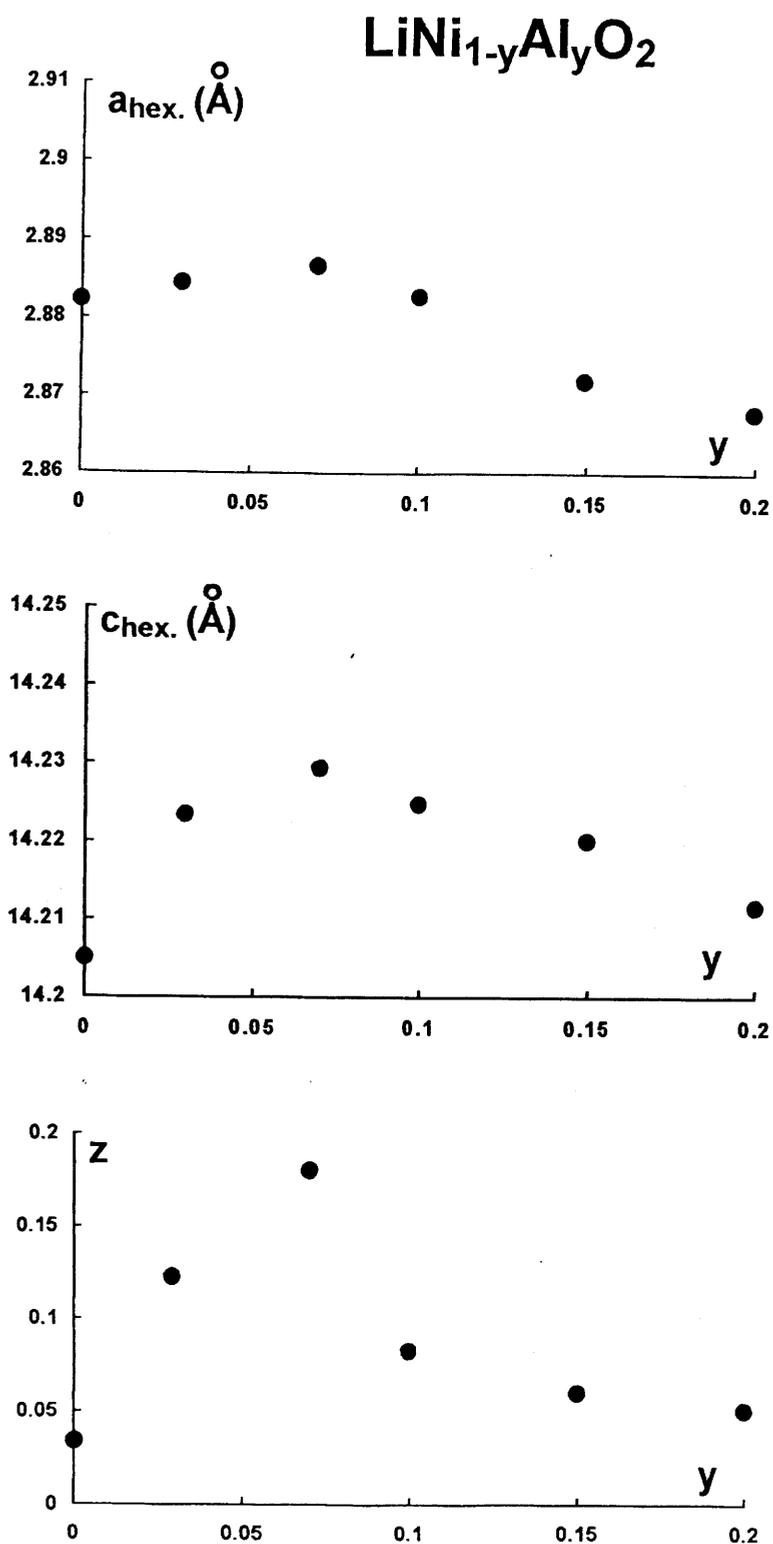


Fig. B.II.3 : Evolution des paramètres de maille hexagonaux (a_{hex} , c_{hex}) et de l'écart à la stoechiométrie (z) des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$), préparées à 800 °C, en fonction du taux d'aluminium y .

B.II.2. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

La substitution de l'aluminium au nickel entraîne une évolution de la distribution cationique relativement complexe. Le fort accroissement du taux d'ions nickel situés dans l'espace interfeuillet pour les phases faiblement substituées ($y < 0,10$), conduit à des performances électrochimiques médiocres. L'étude électrochimique des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ a donc été restreinte aux phases présentant un taux d'aluminium supérieur à 10 % ($0,10 \leq y \leq 0,20$).

Avant d'exposer nos résultats, il est nécessaire d'explicitier les notations que nous allons employer. Pour ces phases qui présentent un écart à la stoechiométrie relativement important, nous avons choisi de les formuler en tenant compte de la concentration exacte de chaque élément. Par exemple, la phase $y = 0,10$ contient en fait un taux d'aluminium $t = 0,11$. Les différentes formules utilisées dans la suite de ce manuscrit sont récapitulées dans le tableau B.II.3.

	y	z	t	Formule
800 °C	0,10	0,08	0,11	$\text{Li}_{0,92}\text{Ni}_{0,97}\text{Al}_{0,11}\text{O}_2$
	0,15	0,06	0,16	$\text{Li}_{0,94}\text{Ni}_{0,90}\text{Al}_{0,16}\text{O}_2$
	0,20	0,05	0,21	$\text{Li}_{0,95}\text{Ni}_{0,84}\text{Al}_{0,21}\text{O}_2$
900 °C	0,10	0,17	0,12	$\text{Li}_{0,83}\text{Ni}_{1,05}\text{Al}_{0,12}\text{O}_2$
	0,15	0,15	0,17	$\text{Li}_{0,85}\text{Ni}_{0,98}\text{Al}_{0,17}\text{O}_2$

Tableau B.II.3 : Détermination des formules $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$).

A partir de la phase substituées à 10 %, la batterie $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{0,97}\text{Al}_{0,11}\text{O}_2$ a donc été réalisée.

L'ensemble des batteries $\text{Li//Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ont été cyclées galvanostatiquement. Deux types de cyclage ont été effectués : des cyclages en continu et des cyclages à l'équilibre thermodynamique (OCV).

B.II.2.1. Cyclage en continu

Deux types de cyclage ont été réalisés : des cyclages à faible densité de courant ($j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et des cyclages longue durée.

B.II.2.1.a. Tests de cyclage à faible densité de courant

- Influence du taux d'aluminium

Les courbes de variation du potentiel en fonction de la composition des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t = 0,11$; $t = 0,16$) sont représentées sur la figure B.II.6. La forme des courbes de charge-décharge indique une polarisation plus importante, et un nombre d'ions lithium échangés au cours du processus d'intercalation-désintercalation plus faible dans le cas de la phase la moins substituée ($t = 0,11$). Cette diminution de la capacité est la conséquence directe d'un nombre plus élevé d'ions nickel présents sur le site du lithium, ($z = 0,08$ pour $t = 0,11$ contre $0,06$ pour $t = 0,16$).

- Influence du recuit à 900 °C

Les courbes comparatives de la variation du potentiel en fonction de la composition pour les batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ préparées à partir des phases synthétisées à 800 °C ($t = 0,16$, $z = 0,06$) et recuites à 900 °C ($t = 0,17$, $z = 0,15$) sont représentées sur la figure B.II.7.

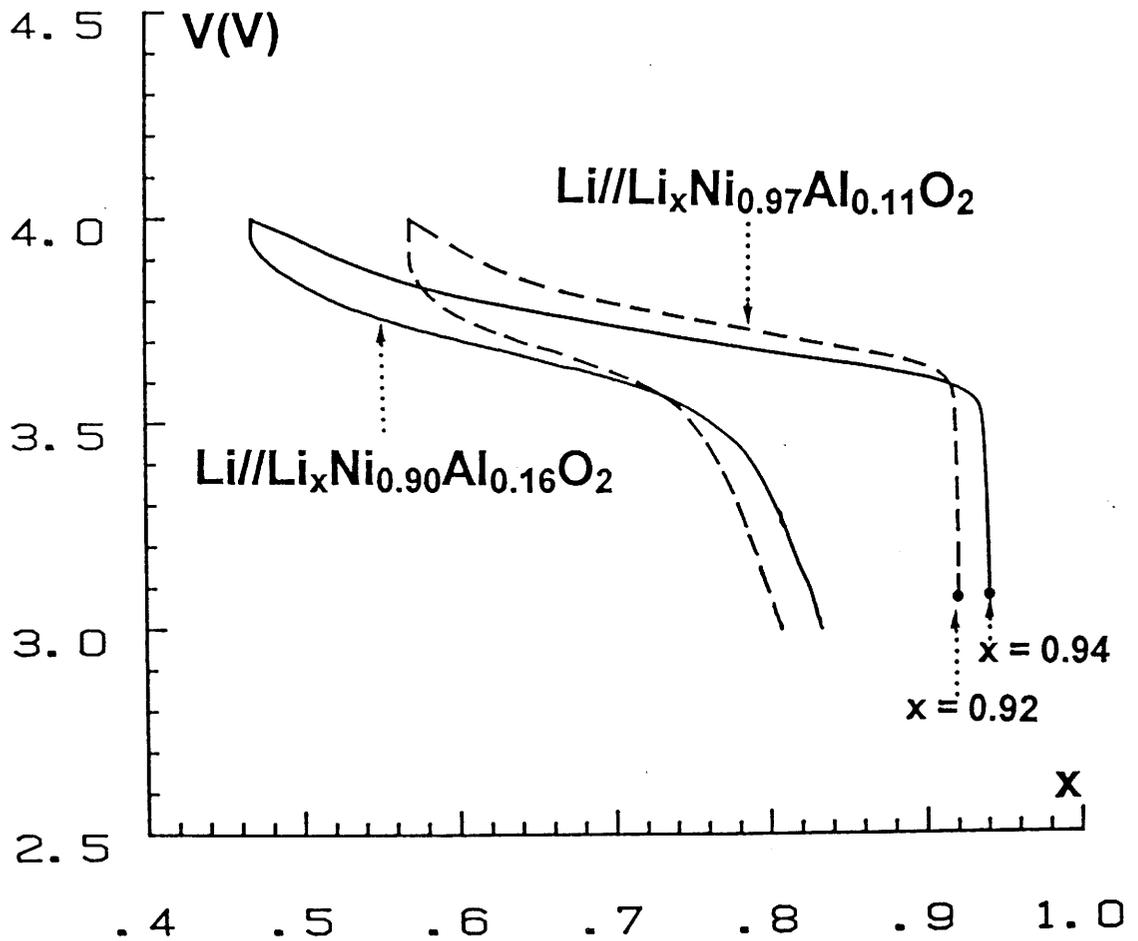


Fig. B.II.6 : Courbes de cyclage électrochimique (1^{er} cycle) des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t = 0,11, z = 0,08$; $t = 0,16, z = 0,06$), ($j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Une augmentation du taux d'aluminium, corrélée à une diminution du nombre d'ions nickel dans l'espace interfeuillet, entraîne une diminution de la polarisation et une augmentation du nombre d'ions lithium réintercalés lors de la première décharge.

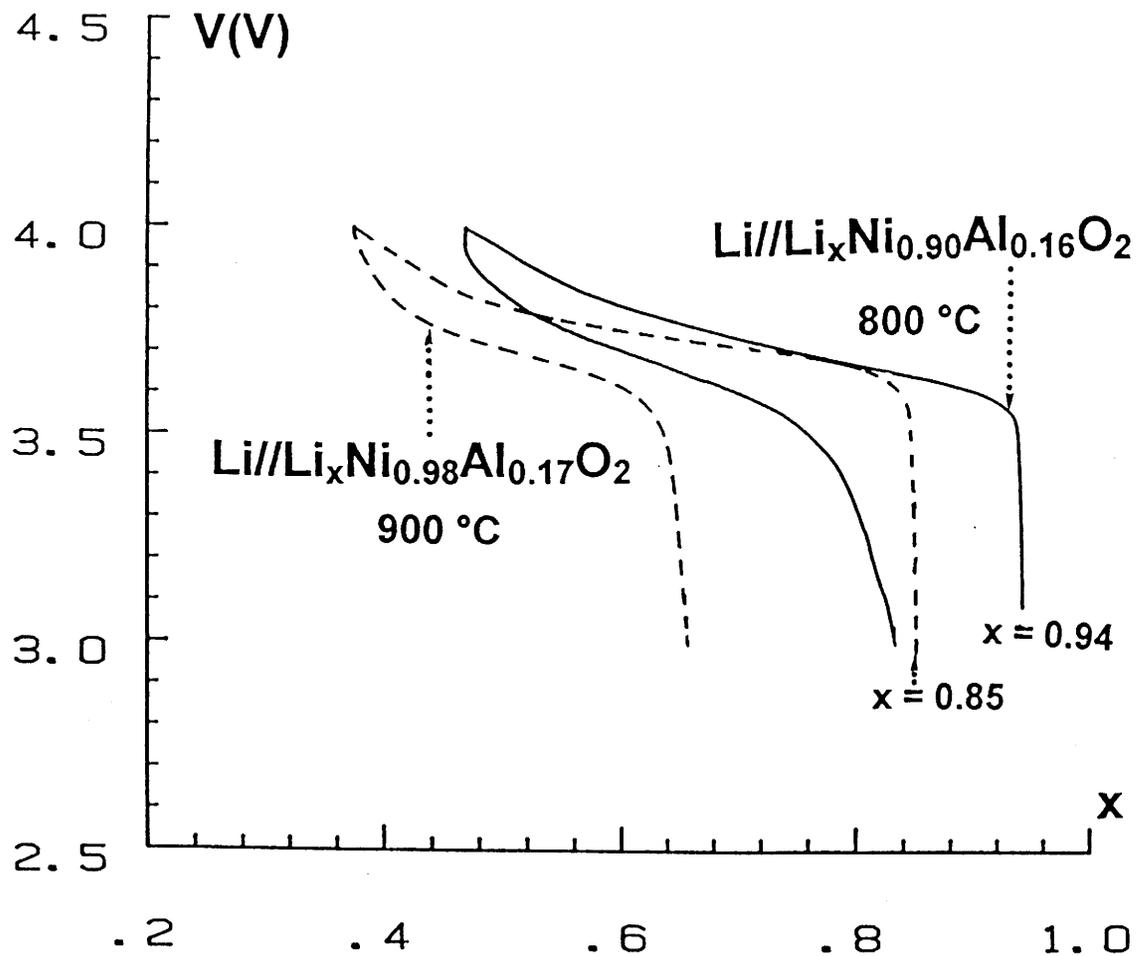


Fig. B.II.7 : Courbes de cyclage électrochimique (1^{er} cycle) des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ (800 °C : $t = 0,11$, $z = 0,06$; 900 °C : $t = 0,16$, $z = 0,15$) ($j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Le nombre plus élevé d'ions nickel situés sur le site du lithium pour la phase recuite à 900 °C entraîne une diminution du nombre d'ions lithium réintercalés lors de la première décharge.

La comparaison de la forme des courbes de charge/décharge indique une polarisation des batteries sensiblement identique. En revanche, le nombre d'ions lithium réintercalés en première décharge diminue dans le cas de la phase recuite à 900 °C. Cette diminution de la capacité résulte à nouveau de l'augmentation du nombre d'ions nickel observée lors du recuit ($z = 0,06$ pour la phase préparée à 800 °C contre $z = 0,15$ pour la phase préparée à 900 °C). Par ailleurs, les performances électrochimiques sont étroitement liées à la cristallinité du matériau. La taille des cristallites, plus élevée pour le matériau préparé à plus haute température, devrait tendre à favoriser une augmentation de la polarisation de la batterie.

Le nombre élevé d'ions nickel dans l'espace interfeuille des phases recuites à 900 °C entraîne une diminution catastrophique des performances en cyclage. En effet, quelques essais de cyclage longue durée ont montré une chute brutale de la capacité dès les tous premiers cycles. Par suite, dans ce manuscrit, seuls les tests de cyclages longue durée relatifs aux phases préparées à 800 °C sont détaillés.

B.II.2.1.b. Tests de cyclage longue durée

La courbe de variation du potentiel en fonction de la composition de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,90}\text{Al}_{0,16}\text{O}_2$ cyclée sous une densité de courant de $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (C/60) est représentée sur la figure B.II.8. La forme des courbes de charge-décharge montre une très bonne réversibilité du processus d'intercalation-désintercalation tout au long du cyclage. On note néanmoins, une légère diminution du nombre d'ions lithium échangés au cours du cyclage.

La variation de l'énergie massique, déduite par intégration de la courbe $V = f(x)$, en fonction du nombre de cycles est comparée sur la figure B.II.9 à celle obtenue pour une phase à 30 % de cobalt qui présente une structure strictement bidimensionnelle. La substitution de l'aluminium au nickel couplée à la présence d'ions nickel sur le site du lithium conduit à des performances électrochimiques nettement moins intéressantes que dans le cas des phases cobaltées ($E(\text{Al}) \approx 300 \text{ Wh/kg} < E(\text{Co}) \approx 500 \text{ Wh/kg}$).

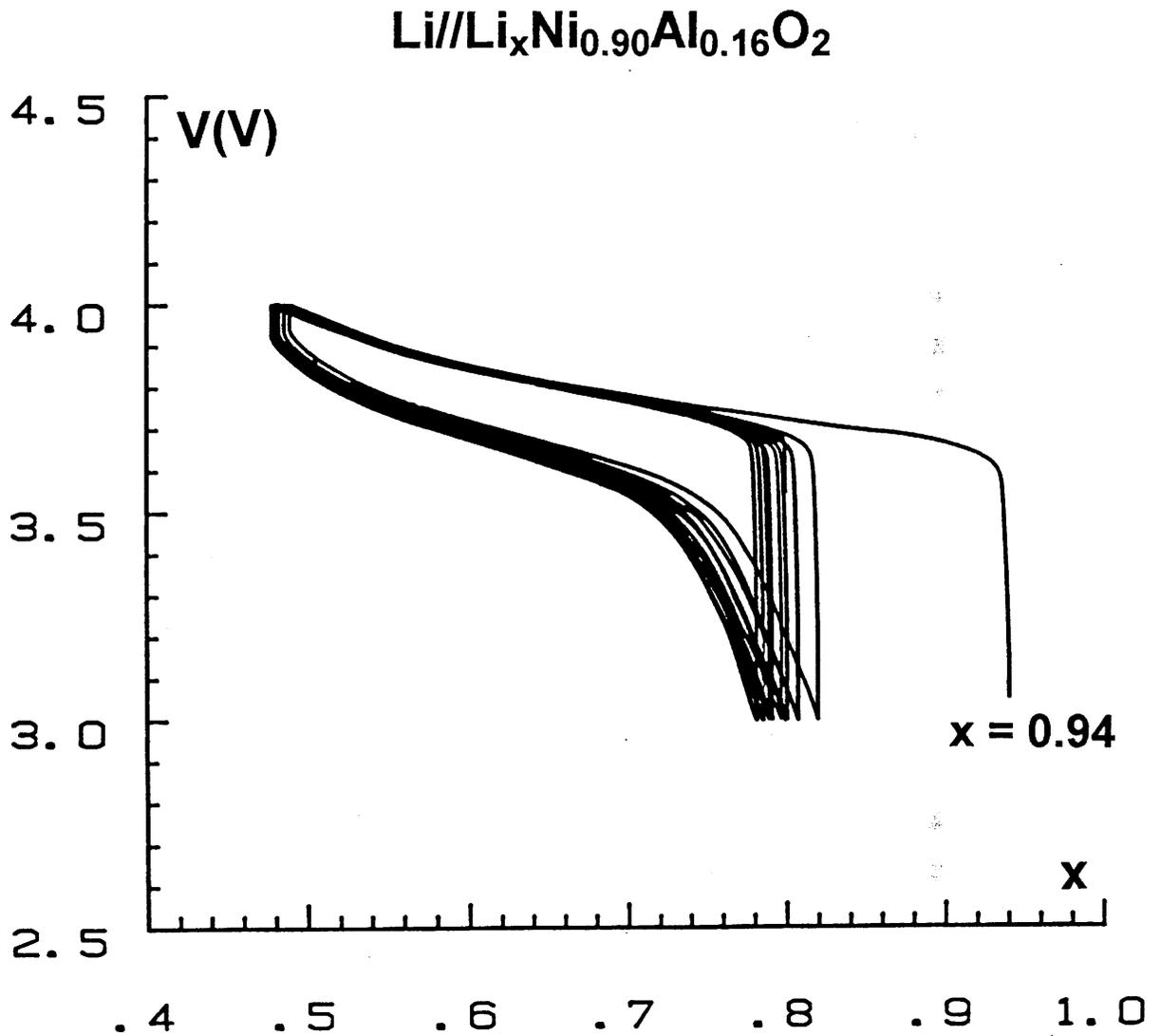


Fig. B.II.8 : Courbe de cyclage électrochimique d'une batterie Li//Li_xNi_{0.90}Al_{0.16}O₂ (80 μA/cm², (C/60)). Une bonne réversibilité du processus d'intercalation-désintercalation est observée tout au long du cyclage.

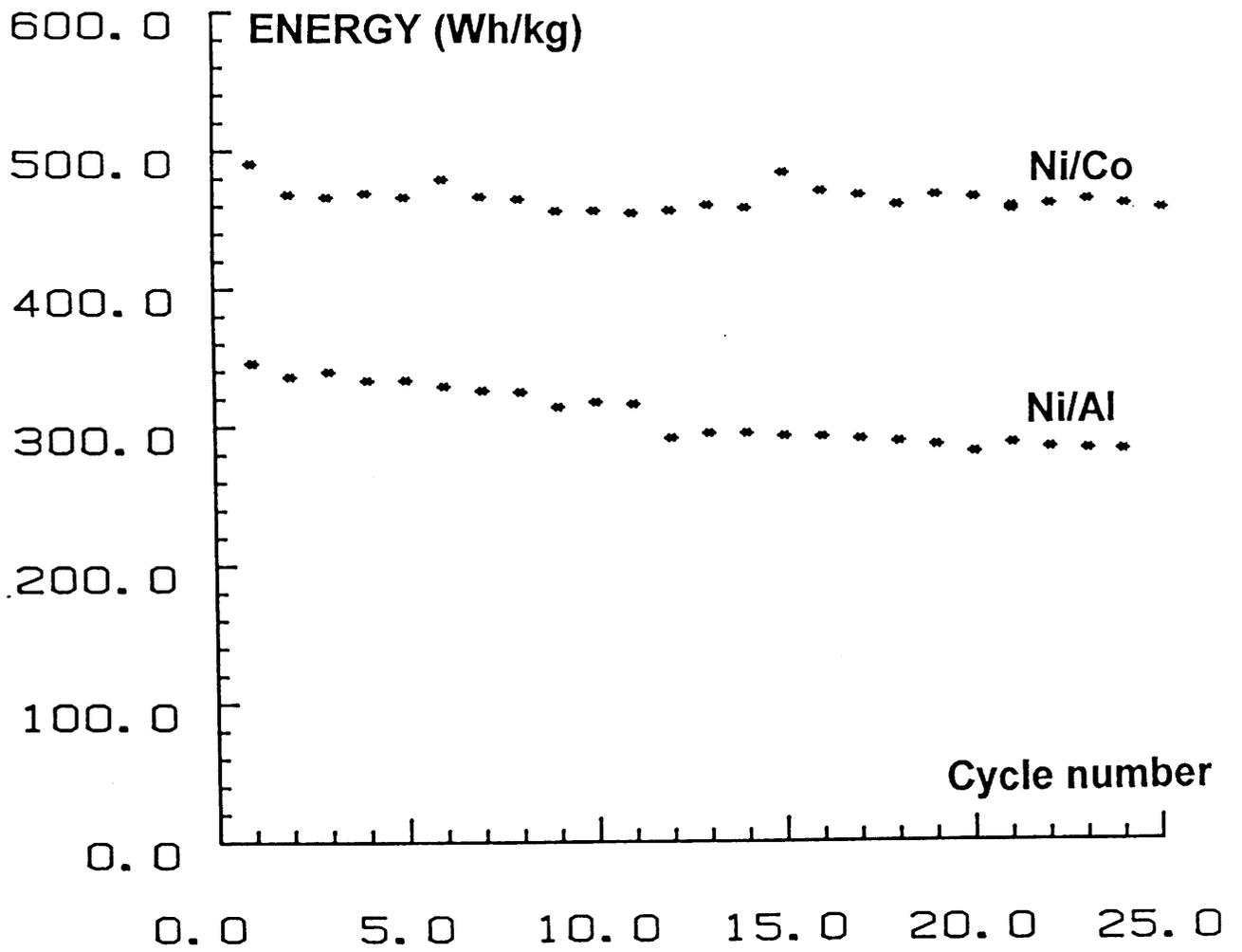


Fig. B.II.9 : Variation de l'énergie massique (Wh/kg) en fonction du nombre de cycles lors du cyclage des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{0,90}\text{Al}_{0,16}\text{O}_2$ (Fig. B.II.6) et $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{0,70}\text{Co}_{0,30}\text{O}_2$ (Fig. B.I.15).

B.II.2.1.c. Evolution structurale en cyclage

Les variations avec la composition du potentiel et de la capacité incrémentale, pour la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,90}\text{Al}_{0,16}\text{O}_2$, sont représentées sur la figure B.II.10.

L'évolution monotone du potentiel en fonction de la composition conduit à une absence de pics sur la courbe dérivée. Ce comportement est caractéristique de l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition. A titre de comparaison, les variations du potentiel et de la capacité incrémentale avec la composition de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1,03}\text{O}_2$ sont également représentées sur la figure B.II.10. La faible polarisation de la courbe potentiel-composition est associée à une forme de courbe plus structurée. Les différents changements de pente se traduisent par des pics sur la courbe dérivée, qui correspondent à différentes transitions de phases mises en évidence en cours de cyclage pour le matériau non substitué. L'absence de modification structurale en cyclage dans le cas de la phase substituée à l'aluminium peut se justifier par la présence d'un nombre élevé d'ions nickel dans l'espace interfeuille, qui tendent à rigidifier la structure, et par l'existence au sein du feuillet de deux types de cations (Ni/Al) empêchant ainsi la formation d'un ordre Li/lacunes supposé être à l'origine de la transformation structurale observée dans le cas de la phase non substituée (16).

Le spectre de diffraction X de la phase récupérée en fin de décharge, correspondant à la composition $\text{Li}_{0,83}\text{Ni}_{0,90}\text{Al}_{0,16}\text{O}_2$ ($x = 0,83$) est comparé sur la figure B.II.11 au spectre de diffraction X de la phase initiale de composition $\text{Li}_{0,94}\text{Ni}_{0,90}\text{Al}_{0,16}\text{O}_2$ ($x = 0,94$). Le matériau désintercalé ($x = 0,83$) cristallise dans le système rhomboédrique et adopte le même groupe d'espace que la phase initiale ($x = 0,94$) (groupe d'espace : $\bar{R}3m$). Ce fait semblerait confirmer que le matériau cathodique n'a été le siège d'aucune modification structurale en cours de cyclage. Néanmoins une étude de diffraction X pour des valeurs rapprochées en x serait nécessaire.

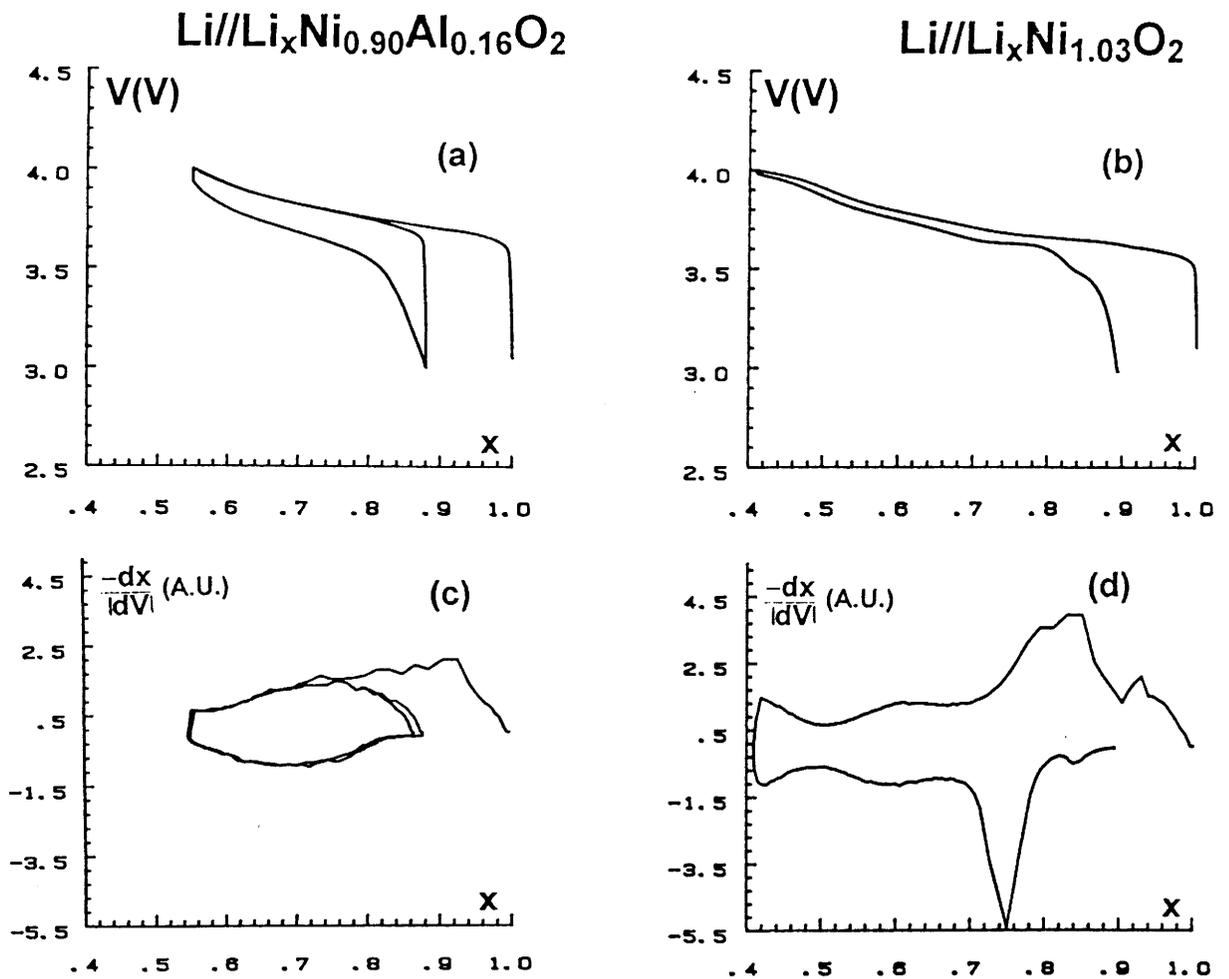


Fig. B.II.10 : Courbes de variation du potentiel en fonction de la composition pour :

(a) une batterie $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$

(b) une batterie $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$.

Courbes de variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel ((c) (d))

déduites respectivement des courbes galvanostatiques ((a) (b)).



(003)

Starting material

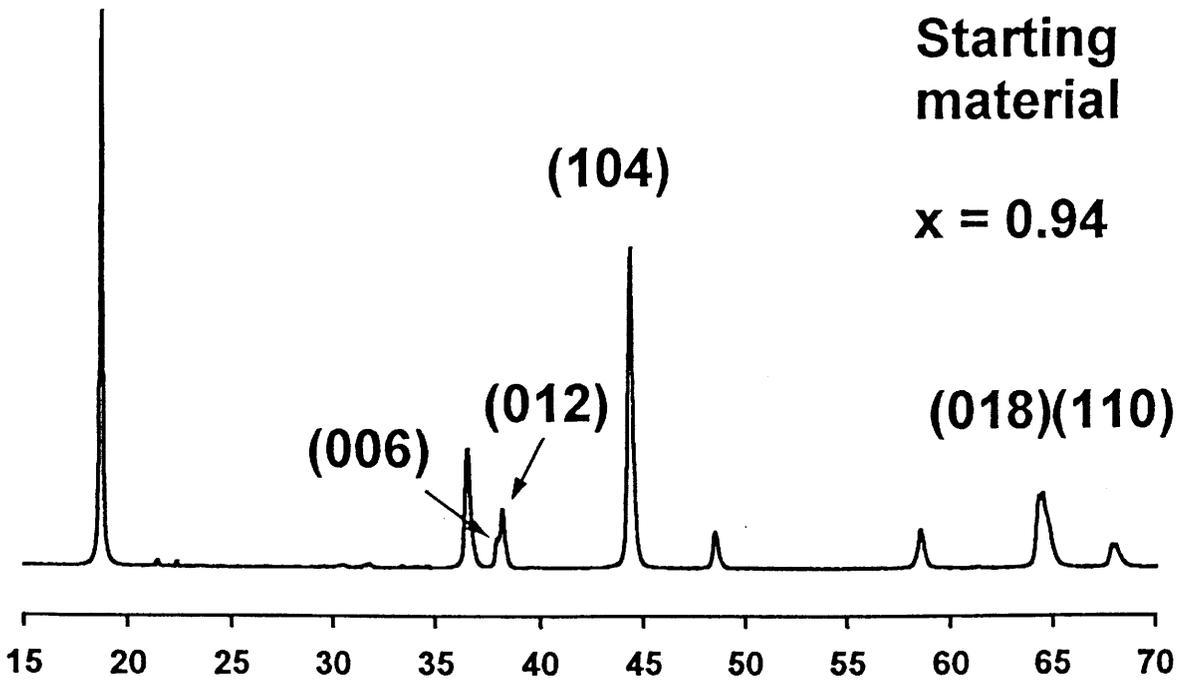
$x = 0.94$

(104)

(006)

(012)

(018)(110)



After one cycle

$x = 0.83$

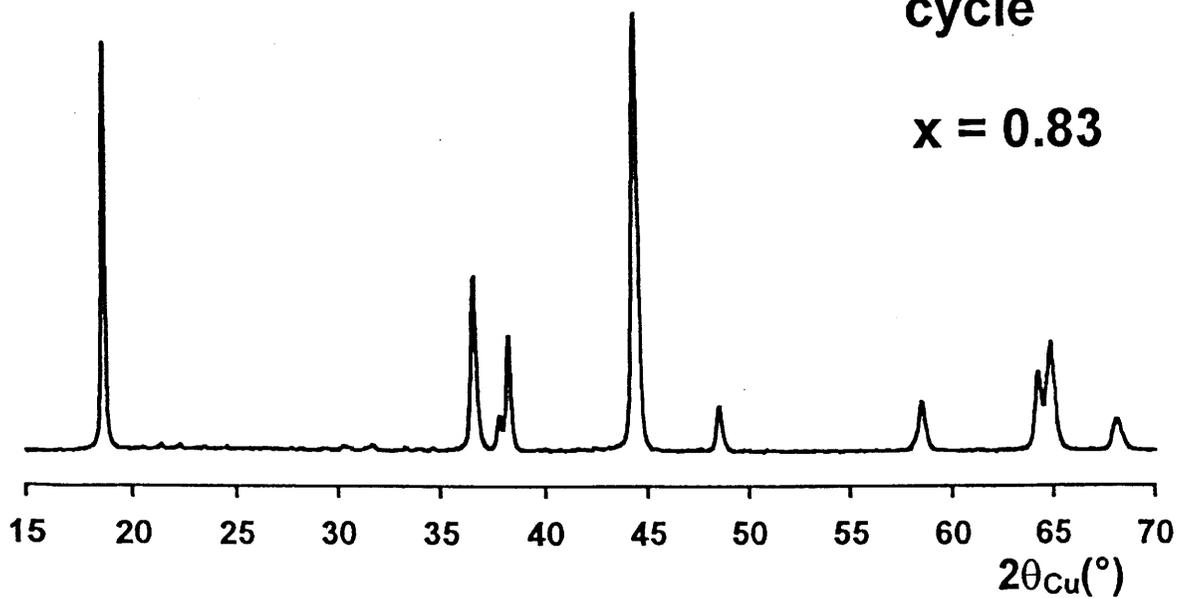


Fig. B.II.11 : Spectres de diffraction X des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$.

Les paramètres de maille ($a_{\text{hex.}}$, $c_{\text{hex.}}$) de la phase désintercalée et de la phase initiale sont rassemblés sur le tableau B.II.4. La comparaison des paramètres de maille ($a_{\text{hex.}}$, $c_{\text{hex.}}$) indique une faible diminution de la distance intracouche métal-métal ($a_{\text{hex.}}$) et une augmentation de la distance intercouche ($c_{\text{hex.}}/3$)

	$a_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}$ (Å)
$x = 0,94$	2,8718 (1)	14,2201 (9)
$x = 0,83$	2,8705 (1)	14,2374 (10)

Tableau B.II.4. : Variation des paramètres de maille de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,90}\text{Al}_{0,16}\text{O}_2$ en fonction du taux de lithium.

Dans le matériau de composition $\text{Li}_{0,83}\text{Ni}_{0,90}\text{Al}_{0,16}\text{O}_2$, 0,11 ions nickel divalents ont été oxydés en ions nickel trivalents de taille plus petite. 0,05 de ces ions nickel divalents étant situés dans l'espace interfeuillet, seuls 0,06 ions du nickel du feuillet ont été oxydés. Ce changement de degré d'oxydation de l'ion nickel permet d'expliquer la faible diminution de la distance intracouche.

Par ailleurs, l'exaltation de la distance interfeuillet résulte d'une répulsion électrostatique plus importante entre les feuillets MO_2 ($M = \text{Ni}_{0,90}\text{Al}_{0,16}$) lorsque la concentration en ions lithium dans l'espace interfeuillet diminue.

La comparaison des deux spectres X indique également une très nette évolution de la forme et de l'intensité des raies. La diminution de la distance intracouche ($a_{\text{hex.}}$), qui correspond à une augmentation des $2\theta_{(110)}$, et l'augmentation de la distance intercouche ($c_{\text{hex.}}$), associée à une diminution des $2\theta_{(006)}$, permettent d'expliquer la

meilleure résolution des doublets [(006)/(012)] et [(018)/(110)] observée sur le spectre de diffraction X, qui aurait pu dans un premier temps être attribué à un meilleur état de cristallinité. La diminution du rapport $I_{(003)}/I_{(104)}$ sur le spectre du matériau désintercalé pourrait suggérer l'existence d'un nombre d'ions nickel dans l'espace interfeuillelet plus élevé que dans la phase initiale. Cependant, ce phénomène est à confirmer par une étude structurale plus fine. En effet, cette hypothèse impliquerait le passage d'ions nickel dans l'espace interfeuillelet en cours de cyclage, toutefois aucune modification de la forme des courbes de cyclage n'est observée tout au long du cyclage (Fig. B.II.9).

B.II.2.2. Cyclage en relaxation OCV

B.II.2.2.a. Evolution du comportement électrochimique en fonction du taux d'aluminium.

Les courbes de variation du potentiel en fonction de la composition des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t = 0,11$, $t = 0,16$, $t = 0,21$), cyclées entre 3 et 4 V sous une densité de courant de $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sont représentées sur la figure B.II.12. La comparaison des courbes met en évidence une nette diminution de la polarisation et une augmentation du nombre d'ions lithium échangés lorsque le taux d'aluminium augmente. Cette évolution est à associer de nouveau à la diminution du nombre d'ions nickel présents dans l'espace interfeuillelet lorsque t augmente.

B.II.2.2.b. Influence du recuit

La courbe de variation du potentiel en fonction de la composition pour la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,98}\text{Al}_{0,17}\text{O}_2$ cyclées entre 3 et 4 V sous une densité de courant de $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ est représentée sur la figure B.II.13.

L'allure générale de la courbe est très éloignée de celle obtenue en cyclage en continu (Fig. B.II.9). En charge, le nombre d'ions lithium désintercalé est élevé ($\Delta x = 0,70$). Ce phénomène est opposé à la chute brutale de potentiel observée en

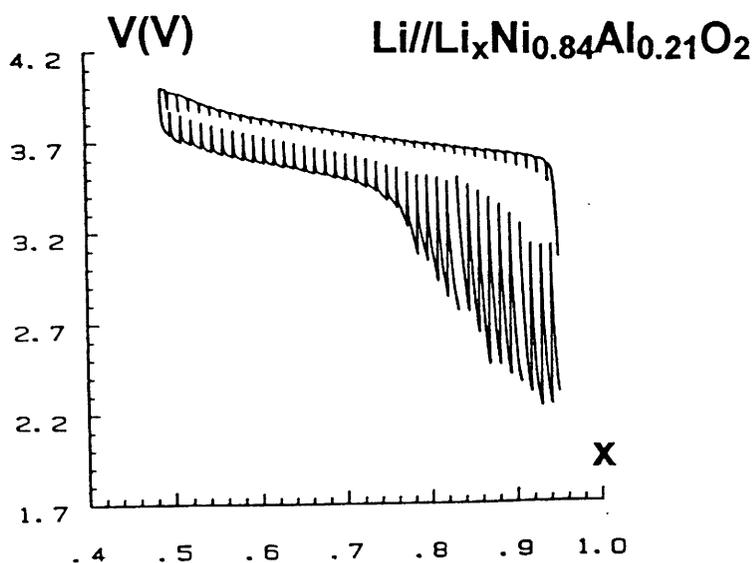
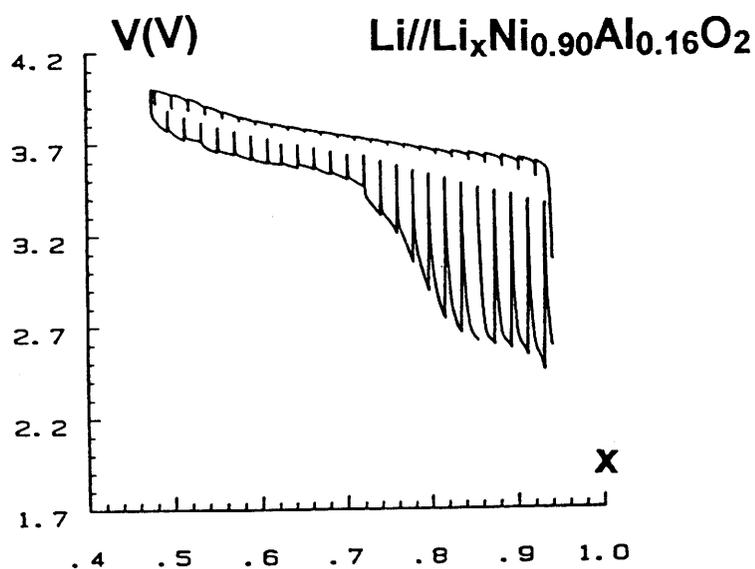
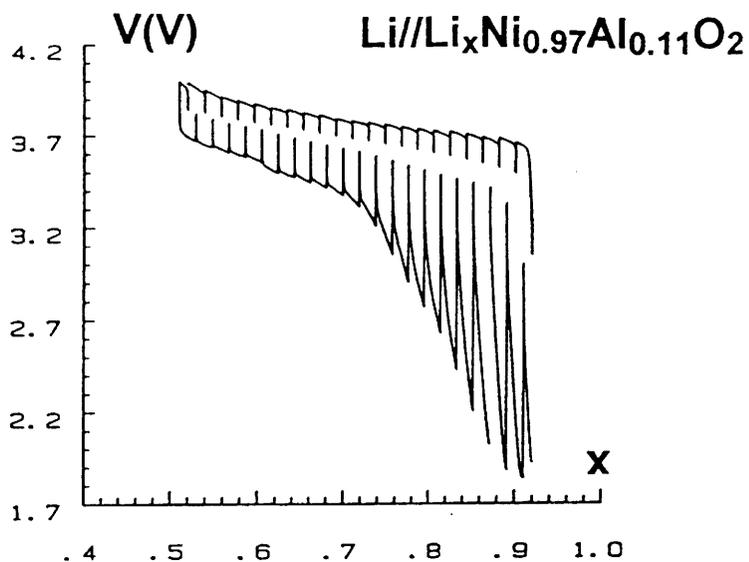


Fig. B.II.12 : Variation du potentiel en fonction de la composition des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t=0,11 : z=0,06 / t=0,16 : z=0,08 / t=0,21 : z=0,05$), (charge-décharge, $j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Li//Li_xNi_{0.98}Al_{0.17}O₂

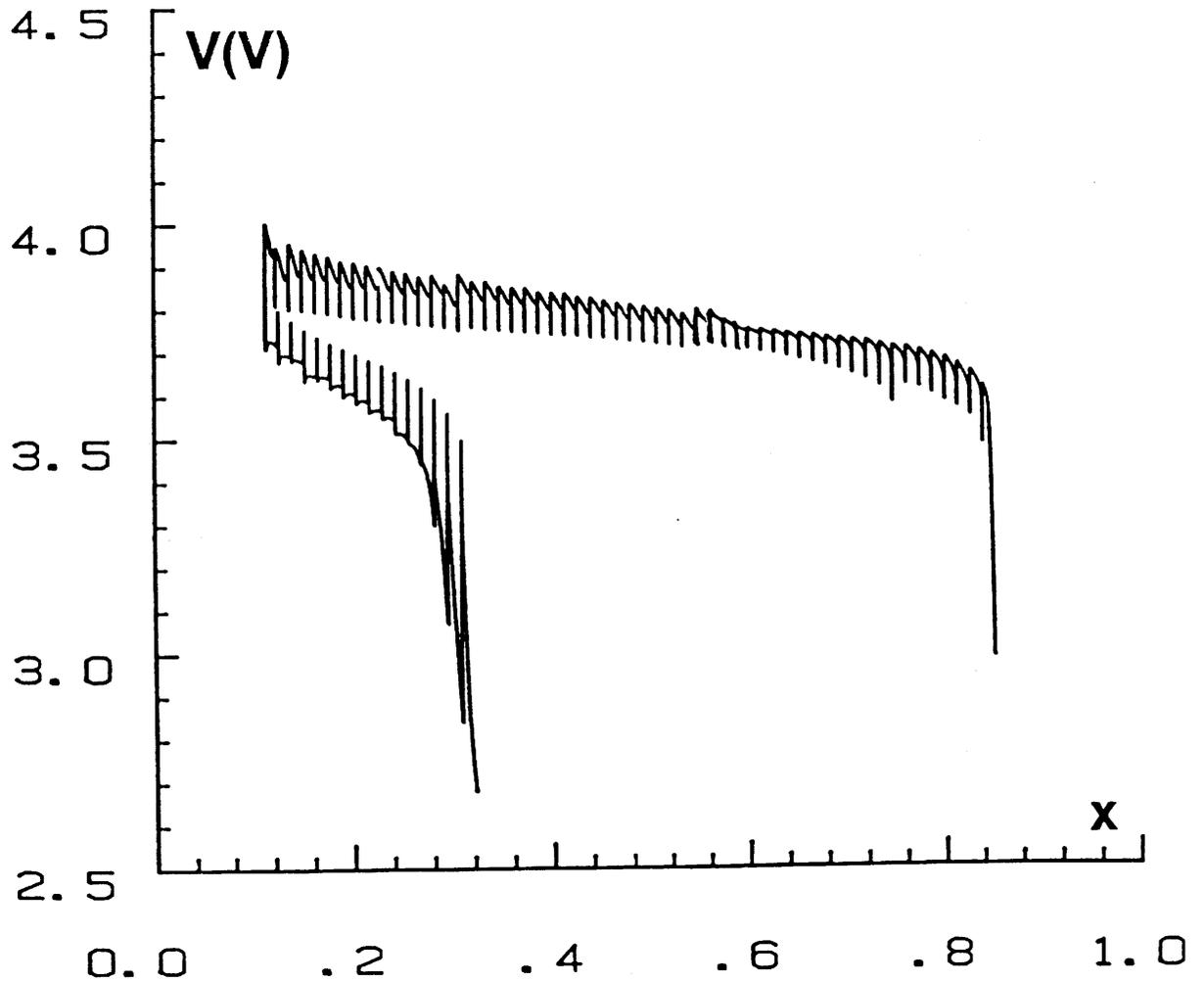


Fig. B.II.13 : Variation du potentiel en fonction de la composition d'une batterie Li//Li_xNi_{0.98}Al_{0.17}O₂ (charge-décharge, $j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). La forme de cette courbe de cyclage, correspondant à une batterie préparée à partir d'une phase recuite à 900 °C, est significativement différente de celle obtenue pour une batterie préparée à partir d'une phase recuite à 800 °C (Fig. B.II.12).

décharge après la réintercalation de seulement 0,2 ion lithium. Le processus d'intercalation-désintercalation n'est donc pas du tout réversible.

Par ailleurs, la forme des courbes de charge évolue en cours de cyclage. Deux exemples de charges observées à bas potentiel (3,55 V- 3,75 V) et à haut potentiel (3,80 V - 3,95 V) sont représentés sur la figure B.II.14. Pour les bas potentiels, zone associée aux fortes valeurs de x ($x > 0,6$), les courbes de charge adoptent un comportement classique qui se traduit par une montée continue du potentiel. Dans ce domaine de composition, le potentiel à l'équilibre thermodynamique augmente de façon continue lors de la charge. Pour les hauts potentiels, qui sont associés aux faibles valeurs de x ($x < 0,6$), la période de charge débute par un pic de potentiel et se prolonge par une augmentation continue du potentiel. Les premières décharges adoptent également un comportement inhabituel avec un pic de potentiel en début de décharge. Ces formes de charge-décharge suggèrent une limitation cinétique du processus d'intercalation-désintercalation qui induit une intercalation-désintercalation prédominante en surface. Elles laissent envisager la présence d'une phase isolante en bord de grain. En outre, l'existence de cette seconde phase permettrait d'expliquer le pseudo plateau de potentiel observé à l'équilibre thermodynamique.

B.II.2.2.c. Evolution structurale en cyclage

Le spectre de diffraction X de la phase récupérée en fin de décharge correspondant à la composition $\text{Li}_{0,33}\text{Ni}_{0,98}\text{Al}_{0,17}\text{O}_2$ ($x = 0,33$) est comparé sur la figure B.II.15 au spectre de diffraction X de la phase initiale de la composition $\text{Li}_{0,85}\text{Ni}_{0,98}\text{Al}_{0,17}\text{O}_2$ ($x = 0,85$). Le matériau désintercalé ($x = 0,33$) cristallise dans le système rhomboédrique et adopte le même groupe d'espace que la phase initiale ($x = 0,85$) (groupe d'espace : $\bar{R}3m$).

En outre, l'évolution du spectre de diffraction X en fonction de la composition est semblable à celle observée précédemment pour des cyclages en continu (Fig. B.II.11). Une meilleure résolution des doublets ainsi qu'une forte augmentation de l'intensité de la raie (104) couplée à une nette diminution de l'intensité de la raie (003) sont observées.

Li//Li_xNi_{0.98}Al_{0.17}O₂

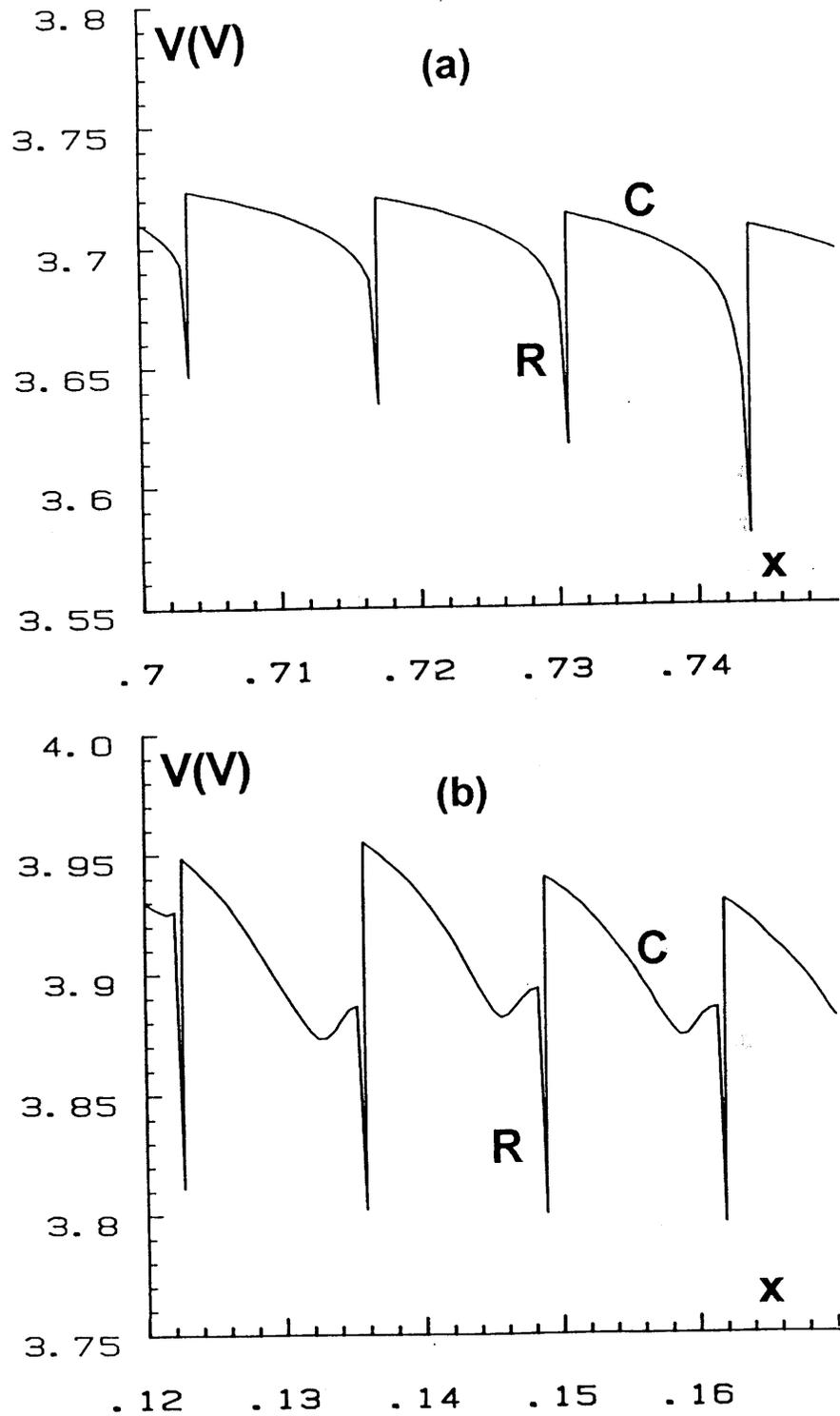


Fig. B.II.14 : Variation en cours de charge du potentiel en fonction de la composition de la batterie Li//Li_xNi_{0.98}Al_{0.17}O₂ (Fig. B.II.13). Dans le domaine de composition ($0,70 < x < 0,75$ (a)), la charge adopte un comportement classique qui se traduit par une montée continue du potentiel. En revanche, dans le domaine de composition ($0,12 < x < 0,17$ (b)), la forme de la courbe de charge est inhabituelle avec un pic de potentiel pour les premières minutes de charge. (Charge : C, Relaxation : R)

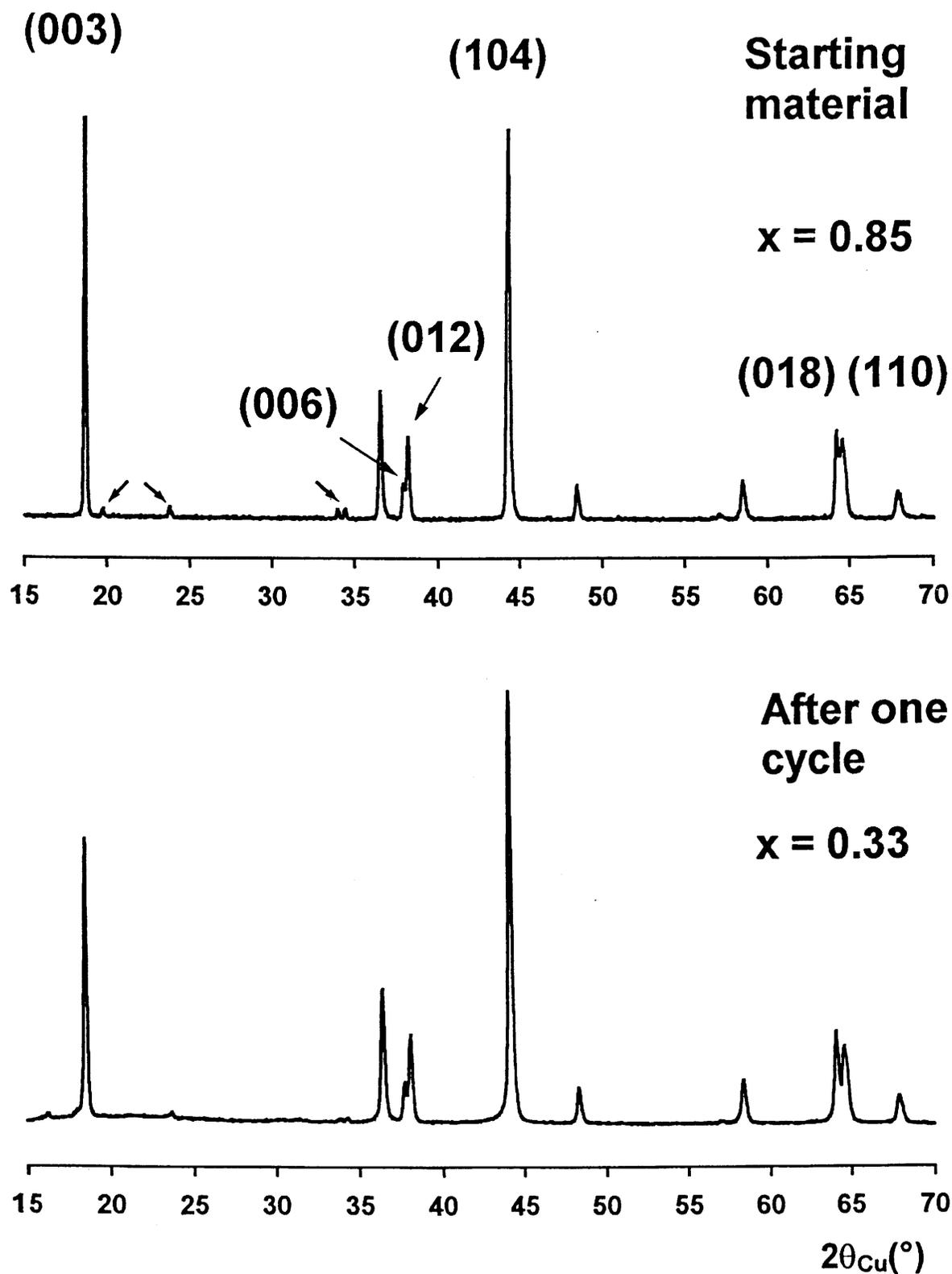


Fig. B.II.15 : Spectres de diffraction X des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.98}\text{Al}_{0.17}\text{O}_2$.

(→) raies d'impuretés de la phase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

L'évolution des spectres X pourrait indiquer une modification de la distribution cationique en cours de cyclage. Toutefois, à ce stade de notre étude, nous ne pouvons pas déterminer plus précisément la nature des différents changements structuraux intervenant en cours de cyclage, et l'origine du plateau de potentiel à l'équilibre thermodynamique.

Les paramètres de maille ($a_{\text{hex.}}$, $c_{\text{hex.}}$) de la phase désintercalée et de la phase initiale sont rassemblés sur le tableau B.II.5.

	$a_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}$ (Å)
$x = 0,85$	2,8838 (1)	14,2418 (9)
$x = 0,33$	2,8769 (1)	14,2475 (10)

Tableau B.II.5. : Variation des paramètres de maille du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,98}\text{Al}_{0,17}\text{O}_2$ en fonction du taux de lithium.

La faible diminution de la distance intracouche, $a_{\text{hex.}}$, peut être de nouveau corrélée au remplacement des ions nickel divalents et trivalents par des ions nickel trivalents et tétravalents de taille plus petite. La très faible augmentation de la distance intercouche est surprenante pour un taux de désintercalation aussi important. Par exemple dans le cas de la phase substituée au cobalt $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$, la désintercalation de 0,5 ions lithium conduit à une augmentation du paramètre $c_{\text{hex.}}$ voisine de 0,3 Å (1). On peut supposer que dans ce matériau, la présence d'un nombre élevé d'ions nickel dans l'espace interfeuille assure une meilleure cohésion de la structure et s'oppose à une forte augmentation de la distance intercouche, même après désintercalation du lithium.

Chapitre B-III. :

LE SYSTEME $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

INTRODUCTION

Dans la même optique de trouver de nouveaux matériaux, susceptibles d'être utilisés comme électrodes positives dans des batteries au lithium, la substitution du fer au nickel a été entreprise.

De façon à déterminer l'influence de la substitution du fer au nickel sur la structure (distribution cationique), les phases ont été dans un premier temps caractérisées par diffraction des rayons X et analyse Rietveld. Parallèlement, une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X a permis de déterminer la structure locale de ces matériaux. Ces résultats nous ont permis, par la suite, de corréler les performances électrochimiques de ces matériaux à leur structure. Une meilleure compréhension des phénomènes, intervenant en cours de cyclage électrochimique, a été obtenue en couplant spectroscopie Mössbauer et cyclage électrochimique.

B.III.1. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE

Afin de mieux comprendre l'évolution structurale du système mixte nickel/fer, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à l'étude de la phase limite LiFeO_2 .

B.I.1.1. L'oxyde ternaire de fer et de lithium

L'oxyde ternaire de fer et de lithium LiFeO_2 cristallise sous trois variétés allotropiques : $\alpha\text{-LiFeO}_2$, $\beta\text{-LiFeO}_2$ et $\gamma\text{-LiFeO}_2$ (17). A partir des conditions de synthèse utilisées dans cette étude, la phase $\alpha\text{-LiFeO}_2$ a été obtenue. Cette variété est d'ailleurs la plus répandue. Sa structure est constituée d'un empilement anionique de type cfc. Cependant, contrairement à LiNiO_2 où la grande différence de rayon ionique entre les deux cations conduit à une structure lamellaire ordonnée, la plus faible

différence de rayon ionique entre les cations favorise une occupation aléatoire des sites octaédriques de la structure type NaCl ($r_{\text{Li}^+} = 0,74 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ni}^{III}} = 0,56 \text{ \AA}$; $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,64 \text{ \AA}$ (13)). La phase $\alpha\text{-LiFeO}_2$ cristallise en symétrie cubique (groupe d'espace : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Les deux phases extrêmes LiNiO_2 et $\alpha\text{-LiFeO}_2$, présentant des structures différentes, le domaine d'existence des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ serait donc limité.

B.III.1.2. Préparation

Les oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ont été préparés par synthèse directe à partir d'un mélange de carbonate de lithium, Li_2CO_3 , et d'oxydes NiO et Fe_2O_3 selon la réaction :



Après avoir été finement broyés en boîte sèche sous argon, les mélanges d'oxydes et de carbonate ont été soumis aux traitements thermiques suivants :

- 10 h à 600 °C sous oxygène
- 48 h à 800 °C sous oxygène

Le retour à la température ambiante a été effectué de façon graduelle à la vitesse de 1 °C/mn.

B.III.1.3. Etude par diffraction des rayons X

L'analyse des spectres de diffraction X montre que suivant le taux de fer, trois domaines peuvent être distingués.

- $y \leq 0,30$

Pour ces faibles taux de substitution, les spectres de diffraction X présentent les mêmes caractéristiques que le spectre de la phase non substituée LiNiO_2 (Fig. A.I.3). Une brève étude de l'évolution du spectre de diffraction X en fonction de la température

montre, de façon similaire au cas des phases substituées à l'aluminium, qu'un recuit du matériau à 900 °C conduit à un affinement des raies de diffraction X et à une inversion du rapport d'intensité des raies (003) et (104). Cette modification du spectre de diffraction X peut être corrélée de nouveau à une évolution de la distribution cationique au sein du matériau.

- 0,30 < y < 0,50

Pour les taux intermédiaires, les conditions de synthèse utilisées n'ont jamais conduit à l'obtention de phases pures. En effet, les spectres de diffraction X mettent en évidence la coexistence de deux phases, une phase isotype de LiNiO_2 et une phase isotype de $\alpha\text{-LiFeO}_2$.

- y > 0,50

Pour les taux élevés de fer, une phase pure isotype de $\alpha\text{-LiFeO}_2$ est obtenue.

L'objet de ce travail étant principalement la caractérisation physico-chimique des phases lamellaires, susceptibles d'être utilisées comme électrode positive dans des batteries au lithium, nous ne nous sommes pas attachés à définir plus précisément les limites des différents domaines d'existence. Toutefois, notons que les valeurs limites des différents domaines d'existence, ($y = 0,30 / 0,50$), sont quelque peu différentes de celles obtenues par Dahn et al. ($y = 0,23 / 0,48$) lors d'une étude similaire sur les phases substituées $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ (18). Les travaux de ces auteurs sont détaillés dans le paragraphe B.III.1.4.b. Afin d'affiner nos résultats, la préparation de phases présentant des taux de fer compris entre 20 et 30 % serait nécessaire. Par ailleurs, dans le domaine biphasé, on peut se demander si on a coexistence de deux phases avec une évolution de la proportion de chacune d'entre elles suivant y, ou si on a coexistence de deux solutions solides avec une évolution des paramètres de maille de chacune d'entre elles avec y. Cette dernière hypothèse est en principe interdite par les lois de la thermodynamique. Toutefois, les deux phases ayant des structures très voisines (elles ne diffèrent que par la

distribution cationique au sein du même réseau oxygéné), des états intermédiaires hors équilibre peuvent être envisagés.

Un schéma récapitulatif de l'évolution structurale des phases en fonction de y est représenté sur la figure B.III.1.

Les phases fortement substituées ne présentent que peu d'intérêt au niveau des applications électrochimiques. En effet, pour ces phases, isotypes de α -LiFeO₂, la distribution aléatoire des cations Fe³⁺ et Li⁺ dans les sites octaédriques de l'empilement de type NaCl est défavorable à une bonne diffusion du lithium lors du processus d'intercalation-désintercalation. Une chute dramatique des performances en cyclage est observée. Dans ce travail nous nous sommes donc principalement intéressés aux phases faiblement substituées $y \leq 0,40$. La distribution cationique au sein de ces matériaux a été déterminée par analyse des spectres de diffraction X par la méthode de Rietveld.

B.III.1.4. Affinement structural par la méthode de Rietveld

Dans cette étude par la méthode de Rietveld des spectres de diffraction X des phases LiNi_{1-y}Fe_yO₂, nous avons différencié d'une part les calculs concernant les phases présentant un taux de fer inférieur à 30 %, et d'autre part les calculs relatifs à la phase présentant un taux de fer de 40 %. Cette distinction a été faite en se basant sur l'existence d'une phase pure sur les spectres de diffraction X pour $y \leq 0,30$ ou de deux phases dans le cas de $y = 0,40$.

B.III.1.4.a. Résultats

- $y < 0,30$

Pour ces faibles taux de substitution, les phases LiNi_{1-y}Fe_yO₂, isotypes de LiNiO₂, cristallisent dans le système rhomboédrique (groupe d'espace : $\bar{R}3m$). Dans un premier temps, l'hypothèse de phases stoechiométriques (type α -NaFeO₂ idéale) a été

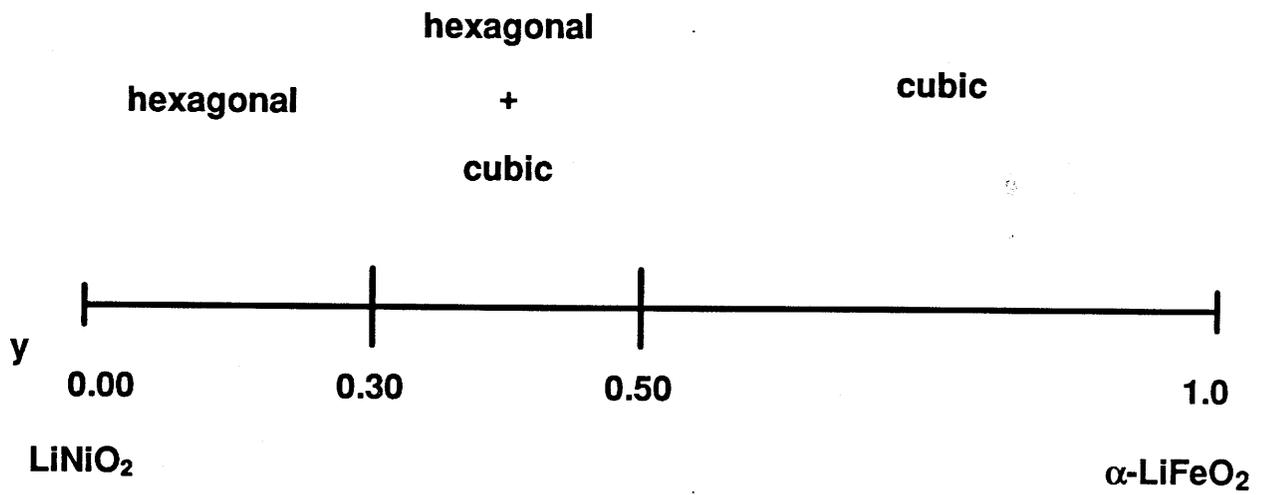


Fig. B.III.1 : Evolution structurale des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ en fonction de y .

supposée. Pour les calculs, les deux éléments de transition (Ni, Fe), présentant des facteurs de diffusion semblables, n'ont pas été différenciés. Ils occupent la position particulière 3a (000). Le lithium et l'oxygène occupent respectivement les positions 3b (001/2) et 6c (00z). Lors de l'affinement, les taux d'occupation ont été fixés et les facteurs d'agitation thermique isotropes libérés.

De façon identique aux cas des phases substituées au cobalt ou à l'aluminium, l'hypothèse d'une structure idéale conduit à des valeurs négatives du coefficient d'agitation thermique isotrope B(Li) au site du lithium. Les valeurs de B(Li) sont rassemblées sur le tableau B.III.1. A titre de comparaison, les valeurs des B(Li) obtenues pour les phases au cobalt et à l'aluminium ont également été ajoutées dans ce tableau.

	y = 0,00	y = 0,10	y = 0,20	y = 0,30
B(Li) (Å²) M = Fe	-0,9 (2)	-0,8 (3)	-0,9 (3)	-2,5 (3)
B(Li) (Å²) M = Al	-0,9 (2)	-2,4 (3)	-1,2 (4)	-
B(Li) (Å²) M = Co	-0,9 (2)	-0,7 (2)	0,4 (2)	1,2 (2)

Tableau B.III.1 : Valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes au site du lithium, B(Li), déduits de l'affinement Rietveld, en supposant l'hypothèse α -NaFeO₂ idéale, pour les phases LiNi_{1-y}M_yO₂ (M = Fe, Al, Co) (y ≤ 0,30).

Les valeurs négatives de $B(\text{Li})$, relatives aux phases substituées au fer, sont nettement inférieures à celles relatives aux phases au cobalt et supérieures à celles des phases à l'aluminium. Par ailleurs, la valeur de $B(\text{Li})$ reste quasiment constante pour les phases présentant un taux de fer inférieur à 20 % et diminue dans le cas de la phase à 30 %. Cette évolution de $B(\text{Li})$ est globalement opposée à celles des autres phases substituées pour lesquelles une augmentation du taux de substitution est couplée à une augmentation de $B(\text{Li})$. Toutefois, dans le cas des phases substituées à l'aluminium, il faut restreindre cette dernière remarque aux phases substituées à plus de 10 %.

De façon analogue aux études précédentes par la méthode de Rietveld, ces résultats suggèrent l'existence d'un déficit électronique sur le site du lithium dans l'hypothèse considérée par rapport au matériau réel. Un tel déficit ne peut être comblé que par une fraction d'ions nickel/fer sur le site du lithium. L'affinement a donc été poursuivi en considérant l'hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Fe}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$). Le choix de coupler le déficit en lithium à un excès d'ions nickel et non de fer sera justifié dans le paragraphe suivant. Les paramètres structuraux, déduits de l'affinement Rietveld, sont regroupés sur le tableau B.III.2.

- $y = 0,40$

Dans ce tableau, ont également été ajoutés les résultats concernant la phase à 40 % de fer. Pour cette phase, l'affinement a été réalisé en supposant la coexistence de deux phases, une phase hexagonale, présentant un écart à la stoechiométrie, de formule $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Fe}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$) et une phase cubique stoechiométrique. Lors du calcul, le facteur d'échelle et les paramètres de maille ont été affinés séparément pour chaque phase tandis que les paramètres relatifs à la forme des raies ont été supposés identiques dans les deux phases.

	$a_{\text{hex}} (\text{Å})$	$c_{\text{hex}} (\text{Å})$	c/a	Z_{tot}	z	$d_{(0k0)} (\text{Å})$ M = Ni _{1-t} Fe _t	$R_{\text{wp}}\%$	$R_I\%$
y = 0,00	2,8817 (1)	14,2049 (9)	4,929	0,2586 (3)	0,04 (1)	1,974 (1)	9,1	3,3
y = 0,10	2,8870 (1)	14,2628(10)	4,940	0,2588 (3)	0,03 (1)	1,977 (1)	8,7	3,4
y = 0,20	2,8943 (1)	14,3026 (10)	4,940	0,2586 (3)	0,04 (1)	1,983 (1)	9,1	3,6
y = 0,30	2,9040 (1)	14,3499 (12)	4,941	0,2580 (2)	0,08(1)	1,994 (1)	9,6	4,1
y = 0,40	2,9088 (1) $a_{\text{cub.}} = 4,1355 (1)$	14,3744 (12)	4,940	0,2591 (3)	0,06 (1)	1,987 (1)	15,6	4,6

Tableau B.III.2 : Paramètres structuraux des phases LiNi_{1-y}Fe_yO₂ déduits de l'affinement structural par la méthode de Rietveld en supposant

l'hypothèse Li_{1-z}Ni_{1+z-t}Fe_tO₂ (t = y(1 + z)).

B.III.1.4.b. Discussion

- *Influence du taux de fer sur la distribution cationique*

Dans le cas des phases faiblement substituées $y \leq 0,20$, la substitution du fer au nickel ne modifie que très peu l'écart à la stoechiométrie (z). Toutefois, en accord avec la faible diminution de la valeur de $B(\text{Li})$ (Tab. B.III.1), la valeur de z augmente légèrement avec y .

La comparaison des valeurs de z des phases à 30 % et 40 % de fer indique paradoxalement un écart à la stoechiométrie (z) plus important dans le cas de la phase la moins substituée. Au contraire, la substitution du fer au nickel devrait tendre à stabiliser le caractère tridimensionnel de la structure (celui de la structure limite $\alpha\text{-LiFeO}_2$). Ce phénomène peut être corrélé à la difficulté de déterminer l'existence d'une seule phase ou de deux phases dans le cas de la composition limite. En effet, les raies de diffraction X des deux phases sont superposées. Néanmoins, un second affinement réalisé en supposant la coexistence de deux phases, dans le cas du matériau substitué à 30 %, conduit à une nette augmentation des facteurs de désaccord. Ce résultat semble réfuter l'hypothèse d'une seconde phase. Dans le cas de la phase substituée à 40 %, on peut penser que l'existence de la seconde phase de symétrie cubique, donc très désordonnée, autorise une meilleure relaxation du matériau et l'existence d'une phase lamellaire plus ordonnée. De plus, les calculs d'affinement ont été réalisés en supposant un taux identique de nickel et de fer dans les deux phases, ce qui n'est pas évident.

Pour les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Fe}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$), la compensation des charges nécessite de coupler le déficit en lithium à la présence d'ions divalents. Une étude de ces phases par spectroscopie Mössbauer (paragraphe B.III.4) montre l'existence d'une seule distribution d'ions fer trivalents en configuration spin fort localisés dans un unique environnement oxygéné. A partir de cette information, et sur la base de considérations stériques, nous pouvons donc conclure que les ions présents dans l'espace interfeuillelet sont les ions nickel divalents. L'évolution de l'écart à la stoechiométrie (z) avec le taux de fer peut être corrélée au comportement magnétique de ces phases. La variation

thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire magnétique est représentée sur la figure B.III.2. Une augmentation de y , couplée à une augmentation de z , est corrélée à une augmentation de la valeur de la température pour laquelle l'inverse de la susceptibilité s'annule. Cette évolution résulte en partie d'une augmentation du nombre de micro-domaines ferrimagnétiques dus à la présence d'ions nickel divalents dans l'espace interfeuillelet (Chap. A-III.). En tenant compte de nos résultats Mössbauer et magnétiques, la formule qui permet de décrire ces matériaux peut donc s'écrire $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{\text{II}})_{3b} (\text{Ni}_z^{\text{II}}\text{Ni}_{1-z-t}^{\text{III}}\text{Fe}_t^{\text{III}})_{3a} \text{O}_2$.

L'évolution de la valeur de l'écart à la stoechiométrie (z) avec le taux de substitution en fer (y) est opposée à celle obtenue dans le cas des phases cobaltées où la substitution de l'ion nickel par un cation de plus petite taille favorise la stabilisation du caractère bidimensionnel de la structure. La présence d'ions nickel divalents dans le feuillelet semble donc stabilisée lorsque les ions nickel trivalents sont remplacés par des ions fer trivalents plus volumineux. L'équilibre des charges conduit alors à envisager l'existence d'un nombre identique (z) d'ions nickel divalents dans l'espace interfeuillelet.

Il est également intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par Dahn et al. (18). Ces auteurs ont réalisé la synthèse des matériaux à partir de deux méthodes de préparation différentes. Leurs phases ont été préparées soit à partir d'un mélange de nitrates (LiNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), soit à partir d'un mélange d'oxydes (NiO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 ou FeO) et d'hydroxyde de lithium (LiOH). Quels que soit les réactifs, les mélanges ont été soumis à un dernier traitement thermique de 100 h à 700 °C. Les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,40$), présentent un écart à la stoechiométrie (z) variant de 0,02 pour $y = 0,00$ à 0,05 pour $y = 0,40$. Toutefois, à partir des résultats d'une étude par diffraction X en diffusion anormale, permettant de différencier les ions nickel des ions fer (i.e. facteurs de diffusion différents), ces auteurs privilégient la présence d'ions fer trivalents dans l'espace interfeuillelet. Ce résultat, en contradiction avec notre description de la distribution cationique des matériaux, pourrait être relié à la sensibilité de ces phases aux conditions de synthèse. Par exemple, le recuit d'une de nos phases à 20 % de fer à 900 °C pendant 20 h, a conduit à une multiplication par trois de la valeur de z ($z = 0,04$ pour $T = 800$ °C, contre 0,11 pour $T = 900$ °C).

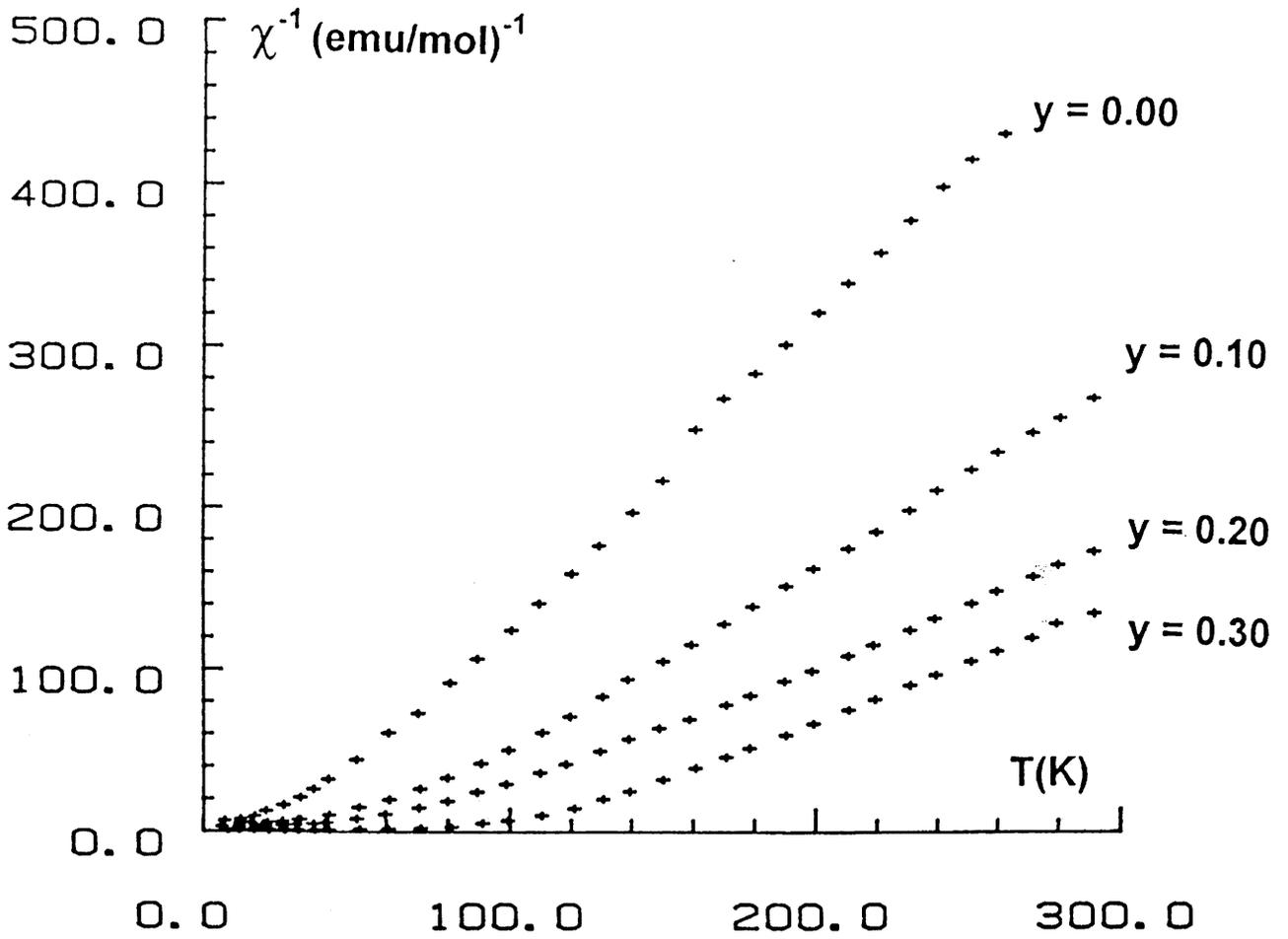


Fig. B.III.2 : Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des phases $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,30$).

- Evolution des paramètres de maille

Les évolutions des paramètres de maille ($a_{\text{hex.}}$, $c_{\text{hex.}}$) et du rapport c/a en fonction de y sont représentées sur la figure B.III.3.

L'augmentation continue de la distance intracouche, $a_{\text{hex.}}$, résulte du remplacement des ions nickel trivalents par des ions fer trivalents de rayon ionique plus élevé. Elle est d'autant plus favorisée par la présence d'ions nickel divalents au sein du feuillet.

Les valeurs des épaisseurs du feuillet $S_{(\text{MO}_2)}$ et de l'espace interfeuillet $I_{(\text{LiO}_2)}$ sont rassemblées sur le tableau B.III.3. L'augmentation continue du paramètre intercouche $c_{\text{hex.}}/3$ est liée principalement à l'augmentation de l'épaisseur du feuillet $S_{(\text{MO}_2)}$ qui résulte du remplacement d'ions nickel trivalents par les ions fer, et de la présence d'ion nickel divalents.

Lorsque y augmente, le rapport (c/a) tend à s'écarter de la valeur de 4,90, pour laquelle le spectre de diffraction X pourrait être indexé dans la symétrie cubique, et reste égal à 4,94. Ce comportement ne peut pas s'expliquer comme pour les phases cobaltées par une stabilisation du caractère bidimensionnel de la structure du matériau. En effet, une augmentation de la valeur de z avec y est observée.

LiNi_{1-y}Fe_yO₂

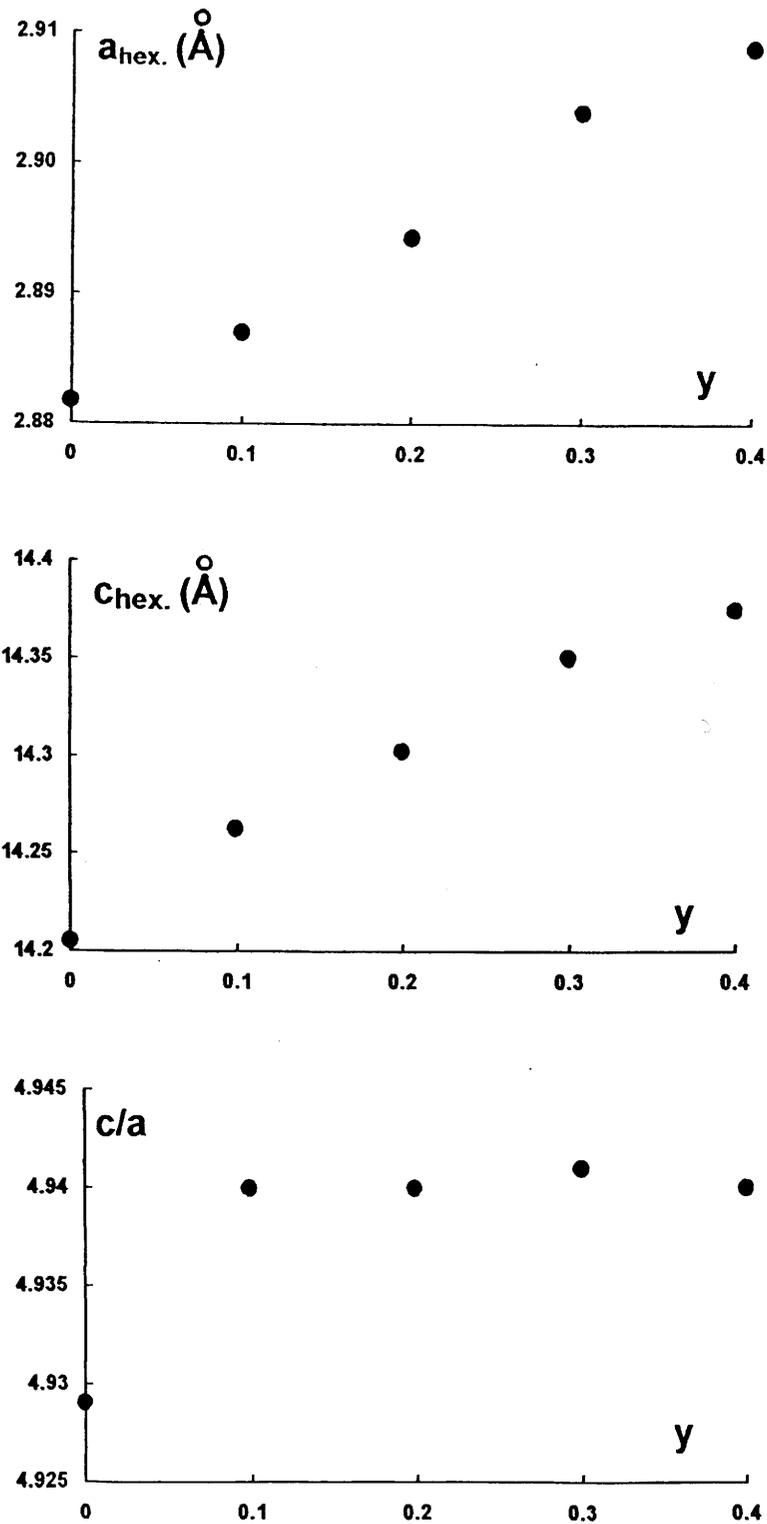


Fig. B.III.3 : Evolution des paramètres de maille hexagonaux ($a_{\text{hex.}}$, $c_{\text{hex.}}$) et du rapport c/a des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Fe}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$), en fonction du taux de fer y .

	z	z_{ox}	$d_{(M-O)}$ (Å)	c_{hex} (Å)	$S_{(MO_2)}$ (Å)	$I_{(LiO_2)}$ (Å)
$y = 0,00$	0,04 (1)	0,2586 (3)	1,974 (1)	14,2049 (10)	2,123 (3)	2,612 (3)
$y = 0,10$	0,03 (1)	0,2588 (3)	1,977 (1)	14,2628 (10)	2,126 (3)	2,628 (3)
$y = 0,20$	0,04(1)	0,2586 (3)	1,983 (1)	14,3026 (10)	2,137 (3)	2,630 (3)
$y = 0,30$	0,08 (1)	0,2580 (3)	1,989 (1)	14,3499 (10)	2,162 (3)	2,621 (3)

Tableau B.III.3 : Variation de la distance (nickel/fer) oxygène $d_{(M-O)}$ ($M = Ni_{1-t}Fe_t$) et des épaisseurs du feuillet $S_{(MO_2)}$ et de l'espace interfeuillet $I_{(LiO_2)}$ en fonction de z pour les phases



$$(I_{(LiO_2)} = (c_{hex}/3) - S_{(MO_2)})].$$

B.III.2. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X

Dans le but de faire une caractérisation structurale à l'échelle locale des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$, des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du nickel et du fer ont été réalisées.

Ce travail a été effectué lors d'un stage ERASMUS à l'Université de Canterbury dans le groupe du Professeur A.V. Chadwick. La partie expérimentale a été réalisée au synchrotron de Daresbury.

Les conditions d'expériences d'absorption X sont détaillées dans l'annexe II. L'affinement des spectres EXAFS a été réalisé à l'aide des programmes EXCALIB, EXBACK et EXCURV92. Pour l'affinement, nous avons comparé les données relatives aux phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ aux amplitudes et phases calculées à partir des spectres EXAFS des composés modèles NiO et Fe_2O_3 .

B.III.2.1. Résultats

De façon identique au cas de la phase non substituée (Chap. A-II), cette étude EXAFS s'est limitée aux deux premières sphères de coordination. Lors du calcul, les données relatives aux deux premières sphères de coordination (distances interatomiques et facteur de Debye-Waller) ont été affinées simultanément. Les données cristallographiques relatives à la 1^{ère} sphère de coordination, qui correspond aux distances M-O ($M = \text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y$), confirment l'environnement d'un atome (nickel/fer) par un octaèdre régulier d'oxygène ($N_1 = 6$). La 2^{ème} sphère de coordination est constituée de 6 atomes nickel/fer et de six atomes de lithium. Cependant, la faible contribution au signal EXAFS de l'élément alcalin est négligée par la suite.

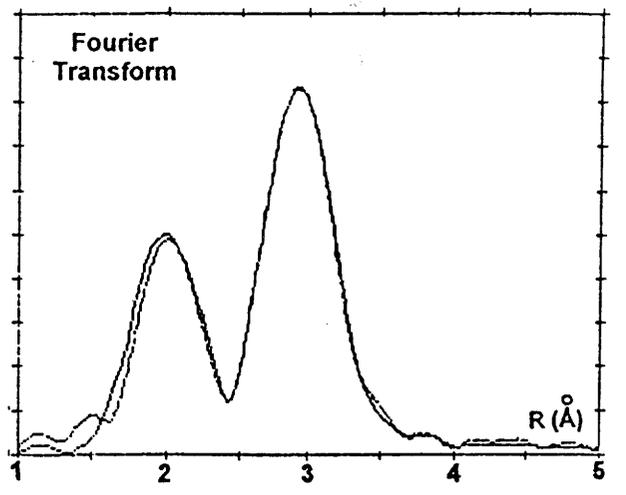
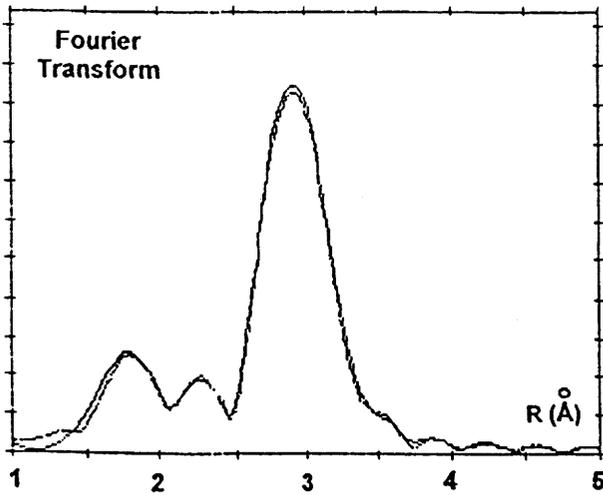
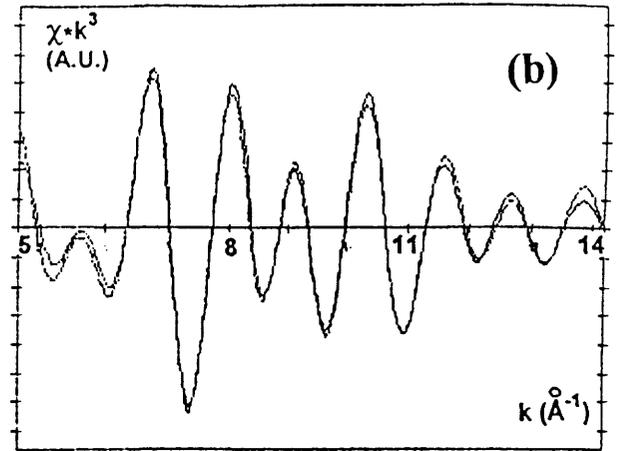
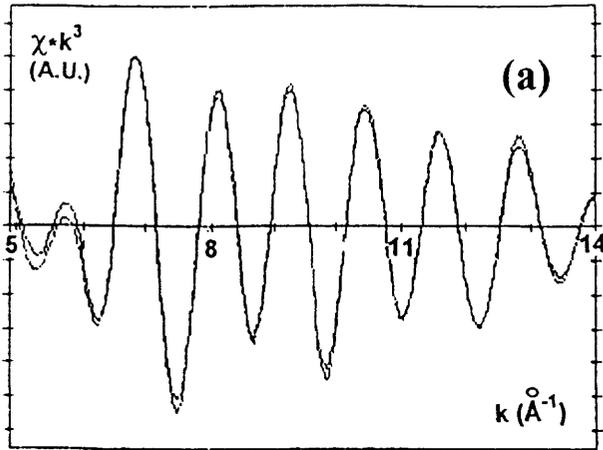
B.III.2.1.a. Résultats au seuil K du nickel

La qualité des données expérimentales, avec un enregistrement des spectres jusqu'à une valeur élevée en énergie correspondante à une valeur en k de 16 \AA^{-1} , a permis de distinguer deux distances séparées de $\Delta R = 0,14 \text{ \AA}$ (paragraphe A.II.1.2.).

L'hypothèse basée sur les données cristallographiques d'une seule distance Ni-O ($N_1 = 6$) conduit à une mauvaise superposition entre les spectres EXAFS expérimentaux et affinés. A titre d'exemple les paramètres affinés de la phase à 20 % sont les suivants : 6 atomes d'oxygène ($N_1 = 6$) à une distance de $1,96 \text{ \AA}$ et un facteur de Debye-Waller ($2\sigma^2$) de $0,025 \text{ \AA}^2$. La valeur élevée du facteur de Debye-Waller confirme par ailleurs la mauvaise adéquation entre l'hypothèse et le matériau réel.

L'affinement a donc été poursuivi en supposant l'existence de deux distances Ni-O. Par analogie avec l'étude réalisée sur la phase non substituée, les nombres de voisins ont été fixés à 4 et 2. Pour l'ensemble des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$, ($y \leq 0,30$), le modèle proposé conduit à une bonne superposition entre les oscillations EXAFS, expérimentales et calculées, et des deux Transformées de Fourier. Les courbes, relatives à la phase substituée à 20 % de fer, sont représentées sur la figure B.III.4. Les paramètres structuraux déduits de l'affinement sont rassemblés sur le tableau B.III.4.

$\text{LiNi}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$



Ni K-edge

Fe K-edge

Fig. B.III.4 : Spectres EXAFS, pondérés de k^3 , de la phase $\text{LiNi}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$ au seuil K du nickel (a) et du fer (b).

Transformées de Fourier, obtenues après Fourier "filtered" des spectres EXAFS.

	distances Ni-O						distances Ni-(Ni, Fe)	
	$N_1' = 4$		$N_1'' = 2$		$N_2 = 6$			
	R_1'' (Å) $\pm 0,02$ (Å)	$2\sigma_1''^2$ (Å ²) $\pm 10\%$	R_1'' (Å) $\pm 0,02$ (Å)	$2\sigma_1''^2$ (Å ²) $\pm 10\%$	ΔR (Å)	$R_{\text{moy.}}$ (Å)	R_2 (Å) $\pm 0,02$ (Å)	$2\sigma_2^2$ (Å ²) $\pm 10\%$
$y = 0,00$	1,91	0,008	2,08	0,009	0,17	1,965	2,87	0,010
$y = 0,10$	1,94	0,010	2,12	0,005	0,18	1,997	2,88	0,011
$y = 0,20$	1,96	0,010	2,12	0,004	0,16	2,010	2,88	0,009
$y = 0,30$	1,91	0,008	2,07	0,004	0,16	1,963	2,89	0,009

Tableau B.III.4 : Paramètres structuraux (distances interatomiques et facteurs de Debye-Waller) relatifs aux deux premières sphères de coordination du nickel dans les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,30$).

B.III.2.1.b. Résultats au seuil K du fer

L'hypothèse cristallographique d'une seule distance Fe-O ($N_1 = 6$) conduit à un bon accord entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés. Les comparaisons des oscillations EXAFS et des deux Transformées de Fourier de la phase substituée à 20 % de fer sont représentées sur la figure B.III.4. Les paramètres structuraux, déduits de l'affinement EXAFS, sont rassemblés sur le tableau B.III.5.

	6 distances Fe-O		6 distances Fe-(Ni,Fe)	
	R_1 (Å) ± 0,02 (Å)	$2\sigma_1^2$ (Å) ² ± 10 %	R_2 (Å) ± 0,02 (Å)	$2\sigma_2^2$ (Å) ² ± 10 %
$y = 0,00$	-	-	-	-
$y = 0,10$	2,01	0,010	2,92	0,010
$y = 0,20$	2,02	0,008	2,94	0,009
$y = 0,30$	2,02	0,009	2,95	0,010

Tableau B.III.5 : Paramètres structuraux (distances interatomiques et facteurs de Debye-Waller) relatifs aux deux premières sphères de coordination du fer dans les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y < 0,30$).

B.III.2.1.c. Brève comparaison entre les données cristallographiques et les données EXAFS

Les distances moyennes $d_{(M-O)}$ ($M = Ni_{1-y}Fe_y$) déduites des études EXAFS d'une part, et Rietveld d'autre part, sont données dans le tableau B.III.6. Les distances moyennes déduites des études EXAFS ont été calculées à partir de la relation :

$$d_{(M-O)} = (1-y) R_{moy.(Ni-O)} + y R_{moy.(Fe-O)} \text{ avec } R_{moy.(Ni-O)} = \frac{1}{6}(4 R_1' + 2 R_1'').$$

	$d_{(M-O)}$ EXAFS (Å)	$d_{(M-O)}$ Rietveld (Å)
$y = 0,00$	1,965	1,974
$y = 0,10$	1,998	1,977
$y = 0,20$	2,012	1,983
$y = 0,30$	1,980	1,994

Tableau B.III.6 : Valeurs des distances moyennes $d_{(M-O)}$ ($M = Ni_{1-y}Fe_y$) déduites des études EXAFS d'une part, et Rietveld d'autre part .

La comparaison de ces valeurs révèle un accord entre les deux distances tout à fait correct.

B.III.2.2. Discussion

L'étude EXAFS des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,30$) montre l'existence de deux distances Ni-O et d'une seule de distance Fe-O.

La localisation de l'atome de fer dans un octaèdre régulier d'atomes d'oxygène sera d'ailleurs confirmée lors de l'étude de ces phases par spectroscopie Mössbauer (paragraphe B.III.4.).

L'affinement structural par la méthode de Rietveld de ces phases a montré l'existence d'un écart à la stoechiométrie couplé à la présence de deux degrés d'oxydation pour l'ion nickel. Dans le tableau B.III.7, sont rassemblées les proportions relatives des ions nickel divalents et trivalents pour l'ensemble des phases ($y \leq 0,30$).

y	z	% Ni ^{II}	% Ni ^{III}
0,00	0,02	3,9	96,1
0,10	0,03	6,4	93,6
0,20	0,04	9,5	90,5
0,30	0,08	20,5	79,5

Tableau B.III.7 : Pourcentages relatifs d'ions nickel divalents et trivalents dans les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,30$).

Dans le cas des phases substituées à 10 et 20 % de fer, la proportion d'ions nickel divalents reste inférieure à 10 %. Par conséquent, l'origine des deux distances Ni-O peut

être raisonnablement attribuable à une distorsion de l'octaèdre NiO_6 par effet Jahn-Teller. Dans le cas de la phase substituée à 30 % de fer, la présence de 20 % d'ions nickel divalents rend moins évidente une telle interprétation. Cependant, il est intéressant de souligner que l'amplitude de la distorsion, ($\Delta R = d_{(\text{Ni-O})l} - d_{(\text{Ni-O})c}$), conserve quasiment la même valeur de 0,17 Å quelle que soit la valeur de y .

Ces résultats permettent de conclure que lors la substitution du fer au nickel, l'inclusion progressive de l'ion Fe^{3+} ($\text{HS } t_2^3 e^2$), stable en site octaédrique régulier, au sein du feuillet ($\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$) n'empêche pas la distorsion microscopique de l'octaèdre NiO_6 . Toutefois, comme dans le cas de la phase non substituée, LiNiO_2 , cette distorsion reste à l'échelle microscopique.

Dans le cas des phases substituées, une distorsion macroscopique de la structure a uniquement été observée dans le cas des phases homologues au sodium $\text{NaNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ (19). En effet, pour les taux de substitution inférieurs à 20 %, ces matériaux adoptent la même structure que NaNiO_2 (20). Cependant, lorsque le taux de fer augmente, la distorsion monoclinique diminue progressivement. Les phases substituées à plus de 20 %, isotypes de LiNiO_2 , cristallisent en symétrie rhomboédrique. L'existence d'une distorsion macroscopique de la structure des oxydes lamellaires contenant plus de 80 % d'ions nickel trivalents Jahn-Teller est d'ailleurs un phénomène relativement connu (21). Il est également observé dans le cas des phases substituées au cobalt $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (1,5)

B.III.3. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

L'étude structurale des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ a montré que seules les phases faiblement substituées adoptent une structure lamellaire favorable au phénomène d'intercalation-désintercalation. La caractérisation électrochimique a donc été restreinte aux phases faiblement substituées ($y \leq 0,30$).

L'ensemble des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ont été cyclées galvanostatiquement. Deux types de cyclage ont été réalisés : des cyclages en continu et des cyclages à l'équilibre thermodynamique (OCV).

B.III.3.1. Cyclage en continu

Les tests de cyclage en continu ont été effectués sous deux densités de courant différentes ($j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $j = 240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

B.III.3.1.a. Tests de cyclage à faible densité de courant

Les courbes de variation du potentiel en fonction de la composition des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,30$), dans un domaine de potentiel compris entre 3 et 4 V sont représentées sur la figure B.III.5.

La substitution du fer au nickel entraîne une augmentation de la polarisation de la batterie et une diminution du nombre d'ions lithium réintercalés en première décharge associée à une diminution du nombre d'électrons échangés. Ainsi, on observe dans le cas de la phase à 30 %, une allure de courbe de cyclage nettement différente. En effet, le potentiel en décharge chute brusquement après l'intercalation de seulement 0,1 lithium. Le processus d'intercalation-désintercalation n'est plus du tout réversible. Cette diminution des performances en cyclage quand le taux de fer augmente est directement liée à la présence d'un nombre de plus en plus élevé d'ions nickel divalents dans l'espace interfeuillet (Tab. B.III.2). Néanmoins, une comparaison des courbes de cyclage

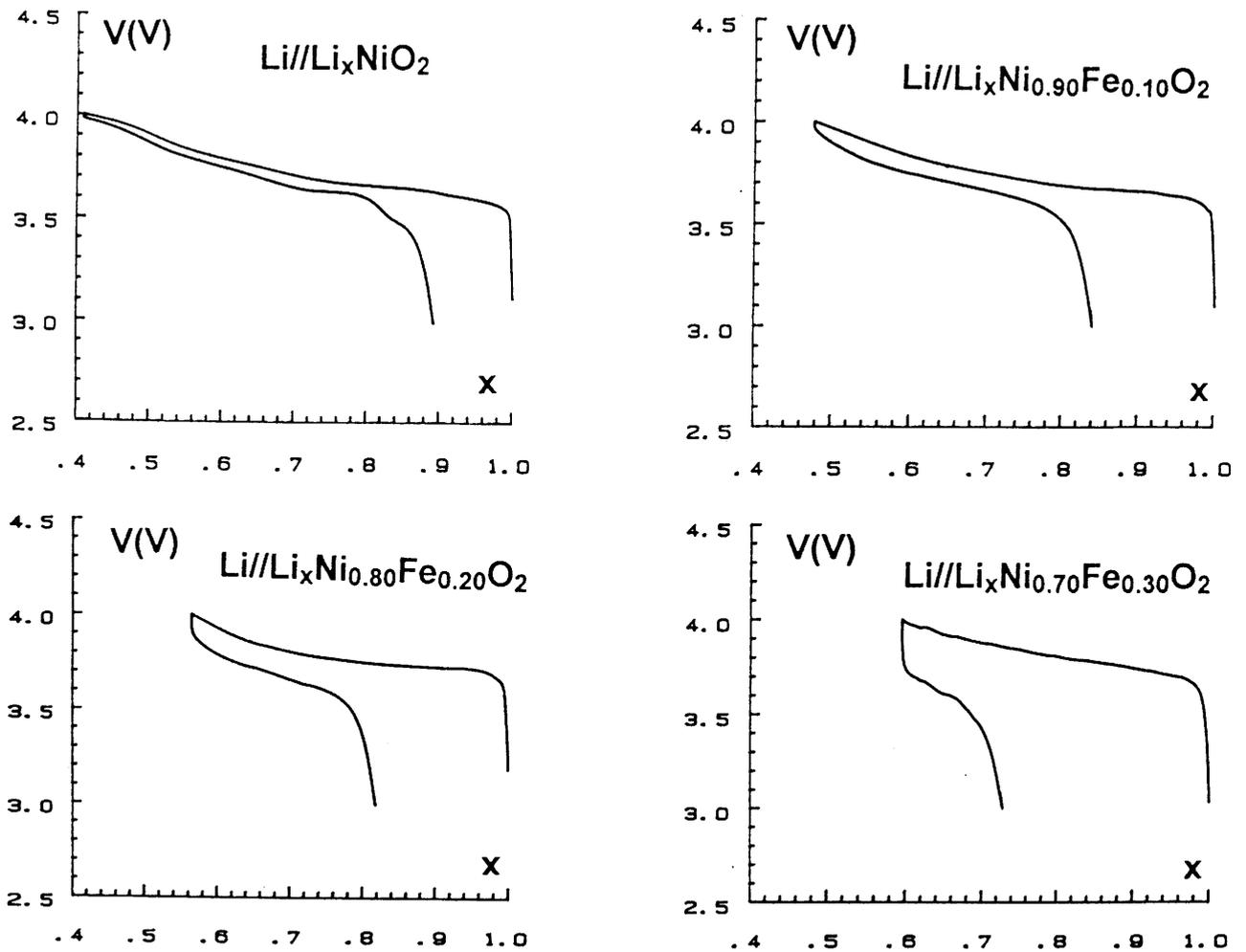


Fig. B.III.5 : Courbes de cyclage électrochimique (1^{er} cycle) des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($0,00 \leq y \leq 0,30$), ($j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Une augmentation du taux de fer, corrélée à une augmentation du nombre d'ions nickel dans l'espace interfeuillet, entraîne une augmentation de la polarisation et une diminution du nombre d'ions lithium réintercalés lors de la première décharge.

potentiel-composition des phases substituées au fer (Fig. B.III.5), et des phases non substituées (Fig. A.IV.1) montre que pour des taux d'ions nickel (z) dans l'espace interfeuillelet très proches, les allures des courbes de cyclage sont relativement différentes. Dans le cas des phases substituées, les batteries présentent une polarisation nettement plus importante associée à une perte de capacité beaucoup plus rapide. Le taux d'ions nickel dans l'espace interfeuillelet n'est donc pas un argument suffisant pour expliquer une telle dégradation des performances en cyclage. En outre, une évolution structurale au cours du cyclage n'est pas exclue. Cependant, les spectres de diffraction X des phases récupérées en fin de décharge et des phases initiales présentent les mêmes caractéristiques. En première approche, la structure de ces matériaux ne semble donc pas évoluer de façon significative en cours de cyclage. On pourrait alors penser que l'accroissement des distances moyennes M-O lors de la substitution du fer au nickel, qui stabilise la formation d'ions nickel divalents dans le matériau, déstabilise la formation d'ions nickel trivalents et tétravalents et rend ainsi la désintercalation de plus en plus difficile.

B.III.3.1.b. Tests de cyclage à densité de courant plus élevée

Ces tests électrochimiques ont été réalisés à partir d'une quantité de matériau actif relativement faible ($m = 20$ mg). Ainsi la densité de courant utilisée de $240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a permis d'atteindre des régimes importants (C/5 dans le cas de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$).

Sur la figure B.III.6 est représentée la variation du potentiel en fonction de la composition pour les batteries ($y \leq 0,20$). Les variations de l'énergie massique (déduites des courbes $V = f(x)$ précédentes) en fonction du nombre de cycles sont représentées sur la figure B.III.7. Lorsque y augmente, les performances en cyclage chutent de façon dramatique.

Au fur et à mesure que le taux de fer augmente, on observe une croissance du potentiel de charge. Cette augmentation du potentiel résulte principalement d'un effet cinétique qui accroît la polarisation de la batterie. A potentiel de charge constant, la

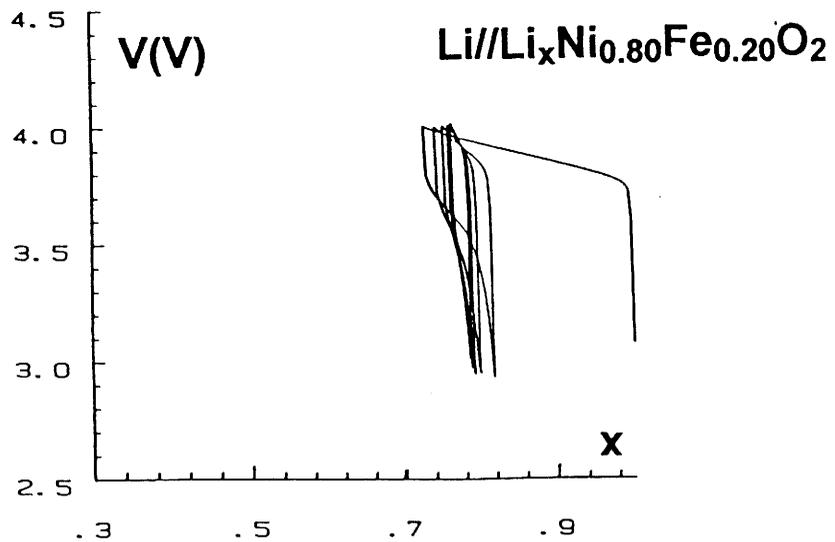
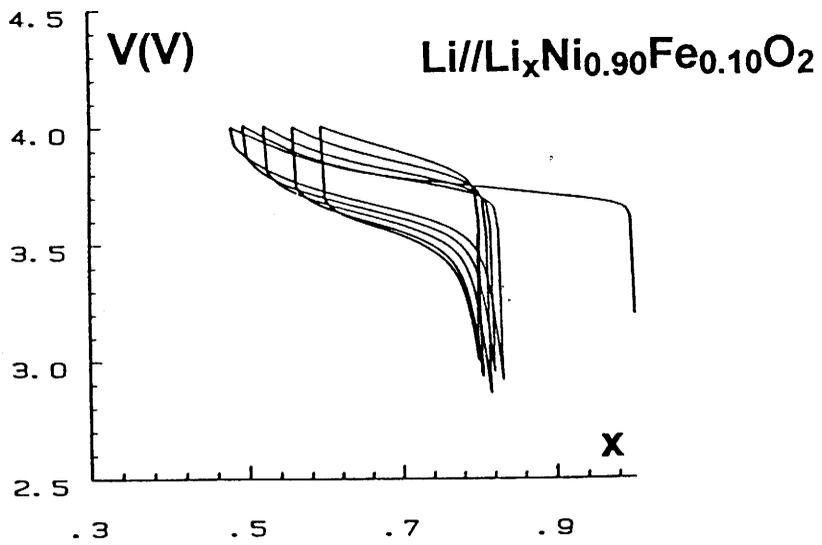
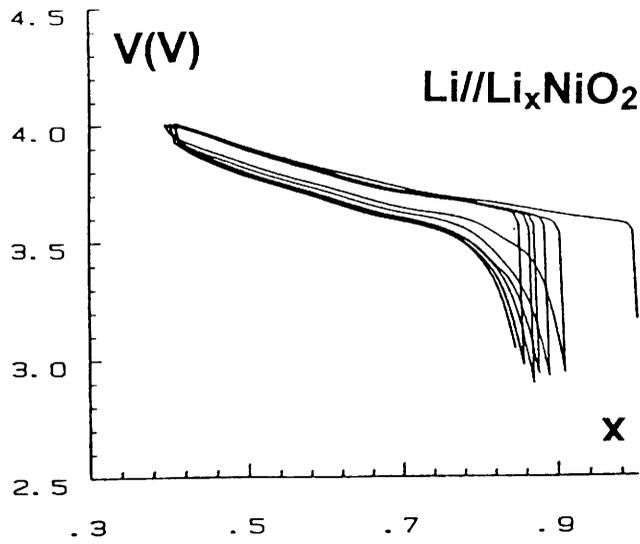


Fig. B.III.6 : Courbes de cyclage électrochimique des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($0,00 \leq y \leq 0,20$), ($j = 240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

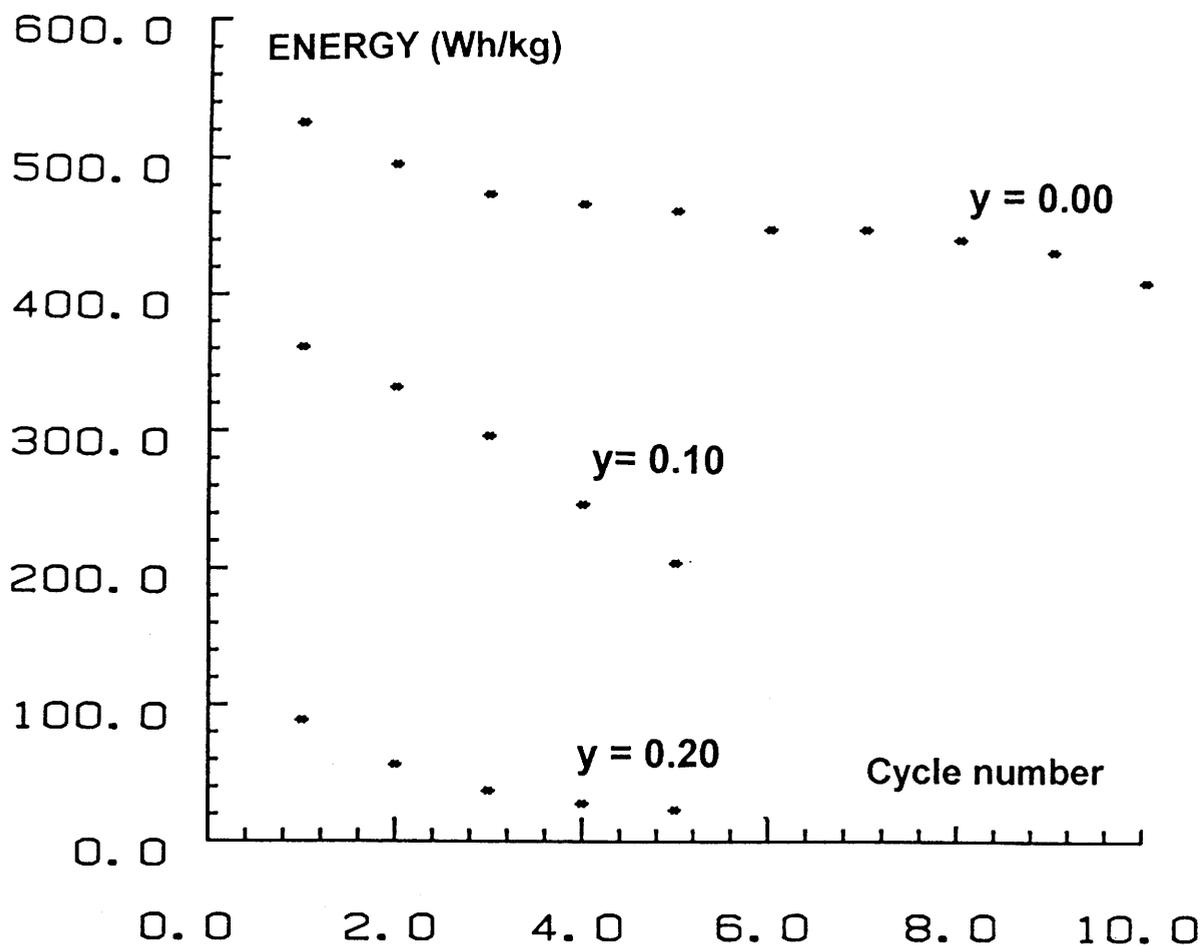


Fig. B.III.7 : Variation de l'énergie massique (Wh/kg) en fonction du nombre de cycles lors du cyclage des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($0,00 \leq y \leq 0,20$).

chargeabilité de la batterie diminue entraînant une diminution de la capacité cyclée. Dans le cas de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_2$, seulement 0,1 ion lithium est échangé au premier cycle. Par ailleurs, un effondrement complet de la capacité est observé au cycle suivant (Fig. B.III.6).

Dans l'optique d'améliorer la charge des batteries, des tests de cyclage ont été réalisés, en augmentant le potentiel de fin de charge. Sur la figure B.III.8 sont représentées les courbes donnant la variation du potentiel en fonction de la composition des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_2$ entre 3 - 4,2 V et 3 - 4,3 V. Une meilleure charge de la batterie conduit à une légère croissance de la capacité au premier cycle. Cependant aux cycles suivants le taux limite de réintercalation diminue fortement et annule l'effet bénéfique de charge à plus haut potentiel. En outre, à ces hauts potentiels des risques de détérioration de l'électrolyte ne sont pas exclus.

B.III.3.2. Cyclage en relaxation OCV

La variation du potentiel en fonction de la composition d'une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,80}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_2$ est représentée sur la figure B.III.9.

L'examen de la courbe montre une très mauvaise réversibilité du système. En effet, pratiquement 0,45 ions lithium sont désintercalés en charge alors qu'en décharge le potentiel chute brusquement après l'intercalation de seulement 0,1 lithium.

La courbe de charge est très complexe. En effet, suivant la composition, la forme des courbes de charge varie de façon importante. Les courbes donnant le potentiel de charge en fonction de la composition pour différents domaines de composition sont représentées sur la figure B.III.10. Si les premières charges ($x < 0,92$) adoptent un comportement classique avec une montée progressive du potentiel lorsque x diminue, les charges suivantes présentent une forme inhabituelle en cloche ($0,75 < x < 0,92$). Pour les phases les plus désintercalées ($x < 0,75$), les premières minutes de charge sont associées à une forte montée du potentiel. Le potentiel diminue ensuite et se stabilise. Cette

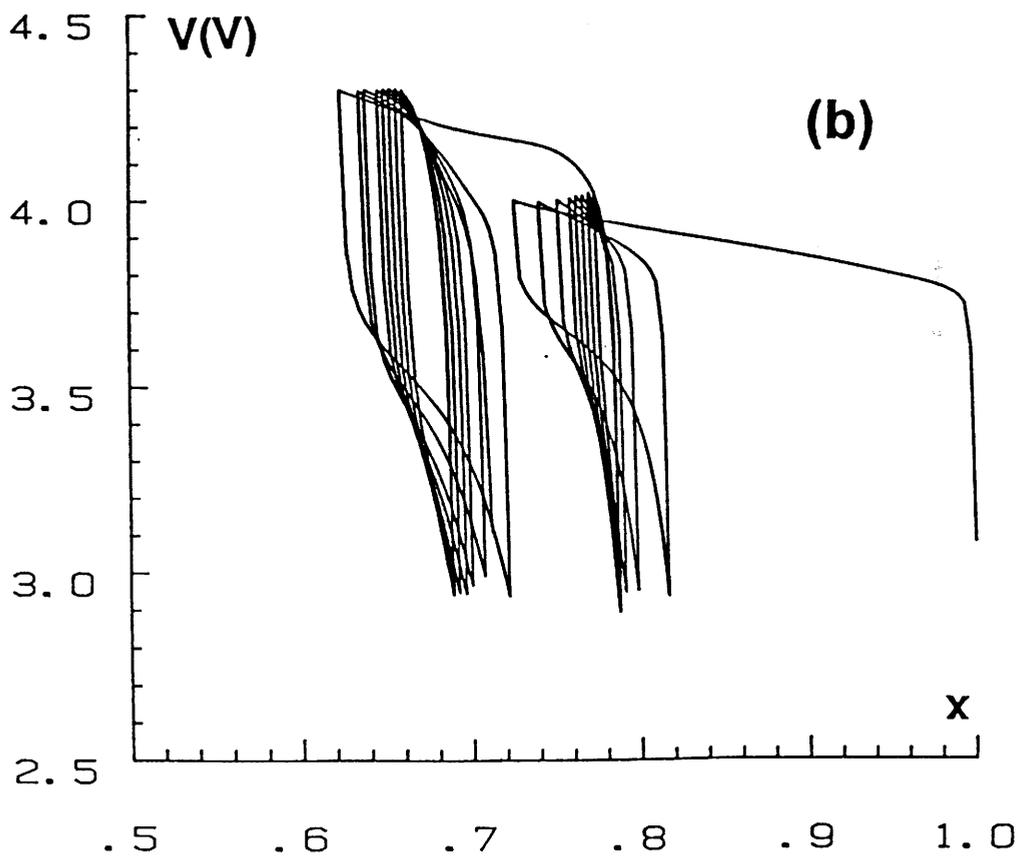
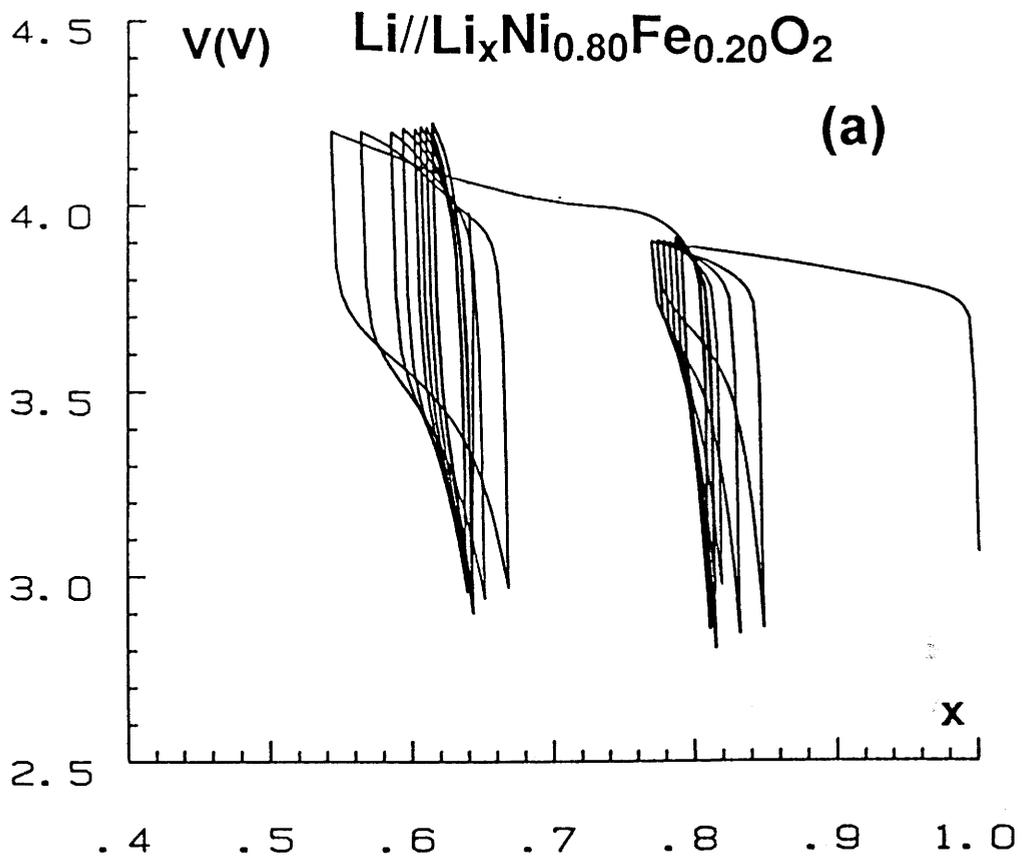


Fig. B.III.8 : Courbes de cyclage électrochimique des batteries Li//Li_xNi_{0,80}Fe_{0,20}O₂ pour différents seuils hauts en potentiel ((a) 4,2 V, (b) 4,3 V).

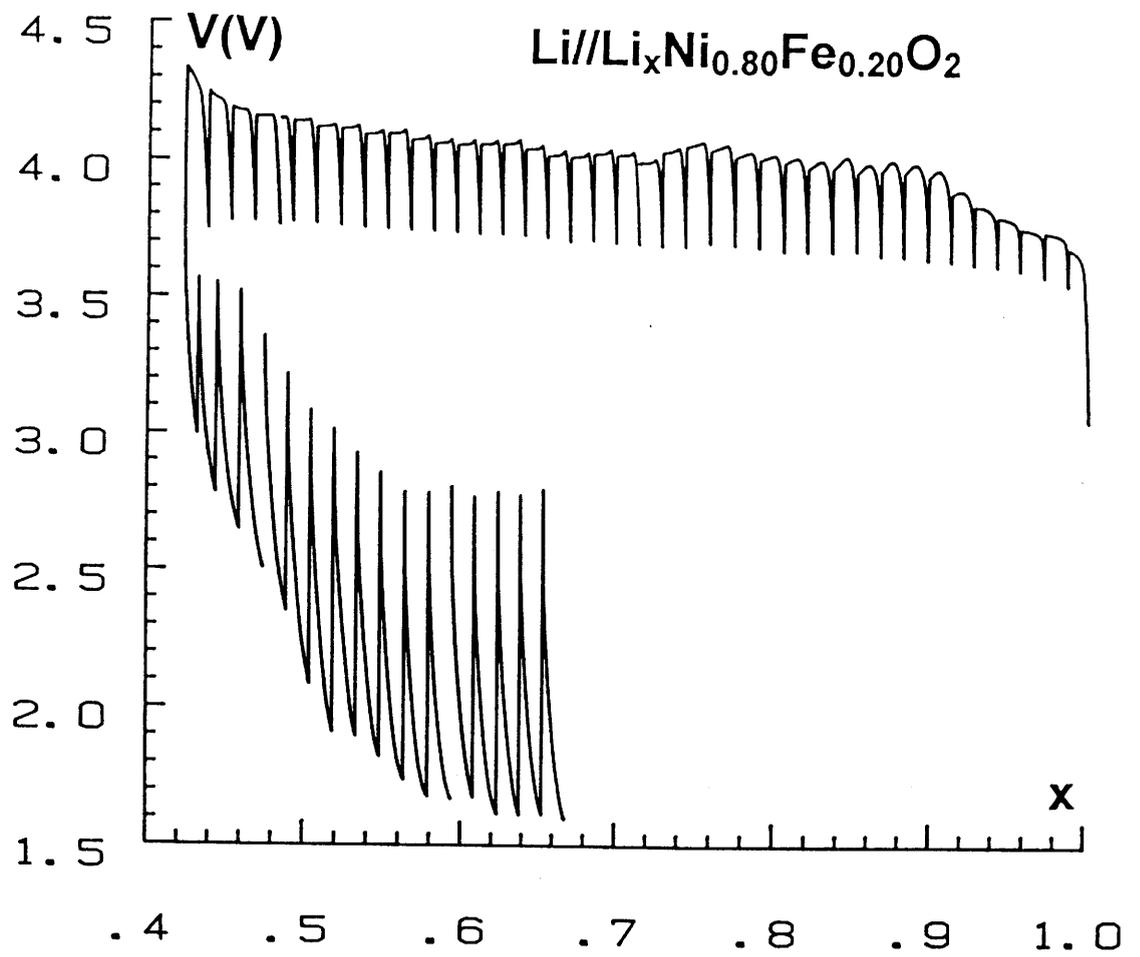


Fig. B.III.9 : Variation du potentiel en fonction de la composition d'une batterie Li//Li_xNi_{0,80}Fe_{0,20}O₂ (charge-décharge, $j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Li//Li_xNi_{0.80}Fe_{0.20}O₂

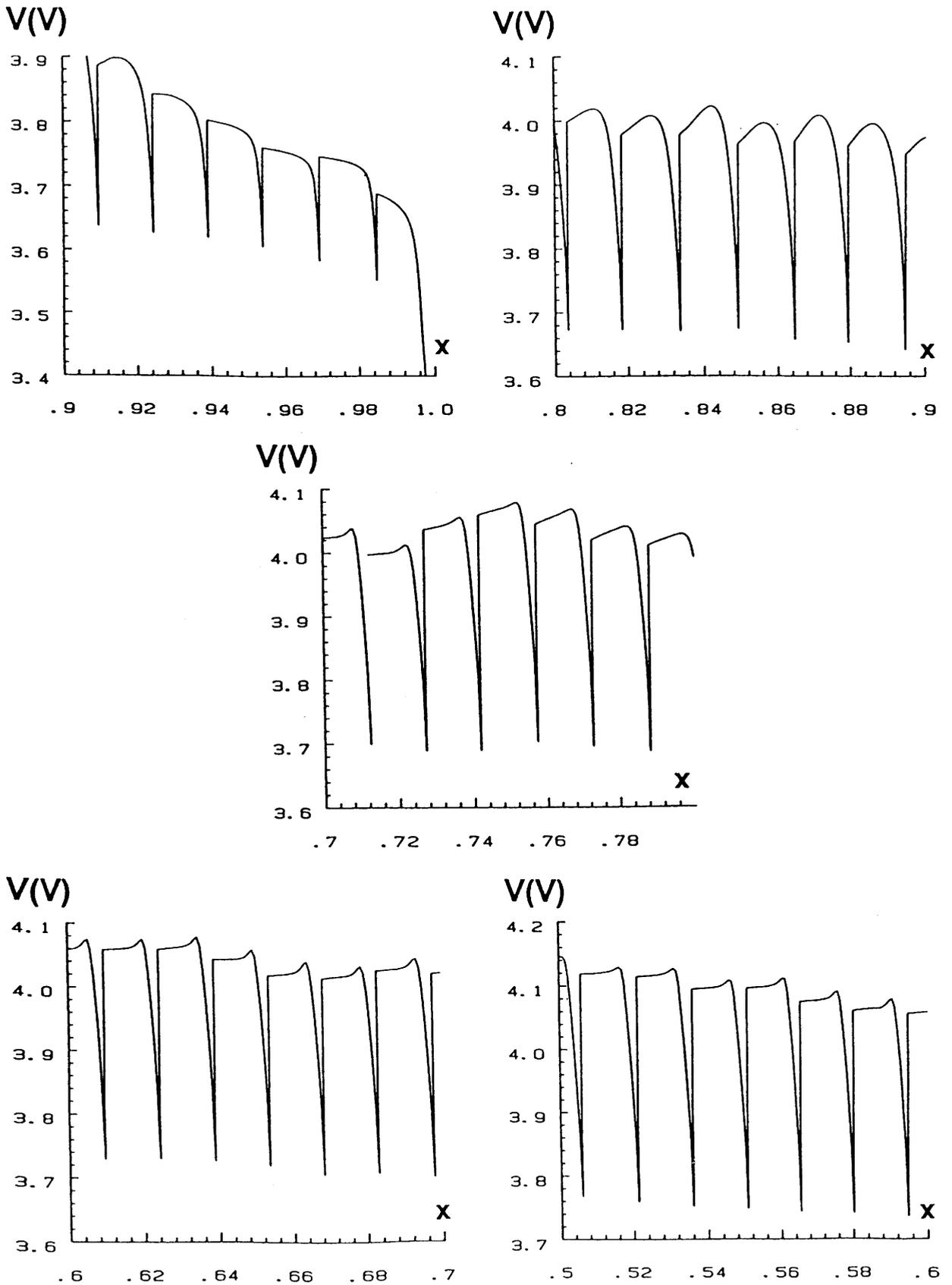


Fig. B.III.10 : Variation du potentiel en fonction de la composition d'une batterie Li//Li_xNi_{0.80}Fe_{0.20}O₂ (Fig. B.III.9).

évolution des formes de courbe de charge avec la composition est comparable au phénomène observé au cours du cyclage à l'équilibre thermodynamique de la phase substituée à l'aluminium préparées à 900 °C (Fig. B.II.14). Elle pourrait être associée à l'existence d'une phase isolante en bord de grain, et à une très grande inhomogénéité de la composition du grain tout au long du cyclage. Cette interprétation reste toutefois à l'échelle de l'hypothèse et demande à être confirmée.

B.III.4. ETUDE DU CYCLAGE ELECTROCHIMIQUE D'UNE BATTERIE $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ IN-SITU PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

L'étude électrochimique des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ a montré que le comportement en cyclage était très complexe et restait mal expliqué. Afin de mieux comprendre l'évolution des propriétés structurales en cours de cyclage, la réaction électrochimique a été suivie par spectroscopie Mössbauer du fer. Cette technique permet en effet, de déterminer l'environnement et le degré d'oxydation du fer.

L'étude Mössbauer a été effectuée en collaboration avec L. Fournès. L'acquisition des spectres Mössbauer du fer a été réalisée en utilisant une source radioactive constituée de ^{57}Co diffusée dans une matrice de Rhodium. Les paramètres Mössbauer (déplacement isomérique (δ) et effet quadripolaire (Δ)) déduits de l'analyse des spectres sont décrits dans l'annexe IV. L'étude in-situ a nécessité, dans un premier temps, de concevoir une cellule susceptible de coupler cyclage électrochimique et spectroscopie Mössbauer.

B.III.4.1. Description de la cellule permettant de coupler cyclage électrochimique et spectroscopie Mössbauer

La réalisation de cette cellule a été effectuée au laboratoire en collaboration avec B. Guillaume. Un schéma de la cellule est représenté sur la figure B.III.11. Son principe est basé sur le schéma classique d'une cellule électrochimique au lithium.

Deux vis inox sont utilisées comme supports d'électrodes et collecteurs de courant. L'étanchéité de la batterie est assurée d'une part par une couronne en téflon entourant les deux vis inox, et d'autre part par deux feuilles de mylar dimensionnées de façon à recouvrir toute la partie intérieure des vis inox. Les feuilles de mylar ont été collées aux deux vis inox. A l'aide de cette méthode, une bonne étanchéité de la cellule a été assurée au cours des deux mois d'expérience.

L'électrode positive est constituée d'un mélange de 140 mg de $\text{LiNi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ et 15 mg de ketjemblack. De façon à assurer une meilleure tenue mécanique de l'électrode, 2 % de téflon ont été ajoutés lors du broyage de la masse active. Ce liant nous a permis de donner à l'électrode une forme de galette, de fine épaisseur, dimensionnée à la taille du contour de la vis inox. Afin de permettre le contact électrique, une petite languette de matériau actif a été ajoutée. Les deux électrodes sont séparées par deux séparateurs, en fibre de verre, imbibés d'électrolyte ($\text{LiClO}_4 + \text{CP}$). La feuille de lithium utilisée comme électrode négative est découpée à la dimension interne de la vis inox en ajoutant une petite languette pour prendre le contact. De façon à éviter tout court circuit entre les deux électrodes, l'électrode positive est entourée par deux joints téflon de même taille. L'assemblage de la cellule est réalisé en boîte à gants.

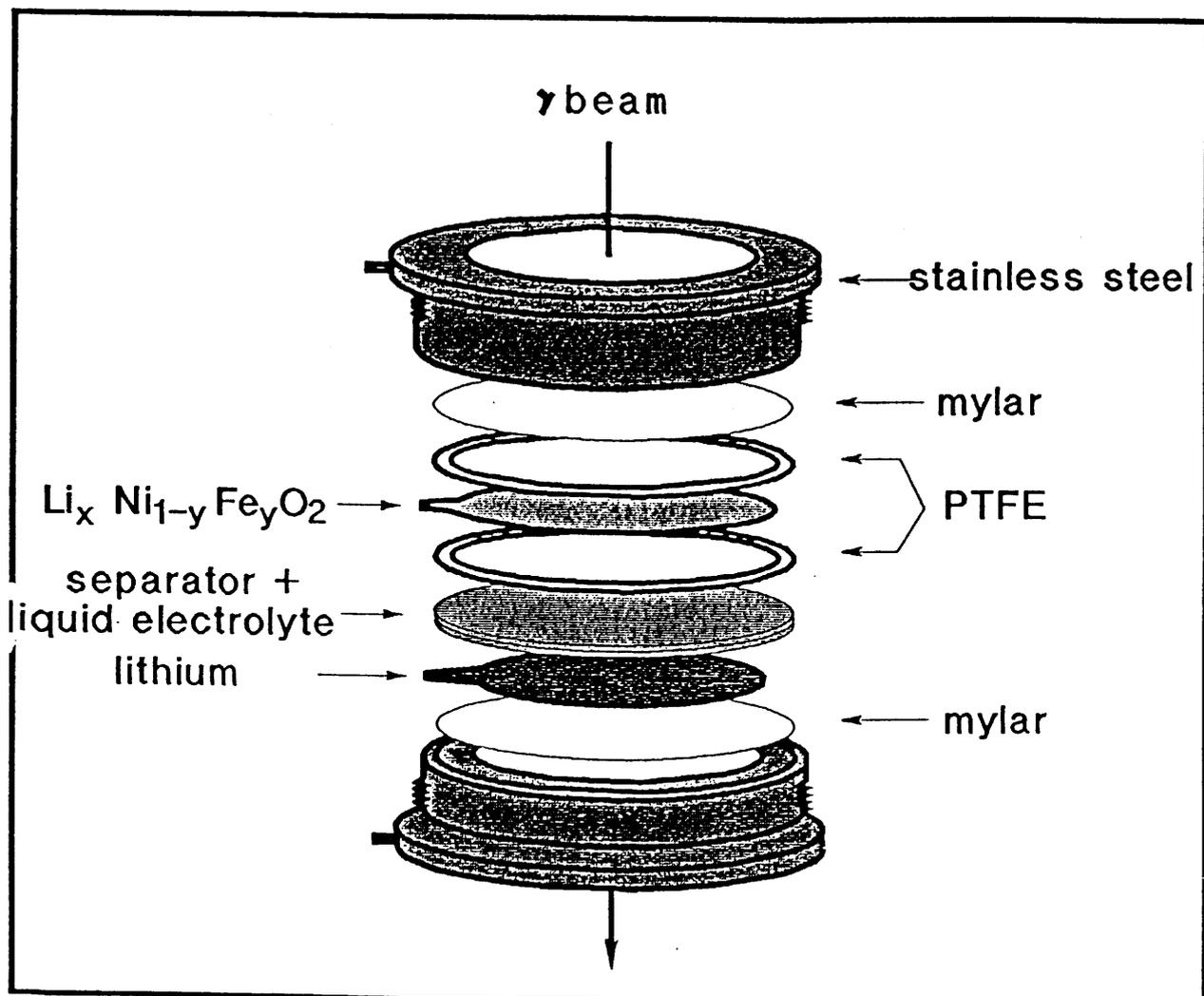
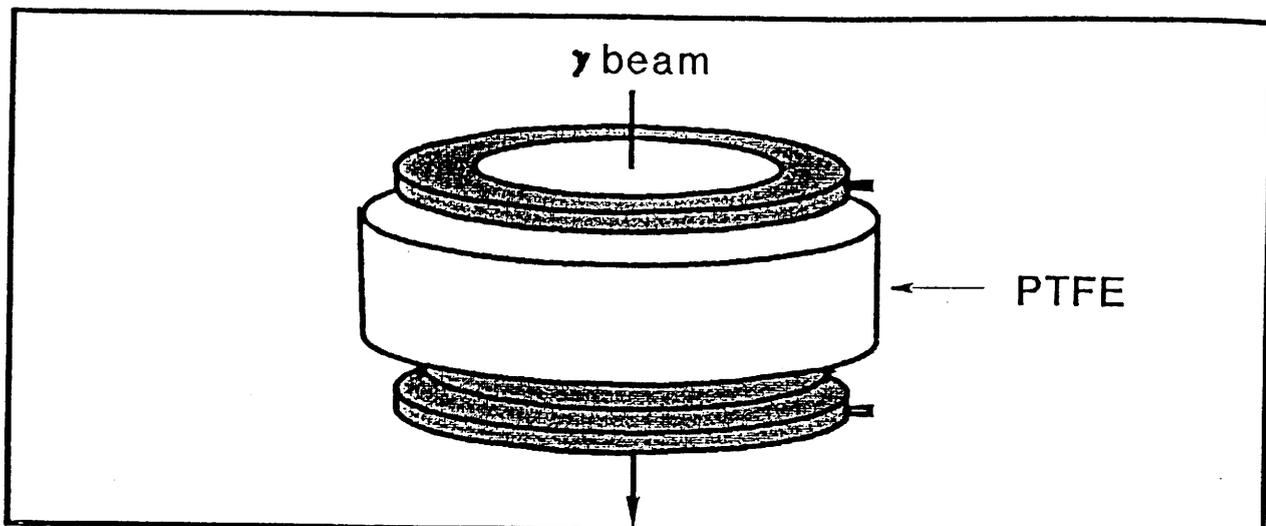


Fig. B.III.11 : Schéma de la cellule permettant de coupler cyclage électrochimique et spectroscopie Mössbauer.

B.III.4.2. Résultats

B.III.4.2.a. Cyclage électrochimique

La courbe donnant la variation du potentiel en fonction de la composition de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ est représentée sur la figure B.III.12. La charge complète de la batterie, dans un domaine de potentiel compris entre 3 et 4,1 V, s'est effectuée en plusieurs étapes sous des densités de courant décroissantes de $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Les différentes périodes de charge ont été entrecoupées de périodes de relaxation au cours desquelles les spectres Mössbauer ont été enregistrés. Ces conditions de cyclage ont permis d'atteindre un taux de désintercalation important ($x_{\text{final}} = 0,33$). En accord avec l'étude OCV précédemment décrite (Fig. B.III.9), le potentiel à l'équilibre thermodynamique est quasiment constant dans tout le domaine de composition ($E_{\text{OCV}} = 3,70 \text{ V}$). Après la charge, un essai de décharge infructueux a été effectué. Dès les premières minutes, le potentiel a chuté de façon importante.

B.III.4.2.b. Paramètres Mössbauer

La série des spectres Mössbauer, enregistrés au cours de la charge, est représentée sur la figure B.III.13. Les deux derniers spectres, correspondant aux compositions ($x = 0,33$) et ($x = 0,36$), présentant les mêmes caractéristiques, seul le spectre correspondant à la composition ($x = 0,36$) a été représenté.

Au cours de la charge, le décalage progressif des spectres Mössbauer vers des déplacements isomériques négatifs est significatif d'un changement de degré d'oxydation moyen du fer. En fait, suivant la composition (x), la déconvolution des spectres Mössbauer en doublets quadripolaires met en évidence l'existence de quatre populations de fer différentes. Les paramètres Mössbauer (δ_i, Δ_i ($i = 1,4$)) de chaque distribution (i) et la proportion de chacune de ces distributions (P_i) pour une composition (x) sont rassemblés dans le tableau B.III.8. Les paramètres Mössbauer sont affinés après

Li//Li_xNi_{0.90}Fe_{0.10}O₂

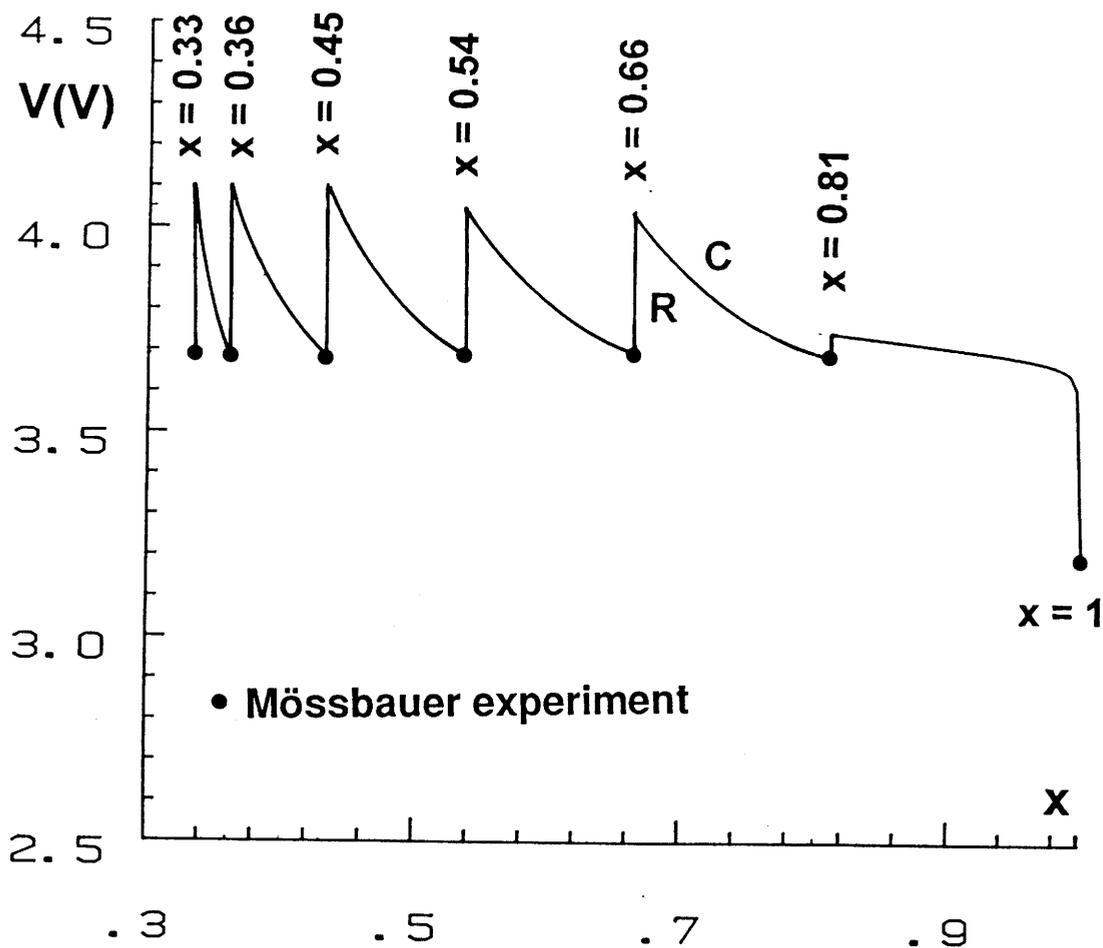


Fig. B.III.12 : Courbe de cyclage électrochimique d'une batterie Li//Li_xNi_{0.90}Fe_{0.10}O₂. Les différentes périodes de Charge (C) ont été entrecoupées de période de Relaxation (R) au cours desquelles les spectres Mössbauer ont été enregistrés.



velocity (mms^{-1})

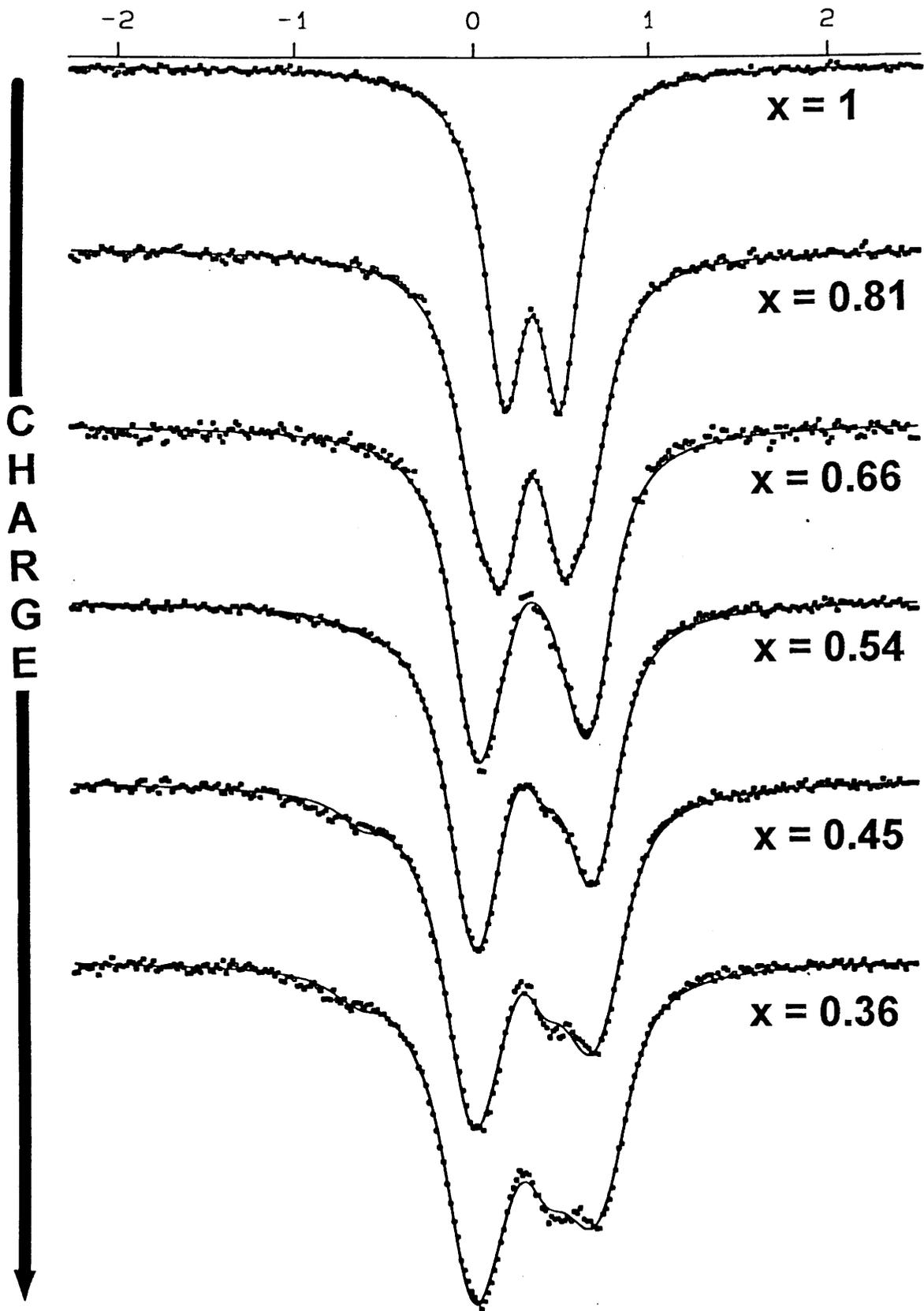


Fig. B.III.13 : Evolution des spectres Mössbauer de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$, au cours de la charge d'une batterie $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$.

	Fe ³⁺				Fe ^{3,5+}				Fe ⁴⁺				Misfit	
	δ_1 mms ⁻¹	Δ_1 mms ⁻¹	P ₁	δ_2 mms ⁻¹	Δ_2 mms ⁻¹	P ₂	δ_3 mms ⁻¹	Δ_3 mms ⁻¹	P ₃	δ_4 mms ⁻¹	Δ_4 mms ⁻¹	P ₄		χ^2
x = 1,00	0,33	0,33	1										1,08	0,01
x = 0,81	0,33	0,33	0,54	0,33	0,64	0,46							0,54	-0,08
x = 0,66				0,33	0,59	0,92	0,16	0,37	0,08				0,82	-0,05
x = 0,54				0,33	0,63	0,78	0,16	0,51	0,18	-0,11	0,66	0,04	1,01	0,01
x = 0,45				0,33	0,65	0,72	0,16	0,44	0,19	-0,11	0,72	0,09	1,16	0,06
x = 0,36				0,33	0,65	0,72	0,16	0,45	0,19	-0,11	0,76	0,09	1,75	0,07
x = 0,33				0,33	0,65	0,72	0,16	0,48	0,18	-0,11	0,77	0,10	1,15	0,01

Tableau B.III.8 : Evolution des paramètres Mössbauer en cours de charge d'une batterie Li//Li_xNi_{0,90}Fe_{0,10}O₂.

itérations successives par minimisation de la somme des carrés des écarts entre le spectre observé et le spectre calculé. La qualité de l'affinement est déterminée par la valeur des paramètres χ^2 et Misfit. La valeur du χ^2 quantifie la bonne superposition entre les spectres calculé et expérimental. La valeur du Misfit correspond à la fraction du spectre Mössbauer qui n'est pas prise en compte lors de l'affinement. Les valeurs des χ^2 et Misfit sont également données dans le tableau B.III.8. La proportion de chacune des populations en fonction de la composition est donnée sur la figure B.III.14.

B.III.4.3. Evolution des paramètres Mössbauer en cours de charge

Le spectre Mössbauer de la phase initiale $\text{LiNi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ est constitué d'un doublet quadrupolaire formé de deux raies fines. Il est caractéristique d'une seule distribution de fer de déplacement isomérique ($\delta_1 = 0,33 \text{ mms}^{-1}$) et d'éclatement quadrupolaire ($\Delta_1 = 0,33 \text{ mms}^{-1}$). Ces valeurs, très voisines de celles obtenues pour le composé $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ($\delta = 0,35 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta = 0,45 \text{ mms}^{-1}$) (22) et le composé $\text{Ba}_2\text{Bi}^{\text{V}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2$ ($\delta_1 = 0,33 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta_1 = 0,33 \text{ mms}^{-1}$) (23), sont caractéristiques d'un ion fer trivalent avec une configuration à spin fort dans un environnement régulier d'oxygène. Par ailleurs, la détermination d'un environnement unique pour le fer rejette l'hypothèse cristallographique émise par Dahn et al. d'un positionnement du fer dans le feuillet et dans l'espace interfeuillet (18).

Au cours de la première charge, le spectre s'élargit de façon symétrique en conservant le même déplacement isomérique. Le spectre de la phase désintercalée $\text{Li}_{0,81}\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ peut être déconvolué en deux distributions, de proportions voisines ($P_1 = 0,54$, $P_2 = 0,46$), de paramètres Mössbauer ($\delta_1 = 0,33 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta_1 = 0,33 \text{ mms}^{-1}$; $\delta_2 = \delta_1 = 0,33 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta_2 = 0,64 \text{ mms}^{-1}$). La première distribution correspond aux ions fer trivalents présents dans la phase initiale. La seconde distribution est constituée d'ions fer trivalents, dans une configuration à spin fort, localisés dans un site relativement distordu. Pour cette composition ($x = 0,81$), seuls les ions nickel ont été oxydés. L'ion

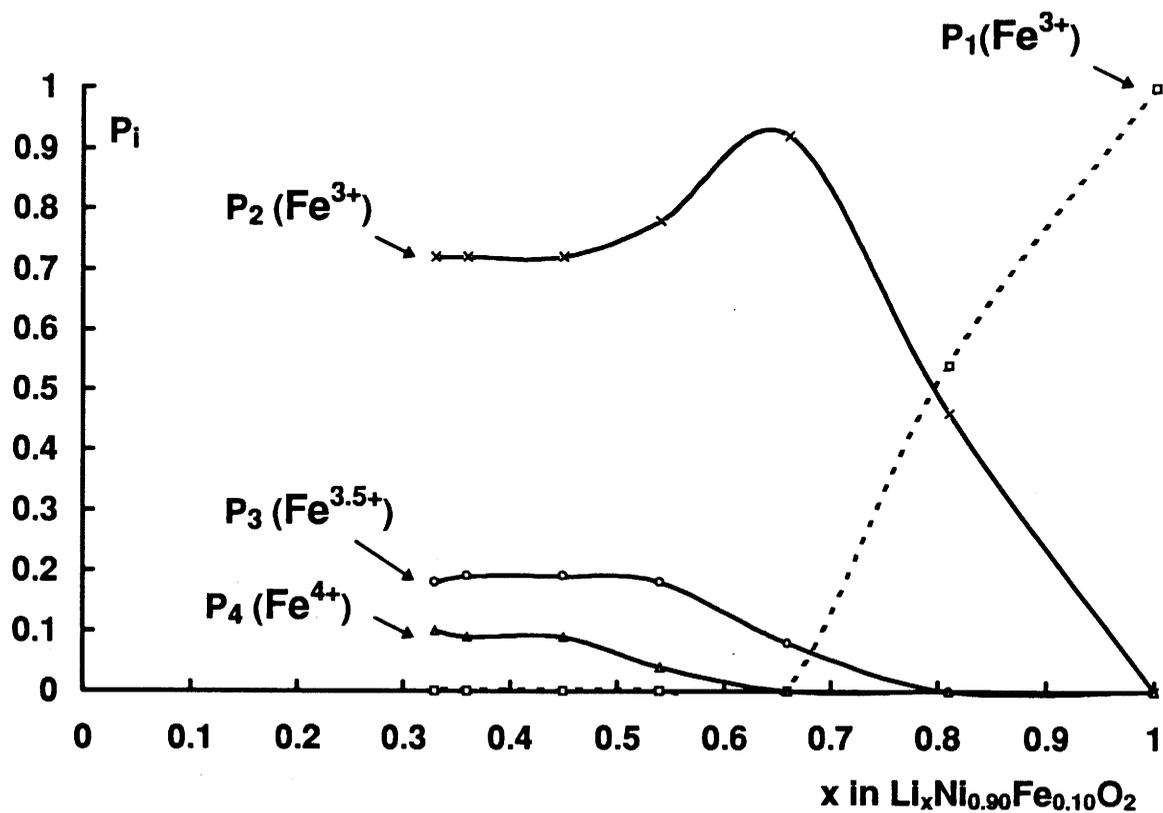


Fig. B.III.14 : Evolution des proportions des différentes populations de fer en fonction du taux de lithium (x) au cours de la charge d'une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$.

fer trivalent est donc sensible à la présence dans son voisinage d'ions nickel trivalents et tétravalents. La présence de ces deux environnements est à l'origine de la valeur la plus importante (par rapport à Δ_1) de l'éclatement quadrupolaire Δ_2 ($\Delta_1 = 0,33 \text{ mms}^{-1} < \Delta_2 = 0,64 \text{ mms}^{-1}$).

Le spectre Mössbauer du matériau désintercalé $\text{Li}_{0,66}\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ est constitué de deux raies d'intensité différente. En outre, la raie positionnée vers les déplacements isomériques les plus positifs est légèrement dissymétrique. Ce spectre, décalé de façon très légère vers les déplacements isomériques négatifs, peut être déconvolué en deux distributions de paramètres Mössbauer ($\delta_2 = 0,33 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta_2 = 0,59 \text{ mms}^{-1}$; $\delta_3 = 0,16 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta_3 = 0,37 \text{ mms}^{-1}$). La seconde distribution reste en faible proportion ($P_3 = 0,08$). Les paramètres Mössbauer (δ_3 , Δ_3) sont attribuables à un fer de degré d'oxydation moyen +3,5 qui résulte d'un mécanisme de hopping rapide entre un fer trivalent et un fer tétravalent. La population P_3 est en fait constituée de 50 % d'ions fer trivalents et 50 % d'ions fer tétravalents. Un même type de fer a déjà été obtenu dans le cas des oxyhydroxydes de nickel substitués au fer ($\delta = 0,15 \text{ mms}^{-1}$; $\Delta = 0,55 \text{ mms}^{-1}$) (24).

L'allure des spectres Mössbauer des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ ($x \leq 0,54$) n'est plus constituée de deux pics, mais de trois. La proportion du troisième pic, qui apparaît pour la phase $\text{Li}_{0,54}\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ comme un épaulement augmente quand x diminue. Les spectres peuvent être déconvolués en trois distributions de fer de paramètres Mössbauer ($\delta_2 = 0,15 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta_2 = 0,55 \text{ mms}^{-1}$; $\delta_3 = 0,16 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta_3 = 0,45 \text{ mms}^{-1}$; $\delta_4 = -0,11 \text{ mms}^{-1}$; $\Delta_4 = 0,72 \text{ mms}^{-1}$). La proportion de chacune des distributions reste constante pour les valeurs de x inférieures à 0,45. La dernière population de fer caractérisée par un déplacement isomérique très négatif ($\delta_4 = -0,11 \text{ mms}^{-1}$), et un fort éclatement quadrupolaire ($\Delta_4 = 0,72 \text{ mms}^{-1}$), correspond à des ions fer tétravalents en configuration spin fort localisés dans un site très distordu. La présence d'ions fer tétravalents en configuration spin fort est assez rare dans les oxydes. L'ion fer tétravalent adopte de préférence une configuration à spin faible comme dans le cas des

oxyhydroxydes de nickel substitués au fer ($\delta = 0,01 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta = 0,60 \text{ mms}^{-1}$) (24). Toutefois, des ions fer tétravalents en configuration spin fort ont été observés dans les phases de formule générale $M_{0,5}La_{1,5}Li_{0,5}Fe_{0,5}O_4$ ($M = Ca, Sr, Ba$) ($\delta \approx -0,18 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta \approx 1,00 \text{ mms}^{-1}$) (25).

B.III.4.4. Suivi par spectroscopie Mössbauer de la décharge électrochimique

De façon à compléter l'étude électrochimique précédente, des essais de décharge à partir de matériaux peu désintercalés, ($x > 0,6$), qui sont moins sensibles à d'éventuelles modifications structurales, ont été effectués. La courbe donnant le potentiel en fonction de la composition de la batterie $Li//Li_xNi_{0,90}Fe_{0,10}O_2$ est représentée sur la figure B.III.15. La batterie, cyclée sous une densité de courant de $80 \mu A/cm^2$, a été chargée successivement jusqu'aux compositions $x = 0,83$ et $x = 0,70$. Après relaxation, la batterie a été déchargée en continu jusqu'à 3 V. La composition $x = 0,77$ a été atteinte en fin de décharge. Chaque période de charge-décharge a été suivie d'une période de relaxation pendant laquelle les spectres Mössbauer ont été enregistrés. Après relaxation, les phases chargées $Li_{0,83}Ni_{0,90}Fe_{0,10}O_2$ et $Li_{0,70}Ni_{0,90}Fe_{0,10}O_2$ ont un même potentiel de 3,70 V, et la phase déchargée $Li_{0,77}Ni_{0,90}Fe_{0,10}O_2$ a un potentiel de 3,56 V. La série des spectres Mössbauer est représentée sur la figure B.III.16.

La déconvolution des spectres en doublets quadrupolaires met en évidence l'existence de trois populations de fer différentes qui correspondent aux trois populations $P_1(Fe^{3+})$, $P_2(Fe^{3+})$, $P_3(Fe^{3,5+})$ obtenues précédemment. Les paramètres Mössbauer (δ_i , Δ_i) de chaque distribution et la proportion de chacune de ces distributions, pour une composition (x), ainsi que les paramètres de qualité χ^2 et Misfit, sont rassemblés dans le tableau B.III.9. La proportion de chacune des populations en fonction de la composition est donnée sur la figure B.III.17.

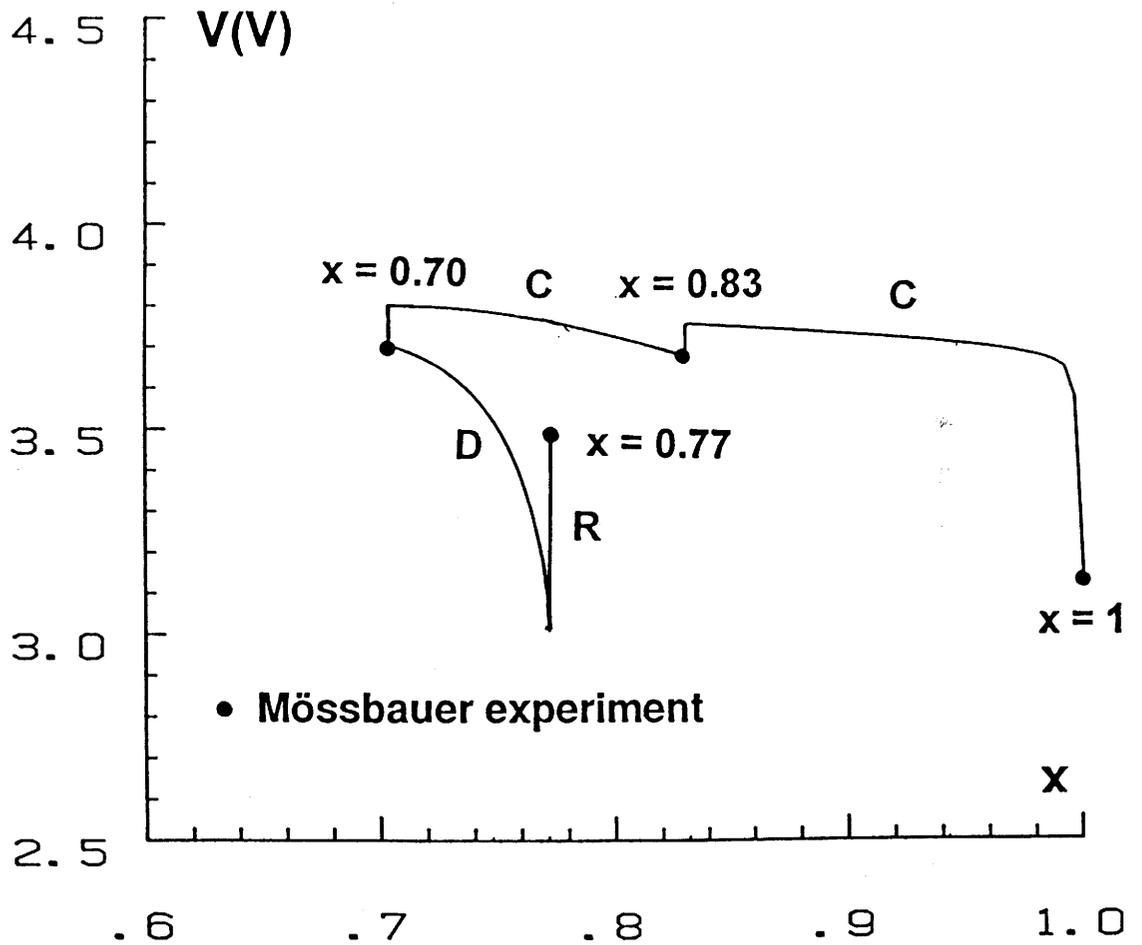


Fig. B.III.15 : Courbe de cyclage électrochimique d'une batterie $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$. Les différentes périodes de Charge (C) et Décharge (D) ont été entrecoupées de périodes de Relaxation (R) au cours desquelles les spectres Mössbauer ont été enregistrés.

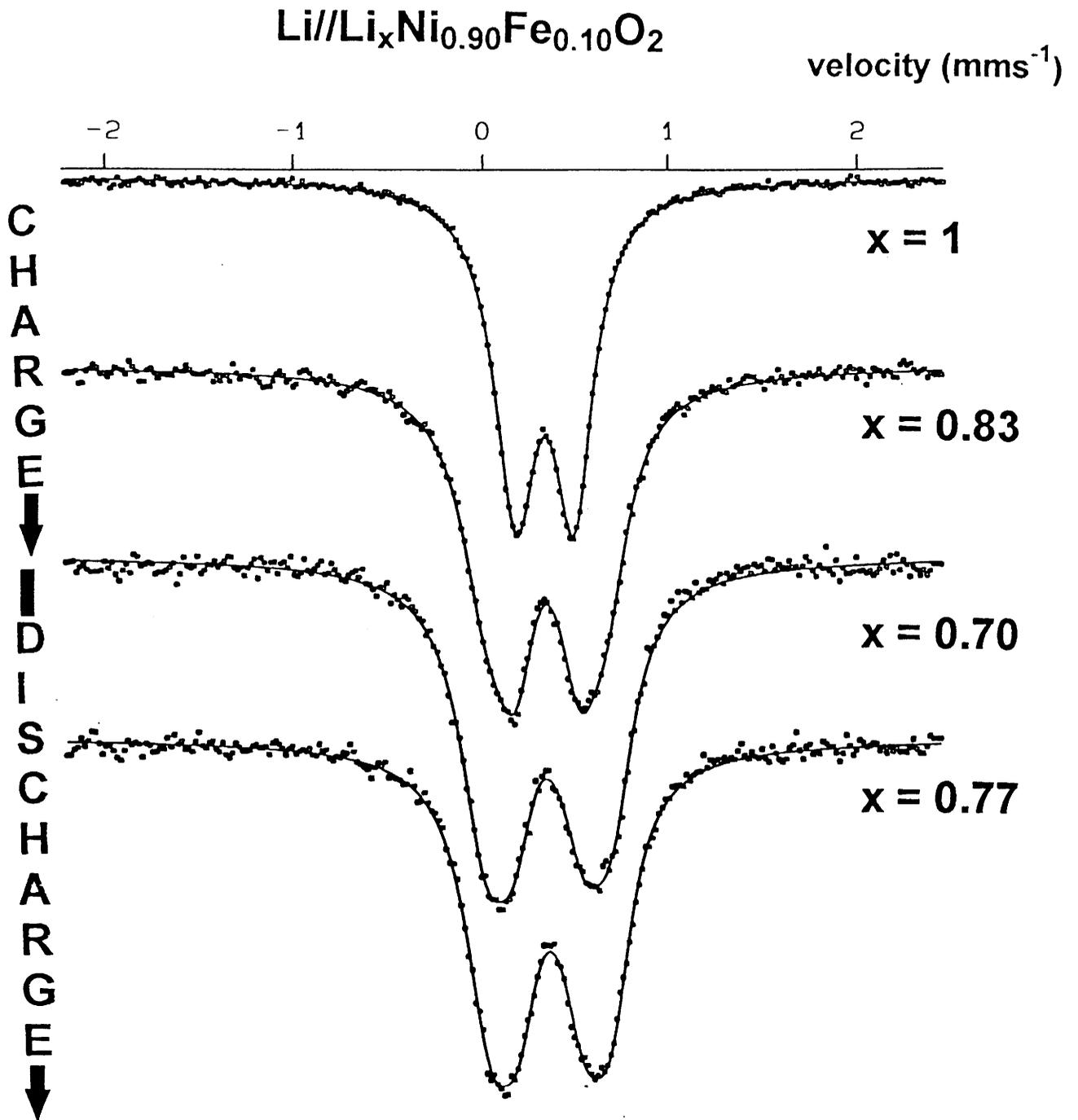


Fig. B.III.16 : Evolution des spectres Mössbauer de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$, au cours des charge et décharge d'une batterie $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$.

	Fe ³⁺			Fe ³⁺			Fe ^{3,5+}			Misfit	
	δ_1 mms ⁻¹	Δ_1 mms ⁻¹	P ₁	δ_2 mms ⁻¹	Δ_2 mms ⁻¹	P ₂	δ_3 mms ⁻¹	Δ_3 mms ⁻¹	P ₃		χ^2
x = 1,00	0,33	0,33	1								0,04
x = 0,83	0,33	0,33	0,54	0,33	0,62	0,46					-0,11
x = 0,70				0,33	0,53	0,93	0,18	0,28	0,07	0,99	-0,01
x = 0,77				0,33	0,53	0,97	0,18	0,28	0,03	0,77	-0,06

Tableau B.III.9 : Evolution des paramètres Mössbauer en cours de charge-décharge de la batterie Li/Li_xNi_{0,90}Fe_{0,10}O₂.

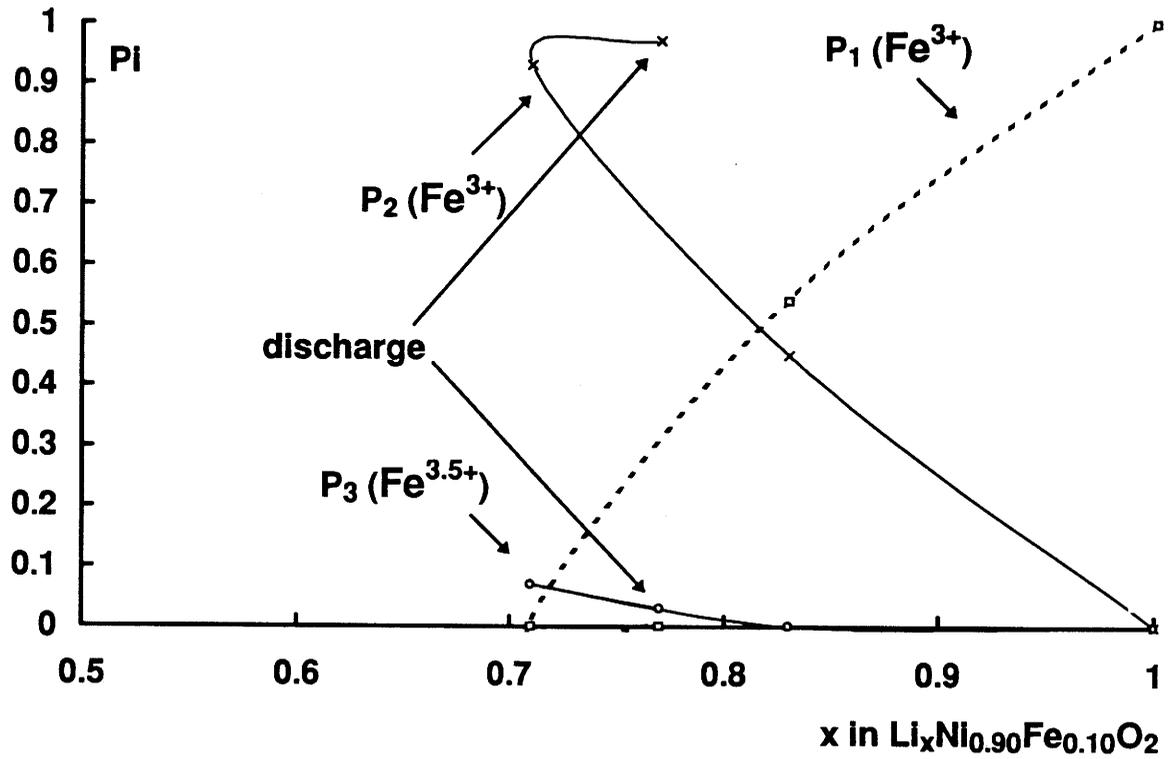


Fig. B.III.17 : Evolution des proportions des différentes populations de fer en fonction du taux de lithium (x) au cours du processus de charge-décharge d'une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$.

La comparaison des paramètres Mössbauer, déduits des première et seconde expériences (Tabs. B.III.8,9 ; Figs. B.III.(13,17)), montre la très bonne reproductibilité des résultats. La phase initiale $\text{LiNi}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ est constituée d'une seule population de Fe^{3+} en configuration spin faible en site octaédrique régulier. Une seconde distribution est présente pour moitié dans le cas de la phase désintercalée $\text{Li}_{0,83}\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$. Une troisième distribution de $\text{Fe}^{3,5+}$ apparaît pour la phase $\text{Li}_{0,70}\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$. Lors de la décharge 0,07 électron sont échangés. Le matériau évolue de la composition ($x = 0,70$) à la composition ($x = 0,77$). Au cours du processus de réduction, la population P_3 correspondant au $\text{Fe}^{3,5+}$, constituée par 50 % d'ions fer trivalents et 50 % d'ions fer tétravalents diminue de 0,07 à 0,03 alors que la population P_2 de Fe^{3+} augmente parallèlement de 0,93 à 0,97. Les électrons échangés correspondent donc à la réduction de 0,02 fer tétravalents et 0,05 nickel tétravalents.

B.III.4.5. Conclusion

A partir de la caractérisation de l'environnement et du degré d'oxydation du fer, l'étude par spectroscopie Mössbauer in-situ du cyclage électrochimique d'une batterie a mis en évidence l'oxydation préférentielle du nickel par rapport au fer.

En effet, pour la composition ($x = 0,81$), seuls les ions nickel sont oxydés. La charge se poursuit ensuite jusqu'à la composition ($x = 0,45$) par une oxydation simultanée des deux ions nickel et fer. Pour les phases plus désintercalées ($x < 0,45$), le degré d'oxydation moyen du fer n'évolue plus, les ions nickel sont à nouveau préférentiellement oxydés.

La distribution cationique au sein des phases désintercalées est basée sur la stabilité intrinsèque des ions. En effet, l'ion Ni^{III} ($\text{LS } t_2^6 e^1$) de configuration électronique moins stable que l'ion Fe^{3+} ($\text{HS } t_2^3 e^2$) gagne en stabilité en perdant un électron (Ni^{IV} ($\text{LS } t_2^6$)). Cet effet électronique est toutefois à l'opposé d'une stabilisation de la structure par effet stérique. En effet, de façon à minimiser les contraintes au sein du

matériau, la distribution en taille des cations devrait s'homogénéiser au cours de l'oxydation et conduire à l'existence du couple fer tétravalent et nickel trivalent ($r_{\text{Fe}^{\text{IV}}} = 0,58 \text{ \AA}$ / $r_{\text{Ni}^{\text{III}}} = 0,56 \text{ \AA}$ (13)). Ce comportement est celui observé dans le cas des hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel substitués au fer. En effet, les ions fer sont majoritairement tétravalents en configuration spin faible dans le cas de la phase oxydée γ (24). La formule du matériau est $(\text{Fe}_{0,132}^{\text{IV}} \text{Fe}_{0,0368}^{3,5+} \text{Ni}_{0,3116}^{\text{III}} \text{Ni}_{0,484}^{\text{IV}})\text{OOH } z\text{H}_2\text{O}$.

Dans le cas des phases homologues au cobalt aussi bien pour les phases lithiées que les hydroxydes et oxyhydroxydes, le nickel est préférentiellement oxydé au cobalt (1). La stabilisation de la structure des phases désintercalées résulte d'une double origine électronique et stérique ($r_{\text{Ni}^{\text{III}}} = 0,56 \text{ \AA}$; $r_{\text{Co}^{\text{II}}} = 0,53 \text{ \AA}$ (13)).

CONCLUSION PARTIE B

Les études cristallographiques et électrochimiques des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Al}, \text{Fe}$) illustrent, comme dans le cas des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, la très forte corrélation existant entre les propriétés structurales des matériaux liées à l'écart à la stoechiométrie (z) et les performances électrochimiques.

Les valeurs de l'écart à la stoechiométrie (z), pour l'ensemble des phases substituées sont rassemblées sur le tableau B.C.1. Les courbes de variation du potentiel en fonction de la composition des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Al}, \text{Fe}$) sont représentées sur la figure B.C.1.

	$y = 0,00$	$y = 0,03$	$y = 0,07$	$y = 0,10$	$y = 0,15$	$y = 0,20$	$y = 0,30$	$y = 0,40$
z_{Co}	0,04 (1)	-	-	0,03 (1)	-	0,01 (1)	0,00 (1)	0,00 (1)
z_{Al}	0,04 (1)	0,12 (1)	0,18 (1)	0,08 (1)	0,06 (1)	0,05 (1)	-	-
z_{Fe}	0,04 (1)	-	-	0,03 (1)		0,04 (1)	0,08 (1)	-

Tableau B.C.1 : Valeurs de l'écart à la stoechiométrie (z) pour l'ensemble des phases substituées $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{M}_t\text{O}_2$, $t = y(1 + z)$, ($M = \text{Co}, \text{Al}, \text{Fe}$).

Lors de la substitution du cobalt au nickel, la stabilisation du caractère bidimensionnel de la structure (diminution de la valeur de z) entraîne une amélioration des performances électrochimiques. En effet, on observe une diminution de la polarisation de la batterie et une augmentation du nombre d'ions lithium réintercalés en première décharge pour la batterie préparée à partir de la phase substituée. Au contraire, la substitution du fer ou de l'aluminium au nickel conduit à une diminution des

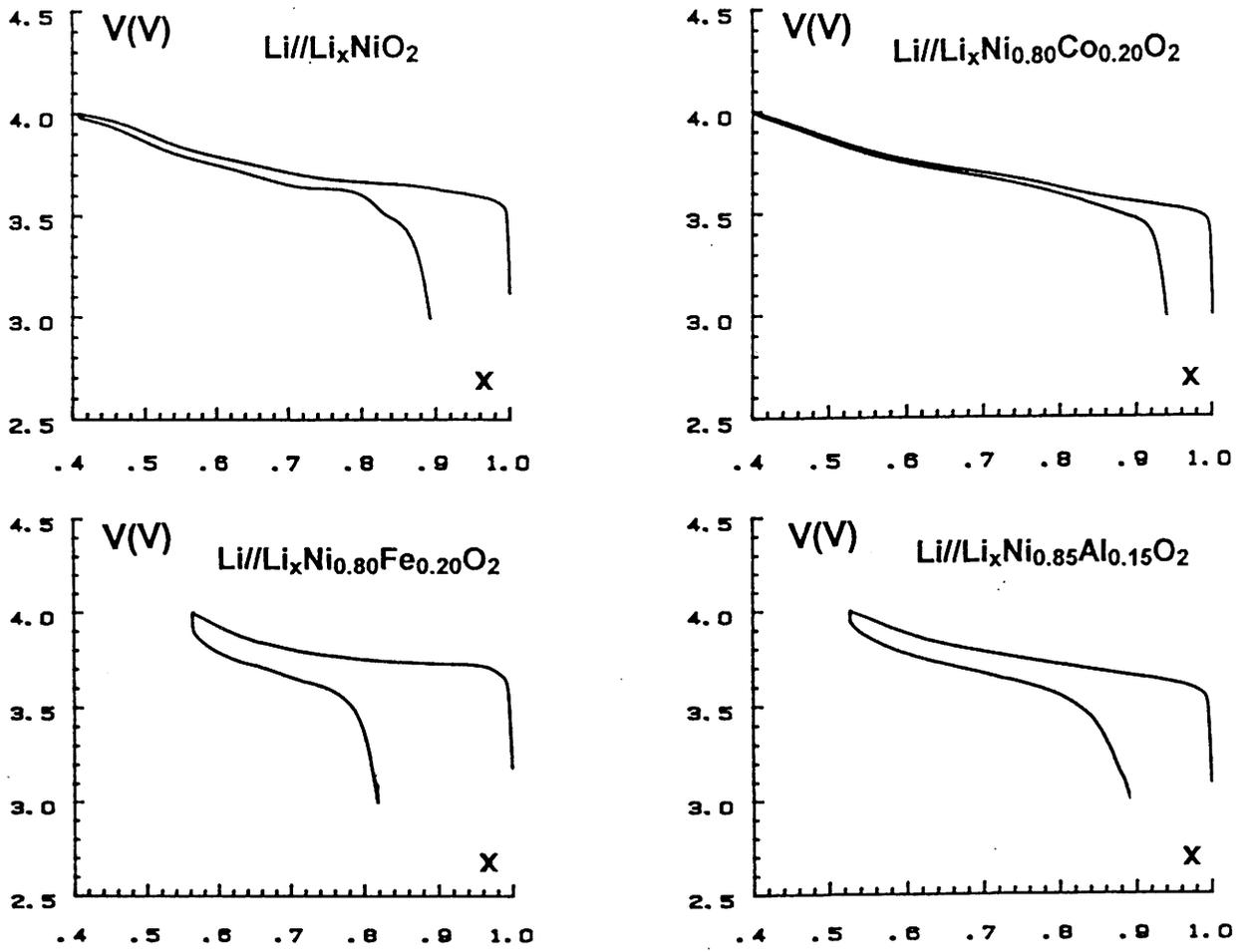


Fig. B.C.1 : Courbes de cyclage électrochimique (1^{er} cycle) des batteries $\text{Li//Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Al}, \text{Fe}$) ($j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

performances en cyclage (augmentation de la polarisation de la batterie et diminution du nombre d'ions lithium réintercalés) qui résulte en majeure partie de l'accroissement de l'écart à la stoechiométrie (z) pour les phases substituées.

A partir de nos résultats, il est difficile d'établir une relation directe entre la taille du substituant et la dimensionnalité de la structure. En effet, si la substitution du nickel par le cobalt (plus petit) favorise la caractère bidimensionnel et la substitution du nickel par le fer (plus gros) tend à stabiliser le caractère tridimensionnel, la substitution du nickel par l'aluminium (plus petit) favorise également le caractère tridimensionnel. L'évolution structurale des phases substituées peut être comparée à celle des phases A_xMO_2 ($A = Li, Na$; M éléments de la première série des éléments de transition). La dimensionnalité de la structure en fonction du rayon ionique de l'élément de transition est donnée sur la figure B.C.2. Quelle que soit la nature de l'élément de transition, tous les oxydes de sodium présentent une structure strictement bidimensionnelle de type α - $NaFeO_2$. En revanche, la dimensionnalité de la structure des oxydes de lithium $LiMO_2$ est fonction de la taille de l'élément de transition. Une forte différence de rayon ionique entre les cations M^{3+} et Li^+ favorise, dans le cas des oxydes $LiMO_2$ ($M = V, Cr, Ni, Co$), le caractère bidimensionnel de la structure tandis que les oxydes $LiMO_2$ ($M = Ti, Fe, Mn$) adoptent une structure à caractère tridimensionnel. Cette brève classification montre que le facteur prépondérant est un effet stérique et non électrostatique. Si les résultats obtenus quant à la substitution du cobalt ou du fer au nickel s'inscrivent dans la même logique d'un effet stérique prépondérant, un tel argument ne permet pas d'expliquer le comportement observé dans le cas des phases substituées à l'aluminium. Toutefois, la très forte corrélation entre les conditions de synthèse et la stoechiométrie de ces matériaux nécessite une certaine prudence face à une généralisation abusive de nos résultats. Il est vraisemblable qu'un mode de préparation différent (réactif utilisé, température...) conduirait à une distribution cationique des matériaux substitués à l'aluminium quelque peu différente. Cette remarque ne modifie cependant en rien la reproductibilité obtenue au cours de cette étude mais souligne une nouvelle fois la très forte dépendance de la stoechiométrie des matériaux aux conditions de synthèse.

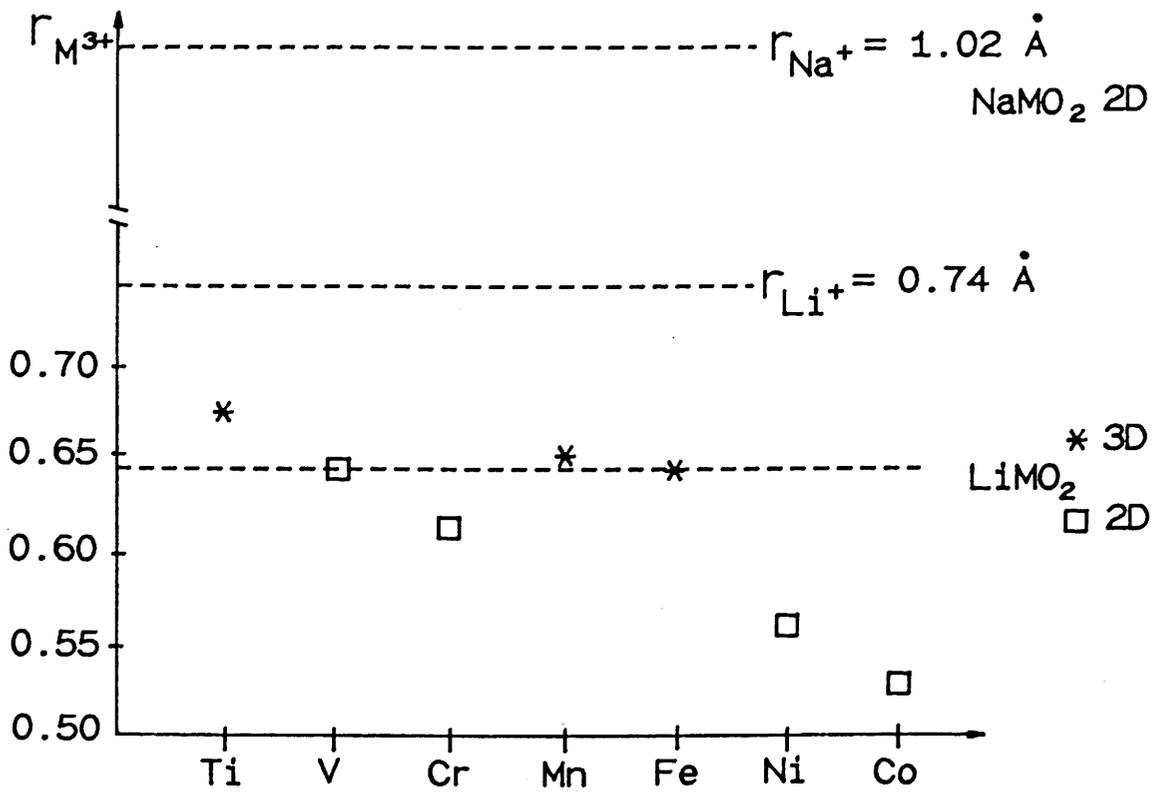


Fig. B.C.2 : Dimensionnalité de la structure des oxydes AMO_2 en fonction de la différence de rayon ionique entre l'ion alcalin A^+ et l'élément de transition M^{3+} (configuration spin fort pour les ions Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} et spin faible pour les ions Ni^{III} et Co^{III}).

Par ailleurs, ces travaux s'inscrivent dans un grand axe de recherche lié à une demande croissante de nouveaux matériaux susceptibles d'être utilisés comme matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium. La littérature fait état de nombreux essais d'autres substitutions, utilisant tout particulièrement le manganèse du fait de son faible coût qui le rend très attractif au niveau appliqué. Récemment Rossen et al. (28) ont montré que la substitution du manganèse au nickel favorise le caractère tridimensionnel de la structure, se traduisant par la présence aussi bien de lithium sur le site du nickel/manganèse que de nickel/manganèse sur le site du lithium. Par suite, une décroissance des performances électrochimiques en cyclage est observée.

La synthèse des phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ a été réalisée par Stoyanova et al. (29). Ces auteurs ont montré que la substitution du manganèse (de taille plus élevée) au cobalt conduit également à une déstabilisation du caractère bidimensionnel de la structure couplée à une diminution des performances en cyclage.

Les travaux que nous avons réalisés ne nous ont pas permis de "découvrir" des matériaux susceptibles d'offrir des propriétés électrochimiques aussi intéressantes que la phase non substituée " LiNiO_2 " ou les phases cobaltées $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ toutefois ils constituent une source d'informations très utile dans l'optique de mieux comprendre les propriétés structurales et électrochimiques du nickelate.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE B

- 1 I. SAADOUNE
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1992).
- 2 C. DELMAS and I. SAADOUNE,
Solid State Ionics, 53/56 (1992) 370.
- 3 C. DELMAS, I. SAADOUNE and A. ROUGIER
J. Power Sources, 43/44 (1993) 595.
- 4 E. ZHECHEVA and R. STOYANOVA,
Solid State Ionics, 66 (1993) 143.
- 5 Y. BORTHOMIEU
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1990).
- 6 C. DELMAS, J.J. BRACONNIER, Y. BORTHOMIEU and P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 22 (1987) 741.
- 7 L. GAUTIER
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1995).
- 8 L.K. AVRAMOV
Thermochiacta, 10 (1974) 402.
- 9 C. DELMAS, C. FAURE and Y. BORTHOMIEU,
Mat. Sc. Eng., B13 (1992) 000.
- 10 C. FAURE
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1990).
- 11 A. ROUGIER, P. GRAVEREAU and C. DELMAS
J. Electrochem. Soc., (sous presse).

- 12 H.J. ORMAN and P.C. WISEMAN
Acta Cryst., C40 (1984) 12.
- 13 R.D. SHANNON and C.T. PREWITT
Acta Cryst., B25 (1969) 925.
- 14 I. SAADOUNE and C. DELMAS,
J. Mat. Chem., (soumise).
- 15 M. MAREZIO and J.P. REMEIKA
J. Chem. Phys., Vol 44, n°8, (1966) 3143.
- 16 J.P. PERES, A. DEMOURGUES, F. WEILL et C. DELMAS
Groupe Français d'Etude des Composés d'Intercalation (GFECI 95)
Communication orale
- 17 J.C. ANDERSON and M. SCHIEBER,
J. Phys. Chem. Solids, Pergamon Press, 25 (1964) 961.
- 18 J.N. REIMERS, F. ROSSEN, C.D. JONES and J.R. DAHN,
Solid State Ionics, 61 (1993) 335.
- 19 J.J. BRACONNIER
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1983).
- 20 L.D. DYER, B.S. BORIE, J.R. and G.P. SMITH
J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 1499.
- 21 C. DELMAS and C. FOUASSIER,
Z. Anorg. Allg. Chem., 420 (1976) 184.
- 22 Y. TAKEDA, N. IMANISHI, K. NAKAHARA, O. YAMAMOTO and M. TAKANO
Communication privée.

- 23 S. BYEON, G. DEMAZEAU, J. CHOY and L. FOURNES
Materials Letters, 12 (1991) 163.
- 24 L. DEMOURGUES-GUERLOU, L. FOURNES and C. DELMAS,
J. Solid State Chem., 114 (1995) 6.
- 25 G. DEMAZEAU, N. CHEVREAU, L. FOURNES, J.L. SOUBEYROUX, Y. TAKEDA,
M. THOMAS and M. POUCHARD
Rev. Chim. Minérale, 20 1983 155.
- 26 L. DEMOURGUES-GUERLOU, L. FOURNES and C. DELMAS
J. Electrochem. Soc, (soumise)
- 27 M. MENETRIER, I. SAADOUNE and C. DELMAS
5th European Conference on Solid State Chemistry, 4-7 Sept. 95 Montpellier.
- 28 E. ROSSEN, C.D.W. JONES and J.R. DAHN,
Solid State Ionics, 57 (1992) 311.
- 29 R. STOYANOVA, E. ZHECHEVA and L. ZARKOVA,
Solid State Ionics, 73 (1994) 233.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude des matériaux lamellaires Li_xMO_2 , susceptibles d'être utilisés comme matériaux d'électrodes positives pour batterie au lithium. Le nickelate de lithium, LiNiO_2 , est considéré par plusieurs fabricants de batteries comme un matériau d'avenir dans la technologie lithium-ion. Ces performances électrochimiques ne sont plus à démontrer puisque certaines chaînes de fabrication sont pratiquement opérationnelles. Toutefois, sur le plan fondamental, de très nombreuses zones d'ombres subsistent quant à son fonctionnement dans la batterie, et sur l'effet d'éventuels substituants sur son comportement. Les travaux, que nous avons réalisés dans le cadre de cette thèse, avaient deux principaux objectifs. D'une part, nous avons essayé de mieux comprendre la structure intime des matériaux totalement intercalés ($x = 1$), d'identifier et de caractériser par des méthodes physiques les problèmes d'écart à la stoechiométrie idéale, qui conditionnent le comportement électrochimique. D'autre part, nous avons tenté de mettre en évidence l'effet de divers substituants sur les propriétés de ce matériau. Cette thèse n'est donc pas une thèse d'électrochimie, mais une thèse de chimie du solide sur des matériaux à application électrochimique dans des batteries lithium-ion.

La formule réelle du nickelate est $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Son comportement électrochimique est très sensible à de faibles variations de la valeur de l'écart à la stoechiométrie (z). Dans un premier temps, nous avons donc porté notre effort sur l'optimisation des conditions de synthèse, conduisant au meilleur comportement électrochimique (i.e. faible valeur de z). Afin d'essayer de quantifier l'écart à la stoechiométrie (z), nous avons caractérisé systématiquement l'ensemble des matériaux préparés, par la méthode de Rietveld. La compilation d'un grand nombre de résultats (certains obtenus sur des matériaux présentant volontairement un écart à la stoechiométrie) a suggéré qu'une information importante pouvait être retirée de l'analyse de la valeur du facteur d'agitation thermique isotrope du lithium ($B(\text{Li})$). Ce paramètre n'est généralement pas pris en grande considération dans les études par affinement des spectres de poudre. Toutefois, nous avons montré que des valeurs négatives traduisaient l'existence d'un excédent de densité électronique (dû au nickel) sur le site du lithium dans le matériau réel par rapport à la structure lamellaire idéale. Cette méthode a été par la suite systématiquement utilisée dans le cas des phases substituées.

A partir d'une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X, nous avons pour la première fois mis en évidence la distorsion de l'octaèdre NiO_6 par effet Jahn-Teller dans le nickelate de lithium. Toutefois, contrairement à la phase homologue au sodium, pour laquelle cette distorsion microscopique conduit par effet coopératif à une distorsion macroscopique, aucune modification structurale n'est décelée par diffraction des rayons X. De plus, l'observation d'une seule distance Ni-Ni, malgré l'existence de deux distances Ni-O, laisse penser que cet effet Jahn-Teller a un caractère dynamique.

Les propriétés magnétiques des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ sont également révélatrices de la valeur de l'écart à la stoechiométrie du matériau. En effet, la présence de z ions nickel dans l'espace interfeuille, couplés antiferromagnétiquement aux ions nickel des feuillets, permet de coupler ferromagnétiquement deux petites zones appartenant à deux feuillets adjacents NiO_2 , et de créer ainsi autour de chaque ion de l'espace interfeuille un micro-domaine ferrimagnétique. Le nombre de ces micro-domaines influençant fortement les valeurs d'aimantation ou de susceptibilité, l'étude magnétique permet de déterminer de façon relativement fiable le taux d'ions nickel dans l'espace interfeuille. La sensibilité des mesures d'aimantation a même permis de montrer que dans les phases très déficitaires, un échange Li/Ni se superposait à l'écart à la stoechiométrie en augmentant ainsi le nombre d'ions nickel dans l'espace interfeuille.

Les caractérisations structurales corroborées par les études magnétiques des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ont constitué des données essentielles à une interprétation du comportement électrochimique. Si de nombreux auteurs sont unanimes quant à l'étroite relation existant entre une augmentation du nombre d'ions nickel (i.e. augmentation de la valeur de z) et une diminution des performances en cyclage, très peu de travaux s'étaient intéressés à l'origine réelle de ce phénomène. L'étude structurale des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ a mis en évidence une contraction de l'espace interfeuille résultant de la présence d'ions nickel divalents. Cette contraction, ainsi que le caractère fortement répulsif de

l'interaction $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$, sont défavorables à une bonne diffusion du lithium lors du processus d'intercalation-désintercalation.

L'étude structurale des phases substituées $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ $\text{M} = (\text{Co}, \text{Al}, \text{Fe})$ a montré que l'étendue des domaines d'existence de ces phases était fonction de la taille de l'ion substituant, mais dépendait aussi de la structure de la phase limite LiMO_2 . Lors de la substitution du cobalt au nickel, le plus faible rayon ionique du cobalt accroît la tendance à l'ordre bidimensionnel. En effet, la contraction des feuillets déstabilise le nickel divalent et fait disparaître l'écart à la stoechiométrie. Une étude par RMN du lithium a permis de caractériser l'environnement cationique de l'ion alcalin grâce au caractère diamagnétique des ions Co^{III} et au caractère paramagnétique des ions Ni^{III} . Elle a mis en évidence une tendance à la non homogénéité de la répartition Ni/Co, particulièrement sensible aux conditions de préparation. De façon opposée à l'effet du cobalt, la substitution du fer, plus volumineux que le nickel, favorise le caractère tridimensionnel de la structure, c'est à dire la tendance à accroître le taux d'éléments de transition dans l'espace interfeuillelet. L'étude Mössbauer de ces matériaux indique l'existence d'un seul type de fer dans la structure. L'écart à la stoechiométrie résulte donc de la présence d'ions nickel divalents dans l'espace interfeuillelet. La différence de structure entre les deux phases limites LiNiO_2 et $\gamma\text{-LiAlO}_2$ se traduit par un domaine de solution solide $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ relativement étroit. Contrairement à ce qu'aurait pu laisser supposer le faible rayon ionique de l'aluminium, la substitution de l'aluminium au nickel induit un accroissement de la valeur de z qui, de plus, ne varie pas de façon linéaire avec le taux d'aluminium. Ce comportement, inexpliqué à ce jour, suggère que les phénomènes sont encore plus compliqués que nous ne le pensions.

L'utilisation de l'ensemble des phases substituées comme matériau d'électrode positive a de nouveau confirmé l'étroite relation existant entre la dimensionnalité de la structure (liée à l'écart à la stoechiométrie) et les performances électrochimiques du matériau. Lors de la substitution du cobalt au nickel, la stabilisation du caractère bidimensionnel de la structure conduit à une amélioration des performances électrochimiques. Au contraire, la tendance de la structure à évoluer vers un caractère

tridimensionnel, dans le cas des phases substituées au fer et à l'aluminium, s'accompagne d'une chute dramatique des performances en cyclage. L'intérêt de l'étude du comportement électrochimique de ces phases réside uniquement dans une volonté de mieux comprendre l'origine des différents phénomènes pouvant se produire lors de la réaction d'intercalation-désintercalation. En parallèle aux tests électrochimiques, une caractérisation par spectroscopie Mössbauer des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_2$ a montré d'une part, une oxydation préférentielle du nickel par rapport au fer lors de la désintercalation et d'autre part, l'existence d'ions fer tétravalents en configuration spin fort. La force du champ des ligands au site du fer, imposée par le feuillet dans lequel l'ion nickel prédomine, est telle que le fer est partiellement oxydé à l'état tétravalent alors que tout le nickel ne l'a pas encore été. Ce comportement est similaire, bien que moins prononcé, à celui qui avait été observé pour les hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel substitués au fer. Il est à opposer à celui observé dans les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ pour lesquelles le cobalt n'est oxydé que lorsque la totalité du nickel l'a déjà été. Cette différence de comportement résulte de la plus faible taille du cobalt par rapport à celle du nickel.

Nous espérons, par les différents aspects de ce travail de thèse, avoir contribué à une meilleure connaissance fondamentale d'une famille de matériaux dont l'avenir dans les batteries lithium-ion semble assuré. En effet, par une étude fine d'un grand nombre de propriétés nous avons fait la lumière sur un certain nombre de phénomènes. Cependant, comme l'ombre se cache toujours derrière la lumière, nous avons conscience que de nombreux travaux restent encore à réaliser.

LEGENDES DES FIGURES DE LA PARTIE A

Fig. A.I.1 : Représentation schématique des différents modes de préparation utilisés pour la synthèse des phases LiNiO_2 et $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$.

Fig. A.I.2 : Formation de la structure lamellaire de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale (2D) à partir de la structure de type NaCl (3D). Les positions atomiques indiquées correspondent à la notation des sites occupés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (7).

Fig. A.I.3 : Spectres de diffraction X de la phase LiNiO_2 (ex- Li_2O) annoté des indices des raies les plus importantes. Sur ce spectre de diffraction X de matériau très bien cristallisé, le rapport $I_{(003)}/I_{(104)}$ est nettement supérieur à 1 et les doublets $[(006)/(012)]$ et $[(018)/(110)]$ sont bien résolus.

Fig. A.I.4 : Spectres de diffraction X des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,05$; $z = 0,10$; $z = 0,20$). Une augmentation de la valeur de z est associée à une diminution du rapport $I_{(003)}/I_{(104)}$ et à une perte de résolution des doublets $[(006)/(012)]$ et $[(018)/(110)]$.

Fig. A.I.5 : Spectres de diffraction X des phases LiNiO_2 (ex- Li_2O) préparées à différentes températures. Sur les spectres des phases préparées à 800°C et 850°C , on note la présence de raies d'impureté de la phase Li_2O (\rightarrow).

Fig. A.I.6 : Spectre de diffraction X de la phase LiNiO_2 (ex- NaNiO_2).

Fig. A.I.7 : Représentation schématique de la structure d'une phase $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ selon deux hypothèses de distribution cationique :

- a) Feuillet NiO_2 pur et occupation du site du lithium par $(1-z)$ Li et z Ni
- b) Echange lithium/nickel sur le site du lithium et du nickel.

Fig. A.II.1: (a) Spectre EXAFS brut, pondéré de k^3 , de la phase LiNiO_2 , au seuil K du nickel.

On note la présence d'un glitch aux alentours de 12 \AA^{-1} .

(b) Transformées de Fourier obtenue après "Fourier filtered" ($1,4 < R < 6 \text{ \AA}$) du spectre EXAFS (Fig. A.II.1.a).

Fig. A.I.2 : Spectres EXAFS (--- affiné et — expérimental), pondérés de k^3 , de la phase LiNiO_2 , au seuil K du nickel.

(a) $N_1 = 6, R_2 = 1,97 \text{ \AA}$; $N_2 = 6, R_2 = 2,87 \text{ \AA}$

(b) $N_1' = 4, R_1' = 1,91 \text{ \AA}$; $N_1'' = 2, R_1'' = 2,09 \text{ \AA}$; $N_2 = 6, R_2 = 2,87 \text{ \AA}$

Fig. A.I.3 : Transformées de Fourier (--- affiné et — expérimental), de la phase LiNiO_2 , obtenues après "Fourier filtered" ($1,4 < R < 3,3 \text{ \AA}$) des spectres EXAFS (Fig. A.II.2).

(a) $N_1 = 6, R_2 = 1,97 \text{ \AA}$; $N_2 = 6, R_2 = 2,87 \text{ \AA}$

(b) $N_1' = 4, R_1' = 1,91 \text{ \AA}$; $N_1'' = 2, R_1'' = 2,09 \text{ \AA}$; $N_2 = 6, R_2 = 2,87 \text{ \AA}$

Fig. A.II.4 : (a) Spectres EXAFS (--- simulé et — expérimental), pondérés de k^3 , de la phase LiNiO_2 , au seuil K du nickel.

$N_1' = 4, R_1' = 1,91 \text{ \AA}$; $N_1'' = 2, R_1'' = 2,09 \text{ \AA}$;

$N_2' = 2, R_2' = 2,79 \text{ \AA}$; $N_2'' = 4, R_2'' = 2,93 \text{ \AA}$

(b) Transformées de Fourier (---simulée et —expérimentale), obtenues après Fourier "filtered" ($1,4 < R < 3,3 \text{ \AA}$) des spectres EXAFS (Fig. A.II.4.a).

Fig. A.II.5 : Diagrammes d'absorption X, dans la région du seuil d'absorption, de l'oxyde NiO et du nickelate LiNiO_2 , au seuil K du nickel.

Fig. A.III.1 : Représentation schématique de la structure en couche "LiNiO₂". L'interaction J correspond à l'interaction intracouche, les interactions J' et J'' correspondent aux interactions intercouche. Selon Reimers et al. (17), les interactions sont antiferromagnétiques dans les plans ($J < 0$) et ferromagnétiques entre les plans ($J', J'' > 0$).

Fig. A.III.2 : Variation de l'aimantation en fonction du champ pour les phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ ($z = 0,02 ; 0,06 ; 0,12 ; 0,24 ; 0,36$) à une température de 4,2 K.

Fig. A.III.3 : Variation de l'aimantation à "saturation" en fonction de z pour les phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂. La valeur de l'aimantation à "saturation" a été déterminée pour une température de 4,2 K et un champ de 11 T. Aux points expérimentaux a été ajoutée la droite $M_s = f(z)$, de pente $- 1 \mu\text{B}$, obtenue en considérant que les spins des z ions nickel divalents de l'interfeuillelet sont antiparallèles aux spins des z ions nickel divalents du feuillelet. Soit pour le matériau Li_{0,76}Ni_{0,24}^{II}Ni_{0,76}^{III}Ni_{0,24}^{II}O₂, $M_s = 0,76 \mu\text{B}$.

Fig. A.III.4 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour l'ensemble des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ ($z = 0,02 ; 0,06 ; 0,12 ; 0,24 ; 0,36$).

Fig. A.III.5 : Variation thermique du rapport (M/H) pour l'ensemble des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ ($z = 0,02 ; 0,06 ; 0,12 ; 0,24 ; 0,36$). La faible valeur du champ de 10 Oe permet d'assimiler la variation (M/H) à la susceptibilité magnétique.

Fig. A.III.6 : Variation de l'aimantation en fonction du champ pour les phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ ($z = 0,06$ et $z = 0,36$) à différentes températures.

Fig. A.III.7 : Cycles d'hystérésis de la variation de l'aimantation en fonction du champ pour les phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ ($z = 0,06$ et $z = 0,36$).

Fig. A.III.8 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour les phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ ($z = 0,06$ et $z = 0,36$).

Fig. A.III.9 : Diagrammes d'Arrott, $M^2 = f(H/M)$, pour les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,06$ et $z = 0,36$).

Fig. A.III.10 : Schéma des différentes interactions magnétiques présentes dans les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Les ions nickel d'un même feuillet sont couplés antiferromagnétiquement entre eux. La présence d'ions nickel dans l'espace interfeuillet, couplés antiferromagnétiquement aux ions nickel de deux feuillets adjacents, conduit à l'existence de domaines ferrimagnétiques.

Fig. A.III.11 : Variation de l'aimantation en fonction du champ pour la phase "LiNiO₂" quasi-2D ($\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, $z = 0,02$) à différentes températures.

Fig. A.III.12 : Cycles d'hystérésis de la variation de l'aimantation en fonction du champ pour la phase "LiNiO₂" quasi-2D ($\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, $z = 0,02$).

Fig. A.III.13 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour la phase "LiNiO₂" quasi-2D ($\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, $z = 0,02$).

Fig. A.IV.1 : Courbes de cyclage électrochimique (deux premiers cycles) des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,02$; $0,06$; $0,12$; $0,24$) ($j = 240 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Une augmentation de la valeur de z est corrélée à une très nette augmentation de la polarisation et une forte diminution du nombre d'ions lithium échangés.

Fig. A.IV.2 : Variation du potentiel en fonction de la composition des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,02$; $0,06$; $0,24$) (charge et décharge en OCV, $j = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Fig. A.IV.3 : Variation du potentiel en fonction du temps, au cours des périodes de Décharge (D) et Relaxation (R), d'une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1,24}\text{O}_2$.

Fig. A.IV.4 : Représentation schématique du chemin de diffusion de l'ion lithium. Lors du processus d'intercalation-désintercalation, l'ion lithium traverse successivement deux faces triangulaires partagées par un octaèdre et un tétraèdre.

LEGENDES DES TABLEAUX DE LA PARTIE A

Tableau A.I.1 : Valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes obtenues lors de l'affinement Rietveld en supposant l'hypothèse α -NaFeO₂ idéale pour les phases "LiNiO₂" et Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ (z = 0,05 ; z = 0,10 ; z = 0,20).

Tableau A.I.2 : Paramètres structuraux des trois échantillons "LiNiO₂" et des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ déduits de l'affinement Rietveld des spectres de diffraction X selon l'hypothèse structurale (Li_{1-z}Ni_z^{II})_{3b} (Ni_z^{II}Ni_{1-z}^{III})_{3a}O₂.

Tableau A.I.3 : Valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes obtenues lors de l'affinement Rietveld en supposant l'hypothèse α -NaFeO₂ pour les phases "LiNiO₂" préparées à différentes températures.

Tableau A.I.4 : Paramètres structuraux des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ déduits par affinement Rietveld des spectres de diffraction X selon l'hypothèse structurale (Li_{1-z}Ni_z^{II})_{3b} (Ni_z^{II}Ni_{1-z}^{III})_{3a}O₂.

Tableau A.I.5 : Paramètres structuraux de la phase "LiNiO₂" (ex-NaNiO₂) déduits par affinement Rietveld du spectre de diffraction X selon l'hypothèse structurale (Li_{1-z}Ni_z^{II})_{3b} (Ni_z^{II}Ni_{1-z}^{III})_{3a}O₂.

Tableau A.I.6 : Variation de la distance nickel oxygène d_(Ni-O) et des épaisseurs du feuillet S_(NiO₂) et de l'espace interfeuillet I_(LiO₂) en fonction de z pour les phases LiNiO₂ (ex-Li₂O) et Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ (z = 0,05 ; z = 0,10 ; z = 0,20) [S_(NiO₂) = (2/3 - 2z_{ox}) c_{hex.} ; I_(LiO₂) = (c_{hex.}/3) - S_(NiO₂)].

Tableau A.II.1 : Paramètres structuraux (distances interatomiques et facteur de Debye-Waller), relatifs à la 1^{ère} sphère de coordination du nickel dans "LiNiO₂", déduits d'une étude EXAFS au seuil K du nickel.

Tableau A.II.2 : Paramètres structuraux (distances interatomiques et facteur de Debye-Waller) relatifs à la 2^{ème} sphère de coordination du nickel dans "LiNiO₂" déduits d'une étude EXAFS au seuil K du nickel.

Tableau A.III.1 : Températures d'ordre T_c des phases Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ déduites des courbes M/H = f(T).

Tableau A.IV.1 : Variation de l'épaisseur de l'espace interfeuille I_(LiO₂) en fonction de z pour les phases LiNiO₂ (ex-Li₂O) (z = 0,02) et Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ (z = 0,06 ; z = 0,12 ; z = 0,24), [I_(LiO₂) = (c_{hex}/3) - S_(NiO₂)].

LEGENDES DES TABLEAUX DE LA PARTIE B

Tableau B.I.1 : Comparaison des facteurs d'agitation thermique isotropes déduits de l'affinement Rietveld des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,40$) et $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0,05$; $z = 0,10$; $z = 0,20$) en supposant l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale.

Tableau B.I.2 : Comparaison des facteurs de désaccord R_{wp} et R_I obtenus en supposant l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale d'une part et l'hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Co}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$) d'autre part pour les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,20$).

Tableau B.I.3 : Paramètres cristallographiques déduits de l'affinement structural par la méthode de Rietveld des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ en supposant l'hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Co}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$).

Tableau B.II.1 : Valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes au site du lithium, $B(\text{Li})$, déduits de l'affinement Rietveld en supposant l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale, pour les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($M = \text{Al}, \text{Co}$) ($y \leq 0,20$).

Tableau B.II.2 : Paramètres cristallographiques déduits de l'affinement structural par la méthode de Rietveld des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ en supposant l'hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$).

Tableau B.II.3 : Détermination des formules $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Al}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$).

Tableau B.II.4 : Variation des paramètres de maille de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,90}\text{Al}_{0,16}\text{O}_2$ en fonction du taux de lithium.

Tableau B.II.5 : Variation des paramètres de maille du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,98}\text{Al}_{0,17}\text{O}_2$ en fonction du taux de lithium.

Tableau B.III.1 : Valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes au site du lithium, $B(\text{Li})$, déduits de l'affinement Rietveld en supposant l'hypothèse $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale, pour les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Co}$) ($y \leq 0,30$).

Tableau B.III.2 : Paramètres structuraux des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ déduits de l'affinement structural par la méthode de Rietveld en supposant l'hypothèse $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Fe}_t\text{O}_2$ ($t = y(1 + z)$).

Tableau B.III.3 : Variation de la distance (nickel/fer) oxygène $d_{(\text{M-O})}$ ($\text{M} = \text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y$) et des épaisseurs du feuillet $S_{(\text{MO}_2)}$ et de l'espace interfeuillet $I_{(\text{LiO}_2)}$ en fonction de z pour les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,30$) [$(S_{(\text{MO}_2)} = (2/3 - 2 z_{\text{ox.}}) c_{\text{hex.}}$, $(I_{(\text{LiO}_2)} = (c_{\text{hex.}}/3) - S_{(\text{MO}_2)})$].

Tableau B.III.4 : Paramètres structuraux (distances interatomiques et facteurs de Debye-Waller) relatifs aux deux premières sphères de coordination du nickel dans les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y < 0,30$).

Tableau B.III.5 : Paramètres structuraux (distances interatomiques et facteurs de Debye-Waller) relatifs aux deux premières sphères de coordination du fer dans les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$.

Tableau B.III.6 : Valeurs des distances moyennes $d_{(\text{M-O})}$ ($\text{M} = \text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y$) déduites des études EXAFS d'une part et Rietveld d'autre part .

Tableau B.III.7 : Pourcentages relatifs d'ions nickel divalents et trivalents dans les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0,30$).

Tableau B.III.8 : Evolution des paramètres Mössbauer en cours de charge d'une batterie
Li//Li_xNi_{0,90}Fe_{0,10}O₂.

Tableau B.III.9 : Evolution des paramètres Mössbauer en cours de charge-décharge de la
batterie Li//Li_xNi_{0,90}Fe_{0,10}O₂.

Tableau B.C.1 : Valeurs de l'écart à la stoechiométrie (z) pour l'ensemble des phases
substituées Li_{1-z}Ni_{1+z-t}M_tO₂, t = y(1 + z), (M = Co, Al, Fe).

ANNEXES

ANNEXE I

METHODE DE RIETVELD : QUELQUES PRINCIPES ET DEFINITIONS.

L'affinement structural par la méthode de Rietveld est un affinement de type "moindres carrés" qui correspond à une optimisation d'un ensemble de paramètres structuraux de façon à obtenir le meilleur accord possible entre le diffractogramme de rayons X observé et le diffractogramme de rayons X calculé. Cette méthode d'affinement utilise la globalité du profil de spectre de diffraction X. Dans cette annexe nous allons décrire de manière succincte la démarche de calcul suivie ainsi que les différents paramètres affinés.

Un diffractogramme de poudre peut être représenté par la fonction de coût suivante :

$$y = y(2\theta)$$

La fonction $y(2\theta)$ est définie à partir de l'expression suivante :

$$y = y_f(2\theta) + [S \sum_k L.P.A.m_k \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \phi(2\theta - 2\theta_k) / H_k]$$

$y_f(2\theta)$: fond continu.

S : Facteur d'échelle

\sum_k : Somme sur toutes les réflexions (hkl) au voisinage de la valeur de 2θ

considérée.

L.P. : Facteur de Lorentz-polarisation

A : Facteur de transmission

m_k : Facteur de multiplicité

$|F_{hkl}|$: Module du facteur de structure

ϕ : Fonction de forme normalisée considérée.

Lors de l'affinement la fonction à minimisée est : $S = \sum_i w_i (y_{iobs.} - y_{icalc.})^2$

- w_i est le poids statistique de chaque reflexion,
 $w_i = 1/\sigma_i^2$ avec $\sigma_i^2 = y_i$
- $y_{iobs.}$ est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$
- $y_{icalc.}$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$

Fond continu

Pour notre étude où le nombre de raies de diffraction est relativement faible le fond continu a été défini par interpolation linéaire à partir d'un fichier points fond et non par la méthode polynomiale qui aurait introduit dans l'affinement six variables supplémentaires.

La minimisation de la fonction S conduit à l'affinement des paramètres suivants :

- paramètres de position des raies (a) : paramètres de maille et $\Delta 2\theta$.

Suivant la technique utilisée il existe une incertitude sur l'origine des valeurs en 2θ qui introduit un décalage $\Delta 2\theta$ sur la position de la raie.

- l'intensité des raies (b).

L'intensité diffractée est proportionnelle à la surface du pic et dépend essentiellement des positions atomiques, taux d'occupation et facteur d'agitation thermique.

- la forme de raies (c).

La fonction analytique utilisée pour rendre compte de la forme des raies est la fonction Pseudo-Voight (PV) qui correspond à une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne.

$$PV = \eta L + (1-\eta) G$$

$$\eta = a + b(2\theta)$$

La fonction de forme est définie par : $\Phi_k = \Phi((2\theta - 2\theta_k)/H_k)$

H_k , la largeur à mi-hauteur, est également fonction de 2θ et des indices de Miller.

Une expression empirique couramment utilisée par la loi de Caglioti :

$$H_k^2 = U * \text{tg}^2(\theta) + V * \text{tg}(\theta) + W$$

U, V, W sont des constantes caractéristiques du dispositif et de l'échantillon

La qualité de l'affinement (bonne superposition entre le spectre calculé et le spectre observé) est communément quantifiée par les "facteurs de désaccord" suivant :

- Le résidu du spectre

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs.} - y_{ical.}|}{\sum_i y_{iobs.}}$$

- Le résidu pondéré du spectre

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_{iobs.} - y_{ical.}]^2}{\sum_i w_i y_{iobs.}^2}}$$

- Le résidu de Bragg

$$R_I = \frac{\sum_i |I_{iobs.} - I_{ical.}|}{\sum_i I_{iobs.}}$$

où I_i Intensité intégrée de la réflexion i

R_p et R_{wp} sont sensibles à la forme des raies c'est à dire aux paramètres $\eta(a, b)$, U, V, W). R_I , sensible à l'intensité de la raie c'est à dire aux paramètres structuraux est considéré comme le meilleur "indicateur cristallographique".

ANNEXE II

SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X : QUELQUES PRINCIPES ET DEFINITIONS.

Les études par spectroscopie d'absorption des rayons X ont été réalisées en collaboration avec le Professeur A.V. Chadwick de l'Université de Canterbury. L'enregistrement des spectres d'absorption (XANES, EXAFS) s'est effectué sur la station 7.1 du SERC Daresbury Synchrotron Radiation Source (Angleterre). Le traitement des données a été effectué à l'aide du programme EXCURV développé au laboratoire de Daresbury.

Caractéristiques de l'expérience

Les spectres ont été enregistrés en transmission au seuil K du nickel. L'anneau de stockage travaillait avec une intensité comprise entre 150 et 250 mA. Un schéma du principe de montage est donné sur la Fig. II.1. Les principales composantes du système sont (i) le monochromateur, (ii) les deux chambres d'ionisation. Le monochromateur est constitué d'un ou de deux cristaux de silicium taillés suivant le plan cristallographique (111). Les deux chambres d'ionisation permettent de mesurer l'intensité du faisceau incident (I_0) et de l'onde transmise (I_t). Elles sont remplies d'un mélange de gaz approprié à chaque seuil.

Préparation de l'échantillon

Les échantillons ont été préparés à partir d'un mélange finement broyé de polyéthylène (125 mg) et de matériau actif (LiNiO_2 , 25 mg). La proportion en masse des deux constituants a été optimisée de façon à obtenir un seuil d'absorption d'intensité moyenne. Le mélange introduit dans une pastilleuse de 13 mm de diamètre est pressé

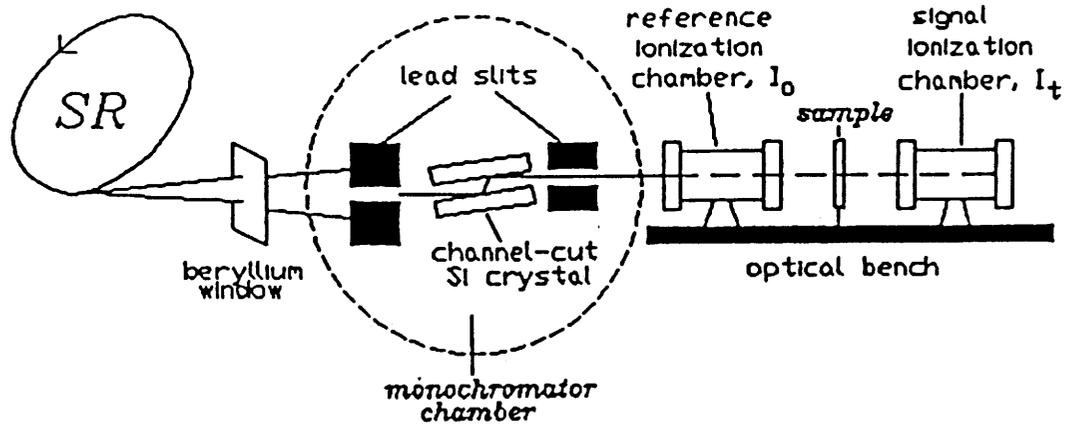


Fig. II.1 : Schéma du dispositif expérimental pour des expériences d'EXAFS en transmission.

sous une pression de 5 tonnes. Les pastilles positionnées sur un support en aluminium sont finalement placées entre les deux chambres d'ionisation.

Principes et rappels sur la technique

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est basée sur l'étude de la structure des fines des oscillations apparaissant sur plusieurs centaines d'électrons volts au delà du seuil d'absorption d'un élément donné. Le signal EXAFS extrait du spectre d'absorption permet à partir d'un formalisme mathématique utilisant la transformée de Fourier d'obtenir une fonction de distribution radiale autour de l'atome excité et d'en déduire par conséquent des informations structurales sur son environnement local (nombre de proches voisins et leur distance de l'atome excité).

Les informations sur l'environnement atomique de l'ion sondé sont extraite à partir de l'évolution de son coefficient d'absorption linéaire μ :

$$\mu(E) = [1/x] \log [(I_0(E)/I_t(E))]$$

où x est l'épaisseur de l'échantillon analysé, $I_0(E)$ l'intensité du faisceau incident de photons X d'énergie E et $I_t(E)$ l'intensité du faisceau transmis.

En effet au delà du seuil d'absorption le coefficient $\mu(E)$ présente des oscillations contenant des informations structurales. Celles ci sont obtenues du spectre de $\mu(E)$ de la manière suivante :

$$\chi(E) = (\mu(E) - \mu_0(E))/(\mu(E))$$

où $\chi(E)$ est le signal EXAFS et $\mu_0(E)$ le coefficient atomique relauniquement aux couches électroniques correspondant au seuil considéré.

Les oscillations EXAFS ont pour origine physique le phénomène suivant : lorsque l'énergie des photons X est supérieure à l'énergie du seuil d'absorption , il existe une probabilité qu'un photon X soit absorbé par n électrons des couches atomiques considérées (il y a alors émission d'un photoélectron par l'atome absorbeur). Cette probabilité d'absorption dépend non seulement de l'état initial de l'électron mais aussi de son état final. L'onde électromagnétique associée au photoélectron est réfléchiée par les atomes proches voisins de l'atome absorbeur. L'état final de l'électron sera alors décrit par la somme de l'onde quittant l'atome absorbeur et toutes celles y retournant. C'est l'interférence constructive et destructive entre ces ondes incidentes et rétrodiffusées qui conduit à une variation sinusoidale de μ en fonction de E. Le modèle théorique classique conduit à la formule suivante :

$$\chi(k) = -\sum(N_i/kR_i^2) F_i(k) \exp(-R_i\Gamma/k) \exp(-2\sigma_i^2k^2) \sin(2kR_i + \Phi_i(k))$$

où k est le module du vecteur d'onde du photoélectron d'énergie $(E - W) = \hbar^2k^2/2m$
est donc la somme des fonctions sinusoidales en k dont :

l'amplitude dépend de $F_i(k)$: amplitude de rétrodiffusion ; de N_i le nombre d'atomes rétrodiffuseurs dans la i ème couche de voisins ; de R_i : leurs distances à l'atome absorbeur ; de σ_i qui exprime les fluctuations de R_i autour de la valeur moyenne \bar{r} du libre parcours moyen du photoélectron qui est approché par une loi en Γ/k (Γ paramètre ajustable).

La fréquence est proportionnelle à R_i et le déphasage est représenté par $\Phi_i(k)$, le déphasage total entre l'onde incidente et l'onde rétrodiffusée.

ANNEXE III

REALISATION DES TESTS ELECTROCHIMIQUES.

Le générateur utilisé pour nos tests électrochimiques est une chaîne électrochimique formée de deux couples oxydoréducteurs de potentiels thermodynamiques différents reliés par un électrolyte liquide (Fig. III.1). L'électrode négative est constituée de lithium métallique, l'électrolyte liquide est un sel de perchlorate de lithium (LiClO_4) dilué dans du carbonate de propylène (1M), le matériau d'intercalation constitue le matériau d'électrode positive.

Pour améliorer la conductivité électronique macroscopique de l'électrode, une certaine quantité (15 % en masse) de carbone fortement divisé Ketjemblack est ajoutée au matériau cathodique. Par ailleurs afin d'améliorer la tenue mécanique de l'électrode 1% de téflon est ajouté lors du broyage de la matière active.

Le générateur ainsi réalisé est cyclé galvanostatiquement à l'aide d'un système informatisé conçu au laboratoire.⁽¹⁾

Pendant la charge, la désintercalation du lithium est couplée à une oxydation du matériau d'électrode positive. Cette désintercalation nécessite des matériaux présentant une bonne conductivité mixte ionique et électronique. Alors que les ions lithium traversent l'électrolyte, bon conducteur ionique et isolant électronique, les électrons traversent le circuit extérieur de sorte qu'à l'électrode négative un dépôt de lithium métallique, formé par réduction des ions lithium, est observé. Le phénomène inverse a lieu pendant la décharge.

⁽¹⁾ A. MENDIBOURE and C. DELMAS, *Comput. Chem.*, 11 (3) (1987) 153.

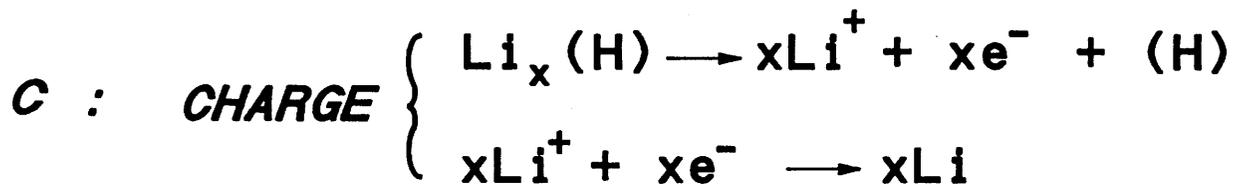
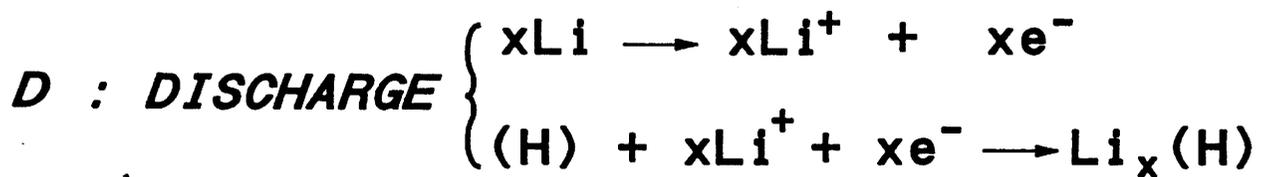
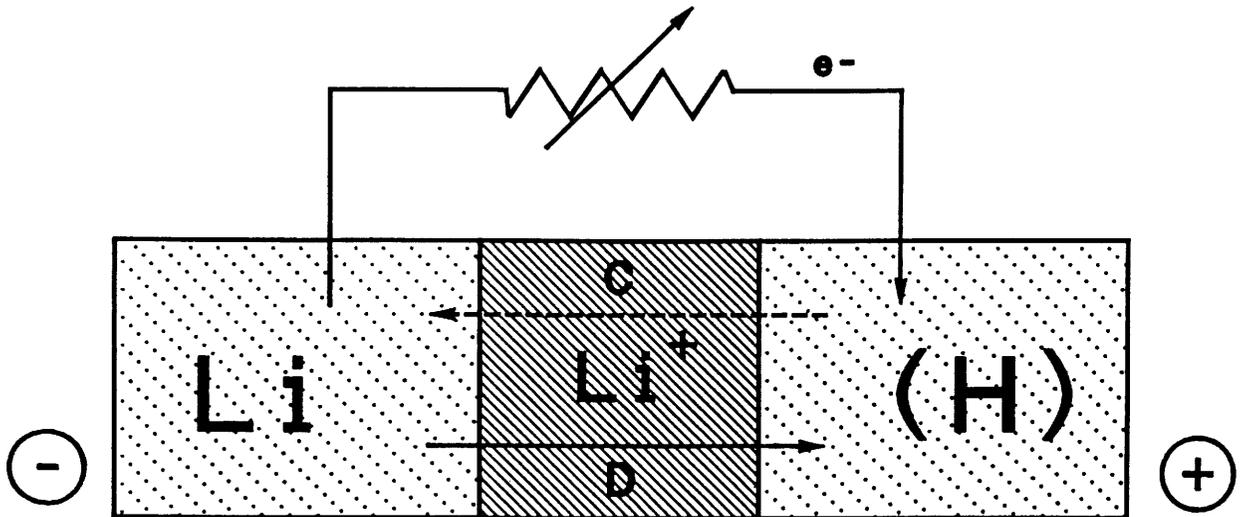


Fig. III.1 : Représentation schématique d'une batterie au lithium

Au cours de cette étude deux types de cyclages ont été envisagés :

(a) des cyclages en courant continu

(b) des cyclages à l'équilibre thermodynamique (Open Circuit Voltage).

(a) Lors des cyclages en continu le matériau est hors équilibre, conduisant à une polarisation (demi-différence de potentiel entre les courbes de charge et de décharge) plus importante de la batterie.

(b) Les mesures à l'équilibre thermodynamique consistent à alterner des périodes de charge et de décharge avec des périodes de relaxation pendant lesquelles le circuit est ouvert. Le système évolue alors spontanément vers son potentiel d'équilibre. Le critère de fin de relaxation a été défini telle que la pente de la courbe $V = f(t)$ soit égale à 0,1 mV/h. Lorsque les courbes OCV sont tracées en fonction du taux d'intercalation x , le processus de relaxation se traduit par une verticale : le potentiel de fin de relaxation est situé au sommet de cette dernière.

Les performances d'un générateur sont caractérisées généralement par :

- sa capacité Q (Ah) donnée par :

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

I : courant traversant le générateur (A)

t : durée de passage du courant (h)

m : masse du matériau actif électrochimiquement (g)

M : masse molaire du matériau actif

F : nombre de Faraday (96500 C)

Cette relation permet de déterminer la quantité de lithium intercalé, Δx , par simple coulométrie.

- son énergie massique théorique W (Wh/kg)

$$W = \frac{1}{m} \int V I dt = \frac{F}{3600} M \int_{\Delta x} V dx$$

V : tension du générateur (Volts)

ANNEXE IV

SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER : QUELQUES PRINCIPES ET DEFINITIONS.

L'effet Mössbauer est une spectroscopie d'absorption résonante entre états nucléaires. Des photons γ émis par la désexcitation de noyaux passant de l'état excité E_1 à l'état fondamental E_0 sont absorbés par des noyaux identiques et provoquent ainsi dans l'absorbeur une transition inverse. L'énergie de la transition est $E_\gamma = E_1 - E_0$.

Pour un noyau lié, on montre qu'il y a résonance s'il existe une probabilité non nulle f pour que l'émission, ou l'absorption d'un photon γ par un noyau se produise sans modifications des états de vibration du réseau (phonons). Le facteur Lamb-Mössbauer, f , appelé également fraction sans recul, représente la fraction des noyau qui effectuent la transition en émettant ou absorbant un photon doté de toute son énergie.

Lorsque les noyaux de la source et de l'absorbeur sont de nature différente, l'énergie émise par les uns est différente de celle absorbée par les autres compte tenu d'interactions noyau-environnement. L'effet Doppler permet de compenser ces différences et donc de rétablir la résonance. L'émetteur de photons γ d'énergie E_γ est déplacé à la vitesse v . Son énergie est $E_\gamma = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right)$. La mesure des diverses positions énergétiques se ramène alors à la mesure d'un ensemble de valeurs de v .

Les paramètres Mössbauer obtenus grâce à une déconvolution des spectres en doublets quadripolaires sont :

(1) Le déplacement isomérique (δ)

Il est fonction de la densité de charge électronique au niveau du noyau résonant. Il caractérise le degré d'oxydation, l'état de spin, la coordination et le degré de covalence de la liaison du cation Mössbauer. Il est déterminé par rapport au fer α à la température ambiante.

(2) L'éclatement quadripolaire (Δ)

Il reflète la symétrie de distribution de charge électronique au noyau Mössbauer. Dans le cas où l'environnement ne possède pas de symétrie sphérique, une contribution quadripolaire entraîne une levée de dégénérescence partielle qui est caractérisée par deux transitions nucléaires donnant un spectre à deux raies. L'éclatement quadripolaire est la somme de deux contributions : une contribution provenant des électrons de valence du noyau étudié, une contribution prenant en compte l'influence des ions entourant le noyau considéré appelée contribution de réseau. D'une manière générale, lorsque les couches sont complètes (nd^{10}), hémisaturées (nd^5) ou vides, la contribution de valence peut être négligée puisque dans ce cas la répartition des électrons présentent une symétrie sphérique.

