

SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE NITRURES MIXTES DE LITHIUM ET DE METAL DE TYPE Li3-xMxN (M = Co, Cu, Ni) UTILISABLES COMME ELECTRODE NEGATIVE DANS LES ACCUMULATEURS LI-ION.

Jean-Baptiste Ducros

▶ To cite this version:

Jean-Baptiste Ducros. SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE NITRURES MIXTES DE LITHIUM ET DE METAL DE TYPE Li3-xMxN (M = Co, Cu, Ni) UTILISABLES COMME ELECTRODE NEGATIVE DANS LES ACCUMULATEURS LI-ION.. Matériaux. Université Paris XII Val de Marne, 2006. Français. NNT: . tel-00194996

HAL Id: tel-00194996 https://theses.hal.science/tel-00194996

Submitted on 8 Dec 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.

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS XII

N° attribué par la bibliothèque :

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XII

Spécialité : « Electrochimie et Matériaux »

Présentée et soutenue publiquement

Par

Monsieur Jean-Baptiste DUCROS

Le 12 Décembre 2006

SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE NITRURES MIXTES DE LITHIUM ET DE METAL DE TYPE $Li_{3-x}M_xN$ (M = Co, Cu, Ni) UTILISABLES COMME ELECTRODE NEGATIVE DANS LES ACCUMULATEURS LI-ION.

JURY :

Monsieur H. GROULT Monsieur T. BROUSSE Monsieur A. MICHALOWICZ Madame L. MONCONDUIT Monsieur S. BACH Monsieur J.-P. PEREIRA-RAMOS Monsieur N. BAFFIER Monsieur P. WILLMANN Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Examinateur Invité Invité

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS XII

N° attribué par la bibliothèque :

|___|__|__|__|__|__|__|

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XII

Spécialité : « Electrochimie et Matériaux »

Présentée et soutenue publiquement

Par

Monsieur Jean-Baptiste DUCROS

Le 12 Décembre 2006

SYNTHESE ET ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE NITRURES MIXTES DE LITHIUM ET DE METAL DE TYPE $Li_{3-x}M_xN$ (M = Co, Cu, Ni) UTILISABLES COMME ELECTRODE NEGATIVE DANS LES ACCUMULATEURS LI-ION.

JURY :

Monsieur H. GROULT Monsieur T. BROUSSE Monsieur A. MICHALOWICZ Madame L. MONCONDUIT Monsieur S. BACH Monsieur J.-P. PEREIRA-RAMOS Monsieur N. BAFFIER Monsieur P. WILLMANN Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Examinateur Invité Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire d'électrochimie catalyse et synthèse organique (LECSO), UMR 7582 du CNRS de Thiais, au sein de l'institut des sciences chimiques Seine Amont (ISCSA). Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Jean-Yves Nedelec de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je suis très reconnaissant à Messieurs Thierry Brousse et Henri Groult d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'aux membres du jury : Madame Laure Monconduit, Monsieur Alain Michalowicz, Monsieur Noël Baffier et Monsieur Patrick Willmann. Nous tenons tout particulièrement à remercier Monsieur Patrick Willmann, du CNES de Toulouse, pour avoir initié et soutenu ce projet de recherche.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-Pierre Pereira-Ramos, Directeur de Recherche au CNRS de Thiais, ainsi qu'à Monsieur Stéphane Bach, Maître de Conférences à l'université d'Evry Val d'Essonne, qui ont su diriger ce travail avec enthousiasme et dynamisme. Je leur suis également très reconnaissant pour les conseils précieux et pour le soutien constant qu'ils m'ont apporté tout au long de la rédaction.

Un grand merci à tous les ex et actuels membres du LECSO, en particulier à Madame Rita Baddour-Hadjean, chargée de recherche au CNRS, Madame Monique Millet, assistante ingénieur au CNRS, et aux doctorants (Cédric Léger, Christelle Navone et Arnaud Mantoux), qui ont su créer une très bonne ambiance au laboratoire. Je remercie également Monsieur Patrick Soudan, ingénieur d'étude au CNRS, pour sa grande disponibilité, sa gentillesse et son aide précieuse au début de l'étude.

Je remercie Monsieur Jean-Louis Pastol et Madame Audrey Allavena-Valette (CECM de Thiais) pour le temps qu'il m'ont consacré à la réalisation des clichés de microscopie électronique à balayage. Je tiens aussi à remercier le personnel du LCMTR où j'ai effectué l'ensemble de mes analyses par diffraction des rayons X.

Je n'oublie pas non plus les stagiaires (Julien, Charlène, Cédric) et les volleyeurs de l'institut qui m'ont aidé pendant ces trois années, aussi bien scientifiquement que moralement.

> A mes parents, A mon frère, A ma famille, A Sophie, A ma belle famille,

SOMMAIRE

Remerciements	2
Sommaire	4
Introduction	6
Chapitre I : Les nitrures mixtes de lithium et de métal de transition en tant qu'électrode négative d'accumulateurs Li-ion	3
Les électrodes négatives, vue générale	4
1 Les alliages	1
2 Les oxydes basse tension 14	5
3. Les phosphures	7
4. Les nitrures	9
4.1. Le système Li ₃ FeN ₂)
4.2. Le système $\text{Li}_7 \text{MnN}_4$	1
4.3. Les matériaux $Li_{3-x}M_xN$ (M = Co, Cu, Ni)	3
	_
Conclusion	5
Références bibliographiques du chapitre 1 36	5
Chapitre II : Etude des nitrures mixtes de lithium et de cobalt41	1
I. Synthèse et caractérisation	2
I.1. Introduction	2
I.2. Etude du précurseur Li ₃ N	2
I.3. Synthèse des nitrures mixtes de lithium et de métal	7
I.4. Etude du système Li-Co-N	9
I.4.1. Choix du gaz vecteur, de la température et de la durée de réaction	9
I.4.2. Synthèse et caractérisation des composés Li _{3-x} Co _x N	4
I.5. Conclusion	3
II Etude des propriétés électrochimiques du système Li Co N	a
II 1 Etude de LisN	2 1
II 2 Etude de matériaux de type Li ₂ \sim Co N 72	י ג
II.2.1. Etude du système électrochimique entre 0,02 V et 1,0 V vs Li ⁺ /Li	י ר
(systeme 1)	3
(système 2)	7

III. Conclusion	112
Références bibliographiques du chapitre 2	115
Chapitre III : Etude des nitrures mixtes de lithium et de cuivre	118
I. Synthèse et caractérisation	119
 II. Etude électrochimique II.1. Etude du système sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 1,0] V vs Li⁺/Li II.2. Etude électrochimique sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 2,0] V vs Li⁺/Li. II.3. Influence de la fenêtre de potentiel sur les performances électrochimiques 	131 131 134 137
III. Conclusion	143
Références bibliographiques du chapitre 3	144
Chanitre IV · Etude des nitrures mixtes de lithium et de nickel	145
Chuphter IV - Etude des intrares mixtes de numum et de mexer minimum	
I. Synthèse et caractérisation I.1. Rappels bibliographiques I.2. Synthèse	146 146 146
 I. Synthèse et caractérisation	146 146 146 153 153 161 168
 I. Synthèse et caractérisation	146 146 146 153 153 161 168 171
 I. Synthèse et caractérisation	146 146 146 153 153 161 168 171 173
 I. Synthèse et caractérisation	146 146 146 153 153 161 168 171 173 173

Introduction

Introduction

Dans le domaine des accumulateurs, de très nombreux travaux ont pour but d'améliorer les performances des accumulateurs existants ou la mise au point de nouveaux systèmes capables de répondre aux critères suivants :

- posséder une capacité spécifique élevée ainsi qu'une bonne durée de vie sur un nombre élevé de cycles (500 - 1000 cycles)
- présenter une énergie spécifique élevée
- ne pas présenter de risques pour l'utilisateur et l'environnement
- avoir un coût de revient attractif

Les accumulateurs au lithium qui font intervenir le couple Li⁺/Li au niveau de l'électrode négative répondent à plusieurs de ces critères. En effet le lithium est caractérisé par un potentiel standard très bas (-3,05 V / ENH) et par une faible masse molaire (6,94 g.mol⁻¹). Ceci lui permet de fournir une capacité massique élevée (3860 mAh.g⁻¹). Associé à un oxyde puissant à la positive, ceci le rend particulièrement intéressant pour la réalisation de générateurs électrochimiques à haute densité d'énergie [1].

Malheureusement, la cyclabilité de l'électrode de lithium métallique n'est pas satisfaisante [1], c'est à dire que le dépôt et la dissolution du lithium ne s'effectuent pas avec un rendement de 100 %. Ceci est en grande partie dû à la réactivité intrinsèque du lithium vis à vis de tous les solvants, source du phénomène de passivation. Enfin, dans certaines conditions de cyclage galvanostatique, la croissance de dendrites peut provoquer un court-circuit avec l'électrode positive, ce qui pose un problème évident de sécurité.

Depuis de nombreuses années déjà, on tente donc d'apporter des solutions au mauvais comportement de l'anode de lithium métal, avec par exemple l'emploi d'alliages. La diminution de la réactivité de l'anode de lithium dans les alliages (LiAl, Li₃Bi, Li_{4,4}Pb, Li_{4,4}Sn...) est réelle mais ne peut pas être évitée totalement. La perte de tension de quelques centaines de millivolts voire beaucoup plus selon le type d'alliage, pénalise l'ensemble du système. En réalité, même avec des capacités de l'ordre de 350 à 800 mAh.g⁻¹, l'utilisation d'alliages se heurte au problème posé par les variations considérables de volume lors de la formation de ceux-ci; de 70 à 600% selon que l'on considère l'alliage LiAl, LiZn ou Li_{4,4}Sn.

Par conséquent, la cyclabilité du système avec une telle électrode négative n'est pas satisfaisante. Aucune réponse idéale n'a été apportée au problème de la désagrégation de la négative. Pour ces différentes raisons, l'anode de carbone graphite qui présente une capacité de 372 mAh.g⁻¹ et une variation de volume n'excédant pas 6 % offre le meilleur compromis à l'heure actuelle. Elle est largement adoptée dans les accumulateurs Li-ion actuellement vendus dans le commerce. Son schéma de fonctionnement lors de la décharge est représenté Schéma 1 [2] :



Schéma 1: Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion (ou "Rocking chair") en mode décharge. L'électrode négative est ici le graphite, et l'électrode positive est un oxyde quelconque

Lors de la charge de l'accumulateur, l'électrode positive s'oxyde tandis que l'électrode négative se réduit. Les charges sont équilibrées par insertion d'ions Li⁺ au sein de l'électrode négative. Les demi réactions électrochimiques qui se produisent sont les suivantes :

En décharge, ce sont les réactions inverses qui se produisent, c'est à dire que l'électrode positive se réduit et l'électrode négative s'oxyde, suivant les réactions suivantes :

Les matériaux d'électrode positive pour accumulateurs Li-ion sont des phases lamellaires de la famille des oxydes LiMO₂, LiCoO₂, LiNiO₂, où le métal de transition peut être en partie substitué (Mn par Co, Ni, Al, dans LiMn₂O₄, Ni par Co et/ou Mg, Al dans LiNiO₂ [3,4,5,6,7]), fonctionnant aux alentours de 4 V vs Li⁺/Li. Leur capacité se trouve limitée à environ 150 - 180 mAh.g⁻¹ (Figure 1). Des recherches importantes sont engagées à travers le monde pour synthétiser de nouveaux composés plus performants, plus stables en cyclage, et si possible compatibles avec l'environnement et attractifs d'un point de vue économique (Composés polyanioniques, oxydes de manganèse, etc.).



Figure 1: Comparaison des principaux matériaux d'électrode utilisés dans les accumulateurs Li et Li-ion, d'après [8]

D'autre part, au cours de ces dernières années, un travail très intense a également été mené par de nombreux chercheurs pour trouver une alternative à l'électrode de graphite dans les accumulateurs Li-ion (ou « rocking chair ») (Figure 1).

Ces études ont concerné principalement les alliages de lithium à base de Sn [9], Si [10] ou Sb [11] et les oxydes de métaux de transition FeO, CoO, NiO, Co₃O₄, SnO₂ et Cu₂O [12,13,14,15,16,17,18,19,20,21]. Des comportements médiocres en cyclage sont observés soit du fait de l'augmentation importante de volume dans le cas des alliages, soit du fait de formation d'un mélange métal / Li₂O, avec un potentiel de fonctionnement relativement élevé (supérieur à 1 V vs Li⁺/Li) dans le cas des oxydes.

Plus récemment, une catégorie originale de matériaux est considérée avec intérêt du fait de leur potentiel de travail relativement bas et de leurs capacités spécifiques importantes. Il s'agit des pnictogénures (N, P, As, Sb). Les composés à base d'arséniures, du fait de leur toxicité, et les composés à base d'antimoniures, du fait de leur forte masse molaire, ont été écartés. Les phosphures de métaux de transition ont par contre été récemment et plus longuement étudiés par plusieurs groupes. Ces matériaux sont par exemple MnP₄ [22], FeP₂ [23], CoP₃ [24,25], Li_xTiP₄ et Cu₃P [26]. Les mécanismes de fonctionnement sont très variés et font intervenir soit des processus d'intercalation, soit des déplacements du métal. Malgré des valeurs de capacités spécifiques initiales élevées, les capacités obtenues en cyclage sont très faibles, largement inférieures à 200 mAh.g⁻¹ au bout de 50 à 100 cycles, quel que soit le composé

Parmi la famille des nitrures, les composés Li_3FeN_2 et Li_7MnN_4 ne semblent pas très intéressants, du fait de leurs capacités comprises entre 150 et 250 mAh.g⁻¹ [27,28]. Des données contradictoires mais prometteuses (480 à 900 mAh.g⁻¹ à un potentiel moyen inférieur à 1 V vs Li⁺/Li) publiées par différents auteurs [29,30,31] sur une catégorie de nitrures binaires de formule générale $Li_{3-x}M_xN$ (M = Co, Cu, Ni) nous ont incité à étudier de façon détaillée et systématique les propriétés électrochimiques et structurales de ces composés utilisables comme électrode négative des accumulateurs Li-ion. Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans une approche de compréhension d'une chimie / électrochimie peu courante qu'est la chimie des nitrures. Le manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une description des principales caractéristiques électrochimiques de matériaux potentiellement utilisables comme électrode négative et nous soulignerons l'intérêt des nitrures mixtes de lithium et de métal dans ce domaine.

Dans les trois chapitres suivants, nous développerons successivement une étude systématique de chaque groupe de composés définis par le système $\text{Li}_{3-x}M_xN$ (chapitre 1 : M = Co, chapitre 2 : M = Cu, chapitre 3 : M = Ni). Il s'agira à chaque fois d'établir les meilleures conditions de synthèse dans le but d'obtenir des matériaux reproductibles, avec des compositions chimiques bien établies et maîtrisées. Une des caractéristiques de cette étude consistera à en étudier les propriétés électrochimiques dans différents domaines de potentiel correspondant à des changements structuraux spécifiques. Nous verrons que la détermination exacte des degrés d'oxydation des couples redox concernés n'est pas aisée. Nous nous attacherons à évaluer les performances en cyclage des différents composés et à en comprendre le comportement.

Références bibliographiques de l'introduction :

- [1] : J. F. Fauvarque, l'actualité chimique, Jan.-Fev. 1994, p. 34.
- [2] : T. Nagaura et K. Tozawa, Progress in batteries and solar cells 9, 1990, p. 209.
- [3] : T. Ohzuku, M. Kitagawa et T. Hirai, J. Electrochem. Soc. 137 n°3, 1990, p. 769.
- [4] : E. Rossen, C. D. W. Jones et J. R. Dahn, Solid State Ionics 57, 1992, p. 311.
- [5] : C. Delmas et I. Saadoune, Solid State Ionics 53-56, 1992, p. 370.
- [6] : W. Ebner, D. Fouchard et L. Xie, Solid State Ionics 69, 1994, p. 238.
- [7] : R. Koksbang, J. Barker, H. Shi et M. Y. Saïdi, Solid State Ionics 84, 1996, p. 1.
- [8] : J.-M. Tarascon et M. Armand, Nature 414, 2001, p. 359.

[9] : J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, T. Ichikawa et O. Yamamoto, Solid State Ionics 135, 2000, p. 175-180.

[10] : R.A. Sharma et R.N. Seefurth, J. Electrochem. Soc. 123, 1976, p. 1763.

[11] : B.A. Boukamp, G.C. Lesh et R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 128, 1981, p. 725.

[12] : I. A. Courtney et J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 144, 1997, p. 2045 et 2943.

[13] : T. Brousse, S. M. Lee, L. Pasquereau, D. Defives, D. M. Schleich, Solid State Ionics 113–115, 1998, p. 51.

[14] : P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont et J.M. Tarascon, J. Power Sources 97-98, 2001, p. 235.

[15] : P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin et J.M. Tarascon, C.R. Acad. Sci. Paris 3, 2000, p. 681.

[16] : D. Larcher, G. Sudant, J.B. Leriche, Y. Chabre et J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 149, 2002, p. A234.

[17] : G.X. Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, M. Lindsay, H.K. Liu et S.X. Dou, J. Power Sources 109, 2002, p. 142.

[18] : Z.Y. Yuan, F. Huang, C.Q. Feng, J.T. Sun et Y.H. Zhou, Mater. Chem. Phys. 79, 2003, p. 1.

[19] : D. Larcher, C. Masquelier, D. Bonnin, Y. Chabre, V. Masson, J.B. Leriche et J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 150, 2003, p. A133.

[20] : R. Yang, Z. Wang, J. Liu et L. Chen, Electrochem. Solid State Lett. 7, 2004, p. A496.

[21] : Y.M. Kang, K.T. Kim, J.H. Kim, H.S. Kim, P.S. Lee, J.Y. Lee, H.K. Liu et S.X. Dou, J. Power Sources 133, 2004, p. 252.

[22] : D.C.S. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson et L.F. Nazar, Science 296, 2002, p. 2012-2015.

[23] : D.C. CSilva, O. Crosnier, G. Ouvrard, J. Greedan, A. Safa-Sefat et L.F. Nazar, Electrochem. Solid State Lett. 6, 2003, p. A162-A165.

[24] : V. Pralong, D.C.S. Souza, K.T. Leung et L.F. Nazar, Electrochem. Commun. 4, 2002, p. 516-520.

[25] : R. Alcantara, J.L. Tirado, J.C. Jumas, L. Monconduit et J. Olivier-Fourcade, J. Power Sources 109, 2002, p. 308-312.

[26] : M. P. Bichat, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 2005.

[27] : M. Nishijima, Y. Takeda, N. Imanishi et O. Yamamoto, J. Solid State Chem. 113, 1994, p. 205.

[28] : M. Nishijima, N. Tadokoro, Y. Takeda, N. Imanishi et O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 141, 1994, p. 2966.

[29] : M. Nishijima, T. Kagohashi, M. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto et S. Kondo, Solid State Ionics 83, 1996, p. 107-111.

[30] : T. Shodai, S. Okada, S. I. Tobishima et J. I. Yamaki, Solid State Ionics 86-88, 1996, p. 785-789.

[31] : K. Wang, J. Yang, J. Xie et S. Zhang, Solid State Ionics 160, 2003, p. 69-73.

<u>Chapitre I</u> :

Les nitrures mixtes de lithium et de métal de transition en tant qu'électrode négative d'accumulateurs Li-ion

Les électrodes négatives, vue générale

Dans cette partie, nous donnerons une description rapide des propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode négative actuellement étudiés en vue d'une utilisation future dans les accumulateurs Li-ion.

1. Les alliages

Les métaux (Al, Sn, Si, Sb...) qui forment réversiblement des alliages avec le lithium ont été étudiés en tant qu'anodes, leur capacité théorique étant bien plus élevée que celle du graphite [1,2,3]. Ce domaine est la voie de recherche la plus ancienne et les études ont commencé pour le composé LiAl dans les années 1970 [4]. L'aluminium a très vite été remplacé par des métaux plus performants aussi bien en terme de capacité qu'en terme de cyclage. Parmi eux, on peut citer le silicium qui permet d'atteindre la capacité spécifique la plus élevée, soit 4200 mAh.g⁻¹ correspondant à la formation de l'alliage de composition Li₂₂Si₅ [1]. Cependant, leur stabilité en cyclage est souvent limitée du fait des variations importantes de volume de la matrice métallique de l'ordre de 200 à 300 % occasionnant craquements, effritements et désintégration mécanique (Figure 1).



Figure 1: Comparaison de l'expansion volumique au cours de l'insertion du lithium au sein du graphite et de matrices métalliques d'après [3].

Dans le but d'augmenter la stabilité structurale de ces électrodes et ainsi d'améliorer les performances en cyclage, l'utilisation de matériaux nanométriques a été proposée [5,6].

Néanmoins il s'avère que cette voie n'améliore pas la cyclabilité dans la mesure où une agrégation des particules nanométriques s'opère assez rapidement au bout de quelques cycles formant de gros blocs inactifs [6]. Un autre concept consiste en la dispersion de petites particules du métal formant l'alliage avec le lithium au sein d'un matériau hôte inerte ou moins actif vis-à-vis du lithium, comme par exemple Sn₂Fe, SnFe₃C, SiNi [3]. L'utilisation de ces matériaux multiphasés semble être une voie plus efficace pour l'amélioration des performances. On peut citer à ce propos les mélanges binaires et ternaires de type Si/SnSb [7] et Si/Ni : graphite [8], avec des capacités stables de l'ordre de 700-1000 mAh.g⁻¹ obtenues sur 50 cycles maximum (Figure 2 et Figure 3), résultant de changements structuraux plus limités.



Figure 2: Courbes de décharge-charge de composés de type Si/SnSb [7].



Figure 3: Performances en cyclages de phases Si/Ni : graphite dans des proportions variables (a) 7 : 3, (b) 6 : 4, (c) 5 : 5 et (d) Si-Carbone (5 : 5) [8].

2. Les oxydes basse tension

C'est dans la perspective de développer de nouveaux matériaux d'électrodes que des oxydes ont été testé électrochimiquement en vue d'une application au pôle négatif de la batterie. Certains oxydes mixtes de vanadium, tels que LiMVO₄ (M = Co, Ni, Cu) ont montré des capacités spécifiques initiales surprenantes de l'ordre de 1000 mAh.g⁻¹ pour des potentiels moyens inférieurs à 1 V vs Li⁺/Li, mais tous présentent une très mauvaise tenue en cyclage [9,10,11]. D'autres oxydes métalliques comme FeO, CoO, NiO, Co₃O₄, SnO₂, Cu₂O ont aussi été étudiés [12,13,14,15,16,17,18,19]. Le mécanisme électrochimique de fonctionnement de ces oxydes de métaux de transition correspond d'après les auteurs à une décomposition de l'oxyde métallique en nanoparticules métalliques et de Li₂O [12,13]. Parmi ces oxydes métalliques on peut citer Co_3O_4 qui possède la plus haute capacité spécifique avec 1100 mAh.g⁻¹ lors de la première décharge jusqu'à 0 V vs Li⁺/Li [12,13]. Ce composé est capable en effet de réagir avec 8 ions lithium comme le montrent l'équation de décharge/charge et la Figure 4 :



Figure 4: Courbes de décharge-charge du matériau Co₃O₄ à C/5 d'après [13].

L'oxyde de lithium et les nanoparticules de Co sont ensuite suffisamment réactives pour reformer CoO par réoxydation, ce qui se traduit par des courbes de décharge suivantes différentes de la première avec un potentiel moyen de 1,4 V vs Li⁺/Li. Des tenues en cyclage intéressantes sont observées avec des capacités variables suivant les auteurs, comprises entre 700 et 1000 mAh.g⁻¹ (Figure 5 et Figure 6) [13]. Cette disparité est liée à la plus ou moins grande décomposition de Li₂O au cours de la première décharge.



 $Co_3O_4 + 8 Li$







- 16 -

Aussi bien au niveau international qu'au laboratoire, la faisabilité et la fiabilité de ces résultats n'ont jamais pu être vérifiés pour l'utilisation de ces matériaux en tant que matériaux d'électrode négative.

L'emploi de matériaux d'insertion de type oxydes de titane ($Li_4Ti_5O_{12}$ [20,21,22,23] et TiO₂ [24,25]) est prometteur avec des capacités spécifiques de l'ordre de 150 mAh.g⁻¹ mais à un potentiel de 1,5 V vs Li^+/Li .

3. Les phosphures

Les phosphures font partie des matériaux étudiés les plus récemment en tant que composés d'insertion des ions lithium. Ce domaine est un domaine relativement peu exploré et assez mal connu. On peut citer les phosphures de métaux de transition tels que MnP₄ [26], CoP₃ [27,28], FeP₂ [29], CuP₂ [30], Li₂CuP [31], InP [32] et Cu₃P [33,34]. Leur potentiel de travail se situe autour de 0,7 V vs Li⁺/Li. Des mécanismes différents entre le lithium et le phosphure ont été établis selon la phase étudiée. En ce qui concerne les phosphures comme MnP₄ et Cu₃P, la formation de phases ternaires de type Li—M—P est mise en évidence. Dans le cas de MnP₄, une transformation entre deux phases cristallines, Li₇MnP₄ \leftrightarrow MnP₄ a lieu [26]. Pour le composé Li₉TiP₄, la capacité spécifique initiale se situe aux alentours de 700 mAh.g⁻¹ au cours du premier cycle, mais après 50 cycles, la capacité spécifique récupérée est inférieure à 50 mAh.g⁻¹, quelles que soient les conditions de cyclage (Figure 7) [37]. La place disponible dans la maille ne serait pas le paramètre déterminant du mécanisme d'insertion, qui serait plutôt contrôlé par l'aptitude des entités TiP₄ à « absorber » les variations de charges électroniques [37]. D'autres phénomènes ont pu être établis comme la destruction de la matrice de Co₃P au cours de l'insertion initiale des ions lithium suivie d'une réaction réversible entre le lithium et le phosphore dans une phase de cobalt nanométrique pour former Li₃P. Bien que ces types de composés présentent des capacités spécifiques élevées au cours de la première décharge (environ 1000-1500 mAh.g⁻¹), la stabilité en cyclage est faible avec des capacités de l'ordre de 100-200 mAh.g⁻¹ récupéré au bout d'une quinzaine de cycles (Figure 9). Pour le matériau Cu₃P, la capacité spécifique initiale peut atteindre jusqu'à 650 mAh.g⁻¹ suivant les conditions de cyclage et de synthèse du matériau (Figure 8). D'un point de vue réactionnel, au cours de la première réduction du matériau il se forme successivement les phases $Li_{0.64}Cu_{2.36}P$, $LiCu_2P$ et Li_2CuP pour obtenir un mélange $Li_3P + Cu$ métal au final [37]. Cette réaction est en grande partie réversible, et des capacités spécifiques de 350 mAh.g⁻¹ après 15 cycles ont pu être obtenues.



Figure 7: Courbes galvanostatiques du matériau Li₉TiP₄ (a) sur l fenêtre de potentiel [0,5 – 1,6] V vs Li⁺/Li et (b) sur la fenêtre de potentiel [0 – 2] V vs Li⁺/Li, d'après [37].



Figure 8: Courbes chronopotentiométrique (à gauche) et potentiodynamique (à droite) réalisées à 10 mV.h⁻¹ avec un courant limite correspondant à 1 Li.h⁻¹, d'après [37].



Figure 9: Courbes de décharge-charge du phosphure InP. Fenêtre de potentiel [2,0 - 0,05] V vs Li⁺/Li à C/5 d'après [32].

La capacité des phosphures peut être augmentée grâce à un contre ion capable de former un alliage avec le lithium. C'est dans cet esprit que des études électrochimiques ont été entreprises sur Sn₄+ δ P₃ (0 $\leq \delta \leq$ 1) [35] et Zn₃P₂ [36,37]. La capacité spécifique initiale disponible pour le matériau Zn₃P₂ est de l'ordre de 400 mAh.g⁻¹ mais la cyclabilité n'est pas satisfaisante [37]. Dans le cas de Sn₄+ δ P₃, au cours de la première décharge, il est visualisé la formation de Li_{4,4}Sn et de Li₃P et des capacités stables de l'ordre 400-600 mAh.g⁻¹ peuvent alors être obtenues à l'issue d'une cinquantaine de cycles (Figure 10).



Figure 10: Performances en cyclages des phases de type $Sn_{4+\delta}P_3$ ($0 \le \delta \le 1$) d'après [35].

4. Les nitrures

Une autre piste relativement récente concerne l'étude des nitrures mixtes de lithium et de métal. Leur électroactivité a été mise en évidence pour la première fois par Nishijima et coll. avec les matériaux Li₃FeN₂ [38] et Li₇MnN₄ [39], en 1994. Les capacités massiques maximales de ces matériaux valent respectivement 150 et 250 mAh.g⁻¹ pour l'extraction réversible de 0,6 et 1,5 ions lithium par mole de nitrure. Nishijima et coll. [40] puis Shodai et coll. [41] ont ensuite montré l'intérêt des nitrures mixtes de lithium et de métal du type Li_{3-x}M_xN (M = Co, Cu, Ni), en 1996. Le matériau le plus intéressant électrochimiquement semble être le nitrure mixte de lithium / cobalt, de type Li_{2,6}Co_{0,4}N. En effet, les capacités massiques indiquées sont très élevées, mais les valeurs citées varient de 480 à 900 mAh.g⁻¹ selon les auteurs [40,41]. Lorsque le métal utilisé est du cuivre ou du nickel, les travaux sont rares et les capacités spécifiques sont inférieures, mais intéressantes, surtout lorsque M = Cu.

En particulier, le matériau $Li_{2,6}Cu_{0,4}N$ présente une capacité massique réversible comprise entre 460 et 650 mAh.g⁻¹ suivant les auteurs [41,42] sur la fenêtre de potentiel 0,0 V - 1,4 V vs Li⁺/Li. Seul un nitrure mixte de lithium et de nickel semble digne d'intérêt avec une capacité massique limitée à 200 mAh.g⁻¹ sur cette même fenêtre de potentiel [42].

Malgré une forte disparité des résultats de la littérature et un nombre limité d'études, cette catégorie de matériaux est très attractive. Dans les parties suivantes, nous résumerons les principales propriétés électrochimiques connues de ces différents nitrures tout en soulignant les aspects inexpliqués, les contradictions, et les voies d'amélioration potentielles des performances.

Quel que soit le métal considéré, très peu d'études ont été consacrées à ces matériaux d'électrode négative. Nous livrons ici une synthèse des principales caractéristiques structurales et électrochimiques des systèmes à base de nitrures. Nous décrirons successivement les systèmes du fer (Li_3FeN_2) et du manganèse (Li_7MnN_4), puis de façon plus détaillée, les nitrures mixtes de lithium et de métal de type $Li_{3-x}M_xN$ (M = Co, Cu, Ni).

4.1 Le système Li₃FeN₂

Pour synthétiser ce matériau, Gudat et coll. [43] ont utilisé un mélange de fer et de lithium fondu sous azote. Cependant, cette technique requiert une très grande pureté d'azote, et Nishijima et coll. [38] ont utilisé une alternative à cette synthèse en chauffant un mélange de Li_3N et de Fe_4N – dans un rapport de 3,5 moles de lithium pour 1 mole de fer – sous courant d'azote hydrogéné (N_2 + 1% H₂) à 600°C pendant 12 heures. Un léger excès de Li_3N est nécessaire à la formation d'une phase Li_3FeN_2 pure, ce qui a été confirmé par Fromont [44]. Li_3FeN_2 cristallise dans une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace Ibam, qui est une structure de type antifluorite distordue [38].

Très peu d'études ont été consacrées à l'étude électrochimique du matériau Li_3FeN_2 à cause de sa faible capacité limitée à 150 mAh.g⁻¹ [38] sur le domaine de potentiel 0,0 – 1,6 V vs Li^+/Li . Ce bilan faradique correspond à l'oxydation de tout le Fe(III) en Fe(IV), et donc à l'extraction réversible de 1 lithium par mole de nitrure. La Figure 11 montre l'allure des courbes électrochimiques obtenues pour ce matériau en oxydation et en réduction. Comme on peut le voir, le potentiel moyen de travail de Li_3FeN_2 se situe aux alentours de 1,2 V vs Li^+/Li .



Figure 11: Allure des courbes électrochimiques de Li₃FeN₂, d'après [38]. Les courbes pointillées ont été réalisées en OCV, les courbes en trait plein ont été réalisées à 150 mA.cm⁻².

L'étude structurale du matériau en cours d'oxydation, sur le domaine de composition $0 \le x \le 1$ dans Li_{3-x}FeN₂, révèle l'apparition de quatre phases orthorhombiques (groupe d'espace Ibam) qui se forment successivement avec des domaines de composition et des paramètres de maille bien définis (Figure 12). Elles sont respectivement appelées α , β , γ et δ [38].



Figure 12: Evolution structurale de $Li_{3-x}FeN_2$ au cours de sa première oxydation, pour $0 \le x \le 1$, d'après [38].

Une fois le matériau oxydé puis réduit à 0,0 V vs Li⁺/Li, les auteurs [38] indiquent que seule la phase α est retrouvée en fin de réduction, ce qui implique que la réversibilité du système est bonne. Cependant, le diagramme de diffraction des rayons X n'est pas présenté.

4.2 Le système Li₇MnN₄

La synthèse de Li₇MnN₄ est connue depuis 1959 par Juza et coll. [45]. Plusieurs méthodes de synthèse du composé sont possibles, mais toutes ont en commun le précurseur Li₃N. Par exemple, Nishijima et coll. [39] ont synthétisé Li₇MnN₄ à partir du mélange Li₃N + MnN₄ – dans les proportions 7,25 moles de lithium pour 1 mole de manganèse – sous azote hydrogéné $(N_2 + 1\% H_2)$ à 600°C pendant 12 heures. D'après les auteurs, tout comme lors de la synthèse de Li₃FeN₂, il est nécessaire d'avoir un léger excès de Li₃N pour synthétiser la phase

 Li_7MnN_4 pure. Cependant, Suzuki et coll. [46] utilisent une réaction directe de Li_3N avec le manganèse métallique en proportions stoechiométriques, à 700°C pendant 8 heures. La principale différence avec Nishijima, c'est que Suzuki travaille sous azote pur lors de la synthèse. La structure cubique, de groupe d'espace P-43n, ainsi que la position des atomes et le paramètre de maille (*a* = 9,5548(3) Å) sont bien définis par les auteurs [39,46,47].

Electrochimiquement, Li_7MnN_4 est un matériau relativement intéressant : la capacité maximale peut atteindre environ 250 mAh.g⁻¹ [46,48] sur la fenêtre de potentiel [0,8 – 1,7] V vs Li⁺/Li. L'oxydation et la réduction consistent en un plateau de potentiel situé aux alentours de 1,2 V vs Li⁺/Li (Figure 13) avec des cyclages stables sur une cinquantaine de cycles [46,48]. On a donc une extraction allant jusqu'à 1,8 lithium par mole de nitrure, correspondant à l'oxydation des ions Mn(V) en un mélange Mn(VI)/Mn(VII).



Figure 13: Allure des courbes d'oxydation et de réduction du matériau Li7MnN4, d'après [46].

D'un point de vue structural, Nishijima et coll. [39] ont montré que lors de l'oxydation du matériau, la phase cubique initiale (a = 9,55 Å [47]) disparaît progressivement au profit d'une seconde phase cubique de paramètre de maille inférieur (a = 9,46 Å [39]). Le paramètre de maille a de cette phase diminue progressivement avec le taux de lithium extrait (Figure 14).

En vue de stabiliser les cyclages électrochimiques de Li₇MnN₄, l'équipe de J. Cabana et coll. [48,49] a synthétisé en 2003 le premier oxynitrure de type Li_{7,9}MnN_{3,2}O_{1,6}. La structure antifluorite de type Li₂O – donc différente de la structure de Li₇MnN₄ – obtenue est plus stable chimiquement que le simple nitrure de manganèse Li₇MnN₄. Effectivement, après une semaine complète à l'air libre, Li₇MnN₄ se dégrade considérablement, alors que ce n'est pas le cas pour Li_{7,9}MnN_{3,2}O_{1,6}.



Figure 14: Evolution des différentes phases au cours de l'oxydation (à gauche) et de la réduction (à droite) de Li₇MnN₄, d'après [39].

Ce dernier ne se décompose qu'après plusieurs semaines hors boîte à gants [49]. Le comportement électrochimique de l'oxynitrure sur la fenêtre 0,0 V - 1,9 V vs Li⁺/Li est assez similaire à celui obtenu pour Li₇MnN₄, le plateau d'oxydation à 1,2 V vs Li⁺/Li est légèrement plus pentu pour l'oxynitrure. La stabilité n'est cependant pas très différente, comme nous pouvons le constater sur la Figure 15 :



Figure 15: Allure des courbes galvanostatiques de Li_{7,9}MnN_{3,2}O_{1,6} sur la fenêtre de potentiel [0,0-1,9] V vs Li⁺/Li, et comparaison de la tenue en cyclage Li_{7,9}MnN_{3,2}O_{1,6} (•) et de Li₇MnN₄ (x), d'après [48,49].

L'étude structurale en cours de cyclage est la seule différence réelle avec le comportement de Li_7MnN_4 . En effet, lors de l'extraction de lithium, le processus est biphasé pour Li_7MnN_4 alors qu'il est totalement monophasé pour $Li_{7,9}MnN_{3,2}O_{1,6}$ [48].

4.3 Les matériaux Li_{3-x}M_xN (M = Co, Cu, Ni)

La synthèse de ces matériaux a été effectuée la première fois par Sachsze et coll. [50] en 1949. Pour tous les dérivés de type $Li_{3-x}M_xN$, la synthèse s'effectue à partir d'un mélange dans les proportions molaires 1 $Li_3N + x$ M. La synthèse peut tout aussi bien être effectuée

sous azote que sous azote hydrogéné (N₂ + 1% H₂) [40]. On peut aussi partir d'un mélange entre Li₃N + M_xN (nitrure double de métal, souvent x = 3) [51]. La durée et les températures de synthèse varient assez largement suivant les auteurs : entre 400 et 750°C, de quelques heures à plusieurs jours [40,41,50,52,53,54]. Wang et coll. [55] ont aussi pu synthétiser Li_{2,6}Co_{0,4}N et Li_{2,6}Cu_{0,4}N par mécanosynthèse à partir du mélange de 0,4 M (M = Co, Cu) + 1 Li₃N sous azote pur à température ambiante pendant 5 heures. Quant à eux, Weller et coll. [56] se sont intéressés à la synthèse de Li_{2,45}Cu_{0,55}N à haute pression (200 bars) à 700°C sous azote, pendant 16 heures, afin d'augmenter le taux de cuivre final dans le matériau. Ils sont parvenus à insérer un taux de cuivre de 0,55 (au lieu de 0,3 à pression atmosphérique [50]).

Les nitrures mixtes de lithium et de métal obtenus dérivent tous de la structure α -Li₃N, quel que soit le métal M (Co, Cu, Ni) utilisé. Nous allons donc consacrer une première partie à l'étude structurale de Li₃N.

<u>Le matériau Li₃N</u>

Le nitrure de lithium Li_3N est le seul nitrure d'alcalin stable^{*} et il est connu depuis de nombreuses années. En effet, ce matériau a été présenté par L. Ouvrard [57] en 1892. Cependant, il n'était à l'époque pas encore très utilisé, ni même très étudié, car ce matériau est très sensible à l'air. Aujourd'hui, Li_3N est connu pour être un bon conducteur des ions Li^+ . En effet, sa conductivité ionique est une des plus élevées à température ambiante, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} S.cm⁻¹ [58].

Synthèse de Li₃N

La synthèse de Li₃N sous forme de poudre peut s'effectuer principalement de deux manières différentes : (i) par chauffage d'une feuille de lithium extra pure sous une atmosphère d'azote (N_2) entre 80 et 150°C, dans un réacteur en verre. Par ce mode de synthèse, on obtient cependant un matériau très peu cristallin et fréquemment contaminé par Li₂O, LiOH, ou par des carbonates. (ii) Pour avoir des matériaux de grande pureté, il est préférable d'utiliser la réaction entre le lithium dissout dans du sodium liquide et l'azote.

On peut aussi synthétiser des monocristaux de Li_3N d'environ 3 cm de large sur 1 cm d'épaisseur par la méthode de Czochralski [59]. L'étude de ces monocristaux a permis de

^{*} Il n'existe pas d'autres nitrures d'alcalins stables tels que Na₃N ou K₃N par exemple.

caractériser la forte anisotropie du matériau. Contrairement à la poudre de Li_3N qui se décompose en ammoniac et en hydroxyde de lithium LiOH à l'air, les gros monocristaux rouges de nitrure de lithium sont stables dans une atmosphère humide pendant quelques jours. Ceci est dû à la formation d'un film passivant constitué principalement de LiOH [60,61].

Structure des formes allotropiques du composé Li₃N (α , β et γ)

Il existe trois formes allotropiques du composé Li_3N : (i) la forme la plus stable dans les conditions normales de température et de pression est la phase α -Li₃N, de couleur rouge [62]. (ii) pour des pressions exercées supérieures à 1 GPa, on observe une seconde phase, appelée β -Li₃N [63]. Cette phase est métastable à température et pression ambiante. (iii) à des pressions beaucoup plus élevées (supérieures à 10 GPa), une autre phase est observée, c'est la phase γ -Li₃N [64].

Les premières études menées sur Li_3N (α - Li_3N) ont été réalisées par Zintl et Brauer [62] dans les années 30. Ils ont été les premiers à déterminer sa structure cristalline par diffraction des rayons X sur un monocristal. Quarante ans plus tard, l'évolution des techniques de caractérisation a permis à Rabeneau et Schultz [65] de confirmer la structure de la phase α - Li_3N (la seule phase connue à l'époque). C'est un composé ionique, constitué d'ions Li^+ et d'anions N^{3-} [66]. La Figure 16 et la Figure 17, ainsi que le Tableau 1 détaillent le type de structure du composé.

La structure du composé α -Li₃N est lamellaire. Elle est constituée de couches hexagonales de Li₂N⁻ (que l'on appellera « couches A ») séparées par des plans d'ions lithium Li⁺ (que l'on appellera « couches B »). C'est donc un composé de type ABAB (Figure 16). Les paramètres de maille *a* et *c* valent respectivement 3,648 Å et 3,875 Å [65].

Dans le Tableau 1 nous donnons les positions de Wyckoff correspondant aux positions de chaque ion dans la maille cristalline.



Figure 16: La structure hexagonale de α -Li₃N (groupe d'espace P6/mmm, Z=1). Les petites sphères représentent les ions Li⁺ et les grosses sphères représentent les anions N³⁻. a=b=3,648 Å et c=3,875 Å.

Ion	Position de Wyckoff	X	у	Z	Taux d'occupation (%)	Rayon ionique (pm)
$Li^{+}(1)$	1b	0	0	1/2	100	68
Li ⁺ (2)	2c	2/3	1/3	0	98 - 99	68
N ³⁻	1a	0	0	0	100	171

Tableau 1: Positions de Wyckoff des différents ions dans la structure α-Li₃N, symétrie hexagonale (groupe d'espace P6/mmm, Z=1)

Au sein de la couche A, chaque ion Li^+ est coordiné à trois anions N^{3-} formant ainsi un triangle isocèle avec un anion N^{3-} sur chaque sommet (Figure 17(a)). La distance entre chaque azote est de $d_{N-N} = 3,65$ Å.

Ces couches sont liées entre elles suivant la direction *c* par des ions Li^+ au-dessus et en dessous de chaque ion N³⁻ du plan [Li₂N⁻]. Ceci revient à dire que chaque ion N³⁻ est coordiné par huit ions Li⁺ formant ainsi une bipyramide à base hexagonale (Figure 17(b)). La distance entre Li⁺ et N³⁻ n'est pas la même suivant la direction *c* que dans le plan *ab* avec d_{Li(2)-N} égal à 2,11 Å dans le plan *ab*, alors que d_{Li(1)-N} vaut 1,94 Å dans la direction *c*.

Dans le cas idéal, tous les sites en lithium sont occupés, mais en réalité, il existe 1 à 2 % de lacunes en ions Li^+ dans les plans de Li_2N^- [67] (Tableau 1). La présence de ces lacunes est due à la présence d'une faible quantité d'hydrogène dans le matériau, amenant ainsi des défauts cristallins par rapport à la structure idéale. Effectivement, Wahl [68] a montré la

présence de liaisons N-H révélées par l'étude du spectre infra rouge d'un composé intentionnellement dopé à l'hydrogène en comparaison avec un spectre du composé Li_3N « pur » (non dopé par l'hydrogène). Il a pu montrer que des entités $(NH)^{2-}$ sont présentes en faible quantité sur des sites normalement occupés par des anions N^{3-} .

Par souci de simplification, nous utiliserons dans la suite de ce travail la formule Li_3N , c'est à dire le composé sans défauts, pour lequel les positions atomiques sont reportées dans le Tableau 1, mais avec des taux d'occupation de 100 % pour chaque position atomique.



La phase β -Li₃N a été beaucoup moins étudiée que la phase α -Li₃N. Elle a été observée la première fois en effectuant des mesures de RMN ⁷Li sur Li₃N à haute pression [63]. Mali et coll. ont observé l'apparition d'un nouveau quadripôle à 406 et 164 kHz en comparaison avec la phase α -Li₃N précédente [69]. Il est intéressant de noter que ces études RMN ont pu montrer que la mobilité des ions Li⁺ dans la forme β -Li₃N est meilleure que dans la forme α -Li₃N. Par la suite, des études en diffraction des rayons X sur poudre ont permis d'identifier que la phase β -Li₃N cristallise aussi dans une symétrie hexagonale, mais avec le groupe d'espace P6₃/mmc [64]. Le changement de phase $\alpha \leftrightarrow \beta$ se produit aux environs de 1 GPa [64]. Les paramètres de maille *a* et *c* valent respectivement 3,552 Å et 6,311 Å [64]. Le rapport *c/a* est donc de 1,78 alors qu'il vaut 1,06 pour α -Li₃N [64]. Une maille unitaire est représentée ici par deux unités formulaires (Z = 2). Nous donnons les positions de Wyckoff correspondantes aux positions de chaque ion dans la maille cristalline dans le Tableau 2.

Ion	Position de Wyckoff	X	У	Z	Taux d'occupation (%)	Rayon ionique (pm)
Li ⁺ (2)	2b	0	0	1/4	100	68
Li ⁺ (4)	4f	1/3	2/3	0,583	100	68
N ³⁻	2c	1/3	2/3	1/4	100	171

Tableau 2: Positions de Wyckoff des différents ions constituant la phase β-Li₃N.

La structure de la phase β -Li₃N garde certains aspects de la phase α -Li₃N. β -Li₃N conserve une structure lamellaire mais elle est composée de plans de LiN²⁻ (au lieu de Li₂N⁻ dans α -Li₃N) entre lesquels sont intercalés deux plans d'ions Li⁺ (un seul dans α -Li₃N). On obtient donc une structure de type ABBA (Figure 18(a)). La coordinence immédiate des azotes change, passant d'une coordinence 8 (bipyramide hexagonale) à une coordinence 5 (bipyramide trigonale) comme il est indiqué sur la Figure 18(b).



(a) Représentation de la structure hexagonale du composé β -Li₃N, avec d_{N-N} = 3,55 Å (perpendiculairement à la direction *c*).

(b) Représentation des bipyramides constituées d'ions Li^+ au sommet et centrées sur les anions N^{3-} avec $d_{Li(2)-N} = 2,05$ Å et $d_{Li(4)-N} = 2,10$ Å.

Figure 18: Différentes vues de la phase β-Li₃N. Les petites sphères représentent les ions Li⁺ et les grosses sphères représentent les anions N³⁻. *a=b=*3,552 Å et *c=*6,311 Å.

L'apparition d'une troisième phase de Li₃N (γ -Li₃N) a été observée sur un échantillon sous vide soumis à des pressions supérieures à 10 GPa [64]. Cette phase à haute pression a été

caractérisée comme cristallisant dans une structure de symétrie type cubique face centrée, supposée être de même structure que Li_3Bi . Des transformations similaires entre des structures de type Na_3As et des structures de type Li_3Bi ont déjà été observées dans d'autres matériaux comme K_3Bi [70] et Li_3Sb [71].

Réactivité chimique

 Li_3N réagit avec la première ligne des métaux de transition (M) à des températures comprises typiquement entre 600 et 900°C. Deux types de structures sont obtenus :

- Pour M ayant un numéro atomique compris entre celui de Ti (Z = 22) et celui de Fe (Z = 26), alors des composés de type (Li,M)₂N sont formés. Il s'agit d'une structure anti-fluorite, pour laquelle le métal de transition est la plupart du temps dans son état d'oxydation le plus élevé. On peut trouver par exemple Li₅TiN₃, Li₇VN₄, Li₉CrN₅ et Li₆CrN₄ (Li₁₅Cr₂N₉ est aussi connu), Li₇MnN₄ ou Li₃FeN₂ [72].
- Lorsque M a un numéro atomique compris entre celui de Fe (Z = 26) et de Cu (Z = 29), alors les composés synthétisés sont de formule $Li_{3-x}M_xN$ (x < 0,5 la plupart du temps). Ce sont des variantes de la structure α -Li₃N.

Tous ces matériaux cristallisant sous forme de structure anti-fluorite ou de structure de type α -Li₃N sont de très bons conducteurs des ions Li⁺. Le fer est le seul composé à ce jour permettant d'obtenir un mélange des deux types de structures précédemment décrites :

- Li₃FeN₂ pour la structure anti-fluorite.
- Li_4FeN_2 qui est équivalant à $Li_2([]_{0,5}Fe_{0,5})N$ ([] = lacunes en ions Li^+) pour la structure de type α - Li_3N .

Si M = Zn, alors on retrouve la forme anti-fluorite ordonnée avec le composé LiZnN [73,74].

Il existe aussi d'autres phases possibles comme par exemple le matériau $(Li,Mn)_2N$ de structure anti-rutile[75]. Li₃N peut aussi réagir avec les métaux de transition de la période 5 et 6 pour former des nitrures ternaires. On peut citer par exemple Li₇NbN₄, Li₇TaN₄, ainsi que des composés contenant des lacunes en ions Li⁺, tels que Li₆MoN₄ ou Li₆WN₄ (c'est à dire Li₆[]MN₄). De même, Li₃N réagit avec le zirconium et le hafnium pour donner respectivement

 Li_2ZrN_2 et Li_2HfN_2 . Tous deux sont de structure type anti- La_2O_3 [76,77,78]. D'autres éléments réagissent avec le nitrure de lithium, tels Al, Ga, Si, P, Ge, B, Ce, Th, U, etc.

 Li_3N permet aussi de former le composé Li_4NH . Sa structure est une variante ordonnée de la structure de Li_2O . Li_4NH quant à lui se décompose en Li_2NH plus (LiH ou Li_3N) suivant si il est chauffé à 400°C respectivement sous hydrogène ou sous azote. On peut aussi citer le matériau $LiNH_2$.

Les matériaux Li_{3-x}Co_xN

La structure des matériaux $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ est similaire à Li_3N , mais les paramètres de maille varient en fonction du taux de cobalt contenu dans la maille : pour les matériaux Li_3N et $\text{Li}_{2,4}\text{Co}_{0,6}\text{N}$ le paramètre de maille *a* augmente respectivement de 3,65 Å à 3,74 Å et le paramètre de maille *c* diminue respectivement de 3,87 Å à 3,62 Å [40,50]. Le taux de solubilité maximal du cobalt dans le nitrure mixte se situe aux alentours de 0,6 mole de cobalt par mole d'azote.

Si on fait le choix de réduire le matériau, puis de cycler entre 0 V et 1 V vs Li⁺/Li, les bilans faradiques donnés dans la littérature sont divergents d'au moins un facteur deux. Les valeurs issues de la littérature [40,42] sont données dans le Tableau 3 :

Mélange avant traitement	Mode opératoire utilisé	Bilan faradique en 1 ^{ère}
thermique	pour la synthèse	réduction
0,1 Co + 1 Li ₃ N	500-750°C ; N ₂	0 [29,42]
$0,2 \text{ Co} + 1 \text{ Li}_3 \text{N}$	500-750°C ; N ₂	0 [29,42]
0,3 Co + 1 Li ₃ N	500-750°C ; N ₂	0,13 [29] et 0,3 [42]
0,4 Co + 1 Li ₃ N	500-750°C ; N ₂	0,18 [29]; 0,3 [42] et 0,37 [30]
0,5 Co + 1 Li ₃ N	500-750°C ; N ₂	0,17 [29] et 0,3 [42]

Tableau 3: Bilans faradiques obtenus lors de la première réduction des matériaux Li_{3-x}Co_xN, d'après [40-42].

On constate un problème important de reproductibilité des bilans faradiques obtenus en réduction, pour l'ensemble des compositions chimiques étudiées. Cet aspect pose le problème de la connaissance exacte de la composition chimique des matériaux synthétisés.

En cherchant l'amélioration des performances électrochimiques, on peut bien entendu étendre la fenêtre de cyclage sur une fenêtre de potentiel comprise entre 0 V et 1,4 V vs Li⁺/Li. En première oxydation, les matériaux de type $Li_{3-x}Co_xN$ présentent des bilans faradiques extrêmement intéressants (Tableau 4).

Matériau	Bilan faradique max. obtenu à 1,4 V vs Li ⁺ /Li lors de la première oxydation (F.mol ⁻¹)	Capacité massique correspondante (mAh.g ⁻¹)
Li _{2,8} Co _{0,2} N	1,81 / 1,98	1075 / 1175
Li _{2,7} Co _{0,3} N	1,71	910
Li _{2,6} Co _{0,4} N	1,62	780
Li _{2,55} Co _{0,45} N	1,55	715
Li _{2.4} Co _{0.6} N	1,35	550

Tableau 4: Capacités massiques maximales obtenues en fin de première oxydation (1,4 V vs Li⁺/Li) sur les matériaux Li_{3-x}Co_xN, pour une densité de courant de 0,5 mA.cm⁻², d'après [41].

En terme de cyclage, ces mêmes auteurs [41] indiquent des performances fortement dépendantes du taux de cobalt dans le matériau (Tableau 5).

Matériau	Capacité massique au 1 ^{er} cycle (mAh.g ⁻¹)	Capacité massique après 20 cycles (mAh.g ⁻¹)	Perte de capacité en 20 cycles (%)
Li _{2,8} Co _{0,2} N	1075 / 1175	0	
Li _{2,7} Co _{0,3} N	910	750	- 17
Li _{2,6} Co _{0,4} N	780	770	- 1
Li _{2,55} Co _{0,45} N	715	735	+ 3
Li _{2,4} Co _{0,6} N	550	425	- 22

Tableau 5: Capacités massiques obtenues après 20 cycles entre 0 V et 1,4 V vs Li⁺/Li sur les matériaux $Li_{3-x}Co_xN$, pour une densité de courant de 0,5 mA.cm⁻², d'après [41].

On voit donc l'intérêt ici des nitrures mixtes de lithium et de cobalt, qui permettent a priori d'atteindre des capacités massiques deux à trois fois plus élevées que celles obtenues sur le graphite (372 mAh.g⁻¹ théorique).

Pour le matériau $Li_{2,6}Co_{0,4}N$, seuls Shodai et coll. [41,79] indiquent un cyclage stable sur 50 cycles entre 0,0 V et 1,4 V vs Li⁺/Li (Figure 19). De façon contradictoire, les autres auteurs ayant étudié le comportement du matériau en cyclage [40,42,80,81] ne présentent jamais plus de 10 à 20 cycles dans les mêmes conditions de cyclage. Par exemple, H. Sun et coll. [80] montrent une capacité qui chute d'environ 45% au bout de 20 cycles. Nous avons reporté l'évolution des bilans faradiques en cyclage d'après Shodai [79] et d'après Sun [80] sur la Figure 20.



Figure 19: Courbes galvanostatiques du matériau Li_{2,6}Co_{0,4}N entre 0,0 V et 1,4 V vs Li⁺/Li, d'après [41].



Figure 20: Capacité obtenues en cyclage sur le matériau Li_{2,6}Co_{0,4}N sur la fenêtre de potentiel 0 – 1,4 V vs Li⁺/Li pour une densité de courant de 0,2 mA.cm⁻², d'après [79,80].

Les matériaux Li_{3-x}Cu_xN

Cette famille de composés possède une structure lamellaire proche de celle de α -Li₃N. Tout comme dans le système Li-Co-N, on observe une augmentation du paramètre de maille *a* et une contraction du paramètre de maille *c* lorsque le taux de cuivre augmente. Cependant, l'évolution est moins marquée dans le cas du système Li-Cu-N que dans le cas du système Li-Co-N : de Li₃N à Li_{2,57}Cu_{0,43}N, *a* augmente respectivement de 3,65 Å à 3,67 Å et *c* diminue de 3,87 Å à 3,77 Å [50,54]. La limite de solubilité du cuivre est de 0,43, ce qui est légèrement inférieur à ce qui a pu être observé dans le cas des nitrures mixtes de lithium et de cobalt.

Contrairement au nombre important de travaux qui ont pu être effectués sur le système $Li_{3-x}Co_xN$ (en particulier sur le matériau $Li_{2,6}Co_{0,4}N$), les nitrures mixtes de lithium et de cuivre n'ont été que très peu étudiés électrochimiquement. On retrouve donc les équipes de

Shodai [41] et de Nishijima [42]. Dans le domaine [0,0 - 1,0] V vs Li⁺/Li, des bilans faradiques inférieurs à 0,2 F.mol⁻¹ sont signalés [42] et aucune donnée en cyclage n'est disponible pour ce groupe de composés (Figure 21). Dans le domaine [0,0 - 1,4] V vs Li⁺/Li, seul le nitrure mixte de formule Li_{2,6}Cu_{0,4}N a fait l'objet d'une étude de rechargeabilité mais seule une dizaine de cycles galvanostatiques est donnée (Figure 22), avec une fois de plus des données contradictoires puisque des capacités de 450 et 700 mAh.g⁻¹ sont indiquées suivant les auteurs [41,42].



Figure 21: Allure de la première réduction des matériaux $Li_{3-x}Cu_xN$ (0,1 $\leq x \leq$ 0,4), d'après [42].



Figure 22: Etude de la stabilité en cyclage du matériau $Li_{2,6}Cu_{0,4}N$ sur une profondeur de charge de 1,0 F.mol⁻¹, d'après [42]. j = 0,3 mA.cm⁻².

Les matériaux Li_{3-x}Ni_xN

Les nitrures mixtes $Li_{3-x}Ni_xN$ cristallisent dans une structure qui dérive de celle de α -Li₃N. On observe le même type d'évolution des paramètres de maille, c'est-à-dire une augmentation du paramètre de maille *a* et une diminution du paramètre de maille *c* [50,54]. Pour un même taux de métal dans le matériau, on retrouve des paramètres de maille identiques à ceux observés dans le système Li-Co-N. Il faut noter que dans le système Li-Ni-N, le taux de solubilité maximum du nickel dans le nitrure mixte atteint 0,84 [54], ce qui est beaucoup plus élevé que dans les systèmes Li-Co-N ($x_{max} \sim 0,6$) et Li-Cu-N ($x_{max} = 0,43$).

Les travaux consacrés aux études électrochimiques de cette famille de composés restent très limités. Nishijima et coll. [42] sont les seuls auteurs à décrire le comportement en première réduction en fonction du taux de nickel dans le matériau (Figure 23). La capacité spécifique est limitée à 145 mAh.g⁻¹ pour le composé $Li_{2,6}Ni_{0,4}N$ qui présente les meilleures performances dans le domaine de potentiel [0 - 1] V vs Li^+/Li . Sur cette fenêtre de potentiel, aucune étude en cyclage n'a été présentée dans la littérature pour les matériaux de type $Li_{3-x}Ni_xN$.



Figure 23: Première réduction des matériaux $Li_{3-x}Ni_xN$, $0,1 \le x \le 0,5$, j = 0,3 mA.cm⁻², d'après [42].

Quant à la fenêtre de potentiel plus étendue, comprise entre 0 V et 1,4 V vs Li⁺/Li, seul un nombre très restreint de cycles (sept) est présenté (Figure 24), avec une capacité maximale limitée à 220 mAh.g⁻¹ pour Li_{2,5}Ni_{0,5}N [42] et à 180 mAh.g⁻¹ pour Li_{2,6}Ni_{0,4}N [41]. La capacité massique pour le système Li-Ni-N semble donc largement moins importante que pour les systèmes Li-Cu-N et Li-Co-N [41,42].



Figure 24: Cyclages galavanostatiques effectués entre 0,0 V et 1,4 V vs Li⁺/Li sur le matériau Li_{2,5}Ni_{0,5}N, d'après [42]. j = 0,3 mA.cm⁻².
Conclusion

Cette analyse bibliographique fait ressortir la possibilité d'atteindre des valeurs de capacités spécifiques élevées, largement supérieures à celle du graphite, si on utilise des nitrures mixtes de lithium et de cobalt par exemple.

En effet, les potentialités offertes par les composés au fer et au manganèse, à savoir une capacité spécifique réversible de 150 mAh.g⁻¹ aux alentours de 1,2 - 1,4 V vs Li⁺/Li ne les désignent pas comme matériaux prometteurs.

La voie originale proposée par le groupe de Montpellier, permettant d'utiliser les phosphures de titane, de zinc et de cuivre démontre une faisabilité quant à l'utilisation de la catégorie des pnictogénures de métal comme matériaux d'électrode négative, leur cyclabilité restant cependant trop limitée pour une utilisation dans les accumulateurs Li-ion.

Les quelques résultats publiés sur les nitrures de métaux de type $Li_{3-x}M_xN$ (M = Co, Cu, Ni) nous ont mené à nous intéresser à la synthèse et à l'étude des propriétés électrochimiques de cette catégorie de matériaux, dans la mesure où pour certaines compositions (en particulier $Li_{2,6}Co_{0,4}N$), des capacités spécifiques importantes semblent possibles à des tensions cette fois-ci proche de 0,5 V vs Li⁺/Li.

Les valeurs très dispersées de capacité obtenue en première réduction dans le cas des composés au cobalt (variation d'un facteur deux parfois), les données contradictoires sur les durées de vie en cyclage des matériaux $Li_{2,6}Co_{0,4}N$ et $Li_{2,6}Cu_{0,4}N$, mais aussi le peu de composés testés pour les nitrures mixtes de lithium et de nickel, nous ont conduit à une étude systématique des trois systèmes Li-Co-N, Li-Cu-N et Li-Ni-N.

Notre démarche a consisté à mettre au point dans chaque cas les conditions optimales de synthèse conduisant à des compositions chimiques reproductibles et bien établies. Les synthèses ont été effectuées à partir de $Li_3N + R$ M, R représentant le rapport molaire des réactifs $R = M/Li_3N$, avec $0 < R \le 1$. Cet aspect systématique a été rendu nécessaire par la volonté d'obtenir des données expérimentales sur les couples redox responsables de l'électroactivité des matériaux et pour tenter d'appréhender leur structure.

Références bibliographiques du chapitre 1 :

[1] : R.A. Sharma et R.N. Seefurth, J. Electrochem. Soc. 123, 1976, p. 1763.

[2] : B.A. Boukamp, G.C. Lesh et R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 128, 1981, p. 725.

[3] : J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, T. Ichikawa et O. Yamamoto, Solid State Ionics 135, 2000, p. 175.

[4] : J. R. Van Beck et P. J. Rommer, J. Power Sources 7, 1979, p. 595.

[5] : J. Yang, M. Winter et J.O. Besenhard, Solid State Ionics 90, 1996, p. 281.

[6] : H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu et Y. Liang, Electrochem. Solid State Lett. 2, 1999, p. 547.

[7] : H. Guo, H. Zhao, C. Yin et W. Qiu, J. Alloys Comp., 2006, sous presse.

[8] : M.S. Park, Y.J. Lee, S. Rajendran, M.S. Song, H.S. Kim et J.Y. Lee, Electrochim. Acta 50, 2005, p. 5561.

[9] : F. Orsini, E. Baudrin, S. Denis, L. Dupont, M. Touboul, D. Guyomard, Y. Piffard et J.M. Tarascon, Solid State Ionics 107, 1998, p. 123.

[10] : S. Denis, E. Baudrin, M. Touboul et J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 144, 1997, p. 4099.

[11] : E. Baudrin, S. Laruelle, S. Denis, M. Touboul et J.M. Tarascon, Solid State Ionics 123, 1999, p. 139.

[12] : P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont et J.M. Tarascon, J. Power Sources 97-98, 2001, p. 235.

[13] : P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin et J.M. Tarascon, C.R. Acad. Sci. Paris 3, 2000, p. 681.

[14] : D. Larcher, G. Sudant, J.B. Leriche, Y. Chabre et J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 149, 2002, p. A234.

[15] : G.X. Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, M. Lindsay, H.K. Liu et S.X. Dou, J. Power Sources 109, 2002, p. 142.

[16] : Z.Y. Yuan, F. Huang, C.Q. Feng, J.T. Sun et Y.H. Zhou, Mater. Chem. Phys. 79, 2003, p. 1.

[17] : D. Larcher, C. Masquelier, D. Bonnin, Y. Chabre, V. Masson, J.B. Leriche et J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 150, 2003, p. A133.

[18] : R. Yang, Z. Wang, J. Liu et L. Chen, Electrochem. Solid State Lett. 7, 2004, p. A496.

[19] : Y.M. Kang, K.T. Kim, J.H. Kim, H.S. Kim, P.S. Lee, J.Y. Lee, H. K. Liu et S.X. Dou, J. Power Sources 133, 2004, p. 252.

[20] : E. Ferg, R. J. Gummow et A. de Kock, J. Electrochem. Soc. 141, 1994, p. L147.

[21] : K.M. Colbow, J.R. Dahn et R.R. Haering, J. Power Sources 26, 1989, p. 397.

[22] : T. Ohzuku, A. Ueda et N. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 142, 1995, p. 1431.

[23] : T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto et Y. Iwakoshi, J. Power Sources 54, 1995, p. 99.

[24] : F. Bonino, L. Busani, M. Manstretta, B. Rivolta et B.J. Scrosati, J. Power Sources 6, 1981, p. 261.

[25] : T. Ohzuku, Z. Takehara et S. Yoshizawa, Electrochim. Acta 24, 1979, p. 219.

[26] : D.C.S. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson et L.F. Nazar, Science 296, 2002, p. 2012.

[27] : V. Pralong, D.C.S. Souza, K.T. Leung et L.F. Nazar, Electrochem. Commun. 4, 2002, p. 516.

[28] : R. Alcantara, J.L. Tirado, J.C. Jumas, L. Monconduit et J. Olivier-Fourcade, J. Power Sources 109, 2002, p. 308.

[29] : D.C. CSilva, O. Crosnier, G. Ouvrard, J. Greedan, A. Safa-Sefat et L.F. Nazar, Electrochem. Solid State Lett. 6, 2003, p. A162.

[30] : K. Wang, J. Yang, J. Xie, B. Wang et Z. Wen, Electrochem. Commun. 5, 2003, p. 480.

[31] : O. Crosnier, C. Mounsey, P. Subramanya Herle, N. Taylor et L.F. Nazar, Chem. Mater. 15, 2003, p. 4890.

[32] : M.V.V.M. Satya Kishore et U.V. Varadaraju, J. Power Sources 156, 2006, p. 594.

[33] : O. Crosnier et L.F. Nazar, Electrochem. Solid State Lett. 7, 2004, p. A187.

[34] : H. Pfeiffer, F. Tancret, M.P. Bichat, L. Monconduit, F. Favier et T. Brousse, Electrochem. Commun. 6, 2004, p. 263.

[35] : Y. Kim, S. Lee, C.K. Lee et H. Sohn, J. Power Sources 141, 2005, p. 163.

[36] : M.V.V.M. Satya Kishore et U.V. Varadaraju, J. Power Sources 144, 2005, p. 204.

[37] : M.P. Bichat, Thèse de doctorat, 2005, univ. Montpellier II.

[38] : M. Nishijima, Y. Takeda, N. Imanishi et O. Yamamoto, J. Solid State Chem. 113, 1994, p. 205.

[39] : M. Nishijima, N. Tadokoro, Y. Takeda, N. Imanishi et O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 141, 1994, p. 2966.

[40] : M. Nishijima, T. Kagohashi, M. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto et S. Kondo, Solid State Ionics 83, 1996, p. 107.

[41] : T. Shodai, S. Okada, S. I. Tobishima et J. I. Yamaki, Solid State Ionics 86-88, 1996, p. 785.

[42] : M. Nishijima, T. Kagohashi, Y. Takeda, M. Imanishi et O. Yamamoto, J. Power Sources 68, 1997, p. 510.

[43] : A. Gudat, R. Kniep et A. Rabeneau, J. Less-Common Met. 161, 1990, p. 31.

[44] : M. Fromont, Rev. Chim. Miner. 4, 1967, p. 447.

[45] : R. Juza, E. Anschutz et H. Puff, Angew. Chem. 71, 1959, p. 161.

[46] : S. Suzuki et T. Shodai, Solid State Ionics 116, 1999, p. 1.

[47] : J. Cabana, N. Dupré, G. Rousse, C. P. Grey, M. R. Palacín, Solid State Ionics 176, 2005, p. 2205.

[48] : J. Cabana, N. Dupré, C. P. Grey, G. Subías, M. T. Caldés, A. M. Marie et M. R. Palacín, J. Electrochem. Soc., 152 (11), 2005, p. A2246.

[49] : J. Cabana, G. Rousse, A. Fuertes et M. R. Palacín, J. Mater. Chem., 13, 2003, p. 2402.

[50] : W. Sachsze et R. Juza, Z. Anorg. Chem. 259, 1949, p. 278, Univ. Heidelberg, Germany.

[51] : A. G. Gordon, D. H. Gregory, A. J. Blake, D. P. Weston et M. O. Jones, Int. J. of Inorg. Mat. 3, 2001, p. 973.

[52] : M. G. Barker, A. J. Blake, P. P. Edwards, D. H. Gregory, T. A. Hamor, D. J. Siddons et E. Smith, Chem. Commun., 1999, p. 1187.

[53] : D. H. Gregory, P. M. O'Meara, A. G. Gordon, D. J. Siddons, A. J. Blake, M. G. Barker, T. A. Hamor et P. P. Edwards, J. All. and Comp. 317-318, 2001, p. 237.

[54] : R. Niewa, Z. L. Huang, W. Schnelle, Z. Hu et R. Kniep, Z. Anorg. Allg. Chem. 629, 2003, p. 1778.

[55] : K. Wang, J. Yang, J. Xie et S. Zhang, Solid State Ionics 160, 2003, p. 69.

[56] : M. T. Weller, S. E. Dann, P. F. Henry et D. B. Currie, J. Mater. Chem. 9, 1999, p. 283.

[57] : L. Ouvrard, C. R. Acad. Sci. Paris 114, 1892, p. 120.

[58] : B.A. Boukamp et R.A. Huggins, Mater. Res. Bull. 13, 1978, p. 23.

- [59] : E. Schönherr, G. Müller et E. Winkler, J. Crystallogr. Growth 43, 1978, p. 469
- [60] : D. W. Osborne et H. E. Flotow, J. Chem. Thermodyn. 10, 1978, p. 675.

- [62] : E. Zintl et G. Brauer, Z. Elektrochem. 41, 1935, p. 102.
- [63] : M. Mali, J. Roos et D. Binkmann, Phys. Rev. B 36, 1987, p. 3888.

[64] : H.J. Beister, S. Haag, R. Kniep, K. Strössner et K. Syassen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27, 1988, p. 1101.

- [65] : A. Rabeneau et H. Schultz, J. Less-Common Met. 50, 1976, p. 155.
- [66] : A. Rabeneau, Solid State Ionics 6, 1982, p. 277.
- [67] : H. Schulz et K.H. Thiemann, Acta Crystallogr. Sect. A 35, 1979, p. 309.
- [68] : J. Wahl, Solid State Commun. 29, 1979, p. 485.
- [69] : D. Brinkmann, W. Freudenreich et J. Roos, Solid State Commun. 28, 1978, p. 233.
- [70] : D.E. Sands, D.H. Wood et W.J. Ramsey, Acta Crystallogr. 16, 1963, p. 316.
- [71] : E. Zintl et G. Brauer, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 41, 1935, p. 297.
- [72] : R. Juza, K. Langer et K. von Benda, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 1968, p. 360.
- [73] : R. Juza et F. Hund, Naturwiss 38, 1946, p. 121.
- [74] : R. Juza et F. Hund, Z. Anorg. Allg. Chem. 257, 1948, p. 1.
- [75] : R. Niewa, F. J. DiSalvo, D. K. Yang, D. B. Zax, H. Luo et W. B. Yelon, J. Alloys Compounds 266, 1988, p. 32.
- [76] : A. P. Palisaar et R. Juza, Z. Anorg. Allg. Chem. 384, 1971, p. 1.
- [77] : M. G. Barker et I. C. Alexander, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1974, p. 2166.
- [78] : R. Niewa, H. Jacobs et H. M. Mayer, Z. Kristallogr. 210, 1995, p. 513.
- [79] : T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima et J. Yamaki, J. Power Sources 68, 1997, p. 515.

^{[61] :} J. Barin, O. Knacke et O. Kubaschwski, Thermodynamical properties of Inorganic Substances, 1977, Springer, Berlin/New York.

[80] : H. Sun, X. He, J. Li, J. Ren, C. Y. Jiang et C. Wan, Solid State Ionics 177, 2006, p. 1331.

[81] : Y. M. Kang, S. C. Park, Y. S. Kang, P. S. Lee, J. Y. Lee, Solid State Ionics 156, 2003, p. 263.

Chapitre II :

Etude des nitrures mixtes de lithium et de cobalt

I. Synthèse et caractérisation

I.1. Introduction

La partie synthèse que nous allons développer ici est commune à tous les nitrures mixtes de lithium et de métal que nous allons étudier par la suite. La synthèse des composés Li_{3-x}M_xN (M = Co, Cu, Ni) a été pour la première fois décrite en 1949 par W. Sachsze et R. Juza [1]. C'est une synthèse céramique classique. Les précurseurs utilisés sont soit un mélange de nitrure de lithium (Li₃N) et de métal (M), soit un mélange Li₃N et de nitrure de métal de type M₃N. Les précurseurs sont chauffés entre 400 et 800°C sous azote ou sous azote hydrogéné à hauteur de 1 %. Les précurseurs étant très réactifs à l'air, toutes les étapes de synthèse — excepté le traitement thermique — seront réalisées sous atmosphère contrôlée (Ar) dans une boîte à gants. Les taux respectifs en oxygène et en humidité sont en permanence inférieurs à 2 ppm. La majeure partie des études réalisées récemment [2,36] sur les nitrures mixtes utilise des synthèses sous azote pur et avec le mélange de réactifs Li₃N + M. C'est ce type de synthèse que nous avons choisi de mettre en œuvre, pour un rapport molaire de réactifs R = M / Li₃N (M = Co, Cu, Ni), avec 0 < R ≤ 1. La réaction de synthèse peut s'écrire schématiquement de la façon suivante :

$$Li_{3}N + RM \xrightarrow{N_{2} \text{ ou } N_{2} + 1\%H_{2}} Li_{3-x}M_{x}N$$
(1)

avec $x \le R$, pour une température comprise entre 400 et 800°C.

Il faut noter en tout premier point que la réaction (1) n'est pas équilibrée, même si ce modèle réactionnel est systématiquement mentionné dans la littérature, aucune indication concernant le mécanisme réactionnel n'est précisée.

Les composés synthétisés dérivent tous de la structure de type α -Li₃N, qui cristallise dans une structure lamellaire unique. Nous avons donc consacré la partie suivante à l'étude structurale et électrochimique du précurseur Li₃N commercial utilisé lors de la synthèse.

I.2. Etude du précurseur Li₃N

Analyse par diffraction des rayons X

Compte tenu de la grande réactivité du réactif Li_3N et des composés synthétisés (échantillons étant instables à l'air), il est nécessaire de prendre des précautions pour l'analyse par

diffraction des rayons X des nitrures mixtes : par exemple, le porte échantillon est préparé en boîte à gants. Le porte échantillon va ensuite être sorti de la boîte à gants dans une boite hermétique en plastique, avec un double bouchon. Les poudres sont ainsi protégées de l'air pendant le trajet jusqu'au diffractomètre.

Les analyses en diffraction des rayons X sont ensuite réalisées sous vide. Pour ceci, une chambre spécifique est montée sur le diffractomètre, avec une fenêtre circulaire en Kapton® qui permet le passage des rayons X. Cette chambre permet habituellement de faire des analyses par diffraction des rayons X sous différents gaz et à des températures contrôlées, mais nous l'utiliserons ici simplement de manière à protéger notre échantillon de l'air (sous vide) à température ambiante (la pièce est climatisée à 22°C). Nous avons réalisé nos analyses sous vide plutôt que sous un gaz inerte, ce qui permet de récupérer un signal diffracté plus intense. De par ce mode opératoire, l'échantillon n'est en contact avec l'air que pour un temps très court (inférieur à 15 secondes) qui est le temps nécessaire au chargement de l'échantillon dans la chambre sous vide.

Pour la suite de cette thèse, les conditions opératoires utilisées seront les suivantes : Le domaine angulaire balayé s'étend généralement sur une fenêtre de 20 à 90 degrés en 2 θ , par pas de 0,04 degrés pendant 4 secondes. Ceci équivaut à un temps d'acquisition de la totalité du diagramme de diffraction des rayons X d'environ 2 heures et quart. La source de rayons X utilisée est une source au cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406$ Å). Le porte échantillon est en cuivre ou en Plexiglas, le Plexiglas permettant de s'affranchir des raies de diffraction dues au cuivre lorsque c'est nécessaire.

Nous avons rappelé dans la première partie de cette thèse que le nitrure de lithium pouvait se composer de deux formes allotropiques appelées α et β , la phase γ ne pouvant pas être obtenue autrement que dans des conditions extrêmes de pression, que nous n'atteignons jamais dans notre cas.

Le diagramme de diffraction des rayons X que l'on a obtenu sur la poudre de Li_3N commerciale utilisée lors des synthèses des nitrures mixtes est présenté sur la Figure 1 :



Figure 1: Diagramme de diffraction des rayons X de Li₃N commercial utilisé pour la synthèse des nitrures mixtes de lithium et de métal.

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu indique que le produit commercial contient à la fois les phases hexagonales α -Li₃N et β -Li₃N (fiches JCPDS données en annexe 1 et 2).

Dans une maille hexagonale, les distances inter réticulaires sont reliées aux indices de Miller et aux paramètres de maille par la formule suivante :

$$d_{hkl} = \left(\sqrt{\frac{4}{3a^2} \times (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}}\right)^{-1}$$

En utilisant cette relation et la loi de Bragg, que l'on applique aux pics de diffraction observés, nous pouvons ainsi calculer les paramètres de maille *a* et *c* du matériau.

Les raies de diffractions de α -Li₃N et de β -Li₃N sont récapitulées dans le Tableau 1 et le Tableau 2. Les paramètres de maille calculés pour la phase α -Li₃N (a = b = 3,63(7) Å et c = 3,87(0) Å) et pour la phase β -Li₃N (a = b = 3,55(8) Å et c = 6,33(7) Å) sont en bon accord avec les paramètres de maille indiqués dans la littérature (α -Li₃N : a = 3,648 Å et c = 3,875 Å [3] ; β -Li₃N : a = 3,552 Å et c = 6,311 Å [4]).

Plan réticulaire {hkl}	001	100	101	002	110	102	111	200
2θ (degrés)	22,96	28,32	36,76	46,92	50,13	55,71	55,82	58,57
d _{hkl} (Å)	3,870	3,149	2,443	1,935	1,818	1,649	1,646	1,575

Tableau 1: Pics de diffraction des rayons X observés pour la phase α -Li₃N, avec une source de rayons X au cuivre.

Plan réticulaire {hkl}	002	100	101	102	110	103	004	112	200
2θ (degrés)	28,14	28,95	32,28	40,81	51,31	52,48	58,18	59,54	59,99
d _{hkl} (Å)	3,169	3,082	2,771	2,209	1,779	1,742	1,584	1,551	1,541

 $\label{eq:stableau} \begin{array}{l} Tableau \ 2: \ Pics \ de \ diffraction \ des \ rayons \ X \ observés \ pour \ la \ phase \ \beta-Li_3N, \\ avec \ une \ source \ de \ rayons \ X \ au \ cuivre. \end{array}$

Par contre, on peut observer deux signaux très faibles à $30,6^{\circ}$ et $33,6^{\circ}$ en 2 θ . Ces impuretés correspondent d'une part à la présence d'un produit hydrogéné de type imidure de lithium Li₂NH ou amidure de lithium LiNH₂ et d'autre part à l'oxyde de lithium Li₂O.

D'après la littérature, la phase β -Li₃N est métastable à température ambiante [5]. C'est pourquoi nous avons essayé de chauffer le composé pour faire disparaître la phase β -Li₃N, de manière à avoir un produit de type α -Li₃N pur.

Le traitement thermique est effectué sous azote pur à 700°C pendant 8 heures. Les diagrammes de diffraction avant et après traitement thermique de Li_3N sont présentés sur la Figure 2.

Après traitement thermique, on observe une très nette diminution de l'intensité des pics de diffraction caractéristiques (100, 101, 110, 103) de la phase β -Li₃N. D'autre part, on observe que les intensités absolues des pics caractéristiques de la phase α -Li₃N ont fortement augmenté, ce qui confirme, de manière qualitative, que la phase β -Li₃N présente avant le traitement thermique a bien été transformée en phase α -Li₃N pendant le traitement thermique à 700°C sous azote. Les pics de diffraction des impuretés LiNH₂ et/ou Li₂NH et Li₂O sont toujours présents dans le diagramme de diffraction des rayons X.



Figure 2: Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le matériau Li₃N (a) avant traitement thermique et (b) après cuisson à 700°C pendant 8 heures, sous N₂.

Après recuit à 700°C pendant 8 heures sous azote, nous avons pu constater une perte de masse de l'ordre de 6 %. Cette perte de masse s'explique par une évaporation de Li_3N connue pour s'effectuer à de telles températures [6].

Nous avons effectué des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB), dont le principe est donné en annexe (annexe 3), du nitrure de lithium commercial utilisé (non traité thermiquement). Les images sont données en Figure 3 :



Figure 3: Clichés MEB du nitrure de lithium commercial utilisé.

Les clichés permettent d'observer que les grains du précurseur Li₃N commercial sont de taille assez disparate : les particules les plus grosses ont un diamètre de 50 μ m, alors que d'autres ont un diamètre de quelques microns. La taille moyenne des grains se situe aux alentours de 10 à 20 microns. Cependant, sur l'agrandissement de la Figure 3, on peut voir que les particules les plus grosses sont en fait constituées d'un agglomérat de particules beaucoup plus fines, de diamètre inférieur au micron.

I.3. Synthèse des nitrures mixtes de lithium et de métal

Dans cette partie nous allons décrire le mode de synthèse commun à tous les nitrures mixtes de lithium et de métal.

Pour réaliser l'ensemble des nitrures mixtes recherchés, nous allons utiliser un mélange de nitrure de lithium (Li₃N, Alfa Aesar, 99,5%, <250 μ m) et de cobalt (Alfa Aesar, 99,8%, 1,6 μ m). Le diamètre des grains de Li₃N peut sembler largement supérieur au diamètre des grains de métal. En effet, nous avons simplement l'indication que les grains sont inférieurs à 250 μ m. Cependant, nous avons pu voir lors de notre étude morphologique sur Li₃N que les grains de Li₃N ont plutôt un diamètre moyen de 10 à 20 μ m. Par conséquent, la taille des grains des différents réactifs utilisés lors de la synthèse est proche, ce qui est une condition nécessaire pour effectuer une synthèse céramique dans de bonnes conditions (mélange homogène, bonne réactivité, etc.).

En tout premier lieu, il est nécessaire de mélanger la poudre de nitrure de lithium et de métal dans un mortier en agate pendant au moins 15 minutes, de manière à créer un mélange homogène des précurseurs initiaux. Suivant le matériau voulu, les proportions de métal peuvent varier. Nous utiliserons des proportions R allant de 0,1 à 1 mole de métal pour 1 mole de nitrure de lithium. La synthèse est effectuée pour obtenir un gramme de nitrure mixte de lithium et de métal. Les quantités pesées sont déterminées par les formules suivantes :

$$m_{Li_{3}N} = \frac{m_{tot}}{M_{Li_{3}N} + xM_{M}} \times M_{Li_{3}N} \quad \text{et} \quad m_{M} = \frac{m_{tot}}{M_{Li_{3}N} + xM_{M}} \times xM_{M}$$
Avec : $m_{tot} = \text{masse totale du mélange (soit 1 g)}$
 $M_{Li3N} = \text{masse molaire de Li}_{3}N \text{ (g.mol}^{-1})$
 $M_{M} = \text{masse molaire du métal M (g.mol}^{-1})$
 $m_{Li3N} = \text{masse de Li}_{3}N \text{ (g)}$
 $m_{M} = \text{masse du métal M (g)}$

Une fois le mélange des poudres réalisé, afin d'améliorer le contact entre les grains de réactifs, nous réalisons deux pastilles identiques à l'aide d'un moule de 13 mm de diamètre rempli d'environ 90 % du mélange ($Li_3N + M$). Les 10 % restant seront utilisés par la suite, lors de l'étape de traitement thermique. Les pastilles sont réalisées en soumettant le moule à une pression de 3 tonnes par cm² à l'aide d'une presse manuelle.

Les pastilles sont alors disposées dans un creuset en alumine, sur une feuille de tungstène. Nous avons choisi une feuille de tungstène car c'est un matériau très résistant à la chaleur, dont le point de fusion est situé largement au-dessus de la température de synthèse des nitrures mixtes de lithium / métal. Cependant, le nitrure de lithium est réactif avec le tungstène. En effet, un alliage de type Li_6WN_4 ou Li_9WN_6 peut être obtenu [7], et c'est par conséquent une impureté de synthèse potentielle. Nous avons vérifié par analyse chimique que dans nos conditions de synthèse cet alliage ne se formait pas.

L'ensemble creuset, tungstène et pastilles est ensuite introduit dans un tube en silice fermé hermétiquement, pour éviter tout contact avec l'air (Schéma 1). La synthèse est effectuée sous un flux gazeux d'azote (N₂) ou d'azote hydrogéné (N₂ + 1% H₂), ce qui permet d'éviter toute entrée d'air dans le tube en silice. Ceci est nécessaire pour éviter la formation d'oxydes (Li₂O) / hydroxydes de lithium (LiOH), d'oxydes de métaux et/ou de carbonates. L'utilisation d'azote hydrogéné peut s'avérer très intéressante car l'hydrogène permet de réduire toutes traces d'oxygène qui pourrait venir contaminer la synthèse.



Schéma 1: Dispositif utilisée lors du traitement thermique des pastilles pour la synthèse des nitrures mixtes de lithium et de métal.



Schéma 2: Evolution de la température lors de la synthèse des nitrures mixtes de lithium et de métal dasn le cas d'une synthèse à 700°C pendant 8 heures.

Le four est tout d'abord préchauffé à 300°C. Deux rampes de montée en température sont ensuite programmées : une première de 600°C par heure permettant d'atteindre très rapidement une température voisine de la température souhaitée suivie d'une seconde beaucoup plus lente (50°C par heure) permettant d'arriver plus lentement à la température de synthèse choisie. Cette température est enfin maintenue pendant le temps nécessaire à la synthèse du nitrure mixte de lithium et de métal, que nous déterminerons en fonction du composé synthétisé. Le refroidissement du composé suit l'inertie du four. Par exemple, le Schéma 2 indique l'évolution de la température au cours de la synthèse, lors d'une synthèse réalisée à 700°C pendant 8 heures.

Après retour à la température ambiante, le tube en silice est réintroduit dans la boîte à gants. Nous pouvons ainsi sortir les deux pastilles du tube et de leur support, puis nous les broyons dans un mortier en agate pendant 20 minutes, de manière à obtenir une poudre assez fine.

I.4. Etude du système Li-Co-N

I.4.1. Choix du gaz vecteur, de la température et de la durée de réaction

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier l'influence des conditions de synthèse sur le nitrure mixte de lithium et de cobalt synthétisé à partir du mélange de précurseurs dans les proportions suivantes : 1 mole de nitrure de lithium pour 0,4 mole de cobalt métallique conduisant à la formule chimique $Li_{2,6}Co_{0,4}N$ d'après les études bibliographiques [2,36]. C'est ce composé qui présenterait les résultats les plus prometteurs lors des tests électrochimiques [2,36].

Juza et coll. [1] ont indiqué une synthèse possible tout aussi bien sous N_2 que sous $N_2 + 1$ % H_2 . Alors qu'aucune donnée bibliographique ne vient décrire un effet spécifique du gaz vecteur, nous avons voulu vérifier l'effet de l'azote et de l'azote hydrogéné sur la synthèse. Il est difficile d'imaginer que cette différence n'implique pas de changements dans les matériaux synthétisés, puisque l'azote hydrogéné est réducteur, alors que l'azote est plus ou moins inerte, voire même légèrement oxydant à haute température. De plus, il est nécessaire de fixer des conditions de synthèse optimales. En effet, on s'est aperçu que dans la littérature, pour obtenir des nitrures mixtes identiques, les synthèses effectuées divergent, aussi bien sur le temps de synthèse qui peut varier de quelques heures à plusieurs jours, que sur les températures, qui peuvent varier entre 450 et 800°C. Cependant, les études les plus poussées ont toujours été effectuées sur les systèmes Li-Cu-N et Li-Ni-N [19,20,21,22,23] plutôt que sur le système Li-Co-N [1].

Les diagrammes de diffraction des rayons X du produit obtenu après traitement thermique de 8 heures à différentes températures sous N_2 sont présentés sur la Figure 4.

A température ambiante et jusqu'à 300°C sous azote, le diagramme de diffraction des rayons X observé présente les raies de diffraction des réactifs : Li_3N (symbolisées par les raies hkl α) et cobalt métallique (symbolisées par « Co »). Par conséquent, la synthèse n'a pas lieu avant 300°C.

A partir de 500°C, le diagramme de diffraction des rayons X du composé obtenu est totalement différent : on observe dans un premier temps la disparition totale des raies de diffraction caractéristiques du cobalt et certaines des raies de diffraction de α -Li₃N disparaissent, comme le pic principal (001 α) à 23° environ en 2 θ . Les pics de diffraction 100 α , 110 α et 200 α se décalent vers les bas angles, tandis que les pics de diffraction 002 α et 102 α se décalent vers les angles plus élevés. On a aussi une augmentation de l'intensité de la raie de diffraction 101 α à 37° environ.



Figure 4: Diagrammes de diffraction des rayons X d'un mélange initial de Li₃N + 0,4 Co après traitement thermique à différentes températures sous azote pur pendant 8 heures, à température ambiante, 300°C, 500°C et 700°C. (* = Li₂O)

L'ensemble de ces raies de diffraction hkl permet d'identifier la formation d'un nitrure de cobalt, en comparant avec la seule fiche JCPDS existante pour le composé $Li_{2,57}Co_{0,43}N$ (annexe 4) [1]. Ce composé est isostructural à α -Li₃N, c'est-à-dire qu'il est de symétrie hexagonale, avec un groupe d'espace P6/mmm.

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu à 700°C est tout à fait similaire à celui obtenu à 500°C, mais il est caractérisé par une meilleure cristallinité. Nous avons utilisé la méthode Rietveld, dont le principe est donné en annexe (annexe 5), pour calculer les paramètres de maille des composés obtenus, en faisant varier simplement *a* et *c*, ainsi que le facteur correctif lié à la hauteur de l'échantillon (paramètre *Sycos* dans le logiciel Fullprof), qu'il est nécessaire de corriger pour une configuration d'appareillage Bragg Brentano (θ - θ).

Les paramètres de maille calculés pour les composés obtenus à 500 et à 700°C sont récapitulés dans le Tableau 3 :

Mélange initial	500°C	700°C
$\begin{array}{c} 0,4 \text{ Co} + 1 \text{ Li}_3 \text{N} \\ \text{sous } \text{N}_2 \text{ pendant} \\ 8 \text{ heures} \end{array}$	a = 3,69(7) Å c = 3,66(8) Å	a = 3,70(8) Å c = 3,71(0) Å

Tableau 3: Paramètres de maille calculés par Rietveld sur les matériaux obtenus après traitement thermique du mélange initial 0,4 Co + 1 Li₃N sous azote pur, pendant 8 heures, à 500 et à 700°C.

Ces valeurs sont tout à fait comparables avec les valeurs issues de la littérature pour la composition $Li_{2,6}Co_{0,4}N$ puisque *a* est compris entre 3,68 et 3,73 Å et que *c* est compris entre 3,65 et 3,71 Å pour une synthèse à 700°C sous azote et des temps de synthèse variables qui ne sont pas toujours précisés [1,2,36].

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sous atmosphère d'azote hydrogéné en fonction de la température de synthèse, pour le rapport initial R = 0,4, sont donnés sur la Figure 5.

Contrairement à la synthèse sous azote pur, le composé $Li_{2,6}Co_{0,4}N$ n'est pas encore formé à 500°C sous azote hydrogéné car le diagramme de diffraction des rayons X correspond à un mélange de cobalt métallique et d'amidure / imidure de lithium (LiNH₂ / Li₂NH). On constate donc, par rapport à une synthèse sous azote pur, la formation d'un intermédiaire réactionnel qui entraîne un retard de la synthèse du nitrure mixte de lithium et de cobalt.



Figure 5: Diagrammes de diffraction des rayons X d'un mélange initial de Li₃N + 0,4 Co après traitement thermique à différentes températures sous azote hydrogéné (N₂ + 1 % H₂) pendant 8 heures, à température ambiante, 500°C, 600°C et 700°C (8h et 36h). PE en cuivre.

Contrairement à ce qui a pu être indiqué dans la littérature [1], il existe une grande différence entre une synthèse sous azote et sous azote hydrogéné. A 600°C, on a un mélange multiphasé : (i) On observe les pics de diffraction des rayons X à $27,5^{\circ}$; $37,5^{\circ}$ et 49° en 2θ qui correspondent au nitrure mixte de lithium et de cobalt. (ii) On retrouve également du cobalt métallique n'ayant pas réagi. (iii) Les pics de diffraction de LiNH₂ et/ou Li₂NH apparaissent. Même à 700°C, les pics de diffraction de l'amidure et/ou imidure de lithium subsistent, que le temps de synthèse soit de 8 heures ou de 36 heures (Figure 5).

Les paramètres de maille ont été calculés par la méthode de Rietveld de la même manière que sous N_2 , pour les synthèses à 700°C, lorsque le produit obtenu est le plus pur (Tableau 4).

Mélange initial	700°C, 8h	700°C, 36h
0,4 Co + 1 Li ₃ N	a = 3,72(3) Å	a = 3,68(0) Å
sous N ₂ + 1 % H ₂	c = 3,66(6) Å	c = 3,61(8) Å
0,4 Co + 1 Li ₃ N	a = 3,70(8) Å	
sous N ₂ pur	c = 3,71(0) Å	

 $\begin{array}{l} \mbox{Tableau 4: Comparaison des paramètres de maille obtenus lors d'une synthèse sous N_2 et sous N_2 + 1% H_2 \\ a différentes températures, calculés par la méthode de Rietveld.} \end{array}$

Les paramètres de maille obtenus sous N₂ et sous N₂ + 1% H₂ à 700°C sont très proches. On a donc des composés similaires et restent voisins de ceux cités dans la littérature pour le composé $Li_{2,6}Co_{0,4}N$ synthétisé sous azote. A notre connaissance, aucune valeur de paramètres de maille n'a été donnée dans la littérature en ce qui concerne un composé du système Li-Co-N synthétisé sous azote hydrogéné.

I.4.2. Synthèse et caractérisation des composés Li_{3-x}Co_xN

Nous avons réalisé la synthèse de nitrures mixtes de lithium et de cobalt à 700°C sous azote pendant 8 heures, dans un large gamme de composition : le rapport R du nombre de moles de cobalt sur celui de Li_3N avant réaction est compris entre 0 et 0,8. La Figure 6 récapitule l'ensemble des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus.

On remarque que pratiquement tous les pics de diffraction de la phase α -Li₃N sont conservés pour toutes les compositions. Ceci indique que la symétrie hexagonale ainsi que le groupe d'espace P6/mmm sont conservés, quel que soit le taux de cobalt introduit dans le mélange initial avant le traitement thermique.



Figure 6: (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des nitrures mixtes de cobalt et de lithium synthétisés à 700°C sous azote pendant 8 heures, à partir du mélange R Co + 1 Li₃N avec : R = 0; R=0,1; R = 0,2; R = 0,3; R = 0,4; R = 0,5; R = 0,6; R = 0,7; R = 0,8.





En fait, pour un rapport initial R < 0,3, on conserve les raies de diffraction 001 ; 100 ; 002 ; 110 ; 102 ; 200 et 112 caractéristiques d'une phase de type α -Li₃N (Figure 6(a)). Pour $0,3 \le R \le 0,6$, on observe la disparition de la raie de diffraction 001 et l'apparition de la raie de diffraction 101. Pour les taux de cobalt plus importants (R = 0,7 et 0,8), des raies de diffraction supplémentaires apparaissent indiquant la présence de cobalt métallique n'ayant pas réagi (Figure 6(a)). Nous pouvons ainsi en déduire que la limite de solubilité du cobalt dans les nitrures mixtes de type Li-Co-N intervient pour R est compris entre 0,6 et 0,7.

Si l'on observe plus finement le diagramme de diffraction des rayons X (Figure 6(b) et Figure 6(c)), alors on observe un décalage des raies de diffraction lorsque le taux R de cobalt augmente. En effet, les raies de diffraction 001, 101, 002, 102 et 112 se déplacent vers les grands angles, alors que les raies de diffraction 100, 110 et 200 se décalent vers les petits angles. Ceci indique qualitativement une contraction du paramètre de maille c et une augmentation du paramètre de maille a lorsque R augmente.

Nous avons réalisé l'analyse chimique de l'ensemble de ces composés par ICP-AES (annexe 6). Afin d'éviter l'hydrolyse violente de nos échantillons, nous avons procédé comme suit pour leur dissolution en milieu aqueux : nous avons dispersé nos échantillons solides dans un faible volume de carbonate de propylène (PC) puis nous ajoutons progressivement l'acide sulfurique (1 mol.L⁻¹). L'hydrolyse du composé est ainsi maîtrisée puisque l'on n'observe plus l'inflammation du nitrure mixte de lithium et de cobalt. Nous avons utilisé cette méthode pour tous les nitrures mixtes de lithium et de métal présentés au cours de cette thèse.

La détermination exacte de la composition chimique n'étant possible que pour une phase pure, nous nous sommes limités aux compositions contenant un taux de cobalt $R \le 0,6$ (Figure 6). Puisque l'azote ne peut pas être dosé précisément par ICP-AES, nous avons donc été contraint de donner les formules chimiques des nitrures mixtes en considérant deux hypothèses : soit les ions cobalt sont soit au degré d'oxydation +1, soit ils sont au degré d'oxydation +2 (Tableau 5).

On remarque sur le Tableau 6 que les compositions chimiques restent très proches sous azote et sous azote hydrogéné, ce qui confirme que les composés synthétisés à 700°C pendant 8 heures, quel que soit le gaz vecteur utilisé, sont très proches, ce que nous avions déjà pu constater précédemment par diffraction des rayons X.

	Produit obtenu	(dosage ICP-AES)	Formules chimiques
$R Co + Li_3N$	Hypothèse 1 : Co ^I	Hypothèse 2 : Co ^{II}	proposées dans la littérature
R = 0,1	Li _{2,91±0,03} Co ^I _{0,10±0,01} N	Li _{2,79±0,03} Co ^{II} _{0,10±0,01} N	Li _{2,9} Co _{0,1} N [1,2]
R = 0,2	Li _{2,80±0,03} Co ^I _{0,19±0,01} N	Li _{2,64±0,03} Co ^{II} _{0,18±0,01} N	Li _{2,8} Co _{0,2} N [2]
R = 0,3	$Li_{2,70\pm0,03}Co^{I}_{0,29\pm0,01}N$	Li _{2,46±0,03} Co ^{II} _{0,27±0,01} N	$\begin{array}{c} Li_{2,7}Co_{0,3}N\ [1]\\ Li_{2,57}Co_{0,3}N\ [2]\\ Li_{2,4}Co_{0,3}N\ [11] \end{array}$
R = 0,4	$Li_{2,63\pm0,03}Co^{I}_{0,37\pm0,01}N$	Li _{2,35±0,03} Co ^{II} _{0,33±0,01} N	$\begin{array}{c} Li_{2,6}Co_{0,4}N \ [17,8,9,10] \\ Li_{2,42}Co_{0,4}N \ [2] \\ Li_{2,30}Co_{0,4}N \ [11] \\ Li_{2,56}Co_{0,44}N \ ou \\ Li_{2,23}Co_{0,39}N \ [18] \end{array}$
R = 0,5	Li _{2,55±0,03} Co ^I _{0,44±0,01} N	Li _{2,23±0,03} Co ^{II} _{0,39±0,01} N	Li _{2,5} Co _{0,5} N [2] Li _{2,33} Co _{0,5} N [2] Li _{2,20} Co _{0,5} N [11]
$\mathbf{R} = 0.6$	$Li_{2,50+0.03}Co^{I}_{0.51+0.01}N$	$Li_{2,12+0.03}Co^{II}_{0.44+0.01}N$	Li _{2.4} Co _{0.6} N [2]

Tableau 5: Formules chimiques des nitrures mixtes de lithium et de cobalt obtenus après synthèse à 700°C, sous azote, pendant 8 heures. Comparaison avec les formules chimiques données dans la littérature.

Les résultats obtenus lors d'une synthèse à 700°C pendant 8 heures, en fonction du gaz vecteur, sont présentés dans le Tableau 6 :

traitement thermique	Composition chi	mique déterminée
du mélange 0,4Co+Li ₃ N	hypothèse : Co¹	hypothèse : Co^{II}
700°C, 8h, N ₂	Li _{2,63±0,03} Co ¹ _{0,37±0,01} N	Li _{2,35±0,03} Co ^{II} _{0,33±0,01} N
700° C, 8h, N ₂ + 1% H ₂	Li _{2,60±0,03} Co ^I _{0,40±0,01} N	Li _{2,30±0,03} Co ^{II} _{0,35±0,01} N

Tableau 6: Comparaison des compositions chimiques obtenues lors d'une synthèse des nitrures mixtes de lithium et de cobalt à 700°C sous azote et sous azote hydrogéné à partir du mélange 0,4 Co + 1 Li₃N.

Comme on peut le constater sur le Tableau 5, on a à la fois une perte de lithium et de cobalt dans les matériaux. Cette perte en lithium et en cobalt est d'autant plus importante que le taux de cobalt R initial est grand. La perte de lithium s'effectue probablement sous forme Li_3N , très volatil à cette température [6]. On peut penser à un comportement similaire pour expliquer la perte de cobalt. On rappelle que la formation des nitrures binaires de cobalt (Co_4N , Co_3N , Co_2N , Co_3N_2 et CoN [12,13]) a pu être observée par différents auteurs [14,15,16] à des températures similaires. D'un point de vue expérimental, ces hypothèses sont étayées par le fait que les parois du tube de silice sont opacifiées, probablement attaquées par des composés volatils formés pendant la synthèse.

Si l'on compare les formules chimiques de la littérature à celles calculées (Tableau 5), on observe des différences importantes sur le taux réel de cobalt dans le matériau après synthèse.

La différence sur le taux de cobalt – entre ce qui est mesuré par ICP-AES dans ce travail et ce qui est donné dans la littérature – varie de quelques % pour $0,1 \le R \le 0,3$ jusqu'à environ 26 % pour R = 0.6. L'écart enregistré sur le taux de cobalt n'est pas négligeable. La différence avec la littérature sur le taux de lithium varie de 4 à 12 %. On explique ces différences par le fait que dans la littérature, les taux finaux de cobalt et de lithium dans le matériau sont généralement assimilés à une réaction quantitative de type $Li_{3}N + RM \xrightarrow{N_{2} \text{ ou } N_{2} + 1\%H_{2}} Li_{3-x}M_{x}N$, avec x = R. Or, d'après les analyses chimiques, il est clair que la teneur finale x en cobalt dans le nitrure mixte est systématiquement inférieure à R.

Le degré d'oxydation des ions cobalt est un sujet qui n'a pas encore obtenu de réponse dans la littérature. Les seuls résultats d'analyse chimique cités dans la littérature n'ont été effectués que pour le mélange initial 0,4 Co + 1 Li₃N. Pour Shodai et coll. [17], le rapport molaire final lithium sur cobalt est identique au rapport initial, soit 2,6/0,4, tandis que pour Takeda et coll. [18], ce même rapport vaudrait 2,3/0,4. Par EELS, qui est une méthode appropriée à la détermination des degrés d'oxydation de chaque élément, Shodai et coll. confirment leurs résultats. Cependant, la fiabilité de leur résultat n'est pas assurée, puisque les références utilisées sont des oxydes de cobalt au degré d'oxydation +1 et +2 pour comparer à des nitrures, ce qui correspond à un environnement chimique différent des ions cobalt. Par analyses Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons, aucune étude n'a permis de mettre en évidence la présence de lacunes en lithium, ni de préciser le degré d'oxydation des ions cobalt.

Nous pouvons quand même émettre l'hypothèse que vraisemblablement ce sont des ions Co(II) qui vont se substituer aux ions Li^+ à partir des considérations suivantes :

• Le rayon des ions Li⁺ est plus proche de celui des ions Co²⁺ que de celui des ions Co⁺ :

$$r_{Co+}$$
 (80 pm) > r_{Li+} (76 pm) > r_{Co2+} (75 pm)

 Les degrés d'oxydation du cobalt les plus couramment observés dans les matériaux sont +2 et +3, comme dans le cas de CoO et de Co₃O₄ par exemple.

Dans une première approche, on considérera que les matériaux élaborés contiennent la totalité des ions cobalt au degré d'oxydation +2. Les formules chimiques utilisées sont récapitulées dans le Tableau 5. Les formules des produits obtenus seraient de type $Li_{3-2x}Co^{II}_{x}[]_{x}N$.

Structure des matériaux Li_{3-2x}Co_x[]_xN

Nous avons tenté de déterminer la position cristallographique des ions lithium, azote et cobalt au sein de la maille des nitrures mixtes de lithium et de cobalt. L'ajout de cobalt dans la maille entraîne un décalage de la position des raies de diffraction et une modification du rapport des intensités de celles-ci (Figure 6). On n'observe pas de nouvelles raies de diffraction par rapport à α -Li₃N et par conséquent, les nitrures mixtes de lithium et de cobalt sont isostructuraux à α -Li₃N : symétrie hexagonale, de groupe d'espace P6/mmm. De plus, les ions cobalt ne peuvent pas occuper de nouvelles positions cristallographiques et ils vont nécessairement venir se substituer aux cations au sein de la maille, c'est-à-dire les ions lithium. Nous avons donc effectué des simulations de diagrammes de diffraction des rayons X pour tous les matériaux synthétisés, à l'aide du logiciel Carine®, pour connaître la position de substitution des ions lithium par les ions cobalt. Il existe deux positions distinctes des ions lithium au sein de la maille α -Li₃N, qui sont les positions de Wyckoff 1b (0 ; 0 ; 1/2) et 2c (2/3 ; 1/3 ; 0). Ces positions sont indiquées sur la Figure 7.



Figure 7: Positions de Wyckoff des ions au sein de la maille de type α -Li₃N.

Nous avons effectué les deux simulations correspondantes pour les composés $Li_{3-2x}Co_x[]_xN$, afin de déterminer l'influence sur le rapport des intensités du diagramme de diffraction des rayons X :

- Substitution des ions lithium en position 2c par les ions cobalt (Figure 8 et Tableau 7).
- Substitution des ions lithium en position 1b par les ions cobalt (Figure 8 et Tableau 8).

Les diagrammes de diffraction des rayons X théoriques obtenus, comparés aux diagrammes expérimentaux, sont présentés dans la Figure 8, pour les matériaux $Li_{2,64}Co_{0,18}N$, $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ et $Li_{2,12}Co_{0,44}N$. Les valeurs correspondantes sont données dans le Tableau 7 et le Tableau 8.

On voit sur la Figure 8, ainsi que sur les Tableau 7 et 8, que la principale différence sur le diagramme de diffraction des rayons X entre un matériau dans lequel les ions cobalt viennent remplacer partiellement les ions lithium en position 1b ou en position 2c est visible sur la raie 001. En effet, dans le cas d'une substitution en position 2c, l'intensité relative de cette raie vaut 100 % alors que dans le cas d'une substitution en position 1b, l'intensité relative de cette raie est quasiment nulle.

Expérimentalement, la disparition très rapide de la raie 001 (Figure 8 et Tableau 9) confirme que les ions cobalt viennent occuper les sites cristallographiques des ions lithium en position interfeuillets (position 1b) quel que soit le taux de cobalt dans le matériau.

Tout comme α -Li₃N, la symétrie des nitrures mixtes de lithium et de cobalt est hexagonale et de groupe d'espace P6/mmm. Il est intéressant de noter que c'est une structure lamellaire, de type ABAB. Les couches A représentent des plans de formule chimique Li₂N⁻ et les couches B représentent des plans de formule chimique (1-x)Li⁺, xCo²⁺ (tous les ions cobalt sont au degré d'oxydation +2). En ce qui concerne les lacunes en ions lithium, nécessaires pour respecter l'électroneutralité de la maille, elles peuvent aussi bien se situer en position 1b (dans les plans B) comme en position 2c (dans les plans A). Aucune confirmation n'a pu être donnée dans la littérature ou dans cette thèse, même si Gregory et coll. [20] ont essayé de déterminer la position des lacunes par analyse Rietveld des données issues de la diffraction des rayons X et de la diffraction des neutrons, leur affinement étant d'après eux « peu convaincant, même sur monocristaux ». On peut signaler que pour les systèmes Li-Cu-N et Li-Ni-N, les auteurs [19,20,21,22,23] s'accordent à dire que les lacunes en lithium sont situées uniquement en position 2c.

En suivant cette hypothèse pour le système Li-Co-N, les positions de Wyckoff des différents atomes constituants la maille de nitrure mixte de lithium et de cobalt sont résumées dans le Tableau 10.



Figure 8: Diagrammes de diffraction des rayons X simulés (hypothèse : les ions cobalt substituent les ions lithium en position 1b ou 2c) comparés aux diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux pour les matériaux Li_{2,64}Co_{0,18}N ; Li_{2,35}Co_{0,33}N et Li_{2,12}Co_{0,44}N.

Plan réticula	ire {hkl}	001	100	101	002	110	102	111	200
Rapport I/I _{max}	x = 0,18	100	2	6	18	44	0	35	0
théorique (%) (substitution	x = 0,33	100	1	13	17	40	1	37	0
en position 2c)	x = 0,44	100	4	17	16	38	2	38	1

Tableau 7: Evolution du rapport des intensités pour les matériau Li_{3-2x}Co_xN, si les ions cobalt substituent les ions lithium en position 2c.

Plan réticula	ire {hkl}	001	100	101	002	110	102	111	200
Rapport I/I _{max}	x = 0,18	9	100	9	18	41	18	2	7
théorique (%) (substitution	x = 0,33	0	100	23	14	34	20	0	8
en position 1b)	x = 0,44	1	100	31	13	31	20	1	8

 Tableau 8: Evolution du rapport des intensités pour les matériau Li_{3-2x}Co_xN, si les ions cobalt substituent les ions lithium en position 1b.

Les rapports mesurés expérimentalement sont donnés dans le Tableau 9 :

Plan réti	culaire {hkl}	001	100	101	002	110	102	111	200
Rapport	x = 0,18	40	100	26	36	49	43	9	28
l/l _{max} mesuré	x = 0,33	0	100	14	14	42	24	0	12
(%)	x = 0,44	6	100	25	9	21	22	7	16

Tableau 9: Evolution du rapport des intensités pour les nitrures de cobalt synthétisés à partir du mélange x Co + 1 Li₃N, après traitement thermique à 700°C, pendant 8 heures, sous azote.

Ion	Position de Wyckoff	X	у	Z	Taux d'occupation	Rayon ionique (pm)
N ³⁻	1a	0	0	0	1	171
Li ⁺ (2)	2c	2/3	1/3	0	1-x/2	76
Li ⁺ (1)	1b	0	0	1/2	1-x	76
$Co^{2+}(1)$	1b	0	0	1/2	Х	75

Tableau 10: Positions de Wyckoff occupées par les ions constituants les composés Li_{3-2x}Co_x[]_xN, la totalité des ions cobalt étant au degré d'oxydation +2 et les lacunes en lithium étant supposées en position 2c.

Plan de $\text{Li}_{2-x}[]_x N^{-(1+x)}$

(couche A)



La Figure 9 représente la structure cristalline des nitrures mixtes de lithium et de cobalt, telle que nous avons pu la déterminer à travers les commentaires précédents :



a

Les valeurs des paramètres de maille pour l'ensemble des nitrures mixtes de cobalt et de lithium sont récapitulées dans le Tableau 11 :

Matáriau	Paramètres o	de maille (Å)
Iviateriau	a	С
Li _{2,79} Co _{0,10} N	3,66(6)	3,83(4)
Li _{2,64} Co _{0,18} N	3,67(4)	3,79(9)
Li _{2,46} Co _{0,27} N	3,69(4)	3,74(5)
Li _{2,35} Co _{0,33} N	3,70(8)	3,71(0)
Li _{2,23} Co _{0,39} N	3,71(9)	3,65(8)
Li _{2,12} Co _{0,44} N	3,73(3)	3,62(4)

Tableau 11: Paramètres de maille des différents nitrures mixtes de lithium et de cobalt synthétisés à 700°C pendant 8 heures, sous azote.

L'évolution des paramètres de maille calculés pour les nitrures mixtes de lithium et de cobalt synthétisés, comparés avec ceux obtenus par Sachsze et par Nishijima [1,2], pour x compris entre 0 et 0,6, est donnée dans la Figure 10 :



Figure 10: Evolution des paramètres de maille *a* et *c* en fonction du taux de cobalt mesuré dans le matériau après traitement thermique à 700°C sous azote pendant 8 heures. Comparaison avec les valeurs de la littérature [1,2].

L'évolution des paramètres de maille est linéaire avec le taux de cobalt mesuré dans le matériau. On observe la diminution du paramètre de maille *c* et l'augmentation du paramètre de maille *a* avec l'augmentation du taux de cobalt dans le nitrure. Or, le rayon ionique des ions Co^{2+} (75 pm) est pratiquement celui des ions Li^+ (76 pm), ce qui ne permet pas d'expliquer de telles variations de paramètres de maille. Ce phénomène s'explique principalement par la valence +2 des ions cobalt.

Pour les faibles taux de cobalt ($x \le 0,2$), les paramètres de maille calculés au cours de cette thèse sont similaires à ceux indiqués dans la littérature [1,2]. Par contre, plus le taux de cobalt dans le matériau augmente, plus les différences observées sont importantes (Figure 10). En fait, comme on peut le voir sur la Figure 10 pour le taux le plus important de cobalt, on observe des paramètres de maille identiques à la littérature, mais pour des taux de cobalt différents. Ceci confirme que les matériaux synthétisés ont une composition chimique proche de celle de la littérature, mais que les taux de cobalt donnés dans la littérature n'ont pas été mesurés chimiquement comme nous avons pu le faire.

En effet, dans les nitrures mixtes de lithium et de cobalt, les plans B sont des plans mixtes de formule « (1-x) $\text{Li}^+ + x \text{ Co}^{2+}$ » (Figure 9). Par conséquent, plus le taux de cobalt dans le nitrure augmente, plus la charge moyenne de ce plan augmente. Ainsi, l'interaction électrostatique entre les plans A (plans de Li_2N^-) et les plans B (plans mixtes de ($\text{Li}^+, \text{Co}^{2+}$)) augmente. On aboutit *in fine* à une diminution du paramètre de maille *c* (Figure 10). L'augmentation du paramètre de maille *a* avec le taux de cobalt ne peut s'expliquer que par l'apparition de lacunes en lithium en position 2c, directement liée à la présence des ions cobalt au degré d'oxydation +2. En effet, lorsqu'on retrouve une lacune à la place d'un ion Li^+ en position 2c, les ions N³⁻ de la couche A ne sont plus écrantés (Figure 9). Les ions N³⁻ se repoussent donc électrostatiquement et il en résulte une augmentation du paramètre de maille *a* (Figure 10).

Nous proposons une écriture développée de l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de cobalt synthétisés, prenant en compte les positions cristallographiques des ions au sein de la maille dans le Tableau 12 :

Matériau	Formule développée
Li _{2,79} Co _{0,10} N	$(Li_{0,90})_{1b}(Li_{1,89})_{2c}([]_{0,10})_{2c}(Co_{0,10})_{1b}N$
Li _{2,64} Co _{0,18} N	$(Li_{0,82})_{1b}(Li_{1,82})_{2c}([]_{0,18})_{2c}(Co_{0,18})_{1b}N$
Li _{2,46} Co _{0,27} N	$(Li_{0,73})_{1b}(Li_{1,73})_{2c}([]_{0,27})_{2c}(Co_{0,27})_{1b}N$
Li _{2,35} Co _{0,33} N	$(Li_{0,67})_{1b}(Li_{1,68})_{2c}([]_{0,33})_{2c}(Co_{0,33})_{1b}N$
Li _{2,23} Co _{0,39} N	$(Li_{0,61})_{1b}(Li_{1,62})_{2c}([]_{0,39})_{2c}(Co_{0,39})_{1b}N$
Li _{2,12} Co _{0,44} N	$(Li_{0,56})_{1b}(Li_{1,56})_{2c}([]_{0,44})_{2c}(Co_{0,44})_{1b}N$

 Tableau 12: Ecriture développée des nitrures mixtes de lithium et de cobalt synthétisés sous azote à 700°C pendant 8 heures dans cette thèse.



Figure 11: Evolution du volume v de la maille hexagonale en fonction du taux de cobalt mesuré dans le matériau après traitement thermique à 700°C sous azote pendant 8 heures.

On voit sur la Figure 11 que l'évolution du volume de maille calculé est linéaire avec le taux de cobalt calculé dans les composés $Li_{3-2x}Co_xN$. Par conséquent, les nitrures mixtes de lithium et de cobalt ont un comportement de type solution solide. Le volume de maille de Li_3N s'éloigne de la droite car contrairement aux nitrures mixtes de lithium et de cobalt, c'est un matériau non lacunaire. Ses propriétés physiques et structurales sont donc différentes, ce qui entraîne cette variation volumique, qui reste cependant assez faible.

Nous avons réalisé des clichés MEB sur les différents produits synthétisés, et ceci sous différentes conditions de synthèse. Nous n'avons pas obtenu de différences notables, quel que soit le gaz vecteur utilisé, la température de synthèse utilisée et/ou le taux de cobalt introduit avant traitement thermique. La morphologie des produits synthétisés est présentée sur la Figure 12.

Comme on peut le voir sur la Figure 12 pour des faibles grossissements (image de gauche), les grains sont de tailles assez disparates, mais la poudre semble plus homogène que la poudre de nitrure de lithium commercial (Figure 3).



Figure 12: Clichés MEB du produit Li_{2,23}Co_{0,39}N synthétisé à partir du mélange 0,5 Co + 1 Li₃N traité à 700°C pendant 8 heures sous N₂.

On peut observer des particules de quelques dizaines de microns de diamètre, et d'autres, beaucoup plus fines, de l'ordre de quelques microns. Cependant, la taille moyenne des grains est de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Comme on peut le voir sur l'image de droite (fort grossissement), ces gros grains sont en fait des amas de particules beaucoup plus fines, qui ont des diamètres inférieurs au micron (quelques centaines de nanomètres).

I.5. Conclusion

Cette étude a permis d'affiner les paramètres de la synthèse de sorte à obtenir des nitrures mixtes de lithium et de cobalt de structure lamellaire. L'utilisation d'azote pur, combiné à un traitement thermique d'une durée de 8 heures à 700°C conduit aux meilleurs résultats en terme de reproductibilité, de cristallinité et de pureté des phases ciblées. Ainsi, pour la première fois, il a été possible de réaliser la synthèse d'une famille de composés de formule chimique Li_{3-2x}Co_xN, avec une teneur variable x en cobalt comprise entre 0,10 et 0,44.

La simulation des diagrammes de diffraction des rayons X selon les hypothèses de la substitution lithium / cobalt en position 1b ou 2c, l'évolution des paramètres de maille *a* et *c* en fonction du taux de cobalt dans le matériau, ainsi que la taille compatible des ions Co^{2+} avec les ions Li⁺ permettent de proposer la substitution des ions lithium par les ions cobalt dans l'espace interfeuillets.

On peut donc proposer une formule permettant de décrire complètement ces matériaux : $(Li_{1-x})_{1b}(Li_{2-x})_{2c}([]_x)_{2c}(Co_x)_{1b}N$, $0 < x \le 0,44$. L'ensemble des matériaux synthétisés est donné dans le Tableau 12. Par la suite, nous allons étudier les performances électrochimiques de cette famille de composés vis-à-vis de l'insertion des ions lithium, de sorte à en évaluer les potentialités comme électrode négative. D'autre part, nous chercherons à vérifier la cohérence de nos hypothèses structurales prenant en compte les nouvelles données électrochimiques.

II. Etude des propriétés électrochimiques du système Li-Co-N

Les études électrochimiques ont été effectuées en cellules à deux ou trois électrodes, à température ambiante. L'électrolyte consiste en un mélange constitué de 50 % de carbonate d'éthylène (EC) et de 50 % de carbonate de diéthyle (DEC) dans lequel on a dissous un sel de fond de type perchlorate de lithium (LiClO₄) ou hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) à une concentration de une mole par litre. Afin d'améliorer la conductivité électronique et les propriétés mécaniques de l'électrode de travail, nous utiliserons une électrode composite, appelée « latex ». Le latex est constitué d'un mélange de noir d'acétylène (NA) ou de poudre de nickel (conducteurs électroniques), de Téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE) pour améliorer la tenue mécanique de l'électrode et de nitrure mixte de lithium et de métal (la matière électrochimiquement active). Les proportions massiques sont de 22 % pour le NA, 8 % pour le PTFE, et 70 % pour le nitrure mixte de lithium et de métal. L'ensemble des conditions expérimentales, ainsi que les cellules électrochimiques, est détaillé en annexe (annexe 7).

La Figure 13 présente les courbes de voltampérométrie cyclique réalisée à 25 μ V.s⁻¹ sur un latex contenant du noir d'acétylène et sur un autre latex contenant la poudre de Ni, tous deux sans matière active, sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 2,0] V vs Li⁺/Li.

Sur l'électrode de travail contenant le NA, on observe un pic à 0,7 V vs Li⁺/Li suivi d'une contribution faradique notable jusqu'à 0 V vs Li⁺/Li au cours de la première réduction. Ce comportement électrochimique est lié à la réduction irréversible de l'électrolyte sur le noir d'acétylène, correspondant à la formation de la SEI^{*} pour un potentiel inférieur à 1,5 V vs Li⁺/Li [24,25,26].

^{*} La SEI (Solid Electrolyte Interphase) est une couche organique créée par réduction de l'électrolyte à la surface de l'électrode de travail. Cette couche est isolante électriquement mais conductrice des ions lithium. Sa présence permet donc à la réaction d'insertion des ions lithium de se produire dans de bonnes conditions.



Figure 13: Voltampérométrie cyclique réalisée sur un latex contenant un mélange noir d'acétylène + Téflon. L'intensité mesurée a été rapportée à 1 mg de ce mélange, v = 25 μV.s⁻¹.

Aucun signal électrochimique n'est observé au cours des cycles suivants. Avec le nickel, on n'observe aucune réaction que ce soit en réduction ou en oxydation. Le pic à 0,7 V vs Li⁺/Li, observé sur une électrode de noir d'acétylène, a totalement disparu : la formation de la SEI n'est pas observée sur l'électrode au nickel car sa surface développée ($0,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) est très inférieure à celle du noir d'acétylène ($75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Les latex élaborés avec du nickel seront donc utilisés pour étudier la première réduction des nitrures mixtes de lithium et de métal. Par contre, pour l'étude des cyclages électrochimiques, nous utiliserons des latex au noir d'acétylène afin d'obtenir une meilleure percolation électronique et une bonne tenue mécanique de l'électrode.

Avant de passer concrètement à l'étude des nitrures mixtes de lithium et de cobalt, nous avons tout d'abord envisagé l'étude du matériau Li₃N qui est le précurseur utilisé dans toutes les synthèses des nitrures mixtes. De plus, la structure de la forme α de Li₃N est très proche de celle des nitrures mixtes de lithium et de métal (M = Co, Cu, Ni).

II.1. Etude de Li₃N

Nous avons réalisé un chronopotentiogramme du composé Li₃N commercial (contient un mélange $\alpha + \beta$) et du composé Li₃N commercial traité thermiquement à 700°C sous azote (ne
contient plus que la phase α). Les chronopotentiogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 14 :



Figure 14: Cyclages galvanostatiques sur le matériau α -Li₃N et le mélange (α + β)-Li₃N. Régime C/5, latex Ni+PTFE.

Lors de l'oxydation du mélange (α + β)-Li₃N, de façon surprenante on obtient un plateau de potentiel situé à 1,2 V vs Li⁺/Li en moyenne. Le bilan faradique obtenu en fin d'oxydation à 2,0 V vs Li⁺/Li est de 0,95 F.mol⁻¹ (740 mAh.g⁻¹). Cette oxydation ne peut être due qu'à l'oxydation des ions N³⁻ de la structure puisque c'est le seul élément oxydable. Par la suite, aucun cyclage électrochimique n'est observé. Aucun signal élecrochimique réversible n'est observé pour la phase α pure. La seule phase électrochimiquement active est donc la phase β -Li₃N. Cette observation est à rapprocher à celle faite pat P. P. Prosini et coll. [27] qui rapportent l'oxydation de la phase β -Li₃N en présence de fer métal.

L'analyse par diffraction des rayons X de l'électrode oxydée à 2,0 V vs Li^+/Li vient étayer le fait que Li_3N est électrochimiquement actif (Figure 15).



 $\label{eq:starsest} \begin{array}{l} Figure \ 15: \ Diagramme \ de \ diffraction \ des \ rayons \ X \ sur \ un \ latex \ au \ nickel \ pressé \ sur \ une \ grille \ d'inox, \\ du \ mélange \ \alpha + \beta \ Li_3N \ avant \ et \ après \ oxydation \ a \ 2,0 \ V \ vs \ Li^+/Li. \end{array}$

Pour le composé initial on observe les pics caractéristiques des phases α et β de Li₃N. Par contre, après oxydation de l'électrode à 2,0 V vs Li⁺/Li, correspondant à la mise en jeu d'un bilan faradique de 0,9 F par mole de Li₃N, on observe une diminution très nette des raies caractéristiques de la phase β -Li₃N : les intensités des raies 100(β) et 101(β) ne représentent plus que le tiers des intensités de ces mêmes raies avant oxydation et la raie 112(β) a presque disparu. Les raies caractéristiques de la phase α -Li₃N, quant à elles, ne se trouvent pas significativement affectées par l'oxydation de l'électrode. Ceci confirme que seule la phase β est électroactive. L'irréversibilité de la réaction électrochimique et l'amorphisation de la phase β -Li₃N indiquent que les ions N³⁻, responsables de l'empilement de la structure^{*}, sont probablement oxydés en N₂ gazeux, l'édifice structural étant alors altéré. D'ailleurs, il a été possible d'observer la formation d'un dégagement gazeux au cours de l'oxydation de Li₃N. Nous avons aussi essayé, mais sans succès, de limiter la profondeur de charge afin de limiter la destruction du matériau et d'améliorer le cyclage sur la phase β -Li₃N.

^{*} Le rayon ionique des ions N^{3-} est environ deux fois et demi plus grand que celui des ions Li⁺: $r_{N3.}=171 \text{ pm}, r_{Li+} = 76 \text{ pm}.$

Les diagrammes d'impédance complexe du nitrure de lithium de la phase α -Li₃N et du mélange (α + β)-Li₃N sont présentés dans la Figure 16. Les conditions expérimentales ainsi que le principe de la spectroscopie d'impédance complexe sont rappelés en annexe (annexe 8).



Figure 16: Spectroscopie d'impédance complexe réalisée sur une électrode contenant la phase α -Li₃N pure, en comparaison avec un mélange α + β Li₃N, de 10⁵ à 10⁻³ Hz

Nous voyons clairement que l'impédance totale de la phase α -Li₃N pure est largement supérieure à celle du mélange (α + β)-Li₃N. Ceci indique donc que la conductivité de la phase β est beaucoup plus élevée que celle de la phase α .

II.2. Etude des matériaux de type Li_{3-2x}Co_xN

Nous avons étudié les propriétés électrochimiques des nitrures mixtes de lithium et de cobalt pour des fenêtres de potentiel distinctes : [0,02 - 1,0] V vs Li⁺/Li et d'autres plus étendues, dans le domaine maximum [0,02 - 2,0] V vs Li⁺/Li. Comme nous allons le voir dans les parties suivantes, le comportement électrochimique du matériau est fortement dépendant du domaine de potentiel utilisé.

II.2.1. Etude du système électrochimique entre 0,02 V et 1,0 V vs Li⁺/Li (système 1)

Nous avons réalisé les chronopotentiogrammes à courant constant des différents matériaux synthétisés, à un régime de C/20. Le régime C/x défini dans l'ensemble de ce travail correspondant à l'application d'un courant constant permettant d'atteindre un bilan faradique d'un faraday par mole en x heures. Les courbes sont présentées sur la Figure 17 :



 $\label{eq:Figure 17: Courbes galvanostatiques d'oxydation - réduction de Li_{2,64}Co_{0,18}N , Li_{2,46}Co_{0,27}N , Li_{2,35}Co_{0,33}N, Li_{2,23}Co_{0,39}N \mbox{ et } Li_{2,12}Co_{0,44}N \mbox{ à un régime de C/20 entre 0,02 V et 1,0 V vs Li^+/Li, au cours du cycle 5.}$

Nous avons choisi de présenter les courbes de réduction - oxydation des matériaux au cours du cycle 5 de manière à s'affranchir de la contribution irréversible de formation de la SEI lors de la première réduction (Figure 13). Ainsi, le bilan faradique est stable et représentatif de la composition chimique du matériau, dans la mesure où le régime appliqué est suffisamment lent pour négliger les limitations cinétiques.

Si nous nous intéressons à l'allure des courbes électrochimiques, on voit que quel que soit le taux de cobalt dans le matériau, la réduction se produit en une seule étape pendant laquelle le potentiel évolue de manière continue avec le taux d'avancement de la réaction. Cette allure est caractéristique d'un comportement de type solution solide. Cette allure de réduction, située aux environs de 0,6 V vs Li⁺/Li, semble exclure la possibilité de réduction des ions Co(II) en Co métal comme c'est le cas pour CoO (Figure 18) [28]. L'oxydation a une allure similaire mais la valeur du potentiel est proche de 0,7 V vs Li⁺/Li. On a donc une polarisation de l'ordre de 100 mV entre la réduction et l'oxydation, pour un régime assez lent de C/20.



Figure 18: Evolution des courbes galvanostatiques du composé Li_xCoO à un régime de C/20 entre 3,0 V et 0,1 V vs Li⁺/Li en milieu PC / LiClO₄ 1 mol.L⁻¹ (20 cycles), d'après [28].

Figure 19, nous avons représenté l'évolution du bilan faradique obtenu à C/20 en fonction du taux de cobalt dans le matériau.



 $\label{eq:Figure 19: Représentation du bilan faradique maximum obtenu à C/20 en fonction du taux de cobalt dans les matériaux Li_{2,64}Co_{0,18}N$, Li_{2,46}Co_{0,27}N, Li_{2,35}Co_{0,33}N, Li_{2,23}Co_{0,39}N et Li_{2,12}Co_{0,44}N

On voit que le bilan faradique obtenu en réduction augmente linéairement avec le taux de cobalt dans le matériau. Excepté pour x = 0,1, le bilan faradique maximum correspond au taux de cobalt dans le matériau. Pour les plus forts taux de cobalt, c'est-à-dire pour les matériaux

 $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ et $Li_{2,12}Co_{0,44}N$, les bilans faradiques semblent atteindre une valeur limite, proche de 0,38 F.mol⁻¹. On peut penser que des taux trop importants de cobalt, coplanaires des ions lithium interfeuillets, empêchent la diffusion des ions lithium au sein du matériau.

La Figure 20 représente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus en fin de réduction et en fin d'oxydation pour les trois composés $Li_{2,79}Co_{0,10}N$, $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ et $Li_{2,23}Co_{0,39}N$. Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux réduits sont sensiblement les mêmes que ceux des matériaux initiaux. Par conséquent, la structure des matériaux après réduction à 0,02 V vs Li^+/Li conserve une symétrie hexagonale de groupe d'espace P6/mmm, avec un très léger déplacement des raies de diffraction, synonyme d'une très légère variation des paramètres de maille.

Les valeurs des paramètres de maille *a* et *c* sont indiquées dans le Tableau 13 pour les matériaux $Li_{2,79}Co_{0,10}N$; $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ et $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ en cours de cyclage sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,0] V vs Li^+/Li .

Formule du composé		a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
Li _{2,79} Co _{0,10} N	Initial	3,67(1)	3,82(3)	44,62
Li _{2,79+0,10} Co _{0,10} N	Réduit à 0,02 V après 10 cycles	3,65(7)	3,82(3)	44,27
Li _{2,35} Co _{0,33} N	Initial	3,68(8)	3,72(2)	43,83
Li _{2,35+0,33} Co _{0,33} N	Réduit à 0,02 V au cours du 1er cycle	3,68(3)	3,69(5)	43,40
Li _{2,23} Co _{0,39} N	Initial	3,68(6)	3,69(2)	43,45
Li _{2,23+0,35} Co _{0,39} N	Réduit à 0,02 V au cours du premier cycle	3,71(4)	3,67(4)	43,89
Li _{2,23} Co _{0,39} N	Oxydé à 1,0 V après 10 cycles	3,69(8)	3,69(4)	43,74

Tableau 13: Evolution des paramètres de maille des nitrures mixtes Li_{2,79}Co_{0,10}N ; Li_{2,35}Co_{0,33}N et Li_{2,23}Co_{0,39}N en cours de cyclage sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,0] V vs Li⁺/Li à C/5.

Les paramètres de maille du matériau initial, réduit et oxydé sont très proches, quel que soit le taux de cobalt dans le matériau. L'insertion de lithium dans le matériau n'implique donc qu'un changement volumique très faible, de l'ordre de 1%, surtout lorsqu'on le compare avec les alliages, pour lesquels le matériau réduit voit son volume de maille systématiquement multiplié par deux ou trois [29]. Cette réversibilité structurale permet d'envisager une bonne stabilité de la capacité spécifique du matériau en cyclage. De plus, elle conforte l'hypothèse d'une réaction d'insertion des ions lithium dans les lacunes du plan azoté (Li₂N⁻) en position 2c (Figure 9).



Figure 20: Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur les matériaux Li_{2,79}Co_{0,10}N, Li_{2,35}Co_{0,33}N et Li_{2,23}Co_{0,39}N simplement trempé dans l'électrolyte, et réduit à 0,02 V vs Li⁺/Li lors de la première réduction.

L'ensemble de ces résultats est cohérent avec la réduction quantitative des ions Co(II) en Co(I) avec insertion d'ions lithium dans les lacunes en quantité équivalente. La réaction électrochimique peut être schématisée comme suit :

$$Li_{3-2x}Co_{x}^{II}[]_{x}N + ze^{-} + zLi^{+} \xleftarrow{ox/red}{} Li_{3-2x+z}Co_{x-z}^{II}Co_{z}^{I}[]_{x-z}N$$

avec $0 < x < 0.44$ et $z < x$.

Ces résultats sont compatibles avec l'existence d'ions cobalt au degré d'oxydation +2 évoquée dans la partie précédente consacrée à la structure de cette famille de composés.

Nous avons étudié l'influence de la densité de courant sur les courbes galvanostatiques, pour l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de cobalt synthétisés. La Figure 21 présente les courbes galvanostatiques que l'on obtient sur les composés $Li_{2,64}Co_{0,18}N$, $Li_{2,46}Co_{0,27}N$ et $Li_{2,23}Co_{0,39}N$. Nous avons aussi tracé la valeur du bilan faradique obtenu à différents régimes, en fonction du nombre de cycles dans la Figure 22.

Sur la Figure 21 on observe des courbes d'oxydation et de réduction avec une seule étape électrochimique, quel que soit le régime galvanostatique utilisé et le taux de cobalt dans le matériau. Le bilan faradique sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,0] V vs Li⁺/Li augmente lorsque le régime diminue : par exemple, pour le matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N, on passe d'un bilan faradique de 0,08 F.mol⁻¹ (40 mAh.g⁻¹) au régime C jusqu'à un bilan faradique de 0,35 F.mol⁻¹ (180 mAh.g⁻¹) à C/20.

Pour l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de cobalt, on observe sur la Figure 22 un bilan faradique très élevé à C/5 lors du premier cycle, mais ceci est simplement dû à la contribution de la SEI (Figure 13). Dès le deuxième cycle, cette contribution devient insignifiante, et les cyclages se stabilisent assez rapidement. L'imposition de forts courants de charge et de décharge n'altère pas les matériaux puisque même après plusieurs cycles à un régime rapide de C/2 et C, on récupère au régime C/5 la capacité spécifique des premiers cycles. En diminuant le régime à C/20, on arrive à gagner de l'ordre de 40 à 50 % en terme de capacité spécifique. Un comportement électrochimique identique en cyclage est observé pour l'ensemble des composés.



Figure 21: Allure des courbes galvanostatiques obtenues sur les matériaux Li_{2,64}Co_{0,18}N, Li_{2,46}Co_{0,27}N et Li_{2,23}Co_{0,39}N entre 0,02 V et 1,0 V vs Li⁺/Li à différents régimes compris entre C et C/20.



Figure 22: Représentation du bilan faradique en fonction du nombre de cycles sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 1,0] V vs Li⁺/Li à différents régimes pour les matériaux Li_{2,64}Co_{0,18}N, Li_{2,46}Co_{0,27}N et Li_{2,23}Co_{0,39}N.

On dispose au final de capacités massiques très stables qui s'échelonnent entre 80 et 130 mAh.g⁻¹ à un régime de C/5 pour l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de cobalt synthétisés. Pour le matériau le plus performant en cyclage, soit $Li_{2,23}Co_{0,39}N$, on obtient même une capacité massique allant jusqu'à 180 mAh.g⁻¹ à un régime de C/20. Lorsque l'on compare nos résultats avec ceux de la littérature, seul Shodai [36] apporte un cyclage sur une valeur de capacité spécifique proche pour le matériau $Li_{2,6}Co_{0,4}N$. Cependant, ni la composition chimique exacte du matériau, ni les courbes galvanostatiques ne sont données, ce qui empêche toute comparaison et toute critique des résultats.

Dans la Figure 23, pour un régime donné, nous avons tracé l'évolution du bilan faradique en fonction du taux de cobalt dans le matériau et en fonction du régime.

On observe une forte dépendance des performances électrochimiques de l'ensemble des matériaux avec le régime de charge-décharge utilisé. Pour le régime le plus rapide (régime C), les capacités spécifiques des nitrures mixtes de lithium et de cobalt sont très faibles, excepté pour le matériau $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ qui a un bilan faradique plus élevé, de l'ordre de 0,08 F.mol⁻¹, correspondant à 40 mAh.g⁻¹. Pour les régimes de C/2 à C/20, on a une évolution proportionnelle du bilan faradique en fonction du taux de cobalt dans le matériau.



Figure 23: Evolution du bilan faradique en fonction du taux de cobalt dans le matériau et en fonction du régime galvanostatique, sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 1,0] V vs Li⁺/Li.

<u>Remarque</u> : Les nitrures mixtes de lithium et de cobalt synthétisés ont une masse molaire faible, comprise entre 39,3 et 54,7 g.mol⁻¹. Par conséquent, les régimes les plus élevés correspondent à des courants très importants par unité de masse comme on peut le voir sur le Tableau 14, ce qui explique que les capacités massiques mesurées soient pratiquement nulles à un régime de C, qui correspond à un courant élevé (par unité de masse) compris entre 680 et 490 mA.g⁻¹ suivant le taux de cobalt dans le matériau.

Matáriau	Courant spécifique (mA.g ⁻¹)					
Materiau	Régime C	Régime C/2	Régime C/5	Régime C/10	Régime C/20	
Li _{2,79} Co _{0,10} N	683	341	137	68	34	
Li _{2,64} Co _{0,18} N	624	312	125	62	31	
Li _{2,46} Co _{0,27} N	570	285	114	57	29	
Li _{2,35} Co _{0,33} N	539	269	108	54	27	
Li _{2,23} Co _{0,39} N	511	255	102	51	26	
Li _{2,12} Co _{0,44} N	490	245	98	49	25	

Tableau 14: Correspondances entre le courant appliqué par unité de masse et le régime de charge – décharge indiqué, suivant le matériau utilisé.

En cours de cyclage, les diagrammes d'impédance complexe pour le matériau $Li_{2,23+0,17}Co_{0,33}N$ (réalisés en milieu de réduction) pour les cycles 2, 5 et 20 sont présentés sur la Figure 24. On observe une invariance de l'impédance totale de l'électrode avec les cycles indiquant l'absence de modification de surface et de structure du réseau hôte. Ces résultats démontrent que les composés $Li_{3-2x}Co_xN$ constituent des matériaux d'intercalation réversible des ions lithium dans le domaine [0 - 1] V vs Li^+/Li offrant des capacités massiques spécifiques de l'ordre de 150 à 180 mAh.g⁻¹, c'est-à-dire comparables à celles délivrées par les systèmes des oxydes de titane mais à un potentiel inférieur de 1 V à celui de ces oxydes.



Figure 24: Diagrammes d'impédance complexe effectués sur le matériau Li_{2,23+z}Co_{0,39}N (z = 0,17) en cours de réduction au cycle 2 (×), 5 (□) et 10 (•), réalisés entre 100 000 Hz et 10⁻³ Hz (latex au NA).

Etude cinétique

Nous avons tenté d'obtenir des données cinétiques relatives à ce groupe de matériaux. Des mesures d'impédance complexe ont donc été effectuées sur la composition $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ en cours de première réduction, en utilisant le nickel en tant que conducteur électronique pour s'affranchir de la formation de la SEI. Les diagrammes d'impédance complexes obtenus sont présentés Figure 25, avec un agrandissement sur la Figure 26.

En cours de réduction, l'impédance totale de l'électrode de travail diminue : la valeur diminue de 2700 Ω pour un bilan faradique de 0,02 F.mol⁻¹ à 500 Ω pour un bilan faradique de 0,35 F.mol⁻¹ (Figure 25). L'apparition d'une valence mixte constituée d'un mélange d'ions cobalt (II) et d'ions cobalt (I) permettrait une meilleure conductivité électronique du matériau, ce qui pourrait expliquer cette observation.



Figure 25: Evolution des diagrammes d'impédance complexe obtenus sur $Li_{2,23+z}Co_{0,39}N$ (z = 0,02 ; 0,09 ; 0,26 et 0,35) en cours de première réduction, avec un latex au Ni.



Figure 26: Agrandissement des diagrammes d'impédance complexe de la Figure 25.

z = 0,02 ; × : z = 0,09 ; ○ : z = 0,26 et ◆ : z = 0,35.

Pour des taux d'insertion z de lithium supérieurs à 0,02, le diagramme d'impédance complexe de la Figure 26 fait apparaître deux boucles à hautes et moyennes fréquences. L'amplitude et la fréquence caractéristique de la boucle à plus haute fréquence restent inchangées lors de l'insertion de lithium dans le matériau. L'amplitude de la seconde boucle diminue légèrement avec le taux d'insertion en lithium, et sa fréquence caractéristique (0,245 Hz) est constante. Compte tenu de la présence de la boucle haute fréquence à 245 Hz, caractéristique d'une boucle de contact Ni / collecteur de courant, dans le cas d'une électrode ne contenant pas de matière active (mélange de nickel et de Téflon) (Figure 27), la boucle située à 0,245 Hz peut être attribuée au processus de transfert de charge du matériau.



Figure 27: Diagramme d'impédance complexe réalisé sur un latex au Ni, sans matière active.

Les valeurs de résistances de transfert de charge (R_{tc}) obtenues diminuent de 320 Ω pour z = 0,09 à 200 Ω pour z = 0,35. Nous avons essayé d'estimer la valeur de la densité de courant d'échange j_0 (mA.cm⁻²) en considérant les pointés faits pour z = 0,35, 0,26 et 0,09.

$$j_0 = \frac{RT}{nFSR_{tc}}$$
 pour laquelle :
RT/F = 26 mV (à 25°C)
n = 1 et S = 1,5 cm².

La densité de courant d'échange est ici évaluée à $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$, en prenant une valeur moyenne de 250 Ω pour la résistance de transfert de charge. Cette valeur est très proche de la valeur observée pour les matériaux de type oxyde.

Aux fréquences plus basses, on observe une zone de Warburg située entre 2.10^{-3} Hz et 2.10^{-2} Hz quel que soit l'état d'avancement de la réaction. Cette zone à 45 degrés correspond à la diffusion des ions lithium dans le matériau hôte dans les conditions de diffusion semi infinie $(\omega = 2\pi f) > \frac{D_{Li}^{app}}{L^2}$, L représente la longueur du chemin de diffusion (cm)) [30]. Dans ce domaine de fréquence, le tracé de la relation Z' = - Z'' = A_{\omega}. $\omega^{-1/2}$ (Figure 29), permet d'accéder au préfacteur de Warburg, A_{\omega}, nécessaire à la détermination du coefficient de diffusion des ions lithium dans le matériau selon la relation (2) [30]:

$$D_{Li} = \left[\frac{V_M}{\sqrt{2}nFS} \times \frac{dE}{dz} \times \frac{1}{A_{\varpi}}\right]^2 \begin{cases} V_M \text{ est le volume molaire du matériau (26,4 cm3.mol-1)} \\ n = 1 \\ F = 96500 \text{ C.mol}^{-1} \\ S \text{ représente la surface électrochimique de l'électrode (cm2)} \end{cases}$$

Il s'agit de valeurs apparentes dans la mesure où la surface électrochimique utilisée dans nos calculs sera assimilée à la surface géométrique de l'électrode $(1,5 \text{ cm}^2)$ alors qu'il faudrait en toute rigueur utiliser la surface électrochimique S. Les valeurs de dE/dz ont été déterminées à l'aide de l'évolution du potentiel d'équilibre du matériau Li_{2,23+z}Co_{0,39}N en fonction de z, sur un latex au Ni, en cours de première réduction (Figure 28). On utilisera une valeur de pente dE/dz de 2,0 V.mol⁻¹ pour z inférieur à 0,2 et de 0,6 V.mol⁻¹ pour z supérieur à 0,2.

Au final, les valeurs de D_{Li}^{app} calculées à partir de la relation (2) sont de l'ordre de 2.10⁻¹⁰ cm².s⁻¹ pour z = 0,09 et z = 0,26 et de l'ordre de 8.10⁻¹¹ cm².s⁻¹ pour z = 0,35. La légère diminution du coefficient de diffusion chimique apparent des ions lithium peut s'expliquer par le fait que la structure est de plus en plus encombrée lors de l'insertion des ions lithium dans

la structure. Les valeurs de coefficient de diffusion chimique des ions lithium obtenues ici dans $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ sont tout à fait cohérentes avec les valeurs de coefficient de diffusion des ions lithium dans Li_7MnN_4 [31] ou V_2O_5 [32,33], pour lesquels les valeurs s'échelonnent entre 10^{-8} et 10^{-12} cm².s⁻¹.

Le fait que D_{Li}^{app} ne varie pas (ou très peu) au cours de l'insertion des ions lithium dans le matériau au cours de la réduction est cohérent avec le fait que les ions lithium s'insèrent dans les lacunes présentes dans le matériau initial, situées dans le plan de l'azote (Figure 9). Dans l'hypothèse de l'insertion d'ions lithium dans de nouveaux sites cristallographiques, on aurait pu attendre une diminution très rapide et importante du coefficient de diffusion avec le taux d'insertion de lithium.



Figure 28: Evolution du potentiel d'équilibre de Li_{2,23+z}Co_{0,39}N en fonction du taux d'insertion z de lithium dans le matériau, réalisée sur un latex au nickel.



Figure 29: Evolution de l'impédance réelle en fonction de $\omega^{-1/2}$ sur le domaine de Warburg pour le matériau Li_{2,23+z}Co_{0,39}N, avec × correspond à z = 0,09 ; \circ correspond à z = 0,26 et \blacklozenge correspond à z = 0,35. A_{ω} en Ω .s^{-1/2}.

II.2.2. Etude du système électrochimique entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li (système 2)

En cherchant à augmenter la capacité des nitrures mixtes de lithium et de cobalt, nous avons réalisé l'étude de leur comportement électrochimique sur une fenêtre de potentiel plus étendue, c'est-à-dire entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li.

La Figure 30 présente l'évolution des courbes de première oxydation des nitrures mixtes de lithium et de cobalt synthétisés à 700°C sous azote pendant 8 heures.

La première remarque est de constater que l'azote N^{3-} dans β -Li₃N s'oxyde vers 1,2 V vs Li⁺/Li. Au même potentiel, les nitrures mixtes de lithium et de cobalt s'oxydent alors qu'ils présentent une structure dérivée de α -Li₃N inactif.



Figure 30: Evolution des courbes galvanostatiques de première oxydation à C/5 (a) de α -Li₃N et des différents nitrures mixtes de lithium et de cobalt (b) Li_{2,79}Co_{0,10}N, (c) Li_{2,64}Co_{0,18}N, (d) Li_{2,46}Co_{0,27}N, (e) Li_{2,35}Co_{0,33}N, (f) Li_{2,23}Co_{0,39}N et (g) Li_{2,12}Co_{0,44}N.

Les diagrammes d'impédance complexes de $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ et de α - Li_3N sont présentés sur la Figure 31 :



Figure 31: Diagrammes d'impédance complexe des matériaux α-Li₃N et Li_{2,35}Co_{0,33}N, réalisés entre 100 000 et 10⁻³ Hz.

On observe une impédance (mesurée à 10^{-3} Hz) très élevée du matériau α -Li₃N alors que la valeur obtenue pour Li_{2,35}Co_{0,33}N est proche de celle observée pour β -Li₃N d'ailleurs électroactive au même potentiel que les nitrures contenant du cobalt. On peut imaginer que la substitution des ions Li⁺ par les ions Co²⁺ accompagnée de l'apparition de défauts structuraux dans la maille, implique une meilleure conductivité du matériau.

Les bilans faradiques relativement élevés par rapport au taux de cobalt dans la structure (Figure 30 et Tableau 15) rendent improbable l'intervention unique des ions cobalt dans le processus d'oxydation. En même temps, la participation des ions N^{3-} ne doit pas conduire à la formation de N_2 dans la mesure où une certaine réversibilité est observée.

matériau	Potentiel moyen d'oxydation (V vs Li ⁺ /Li)	Bilan faradique obtenu à 2,0 V vs Li ⁺ /Li (F.mol ⁻¹)
$(Li_{0,90})_{1b}(Li_{1,89})_{2c}([]_{0,10})_{2c}(Co_{0,10})_{1b}N$	1,15	1,46 (C/5)
$(Li_{0,82})_{1b}(Li_{1,82})_{2c}([]_{0,18})_{2c}(Co_{0,18})_{1b}N$	1,05	1,73 (C/5)
$(Li_{0,73})_{1b}(Li_{1,73})_{2c}([]_{0,27})_{2c}(Co_{0,27})_{1b}N$	1,10	1,57 (C/5)
$(Li_{0,67})_{1b}(Li_{1,68})_{2c}([]_{0,33})_{2c}(Co_{0,33})_{1b}N$	1,15	1,36 (C/5)
$(Li_{0,61})_{1b}(Li_{1,62})_{2c}([]_{0,39})_{2c}(Co_{0,39})_{1b}N$	1,18	1,23 (C/5)
$(Li_{0,56})_{1b}(Li_{1,56})_{2c}([]_{0,44})_{2c}(Co_{0,44})_{1b}N$	1,17	1,12 (C/5)

Tableau 15: Potentiel moyen de première oxydation et bilans faradiques obtenus à 2,0 V vs Li⁺/Li à un régime de C/5 des nitrures mixtes de lithium et de cobalt.

Le bilan faradique important (1,5 F.mol⁻¹) obtenu dès les plus faibles taux en cobalt (x = 0,10) et l'étape unique d'oxydation font donc plutôt penser à l'apparition d'un nouveau système redox du type (Co-N). Ces résultats sont cohérents avec les travaux réalisés par EELS lors de la première oxydation du matériau $Li_{2,6}Co_{0,4}N$. En effet, Shodai et coll. [17,34] émettent la possibilité d'une oxydation des ions N³⁻. Les électrons seraient principalement extraits des orbitales 3d du cobalt. Puis la présence de trous dans les orbitales 2p de l'azote indique que celui-ci joue un rôle important lors de l'oxydation du matériau jusqu'à 1,4 V vs Li⁺/Li [8]. Par contre, les degrés d'oxydation précis des ions cobalt et azote n'ont pas pu être déterminés avec précision en cours d'oxydation [8]. L'existence d'une nouvelle entité responsable du comportement électrochimique a également été suggérée dans le cas des phosphures de titane [35]. Au-delà de x = 0,18, la forte teneur en ions Co²⁺ nuit probablement à la diffusion des ions lithium, ce qui limite quelque peu le bilan faradique.

Une autre explication a été proposée par Shodai et coll. [36] pour expliquer la décroissance linéaire du bilan faradique avec le taux de cobalt dans le matériau. Les auteurs considèrent que le bilan faradique maximum théorique du matériau est égal au taux de lithium interfeuillets (position 1b) auquel on ajoute la moitié du taux de lithium en position 2c. La formule développée des matériaux est rappelée dans le Tableau 15. Nos résultats expérimentaux ne valident pas cette hypothèse lorsque les taux de cobalt x sont inférieurs à 0,18 puisque des bilans faradiques de 1,85 F.mol⁻¹ et 1,93 F.mol⁻¹ devraient respectivement observés pour les matériaux $(Li_{0.90})_{1b}(Li_{1.89})_{2c}([]_{0.10})_{2c}(Co_{0.10})_{1b}N$ être et $(Li_{0,95})_{1b}(Li_{1,95})_{2c}([]_{0,05})_{2c}(Co_{0,05})_{1b}N$. Or, nous avons pu montrer que les valeurs obtenues sont respectivement de 1,5 F.mol⁻¹ et de 1,4 F.mol⁻¹ pour ces matériaux à un régime de C/5 et de C/20 (Figure 32 et Figure 33).



Figure 32: Bilans faradiques obtenus en fin de première oxydation des nitrures mixes de lithium et de cobalt en fonction du taux de cobalt dans le matériau.

<u>Remarque</u> : Le régime utilisé par Shodai n'est pas précisé, cependant, ils utilisent une densité de courant de 500 μ A.cm⁻², qui est assez proche de la densité de courant que nous utilisons pour un régime de C/5.

Nous avons étudié l'influence de la densité de courant sur la première oxydation du matériau Li_{2,35}Co_{0,33}N dans la Figure 33.

Quelle que soit la densité de courant utilisée, les courbes galvanostatiques de première oxydation du matériau $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ présentent un plateau de potentiel. Lorsque la densité de courant diminue, on observe une forte augmentation du bilan faradique et une forte diminution du potentiel moyen d'oxydation.



Figure 33: Première oxydation de Li_{2,35}Co_{0,33}N (700°C, 8h, N₂) à différents régimes.

La valeur de la capacité spécifique se situe entre 860 mAh.g⁻¹ à un régime de C/20 et 370 mAh.g⁻¹ à un régime de C (perte de capacité d'environ 55 %), pour un potentiel moyen d'oxydation qui diminue respectivement de 1,5 V vs Li⁺/Li à 1,05 V vs Li⁺/Li. A un régime de C/5, le bilan faradique et le potentiel d'oxydation sont encore assez proches des valeurs optimales, mesurées à un régime de C/20. Il est à noter que lors de régimes extrêmement lents (C/50), on observe une baisse de la capacité spécifique du matériau de 860 mAh.g⁻¹ à C/20 à 650 mAh.g⁻¹ à C/50. On peut donc envisager une instabilité chimique du nitrure vis-à-vis, très certainement, de l'électrolyte, ce qui n'a jamais été mentionné dans la littérature. Cependant, ce type d'instabilité a déjà pu être observé dans le cas des phosphures puisque là aussi, les capacités obtenues sont inférieures à très bas régime [35].

La Figure 34 illustre l'évolution structurale des matériaux $Li_{2,79}Co_{0,10}N$ et $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ au cours de la première oxydation à C/5.

Pour le matériau $Li_{2,79}Co_{0,10}N$, la structure initiale est conservée pour un bilan faradique z de 0,1 F.mol⁻¹. On retrouve ainsi les raies 001, 100, 002, 110, 102, 200 et 112 pour lesquelles on n'observe pas de décalage angulaire, ce qui signifie que les paramètres de maille de la structure sont constants. En augmentant le bilan faradique (z = 0,2 dans $Li_{2,79-z}Co_{0,10}N$), on observe la disparition totale de la raie de diffraction 001 mais les raies de diffraction 100, 002,

110, 102 et 112 sont conservées avec une intensité faible. On a donc un changement brutal de la structure de $\text{Li}_{2,79-z}\text{Co}_{0,10}\text{N}$ pour z compris entre 0,1 et 0,2. En oxydant le matériau jusqu'à z = 0,4, toutes les raies de diffraction du composé ont disparu, ce qui signifie que le matériau $\text{Li}_{2,79-0,4}\text{Co}_{0,10}\text{N}$ est totalement amorphe aux rayons X. En fin d'oxydation (z = 1,46), nous avons vérifié que le composé restait amorphe.

Pour le matériau $Li_{2,23}Co_{0,39}N$, la structure initiale est conservée pour $0 \le z \le 0,57$. Les raies de diffraction disparaissent totalement après extraction de 0,76 mole d'ions lithium par mole de $Li_{2,23}Co_{0,39}N$, ce qui signifie que le composé $Li_{2,23-0,76}Co_{0,39}N$ est totalement amorphe aux rayons X. Shodai confirme que le matériau $Li_{2,6}Co_{0,4}N$ s'amorphise aussi lors de la première oxydation [36].

Nous avons ici pu mettre en évidence que cette phase amorphe apparaît pour des bilans faradiques dépendant du taux de cobalt dans le matériau : plus le taux de cobalt dans le matériau est élevé, plus le matériau est cristallin sur un domaine de composition important en lithium, ce qui n'a pas été indiqué dans la littérature, aucune étude structurale lors de la première oxydation n'ayant été effectuée pour d'autres nitrures mixtes que Li_{2,6}Co_{0,4}N. On peut donc penser que dans un premier temps, l'oxydation d'une entité de type Co-N à concurrence du taux de Co(II) se produit sans changement structural. Ensuite, pour des bilans faradiques supérieurs, l'oxydation de l'azote rentrerait en jeu et expliquerait l'amorphisation de la structure.



Figure 34: Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux Li_{2,23}Co_{0,39}N (a) et Li_{2,79}Co_{0,10}N (b) en cours de première oxydation à C/5 et après relaxation.

Nous avons tracé l'évolution des diagrammes d'impédance complexe du matériau $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ en cours de première oxydation sur la Figure 35 :



Figure 35: Evolution des diagrammes d'impédance complexe en cours de première oxydation du matériau $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ en fonction du bilan faradique : 0,0 F.mol⁻¹ (•), 0,4 F.mol⁻¹ (×) et 0,8 F.mol⁻¹ (□)

En cours d'oxydation, l'impédance totale du matériau (mesurée à 10^{-3} Hz) augmente considérablement, passant de 280 Ω dans Li_{2,35}Co_{0,33}N à 1250 Ω dans le matériau Li_{2,35-0,8}Co_{0,33}N. Cette augmentation peut indiquer une modification importante de la surface active de l'électrode ou des propriétés intrinsèques du matériau notamment à partir du moment où le transfert de charge fait intervenir de façon prépondérante l'azote, c'est-à-dire lorsque l'édifice structural s'amorphise.

Différents domaines de potentiel ont été étudiés afin d'optimiser les performances électrochimiques en cyclage des matériaux préparés.

Fenêtre de potentiel [0,02 – 2,0] V vs Li⁺/Li

L'allure des courbes galvanostatiques des matériaux synthétisés, lors d'un cyclage sur la fenêtre de potentiel comprise entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li est présentée sur la Figure 36 :



 $\begin{array}{l} \mbox{Figure 36: Evolution des courbes galvanostatiques des matériaux $Li_{2,79}Co_{0,10}N$ (a) $; $Li_{2,64}Co_{0,18}N$ (b) $; $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ (c) et $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ (d) sur la fenêtre de potentiel $[0,02-2,0]$ V vs Li^+/Li. } \end{array}$

Après la première oxydation du matériau à 2,0 V vs Li⁺/Li, la réduction se produit à un potentiel moyen de 0,3 V vs Li⁺/Li pour l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de cobalt. Le bilan faradique de cette réduction est d'autant plus élevé que le taux de cobalt dans le matériau est important. La seconde oxydation du matériau est différente de la première oxydation puisqu'on a une évolution constante du potentiel en fonction du degré d'avancement de la réaction. De plus, contrairement à la première oxydation, on observe deux étapes au cours de la seconde oxydation, situées respectivement aux alentours de 0,8 V vs Li⁺/Li et de 1,2 V vs Li⁺/Li environ pour tous les matériaux. La polarisation est de l'ordre de 0,7 V à un régime de C/5.

Pour les plus faibles taux de cobalt dans le matériau, x = 0,10 et x = 0,18, l'écart entre les cycles successifs 1 et 2 est énorme (Figure 36(a) et (b)). Par contre, cet écart s'amenuise lorsque le taux de cobalt dans le matériau augmente (Figure 36(c) et (d)). Ceci tend à démontrer que l'efficacité de la réaction est proportionnelle à la présence de cobalt dans le matériau.

Il faut noter qu'on ne retrouve pas l'allure du signal électrochimique que nous avions pu observer en réduction sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,0] V vs Li⁺/Li, ce qui semble logique puisque pour le système électrochimique de la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,0] V vs Li⁺/Li, le système de l'azote n'est pas impliqué, c'est un système classique d'insertion dont le bilan faradique est proportionnel au taux de cobalt dans le matériau (page 4).

Nous avons vérifié par diffraction des rayons X sur le matériau $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ qu'on ne reforme jamais la structure initiale lors de la réduction du matériau et qu'on évolue toujours au sein d'une phase amorphe (Figure 37).



Figure 37: Diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur le matériau Li_{2,35}Co_{0,33}N initial, puis aux points (A), (B), (C) et (A') représentés sur la Figure 36(c).

L'évolution du bilan faradique obtenu en fonction du nombre de cycles pour les matériaux synthétisés, lors d'un cyclage sur la fenêtre de potentiel comprise entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li est présentée dans la Figure 38.



Figure 38: Evolution du bilan faradique en fonction du nombre de cycle pour les matériaux Li₃N ; $Li_{2,79}Co_{0,10}N$; $Li_{2,64}Co_{0,18}N$; $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ et $Li_{2,12}Co_{0,44}N$, à un régime de C/5 entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li (départ en oxydation)

En cyclage, on observe une augmentation du bilan faradique lorsque le taux de cobalt dans le matériau augmente. Cependant, quel que soit le taux de cobalt dans le matériau, on observe une forte chute du bilan faradique en fonction du nombre de cycles. Néanmoins, les taux de cobalt les plus élevés semblent permettre une meilleure stabilisation de la capacité en cyclage. Au final, après 18 cycles sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 2,0] V vs Li⁺/Li, la capacité spécifique du matériau Li_{2,12}Co_{0,44}N atteint un bilan faradique proche de 0,8 F.mol⁻¹, soit une capacité de 390 mAh.g⁻¹ ce qui représente une valeur qui rivalise avec celle du graphite. Dans la littérature, aucune donnée en cyclage n'a été publiée pour un cyclage sur une fenêtre de potentiel équivalente.

Fenêtre de potentiel [0,02 – 1,4] V vs Li⁺/Li

L'allure des courbes électrochimiques en cyclage sur une fenêtre de potentiel plus restreinte, entre 0,02 V et 1,4 V vs Li⁺/Li, est donnée dans la Figure 39 pour les matériaux Li_{2,35}Co_{0,33}N, Li_{2,23}Co_{0,39}N et Li_{2,12}Co_{0,44}N :



Figure 39: Courbes galvanostatiques au cycle n des matériaux Li_{2,35}Co_{0,33}N, Li_{2,23}Co_{0,39}N et Li_{2,12}Co_{0,44}N sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 1,4] V vs Li⁺/Li à un régime de C/5.

Comme on peut le voir ici avec l'allure des courbes galvanostatiques sur les nitrures mixtes de lithium et de cobalt entre 0,02 V et 1,4 V vs Li⁺/Li, on conserve la même allure de courbes galvanostatiques que lors d'un cyclage sur [0,02 - 2,0] V vs Li⁺/Li : après la mise en forme du matériau lors de la première oxydation, les oxydations suivantes comportent deux étapes (0,8 V et 1,2 V vs Li⁺/Li) et les réductions en cyclage se produisent aux alentours de 0,3 V vs Li⁺/Li. L'évolution du bilan faradique en fonction du nombre de cycles est présentée dans la Figure 40 pour les matériaux Li_{2,64}Co_{0,18}N, Li_{2,35}Co_{0,33}N, Li_{2,23}Co_{0,39}N et Li_{2,12}Co_{0,44}N :



Figure 40: Evolution du bilan faradique en cyclage sur les matériaux $Li_{2,64}Co_{0,18}N(\times)$, $Li_{2,35}Co_{0,33}N(\blacklozenge)$, $Li_{2,23}Co_{0,39}N(\circ)$ et $Li_{2,12}Co_{0,44}N(\bullet)$ sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,4] V vs Li^+/Li à un régime de C/5.

Dans les premiers cycles, le bilan faradique chute assez rapidement jusqu'à une valeur limite aux alentours de 0,6 F.mol⁻¹ pour les matériaux $Li_{2,35}Co_{0,33}N$, $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ et $Li_{2,12}Co_{0,44}N$, à régime de C/5, ce qui correspond à une capacité massique de 320 mAh.g⁻¹ pour le matériau $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ qui a la plus faible masse molaire. Par contre, lorsque le taux de cobalt dans le matériau est trop faible ($Li_{2,64}Co_{0,18}N$), le bilan faradique est très élevé dans les premiers cycles, puis il chute aux alentours de 0,4 F.mol⁻¹, soit 250 mAh.g⁻¹, au bout de 20 cycles, sans se stabiliser.

Le diagramme de diffraction des rayons X de $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ obtenu après 100 cycles sur la fenêtre 0,02 - 1,4 V vs Li^+/Li est donné dans la Figure 41 :



Figure 41: Comparaison des diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur le composé $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ initial et après 100 sur la fenêtre 0,02 - 1,4 V vs Li^+/Li (arrêt en fin d'oxydation à 1,4 V vs Li^+/Li), latex au NA, sur grille d'inox. (* = Li_2O ; PE = porte échantillon en Cu ; I = grille d'inox).

On observe très clairement un diagramme de diffraction des rayons X caractéristiques d'un matériau amorphe après 100 cycles à C/5 sur la fenêtre de potentiel 0,02 V à 1,4 V vs Li⁺/Li. Par conséquent, la phase amorphe apparue lors de la première oxydation du matériau est maintenue au cours du cycle 1 et 2 (Figure 37) et au cycle 100 (Figure 41). Aucune raie de diffraction supplémentaire n'est apparue en cours de cyclage. Par conséquent, le cyclage électrochimique sur la fenêtre [0,02 - 1,4] V vs Li⁺/Li s'effectue sur un matériau totalement amorphe aux rayons X et aucune nouvelle phase n'est créée lors des cyclages électrochimiques. A la différence de ce qui a pu être observé pour le matériau CoO, on n'observe pas la formation de cobalt métallique après 100 cycles, ce qui implique un mécanisme réactionnel différent.

Fenêtre de potentiel [0,02 – 1,2] V vs Li⁺/Li

Les courbes galvanostatiques obtenues sur une fenêtre de potentiel [0,02 - 1,2] V vs Li⁺/Li sont données dans la Figure 42 :



Figure 42: Courbes galvanostatiques des matériaux Li_{2,64}Co_{0,18}N, Li_{2,35}Co_{0,33}N et Li_{2,12}Co_{0,44}N représentées pour différents cycles n, entre 0,02 V et 1,2 V vs Li⁺/Li à un régime de C/5.

Alors que sur la fenêtre de potentiel comprise entre 0,02 V et 1,4 V vs Li⁺/Li l'allure de l'oxydation (après la première oxydation de mise en forme du matériau) comportait deux étapes électrochimiques pour tous les matériaux, la tension d'arrêt de 1,2 V vs Li⁺/Li revient à sélectionner principalement l'étape d'oxydation à 0,8 V vs Li⁺/Li, en coupant la seconde étape située à 1,2 V vs Li⁺/Li. Ce fait est d'ailleurs d'autant plus marqué que le taux de cobalt dans le matériau est élevé (Li_{2,12}Co_{0,44}N), étant donné que le potentiel d'oxydation est dépendant du taux de cobalt dans le matériau.

L'évolution des bilans faradiques correspondants est donnée dans la Figure 43 :



Figure 43: Evolution du bilan faradique en cyclage sur les matériaux Li_{2,64}Co_{0,18}N, Li_{2,35}Co_{0,33}Net Li_{2,12}Co_{0,44}N sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 1,2] V vs Li⁺/Li à un régime de C/5.

Pour le matériau $\text{Li}_{2,35}\text{Co}_{0,33}\text{N}$, on voit que le bilan faradique obtenu en cyclage se stabilise après 40 cycles sur une valeur proche de 0,6 F.mol⁻¹, correspondant à une capacité massique de 320 mAh.g⁻¹. On retrouve la valeur précédemment citée sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,4] V vs Li⁺/Li. Par contre pour le matériau Li_{2,12}Co_{0,44}N, la stabilité de la capacité massique sur la fenêtre [0,02 - 1,2] V vs Li⁺/Li est rapide et excellente pour les 50 cycles sur une valeur de l'ordre de 200 mAh.g⁻¹. Lorsque le taux de cobalt dans le matériau est trop faible (Li_{2,64}Co_{0,18}N), on voit que même en réduisant l'étendue de la fenêtre de potentiel, le bilan faradique est assez limité et toujours peu stable : on obtient un bilan faradique qui baisse rapidement de 0,7 F.mol⁻¹ au premier cycle à 0,2 F.mol⁻¹ au quarantième cycle.

Fenêtre de potentiel [0,02-1,1] V vs Li^+/Li

Afin de limiter la chute du bilan faradique obtenue lors des premiers cycles électrochimiques, nous avons choisi un cyclage sur une fenêtre de potentiel un peu plus restreinte. Les courbes galvanostatiques obtenues dans ces conditions de cyclage pour le matériau $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ sont présentées dans la Figure 44 :



Figure 44: Evolution des courbes galvanostatiques en cyclage sur le matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N

Comme on peut le voir sur la Figure 44, les cyclages effectués sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,1] V vs Li⁺/Li n'impliquent qu'une seule étape électrochimique en oxydation (à 0,8 V vs Li⁺/Li) et en réduction (à 0,4 V vs Li⁺/Li) pour le matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N. On obtient très rapidement un faisceau de courbes galvanostatiques tout à fait superposables. Le bilan faradique est stable entre 2 et 75 cycles, en absence de polarisation notable.

L'évolution du bilan faradique en cyclage pour $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ et pour $Li_{2,64}Co_{0,18}N$ est présenté dans la Figure 45.



Figure 45: Evolution du bilan faradique en fonction du nombre de cycles effectués à des régimes de C/5 sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,10] V vs Li⁺/Li pour Li_{2,23}Co_{0,39}N et [0,02 - 1,05] V vs Li⁺/Li pour Li_{2,64}Co_{0,18}N

La fenêtre de potentiel permettant d'obtenir une capacité massique stable dépend du taux de cobalt dans le matériau. Pour la première fois, nous avons ainsi obtenu une stabilité remarquable de la capacité dès les premiers cycles et sur un grand nombre de cycles (75 cycles) pour deux matériaux contenant des taux de cobalt extrêmes (Figure 45). On obtient une capacité massique stable sur les 75 cycles, comprise entre 230 mAh.g⁻¹ (0,37 F.mol⁻¹) pour le matériau Li_{2,64}Co_{0,18}N et 310 mAh.g⁻¹ (0,6 F.mol⁻¹) pour le matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N. Le bilan faradique stable obtenu semble proportionnel au taux de cobalt dans le matériau, en mettant en jeu les degrés d'oxydation +1 à +3.

Dans le Tableau 16 nous présentons l'ensemble des résultats obtenus dans la littérature pour les nitrures mixtes de lithium et de cobalt.

Aucune optimisation de la fenêtre de potentiel utilisée pour les cyclages n'a été présentée dans la littérature [18,34,37,38,39,40]. Seuls Nishijima et coll. [11] ont essayé d'effectuer un cyclage différent, dans lequel ils ont limité le bilan faradique à 1 F.mol⁻¹, sans délimiter de fenêtre de potentiel. Cependant, ils ne présentent que 7 cycles pour lesquels on observe déjà une polarisation en cyclage. Toutes les autres expériences en cyclage publiées ont été

Matáriau	Capacité massique (mAh.g ⁻¹) sur la fenêtre $[0-1,4]$ V vs Li ⁺ /Li			
Wateriau	1 ^{ère} oxydation	Cycle 1	Cycle n	
Li _{2,8} Co _{0,2} N	1100 [36]	?	Pas de cyclage	
			(n=20) [36]	
Li _{2,7} Co _{0,3} N	910 [36]	?	750 (n=20) [36]	
	750 [36]	900 [36,37,18,39] 1025 [40]	820 (n=3) [18]	
			500 (n=20) [39]	
Li _{2,6} Co _{0,4} N			580 (n=40) [37]	
			750 (n= 50) [36]	
			300 (n=50) [40]	
Li _{2,55} Co _{0,45} N	715 [36]	?	735 (n=20) [36]	
Li _{2,4} Co _{0,6} N	550 [36]	?	425 (n=20) [36]	

effectuées sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,4] V vs Li⁺/Li, et l'influence du taux de cobalt dans le matériau n'a pas été étudiée, excepté par Shodai [36].

 Tableau 16: Capacité massiques obtenues en cyclage pour l'ensemble des données de la littérature pour les nitrures mixtes de lithium et de cobalt.

Pour le matériau $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$, la stabilité du bilan faradique n'est jamais atteinte en cyclage, excepté pour un groupe de japonais [36] qui présente des capacités massiques très stables sur 750 mAh.g⁻¹ entre le cycle 20 et le cycle 50. La reproductibilité de ces résultats n'est pas du tout évidente. Nos résultats indiquent que la première oxydation de $\text{Li}_{2,35}\text{Co}_{0,33}\text{N}$ est en bon accord avec ce qui est indiqué dans la littérature pour le matériau synthétisé de la même manière : $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$. En cyclage, les capacités trouvées chutent immanquablement assez rapidement mais se stabilisent au bout de 20 cycles sur une valeur de 320 mAh.g⁻¹.

Nous avons réalisé un diagramme de diffraction des rayons X après 10 cycles sur une fenêtre de potentiel [0,02 - 1,1] V vs Li⁺/Li pour le matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N. Nous avons comparé le diagramme obtenu avec le diagramme du matériau initial avant cyclage sur la Figure 46.

On voit donc que même en réduisant la fenêtre de potentiel en cyclage, le matériau tend à s'amorphiser. En effet, après 10 cycles sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,1] V vs Li⁺/Li, on retrouve les raies de diffraction du matériau initial : 100, 101, 110 et 102. Cependant, l'intensité de ces raies a largement diminué, ce qui indique que les domaines de cohérence ont largement diminué après cyclage. La position des pics de diffraction, quant à elle, n'a pas évolué au cours du cyclage ce qui indique que les paramètres de maille du matériau avant et après cyclage sont identiques. On n'a donc aucune variation volumique notable du matériau en cours de cyclage, ce qui est une propriété très intéressante pour un matériau d'insertion.



Figure 46: Diagrammes de diffraction des rayons X du matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N avant cyclage et après 10 cycles sur la fenêtre de potentiel [0,02 − 1,10] V vs Li⁺/Li à C/5. PE = Porte échantillon en cuivre.

La Figure 47 représente l'évolution du potentiel à l'équilibre en fonction du taux de lithium dans le matériau $Li_{2,23+z}Co_{0,39}N$, au cycle n, sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,1] V vs Li^+/Li .



Figure 47: Courbe OCV avec les différentes impédances réalisée au cycle n, sur la fenêtre de potentiel [0,02-1,1] V vs Li⁺/Li, après le premier cycle (mise ne forme du matériau).
Cette courbe OCV nous permet de calculer les valeurs de pentes dE/dz nécessaires au calcul du coefficient de diffusion chimique apparent des ions lithium dans le matériau. Au point (A), on trouve dE/dz = 0,67 V et au point (C) on trouve dE/dz = 0,41 V.

Les diagrammes d'impédance complexe réalisés sur le matériau $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ au point (C) en cours de cyclage (cycles 3, 7 et 15) sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,1] V vs Li^+/Li sont donnés dans la Figure 48.



Figure 48: Diagrammes d'impédance complexes réalisés sur le matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N au cycle (○) n=3, (×) n=7, (■) n=15, sur une fenêtre de potentiel comprise entre 0,02 V et 1,1 V vs Li⁺/Li. L'impédance est réalisée au point (C) de la Figure 1, entre 10⁵ et 10⁻³ Hz.

La stabilité obtenue en cyclage se visualise bien sur les diagrammes d'impédance complexe de l'électrode effectués aux cycles 3, 7 et 15 en milieu de réduction. En effet, l'impédance de la cathode reste inchangée et tous les spectres sont superposables (Figure 48).

Dans la Figure 49, nous avons tracé l'évolution des diagrammes d'impédance complexe au cours du cycle 7, aux points (A), (B), (C) et (D) de la Figure 47.



Figure 49: (a) Diagrammes d'impédance complexe obtenus pour le matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N en cyclage sur la fenêtre [0,02 – 1,1] V vs Li⁺/Li au cours du cycle 7, (b) agrandissement de la zone aux plus hautes fréquences.
(○) au point (D) : z=+0,3, (×) au point (A) : z=0 et (■) au point (B) : z=-0,3.

Quel que soit le degré d'avancement de la réaction, l'impédance totale de l'électrode, mesurée à 10^{-3} Hz, reste de l'ordre de 170 Ω en moyenne (Figure 49(a)).

Aux hautes fréquences, on observe une première boucle dont la fréquence caractéristique (3400 Hz) et le diamètre sont invariants avec la composition en lithium dans le matériau. Ici, le fait marquant est l'apparition progressive d'une seconde boucle en cours d'oxydation, dont la fréquence caractéristique est située aux moyennes fréquences, à 2,5 Hz (Figure 49(b)). Cette boucle, inexistante au point (D), atteint 35 Ω au point (A). Nous avons observé la disparition rapide de cette boucle dès le début de la réduction. Nous avons vérifié que ce phénomène se produit aussi au cycle 15. Des mesures complémentaires seraient à effectuer pour pouvoir expliquer ce phénomène.

Le domaine de fréquence de la zone de Warburg est plus ou moins invariant avec le taux de lithium dans le matériau. Les valeurs extrêmes se situent entre 0,6 et 0,01 Hz. Dans la Figure 50, nous avons tracé l'évolution de l'impédance réelle en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pulsation aux points (A), (B), (C) et (D).

La pente de Warburg A_{ω} est quasiment constante (valeur moyenne de 5,9 Ω .s^{-1/2}) en cours de réduction et d'oxydation. Par conséquent, le coefficient de diffusion des ions lithium reste inchangé au cours d'un cycle donné, quel que soit le degré d'avancement de la réaction électrochimique, et sa valeur est de l'ordre de 1.10^{-10} cm².s⁻¹. Le coefficient de diffusion des ions lithium mesuré pour un cyclage sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 1,0] V vs Li⁺/Li (système 1) avait une valeur identique. Cette valeur est une valeur cohérente avec les valeurs déterminées dans les composés d'insertion des ions lithium de type oxydes.



Figure 50: Evolution de l'impédance réelle de Li_{2,23-z}Co_{0,39}N en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pulsation aux points (A), (B), (C) et (D) au cours du cycle 7 (a) en cours d'oxydation et (b) en cours de réduction.

Nous avons réalisé les courbes galvanostatiques du matériau $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ à différents régimes, en utilisant les fenêtres de potentiel [0,02 - 1,1] V vs Li⁺/Li à C/5, [0,02 - 1,35] V vs Li⁺/Li à C/2, [0,02 - 2,0] V vs Li⁺/Li à C et 2C. Les courbes galvanostatiques stables obtenues sont présentées dans la Figure 51 :



Figure 51: Courbes galvanostatiques réalisées sur $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ pour la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,1] V vs Li^+/Li à C/5, [0,02 - 1,35] V vs Li^+/Li à C/2, [0,02 - 2,0] V vs Li^+/Li à C et 2C.

Les courbes galvanostatiques sont totalement réversibles, et ceci aussi bien à des régimes relativement faibles (C/5) qu'à des régimes beaucoup plus élevés (2C et 5C) pour les fenêtres de potentiel choisies. Les courants plus élevés entraînent une polarisation de l'électrode assez importante. Ainsi, pour un régime de C/5, le potentiel moyen d'oxydation se situe aux alentours de 0,8 V vs Li⁺/Li et la réduction à 0,4 V vs Li⁺/Li. A C/2, le potentiel moyen d'oxydation est proche de 1,0 V vs Li⁺/Li, alors que le potentiel moyen de réduction est de 0,3 V vs Li⁺/Li. Pour un régime de C ou 2C, le potentiel moyen d'oxydation du matériau est si élevé que le bilan faradique obtenu entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li ne vaut respectivement que 0,4 F.mol⁻¹ (200 mAh.g⁻¹) et 0,16 F.mol⁻¹ (75 mAh.g⁻¹) environ.

L'évolution du bilan faradique correspondant au cyclage est donnée dans la Figure 52. Après l'imposition de régimes élevés (C, 2C et même 5C), on récupère le bilan faradique initial extrêmement stable de 0,6 F.mol⁻¹ sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,1] V vs Li⁺/Li en revenant au régime de C/5. Par conséquent, l'imposition de fortes densités de courant, même si elle ne permet pas d'obtenir des capacités massiques importantes sur une large fenêtre de potentiel [0,02 - 2,0] V vs Li⁺/Li, n'altère en rien les propriétés électrochimiques du matériau.



Figure 52: Evolution des bilans faradiques correspondants aux courbes galvanostatiques de la Figure 51.

III.Conclusion

On peut distinguer deux comportements électrochimiques différents selon le domaine de potentiel considéré :

(a) Domaine [0,02 – 1,0] V vs Li⁺/Li

On a affaire à un matériau d'intercalation du lithium où le couple redox impliqué est probablement le couple Co^{II}/Co^{I} et où l'insertion des ions lithium s'effectue dans les lacunes existantes. La réaction électrochimique correspondante peut s'écrire de la façon suivante :

$$(Li_{1-x})_{1b} (Co_x)_{1b} (Li_{2-x})_{2c} ([]_x)_{2c} N + zLi^+ + ze^- \xleftarrow{réduction/oxydation}{0,6 \text{ V}/0,7 \text{ V}} (Li_{1-x})_{1b} (Co_x)_{1b} (Li_{2-x+z})_{2c} ([]_{x-z})_{2c} N$$

avec $0 < x \le 0,44$ et $z \le x$.

Pour un régime de C/20, la réduction du matériau s'effectue à une valeur moyenne de 0,6 V vs Li⁺/Li et l'oxydation à 0,7 V vs Li⁺/Li. Les paramètres de la maille hexagonale ne varient pas au cours de l'insertion des ions lithium. Selon le taux de cobalt dans le matériau, on obtient des capacités spécifiques comprises entre 150 et 180 mAh.g⁻¹ à un régime de C/20 (correspondant à un courant d'environ 30 mA par gramme de nitrure), sur une cinquantaine de cycles.

Ces matériaux permettent d'accepter des fortes densités de courant, accompagnées de fortes baisses de capacité, sans destruction des performances électrochimiques au cours des cycles suivants.

(b) Domaine [0,02-2,0] V vs Li^+/Li

Des mécanismes électrochimiques plus complexes faisant intervenir le système du cobalt et de l'azote sont mis en évidence. L'existence d'un bilan faradique élevé et correspondant à un degré d'oxydation des ions cobalt très supérieur à +6, combiné à un degré de réversibilité important, nous amène à penser que le mécanisme d'insertion serait plutôt contrôlé par les entités (Co-N) capables d'absorber les variations de charges lors de la réaction d'oxydoréduction.

L'oxydation initiale, située à 1,1 V vs Li⁺/Li entraîne une amorphisation de la structure, qui intervient d'autant plus tard que le taux de cobalt dans le matériau est élevé. Cette mise en forme du matériau se traduit par une allure diagonale des cycles suivants ($E_{ch} = 1,0$ V vs Li⁺/Li et $E_{dech} = 0,4$ V vs Li⁺/Li). On obtient des capacités importantes lors de la première oxydation, comprises entre 550 et 1080 mAh.g⁻¹ respectivement pour les matériaux Li_{2,12}Co_{0,44}N et Li_{2,64}Co_{0,18}N à un régime de C/5. On obtient au final, dans ce domaine de potentiel, près de 400 mAh.g⁻¹ pour le matériau Li_{2,12}Co_{0,44}N après 20 cycles réalisés à un régime de C/5.

Le choix d'une fenêtre de potentiel donnée va permettre d'optimiser les performances électrochimiques des matériaux en stabilisant rapidement leurs capacités (Figure 53). On obtient ainsi, sur le domaine de potentiel [0,02 - 1,1] V vs Li⁺/Li, une capacité remarquablement stable dès les tout premiers cycles. Des capacités spécifiques stables de 310 mAh.g⁻¹ pour le matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N et de 230 mAh.g⁻¹ pour le matériau Li_{2,64}Co_{0,18}N sont obtenues sur au moins 75 cycles au régime de C/5.

On montre donc ici l'intérêt d'utiliser ce type de composés, qui permettent d'obtenir à la fois une stabilité en cyclage meilleure que les phosphures, pour lesquels on récupère une capacité spécifique largement inférieure à 200 mAh.g⁻¹ au bout de 50 à 100 cycles. Qui plus est, les capacités spécifiques obtenues sont plus importantes que celles des oxydes basse tension (160 mAh.g⁻¹ au maximum) pour des tensions moyennes de fonctionnement plus faibles d'environ 1 V.



Figure 53: Evolution du bilan faradique en fonction du nombre de cycles pour les matériaux $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ et $Li_{2,35}Co_{0,33}N$ pour les domaines de potentiel [0,02-2,0] V; [0,02-1,4] V; [0,02-1,2] V et [0,02-1,1] V.

Références bibliographiques du chapitre 2 :

[1]: W. Sachsze et R. Juza, Z. Anorg. Chem. 259, 1949, p. 278, Univ. Heidelberg, Germany.

[2] : M. Nishijima, T. Kagohashi, M. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto et S. Kondo, Solid State Ionics 83, 1996, p. 107-111.

[3] : A. Rabeneau et H. Schultz, J. Less-Common Met. 50, 1976, p. 155.

[4] : H.J. Beister, S. Haag, R. Kniep, K. Strössner et K. Syassen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27, 1988, p. 1101.

[5] : M. Mali, J. Roos et D. Binkmann, Phys. Rev. B 36, 1987, p. 3888.

[6] : R. Niewa, Z.L. Huang, W. Schnelle, Z. Hu et R. Kniep, Z. Anorg. Allg. Chem. 629, 2003, p. 1778-1786.

[7] : A. Rabeneau, Solid State Ionics 6, 1982, p. 277-293.

[8] : S. Suzuki, T. Shodai et J. Yamaki, J. Phys. Chem. Solids 59, N°3, 1998, p. 331-336.

[9] : J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi et O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 147 (5), 2000, p. 1671-1676.

[10] : J. Klatyk, W. Schnelle, F.R. Wagner, R. Niewa, P. Novák, R. Kniep, M. Waldeck, V. Ksenofontov et P. Gütlich, Phys. Rev. Lett. 88 (20), 2002, p. 207202-1 – 207202-4.

[11] : M. Nishijima, T. Kagohashi, Y. Takeda, M. Imanishi et O. Yamamoto, J. Power Sources 68, 1997, p. 510-514.

[12] : R. Juza, Z. Sachsze, Z. Anorg. Chem. 253, 1945, p. 95.

[13] : P. Pascal, J. Amiel et J. Besson, Nouveau traité de Chimie Minérale, Tome XVII (fascicule 2), 1963, Masson et Cie, Editeurs, p. 392.

[14] : Ingersoll, J. Am. Chem. Soc. 53, 1931, p. 2008.

[15] : Beilby et Henderson, J. Chem. Soc. 79, 1901, p. 1251.

[16] : Terao, Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie 57 n° 2, 1960, p.96.

[17] : T. Shodai, Y. Sakurai et T. Suzuki, Solid State Ionics 122, 1999, p. 85-93.

[18] : Y. Takeda, M. Nishijima, M. Yamahata, K. Takeda, N. Imanishi et O. Yamamoto, Solid State Ionics 130, 2000, p. 61-69.

[19]: D.H. Gregory, P.M. O'Meara, A.G. Gordon, J.P. Hodges, S. Short et J.D. Jorgensen, Chem. Mater. 14, 2002, p. 2063-2070.

[20] : D.H. Gregory, P.M. O'Meara, A.G. Gordon, D.J. Siddons, A.J. Blake, M.G. Barker, T. A. Hamor et P.P. Edwards, J. All. and Comp. 317-318, 2001, p. 237-244.

[21] : M.T. Weller, S.E. Dann, P.F. Henry et D.B. Currie, J. Mater. Chem. 9, 1999, p. 283-287.

[22] : A.G. Gordon, D.H. Gregory, A.J. Blake, D.P. Weston et M.O. Jones, Int. J. of Inorg. Mat. 3, 2001, p. 973-981.

[23] : M.G. Barker, A.J. Blake, P.P. Edwards, D.H. Gregory, T.A. Hamor, D.J. Siddons et E. Smith, Chem. Commun., 1999, p. 1187-1188.

[24] : D. Aurbach, M. Daroux, P. Faguy et E. Yeager, J. Electroanal. Chem. 297, 1991, p. 225-244.

[25] : G.E. Blomgren, in: J.P. Gabano (Ed.), Lithium Batteries, Chap. 2, Academic Press, New York, 1983.

[26] : E. Peled, in: J.P. Gabano (Ed.), Lithium Batteries, Chap. 3, Academic Press, New York, 1983.

[27] : P.P. Prosini et F. Cardellini, Electrochem. Comm. 4, 2002, p. 853-856.

[28] : S. Bach et J.P. Pereira-Ramos, rapport interne.

[29] : J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, T. Ichikawa et O. Yamamoto, Solid State Ionics 135, 2000, p. 175-180.

[30] : C. Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 127, 1980, p. 343.

[31] : M. Nishijima, N. Tadokoro, Y. Takeda, N. Imanishi et O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc. 141, 1994, p. 2966.

[32] : J. Farcy, M. Messina, J. Perichon, J. Electrochem. Soc. 137, 1990, p. 1337.

[33] : Y. Sato, T. Asada, H. Tokugawa, K. Kovayakawa, J. Power Sources 68, 1997, p. 679.

[34] : T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima et J. Yamaki, J. Power Sources 68, 1997, p. 515-518.

[35] : M.P. Bichat, Thèse de doctorat, 2005, Univ. Montpellier II.

[36] : T. Shodai, S. Okada, S.I. Tobishima et J.I. Yamaki, Solid State Ionics 86-88, 1996, p. 785-789.

[37] : K. Wang, J. Yang, J. Xie, S. Zhang, Solid State Ionics 160, 2003, p. 69-73.

[38] : Y. Liu, K. Horikawa, M. Fujiyosi, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, Electroch. Acta 49, 2004, p. 3487-3496.

[39] : H. Sun, X. He, J. Li, J. Ren, C.Y. Jiang et C. Wan, Solid State Ionics 177, 2006, p. 1331-1334.

[40] : Y.M. Kang, S.C. Park, Y.S. Kang, P.S. Lee, J.Y. Lee, Solid State Ionics 156, 2003, p. 263-273.

Chapitre III :

Les nitrures mixtes de lithium et de cuivre

I. Synthèse et caractérisation

Le mode de synthèse utilisé est identique à celui qui a été vu précédemment pour le système Li / Co / N (chapitre II). Cette fois-ci, nous partons d'un mélange de R Cu + 1 Li₃N pour lequel nous avons étudié l'influence de la température de synthèse et du gaz vecteur.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des composés obtenus lors du traitement thermique du mélange de 0,4 Cu + 1 Li₃N à 500°C et 700°C sous azote et à 700°C sous azote hydrogéné sont présentés dans la Figure 1 :



Figure 1: Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur le matériau synthétisé à partir de 0,4 Cu + 1 Li₃N à 500°C sous N_2 et à 700°C sous N_2 et sous N_2 + 1% H₂ pendant 8 heures.

On a pu identifier les raies de diffraction d'un matériau de symétrie hexagonale et de groupe d'espace P6/mmm, caractéristique d'une structure de type α -Li₃N, aussi bien à 500°C qu'à 700°C sous N₂ ou à 700°C sous N₂ + 1 % H₂ : on retrouve les raies 100 ; 101 ; 002 ; 110 ; 111 ; 102 ; 200 ; 201, 112 ; 202 ; 210 ; 103 ; 211 ; 300 ; 113 et 212 à des positions similaires à la fiche JCPDS du nitrure mixte de lithium et de cuivre Cu_{0,39}Li_{2,6}N (annexe 10) [1].

Contrairement à ce que nous avions pu observer lors de la synthèse des nitrures mixtes de lithium et de cobalt, il reste du cuivre métallique après traitement thermique du mélange initial à 500°C sous azote et à 700°C sous azote hydrogéné, ce qui indique que la réaction n'est pas complète. La quantité de cuivre récupérée après traitement thermique est beaucoup plus importante lors d'une synthèse sous azote hydrogéné que lors d'une synthèse sous azote, même à température plus élevée. Par conséquent, la synthèse des nitrures mixtes de lithium et de cuivre est facilitée sous azote, ce que nous avions déjà pu observer pour la synthèse des nitrures mixtes de lithium et de cobalt. Sous azote hydrogéné, on retrouve en effet les raies de diffraction des produits hydrogénés de type LiNH₂ et/ou Li₂NH en tant qu'intermédiaires réactionnels. Pour la synthèse à 700°C sous azote, pendant 8 heures, les raies de diffraction sont les plus fines et les plus intenses, ce qui est caractéristique d'un matériau bien cristallisé. Dans ce cas, on observe seulement une faible quantité d'oxyde de lithium Li₂O comme impureté. Ce sont donc les conditions de synthèse que nous avons choisies. Dans la littérature, la température habituellement choisie pour ce type de composés est comprise entre 400 et 750°C [2,6,10].

La Figure 2 présente l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les différents nitrures mixtes synthétisés obtenus à partir du mélange initial de cuivre et de Li₃N dans les proportions R Cu + 1 Li₃N, pour $0,1 \le R \le 0,5$. Les agrandissements, respectivement entre 15 et 40° et entre 40 et 100° en 2 θ sont donnés dans la Figure 3.

On observe la conservation de quasiment toutes les raies de diffraction du matériau initial α -Li₃N, ce qui indique que les nitrures mixtes de lithium et de cuivre obtenus ont une maille de symétrie hexagonale, avec le groupe d'espace P6/mmm.



Figure 2: Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des composés obtenus après traitement thermique (700°C, pendant 8 heures sous N₂) du mélange R Cu + 1 Li₃N. $0 \le R \le R 0.5$. (* = Li₂O)



Figure 3: Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des composés obtenus après traitement thermique (700°C, pendant 8 heures sous N_2) du mélange RCu + 1 Li₃N. $0 \le R \le R$ 0,5. (* = Li₂O)

En fait, pour $0,1 \le R \le 0,3$, toutes les raies de diffraction sont conservées et on note l'apparition très faible de la raie de diffraction 201. Pour $0,3 \le R < 0,5$, la raie de diffraction 001 a totalement disparu, mais les autres raies de diffraction sont conservées et on observe l'apparition des raies de diffraction 103 et 211. Pour R = 0,5, on observe l'apparition de nouvelles raies de diffraction : (i) Les raies de diffraction situées à $43,0^{\circ}, 50,5^{\circ}, 74,0^{\circ}$ et $89,5^{\circ}$ en 20 sont caractéristiques du cuivre métallique, indiquant que la réaction n'a pas été totale. (ii) Les raies de diffraction situées à $18^{\circ}, 26,8^{\circ}, 38,5^{\circ}$ et 39° en 20 ont été identifiées comme une surstructure de α -Li₃N dans la littérature par Gordon et coll. [2] pour le composé synthétisé à partir du mélange ($0,35 \text{ Cu} + 1 \text{ Li}_3\text{N}$) sur une feuille de cuivre à 600°C sous N₂, pendant 6 jours, suivi d'un refroidissement lent. Ces auteurs indiquent la formation d'une surstructure du type α -Li₃N (P6/mmm) avec des paramètres de maille *a* et *c* valant respectivement 7,351(3) Å et 7,529(5) Å. Cependant, le produit n'a pas pu être totalement caractérisé aussi bien structuralement que chimiquement [2]. Nous pensons plutôt qu'il s'agit d'une organisation des ions cuivre au sein de la maille.

Nous avons pu réaliser l'affinement Rietveld [3,4] des diagrammes obtenus pour l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de cuivre synthétisés, à l'aide du logiciel Fullprof [5]. La méthodologie est la suivante :

(i) Nous affinons le facteur d'échelle, les paramètres de maille a et c et le décalage en hauteur de l'échantillon (paramètre sycos) et la forme des raies (les paramètres U, V, W de la loi de Caglioti et le paramètre η correspondant au taux Lorentzienne/Gaussienne). A cette étape, nous connaissons déjà les paramètres de maille avec une grande précision.

(ii) Nous fixons tous les paramètres que nous venons de déterminer. Nous affinons la position du cuivre dans la maille, en laissant varier librement le taux de cuivre en position 1b et 2c et enfin nous affinons le taux d'occupation des atomes de cuivre dans la maille.

Par exemple, pour le mélange initial contenant 0,2 Cu + 1 Li₃N, on obtient au final l'affinement Rietveld présenté sur la Figure 4 :



Figure 4: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu expérimentalement sur le nitrure mixte de lithium et de cuivre obtenu après traitement thermique du mélange initial 0,2 Cu + 1 Li₃N à 700°C pendant 8 heures, sous azote, comparé au diagramme de diffraction des rayons X calculé à l'aide du logiciel d'analyses Rietveld Fullprof. Le diagramme différence (intensité expérimentale moins intensité calculée) est aussi représenté.

Le diagramme différence d'intensité très faible traduit le fait que le diagramme calculé par Rietveld et le diagramme expérimental sont quasiment superposables. La valeur du facteur de Bragg (R_{Bragg}), de l'ordre de 7 %, indique une bonne qualité d'affinement du diagramme expérimental. Au final, pour le nitrure mixte synthétisé à partir du mélange initial 0,2 Cu + 1 Li₃N à 700°C pendant 8 heures sous azote, cet affinement indique que la totalité des ions cuivre sont en position 1b, ce qui était aussi le cas des ions cobalt dans les nitrures mixtes de lithium et de cobalt. Sur les diagrammes de diffraction des rayons X, ceci se traduit principalement par la diminution importante de la raie de diffraction 001 à 22,8° environ en 20. Le taux de cuivre déterminé par analyses Rietveld au sein de cette position est de 0,18(9). On observe donc une perte de métal dans le matériau par rapport à la quantité de métal introduite avant traitement thermique. Le dosage chimique des éléments pour les nitrures mixtes de lithium et de cobalt avait révélé le même phénomène. Cette perte d'environ 5 % est probablement liée à la formation d'un nitrure de cuivre volatil à cette température.

Même si la qualité des diagrammes de diffraction des rayons X obtenu est très bonne, il est impossible de dire si les ions cuivre sont au degré d'oxydation +1 ou +2, et par conséquent si il y a des lacunes en lithium dans le matériau.

D'après la détermination par analyse Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X, le nitrure mixte de lithium et de cuivre synthétisé à partir du mélange initial 0,2 Cu + 1 Li₃N correspond donc à deux formulations chimiques extrêmes possibles : (i) Li_{2,81(1)}Cu_{0,18(9)}N si on considère les ions cuivre au degré d'oxydation +1 ou (ii) Li_{2,62(2)}Cu_{0,18(9)}N si on considère les ions cuivre au degré d'oxydation +2. Les paramètres de la maille hexagonale *a* et *c* valent respectivement 3,65(7) Å et 3,81(3) Å.

Nous avons appliqué les mêmes analyses Rietveld à l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de cuivre. Le Tableau 1 récapitule les taux de cuivre déterminés pour chaque nitrure mixte de lithium et de cuivre synthétisé dans cette thèse :

Mélange initial	Position du cuivre dans la maille	Taux de cuivre dans la maille (par mole d'azote)	Facteur R _{Bragg} (%)
$0,1 \text{ Cu} + 1 \text{ Li}_3 \text{N}$	1b	0,09	18
$0,2 Cu + 1 Li_3N$	1b	0,19	7
$0,3 Cu + 1 Li_3N$	1b	0,29	15
$0,4 \text{ Cu} + 1 \text{ Li}_3\text{N}$	1b	0,38	11
$0,5 \text{ Cu} + 1 \text{ Li}_3 \text{N}$	1b	0,41	12

Tableau 1: Position et taux de cuivre réel dans les composés synthétisés à partir du mélange (x Cu + 1Li₃N) à 700°C pendant 8 heures, sous azote, calculés à partir des affinements Rietveld réalisés.

Comme l'illustre le Tableau 1, excepté pour R = 0,5, le taux final de cuivre dans le matériau, mesuré par analyses Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X, est légèrement inférieur au taux de cuivre initial R avant traitement thermique. La valeur de solubilité maximale du cuivre dans Li₃N, se situe aux alentours de 0,41 (Tableau 1). Une valeur beaucoup plus faible, $x_{max} = 0,3$, est donnée par Sachsze [9] alors que Niewa [6] indique une valeur comparable avec nos résultats ($x_{max} = 0,43$). Lors d'une synthèse effectuée sous azote à haute pression (200 bars), à 700°C, pendant 16 heures, Weller et coll. [7] n'ont pu augmenter le taux de cobalt que très légèrement, à 0,52 environ, pour le matériau Li_{2,195}Co_{0,519}N.

Pour l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de cuivre, la totalité des ions cuivre se substitue aux ions lithium de la position 1b, entre les plans azotés.

Nous comparons ces résultats avec ceux de l'analyse chimique élémentaire du cuivre et du lithium effectuée par ICP-AES pour les matériaux obtenus. Par dosage chimique, on a donc une information supplémentaire sur le taux de lithium dans la maille. Le Tableau 2 récapitule les deux formules chimiques possibles des composés synthétisés, suivant que le cuivre est au degré d'oxydation +1 ou +2:

x Cu + 1 Li ₃ N (avant traitement htermique)	Formule chimique (hypothèse : Cu ^I)	Formule chimique (hypothèse : Cu ^{II})
x = 0,1	Li _{2,90±0,03} Cu ¹ _{0,10±0,01} N	$Li_{2,80\pm0,03}Cu^{II}_{0,10\pm0,01}N$
x = 0,2	Li _{2,80±0,03} Cu ¹ _{0,20±0,01} N	Li _{2,62±0,03} Cu ^{II} _{0,19±0,01} N
x = 0,3	Li _{2,70±0,03} Cu ^I _{0,30±0,01} N	Li _{2,46±0,03} Cu ^{II} _{0,27±0,01} N
x = 0,4	$Li_{2.61+0.03}Cu^{I}_{0.39+0.01}N$	$Li_{2,31+0,03}Cu^{II}_{0,34+0,01}N$

Tableau 2: Formules chimiques des différents composés synthétisés déterminées par analyse chimique ICP-AES, en faisant l'hypothèse de 100% Cu^I ou de 100% Cu^{II}.

Nous n'avons effectué que le dosage sur les composés monophasés, c'est-à-dire pour x compris entre 0,1 et 0,4 inclus. En effet, lorsque x est égal à 0,5, la présence de cuivre métallique après traitement thermique empêche l'obtention de formules chimiques exactes.

Nous avons comparé les taux de cuivre mesurés par analyse Rietveld et les taux de cuivre mesurés par analyse chimique ICP-AES dans le Tableau 3 :

Composition chimique du	Taux de cuivre	Taux de cuivre mesuré par analyse chimique (ICP-AES)	
mélange avant traitement thermique	méshode de Rietveld	Hypothèse : 100 % Cu ^I	Нуроthèse : 100 % Си^{II}
0,1 Cu + 1 Li ₃ N	0,09	0,10	0,10
0,2 Cu + 1 Li ₃ N	0,19	0,20	0,19
0,3 Cu + 1 Li ₃ N	0,29	0,30	0,27
0,4 Cu + 1 Li ₃ N	0,38	0,39	0,34
0,5 Cu + 1 Li ₃ N	0,41		

Tableau 3: Comparaison des taux de cuivre dans les composés synthétisés à partir du mélange x Cu + 1 Li₃N ($0,1 \le x \le 0,5$), mesuré par ICP-AES et par analyse Rietveld après traitement thermique du mélange.

Si pour les faibles taux de cuivre il s'avère difficile de trancher sur le degré d'oxydation final du cuivre dans le nitrure obtenu, pour les plus forts taux, la comparaison des deux mesures montre que le cuivre est majoritairement au degré d'oxydation +1. Contrairement au cobalt, le cuivre au degré d'oxydation +1 est bien connu (Cu₂O et Cu₃N par exemple) et le rayon ionique du Cu⁺ est quasiment identique à celui des ions Li⁺:

 r_{Cu2+} (73 pm) < r_{Li+} (76 pm) < r_{Cu+} (77 pm).

Matériau	Paramètres de maille (Å)		Volumo do moillo $(Å^3)$
	a	С	Volume de mame (A)
Li _{2,90} Cu _{0,10} N	3,65(5)	3,83(5)	44,37
Li _{2,80} Cu _{0,20} N	3,65(7)	3,81(3)	44,16
Li _{2,70} Cu _{0,30} N	3,66(3)	3,79(2)	44,06
Li _{2,61} Cu _{0,39} N	3,66(5)	3,77(4)	43,90
$Li_{2,59}Cu_{0,41}N$	3,66(5)	3,75(8)	43.72

Les paramètres de maille calculés après affinement Rietveld sont donnés dans le Tableau 4 :

Tableau 4: Evolution des paramètres de maille et du volume de maille des nitrures mixtes de lithium et de cuivre synthétisés à 700°C pendant 8 heures sous azote.

<u>Remarque</u> : La dernière valeur reportée correspond au matériau obtenu d'après l'analyse Rietveld.

Sur la Figure 6 on compare l'évolution des paramètres de maille a et c des nitrures mixtes de lithium et de cobalt et des nitrures mixtes de lithium et de cuivre. L'évolution du volume de la maille en fonction du taux de cuivre dans le matériau est présentée sur la Figure 7.

On observe une quasi-invariance du paramètre de maille a et une diminution linéaire du paramètre de maille c avec le taux de cuivre dans le matériau (Figure 6). Tout comme l'évolution des paramètres de maille, l'évolution du volume de maille est linéaire avec le taux de cuivre dans le matériau (Figure 7). Par conséquent, le nitrure mixte de lithium et de cuivre a un comportement de type solution solide. Le taux de solubilité maximum du cuivre dans le nitrure, 0,41, est très proche de celui observé dans le cas du nitrure mixte de lithium et de cobalt : 0,44.



La quasi-invariance du paramètre de maille *a* avec l'augmentation du taux de cuivre dans le matériau est en accord avec l'absence de lacunes (cuivre au degré d'oxydation +1) et la conservation des distances N-N dans le plan de Li_2N^- (Figure 5). D'autre part, la diminution linéaire du paramètre de maille *c* avec le taux de métal x est beaucoup moins importante, d'un facteur

Figure 5: Représentation des plans de Li_2N^2 dans les mailles de type α - Li_3N .

2, par rapport à ce qui a été observé pour le système Li-Co-N. La raison première de la diminution du paramètre de maille *c* vient probablement de la force de la liaison Cu(I)-N plus importante que la force de la liaison Li⁺-N à cause du caractère π de la liaison Cu(I)-N [8,11].

Les paramètres de maille déterminés par analyse Rietveld sont cohérents avec les valeurs données dans la littérature [6,9].



Figure 6: Comparaison de l'évolution des paramètres de maille obtenus pour les nitrures mixtes de lithium et de cuivre (○ pour *a* et □ pour *c*) et des nitrures mixtes de lithium et de cobalt (● pour *a* et ■ pour *c*).



Figure 7: Evolution du volume de maille des nitrures mixtes de lithium et de cuivre en fonction du taux de cuivre dans la maille.

Des études réalisées par analyses Rietveld de diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons indiquent des résultats disparates quant au degré d'oxydation des ions cuivre. En effet, D. H. Gregory [10,11] et Weller [7] indiquent respectivement des valences mixtes de 1,3, 1,74 et 1,55 pour les ions cuivre dans les matériaux Li_{2,5}Cu_{0,4}N, Li_{2,25}Cu_{0,43}N et Li_{2,195}Cu_{0,519}N. Par contre, Niewa [6] indique une valence +1 pour les ions cuivre de l'ensemble des matériaux Li_{3-x}Cu_xN. D. H. Gregory arrive à la même conclusion pour le matériau Li_{2,59}Cu_{0,4}N synthétisé à 750°C [10], ce qui montre l'influence des conditions de synthèse sur le matériau obtenu.

D'après les énergies d'ionisation de ces deux métaux, il est manifestement plus difficile d'oxyder le cuivre jusqu'au degré d'oxydation +2, que le cobalt (Tableau 5).

Elámont	Energie de première	Energie de deuxième	
Element	ionisation (kJ.mol ⁻¹)	ionisation (kJ.mol ⁻¹)	
Со	757	1666,3	
Cu	743,5	1946	

Tableau 5: Energies de première et de deuxième ionisation du cobalt et du cuivre.

Pour la suite de ce travail de thèse, nous utiliserons les formules chimiques déterminées à partir du dosage chimique pour $0,1 \le R \le 0,4$ et à partir de l'analyse Rietveld pour R = 0,5, en faisant l'hypothèse que la totalité des ions cuivre est au degré d'oxydation +1, qui semble être l'hypothèse la plus probable dans notre cas (Tableau 3). Les formules des composés obtenus sont résumées dans le Tableau 6 :

Mélange initial	Matériau	Formule développée
$0,1 \text{ Cu} + 1 \text{ Li}_3\text{N}$	Li _{2,90} Cu _{0,10} N	$(Li_{0,90})_{1b}(Li_{2,00})_{2c}(Cu_{0,10})_{1b}N$
$0,2 Cu + 1 Li_3N$	Li _{2,80} Cu _{0,20} N	$(Li_{0,80})_{1b}(Li_{2,00})_{2c}(Cu_{0,20})_{1b}N$
$0,3 \text{ Cu} + 1 \text{ Li}_3 \text{N}$	Li _{2,70} Cu _{0,30} N	$(Li_{0,70})_{1b}(Li_{2,00})_{2c}(Cu_{0,30})_{1b}N$
0,4 Cu + 1 Li ₃ N	Li _{2,61} Cu _{0,39} N	$(Li_{0,61})_{1b}(Li_{2,00})_{2c}(Cu_{0,39})_{1b}N$
$0,5 \text{ Cu} + 1 \text{ Li}_3 \text{N}$	Li _{2,59} Cu _{0,41} N	$(Li_{0,59})_{1b}(Li_{2,00})_{2c}(Cu_{0,41})_{1b}N$

Tableau 6: Formule chimique des matériaux synthétisés après traitement thermique à 700°C pendant 8 heures sous azote du mélange initial R Cu + 1 Li₃N.

La Figure 9 représente la structure cristalline des nitrures mixtes de lithium et de cuivre, telle que nous avons pu la déterminer à travers les commentaires précédents.



Figure 8: Structure des composés de type Li_{3-x}Cu_xN.

Quelques clichés représentatifs des matériaux $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ et $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$ (deux matériaux contenant des taux de cuivre extrêmes) sont donnés sur la Figure 9.

De même que pour les nitrures mixtes de lithium et de cobalt, la morphologie des matériaux obtenus après traitement thermique est très peu influencée par le taux de cuivre au sein du nitrure mixte. Les poudres ont une taille assez disparate, ce qui est dû au broyage manuel, et la forme générale n'est pas bien définie. Cependant, la taille moyenne des grains se situe aux alentours de 30 à 50 µm de diamètre, avec des particules beaucoup plus fines, de l'ordre du micron. Ce diamètre moyen est légèrement plus important, et les particules semblent plus « anguleuses », comparativement aux nitrures mixtes de lithium et de cobalt.



Figure 9: Clichés MEB du produit Li_{2,90}Cu_{0,10}N (à gauche) et du produit Li_{2,61}Cu_{0,39}N (à droite) synthétisés à 700°C pendant 8 heures sous N₂.

II. Etude électrochimique

II.1. Etude du système sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 1,0] V vs Li⁺/Li

Les courbes galvanostatiques des deux premiers cycles pour les matériaux $Li_{2,80}Cu_{0,20}N$ et $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$ sont présentés dans la Figure 10. La courbe galvanostatique de premier cycle de

 α -Li₃N nous sert de référence. Nous avons utilisé un latex au nickel afin que les bilans faradiques visualisés soient directement imputables aux nitrures.



Figure 10: Courbes galvanostatiques obtenues sur Li₃N, Li_{2,80}Cu_{0,20}N et Li_{2,61}Cu_{0,39}N , à un régime de C/5, en milieu 1 Mol.L⁻¹ LiPF₆ EC / DEC

Pour le matériau contenant un faible taux de cuivre ($Li_{2,90}Cu_{0,10}N$), le bilan faradique obtenu en première réduction vaut 0,03 F.mol⁻¹, ce qui indique qu'on se rapproche du comportement électrochimique du composé de base α -Li₃N. Pour les matériaux Li_{2,80}Cu_{0,20}N Li_{2,70}Cu_{0,30}N et Li_{2,61}Cu_{0,39}N, on observe un bilan faradique quasiment indépendant du taux de cuivre dans le matériau, de l'ordre de 0,1 F.mol⁻¹. Le signal moyen en réduction se situe aux alentours de 0,4 V vs Li⁺/Li. Aucune réversibilité n'est observée, ce qui nous incite à penser que le signal obtenu en réduction correspond à la réduction des ions Cu⁺ en cuivre métal. Cette conclusion est en bon accord avec les travaux réalisés par Pereira et coll. [12] qui indiquent que la réduction des ions Cu⁺ en cuivre métal est située à 0,4 – 0,5 V vs Li⁺/Li dans le nitrure de cuivre Cu₃N.

La Figure 11 représente la comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X du latex initial et d'une électrode de nitrure mixte $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$ en fin de première réduction.



Figure 11: Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour une électrode de nitrure mixte Li_{2,61}Cu_{0,39}N sous forme de latex (a) initial et (b) réduit jusqu'à 0,020 V vs Li⁺/Li.

Les deux diagrammes sont identiques : on retrouve l'ensemble des raies de diffraction s'indexant selon une symétrie hexagonale P6/mmm. Par contre, aucune trace de cuivre métallique n'est observée en fin de réduction. Le cuivre métal que l'on pense former en réduction est certainement sous forme nanométrique et en trop faible quantité pour être détecté aux rayons X.

Li _{2,6+z} Cu _{0,4} N		a (Å)	c (Å)
Sous forme de poudre (obtenue après synthèse)		3,66(5)	3,77(4)
le	Initial $(z = 0)$	3,66(5)	3,77(1)
Sous forme d latex	Réduit à 0,02 V vs Li ⁺ /Li (z = 0,12)	3,66(7)	3,77(2)

Les paramètres de maille calculés sont résumés dans le Tableau 7 :

Tableau 7: Comparaison des paramètres de maille obtenus sur le matériau Li2,6+zCu0,4Nen poudre et sous forme de latex réduit ou non.

Lors de la réduction du matériau, non seulement la structure initiale est totalement conservée mais les paramètres de maille le sont aussi. Les variations volumiques, engendrées par

l'insertion de lithium dans le matériau lors de sa réduction, sont donc minimes dans un tel nitrure mixte de lithium et de cuivre. Contrairement au système du cobalt (chapitre 2), la présence de cuivre au degré d'oxydation +1 interdit d'avoir un composé d'insertion du lithium dans ce domaine de potentiel.

II.2. Etude électrochimique sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 2,0] V vs Li⁺/Li

La courbe galvanostatique de $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$ comparée à celle de $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ est présentée dans la Figure 12 pour une fenêtre de potentiel [0,02 - 2,0] V vs Li^+/Li :



Figure 12: Comparaison des courbes galvanostatiques de Li_{2,61}Cu_{0,39}N et de Li_{2,23}Co_{0,39}N après un départ en oxydation, et un cyclage entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li à C/5.

Lorsque l'on compare les courbes galvanostatiques de $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$ avec celles obtenues pour le matériau $Li_{2,23}Co_{0,39}N$, contenant exactement le même taux de métal, on observe un potentiel d'oxydation plus élevé pour le nitrure mixte de lithium et de cuivre, soit 1,4 V vs Li^+/Li au lieu de 1,2 V vs Li^+/Li . Le bilan faradique est plus élevé dans le cas du nitrure mixte de lithium et de cuivre que dans le cas du nitrure mixte de lithium et de cobalt, avec respectivement 1,95 F.mol⁻¹ (920 mAh.g⁻¹) contre 1,2 F.mol⁻¹ (615 mAh.g⁻¹). Cette différence peut être corrélée en partie au degré d'oxydation du cuivre dans les matériaux : +1 dans le cas du cuivre au lieu de +2 dans le cas du cobalt. Encore une fois, la participation du système de l'azote (entité Cu-N) est ici encore plus nécessaire pour expliquer la totalité du bilan faradique. Une assez bonne réversibilité est observée puisque environ 75 % des ions Li^+ , soit 1,5 F.Mol⁻¹ sont réinsérés à l'issue de la première réduction située à 0,2 V vs Li⁺/Li. La différence de potentiel entre les courbes de charge et de décharge est de l'ordre de 1,0 V. Par rapport à la courbe de réduction de $Li_{2,23}Co_{0,39}N$, on observe un plateau supplémentaire en réduction, à très bas potentiel, aux alentours de 0,05 V vs Li⁺/Li (Figure 12). Ce plateau pourrait s'expliquer par la réduction des ions Cu⁺ en Cu métallique.

L'étude structurale par diffraction des rayons X, au cours de ce premier cycle, est présentée sur la Figure 13 :



Figure 13: Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour une électrode de nitrure mixte $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$ sous forme de latex, n'ayant subit aucune modification électrochimique (z=0) et oxydée jusqu'à 2,0 V vs Li^+/Li (z=2). (* = Li_2O ; & = inox).

Après oxydation totale du matériau à 2,0 V vs Li⁺/Li, le diagramme de diffraction des rayons X obtenu est similaire au diagramme de diffraction des rayons X du matériau initial : on retrouve les raies de diffraction du matériau initial à des position équivalentes en 2 θ . Cependant, l'intensité absolue des raies a largement diminué, et en particulier pour la raie de diffraction 100 à 28° environ en 2 θ . La cristallinité de l'échantillon a donc diminué lors de la première oxydation. Nous avions fait une observation similaire pour les nitrures mixtes de lithium et de cobalt, cependant, pour des matériaux ayant les mêmes taux de métal, l'amorphisation totale du matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N intervient pour un bilan faradique inférieur à

 $0,76 \text{ F.mol}^{-1}$, alors que le matériau $\text{Li}_{2,61}\text{Cu}_{0,39}\text{N}$ n'est pas encore totalement amorphe pour un bilan faradique de 2 F.mol⁻¹. Aucune apparition de nouvelle phase n'est observée après oxydation du matériau à 2,0 V vs Li⁺/Li.

En réduction (Figure 14), la perte de cristallinité se poursuit puisqu'on n'observe plus que les raies de diffraction 001, 102 et 112.



Figure 14: Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour le matériau $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$ après oxydation à 2,0 V vs Li^+/Li et après retour en réduction à 0,02 V vs Li^+/Li . (* = Li_2O ; & = inox).

Cependant, d'autres raies de diffraction, pourtant intenses dans le matériau initial, comme les raies de diffraction 100, 101, 002, 110, 202, 210 ont totalement disparu. Il semble donc qu'on observe un désordre plus important suivant certains plans de diffraction, impliqué par l'extraction et par l'insertion des ions lithium dans le matériau.

On note ici l'élargissement de la base des raies de diffraction à $43,5^{\circ}$ et à $50,5^{\circ}$ en 2θ , ce qui semble indiquer l'apparition de cuivre métallique nanométrique lors de la première réduction. Ceci est à rapprocher du plateau de potentiel que nous avons observé à 0,05 V vs Li⁺/Li lors de la première réduction (Figure 12) qui correspond très probablement à la réduction des ions Cu⁺ en cuivre métallique.

II.3. Influence de la fenêtre de potentiel sur les performances électrochimiques

La Figure 15 représente les deux premiers cycles pour le nitrure mixte $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$. Les cyclages ont eu lieu sur deux fenêtres de potentiel : [0,02-1,4] V vs Li^+/Li et [0,02-2,0] V vs Li^+/Li .



Figure 15: Comparaison des courbes galvanostatiques obtenues sur Li_{2,6}Cu_{0,4}N à C/5 entre 0,02 V et 1,4 V vs Li⁺/Li (courbe du haut) et entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li (courbe du bas).

On peut remarquer que le bilan faradique observé lors de la première réduction est voisin de 0,5 F.Mol⁻¹, lié à l'insertion d'ions lithium dans le noir d'acétylène (Figure 15). L'oxydation

suivante se compose d'une brusque remontée jusqu'à 1,2 V vs Li⁺/Li puis est suivie d'un plateau avec un potentiel moyen de 1,3 V vs Li⁺/Li engageant un bilan faradique de 1,6 F.Mol⁻¹ à 1,4 V vs Li⁺/Li et jusqu'à 2,1 F.mol⁻¹ à 2,0 V vs Li⁺/Li. En terme de cyclage, les propriétés électrochimiques des différents nitrures mixtes de lithium et de cuivre obtenues sur les fenêtres de potentiel [0,02 - 1,4] V vs Li⁺/Li et [0,02 - 2,0] V vs Li⁺/Li sont présentées sur la Figure 16 :



Figure 16: Evolution des bilans faradiques obtenus pour les matériaux $Li_{2,59}Cu_{0,41}N$ (× [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li); $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$ (\Box [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li et \blacksquare [0,02 – 2,0] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}N$ (\odot [0,02 – 1,4] V vs Li^+/Li) et $Li_{2,90}N$ (

Pour l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de cuivre, on a une évolution assez similaire du bilan faradique en fonction du nombre de cycles, sur les deux fenêtres de potentiel entre 0,02 V et 1,4 V et entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li : le bilan faradique est très important dans les premiers cycles, puis il chute assez rapidement. Le bilan faradique en cyclage est très faible lorsque le taux de cuivre dans le matériau est faible, puisque pour le matériau Li_{2,90}Cu_{0,10}N, le bilan faradique en cyclage se stabilise seulement sur une valeur de 0,05 F.mol⁻¹, soit 35 mAh.g⁻¹, dès le dixième ou vingtième cycle, suivant la fenêtre de potentiel utilisée. Par contre, en augmentant le taux de cuivre, la capacité se stabilise sur une valeur plus élevée.

La composition $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$ est la composition qui présente les capacités spécifiques les plus importantes de toute la gamme des nitrures mixtes de lithium et de cuivre que l'on a synthétisés. Le bilan faradique obtenu lors des premiers cycles est proche de 1,25 F.mol⁻¹ (590 mAh.g⁻¹) pour la fenêtre de potentiel la moins étendue et proche de 1,40 F.mol⁻¹ (660 mAh.g⁻¹) pour la fenêtre de potentiel la plus étendue. Il chute ensuite assez rapidement avec le nombre de cycles, pour enfin se stabiliser, après environ 60 cycles. La stabilisation est meilleure lorsque la fenêtre de potentiel en cyclage est plus restreinte. En effet, la valeur du bilan faradique est de l'ordre de 0,35 F.mol⁻¹ (140 – 165 mAh.g⁻¹) sur la fenêtre [0,02 – 1,4] V vs Li⁺/Li alors que pour la fenêtre de cyclage la plus étendue, comprise entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li, la stabilisation est moins franche, et la valeur de stabilisation, de l'ordre de 0,25 F.mol⁻¹ (120 mAh.g⁻¹) est légèrement inférieure.

Les diagrammes de diffraction des rayons X du matériau Li_{2,61}Cu_{0,39}N initial et après cent cycles sur les fenêtres de potentiel [0,02 - 1,4] V vs Li⁺/Li et [0,02 - 2,0] V vs Li⁺/Li, sont donnés dans la Figure 17. Après cyclage sur la fenêtre de potentiel restreinte, entre 0,02 V et 1,4 V vs Li⁺/Li, les pics de diffraction du matériau initial sont conservés, avec un élargissement notable de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de ceux-ci, ce qui indique des tailles de cristallites plus faibles, comme si on assistait à un broyage électrochimique du composé au cours du cyclage. Sur la fenêtre de potentiel la plus étendue, on ne retrouve plus que les pics de diffraction 001 et 102 du matériau initial, avec une intensité très faible. Nous avions fait une observation comparable dès la première oxydation de ce même matériau à 2,0 V vs Li⁺/Li, indiquant un désordre plus ou moins prononcé suivant le plan de diffraction considéré. Ici, il est très intéressant de noter qu'après avoir effectué cent cycles, on observe l'apparition de nouvelles raies de diffraction à 23°, 40,5°; 48° et 54° environ en 20 correspondant au matériau Cu₃N (annexe 11), ainsi que l'élargissement important des raies de l'inox (Figure 17(b)), que nous avons déjà pu attribuer à la formation de cuivre métallique au cours du premier cycle (Figure 14). Cette observation est encore plus prononcée lors d'un cyclage sur la fenêtre de potentiel la plus étendue : [0,02 - 2,0] V vs Li⁺/Li.



Figure 17: (a) Diagrammes de diffraction des rayons X de Li_{2,61}Cu_{0,39}N obtenu initialement et en fin d'oxydation après cent cycles sur la fenêtre [0,02 – 1,4] V vs Li⁺/Li et après cent cycles sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 2,0] V vs Li⁺/Li, à un régime de C/5.

(b) représente l'agrandissement entre 15 et 60° en 2 θ , sans le latex initial. (* = Li₂O ; & = inox).

Nous avons aussi effectué les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$, $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$ et $Li_{2,59}Cu_{0,41}N$ après avoir effectué cent cycles entre 0,02 V et 1,4 V vs Li^+/Li (Figure 18). Les diagrammes de diffraction des rayons X sont donnés pour les matériaux dans leur état totalement oxydé (1,4 V vs Li^+/Li).



Figure 18: Diagrammes de diffraction des rayons X des composés $Li_{2,90}Cu_{0,10}N$; $Li_{2,61}Cu_{0,39}N$; $Li_{2,59}Cu_{0,41}N$ obtenus en fin d'oxydation après cent cycles sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,4] V vs Li⁺/Li à un régime de C/5. (* = Li₂O ; & = inox).

Quel que soit le matériau considéré, on observe l'élargissement des pics de diffraction du composé obtenu après cyclage par rapport au matériau initial et l'apparition du matériau Cu_3N , ce qui indique le même mécanisme réactionnel pour l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de cuivre. De plus, le changement du rapport des intensités des raies de diffraction 001 et 100 quand on passe du matériau initial au matériau cyclé sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,4] V vs Li⁺/Li indique une diminution du taux de cuivre dans le matériau (démixtion), ce qui est cohérent avec l'observation de Cu₃N que nous venons de décrire.

Ces observations peuvent expliquer la baisse de capacité en cyclage, même si il n'est pas impossible que Cu_3N soit électrochimiquement actif. En effet, Pereira et coll. [12] ont observé un comportement électrochimique réversible de Cu_3N sur une fenêtre de potentiel correspondant à la fenêtre de potentiel utilisée ici. D'après les auteurs, lors de la première réduction, on assiste d'abord à la formation de Li_xCu_3N à 0,5 V vs Li^+/Li , puis à la démixtion

en un mélange « $3Cu + (\alpha + \beta)$ -Li₃N » à 0,4 V vs Li⁺/Li. La réduction met en jeu 5,1 moles d'ions lithium par mole de Cu₃N. La réaction de conversion $Cu_3N + 3Li^+ + 3e^- \xrightarrow{réduction} 3Cu + 1Li_3N$ est réversible et 3,2 moles d'ions lithium par mole de Cu₃N (sur les 5,1 moles initiales) sont récupérées lors de l'oxydation suivante [12]. Le cyclage est réversible sur environ 300 mAh.g⁻¹ à C/2 sur la fenêtre de potentiel [0 – 3] V vs Li⁺/Li [12].

III.Conclusion

Dans les mêmes conditions de synthèse que pour le cobalt, il a été possible de synthétiser des nitrures mixtes de lithium et de cuivre. L'analyse Rietveld des données de diffraction montre que les ions cuivre remplacent les ions lithium en position interfeuillets (1b). Les analyses chimiques, combinées à l'évolution des paramètres de maille, et à la mesure du taux de cuivre dans le matériau par analyses Rietveld, tendent à montrer que les ions cuivre sont au degré d'oxydation +1. Dans ce cas précis, on a affaire à un matériau non lacunaire dont la formule développée est la suivante :

 $(Li_{1-x})_{1b}(Cu_x)_{1b}(Li_2)_{2c}N$ avec $0 < x \le 0,41$ (Tableau 6).

En fonction du domaine de potentiel utilisé, on distingue deux comportements électrochimiques différents.

(1) Domaine [0,02 - 1,0] V vs Li^+/Li .

On observe un bilan faradique faible en première réduction, de l'ordre de 0,1 F.mol⁻¹, qui ne dépend pas du taux de cuivre dans le matériau. Combiné à une irréversibilité totale, cette observation nous amène à penser que les ions Cu^+ se réduisent en cuivre métal. Contrairement aux nitrures mixtes de lithium et de cobalt, les nitrures mixtes de lithium et de cuivre de type $Li_{3-x}Cu_xN$ ne sont pas des matériaux d'insertion des ions lithium dans ce domaine de potentiel.

(2) Domaine [0,02-2,0] V vs Li^+/Li .

En ce qui concerne la première oxydation, on obtient un bilan faradique très élevé qui est certainement contrôlé par les entités (Cu-N), comme dans le cas des nitrures mixtes de lithium
et de cobalt. Cette oxydation s'accompagne d'un désordre structural, néanmoins moins important que ce qui est observé dans le cas des matériaux $Li_{3-2x}Co_xN$.

Quelle que soit la fenêtre de potentiel utilisée, les cyclages successifs conduisent de manière plus ou moins marquée à une démixtion du matériau en un mélange cuivre métal, Cu_3N et Li_3N .

Les capacités spécifiques obtenues sont faibles mais stables, entre 165 mAh.g⁻¹ et 115 mAh.g⁻¹ pour les matériaux $Li_{2,61}Cu_{0,39}N Li_{2,59}Cu_{0,41}N$.

Références bibliographiques du chapitre 3 :

[1] : T. Asai, K. Nishida et S. Kawai, Z. Naturf. B : Anorg. Chem., Org. Chem., Bioc., Biop., Bio., 31, 1977, p. 1344.

[2] : A.G. Gordon, D.H. Gregory, A.J. Blake, D.P. Weston et M.O. Jones, Int. J. of Inorg. Mat. 3, 2001, p. 973.

[3] : H.M. Rietveld, Acta Cryst. 6, 1967, p. 266.

[4] : H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 1969, p. 65.

[5] : J. Rodríguez-Carvajal, Congr. Int. Union of Crystallography, Toulouse, France, 1990, p. 127.

[6] : R. Niewa, Z.L. Huang, W. Schnelle, Z. Hu et R. Kniep, Z. Anorg. Allg. Chem. 629, 2003, p. 1778.

[7] : M.T. Weller, S.E. Dann, P.F. Henry et D.B. Currie, J. Mater. Chem. 9, 1999, p. 283.

[8] : W.H. Baur, Crystallogr. Rev. 1, 1987, p. 59.

[9] : W. Sachsze et R. Juza, Z. Anorg. Chem. 259, 1949, p. 278, Univ. Heidelberg, Germany.

[10] : D.H. Gregory, P.M. O'Meara, A.G. Gordon, D.J. Siddons, A.J. Blake, M.G. Barker, T. A. Hamor et P.P. Edwards, J. of All. and Comp. 317-318, 2001, p. 237.

[11] : D.H. Gregory, P.M. O'Meara, A.G. Gordon, J.P. Hodges, S. Short et J.D. Jorgensen, Chem. Mater. 14, 2002, p. 2063.

[12] : N. Pereira, L. Dupont, J.M. Tarascon, L.C. Klein et G.G. Amatucci, J. Electrochem. Soc. 150, n° 9, 2003, p. A1273.

Chapitre IV :

Les nitrures mixtes de lithium et de nickel

I. Synthèse et caractérisation

I.1. Rappels bibliographiques

Les nitrures mixtes de lithium et de nickel sont les seuls composés qui peuvent cristalliser dans une structure cristalline contenant des lacunes ordonnées en lithium. Ces matériaux dérivent tous d'une structure de type $Li_{3-x-y}Ni_x[]_yN$, de symétrie hexagonale. Il s'agit de LiNiN, $Li_5Ni_3N_3$ [1,2] et de $Li_{5,69}Ni_{2,31}N_3$ [3]. Leur formulation chimique a été déterminée par analyses Rietveld. Même si leur structure est très proche de α -Li₃N, ils présentent un groupe d'espace différent (P-62m et P-6m2) des autres nitrures mixtes des systèmes Li-Co-N et Li-Cu-N qui cristallisent dans le groupe d'espace P6/mmm. La modification du groupe d'espace est liée à l'agencement ordonné des lacunes en lithium que l'on ne retrouve pas dans les composés au cuivre, ni dans les composés au cobalt.

On retrouve aussi les composés $Li_{1,78}Ni_{0,78}N$ [2], $Li_{1,36}Ni_{0,79}N$ [4] et $Li_{3-x}Ni_xN$, avec 0 < x < 0.85 [5,6] qui eux sont isostructuraux avec les matériaux $Li_{3-2x}Co_xN$ et $Li_{3-x}Cu_xN$ que nous avons décrits dans les chapitres précédents (symétrie hexagonale, P6/mmm). Pour ces nitrures mixtes de lithium et de nickel, certains travaux [2,4] mentionnent la présence de lacunes positionnées de façon aléatoire en position 2c.

I.2. Synthèse

Le mode de synthèse utilisé est identique à celui appliqué pour la synthèse de Li_{3-2x}Co_x[]_xN et de Li_{3-x}Cu_xN. Nous utilisons un mélange de R Ni + 1 Li₃N, avec 0 < R < 1, R étant le rapport molaire des réactifs Ni / Li₃N. Les nitrures mixtes de lithium et de nickel ont directement été synthétisés sous azote pur à 700°C, pendant 8 heures. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sont donnés dans la Figure 1 et les zooms dans la Figure 2. Nous pouvons constater que les différents pics de diffraction du précurseur α -Li₃N sont conservés pour tous les matériaux (Figure 1). Par conséquent, la symétrie des composés synthétisés est hexagonale de groupe d'espace P6/mmm. On observe un changement très significatif de l'intensité de la raie 001 à 23° environ en 2 θ , pour laquelle on observe une diminution très rapide avec R, jusqu'à son extinction totale, lorsque R est égal à 0,4. Pour R \geq 0,6, cette même raie de diffraction réapparaît.



Figure 1: Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux obtenus après traitement thermique du mélange (R Ni + 1 Li₃N) à 700°C pendant 8 heures, sous azote, $0 \le R \le 1,0$. (* = Li₂O)



Figure 2: Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X des composés obtenus après traitement thermique (700°C, 8 heures, N_2) du mélange R Ni + 1 Li₃N, R = 0,0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 0,9 ; 1,0 (* = Li₂O)

On observe aussi un déplacement progressif en 20 des raies de diffraction des rayons X en fonction de R. Ainsi, pour $0 \le R \le 0.8$, les raies de diffraction 001, 101, 002, 102, 112, 202, 103 et 212 se décalent vers les grands angles et les raies de diffraction 100, 110, 200, 201, 210, 211 et 300 se décalent vers les petits angles. On n'observe plus de décalage significatif des raies de diffraction lorsque $R \ge 0.9$ et on observe les raies de diffraction du nickel métal pour R = 1. Ces deux observations indiquent que la limite de solubilité du nickel dans le matériau est obtenue lorsque R se situe aux alentours de 0,9.

Nous avons réalisé le dosage chimique des éléments par ICP-AES de l'ensemble des composés synthétisés. Nous en avons déduit deux formules chimiques extrêmes résumées dans le Tableau 1, en faisant l'hypothèse d'ions nickel au degré d'oxydation +1 ou +2.

1 Li ₃ N + R Ni	Formule chimique (hypothèse : Ni ^I)	Formule chimique (hypothèse : Ni ^{II})
R = 0,2	$Li_{2,79\pm0,03}Ni^{I}_{0,21\pm0,01}N$	Li _{2,60±0,03} Ni ^{II} _{0,20±0,01} N
R = 0,4	$Li_{2,62\pm0,03}Ni^{I}_{0,38\pm0,01}N$	$Li_{2,32\pm0,03}Ni^{II}_{0,34\pm0,01}N$
R = 0,6	$Li_{2,46\pm0,03}Ni^{I}_{0,54\pm0,01}N$	$Li_{2,08\pm0,03}Ni^{II}_{0,46\pm0,01}N$
R = 0,8	$Li_{2,30\pm0,03}Ni^{I}_{0,70\pm0,01}N$	$Li_{1,86\pm0,03}Ni^{II}_{0,57\pm0,01}N$
R = 0,9	$Li_{2,25\pm0,03}Ni^{l}_{0,75\pm0,01}N$	Li _{1,80±0,03} Ni ^{II} _{0,60±0,01} N

Tableau 1:Formules chimiques des composés synthétisés à partir de R Ni + 1 Li₃N, après traitement thermique à 700°C pendant 8 heures sous azote.

Comme pour les nitrures mixtes de lithium et de cuivre ou de cobalt, on observe une perte de lithium et de nickel pour chaque échantillon. On peut d'ores et déjà dire que le taux de solubilité maximum des ions nickel dans le matériau est proche de 0,75 si on considère la formule chimique déterminée avec des ions nickel (I) et proche de 0,60 si on considère des ions nickel (II). Les deux valeurs peuvent être corrélées aux valeurs obtenues dans la littérature puisque d'après Sachsze [5] la valeur limite serait de 0,61 alors que d'après Gregory et Niewa [2,6], elle se situe aux alentours de 0,84.

Grâce à une analyse Rietveld des données issues de la diffraction des rayons X, il est possible de déterminer le taux de nickel dans le matériau après traitement thermique, puisque celui-ci va directement influencer le facteur de structure, et donc le rapport des intensités de diffraction du composé. Un exemple d'affinement Rietveld, pour deux compositions extrêmes, avec x = 0,2 et x = 0,9 dans le mélange Li₃N + x Ni initial, est donné dans la Figure 3.



Figure 3: Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X calculés par Rietveld et expérimentaux des nitrures obtenus après traitement thermique à 700°C pendant 8 heures sous azote du mélange R Ni + 1 Li₃N pour R =0,2 et R = 0,9.

L'affinement Rietveld est en bon accord avec les diagrammes expérimentaux lorsque la maille du nitrure mixte obtenu est isostructurale à α -Li₃N (hexagonale de groupe d'espace P6/mmm) et que les ions nickel remplacent partiellement les ions lithium interfeuillets (position 1b), indépendamment du taux de nickel dans le matériau.

Les paramètres de maille calculés lors des affinements Rietveld sont donnés dans le Tableau 2 et nous avons comparé les taux de nickel déduits de l'analyse chimique et de l'affinement Rietveld.

Mélange avant	Taux de	Taux de nickel mesuré		Paramèt	re de maille	
traitement	nickel	par analyse chimique		par analyse chimique (Å)		(Å)
thermique	mesuré par	hypothèse : hypothèse :		a	C	
(700°C, 8h, N ₂)	Rietveld	Ni ^I	Ni ^{II}	и	C	
0,2 Ni + 1 Li ₃ N	0,23	0,21	0,20	3,68(0)	3,77(1)	
0,4 Ni + 1 Li ₃ N	0,37	0,38	0,34	3,70(4)	3,68(4)	
0,6 Ni + 1 Li ₃ N	0,62	0,54	0,46	3,72(4)	3,62(1)	
0,8 Ni + 1 Li ₃ N	0,88	0,70	0,57	3,74(9)	3,54(5)	
0,9 Ni + 1 Li ₃ N	0,79	0,75	0,60	3,75(2)	3,53(4)	
1,0 Ni + 1 Li ₃ N	0,83			3,76(1)	3,52(2)	

Tableau 2: Paramètres de maille des nitrures mixtes de lithium et de nickel synthétisés après traitement thermique du mélange x Ni + 1 Li₃N à 700°C pendant 8 heures sous azote.

En ce qui concerne le taux de nickel mesuré dans la maille par analyses Rietveld, les valeurs obtenues indiquent un taux de nickel maximal de 0,8-0,9, mais la précision n'est pas aussi bonne que ce qui avait pu être observé sur le système Li-Cu-N, très certainement à cause de la fluorescence du nickel plus importante que celle du cuivre.

Il apparaît que les taux de nickel déterminés après analyse Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X ne correspondent pas à ceux déterminés par analyse chimique ICP-AES (ni à l'hypothèse Ni^I, ni à l'hypothèse Ni^{II}). L'analyse chimique est la plus précise, puisque l'erreur relative sur les taux de nickel est de l'ordre d'un à trois centième(s). Les erreurs importantes mesurées par analyses Rietveld sont dues à la forte absorption des rayons X par le nickel. Pour la suite de ce travail, nous utiliserons les résultats de l'analyse chimique.

L'évolution des paramètres de maille avec le taux de nickel (Figure 4) est similaire à ce que l'on avait obtenu pour les nitrures mixtes de lithium et de cobalt ; augmentation linéaire du paramètre de maille *a* et contraction linéaire du paramètre de maille *c*. On ne retrouve pas une invariance du paramètre de maille *a* et une diminution deux fois moins importante de la distance interfeuillets avec le taux en ions métalliques que l'on avait pu observer pour les composés $Li_{3-x}Cu_xN$. Cette différence tend à indiquer que le degré d'oxydation moyen des ions nickel est +2, ce qui entraîne une forte contraction du paramètre de maille *c* et une forte augmentation du paramètre de maille *a* avec le taux de nickel dans le matériau, ce que nous avons déjà expliqué dans les chapitres II et III.



Figure 4: Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de nickel (Ni^{2+}) (• pour *a* et **n** pour *c*) comparée à l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de cuivre (Cu^+) et de cobalt (Co^{2+}) .

L'évolution du volume de la maille avec le taux de nickel est présentée sur la Figure 5 :



Figure 5: Evolution des paramètres de maille en fonction du taux de nickel (Ni²⁺) dans le nitrure mixte de lithium et de nickel synthétisé à 700°C pendant 8 heures sous azote.

On retrouve, comme dans le cas des nitrures mixtes de lithium et de cuivre ou des nitrures mixtes de lithium et de cobalt, une diminution linéaire du volume de la maille lorsque le taux de métal augmente (Figure 5).

II. Etude électrochimique

Comme dans le chapitre 1 et dans le chapitre 2, nous allons étudier le système électrochimique Li-Ni-N tout d'abord sur la fenêtre de potentiel réduite, entre 0 V et 0,85 V vs Li^+/Li , puis sur la fenêtre de potentiel la plus étendue, entre 0 V et 2,0 V vs Li^+/Li .

II.1. Etude sur la fenêtre de potentiel 0,02 V et 0,85 V vs Li⁺/Li

Nous présentons sur la Figure 6 les courbes galvanostatiques obtenues après 5 cycles à un régime de C/20 en fonction du taux de nickel dans le matériau.



Figure 6: Evolution des courbes galvanostatiques des nitrures mixtes de lithium et de nickel synthétisés, à un régime de C/20. On suppose des ions nickel au degré d'oxydation +2.

On voit clairement une augmentation du bilan faradique avec le taux de nickel dans le matériau. La réduction des matériaux s'effectue en une seule étape dans laquelle le potentiel diminue progressivement avec le bilan faradique. Le potentiel moyen de réduction est situé aux alentours de 0,35 V – 0,45 V vs Li⁺/Li, dépendant du taux de nickel dans le matériau comme il est indiqué dans le Tableau 3. L'oxydation quantitative donne lieu à un signal d'une seule étape située aux alentours de 0,45 – 0,50 V vs Li⁺/Li (Tableau 3), parfaitement symétrique à la réduction. Environ 100 mV séparent les courbes de charge – décharge à un régime de C/20 (correspondant à 20 < i < 30 mA pour un gramme de nitrure, suivant la masse molaire de celui-ci). Pour le même régime, on a enregistré une différence de 200 mV pour les matériaux de type Li_{3-2x}Co_xN.

	Li _{2,60} Ni _{0,20} N	Li _{2,32} Ni _{0,34} N	Li _{2,08} Ni _{0,46} N	Li _{1,86} Ni _{0,57} N	Li _{1,80} Ni _{0,60} N
E _{red} (V vs Li ⁺ /Li)	0,35	0,35	0,40	0,45	0,45
E _{ox} (V vs Li ⁺ /Li)	0,45	0,50	0,50	0,50	0,50
Polarisation (V)	0,10	0,15	0,10	0,05	0,05

Tableau 3: Evolution des potentiels d'oxydation et de réduction, mesurés à un régime de C/20, sur les différents nitrures mixtes de lithium et de nickel synthétisés.

Le matériau qui présente le bilan faradique le plus élevé et la polarisation la moins importante sur cette fenêtre de potentiel comprise entre 0,02 V et 0,85 V vs Li⁺/Li est le matériau

 $Li_{1,86}Ni_{0,57}N$. Il semble donc que le taux de nickel de 0,57 soit le taux de nickel optimal pour les études électrochimiques sur ce système.

Nous avons comparé les valeurs du bilan faradique stable maximum obtenu à un régime de C/20 en réduction sur les matériaux $Li_{3-2x}Co_xN$ et $Li_{3-2x}Ni_xN$ dans la Figure 7.



 $\label{eq:Figure 7: Evolution du bilan faradique en réduction obtenu à C/20 au cycle 10 pour les matériaux Li_{3-2x}Ni_xN (\bullet) et Li_{3-2x}Co_xN (\times).$

Pour les nitrures mixtes de lithium et de nickel, on obtient une évolution proportionnelle du bilan faradique avec le taux de métal dans le matériau. Cependant, le bilan faradique obtenu à C/20, contrairement à ce que l'on avait pu observer pour les matériaux $Li_{3-2x}Co_xN$, est systématiquement inférieur au taux de métal dans le matériau, excepté pour x = 0,2. Enfin, lorsque le taux de nickel dans le matériau est trop important, c'est-à-dire pour x = 0,6, le bilan faradique stagne.

Par rapport à la littérature, seul Nishijima [7] présente les premières courbes de réduction des matériaux $Li_{3-x-y}Ni_x[]_yN$. Même si la formulation chimique de leurs composés n'est pas connue précisément, puisqu'ils n'ont pas réalisé de dosage élémentaire, nous avons comparé les bilans faradiques. L'allure de l'évolution du bilan faradique est similaire à la notre : dans un premier temps ils obtiennent une proportionnalité du bilan faradique avec le taux x de nickel dans le matériau pour $0,1 \le x \le 0,4$. Ensuite, pour x = 0,4 et x = 0,5, le bilan faradique

obtenu atteint une valeur limite de 0,3 F.mol⁻¹. Les valeurs absolues du bilan faradique données dans la littérature sont donc inférieures à celles de ce travail car le bilan faradique maximum que nous atteignons est de 0,37 F.mol⁻¹ (+25 %) pour le matériau Li_{1,86}Ni_{0,57}N.

La durée de vie de cette famille de composés a été testée en cours de cyclages galvanostatiques à un régime de C/20 (soit 20 heures correspondant à un bilan faradique de 1 F.mol⁻¹). Les courbes galvanostatiques réalisées au $5^{\text{ème}}$ et au $25^{\text{ème}}$ cycle sont données dans la Figure 8 pour les matériaux Li_{2,32}Ni_{0,34}N, Li_{2,08}Ni_{0,46}N, Li_{1,86}Ni_{0,57}N et Li_{1,80}Ni_{0,60}N.

Les résultats exposés Figure 8 font état d'une excellente réversibilité du processus de réduction et la rechargeabilité est parfaite sur au moins 25 cycles sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 0,85] V vs Li⁺/Li, quel que soit le taux de nickel dans le matériau. Ainsi, on obtient des capacités spécifiques qui s'étagent entre 140 et 165 mAh.g⁻¹ respectivement pour les composés Li_{2,32}Ni_{0,34}N et Li_{1,86}Ni_{0,57}N, en l'absence totale de polarisation.

Cet excellent comportement est étayé par l'analyse structurale du matériau $Li_{2,32}Ni_{0,34}N$ en fin de première réduction et en fin d'oxydation après 25 cycles (Figure 9).

Tous les pics de diffraction caractéristiques de la structure initiale sont conservés après réduction du matériau à 0,02 V vs Li⁺/Li. L'insertion de 0,26 ions lithium par mole de nitrure ne bouleverse donc pas ou très peu l'édifice structural, ce qui est cohérent avec la présence d'ions Ni²⁺ et l'insertion des ions Li⁺ dans les lacunes situées dans le plan azoté (en position 2c). De même, après 25 cycles, la structure reste totalement inchangée. La bonne tenue de l'édifice structural est à l'origine du bon comportement lors des cyclages électrochimiques. Nous avons vérifié qu'il en est de même pour tous les nitrures mixtes de lithium et de nickel synthétisés.

Nous proposons la réaction électrochimique suivante, qui permet de décrire toutes les observations que nous avons pu observer :

$$(Li_{1-x})_{1b} (Ni_x)_{1b} (Li_{2-x})_{2c} ([]_x)_{2c} N + zLi^+ + ze^- \xleftarrow{réduction / oxydation}{0.4 \text{ V} / 0.5 \text{ V}} (Li_{1-x})_{1b} (Ni_x)_{1b} (Li_{2-x+z})_{2c} ([]_{x-z})_{2c} N$$

pour laquelle $0 < x \le 0,60$ et $z \le x$.



Figure 8: Courbes galvanostatiques au cycle n=5 et n=25, réalisées à un régime de C/20, sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 0,85] V vs Li⁺/Li pour les matériaux Li_{2,32}Ni_{0,34}N, Li_{2,08}Ni_{0,46}N, Li_{1,86}Ni_{0,57}N et Li_{1,80}Ni_{0,60}N.



Figure 9: Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus surLi_{2,32}Ni_{0,34}N avant toutes modifications électrochimiques (z=0), en fin de réduction (z=0,26) et en fin d'oxydation (z=0) après 25 cycles (n=25) sur la fenêtre [0,02-0,85] V vs Li⁺/Li.

Le Tableau 4 indique les paramètres de maille calculés pour l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de nickel. Les paramètres de maille ne varient ni en cyclage, ni en cours de réduction, comme on peut le voir sur le matériau Li_{2,32}Ni_{0,34}N (Figure 9 et Tableau 4). Cette observation confirme l'hypothèse de la réduction des ions Ni²⁺ en Ni⁺, accompagnée de l'insertion des ions lithium au sein des lacunes présentes dans le matériau.

matériau		Paramètres de maille (Å)		
		a	С	
LiNiN	initial (z=0)	3,68(0)	3,77(1)	
L12,60+z ¹ 10,20 ¹	après 25 cycles (z=0)	3,68(8)	3,76(0)	
	initial (z=0)	3,70(4)	3,68(4)	
Li _{2,32+z} Ni _{0,34} N	Réduit au cycle 1	3.70(2)	3 68(7)	
	(z=0,26)	3,70(2)	5,00(7)	
	après 25 cycles (z=0)	3,69(6)	3,68(0)	
Li. Ni. N	initial (z=0)	3,72(4)	3,62(1)	
L12,08+z ¹ N10,46 ¹ N	après 25 cycles (z=0)	3,69(3)	3,62(2)	
T: NI: NI	initial (z=0)	3,74(9)	3,54(5)	
L11,86+z1N10,571N	après 25 cycles (z=0)	3,72(0)	3,56(5)	
T; N; N	initial (z=0)	3,75(2)	3,53(4)	
L11,80+z1N10,601N	après 25 cycles (z=0)	3,72(7)	3,54(4)	

Tableau 4: Paramètres de maille des nitrures mixtes de lithium et de nickel avant et après 25 cycles entre 0,02 V et 0,85 V vs Li⁺/Li.

Influence de la densité de courant

Nous avons réalisé une série de tests électrochimiques à différents régimes sur l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de nickel synthétisés. Les courbes galvanostatiques des matériaux $Li_{1,80}Ni_{0,60}N$, $Li_{1,86}Ni_{0,57}N$, $Li_{2,08}Ni_{0,46}N$ et $Li_{2,32}Ni_{0,34}N$ sont présentées dans la Figure 10. L'évolution du bilan faradique correspondant, en fonction du nombre de cycles, tout en faisant varier la densité de courant tous les 5 cycles, pour les matériaux $Li_{1,80}Ni_{0,60}N$, $Li_{1,86}Ni_{0,57}N$, $Li_{2,08}Ni_{0,46}N$ est représentée sur la Figure 11.

Quel que soit le taux de nickel dans le matériau considéré, le bilan faradique obtenu est assez largement influencé par la densité de courant : on observe une perte de 25 à 50 % de la capacité spécifique du matériau lorsque l'on passe d'un régime de C/20 à un régime de C/5 (Figure 10). Cependant, on voit que les fortes densités de courant n'affectent pas le matériau, puisque après l'imposition d'une densité de courant de C/5, pour laquelle le comportement électrochimique de l'électrode est moins bon, on récupère la totalité de la capacité spécifique du matériau, avec une stabilité remarquable, en diminuant à nouveau le régime. Les matériaux les plus intéressants en terme de capacité spécifique sont les matériaux Li_{1,80}Ni_{0,60}N, Li_{1,86}Ni_{0,57}N et Li_{2,08}Ni_{0,46}N qui permettent un cyclage extrêmement stable, aux alentours de 150 à 160 mAh.g⁻¹ sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 0,85] V vs Li⁺/Li à un régime de C/20.



Figure 10: Evolution des courbes galvanostatiques des matériaux Li_{1,80}Ni_{0,60}N, Li_{1,86}Ni_{0,57}N, Li_{2,08}Ni_{0,46}N et Li_{2,32}Ni_{0,34}N en fonction du régime de charge – décharge (C/5 ; C/10 ; C/20).



Figure 11: Evolution du bilan faradique des matériaux Li_{1,80}Ni_{0,60}N, Li_{1,86}Ni_{0,57}N, Li_{2,08}Ni_{0,46}N et Li_{2,32}Ni_{0,34}N en cyclage sur la fenêtre de potentiel [0,02 V - 0,85] V vs Li⁺/Li à différents régimes compris entre C/5 et C/20.

La Figure 12 rassemble les bilans faradiques stables obtenus à différents régimes pour l'ensemble des nitrures mixtes de lithium et de nickel :



Figure 12: Evolution des bilans faradiques stables obtenus à C/5 ; C/10 et C/20 lors d'un cyclage entre 0,02 V et 0,85 V vs Li⁺/Li en fonction du taux de nickel contenu dans les matériaux. (● : C/5, ■ : C/10 ; □ : C20).

Comme nous l'avions mentionné au régime de C/20, il existe une relation de proportionnalité entre le taux de nickel dans le matériau et le bilan faradique obtenu sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 0,85] V vs Li⁺/Li, pour les régimes C/5, C/10 et C/20. Cependant, pour le taux de nickel le plus élevé (x = 0,6), le bilan faradique ne suit plus cette relation linéaire, et on observe même une chute du bilan faradique. On peut expliquer ces observations par un encombrement important de la structure par les ions nickel pour x = 0,6 qui limiterait la diffusion des ions lithium.

II.2. Etude sur la fenêtre de potentiel située entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li

Les courbes galvanostatiques entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li à C/5, obtenues pour les matériaux Li_{2,32}Ni_{0,34}N, Li_{2,08}Ni_{0,46}N, Li_{1,86}Ni_{0,57}N et Li_{1,80}Ni_{0,60}N lors du premier cycle sont données dans la Figure 13. La première oxydation des matériaux consiste en un plateau situé à un potentiel compris entre 1,4 V et 1,6 V vs Li⁺/Li, de plus en plus élevé lorsque le taux de nickel dans le matériau augmente. A 2,0 V vs Li⁺/Li, la réaction d'oxydation est terminée pour tous les composés. Le bilan faradique obtenu à 2,0 V vs Li⁺/Li diminue lorsque le taux de nickel dans le matériau augmente, ce que nous avions déjà pu observer pour les matériaux Li_{3-2x}Co_xN avec x \geq 0,18 dans le chapitre II.



Figure 13: Allure des courbes galvanostatiques obtenues lors du premier cycle électrochimique entre 0,02 V et 2,0 V vs Li⁺/Li, à un régime de C/5, pour les nitrures mixtes de lithium et de nickel.

On obtient jusqu'à 1,5 F.mol⁻¹ pour le matériau $Li_{2,32}Ni_{0,34}N$, soit une capacité spécifique de 805 mAh.g⁻¹. Un tel bilan faradique n'a jamais été observé dans la littérature pour les nitrures mixtes de lithium et de nickel, aucun cyclage n'ayant été effectué sur une fenêtre de potentiel si étendue.

Au cours de la réduction suivante, on observe une première étape située aux alentours de 0,7 V vs Li⁺/Li, que nous avons pu attribuer à la formation de la SEI. Le signal électrochimique correspondant aux nitrures mixtes de lithium et de nickel est situé à un potentiel strictement inférieur à 0,7 V vs Li⁺/Li, scindé en deux étapes. La première correspond à une diminution progressive du potentiel avec le bilan faradique entre 0,6 V et 0,3 V vs Li⁺/Li. La seconde étape correspond à un plateau de potentiel situé aux alentours de 0,15 V vs Li⁺/Li. Le bilan faradique total obtenu au cours de la réduction est proportionnel au taux de nickel dans le matériau. Pour le matériau Li_{2,32}Ni_{0,34}N, la première réduction n'est pas quantitative. Par contre, de façon surprenante, pour les matériaux Li_{2,08}Ni_{0,46}N, Li_{1,86}Ni_{0,57}N et Li_{1,80}Ni_{0,60}N, le bilan faradique récupéré en réduction est supérieur au bilan faradique obtenu en première oxydation. Ceci est rendu possible par la contribution de la formation de la SEI et par la

réduction des ions nickel jusqu'au degré d'oxydation +1, que nous avions déjà observé lors de l'étude sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,0] V vs Li⁺/Li.

L'évolution structurale de Li_{2,32}Ni_{0,34}N au cours de la première oxydation, est indiquée dans la Figure 14 :



Figure 14: Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X au cours de la première oxydation sur le matériau Li_{2,32-z}Ni_{0,34}N.

Lors de la première oxydation de $Li_{2,32}Ni_{0,34}N$, on observe une décroissance de l'intensité des raies de diffraction avec le bilan faradique : lorsque le bilan faradique est égal à 1,08 F.mol⁻¹, les pics caractéristiques de la phase $Li_{2,32}Ni_{0,34}N$ ont totalement disparu. Le diagramme de diffraction des rayons X est caractéristique d'un matériau amorphe aux rayons X. Rappelons que dans le cas du nitrure mixte de lithium et de cuivre, la structure cristalline était conservée jusqu'à un bilan faradique de 2 F.mol⁻¹.

L'évolution des paramètres de maille du composé $Li_{2,32-z}Ni_{0,34}N$ ($0 \le z \le 0,72$) au cours de l	a
première oxydation est donnée dans le Tableau 5 :	

Bilan faradique (F.mol ⁻¹)	Paramètres de maille (Å)		Volume $(Å^3)$
en cours de 1 ^{ère} oxydation	а	С	Volume (A)
0,00	3,68(8)	3,68(6)	43,42
0,18	3,68(2)	3,68(3)	43,25
0,36	3,68(4)	3,68(2)	43,26
0,72	3,68(5)	3,68(2)	43,77

Tableau 5: Paramètres de maille *a* et *c* dans $Li_{2,32-2}Ni_{0,34}N$ au cours de la première oxydation.

Les paramètres de maille *a* et *c* sont quasiment invariants au cours de la première oxydation, pour $z \le 0,72$.

Dans la littérature, la seule étude structurale en cours de cyclage électrochimique est présentée pour le matériau Li_{2,5-z}Ni_{0,5}N par Nishijima et coll. [7]. Les auteurs ont tout d'abord réduit le matériau jusqu'à 0,02 V vs Li⁺/Li, puis ils ont mesuré les paramètres de maille lors de l'oxydation, pour $0 \le z \le 0,5$. Ils semblent observer une invariance du paramètre de maille *c* (3,58 – 3,59 Å) et une très légère diminution du paramètre de maille *a*, entre 3,72 et 3,71 Å sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 1,4] V vs Li⁺/Li.

Nous avons représenté l'évolution de l'intensité de la raie 100 au cours de la première oxydation du matériau dans la Figure 15. L'évolution de l'intensité de la raie 100 est progressive au cours de l'oxydation. Cette linéarité, corrélée à l'existence d'une seule étape électrochimique en oxydation, conforte notre hypothèse de l'oxydation d'une entité (Ni-N) dans le matériau. A partir d'un bilan faradique proche de 1,1 F.mol⁻¹, on ne distingue plus aucun pic de diffraction des rayons X du matériau initial. Puis, jusqu'à l'oxydation totale du matériau à 2,0 V vs Li⁺/Li, le diagramme de diffraction des rayons X obtenu est celui d'un matériau totalement amorphe. Lors de la réduction suivante, le matériau reste totalement amorphe. Aucun auteur ne signale l'amorphisation des nitrures mixtes de lithium et de nickel dans la littérature, puisque la fenêtre de cyclage étudiée a toujours été limitée à 1,4 V vs Li⁺/Li [7].



Figure 15: Evolution de l'intensité de la raie 100 au cours de l'oxydation de Li_{2,32}Ni_{0,34}N.

Performances électrochimiques en cyclage

L'allure du deuxième cycle galvanostatique, sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 2,0] V vs Li⁺/Li est présentée dans la Figure 16 pour les matériaux Li_{2,32}Ni_{0,34}N, Li_{2,08}Ni_{0,46}N, Li_{1,86}Ni_{0,57}N et Li_{1,80}Ni_{0,60}N. Pour tous les matériaux, l'allure du second cycle est différente du premier, avec un signal en diagonale et les bilans faradiques en fonction du taux de nickel présentent une séquence inverse de celle du premier cycle. Plus le taux de nickel augmente, plus les bilans faradiques obtenus au cours du second cycle sont importants.

Après le premier cycle de mise en forme du matériau, les cycles successifs conservent leur allure en diagonale.

L'évolution du bilan faradique obtenu en fonction du nombre de cycles, présentée Figure 17, indique une rapide décroissance de la capacité qui ne semble se stabiliser qu'aux alentours de 70 cycles. On observe que plus le taux de nickel dans le matériau est élevé, moins la chute de capacité spécifique en cyclage est rapide.



Figure 16: Allure du deuxième cycle électrochimique des nitrures mixtes de lithium et de nickel sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 2,0] V vs Li⁺/Li à un régime de C/5.



Figure 17: Evolution du bilan faradique des nitrures mixtes de lithium de nickel en fonction du nombre de cycles, sur la fenêtre de potentiel [0,02 − 2,0] V vs Li⁺/Li à C/5, après un départ en oxydation.

Cependant, même avec le taux de nickel dans le matériau le plus élevé (x = 0,60), le cyclage perd jusqu'à 75 % de sa capacité initiale après 90 cycles.

Le diagramme de diffraction des rayons X du matériau $Li_{2,32}Ni_{0,34}N$ obtenu en fin d'oxydation après avoir effectué cent cycles sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 2,0] V vs Li^+/Li à un régime de C/5 est donné dans la Figure 18.

Le diagramme de diffraction des rayons X du composé correspond toujours à celui d'un matériau totalement amorphe. On observe l'apparition de deux massifs larges aux alentours de 26° et de 42° en 2θ . Il est très difficile de dire si elles correspondent à l'apparition d'un nouveau composé. Le massif à 42° , accompagné du pic de diffraction à $48,5^{\circ}$ semble correspondre à la formation d'un nitrure binaire de lithium et de nickel de type Ni₄N (fiches JCPDS de Ni₃N et de Ni₄N en annexe 12 et 13).



Figure 18: Diagramme de diffraction des rayons X effectué sur le matériau Li_{2,32}Ni_{0,34}N après 100 cycles sur les fenêtres de potentiel [0,02 – 2,0] V vs Li⁺/Li (arrêté à 2,0 V vs Li⁺/Li) à C/5. Latex au NA, grille d'inox, électrolyte = EC/DEC/LiPF₆ (1 mol.L⁻¹). (* = Li₂O)

II.3. Etude sur la fenêtre de potentiel [0,02 – 1,4] V vs Li⁺/Li

Les courbes galvanostatiques obtenues pour le matériau $Li_{1,80}Ni_{0,60}N$ et l'évolution du bilan faradique en cyclage pour les matériaux $Li_{2,60}Ni_{0,20}N$, $Li_{2,32}Ni_{0,34}N$, $Li_{2,08}Ni_{0,46}N$ et $Li_{1,80}Ni_{0,60}N$ sont présentées dans la Figure 19.

Dans la Figure 19(a), on observe une légère perte du bilan faradique en cyclage. Entre le cycle 10 et le cycle 100, le bilan faradique diminue de $0,62 \text{ F.mol}^{-1}$ (environ 270 mAh.g⁻¹) à 0,47 F.mol⁻¹ (environ 205 mAh.g⁻¹). Cependant, l'allure des courbes galvanostatiques sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,4] V vs Li⁺/Li reste identique en cyclage. La réduction se produit en deux étapes distinctes. La première est située entre 1 V et 0,25 V vs Li⁺/Li, au cours de laquelle on observe une chute du potentiel avec le bilan faradique. La seconde consiste en un plateau de potentiel, situé à 0,2 V vs Li⁺/Li. Au cours de l'oxydation, les deux étapes électrochimiques sont situées respectivement à 0,4 V vs Li⁺/Li et à 1,15 V vs Li⁺/Li.

La limitation de la borne d'arrêt permet d'une part de supprimer la chute rapide du bilan faradique, et d'autre part de stabiliser après 40 cycles des valeurs absolues de capacité spécifique supérieures à celles obtenues dans le domaine [0,02 - 2,0] V vs Li⁺/Li (Figure 19(b)). Ainsi on obtient, pour le matériau Li_{1,80}Ni_{0,60}N, un bilan faradique stable de 0,5 F.mol⁻¹ (220 mAh.g⁻¹) sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,4] V vs Li⁺/Li contre 0,35 F.mol⁻¹ (150 mAh.g⁻¹) dans le plus grand domaine de potentiel.

C'est la première fois que des cyclages stables de nitrures mixtes de lithium et de nickel sont obtenus sur une large gamme de composition $(0,2 \le x \le 0,6)$. Quelques travaux issus d'équipes japonaises [7,8] mentionnent, sur le même domaine de potentiel, une capacité de 220 mAh.g⁻¹ après 7 cycles pour le matériau Li_{2,5}Ni_{0,5}N et 180 mAh.g⁻¹ pour Li_{2,6}Ni_{0,4}N.

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X des électrodes cyclées (Figure 20) révèle un fait comparable.

En effet, les principales raies de diffraction de la structure initiale sont retrouvées sans aucun déplacement en 20. La structure lamellaire de ces composés est maintenue en cours de cyclage, avec des paramètres de maille invariants (Tableau 6). Seule une perte de cristallinité est visible.



Figure 19: (a) Allure des courbes galvanostatiques du matériau Li_{1,80}Ni_{0,60}N au cycle 10, 20, 50 et 100 sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,4] V vs Li⁺/Li à un régime de C/5.

(b) Evolution du bilan faradique en cyclage sur les matériaux $Li_{2,60}Ni_{0,20}N$, $Li_{2,32}Ni_{0,34}N$, $Li_{2,08}Ni_{0,46}N$, et $Li_{1,80}Ni_{0,60}N$ sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,4] V vs Li^+/Li à un régime de C/5.



Figure 20: Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les nitrures $Li_{2,60}Ni_{0,20}N$; $Li_{2,32}Ni_{0,34}N$ et $Li_{2,08}Ni_{0,46}N$ après avoir effectué 100 cycles entre 0,02 V et 1,4 V vs Li^+/Li à un régime de C/5 (arrêté en fin de réduction, à 0,02 V vs Li^+/Li).

On ne peut cependant pas exclure la formation de nitrure de nickel de type Ni_4N en cours de cyclage sur ce domaine de potentiel puisqu'on observe un massif à la base des raies de diffraction de l'inox.

matériau		Paramètre de maille	Paramètre de maille
		a (Å)	c (Å)
	Avant cyclage	3,68(0)	3,77(1)
Li _{2,60} Ni _{0,20} N	Après 100 cycles (arrêté en fin de réduction, à 0,02 V vs Li ⁺ /Li)	3,67(7)	3,75(5)
	Avant cyclage	3,70(4)	3,68(4)
Li _{2,32} Ni _{0,34} N	Après 100 cycles (arrêté en fin de réduction, à 0,02 V vs Li ⁺ /Li)	3,70(1)	3,68(2)
	Avant cyclage	3,72(4)	3,62(1)
Li _{2,08} Ni _{0,46} N	Après 100 cycles (arrêté en fin de réduction, à 0,02 V vs Li ⁺ /Li)	3,70(0)	3,59(3)

Tableau 6: Paramètres de maille des nitrures mixtes de lithium et de nickel avant et après avoir effectué 100 cycles entre 0,02 V et 1,4 V vs Li⁺/Li à un régime de C/5.

III.Conclusion

Dans des conditions de synthèses identiques à celles des systèmes Li-Co-N et Li-Cu-N, c'està-dire sous azote à 700°C pendant 8 heures, nous obtenons des matériaux de symétrie hexagonale avec le groupe d'espace P6/mmm. La teneur maximale en métal ($x_{max} = 0,60$) est plus élevé que dans les composés Li_{3-2x}Co_xN et Li_{3-x}Cu_xN. Les analyses Rietveld indiquent, comme dans le cas des systèmes au cobalt et au cuivre, le remplacement des ions lithium interfeuillets par les ions nickel. L'évolution des paramètres de maille *a* et *c* avec le taux de nickel dans la maille prouve que les ions nickel sont au degré d'oxydation +2, impliquant des composés lacunaires, dont la formule générale est de type $(Li_{1-x})_{1b}(Li_{2-x})_{2c}([]_x)_{2c}(Ni_x)_{1b}N$, avec $0 < x \le 0,60$. Les formules chimiques de l'ensemble des nitrures mixtes synthétisés sont rappelées dans le tableau suivant :

Formule chimique	Formule développée
$Li_{2,60\pm0,03}Ni^{II}_{0,20\pm0,01}N$	$(Li_{0,80})_{1b}(Li_{1,80})_{2c}([]_{0,20})_{2c}(Ni_{0,20})_{1b}N$
$Li_{2,32\pm0,03}Ni^{II}_{\ 0,34\pm0,01}N$	$(Li_{0,66})_{1b}(Li_{1,66})_{2c}([]_{0,34})_{2c}(Ni_{0,34})_{1b}N$
$Li_{2,08\pm0,03}Ni^{II}_{0,46\pm0,01}N$	$(Li_{0,54})_{1b}(Li_{1,54})_{2c}([]_{0,46})_{2c}(Ni_{0,46})_{1b}N$
$Li_{1,86\pm0,03}Ni^{II}_{0,57\pm0,01}N$	$(Li_{0,43})_{1b}(Li_{1,43})_{2c}([]_{0,57})_{2c}(Ni_{0,57})_{1b}N$
Li _{1,80±0,03} Ni ^{II} _{0,60±0,01} N	$(Li_{0,40})_{1b}(Li_{1,40})_{2c}([]_{0,60})_{2c}(Ni_{0,60})_{1b}N$

L'étude électrochimique révèle deux comportements électrochimiques distincts, selon le domaine de potentiel considéré.

Domaine de potentiel [0,02-0,85] V vs Li^+/Li

La présence de nickel au degré d'oxydation +2 permet, comme dans le cas du cobalt, l'insertion réversible des ions lithium au sein des lacunes. Le matériau se comporte comme un matériau d'insertion classique. Le bilan faradique est proportionnel au taux de nickel dans le matériau et on obtient une excellente stabilité structurale en cyclage, sans variation des paramètres de maille même après 25 cycles. La réaction électrochimique qu'il se produit est la suivante :

$$(Li_{1-x})_{1b} (Ni_x)_{1b} (Li_{2-x})_{2c} ([]_x)_{2c} N + zLi^+ + ze^- \xleftarrow{réduction / oxydation}{0.4 \text{ V} / 0.5 \text{ V}} (Li_{1-x})_{1b} (Ni_x)_{1b} (Li_{2-x+z})_{2c} ([]_{x-z})_{2c} N$$

avec $0 < x \le 0,60$ et $z \le x$.

Les capacités spécifiques en cyclage sont remarquablement stables avec des valeurs de 160 mAh.g⁻¹ pour les matériaux $Li_{2,08}Ni_{0,46}N$ et $Li_{1,86}Ni_{0,57}N$ au bout de 25 cycles à un régime de C/20.

Domaine de potentiel [0,02-2,0] V vs Li^+/Li

Les bilans faradiques très importants impliqués lors de la première oxydation du matériau, inversement proportionnels au taux de nickel dans le matériau, nous obligent à considérer l'oxydation d'une entité de type (Ni-N), accompagnée de l'amorphisation totale du matériau. Ainsi, pour le matériau $Li_{2,32}Ni_{0,34}N$, on obtient un bilan faradique de 1,5 F.mol⁻¹ à un potentiel moyen de 1,4 V vs Li^+/Li .

Sur la fenêtre 0,02-1,4 V vs Li⁺/Li on cycle sur un système cristallisé pour lequel le bilan faradique est proportionnel au taux de Ni dans le matériau. On constate un cyclage extrêmement stable sur 100 cycles, quel que soit le taux de nickel dans le matériau. La capacité spécifique maximale est obtenue pour le matériau $Li_{1,80}Ni_{0,60}N$, avec une valeur de 250 mAh.g⁻¹.

Références bibliographiques du chapitre 4 :

[1] : M.G. Barker, A.J. Blake, P.P. Edwards, D.H. Gregory, T.A. Hamor, D.J. Siddons et E. Smith, Chem. Commun., 1999, p. 1187.

[2] : D.H. Gregory, P.M. O'Meara, A.G. Gordon, D.J. Siddons, A.J. Blake, M.G. Barker, T. A. Hamor et P.P. Edwards, J. of All. and Comp. 317-318, 2001, p. 237.

[3] : J. Klatyk, P. Hohn et R. Kniep, Z. Kristallogr. 213, 1998, p. 31.

[4] : D.H. Gregory, P.M. O'Meara, A.G. Gordon, J.P. Hodges, S. Short et J.D. Jorgensen, Chem. Mater. 14, 2002, p. 2063.

[5] : W. Sachsze et R. Juza, Z. Anorg. Chem. 259, 1949, p. 278, Univ. Heidelberg, Germany.

[6] : R. Niewa, Z.L. Huang, W. Schnelle, Z. Hu et R. Kniep, Z. Anorg. Allg. Chem. 629, 2003, p. 1778.

[7] : M. Nishijima, T. Kagohashi, Y. Takeda, M. Imanishi et O. Yamamoto, J. Power Sources 68, 1997, p. 510.

[8] : T. Shodai, S. Okada, S.I. Tobishima et J.I. Yamaki, Solid State Ionics 86-88, 1996, p. 785.

Conclusion générale

Conclusion

Dans ce travail nous nous étions fixé comme objectif d'étudier les propriétés structurales et électrochimiques des nitrures mixtes de lithium et de métal comme électrode négative.

L'analyse bibliographique a fait ressortir que les données structurales et électrochimiques sur cette catégorie de matériaux étaient incomplètes et contradictoires. Par rapport aux données de la littérature, notre démarche a consisté à entreprendre un travail systématique en terme de composition sur les 3 systèmes avec une étape importante de détermination des compositions chimiques (dosages chimiques et analyses Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X).

Nos principaux résultats sont les suivants :

- Nous avons montré que le traitement thermique sous azote à 700°C pendant 8 heures d'un mélange de Li₃N et d'un métal (M = Co, Cu, Ni) conduisait de manière reproductible à des nitrures mixtes. Tous ces composés possèdent une structure hexagonale de groupe d'espace P6/mmm apparentée à la variété allotropique lamellaire α -Li₃N. Dans tous les cas, l'analyse structurale démontre l'existence d'une solution solide pour les systèmes Li-M-N avec substitution du lithium par le métal en position interfeuillets.
- Dans le cas du nickel et du cobalt, on aboutit à des phases lacunaires de formule (Li_{1-x})_{1b}(Li_{2-x})_{2c}([]_x)_{2c}(Co_x)_{1b}N, où le métal est au degré d'oxydation +2, avec 0 < x ≤ 0,44 pour le cobalt et 0 < x ≤ 0,60 pour le nickel.
- Dans le cas du cuivre, il s'agit cette fois d'un matériau non lacunaire, de formule $(Li_{1-x})_{1b}(Cu_x)_{1b}(Li_2)_{2c}N$ où le cuivre est au degré d'oxydation +1, avec $0 < x \le 0,41$.

D'un point de vue électrochimique, on peut désigner 2 types de systèmes selon le domaine de potentiel considéré.

L'existence de cobalt +2 et de nickel +2 donne lieu à de véritables matériaux d'intercalation où le lithium s'insère réversiblement dans les lacunes d'un système monophasé. La tension de travail de ces systèmes est de 0,4 – 0,5 V vs Li⁺/Li avec des capacités spécifiques stables comprises entre 150 et 180 mAh.g⁻¹ pour les plus intéressants (Li_{2,23}Co_{0,39}N et Li_{1,86}Ni_{0,57}N) obtenues dans le domaine de potentiel [0,02 - 1,0] V vs Li⁺/Li. A contrario, les solutions solides à base de nitrure de cuivre ne présentent aucunes propriétés électrochimiques réversibles.

Une autre possibilité de mettre en œuvre ces composés consiste en une oxydation préliminaire s'effectuant en une seule étape. Celle-ci se produit à 1,1 V vs Li⁺/Li pour les système Li-Co-N, alors que l'oxydation se situe à un potentiel plus élevé de 1,4 V vs Li⁺/Li pour les système Li-Cu-N et Li-Ni-N. Fait remarquable, le bilan faradique élevé au regard de la teneur en métal et de ses degrés d'oxydation possibles, ne peut s'expliquer que par l'intervention des ions N³⁻ dans le processus d'oxydation. Il en résulte une mise en forme du matériau correspondant à une amorphisation plus ou moins marquée du matériau. Le comportement électrochimique ultérieur consiste en une évolution continue du potentiel avec le bilan faradique en réduction et en oxydation suivante. On peut imaginer que l'entité capable d'absorber les variations du nombre d'électrons au cours du transfert de charge corresponde à une entité de type (Co-N), (Cu-N), (Ni-N) de sorte à expliquer à la fois les bilans faradiques élevés et une certaine réversibilité : 1,4 F.mol⁻¹ pour Li_{2,35}Co_{0,33}N, 1,2 F.mol⁻¹ pour Li_{1.80}Ni_{0.60}N et même 2,0 F.mol⁻¹ pour Li_{2.61}Cu_{0.39}N. Les cyclages galvanostatiques correspondant au domaine de potentiel [0,02 - 2,0] V vs Li⁺/Li conduisent à une rapide diminution des capacités spécifiques initiales : 550 mAh.g⁻¹ pour Li_{2,12}Co_{0,44}N, 700 mAh.g⁻¹ pour Li_{1.80}Ni_{0.60}N et 1000 mAh.g⁻¹ pour Li_{2.61}Cu_{0.39}N pour atteindre 400 mAh.g⁻¹ pour Li_{2.12}Co_{0.44}N au bout de 20 cycles, 150 mAh.g⁻¹ pour Li_{1.80}Ni_{0.60}N et 140 mAh.g⁻¹ pour Li_{2.61}Cu_{0.39}N au bout de 100 cycles. Les variations structurales engendrées lors de ces cyclages conduisent à la formation de nitrures et de métal de façon évidente dans le cas du cuivre et du nickel.

Il est possible, en limitant la fenêtre de potentiel en oxydation, d'améliorer la tenue en cyclage de l'ensemble des matériaux. Sur l'exemple du cobalt, les capacités se stabilisent d'autant plus rapidement que la tension d'arrêt en oxydation est faible. Pour les tensions d'arrêt 1,4 V, 1,2 V et 1,1 V vs Li⁺/Li, on va pouvoir disposer rapidement d'une capacité stable de 320 mAh.g⁻¹ pour le matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N pour un courant de 100 mA par gramme. Pour le nickel (Li_{1,86}Ni_{0,57}N), les meilleurs résultats sont obtenus pour une tension d'arrêt de 1,4 V avec 270 mAh.g⁻¹ stables sur 100 cycles.

L'ensemble de ce travail démontre que cette catégorie de nitrures mixtes de lithium et de métal constitue des matériaux d'électrode négative prometteurs. Ils peuvent constituer une

alternative intéressante à l'emploi des oxydes basse tension (CoO, $Li_4Ti_5O_{12}$, $TiO_2...$) dont les meilleures capacités spécifiques n'excèdent pas 160 mAh.g⁻¹ pour un potentiel de travail plus élevé, proche de 1,5 V vs Li^+/Li . Comparativement à d'autres pnictogénures comme les phosphures, les nitrures semblent beaucoup plus stables en cyclage dans le même domaine de potentiel. Néanmoins leurs performances restent inférieures à celles du graphite.

Ce travail appelle à une meilleure compréhension des degrés redox dans le matériau initial, aussi bien que dans le matériau en cours de fonctionnement. Des études par spectroscopie d'absorption X (XAS) permettraient de caractériser les espèces redox impliquées et les changements structuraux induits par la réaction.

ANNEXES
Pattern : 01-076-0820		<i>Radiation</i> = 1.540600					Quality : Calculated				
Li ₃ N		2th 22.920 28.217	1 999 859	h 0 1	<i>k</i> 0 0	/ 1 0					
Lithium Nitride		36.658 46.828 49.947 55.629 *55.629	46 192 471 279 279	1 0 1 1	0 0 1 0 1	1 2 0 2 1					
		58.355 63.531 70.871 73.176 77.945	42 1 201 9 25	2 2 1 0 2	0 0 1 0	0 1 2 3 2					
Lattice : Hexagonal	Mol. weight = 34.83	80.319 84.882	39 1	2	1 1	0					
S.G.: P6/mmm (191)	Volume [CD] = 44.71										
<i>a</i> = 3.64900	Dx = 1.294							-			
<i>c</i> = 3.87700 <i>Z</i> = 1	<i>l/lcor</i> = 0.67					2					
Remarks from ICSD/CSD: REM TEM 2 Remarks from ICSD/CSD: PICT. Test from ICSD: No R value given. Additional pattern: See PDF 76-0593 and Data collection flag: Ambient.	293. I PDF 76-0821.										
Schulz, H., Schwarz, K., Acta Crystallogr., (1978) Calculated from ICSD using POWD-12++	Sec. A, volume 34, page 999 (1997)		-								
								_			
Radiation : CuKa1 Filt Lambda : 1.54060 d-s. SS/FOM : F13=209(0.0041,15) F13=209(0.0041,15)	er : Not specified p : Calculated spacings	-									

ANNEXE 1 : Fiche JCPDS de α -Li₃N

Pattern : 01-078-2005		<i>Radiation</i> = 1.540600					Quality : Calculated			
Li ₃ N Lithium Nitride		2th 28.259 29.004 32.350 40.939 51.409 52.668 58.448 59.697 60.109 62.060 66.556 67.718	/ 674 461 762 10 999 887 34 178 25 29 7 7	h 0 1 1 1 1 1 2 2 1 2	k 0 0 0 1 0 0 1 0 0 0	/ 201203420142				
Lattice : Hexagonal	<i>Mol. weight</i> = 34.83	76.692 81.545	172 43	1	1	3				
S.G.: P63/mmc (194)	Volume [CD] = 68.96	82.987	20 13	2	1	0				
a = 3.55200	Dx = 1.677	88.761	2	22	0	4				
c = 6.31100 Z = 2	<i>l/lcor</i> = 0.44					Ϋ́.				
Data collection flag: Ambient.	my structure type given.									
Beister, H.J., Haag, S., Kniep, R., Chem., volume 100, page 1116 (1 Calculated from ICSD using POW	Stroessner, K., Syassen, K., Angew. 988) D-12++ (1997)							Ô		
Radiation : CuKa1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F19=1000(0.0001,19)	<i>Filter :</i> Not specified <i>d-sp :</i> Calculated spacings									

ANNEXE 2 : Fiche JCPDS de $\beta\text{-Li}_3N$

ANNEXE 3 : La microscopie électronique à balayage

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétiques, balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. La Figure 1 représente un schéma général du microscope électronique à balayage qui comporte deux parties distinctes : la colonne (à gauche du schéma) et l'écran cathodique (à droite du schéma).



Figure 1: Schéma de base d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Le microscope électronique à balayage utilisé est un MEB LEO 1530 avec canon à effet de champ type GEMINI dont la tension accélératrice peut varier entre 20 V et 30 kV. Une photo du dispositif est présentée sur la Figure 2. La plage de grossissement de l'appareil se situe entre 20 X et 900 000 X. La résolution de l'appareil est de 3 nm pour une distance de travail de 2 mm et une tension de 1 kV, et de 1 nm pour une distance de travail de 2 mm et une tension de 30 kV. En pratique, les échantillons caractérisés n'étant que très peu conducteurs électroniques, nous ne pourrons utiliser que des tensions accélératrices de 1 à 5 kV au maximum, ainsi qu'un grossissement maximum de 25 000 à 50 000 fois. Pour éviter le phénomène d'accumulation de charges, tous les clichés MEB présentés dans ce manuscrit seront réalisés avec métallisation préalable de l'échantillon. Nous allons donc déposer à la surface des échantillons une fine couche métallique, constituée d'un mélange de 80 % de Pt et de 20 % de Pd, à l'aide d'un plasma. L'épaisseur de cette couche est de 4 nm et on a une

bonne reproductibilité de cette couche d'une expérience sur l'autre, même pour des échantillons dont la surface est très chaotique (surface très rugueuse par exemple).



Figure 2: Photo de l'appareillage MEB utilisé pour réaliser les clichés de ce manuscrit.

Le microscope utilisé est couplé à une sonde de microanalyse EDX (Energy Dispersive X ray spectroscopy) qui permet de réaliser une analyse chimique des éléments. Le détecteur est de type PGT PRISM Germanium, couplé à une station SUN imix. On peut ainsi détecter les rayons X émis par les atomes de l'échantillon excités par le faisceau incident d'électrons. Cette technique permet de caractériser l'échantillon très localement, c'est-à-dire sur une surface de l'ordre du micromètre, ainsi que sur une profondeur de l'ordre du micromètre. Cependant, dans notre cas, l'analyse ne pourra pas être quantitative à cause de la nature même des éléments à doser. Effectivement, le lithium est trop léger pour pouvoir être détecté et il n'est pas possible de doser l'azote de manière quantitative. Finalement, seul l'élément métallique de notre échantillon peut être détecté. On ne pourra donc pas utiliser cette mesure pour remonter à une composition chimique exacte de l'échantillon.

ANNEXE 4 : Fiche JCPDS du composé $Li_{2,57}Co_{0,43}N$

Pattern : 00-005-0605		<i>Radiation</i> = 1.540600				Qu	Quality : Not indexed				
Li _{2.57} Co _{0.43} N			2th	1	h	k	1				
Lithium Cobalt Nitride			27.538 37.233 48.902 50.108 56.975 58.236 63.060 72.675 78.536 79.433 83.687	60 60 40 40 60 20 60 50 50 50	1 1 0 2 1 2 1 2 2 2 2	0 0 1 0 0 0 1 1 0 1	0 1 0 2 0 2 1 2 0 2 1 2 0 2				
Lattice : Hexagonal		<i>Mol. weight</i> = 57.19	85.360 91.696 99.134	10 50 80	1 3 2	0 0 1	3 0 2				
S.G.: P6/mmm (191)		Volume [CD] = 43.73									
a = 3.72100		Dx = 2.171									
c = 3.64700											
Z = 3.04700	= 1 "										
						ч.					
Sachsze, Juza., Z. Anorg.	. Chem., volume 259), page 278 (1949)									
Radiation : CoKa	Filter :	Not specified									
Lambda : 1.79020	d-sp :	Debye-Scherrer									
SS/FOM : F14= 6(0.1170	0,19)										

ANNEXE 5 : La diffraction des rayons X

• Principe

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible métallique (anode) appelée anticathode, dans une enceinte sous vide. Le matériau est ensuite bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue. Ce faisceau va ensuite être diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires constituant le matériau, à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée :

$$n\lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin \theta$$

 $\left| \begin{array}{c} n \text{ est l'ordre de la diffraction} \\ \lambda \text{ est la longueur du faisceau incident} \\ d_{hkl} \text{ est la distance inter réticulaire} \\ \theta \text{ est l'angle d'incidence des rayons X} \end{array} \right|$

Les distances inter réticulaires sont de l'ordre de 0,15 à 15 Å et elles dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes et caractéristiques du cristal étudié.

A la source, le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées en amont de l'échantillon. Ce dernier est étalé dans un porte échantillon de manière à avoir une surface la plus plane possible, tout en ayant des particules de poudre orientées de façon aléatoire. Le porte échantillon est placé au centre d'un goniomètre, en position de conjugaison entre le foyer du tube de rayons X et la fente d'entrée du compteur. Le détecteur et la source de rayons X se déplacent en même temps d'un angle θ .

L'information de base délivrée par l'analyse est un diagramme où l'on porte l'intensité détectée par le compteur en fonction de l'angle 2θ . A chaque réflexion de Bragg, un pic d'intensité sera observé, permettant ainsi la mesure des distances inter réticulaires du matériau. Le diagramme de diffraction constitue ainsi l'empreinte caractéristique de la structure des substances cristallines analysées.

L'appareillage utilisé est un diffractomètre D8-Advance de marque Brucker AXS. L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudres à focalisation Bragg-Brentano, avec une source de rayons X en cuivre ($\lambda_{k\alpha 1}$ (Cu) = 1,54051 Å et $\lambda_{k\alpha 2}$ (Cu) = 1,54433 Å). Le tube à rayons X est alimenté par un générateur dont la tension est fixée à 40 kV et l'intensité à 30 mA. L'échantillon et le détecteur sont situés sur un cercle de focalisation. Le montage est en configuration θ - θ : l'échantillon est fixe tandis que le détecteur et la source de rayons X sont placés sur le point de focalisation, tournant chacun avec un angle θ autour de l'échantillon.

La configuration Bragg Brentano permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer des intensités diffractées importantes.

• Analyse Rietveld

Nous avons pu réaliser des affinements de nos diffractogrammes à l'aide de la méthode de Rietveld [1,2], en utilisant le programme Fullprof [3]. Dans cette approche, il est nécessaire de disposer d'un modèle structural approché, ce qui permet par la suite d'affiner la globalité du profil (paramètres de maille, localisation des atomes, etc.). Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. L'affinement est réalisé par la méthode des moindres carrés, en minimisant l'équation suivante :

$$M = \sum_{i} \omega_{i} (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^{2}$$

Dans laquelle $\mathcal{Y}_{i_{obs}}$ représente l'intensité observée et $\mathcal{Y}_{i_{calc}}$ représente l'intensité calculée au pas i du diffractogramme. Le terme \mathcal{Q}_i représente la pondération assignée à chaque intensité, sa valeur est l'inverse de la variance, soit $\sqrt{\frac{1}{y_{i_{calc}}}}$.

^{[1] :} H. M. Rietveld, Acta Cryst. 6, 1967, p. 266.

^{[2] :} H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, 1969, p. 65.

^{[3] :} J. Rodríguez-Carvajal, Congr. Int. Union of Crystallography, Toulouse, France, 1990, p. 127.

L'intensité calculée est obtenue en additionnant les contributions des réflexions de Bragg et du fond continu, suivant la relation suivante :

$$y_{i_{calc}} = y_{bi} + \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{k_{\phi}} L.A.T.P \left| F_{k_{\phi}} \right|^{2} .\Omega_{ik}$$

A l'issu de l'affinement, la validité de celui-ci est donnée par deux critères ; d'une part par l'examen visuel du diffractogramme calculé par rapport au diagramme observé, et d'autre part, par les facteurs d'accord calculés. Les principaux facteurs sont :

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_{i} \left| y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}} \right|}{\sum_{i} \left| y_{i_{obs}} \right|}$$

Le résidu :

Le résidu pondéré :
$$R_{wp} = 100 \times \left[\frac{\sum_{i} \omega_{i} (y_{i_{obs}} - y_{i_{calc}})^{2}}{\sum_{i} \omega_{i} y_{i_{obs}}^{2}}\right]^{\frac{1}{2}} = 100 \times \left[\frac{M}{\sum_{i} \omega_{i} y_{i_{obs}}^{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Le facteur attendu en l'absence d'erreur systématique :

$$R_{\rm exp} = 100 \times \left[\frac{N - P + C}{\sum_{i} \omega_{i} y_{i}^{2}} \right]$$

Avec (N-P+C) représentant le nombre de degrés de liberté du système (N étant le nombre de points utilisés dans l'affinement, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes).

On considère également le paramètre statistique χ^2 qui doit tendre vers 1 :

$$\chi^{2} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right]^{2} = \frac{M}{N - P + C}$$

En pratique, l'affinement n'est jamais parfait et les valeurs de χ^2 obtenues sont supérieures à l'unité.

Ces différents paramètres rendent compte de la qualité de l'affinement dans son ensemble. Le facteur de Bragg, quant à lui, rend compte de l'accord entre les intensités intégrées observées et calculées :

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_{k} \left| I_{k_{obs}} - I_{k_{calc}} \right|}{\sum_{k} \left| I_{k_{obs}} \right|}$$

Le résidu de Bragg :

ANNEXE 6 : Analyse élémentaire par ICP-AES

• Principe

La technique ICP-AES, qui signifie spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif, est utilisée afin de déterminer avec précision la composition chimique élémentaire d'échantillons, mais qui ne renseigne pas sur la forme chimique sous laquelle se trouvent les éléments.

Après dissolution complète en solution acide aqueuse, les échantillons vont tout d'abord être dissociés sous forme d'atomes et d'ions libres excités au sein d'un plasma d'argon induit par des hautes fréquences (dans une gamme de 27 à 60 MHz). La température de ce plasma est comprise entre 5000 et 7000°C (Cf. Schéma 1). Le retour des éléments à un état stable s'accompagne d'une émission de photons d'énergies spécifiques à chaque élément (transitions radiatives). La détection et le comptage de ces photons par un système approprié conduisent à une quantification, en comparant le signal expérimental à celui d'une référence de composition chimique similaire connue.



Schéma 1 : Torche à plasma inductif à cage froide métallique

Grâce à cette technique, les limites de détection sont très faibles, de 0,1 à 100 μ g.L⁻¹ suivant l'élément et les effets inter éléments (interférences) sont minimes.

ANNEXE 7 : Cellules électrochimiques et conditions expérimentales

<u>Préparation de l'électrode de travail</u>:

Les nitrures mixtes de lithium et de métal synthétisés se présentent sous forme de poudre. Afin de réaliser les études électrochimiques, nous confectionnons une pâte téflonnée, appelée « latex », par mélange des nitrures mixtes de lithium et de métal avec un conducteur électronique (noir d'acétylène ou nickel) et un liant mécanique (polytétrafluoroéthylène : Téflon[®]), dans les proportions massiques respectives de 70 %, 22 % et 8 %.

Ce latex, que nous utiliserons en tant qu'électrode de travail, est pressé sur une grille en inox d'environ 3 centimètres carré à une pression de 3500 kilogrammes par centimètre carré, ce qui va assurer le contact électrique de l'électrode de travail avec le collecteur de courant.

La masse du latex est typiquement comprise entre 7 et 8 milligrammes.

<u>Cellule électrochimique :</u>

Au cours de ce travail de thèse, les tests électrochimiques ont été effectués sur les cellules électrochimiques suivantes :

- Des cellules électrochimiques classiques à trois électrodes (Cf. Figure 1) dans lesquelles l'électrode de référence et la contre électrode sont des électrodes au lithium en compartiments séparés par un fritté (de type allonge). L'électrode de travail est fixée sur un tortillon d'or servant de collecteur de courant, qui ne trempe pas dans l'électrolyte, afin d'éviter la formation d'un alliage de type LiAu. L'étanchéité de ce type de cellule électrochimique (vis à vis de l'air) n'étant pas bonne, nous avons utilisé ce montage en boîte à gants.
- Des cellules électrochimiques à deux électrodes de type Swagelok[®] (Cf. Figure 2). La même pastille de lithium métallique est utilisée pour la contre électrode et l'électrode de référence. Le bon contact électronique entre l'électrode de travail et le collecteur de courant est assuré par une pression exercée lors du montage (serrage) de la cellule

Swagelok[®] elle-même. Pour ce type de cellule, la quantité d'électrolyte utilisé est très faible (environ 200 μ L) et un séparateur en fibre de verre est placé entre les deux électrodes. L'étanchéité vis à vis de l'air est parfaite.

Le solvant est un mélange d'un volume de carbonate d'éthylène (EC, Alfa Aesar, > 99 %) pour un volume de diéthyle carbonate (DEC, MERCK Selectipur[®]). Le sel de fond est l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) ou le perchlorate de lithium (LiClO₄), de grande pureté (Aldrich, 99,99 %), en concentration égale à 1 mol.L⁻¹.

<u>Appareillage utilisé :</u>

Les mesures de chronopotentiométrie et de voltampérométrie cyclique ont été enregistrées sur un appareil MacPile II[®] (BioLogic) piloté par un ordinateur iMac[®] (Macintosh). Ce dernier assure l'interface avec l'utilisateur tandis que le contrôleur assure de façon autonome l'exécution des cycles demandés.

Un programme informatique de traitement des données permet, à partir des fichiers résultats bruts, de générer des fichiers exploitables (intensité de courant, temps de l'expérimentation, charge accumulée, taux d'insertion atteint, etc.) et directement adaptés à un certain nombre de tableurs usuels. Les représentations graphiques fournies dans ce manuscrit sont issues du logiciel Kaleidagraph[®].



Figure 1 : Schéma d'un cellule électrochimique à 3 électrodes.



Figure 2 : Schéma d'une cellule Swagelok®.

ANNEXE 8 : La spectroscopie d'impédance complexe

La méthode de spectroscopie d'impédance complexe fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction électrochimique. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique soumise à une perturbation en intensité ou en potentiel.

La résolution des équations de diffusion d'une espèce métallique, ici le lithium, au sein d'une structure hôte telle qu'un nitrure mixte de lithium et de métal (ou tout autre matériau d'insertion) est souvent réalisée par analogie avec l'approche faite dans le cas de la formation des solutions solides ou des alliages [4,5]. La réaction de réduction peut être en effet décrite comme une simple réaction de dissolution de la paire (Li^+ ,e⁻) dans le matériau d'insertion. De même, la réaction d'oxydation peut être décrite comme une simple réaction de la paire (Li^+ ,e⁻) :

 $Li^{+}_{\acute{e}lectrolyte} + e^{-} \leftrightarrow [Li]_{nitrure}$

 $[Li]_{nitrure}$ représente le couple (Li^+, e^-) dans la phase solide, et $Li^+_{électrolyte}$ représente l'ion lithium présent dans la solution électrolytique.

Plusieurs phénomènes sont susceptibles d'intervenir à l'interface électrode/électrolyte, siège de la réaction précédente et sont corrélés :

- à la charge de la double couche
- au transfert électronique
- à la diffusion des ions Li⁺ dans la solution électrolytique
- à la diffusion du lithium (Li⁺, e⁻) dans Li_{3-x} M_xN

^{[4]:} W. Weppner et R.A. Huggins, J. Solid State Chem. 22, 1977, p. 297.

^{[5] :} A. Honders, E. W. A. Young, A. H. Van Heeren, J. H. de Wit et G. H. J. Broers, Solid State Ionics 9-10, 1983, p. 375.

Généralement, la diffusion des ions lithium dans l'électrolyte est beaucoup plus rapide que dans le solide et sa contribution dans le domaine de fréquence où intervient le transport au sein du matériau se réduit à un simple terme ohmique [6]. Le schéma électrique équivalent d'une telle réaction peut alors être représenté [7,8] par :



Si les constantes de temps des différents phénomènes physico-chimiques sont bien séparées, la réponse du système à l'application d'un signal dans un large domaine de fréquence conduit à l'obtention du diagramme d'impédance de la Figure 1, en représentation de Nyquist [7] :



Figure 1 : Diagramme d'impédance théorique en représentation de Nyquist pour un composé d'insertion

Sur la Figure 1, il est possible de déterminer un grand nombre de paramètres importants pour l'étude du système d'insertion du lithium :

^{[6] :} A. Honders et G. H. J. Broers, Solid State Ionics 15, 1985, p. 173.

^{[7] :} F. Dalard, D. Deroo, A. Sellami, R. Mauger et J.M. Mercier, Solid State Ionics 2, 1981, p. 321.

^{[8] :} C. Ho, I.D. Raistrick et R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 127, 1980, p. 343.

(i) La partie 1 représentant la boucle de transfert de charge, permet d'atteindre :

- La valeur du courant d'échange I_0 et la densité de courant J_0 d'après les relations :

$$\mathbf{I}_{0} = \frac{\mathsf{RT}}{\mathsf{nFR}_{\mathsf{tc}}} \quad (\mathbf{I}_{0} \text{ en mA}) \quad \text{et} \qquad \mathbf{J}_{0} = \frac{\mathbf{I}_{0}}{\mathsf{S}} \qquad (\mathbf{J}_{0} \text{ en mA.cm}^{-2})$$

avec $RT/F = 26 \text{ mV} à 25^{\circ}C$ n = Nombre de charges de l'ion (ici, n = 1) $R_{tc} = \text{Résistance de transfert de charge = Diamètre du cercle, en } \Omega$ $S = \text{Surface active en cm}^2$, ici, S représentera la surface géométrique de l'électrode, soit environ 1,5 cm}^2.

- La capacité de double couche, $C_{\text{dl}},$ à partir de l'expression :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f^* SR_{tc}} \qquad (C_{dl} \text{ en } F.cm^{-2})$$

f* représente la fréquence caractéristique du transfert de charge (au sommet de la boucle de transfert de charge)

(ii) La partie 2 correspond à la diffusion des ions lithium (D_{Li}) dans le matériau hôte dans les conditions de diffusion semi-infinie. C'est à dire lorsque $\omega = 2\pi f \gg \frac{D_{Li}}{L^2}$, L étant la longueur (en cm) du chemin de diffusion des ions lithium au sein du matériau. On peut alors déterminer le coefficient de diffusion chimique du lithium D_{Li} dans le solide, grâce à la pente A_{\omega} de la droite de Warburg, définie par :

$$Z_{r\acute{e}els} = A_{\omega} \left(\omega^{-\frac{1}{2}} \right)$$
 ou $-Z_{im} = A_{\omega} \left(\omega^{-\frac{1}{2}} \right)$

D_{Li} est déterminé à partir de l'expression suivante :

$$D_{Li} = \left[\frac{V_M}{\sqrt{2}nFS} \times \frac{dE}{dz} \times \frac{1}{A_{\overline{\omega}}}\right]^2$$

 V_M est le volume molaire du matériau (26,4 cm³.mol⁻¹) n est le nombre d'électrons échangés par mole de nitrure (n = 1) $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ S représente la surface électrochimique de l'électrode (cm²) dE/dz est la pente déterminée sur la courbe d'évolution du potentiel à l'équilibre (OCV) pour chaque taux d'insertion z dans le nitrure mixte de lithium et de métal. Il s'agit en fait de valeurs apparentes dans la mesure où la surface électrochimique utilisée dans nos calculs sera assimilée à la surface géométrique de l'électrode (1,5 cm²) alors qu'il faudrait en toute rigueur utiliser la surface électrochimique S.

(iii) La partie 3, quand à elle, représente la remontée capacitive (droite à 90°) rendant compte de l'accumulation des ions (condition de diffusion restreinte), lorsque $\omega = 2\pi f \ll \frac{D_{Li}}{L^2}$. On a les relations suivantes :

$$\begin{cases} -\operatorname{Im}(Z_L) = \frac{1}{\omega C_L} = \frac{V_M}{nFS} \times \frac{dE}{dz} \times \frac{1}{\omega LS} \\ \operatorname{Re}(Z_L) = R_L = \frac{V_M}{nFS} \times \frac{dE}{dz} \times \frac{L}{3D_{Li}} \end{cases}$$

avec $R_L = R_{total} - R_0 - R_{tc}$. C_L et R_L sont respectivement la capacité et la résistance limite.

(iv) Enfin, la fréquence limite f_1^* (entre la diffusion semi-infinie et la remontée capacitive) est reliée au coefficient de diffusion chimique du lithium D_{Li} au sein du matériau hôte. Ici, on a :

$$2\pi f_{l}^{*} \approx \frac{D_{Li}}{L^{2}}$$

 f_1^* est d'autant plus élevée que la vitesse de diffusion est rapide et/ou le chemin de diffusion faible.

<u>Remarques</u> : Si les constantes de temps des différentes étapes ne sont pas suffisamment séparées, on obtient des diagrammes déformés, avec une ou plusieurs parties manquantes par rapport à la théorie. D'autres phénomènes comme la porosité de l'électrode peuvent compliquer encore le spectre d'impédance [9,10,11,12].

^{[9] :} R. Delevie et A. A. Husovsky, J. Electroanal. Chem. 22, 1969, p. 29.

^{[10] :} H. Keiser, K.D. Beccu et M. A. Gutjahr, Electrochimica Acta 21, 1976, p. 539.

^{[11] :} J. Farcy, R. Messina et J. Perichon, J. Electrochem. Soc. 137 n°5, 1990, p. 1337.

^{[12] :} B. Garcia, J. Farcy et J. P. Pereira-Ramos, J. Electrochem. Soc. 144 n°4, 1997, p. 1179.

Au laboratoire, le banc d'impédance utilisé est constitué d'un potensiostat/galvanostat de marque EG&G « PRINCETON APPLIED RESEARCH » Modèle 273A relié à un générateur / analyseur de fréquences de marque Solartron Modèle SI 1255. Les deux appareils sont eux-mêmes reliés à un ordinateur assurant l'interface graphique avec l'utilisateur. Le logiciel utilisé est le M398 de chez Solartron.

ANNEXE 9 : Fiche JCPDS du nitrure de cobalt Co_3N ($Co_2N_{0,67}$)

Pattern : 00-006-0691			1.540	600		Q	Quality : Not indexed				
Co ₂ N _{0.67}		2th	i	h	k	1					
Cobalt Nitride		39.046 41.584 44.370 58.155 70.724 77.699 85.388 87.494 89.829 98.280	20 50 100 50 50 70 50 50 50 50 5	1 0 1 1 1 1 2 0 2	0 0 0 1 0 1 0 0 0	0 2 1 2 0 3 2 1 4 2					
Lattice : Hexagonal S.G. : P63/mmc (194) a = 2.66020 c = 4.36300	Mol. weight = 127.25 Volume [CD] = 26.74 Dx = 7.902 Dm = 7.100										
General comments: The lattice const	ants given above apply to a Co-rich					9					
General comments: The range of hor the ideal composition of Co3 N is 7.4% c=4.358. General comments: May show super General comments: β reflections not Unit cell: Reference reports: a=2.658, General comments: Cell parameters refinement. Data collection flag: Ambient.	nogeneity of γ-Co3 N is 7.7-8.0% N; 6. A N-rich specimen has a=2.666, structure reflections. copied. c=4.351. generated by least squares										
Juza, Sachsze., Z. Anorg. Chem., volu	ıme 253, page 95 (1945)										
<i>Radiation :</i> FeKa <i>Lambda :</i> 1.93700 <i>SS/FOM :</i> F10= 10(0.0960,11)	<i>Filter :</i> Not specified <i>d-sp :</i> Not given										

ANNEXE 10 : Fiche JCPDS du matériau Cu_{0,39}Li_{2,6}N ICSD collection code: 053299 Test from ICSD: REF Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganisc Test from ICSD: REF Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie Test from ICSD: ZAACA 200 (1949) 278-290. Test from ICSD: DRS hP4. Test from ICSD: DRS hP4. Test from ICSD: NRX A3X. Test from ICSD: WYCK c b a. Remarks from ICSD: WYCK c b a. Remarks from ICSD: WYCK c b a. Test from ICSD: NV c value given in the paper. (Code 51). Test from ICSD: At least one temperature factor missing in the paper. (C Data collection flag: Ambient. S.G.: P6/mmm (191) Cu_{0.39}Li_{2.6}N .attern: 01-070-3089 a = 3.69000 Asai, T., Nishida, K., Kawai, S., Z. Naturf., B: Anorg. Chem., Org. Chem., Bioc., Biop., Bio., volume 31, page 1344 (1977) Calculated from ICSD using POWD-12++ c = 3.78100Lattice : Hexagonal Copper Lithium Nitride SS/FOM : F15=1000(0.0000,15) Lambda: 1.54060 Radiation : CuKa1 2= d-sp : Calculated spacings Filter: Not specified Volume [CD] = 44.59 l/lcor = Dx = 2.117Mol. weight = 56.84 0.80 Radiation = 1.540600 888777778555544322 4298574375598573 N-000-00---0---0 3 × cccc++ccc+cc+c+ -Quality : Calculated

ANNEXE 11 : Fiche JCPDS du nitrure de cuivre Cu_3N

Pattern : 01-086-2284		Radiation =	1.540	0600		Quality :	Calculated	ł
Cu₃N Copper Nitride		2th 23.273 33.148 40.896 47.582 53.618 59.216 69.570 74.473 79.262 83.975 88.648	i 804 239 999 574 207 58 247 64 23 180 62	<pre>h 1 1 1 2 2 2 2 2 3 3 2</pre>	<i>k</i> 0 1 1 0 1 2 2 1 1 2	/ 00 01 10 00 11 00 11 00 11 22		
Lattice : Cubic S.G. : Pm-3m (221) a = 3.81900 Z = 1	Mol. weight = 204.64 Volume [CD] = 55.70 Dx = 6.101 Dm = 6.100 I//cor = 5.59							
ICSD collection code: 040057 Temperature factor: ATF Remarks from ICSD/CSD: REM MF K, synthesized at 623-8 Remarks from ICSD/CSD: REM kba Remarks from ICSD/CSD: REM M N site, ReO3 type. Test from ICSD: Calc. density unusual Temperature factor: ITF Additional pattern: See PDF 47-1088. Data collection flag: Ambient.	PDF 47-1088, decomposes at 740 ar NH3, refined with neutral atoms. No improvement by splitting Cu- but tolerable.							
Zachwiecha, U., Jacobs, H., J. Less-Co (1990) Calculated from ICSD using POWD-12-	ommon Met., volume 161, page 175 ++ (1997)							
Radiation : CuKa1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F11=1000(0.0001,11)	<i>Filter :</i> Not specified <i>d-sp :</i> Calculated spacings							

ANNEXE 12 : Fiche JCPDS du nitrure de nickel Ni_3N

Pattern : 01-089-5144		Radiation =	1.540	600		Qua	Quality : Calculated				
Ni ₃ N Nickel Nitride		2th 22.220 30.515 38.993 42.010 44.522 45.335 48.028 50.304 58.651 61.303 63.513 65.422 25.222	<i>i</i> 11 25 188 235 999 4 1 3 147 1 1 2	<i>h</i> 111012121222	K 001011000111011	/ 0 1 0 2 1 0 2 1 2 0 2 1 2					
Lattice : Hexagonal S.G. : P6322 (182) a = 4.61600 c = 4.29800 Z = 2	Mol. weight = 190.11 Volume [CD] = 79.31 Dx = 7.961 Dm = 7.660 I/lcor = 6.40	69.602 70.631 74.489 77.103 78.519 82.832 83.749 85.717 87.441	115 1 96 1 97 77 61	3 3 2 1 2 2 3 2	0 0 1 1 0 2 0 2	3 0 1 2 3 3 0 2 1					
ICSD collection code: 076402 Remarks from ICSD/CSD: REM M PDF Test from ICSD: Calc. density unusual but to Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Data collection flag: Ambient.	10-280. olerable.										
Juza, R., Sachsze, W., Z. Anorg. Allg. Chem (1943) Calculated from ICSD using POWD-12++	n., volume 251, page 201										
Radiation : CuKa1 Filter Lambda : 1.54060 d-sp SS/FOM : F21=1000(0.0001,21) F21	 r: Not specified : Calculated spacings 										

ANNEXE 13 : Fiche JCPDS du nitrure de nickel Ni₄N

Pattern : 00-036-1300		Radiation =	= 1.540600			Qua	Quality : Not indexed				
Ni4N Nickel Nitride		2th 23.707 33.797 41.786 48.652 54.937 60.459 71.403 76.084 81.506 85.950 90.998 95.578 100.762	<i>i</i> 56 91 999 465 43 31 460 24 15 394 103 5 9	h 1 1 1 2 2 2 2 3 3 2 2 3 3 2 3 3 2 3 3	k 011011201112222	/ 000100012001					
Lattice : Cubic S.G. : Pm3m (221) a = 3.74500 Z = 1	Mol. weight = 248.81 Volume [CD] = 52.52 Dx = 7.866	110.766 115.863 121.239 127.196 133.943	35 8 7 128 136 85 50 14 37 29 16 9 9	4 4 4 3 4 4 5 4 5 6 6 5 6	0 1 1 3 2 2 1 4 3 0 2 3 2	0 0 1 1 0 2 1 0 0 2 1 0 0 3 2					
General comments: Electron diffraction Data collection flag: Ambient.	on pattern.										
Baranova, R., Khodyrev, Yu., Semileto Transl.), volume 27, page 554 (1982)	ov, S., Sov. Phys. Crystallogr. (Engl.										
Radiation : SS/FOM : F26= 14(0.0940,20)	<i>Filter :</i> Not specified <i>d-sp :</i> Not given										

RESUME :

Dans ce travail on réalise la synthèse de nitrures doubles de lithium et de métal de type $Li_{3-nx}M_x[]_{nx-x}N$ ($M^{n+} = Co^{2+}$, Cu^+ et Ni^{2+} , [] représente les lacunes en ions Li^+) par une méthode céramique, sous atmosphère contrôlée, pour une large gamme de composition (0 < x) \leq 0,6). L'évolution des paramètres de maille de ces nitrures et l'analyse fine des diagrammes de diffraction des rayons X indiquent la présence de Co²⁺ et de Ni²⁺ en position interfeuillets, ainsi que la présence simultanée de lacunes dans le plan azoté. Dans le cas du cuivre, des ions Cu⁺ interfeuillets sont présents, sans lacunes dans le plan azoté. Après avoir acquis la maîtrise des paramètres de synthèse, nous réalisons la caractérisation structurale et l'étude des propriétés électrochimiques de chaque matériau en terme de capacité spécifique, rechargeabilité, durée de vie, cinétique, etc. On démontre dans tous les cas que les systèmes redox impliqués font intervenir les divers degrés d'oxydation des métaux mais également ceux de l'azote à travers d'entités (métal-N).Les performances en cyclage galvanostatique sont largement dépendantes du métal et du domaine de potentiel concerné. Des matériaux d'intercalation du lithium sont concernés dans le domaine de potentiel [0.02 - 1.0] V vs Li⁺/Li car ils ne font intervenir que les systèmes Co^{II}/Co^I et Ni^{II}/Ni¹, avec insertion du lithium dans les lacunes, et des capacités stables mais restreintes (180 mAh.g⁻¹). Une optimisation des performances est possible si on étend le domaine de cyclage à 1,1 V, avec une capacité spécifique stable de l'ordre de 320 mAh.g⁻¹ sur plusieurs centaines de cycles, pour le matériau Li_{2.23}Co_{0.39}N.

Mots Clés :

Accumulateurs, matériaux d'insertion, électrode négative, lithium, Li-ion, nitrures, Li₃N, $Li_{3-x}M_xN$ (M = Co, Cu, Ni).

ABSTRACT:

In this study, we focus on the synthesis of ternary nitrides with the general formulation $Li_{3-nx}M_{x}[]_{nx-x}N$ (Mⁿ⁺ = Co²⁺, Cu⁺ and Ni²⁺, [] represents vacancies) by a solid state route, under a controlled atmosphere, for a large composition range ($0 < x \le 0.6$). The lattice parameters evolution obtained for these nitrides and a detailed analysis of X-ray diffraction data show the presence of Co^{2+} and Ni^{2+} in the interlayer spacing and the simultaneous presence of vacancies in the nitride layer. In the case of copper materials, Cu⁺ ions are present in the interlayer site, without any vacancies in the nitride layer. Once we master all parameters of the synthesis, we study the structural characterization and the electrochemical properties of each compound in terms of specific capacity, rechargeability, cycle life and kinetics. In all cases, we demonstrate that the redox systems involve several metal oxidation states, but also oxidation of nitrogen through (metal-N) entities. Galvanostatic performances are largely dependent on the metal and the potential range. Intercalation compounds are concerned in the potential range [0.02 - 1.0] V vs. Li⁺/Li because they involve the electrochemical systems Co^{II}/Co^I and Ni^{II}/Ni^I, with reversible Li insertion in vacancies and stable but low capacities (180 mAh.g⁻¹). An optimisation of the electrochemical performances is possible when the potential range is extended up to 1.1 V. Thus, a stable specific capacity of about 320 mAh.g⁻¹ is recovered after hundred of cycles, for the material Li_{2.23}Co_{0.39}N.

Keywords:

Secondary batteries, intercalation compounds, negative electrode, lithium, Li-ion, nitrides, $Li_{3}N$, $Li_{3-x}M_{x}N$ (M = Co, Cu, Ni).