



HAL
open science

**Etude de matériaux d'électrode positive dérivés de
LiNiO₂ pour batteries Lithium-ion. Compréhension du
mécanisme de dégradation thermique des phases
désintercalées**

Marianne Guilmard

► **To cite this version:**

Marianne Guilmard. Etude de matériaux d'électrode positive dérivés de LiNiO₂ pour batteries Lithium-ion. Compréhension du mécanisme de dégradation thermique des phases désintercalées. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT : . tel-00367763

HAL Id: tel-00367763

<https://theses.hal.science/tel-00367763>

Submitted on 12 Mar 2009

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.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par Marianne GUILMARD

Ingénieur ENSEEG – INPG

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

**Titre : Etude de matériaux d'électrode positive dérivés de LiNiO_2 pour batteries Lithium-ion.
Compréhension du mécanisme de dégradation thermique des phases désintercalées**

Soutenue le 29 novembre 2002

Après avis de :

MM.	N. BAFFIER	Professeur	Rapporteurs
	J. C. JUMAS	Directeur de recherche	

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	J. ETOURNEAU	Professeur	Président
	N. BAFFIER	Professeur	Rapporteur
	J. C. JUMAS	Directeur de recherche	Rapporteur
	F. LE CRAS	CEA	Examineur
	Ph. BIENSAN	Saft	Examineur
	C. DELMAS	Directeur de recherche	Examineur
	L. CROGUENNEC	Chargée de recherche	Invitée

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Marianne GUILMARD**

Ingénieur ENSEEG – INPG

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

**Titre : Etude de matériaux d'électrode positive dérivés de LiNiO_2 pour batteries Lithium-ion.
Compréhension du mécanisme de dégradation thermique des phases désintercalées**

Soutenue le 29 novembre 2002

Après avis de :

MM.	N. BAFFIER	Professeur	Rapporteurs
	J. C. JUMAS	Directeur de recherche	

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	J. ETOURNEAU	Professeur	Président
	N. BAFFIER	Professeur	Rapporteur
	J. C. JUMAS	Directeur de recherche	Rapporteur
	F. LE CRAS	CEA	Examineur
	Ph. BIENSAN	Saft	Examineur
	C. DELMAS	Directeur de recherche	Examineur
	L. CROGUENNEC	Chargée de recherche	Invitée

A Ivan

A mes parents

A Fabrice

A ma famille

A mes amis

Remerciements

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

Je suis également très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur J. Etourneau, en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Noël Baffier, Professeur au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide de Paris et à Monsieur Jean-Claude Jumas, Directeur de Recherche au Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques de Montpellier, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les remercie notamment pour leurs nombreuses remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Frédéric Le Cras, chercheur au CEA de Grenoble qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années de travail en collaboration avec l'entreprise Saft. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Philippe Biensan, Chef du groupe lithium-ion de la division Saft Recherche, Monsieur Jean-Paul Pérès et Monsieur Christian Jordy, Ingénieurs à la Saft, pour avoir encadré cette thèse avec intérêt et enthousiasme.

Je suis également très sensible au fait que Monsieur Philippe Biensan ait accepté de participer au jury de ma thèse.

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

Madame Laurence Croguennec, Chargée de Recherche au CNRS, a co-dirigé cette thèse avec une grande disponibilité. Je tiens à la remercier très vivement pour le grand intérêt qu'elle a manifesté pour ce travail, pour m'avoir fait profiter de son expérience et de ses compétences scientifiques ainsi que pour ses nombreux conseils et sa bonne humeur. Qu'elle soit assurée de ma profonde reconnaissance et de ma sincère amitié.

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

Mes remerciements s'adressent également à Madame E. Suard et Madame G. Rousse de l'ILL de Grenoble, Monsieur F. Fauth de l'ESRF de Grenoble ainsi que Monsieur C. Colliex d'Orsay pour leurs précieuses collaborations scientifiques.

Un grand merci à Cathy Denage pour les études de microscopie ainsi que pour son aide précieuse pour tous ces " petits " détails techniques qui jalonnent la vie d'un thésard...

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

Je remercie également tous les membres du groupe Ionique du Solide, en particulier Fred mon collègue de bureau (merci pour les Ogres et tout le reste...), Fred TNL pour ses remarques pertinentes, Marie-Hélène pour avoir animé les repas de midi, Totophe pour sa bonne humeur et sa fameuse soupe tourangelle, Dany pour les cornes de gazelle, Stéphane pour les crêpes, Astrid pour son vin chaud,

Reddy " pas de problème ", Brigitte pour ses conseils et les sorties ciné, Christoph pour son calme et sa disponibilité, Bruno pour ses commentaires pertinents, Michel, Liliane, Philippe D. pour les mesures thermiques, Philippe V., Sabine, Maïté, Hervé, Adeline pour sa bonne humeur, Karine, Christine, Abder, Ismael, Yang, Cédric, Nicolas, Hideki, Frieder, Robert, Kjong-Hee... et les plus anciennes, Isabelle, Vanessa, Caroline, Gwenola et Cécile.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
GENERALITES	7
1. DESCRIPTION DE LA PHASE LiNiO_2	7
2. LES BATTERIES LITHIUM-ION	10

<p style="text-align: center;">PARTIE A : CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET ÉLECTROCHIMIQUE DES MATÉRIAUX “ $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ” ($0 \leq y \leq 0.50$), $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ET $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.</p>
--

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	13
1. CARACTERISATION STRUCTURALE.....	13
1.1 Mode d’acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X	13
1.2 Mode d’acquisition des diagrammes de diffraction des neutrons.....	13
1.3 Affinement structural par la méthode de Rietveld	14
1.4 Mesures magnétiques	16
2. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.....	16
2.1 Etude en cyclage.....	16
2.2 Etude structurale des phases désintercalées.....	17

CHAPITRE I

CARACTERISATION STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE DES COMPOSES

“ LiNi_{1-y}Al_yO₂ ” (y = 0.10, 0.15, 0.25 ET 0.50) 18

INTRODUCTION 18

1. SYNTHÈSE 19

2. ETUDE STRUCTURALE 20

2.1 Caractérisation des matériaux “ LiNi_{1-y}Al_yO₂ ” par diffraction des rayons X..... 20

2.2 Détermination de la distribution cationique 22

2.2.1 Affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X22

2.2.2 Affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons23

2.2.3 Etude du comportement magnétique26

2.2.4 Conclusion29

2.3 Evolution des paramètres de maille en fonction du taux d'aluminium y 29

3. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE..... 33

3.1 Evaluation des performances électrochimiques en cyclage..... 33

3.2 Modifications structurales en cours de cyclage..... 35

3.3 Evolution des paramètres de maille avec la composition en lithium 38

3.4 Etude par microscopie électronique à balayage 41

CONCLUSION43

CHAPITRE II

CARACTERISATION STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE DE

LiNi_{0.70}Co_{0.15}Al_{0.15}O₂	44
INTRODUCTION	44
1. SYNTHÈSE PAR COPRECIPITATION	45
2. ETUDE STRUCTURALE	45
2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	45
2.2 Détermination de la distribution cationique	47
2.2.1 Affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X	47
2.2.2 Mesures magnétiques	50
2.2.3 Affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons	50
2.3 Discussion des paramètres de maille	54
2.4 Etude par microscopie électronique à balayage	55
3. ETUDE ELECTROCHIMIQUE	57
3.1 Evaluation des performances électrochimiques en cyclage	57
3.2 Modifications structurales en cours de cyclage	57
3.3 Evolution des paramètres de maille	60
CONCLUSION	64

CHAPITRE III

CARACTERISATION STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE DES COMPOSES

LiNi_{0.90}Mn_{0.10}O₂ 65

INTRODUCTION 65

1. SYNTHÈSE 65

2. ETUDE STRUCTURALE 66

2.1 Caractérisation des matériaux “ LiNi_{0.90}Mn_{0.10}O₂ ” par diffraction des rayons X 66

2.2 Détermination de la distribution cationique 66

2.2.1 LiNi_{0.90}Mn_{0.10}O₂ 66

2.2.2 LiNi_{0.90}Mn_{0.10}O₂* 69

2.2.3 Discussion 71

2.3 Discussion des paramètres de maille 73

2.4 Microscopie électronique à balayage 73

3. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE 75

3.1 Evaluation des performances électrochimiques en cyclage 75

3.2 Modifications structurales en cours de cyclage 78

3.3 Evolution des paramètres de maille 80

CONCLUSION 83

CONCLUSION DE LA PARTIE A 84

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A 86

**PARTIE B : ÉTUDE DU MECANISME DE DÉGRADATION
THERMIQUE DES MATERIAUX DÉSINTERCALÉS Li_xNiO_2 ,
 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ET $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.**

INTRODUCTION	90
METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	92
1. Préparation des phases	92
2. Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse (ATG/SM).....	92
3. Diffraction des rayons X <i>in situ</i>	94
4. Diffraction des rayons X <i>ex situ</i>	94
5. Diffraction des neutrons haut flux.....	94

CHAPITRE I

DETERMINATION DES MECANISMES DE DEGRADATION THERMIQUE DE $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ ET $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (X = 0.50 ET 0.30).....	95
1. ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES COUPLEES A LA SPECTROMETRIE DE MASSE ATG/SM.....	95
1.1 Phases $\text{Li}_{0.5}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}_2$	95
1.2 Phases $\text{Li}_{0.3}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}_2$	98
2. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	100
2.1 Diffraction des rayons X <i>in situ</i>	100
2.2 Diffraction des rayons X <i>ex situ</i>	104
2.3 Evolution des paramètres de maille	106

2.4 Conclusion intermédiaire.....	107
3. DISCUSSION - MECANISME	108

CHAPITRE II

ETUDE THERMIQUE DES MATERIAUX $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ET $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (X = 0.50 ET 0.30). COMPARAISON DES STABILITES RELATIVES DES PHASES $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$.....	111
---	------------

1. PHASES $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$.....	111
--	------------

1.1 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse	111
--	-----

1.2 Etude par diffraction des rayons X	114
--	-----

2. PHASES $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	116
---	------------

2.1 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse	116
--	-----

2.2 Etude par diffraction des rayons X	118
--	-----

3. COMPARAISON DES STABILITES RELATIVES.....	120
---	------------

3.1 Phases $\text{Li}_{0.50}\text{MO}_2$	120
--	-----

3.2 Phases $\text{Li}_{0.30}\text{MO}_2$	124
--	-----

4. CONCLUSION - DISCUSSION.....	126
--	------------

4.1 Effet du taux de lithium.....	127
-----------------------------------	-----

4.2 Effet de l'aluminium	127
--------------------------------	-----

4.3 Effet du cobalt	129
---------------------------	-----

4.4 Effet du manganèse	129
------------------------------	-----

5. EXPERIENCES COMPLEMENTAIRES EN COURS DE TRAITEMENT	130
--	------------

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE B.....	133
CONCLUSION GENERALE.....	134
LEGENDE DES FIGURES.....	137
LEGENDE DES TABLEAUX	145

Introduction générale

Le développement très rapide de l'électronique portable (micro-ordinateurs, téléphones mobiles, caméscopes, etc...), ainsi que la perspective d'un marché pour les véhicules électriques et hybrides, ont suscité une très forte demande en générateurs électrochimiques rechargeables (batteries) à haute densité d'énergie, permettant une autonomie suffisante pour une masse et un encombrement réduits. Pour répondre à ces exigences, de nouveaux types d'accumulateurs sont apparus sur le marché. En particulier, les batteries Lithium-ion, commercialisées pour la première fois par Sony en 1992, ont créé une véritable révolution, permettant une amélioration des performances en terme de densité d'énergie et de durée de vie par rapport aux accumulateurs nickel/cadmium et nickel/hydrure-métallique (1-3). De quelques centaines de milliers en 1995, la production mondiale a atteint 500 millions d'accumulateurs Li-ion pour l'année 2000 (à comparer aux 1300 millions de batteries Ni-MH), représentant un marché de près de 3 milliards de dollars US en 1999 (pour un marché total pour les batteries portables de 6.5 milliards de dollars US) (4,5).

Aujourd'hui encore, la quasi-totalité des batteries Li-ion pour application portable utilise une électrode positive de LiCoO_2 et une électrode négative à insertion à base de carbone, l'électrolyte étant constitué d'un sel de lithium (LiPF_6) dans des mélanges de carbonates organiques. Dans le but de trouver des matériaux alternatifs à LiCoO_2 , moins chers, éventuellement moins polluants et présentant de meilleures performances etc..., de nombreuses études sont en cours dans le monde, en particulier sur les oxydes de métaux de transition comme LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ou LiMnO_2 . Parmi ces matériaux, LiNiO_2 présente les meilleures potentialités pour remplacer LiCoO_2 (6-10). En effet, LiMn_2O_4 malgré son faible coût et sa non toxicité, présente une perte importante de capacité en cyclage (11-14). Les phases LiMnO_2 orthorhombiques ou lamellaires préparées par échange se transforment en spinelles au cours des cycles (15-22). Il est à noter la percée récente de LiFePO_4 , dont les limitations en cyclage, résultant de cinétiques d'intercalation et de désintercalation du lithium lentes, ont été compensées par l'utilisation de matériaux nanocomposites comme

LiFePO₄/C, caractérisés par une surface d'échange importante avec les collecteurs de courant (23-26).

Le développement de LiNiO₂ comme matériau d'électrode positive dans les batteries lithium-ion a longtemps été freiné par la difficulté de synthétiser un matériau proche de la stœchiométrie idéale. En effet, LiNiO₂ stœchiométrique n'existe pas. La présence systématique d'ions nickel excédentaires dans le site du lithium conduit à la formation du matériau réel Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ et entraîne une diminution notable des propriétés électrochimiques (27-29). Depuis quelques années, les problèmes de préparation ont été en partie résolus, la synthèse d'une phase quasi-lamellaire Li_{0.98}Ni_{1.02}O₂ aux bonnes performances électrochimiques est désormais possible à l'échelle industrielle (30). Néanmoins, d'autres problèmes importants restaient encore non résolus, en particulier, la perte de capacité progressive du matériau au cours de cyclages de longue durée (9) et surtout l'instabilité thermique des phases désintercalées (31-33). Dans le but d'y remédier, de nombreuses substitutions partielles au nickel ont été étudiées (composés LiNi_{1-y}M_yO₂). En particulier, la substitution partielle du cobalt au nickel renforce le caractère lamellaire de la structure, en entraînant une diminution du taux d'ions nickel présents dans l'espace interfeuillet, d'où une amélioration des performances électrochimiques en cyclage (34-38). La substitution par le magnésium (39), le gallium (40), le niobium (41), le calcium (41)... permet de réduire la perte de capacité en cyclage. Des études réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont montré l'intérêt de la substitution partielle de l'aluminium (32,42), du manganèse (43-45), du titane (43,46) ou de la co-substitution magnésium/titane (47) au nickel dans l'amélioration de la stabilité thermique.

Ce travail entre dans le cadre de la compréhension des mécanismes liés à l'instabilité thermique des phases à l'état chargé et, en particulier, du rôle joué par les ions aluminium et manganèse dans l'amélioration de la stabilité thermique. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux systèmes " LiNi_{1-y}Al_yO₂ " (0 ≤ y ≤ 0.50), LiNi_{0.70}Co_{0.15}Al_{0.15}O₂ et LiNi_{0.90}Mn_{0.10}O₂. Le système LiNi_{1-y-z}Co_yAl_zO₂, particulièrement intéressant, a été sélectionné par SAFT comme matériau d'électrode positive pour les batteries prototypes développées dans son unité pilote de Bordeaux.

La première partie du travail a consisté à caractériser la structure ainsi que les propriétés électrochimiques des matériaux. Pour chacun des systèmes, une étude systématique de la distribution cationique a été réalisée par diffraction des rayons X et des neutrons, complétée par des mesures magnétiques. Des tests électrochimiques en cyclages ont ensuite été réalisés. Enfin, une étude par diffraction des rayons X a été menée sur les

matériaux obtenus au cours de la première charge, afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications structurales.

Dans un deuxième temps, le mécanisme de dégradation thermique des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, ($x = 0.50$ et 0.30) a été étudié par analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse ainsi que par diffraction des rayons X *in situ*. La confrontation des deux types d'expériences a permis de déterminer les différentes étapes du mécanisme de dégradation thermique. L'étude thermique a ensuite été étendue aux composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$. Une comparaison générale des stabilités relatives des différents matériaux est proposée dans le but de mettre en évidence le rôle de chacune des trois substitutions dans l'amélioration de la stabilité thermique.

Bibliographie

1. M. B. Armand, in *Materials for advanced Batteries*, Editor D. W. Murphy, J. Broad Lead and B. C. H. Steele, p. 145, Plenum Press, New York (1980).
2. *JEC Batt. Newsletter*, **2**, 31 (1994).
3. A. De Guibert, *L'actualité chimique*, **3**, 15 (1998).
4. M. Broussely, *L'actualité chimique*, **1-2**, 25 (1994).
5. H. Takeshita, in *8th International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries*, Editor, p. (2001).
6. J. R. Dahn, U. Von Sacken, M. W. Juzkow and H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(8), 2207 (1991).
7. M. Broussely, F. Perton, J. Labat, R. J. Staniewicz and A. Romero, *J. Power Sources*, **43-44**, 209 (1993).
8. T. Ohzuku and A. Ueda, *Solid State Ionics*, **69**, 201 (1994).
9. M. Broussely, F. Perton, P. Biensan, J. M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier and J. P. Pérès, *J. Power Sources*, **54**, 109 (1995).
10. C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, I. Saadoun, A. Rougier, C. Pouillier, G. Prado, M. Grüne and L. Fournès, *Electrochim. Acta*, **45**, 243 (1999).
11. M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 179 (1984).
12. J. M. Tarascon and D. Guyomard, *Electrochim. Acta*, **38**(9), 1221 (1993).
13. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(10), 2859 (1999).
14. T. Takada, H. Hayakawa, H. Enoki, E. Akiba, H. Sleg, I. Davidson and J. Murray, *J. Power Sources*, **82**, 505 (1999).
15. T. Ohzuku, A. Ueda and T. Hirai, *Chemistry Express*, **7**(3), 193 (1992).
16. R. J. Gummow, D. C. Liles and M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 1249 (1993).
17. J. N. Reimers, E. W. Fuller, E. Rossen and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(12), 3396 (1993).
18. R. J. Gummow and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(5), 1178 (1994).
19. L. Croguennec, P. Deniard and R. Brec, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(10), 3323 (1997).
20. I. M. Kötschau and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(8), 2672 (1998).
21. F. Capitaine, P. Gravereau and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **89**, 197 (1996).
22. P. G. Bruce, A. R. Armstrong and R. L. Gitzendanner, *J. Mater. Chem.*, **9**(1), 193 (1999).

23. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(4), 1188 (1997).
24. P. P. Prosini, D. Zane and M. Pasqueli, *Electrochim. Acta*, **46**, 3517 (2001).
25. H. Huang, S.-C. Yin and L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**(10), A170 (2001).
26. M. Morcrette, C. Wurm, J. Gaubicher and C. Masquelier, in *Extended abstract of the Lithium Battery Discussion: Electrode Materials*, Editor, **1**, p. abstract 93, (2001).
27. R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, *J. Solid State Chem.*, **110**, 216 (1994).
28. A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(4), 1168 (1996).
29. J. P. Pérès, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Perton, P. Biensan and P. Willmann, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1057 (1996).
30. A. Lecerf, M. Broussely and J. P. Gabano, Pat. (1989).
31. J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac and U. Von Sacken, *Solid State Ionics*, **69**, 265 (1994).
32. T. Ohzuku, A. Ueda and M. Kouguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(12), 4033 (1995).
33. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **109**, 295 (1998).
34. C. Delmas and I. Saadoune, *Solid State Ionics*, **53-56**, 370 (1992).
35. C. Delmas, I. Saadoune and A. Rougier, *J. Power Sources*, **43-44**, 595 (1993).
36. E. Zhecheva and R. Stoyanova, *Solid State Ionics*, **66**, 143 (1993).
37. A. Ueda and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(8), 2010 (1994).
38. A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **90**, 83 (1996).
39. C. Poullierie, F. Perton, P. Biensan, J. P. Pérès, M. Broussely and C. Delmas, *J. Power Sources*, **96**, 293 (2001).
40. Y. Nishida, K. Nakane and T. Satoh, *J. Power Sources*, **68**(2), 561 (1997).
41. Y. Sato, T. Koyano, M. Mukai and K. Kobayakawa, *Denki Kagaku*, **66**(12), 1215 (1998).
42. T. Ohzuku, T. Yanagawa, M. Kouguchi and A. Ueda, *J. Power Sources*, **68**(1), 131 (1997).
43. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(9), 3117 (1997).
44. T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chemistry Letters*, , 744 (2001).
45. P. Novak, R. Nesper, M. Coluccia, F. Joho and A. Piotta Piotta, in *Extended abstract of the Lithium Battery Discussion: Electrode Materials*, Editor, **1**, p. abstract 56, (2001).

46. S. H. Chang, S. Kang, S. Song, J. Yoon and J. Choy, *Solid State Ionics*, **86-88**, 171 (1996).
47. Y. Gao, M. V. Yakovleva and W. B. Ebner, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1(3)**, 117 (1998).

Généralités

1. Description de la phase LiNiO_2

La phase " LiNiO_2 " cristallise dans le système rhomboédrique et possède une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (groupe d'espace R-3m). Cette structure peut être décrite à partir d'un empilement oxygéné de type cubique faces centrées (NaCl). La différence importante de rayon ionique entre le lithium et le nickel ($r_{\text{Li}^+} = 0.74 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$ (1)) entraîne un ordonnancement de ces cations dans les sites octaédriques de l'empilement anionique selon la direction [111] cubique, ce qui induit la distorsion rhomboédrique du réseau (figure G.1).

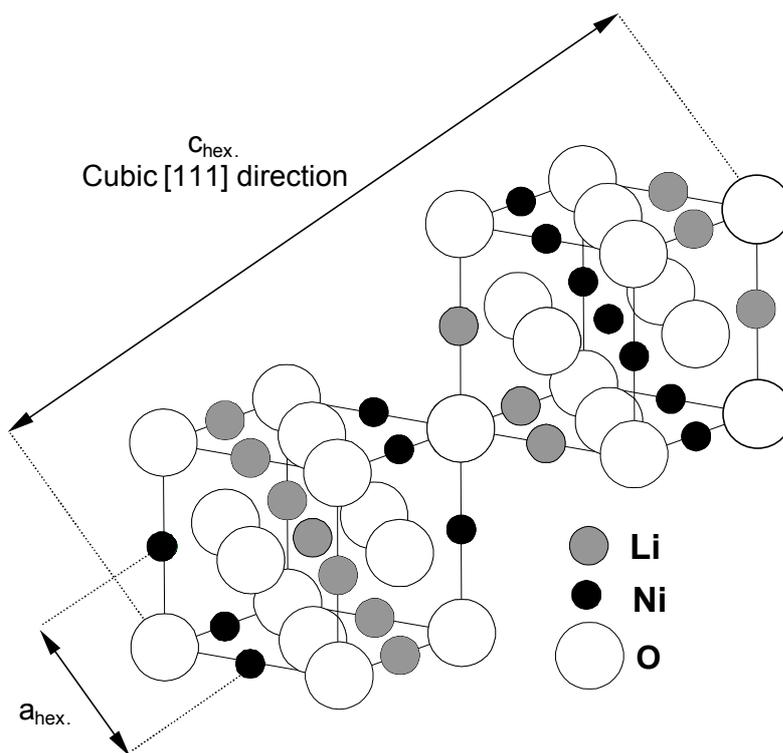


Figure G.1 Représentation schématique de la structure LiNiO_2 à partir d'une structure de type NaCl

La maille unitaire rhomboédrique ne permettant pas de décrire simplement la structure, on utilise en général la maille hexagonale, les ions lithium, nickel et oxygène

occupant respectivement les sites 3b ($0, 0, \frac{1}{2}$), 3a ($0, 0, 0$) et 6c ($0, 0, z_{ox.}$) du groupe d'espace R-3m (figure G.2). Cette structure est caractérisée par ses paramètres de maille, $a_{hex.}$ et $c_{hex.}$, caractéristiques respectivement de la distance intrafeuillelet Ni-Ni et de la distance interfeuillelet ($c_{hex.}/3$), et par la position $z_{ox.}$ de l'oxygène selon l'axe $c_{hex.}$.

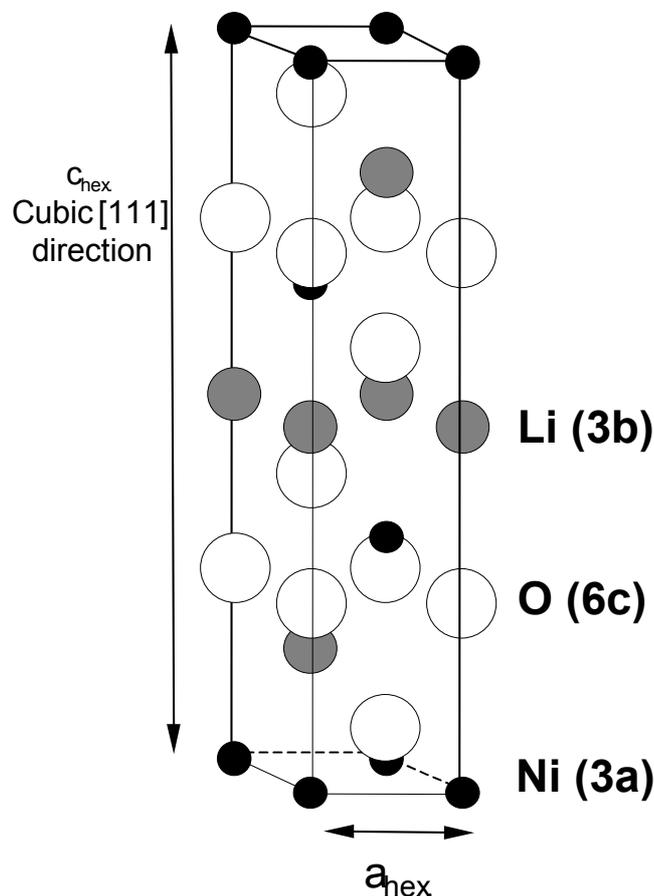


Figure G.2 Représentation de la maille hexagonale de LiNiO₂

Du fait de son caractère bidimensionnel prononcé, la structure peut aussi être décrite comme un empilement de feuillets [NiO₂] constitués d'octaèdres [NiO₆] à arêtes communes, les ions lithium se plaçant dans les sites octaédriques entre ces feuillets, formant ainsi l'espace interfeuillelet (figure G.3). Cette structure est de type O3 : les plans oxygénés occupent successivement les positions AB CA BC AB... du réseau triangulaire suivant la direction $c_{hex.}$, les ions lithium sont en sites octaédriques.

Les feuillets NiO₂, dans lesquels les liaisons Ni–O sont fortes (puisqu'elles possèdent un caractère covalent marqué), forment la structure hôte rigide. Ces feuillets sont liés au lithium par des liaisons faibles (puisque de nature plus ionique), permettant ainsi

l'intercalation et la désintercalation des ions lithium sans modification structurale du réseau hôte. Cette configuration ainsi que le caractère anisotrope de la structure confèrent à ces matériaux des propriétés intéressantes et motive leur utilisation comme matériau d'électrode pour les applications batteries.

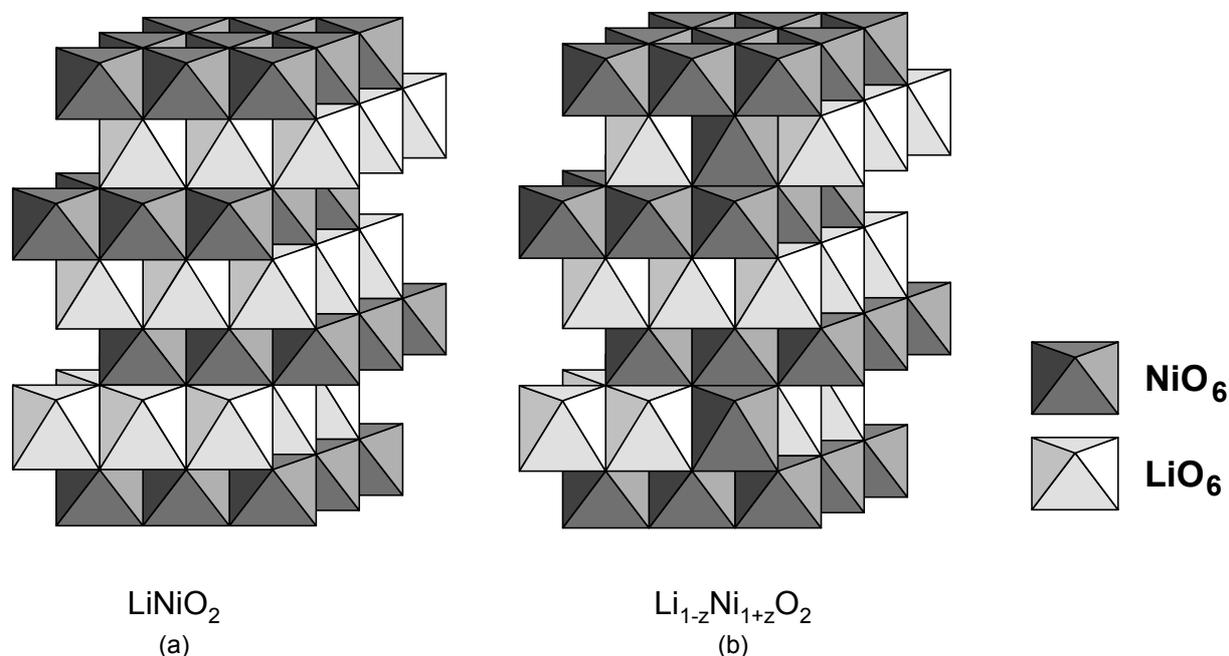


Figure G.3 Représentation schématique de la répartition cationique de LiNiO_2 dans le cas d'une structure idéale (a) et réelle (b).

De nombreuses études ont montré la difficulté d'obtenir LiNiO_2 stœchiométrique. Le rapport Li/Ni est en général inférieur à 1 et la formule réelle du nickelate de lithium est $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z > 0$) (2,3). La structure est donc de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ non idéale, les sites 3b de l'espace interfeuillet étant occupés conjointement par les ions lithium et les ions nickel excédentaires (figure G.3). Cet écart à la stœchiométrie résulte de la stabilité relative des ions Ni^{2+} par rapport aux ions Ni^{3+} , qui conduit par compensation des charges à z Ni^{2+} sur le site du lithium et z Ni^{2+} dans le feuillet. La distribution cationique réelle s'écrit alors : $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}^{2+}_z]_{3b}[\text{Ni}^{3+}_{1-z}\text{Ni}^{2+}_z]_{3a}\text{O}_2$.

La présence de ces ions nickel en excès sur le site du lithium induit une diminution des performances électrochimiques en rendant l'intercalation et la désintercalation des ions lithium plus difficiles.

2. Les batteries lithium-ion

Les batteries sont formées par une chaîne électrochimique composée de deux couples oxydo-réducteurs de potentiels thermodynamiques différents, reliés par un électrolyte (liquide dans notre cas). Le fonctionnement d'une batterie Li-ion est illustré sur la figure G.4 :

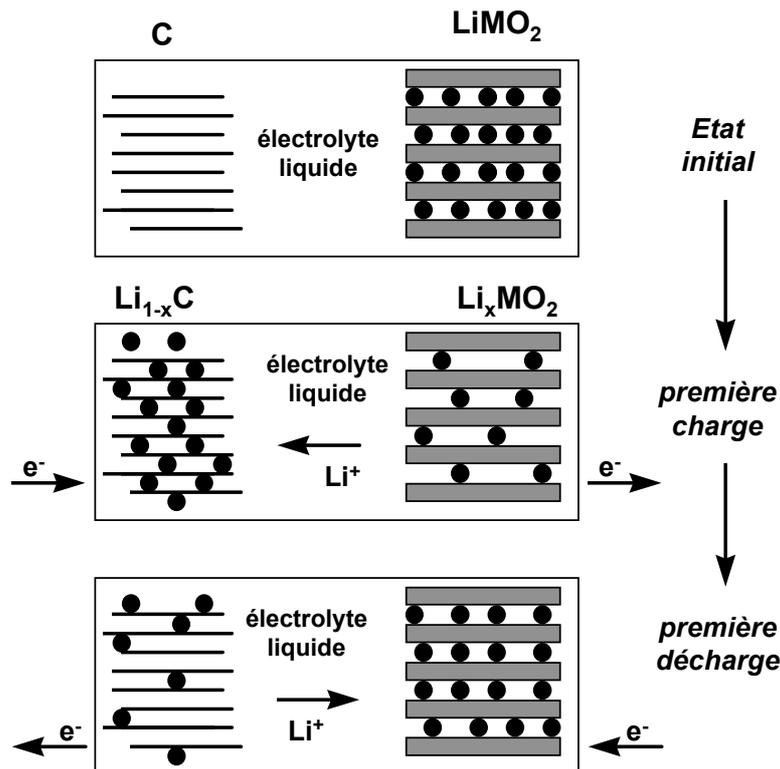


Figure G.4 Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion

Au cours de la charge, le circuit extérieur impose le transfert d'un certain nombre d'électrons, ce qui induit des réactions rédox dans les deux électrodes. A l'électrode positive, la désintercalation des ions lithium de la structure hôte s'accompagne de l'oxydation des cations de transition présents dans le matériau d'électrode. Les ions lithium migrent alors à travers l'électrolyte, qui doit présenter de bonnes propriétés de conduction ionique mais qui doit être aussi un isolant électronique. A l'électrode négative, les ions lithium et les électrons s'intercalent dans la structure hôte du composé carboné en le réduisant. Au cours de la décharge, le processus inverse se produit. L'énergie électrique emmagasinée sous forme chimique lors de la charge est alors restituée au système sous forme électrique.

Dans le cas des cellules utilisées au laboratoire, l'électrode négative est constituée de lithium métallique ; même si la réversibilité du couple Li^+/Li est médiocre en termes de cyclage de longue durée, la valeur fixe du potentiel de l'électrode négative au cours du cyclage (électrode de 1^{ère} espèce) permet d'observer directement la variation du potentiel liée au matériau d'électrode positive étudié.

Les performances d'un accumulateur sont quantifiées par plusieurs grandeurs, notamment :

– la capacité Q (Ah) donnée par la formule $Q = It = \frac{F \Delta x}{3600 M} m$

I (A) : courant traversant le générateur,

t (h) : durée de passage du courant,

m (g) : masse du matériau électrochimiquement actif,

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

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

Δx : nombre de moles d'ions lithium intercalés dans le matériau hôte,

– le régime de cyclage (C/n) : la capacité théorique Q sera obtenue lors de la charge en n heures. Dans notre cas, un cyclage à C/10 signifie que 10 h sont nécessaires pour échanger un électron (désintercaler 1 ion lithium en charge).

Bibliographie

1. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969).
2. L. D. Dyer, B. S. Borie and G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, , 1499 (1954).
3. J. B. Goodenough, D. G. Wickham and W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 107 (1958).

Partie A

**Caractérisation structurale et électrochimique des
matériaux « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » ($0 \leq y \leq 0.50$),
 $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.**

Les méthodes et techniques utilisées pour caractériser la structure et les propriétés électrochimiques des trois systèmes étant identiques, nous avons choisi de préciser les conditions expérimentales en début de partie afin d'éviter les répétitions par la suite.

Méthodes et techniques expérimentales

1. Caractérisation structurale

1.1 Mode d'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X de routine ont été enregistrés, soit sur un diffractomètre Philips (PW 1730/10, entre 5 et 90° (2θ), par pas de 0.02° avec un temps de comptage de 2s par pas), soit sur un diffractomètre INEL-CPS 120 muni d'un monochromateur avant et utilisant la raie $K\alpha_1$ du cobalt (temps de pause de deux heures). Les diagrammes présentés ici sont donnés, pour plus de commodité, par rapport à la raie $K\alpha_1$ du cuivre.

Pour permettre un affinement structural par la méthode de Rietveld, les diffractogrammes expérimentaux doivent être de très bonne qualité. En conséquence, la préparation de l'échantillon est un facteur déterminant, l'orientation préférentielle des cristallites devant être par exemple minimisée (1). Pour tous les matériaux, la poudre a été tamisée (40 μm) au-dessus du porte-échantillon puis arasée à l'aide d'une lame de rasoir. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 (monochromateur arrière en graphite, radiation $K\alpha$ ($K\alpha_1$ et $K\alpha_2$) du cuivre), dans les conditions suivantes : entre 10 et 120° (2θ), par pas de 0.02°, avec un temps de comptage de 40s par pas.

1.2 Mode d'acquisition des diagrammes de diffraction des neutrons

Les données de diffraction des neutrons ont été enregistrées à l'ILL (Institut Laue-Langevin) à Grenoble, sur le diffractomètre haute résolution D2B avec la longueur d'onde 1.594 Å. Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante dans le domaine angulaire [0 - 162°] (2θ) par pas de 0.05°. Un cylindre en vanadium de 8 mm de diamètre et 5 cm de hauteur a été utilisé comme porte-échantillon.

1.3 Affinement structural par la méthode de Rietveld

La structure des divers matériaux étudiés dans ce manuscrit a été déterminée par l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons, en utilisant la méthode de Rietveld (2) à l'aide du programme Fullprof (3).

La méthode de Rietveld consiste, en tenant compte à la fois des intensités diffractées et du profil du diagramme de poudre, à ajuster le profil calculé à celui observé, à partir d'une hypothèse structurale correcte. Cette méthode repose sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées, affectées de leur poids statistique. Divers types de paramètres peuvent alors être affinés :

- les paramètres structuraux : paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation de chaque site par les atomes, facteurs de déplacement atomique isotrope,
- les paramètres de profil des raies : η_0 , X, U, V et W définis ci-dessous. Dans le cas de cette étude, le profil des raies est décrit par une fonction de type pseudo-Voigt. Cette fonction est une combinaison linéaire de fonctions lorentzienne et gaussienne : $PV = \eta L + (1-\eta)G$, où L et G représentent les composantes lorentzienne et gaussienne, η étant le paramètre de "mélange" qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$). η peut varier avec l'angle de diffraction 2θ selon l'équation $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$. La dépendance angulaire de la largeur des raies est habituellement décrite par une relation de type Caglioti : $H^2 = U \tan^2\theta + V \tan \theta + W$ où U, V et W sont les coefficients de Caglioti.
- le fond continu : il est estimé par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution de pics n'existe.

Afin de quantifier l'accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé pour une hypothèse structurale donnée, on utilise les facteurs de reliabilité suivants :

$$- \text{ le facteur R de profil pondéré : } R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i(\text{obs.}) - y_i(\text{calc.})]^2}{\sum_i w_i y_i^2(\text{obs.})}}$$

$y_i(\text{obs.})$ est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$,

$y_i(\text{calc.})$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$,

w_i est le poids statistique de chaque intensité.

– le facteur R de Bragg basé sur les intensités intégrées :
$$R_B = \frac{\sum_i |I_i(\text{obs.}) - I_i(\text{calc.})|}{\sum_i I_i(\text{obs.})}$$

où I_i est l'intensité intégrée de la réflexion i .

La valeur de R_{wp} tend à être dominée par la précision de la fonction de profil et est, par suite, beaucoup moins sensible aux paramètres structuraux. R_B est très sensible aux variations d'intensité des raies et donc aux variations de paramètres. L'observation directe de la courbe différence entre profil expérimental et calculé constitue aussi un moyen efficace et rapide pour juger de la qualité de l'affinement.

Il convient de noter que les écarts-types, donnés dans le fichier résultat de l'affinement, sont calculés en considérant que la statistique de comptage est la seule source d'erreur. Les erreurs systématiques introduites par un bruit de fond, une forme de raies et un modèle structural non adaptés ne peuvent être estimées. Néanmoins, plusieurs méthodes existent pour corriger les écarts-types des erreurs systématiques, dont celle qui consiste à systématiquement les multiplier par le facteur de Berar (ou Scor), donné dans le fichier résultat de l'affinement (4). Les écarts-types donnés dans ce manuscrit tiennent compte de ce facteur de Berar.

Calcul du terme correctif d'absorption dans le cas de la diffraction des neutrons :

Le lithium étant un élément relativement absorbant en diffraction des neutrons, il s'est avéré indispensable d'apporter une correction d'absorption pour tenir compte, lors de l'affinement Rietveld, de la baisse de l'intensité diffractée induite par ce phénomène. L'utilisation d'un terme correctif d'absorption est surtout nécessaire pour la détermination des paramètres de déplacement atomique, qui dépendent fortement de l'intensité des raies de diffraction.

Dans le programme Fullprof, le terme correctif utilisé est : μR

où μ est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon analysé,

R est le rayon du cylindre défini par le volume de l'échantillon.

μ est défini par la relation suivante :
$$\mu = \frac{n}{V} \sum_i n_i \sigma_{ai}$$

où n est le nombre d'unités formulaires par maille,

V est le volume de la maille,

σ_{ai} est le coefficient d'absorption atomique de l'élément i ,

n_i est le nombre d'atomes i par motif élémentaire.

1.4 Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à détecteur SQUID (Superconducting Quantum Interface Device) quantum Design MPMS-5S. Les courbes d'hystérèse ont été réalisées entre - 2000 et + 2000 Gauss à 5K. Les évolutions de l'aimantation en fonction de la température ont été enregistrées à 500 Gauss.

2. Caractérisation électrochimique

2.1 Etude en cyclage

Les batteries sont constituées par la chaîne électrochimique suivante : lithium métal // électrolyte liquide // électrode positive (matériau actif d'oxyde de lithium). Les électrodes positives sont composées du matériau actif (88 % en masse), d'un mélange de suie + graphite (1 : 1) (10 % en masse) pour améliorer la conductivité électronique, et de polytétrafluoroéthylène solide (PTFE) (2 % en masse) pour assurer la tenue mécanique de l'électrode. Du lithium métal est utilisé comme électrode négative, ce qui permet d'observer directement l'évolution du potentiel de l'électrode positive (électrode de première espèce), et donc, le comportement électrochimique du matériau d'électrode positive en cyclage. L'électrolyte liquide est composé de LiPF_6 (1M) dissous dans un mélange de carbonate de propylène (PC), de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) (dans les proportions volumiques 1 : 1 : 3) (Merck, ZV1011 Selectipur). Les électrodes positives et négatives sont séparées par des séparateurs de polyéthylène microporeux (Celgard®). Des feutres de polypropylène (mousses de Viledon®) sont utilisés comme réservoirs d'électrolyte. La cellule électrochimique est constituée d'un tube de téflon fileté pour recevoir deux collecteurs de courant en acier inoxydable. La préparation des batteries se fait en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Les tests électrochimiques ont été réalisés en mode galvanostatique (intensité du courant imposé à la batterie), à l'aide d'un système informatisé conçu au laboratoire. Les régimes utilisés, notés C/x, correspondent dans nos conventions à une charge ou décharge électrochimique réalisée en x heures pour l'échange réversible de 1 mole d'électrons. Les études en cyclage ont été réalisées au régime C/20.

2.2 Etude structurale des phases désintercalées

Les phases désintercalées ont été obtenues en chargeant les batteries Li // LiPF₆ + (PC-EC-DMC) (1:1:3) // Li_x(Ni,M)O₂ en mode galvanostatique à bas régime (C/100). Les électrodes positives ont ensuite été récupérées en boîte à gants, lavées avec du DMC pour enlever toute trace de sel LiPF₆ et séchées sous vide.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips PW 1730/10 dans les conditions suivantes : entre 5 et 110° (2θ), par pas de 0.02°, avec un temps de comptage de 10s par pas. Pendant les enregistrements, les électrodes ont été placées dans un porte-échantillon permettant d'empêcher tout contact du matériau avec l'atmosphère ambiante et d'éviter ainsi tout risque d'évolution de ces phases métastables. Les paramètres cristallographiques ont été affinés en « full pattern matching » à l'aide du programme Fullprof (3).

Chapitre I

Caractérisation structurale et électrochimique des composés « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » ($y = 0.10, 0.15, 0.25$ et 0.50)

Introduction

Les composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ont déjà fait l'objet d'études. On peut citer notamment les travaux d'Aline Rougier réalisés au laboratoire (5), d'Ohzuku (6), de Zhong (7) et de Wang (8), qui portaient sur des matériaux obtenus par voie solide. Plus récemment, Park a présenté des matériaux $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ synthétisés par la méthode sol-gel (9). Les études structurales ont montré qu'une solution solide était obtenue pour des taux de substitution allant jusqu'à 20% d'après Rougier (5) et Zhong (7), jusqu'à 25% d'après Wang (8) et jusqu'à 50% d'après Ohzuku (6). Une amélioration de la durée de vie en cyclage a été observée au cours des tests électrochimiques. Les études par diffraction des rayons X réalisées sur les phases désintercalées par Ohzuku et Rougier ont mis en évidence la disparition des transitions de phase observées au cours du cyclage pour Li_xNiO_2 . Néanmoins, du fait de l'électro-inactivité des ions Al^{3+} pendant les processus rédox, une diminution sensible de la capacité réversible initiale a été observée avec l'augmentation du taux d'aluminium (7-9).

Les propriétés des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ dépendant beaucoup des conditions de synthèse, nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude de composés « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » ($0 \leq y \leq 0.50$), synthétisés par coprécipitation dans le but d'avoir des matériaux plus homogènes. La caractérisation structurale de ces phases a fait l'objet d'un travail approfondi réalisé par diffraction des rayons X et des neutrons et complété par des mesures magnétiques. Les performances électrochimiques de ces matériaux ont été évaluées au cours de cyclages effectués en régime galvanostatique. Enfin, l'évolution structurale des phases désintercalées « $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ » a été étudiée par diffraction des rayons X.

1. Synthèse

Les composés « LiNi_{1-y}Al_yO₂ » ($y = 0.10 ; 0.15 ; 0.25 ; 0.50$) ont été synthétisés par coprécipitation en solution aqueuse, selon une méthode décrite par Caurant et al. (10). Ce mode de synthèse en solution permet de mélanger intimement les différents précurseurs. Il favorise ainsi une meilleure répartition statistique des éléments, une plus grande réactivité au cours du traitement à haute température et, par conséquent, une meilleure homogénéité des matériaux synthétisés.

La synthèse consiste à préparer une solution aqueuse 1 M de nitrates de nickel et d'aluminium selon le rapport molaire Ni/Al = (1-y)/y (avec $0 \leq y \leq 0.50$). Cette solution est ensuite ajoutée, sous agitation magnétique, à une solution ammoniacale d'hydroxyde de lithium (1 M LiOH et 3 M NH₄OH) selon le rapport molaire Li/(Ni+Al) = 1.05 ; un coprécipité bleu-vert se forme immédiatement. Le lithium est utilisé en excès de façon à compenser une éventuelle perte par évaporation au cours de la calcination et à limiter ainsi le déficit en lithium dans les phases synthétisées.

Les solvants (eau, ammoniacque...) sont ensuite éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif, sous vide primaire, à 80°C, puis le coprécipité est séché dans une étuve à 110°C pendant 20h.

Le coprécipité est ensuite broyé au moulin mécanique pour obtenir une poudre très fine puis chauffé sous flux d'oxygène pendant 5h à 700°C (pour $y = 0.10$) ou 750°C (pour $0.15 \leq y \leq 0.50$) (montée en température à une vitesse de 1°C.min⁻¹ et refroidissement à 2°C.min⁻¹). Deux recuits supplémentaires, à des températures souvent plus élevées, sont nécessaires pour homogénéiser le matériau (voir tableau A.I.1).

	T ₁ (°C) / 5h	T ₂ (°C) / 12h	T ₃ (°C) / 48h
« LiNi _{0.90} Al _{0.10} O ₂ »	700	700	800
« LiNi _{0.85} Al _{0.15} O ₂ »	750	750	800
« LiNi _{0.75} Al _{0.25} O ₂ »	750	750	800
« LiNi _{0.50} Al _{0.50} O ₂ »	750	800	900

Tableau A.I.1 : Récapitulatif des températures de synthèse (T₁) et de recuits (T₂ et T₃) des matériaux « LiNi_{1-y}Al_yO₂ » ($y = 0.10 ; 0.15 ; 0.25 ; 0.50$)

2. Etude structurale

2.1 Caractérisation des matériaux « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » par diffraction des rayons X

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X présentés à la figure A.I.1 montre que les composés « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » ($0 \leq y \leq 0.50$) ont une structure isotype à LiNiO_2 . La présence pour $y = 0.50$ de pics d'impureté, correspondant à la phase $\gamma\text{-LiAlO}_2$, confirme que la solution solide n'est obtenue que dans un domaine de composition limité (5,6,8,11). Ceci s'explique par la différence de structure des deux phases limites : LiNiO_2 présente une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ alors que la phase $\gamma\text{-LiAlO}_2$ a une structure de type $\gamma\text{-NaFeO}_2$, avec les ions Al^{3+} et Li^+ en sites tétraédriques. Il est à noter que la forme $\alpha\text{-LiAlO}_2$, de structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$, n'est stable qu'à basse température (i.e. inférieure à 600°C). On observe pour toutes les compositions, et ce quelle que soit la température de synthèse (de 700°C à 800°C), la présence de raies d'impureté attribuables à la phase $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$. Quelques traces de carbonate de lithium sont également observées sur certains diagrammes. Elles s'expliquent par l'utilisation de LiOH en excès lors de la synthèse.

Les raies de diffraction sont fines ($\text{FWHM}_{(104)} \sim 0.20^\circ$ pour $y \leq 0.25$), ce qui indique que les phases sont bien cristallisées. Néanmoins, on observe un élargissement important des raies de diffraction (110) et (113) avec l'augmentation du taux d'aluminium alors que le rapport d'intensité des pics (018)/(110) demeure quasi-constant (de l'ordre de 0.9). Cet élargissement suggère l'existence d'inhomogénéités dans la distribution des ions aluminium au sein de la structure. En effet, la différence de taille entre les ions nickel et aluminium ($r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$ (12)), associée à une ségrégation $\text{Ni}^{3+}/\text{Al}^{3+}$, conduirait à une distribution des distances métal-métal et, de ce fait, à un élargissement des raies de diffraction (11/).

Le rapport d'intensité des raies (003)/(104) reste quasi constant pour $y \leq 0.25$, ce qui semble indiquer que la présence d'aluminium n'interfère pas sur le caractère lamellaire du matériau. Ce résultat sera confirmé plus loin avec l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction.

Il est à noter que des essais de synthèses réalisées par voie hydroxyde (i.e. synthèse de l'hydroxyde de nickel et d'aluminium précurseur, suivie d'un traitement thermique à haute température en présence de LiOH ou de Li_2CO_3) n'ont apporté aucune amélioration notable, tant du caractère lamellaire du matériau que de sa distribution cationique. Les matériaux ainsi obtenus n'ont donc pas fait l'objet d'une étude approfondie ; nous ne nous intéressons par la suite qu'aux matériaux synthétisés par coprécipitation.

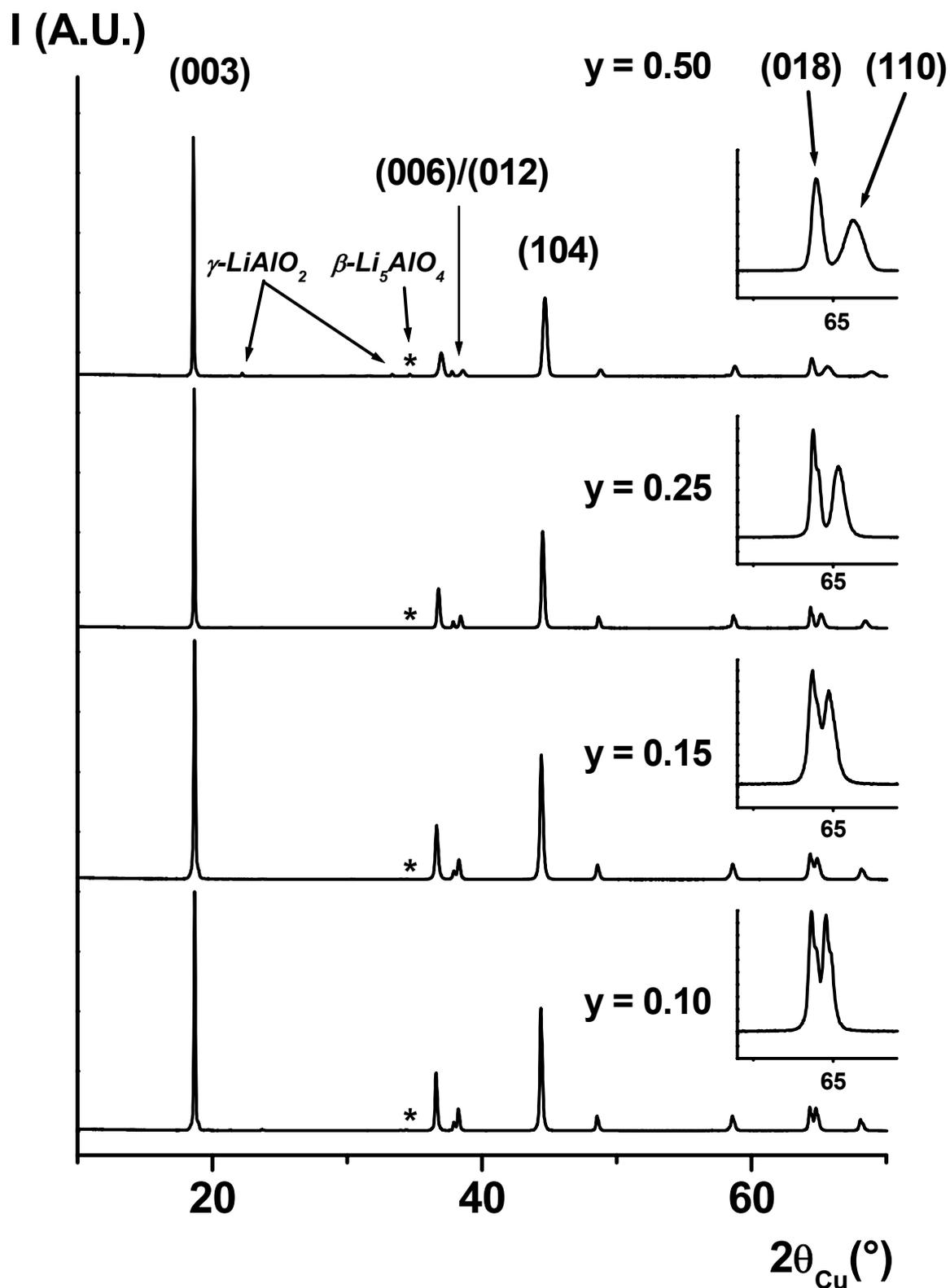


Figure A.I.1 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » ($y = 0.10, 0.15, 0.25$ et 0.50). Les agrandissements dans le domaine angulaire $[62^\circ - 67^\circ (2\theta)]$ sont représentés en insert. Les astérisques indiquent les raies de diffraction les plus intenses de $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.

2.2 Détermination de la distribution cationique

2.2.1 Affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X

L'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisé par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof (3). Dans un premier temps, nous avons considéré que les différents matériaux « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » cristallisaient avec une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale, avec $(1-y)$ Ni et y Al en position 3a (0, 0, 0), 1 Li en position 3b (0, 0, 1/2) et 2 O en position 6c (0, 0, z_{ox}) (la coordonnée z_{ox} , proche de 0.25, étant affinable) du groupe d'espace R-3m. Le décalage de zéro, les paramètres de maille, le facteur d'échelle, la cote de l'oxygène, les paramètres de la fonction de profil de type pseudo-Voigt, et les paramètres de déplacement atomique isotrope ont été affinés successivement en contraignant les sites 3a, 3b et 6c à être complètement occupés. Cet affinement conduit à une valeur négative pour le paramètre de déplacement atomique isotrope associé au site 3b du lithium ($B_{\text{iso}}(\text{Li}) < 0$). Cette valeur négative met en évidence l'existence d'un excès de densité électronique sur le site 3b, ce qui indique la présence d'ions nickel ou aluminium en excès dans l'espace interfeuillet (13).

Dans un deuxième temps, une occupation partielle du site du lithium par les ions nickel ou aluminium a été envisagée. Un bon accord entre les diagrammes expérimentaux et calculés est obtenu dans chacun des cas pour les quatre compositions ; on détermine par exemple pour « $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ », 5.5 (4)% de nickel ou 9 (2)% d'aluminium sur le site 3b du lithium. En revanche, aucun de ces modèles structuraux ne permet d'expliquer la dissymétrie du doublet (018)/(110).

L'affinement d'un diagramme de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld n'étant sensible qu'au nombre d'électrons présents dans les différents sites cristallographiques de la structure, la nature des cations étrangers situés dans l'espace interfeuillet ne peut pas être déterminée directement par cette méthode.

2.2.2 Affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons

Une étude par diffraction des neutrons a été réalisée sur le composé « $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ » afin de vérifier, en particulier, la présence ou non d'ions lithium sur le site 3a.

La différence entre les longueurs de Fermi des atomes de nickel et d'aluminium (respectivement $1.03 \cdot 10^{-12}$ cm et $0.34 \cdot 10^{-12}$ cm) n'est pas suffisante pour déterminer clairement la nature des cations présents sur le site du lithium, comme cela a pu être fait pour le système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ (14). En effet, le rapport des longueurs de Fermi (~ 3) est dans ce cas trop proche du rapport des nombres d'électrons (~ 2.6). Ainsi, un bon accord entre les diagrammes expérimental et calculé est obtenu dans les deux hypothèses, *i.e.* en considérant la présence, soit de nickel, soit d'aluminium sur le site du lithium. On détermine 4.0 (6)% de nickel ou 8 (2)% d'aluminium dans l'espace interfeuille, valeurs proches de celles obtenues par l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X. La figure A.I.2 et le tableau A.I.2 présentent les résultats obtenus dans l'hypothèse particulière d'ions nickel sur le site du lithium.

L'hypothèse, considérant la présence d'ions lithium dans le feuillet pour compenser les ions nickel ou aluminium du site 3b, conduit à un facteur d'agitation thermique isotrope $B(\text{Li})_{3b}$ élevé (3.3 (2)), sans amélioration notable des facteurs de fiabilité. La possibilité d'échange cationique entre les sites 3a et 3b a donc été exclue.

L'hypothèse considérant la présence d'ions aluminium en site tétraédrique, proposée par Zhecheva et al. après l'étude par diffraction des rayons X et par RMN des systèmes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ et $\text{LiCo}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ (15), a été testée mais n'a pas été retenue car elle conduit à la divergence de l'affinement. De plus, les cartes de Fourier réalisées à partir des données neutrons, n'ont pas montré de densité nucléaire résiduelle dans les sites tétraédriques du feuillet ou de l'espace interfeuille. Il est à noter que ces mêmes auteurs ont repris récemment l'étude du système $\text{LiCo}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ par RMN du ^7Li , de ^{27}Al et du ^{59}Co et ont montré que l'aluminium n'est, en fait, pas présent en site tétraédrique (16). Ce résultat a été confirmé par les travaux de Yoon *et al.*, qui ont observé un taux d'occupation négatif des ions aluminium en site tétraédrique au cours de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons de $\text{LiCo}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ (17).

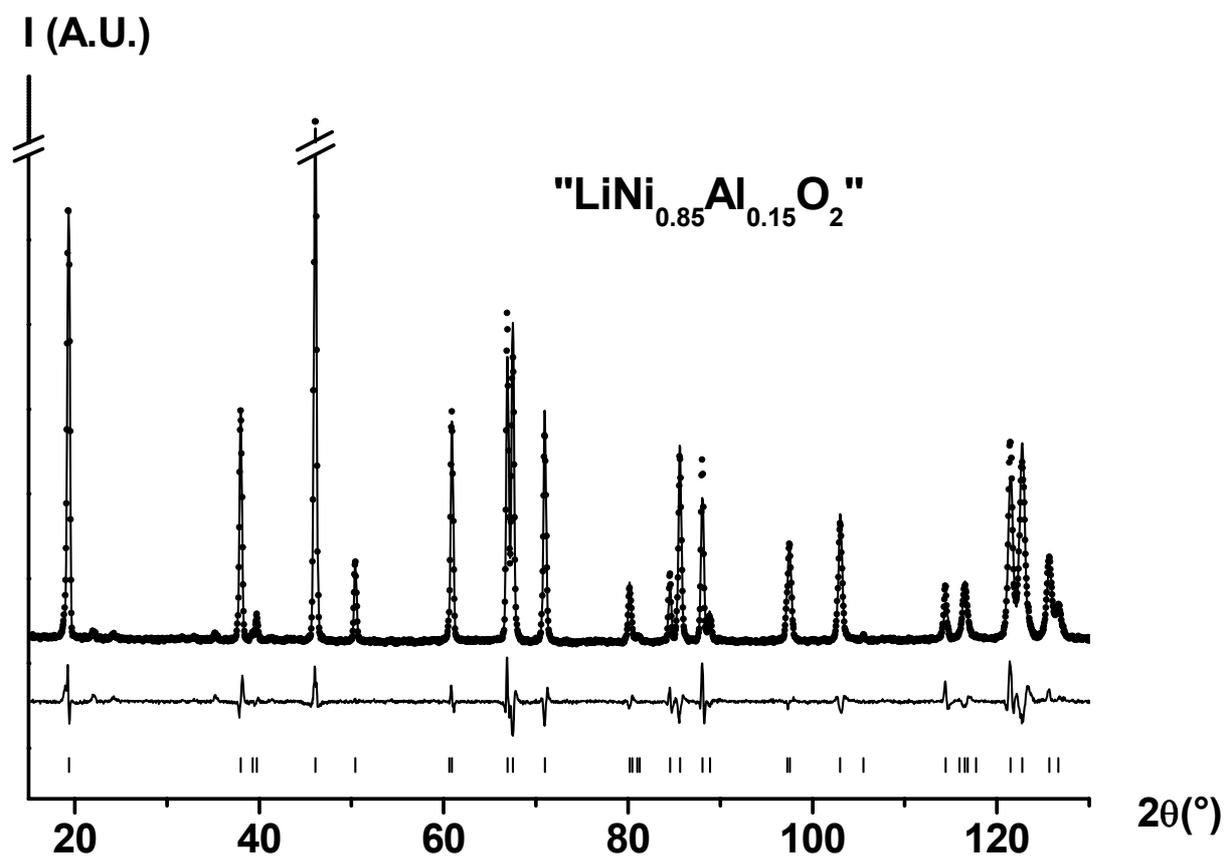


Figure A.I.2 Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (•) et calculé (-) de la phase « $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ». Le domaine $[130 - 160^\circ (2\theta)]$ n'est pas représenté pour une meilleure lisibilité.

$\text{Li}_{1-z}(\text{Ni}_{0.85}\text{Al}_{0.15})_{1+z}\text{O}_2$

Space group : R-3m

 $a_{\text{hex.}} = 2.87022 (3) \text{ \AA}$ $c_{\text{hex.}} = 14.2228 (1) \text{ \AA}$ constraints : $n(\text{Li})_{3b} + n(\text{Ni})_{3b} = 1$ $n(\text{Ni})_{3a} + n(\text{Al})_{3a} = 1$ $n(\text{Al})_{3a} / (n(\text{Ni})_{3a} + n(\text{Ni})_{3b}) = 15/85$ $B(\text{Li})_{3b} = B(\text{Ni})_{3b}$ $B(\text{Al})_{3a} = B(\text{Ni})_{3a}$

	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(\AA^2)
Li (1)	3b	0	0	1/2	0.960(5)	2.3(6)
Ni (1)	3b	0	0	1/2	0.040(5)	2.3(6)
Ni (2)	3a	0	0	0	0.844(5)	0.47(5)
Al (1)	3a	0	0	0	0.156(5)	0.47(5)
O (1)	6c	0	0	$z_{\text{ox.}} = 0.2588(2)$	1	0.92(9)

Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$-7.45^\circ \leq 2\theta \leq 162^\circ$
Number of points	3390
Zero point (2θ)	$0.009(3)^\circ$
Number of fitted parameters	15

Profile parameters

Pseudo-Voigt function

PV = $\eta L + (1-\eta)G$ with $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$ $\eta_0 = 0.26(2)$ $X = 0$

Halfwidth parameters

 $U = 0.162(8)$ $V = -0.14(2)$ $W = 0.130(7)$ **Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution**

$$R_{\text{wp}} = 14.1 \% ; R_{\text{B}} = 3.15 \%$$

Tableau A.I.2 Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons de " $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ". Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger des erreurs systématiques (4).

2.2.3 Etude du comportement magnétique

La nature des cations présents sur le site du lithium n'ayant pas pu être déterminée par la diffraction des neutrons, une étude magnétique a alors été entreprise.

Dans le cas du système $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, la présence d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuille affecte considérablement ses propriétés magnétiques. En effet, elle induit de fortes interactions antiferromagnétiques Ni-O-Ni à 180° entre les ions proches voisins situés respectivement dans le feuillet et l'espace interfeuille (18), conduisant localement à la formation de clusters ferrimagnétiques (13) (figure A.I.3). La taille et le nombre des clusters augmentent avec le taux de cations de transition dans l'espace interfeuille. Le comportement magnétique général observé évolue, d'un comportement paramagnétique pour les clusters isolés, vers un comportement macroscopique ferrimagnétique quand les clusters percolent (19).

Un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ a donc été réalisé afin de mettre en évidence la présence d'interactions ferromagnétiques dans les composés « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ». Sur la figure A.I.4, la courbe d'hystérèse de « $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ » est comparée à celles de $(\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{NiO}_2$ et de $(\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.02})\text{NiO}_2$, caractérisés respectivement par la présence de 6 % et de 2 % d'ions Ni^{2+} sur le site du lithium. L'aimantation rémanente observée à champ nul pour « $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ » montre l'existence d'interactions ferromagnétiques correspondant à la présence d'ions paramagnétiques dans l'espace interfeuille (19-23). Les ions Al^{3+} étant diamagnétiques, ces mesures indiquent la présence d'ions nickel dans l'espace interfeuille.

L'évolution en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité molaire de « $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ » est similaire à celle de $(\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.02})\text{NiO}_2$ (figure A.I.5). Elle est caractéristique d'un comportement paramagnétique au-dessus de 100 K. La constante de Curie expérimentale ($C_{\text{exp.}} = 0.42$) est en bon accord avec la valeur théorique ($C_{\text{theor.}} = 0.40$), calculée en supposant la distribution cationique suivante : $[\text{Li}_{0.95}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.05}]_{3b}[\text{Ni}^{\text{III}}_{0.79}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.05}\text{Al}_{0.16}]_{3a}\text{O}_2$, les ions nickel trivalents étant dans la configuration classique de spin faible.

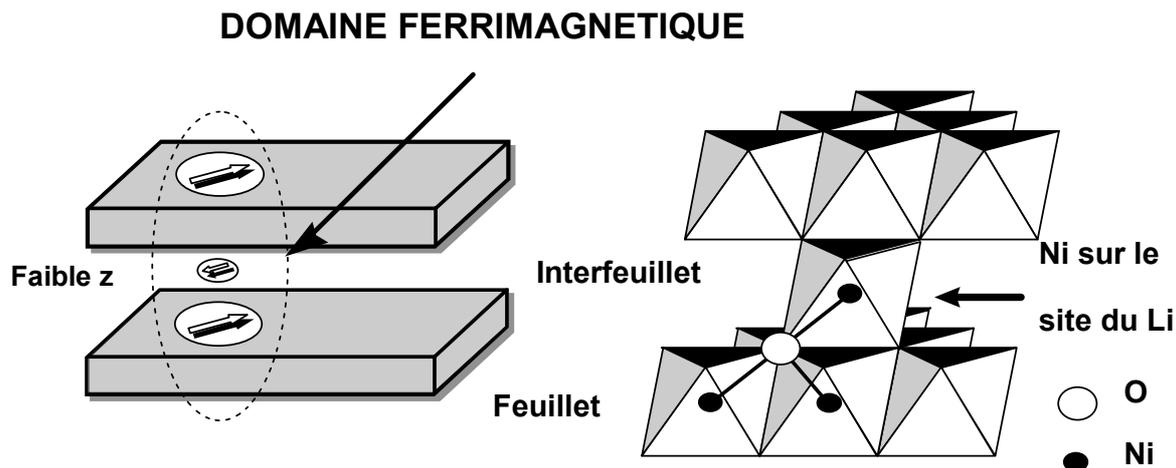


Figure A.I.3 Représentation schématique des interactions magnétiques dans $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ à basse température. La présence d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillett, couplés antiferromagnétiquement aux ions nickel des deux feuillets adjacents, conduit à l'existence de micro-domaines ferrimagnétiques.

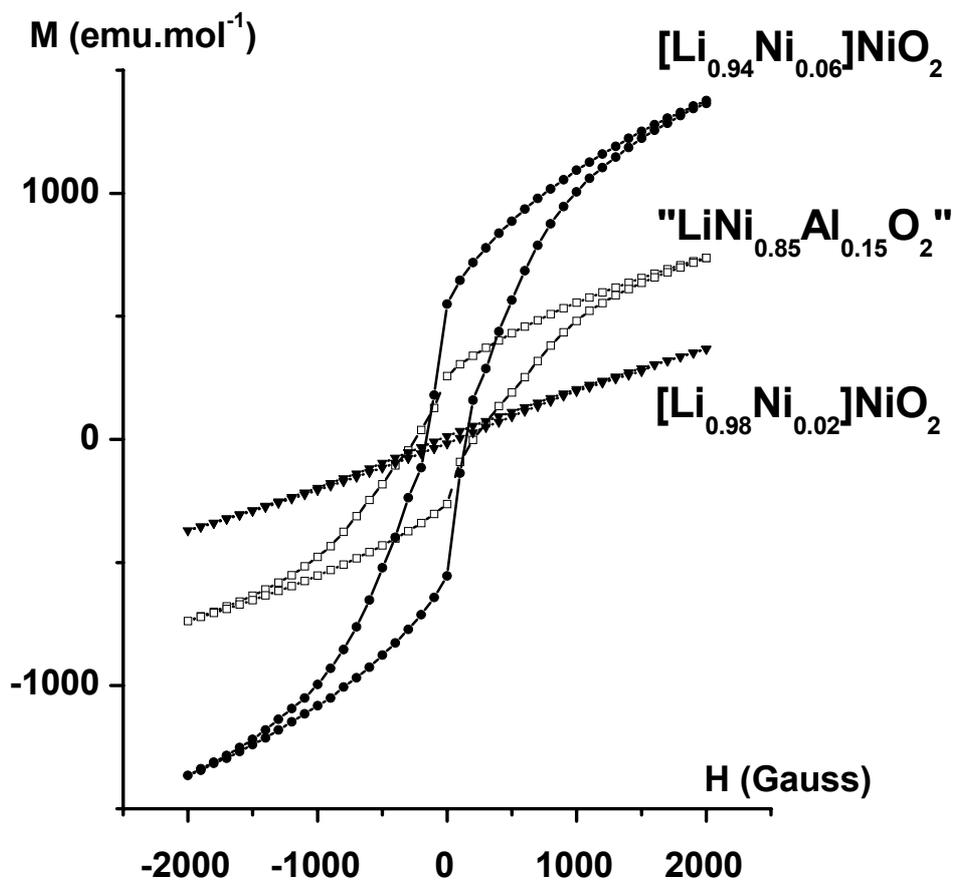


Figure A.I.4 Evolution pour « $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ » de l'aimantation en fonction du champ magnétique enregistrée à 5 K ; comparaison avec $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

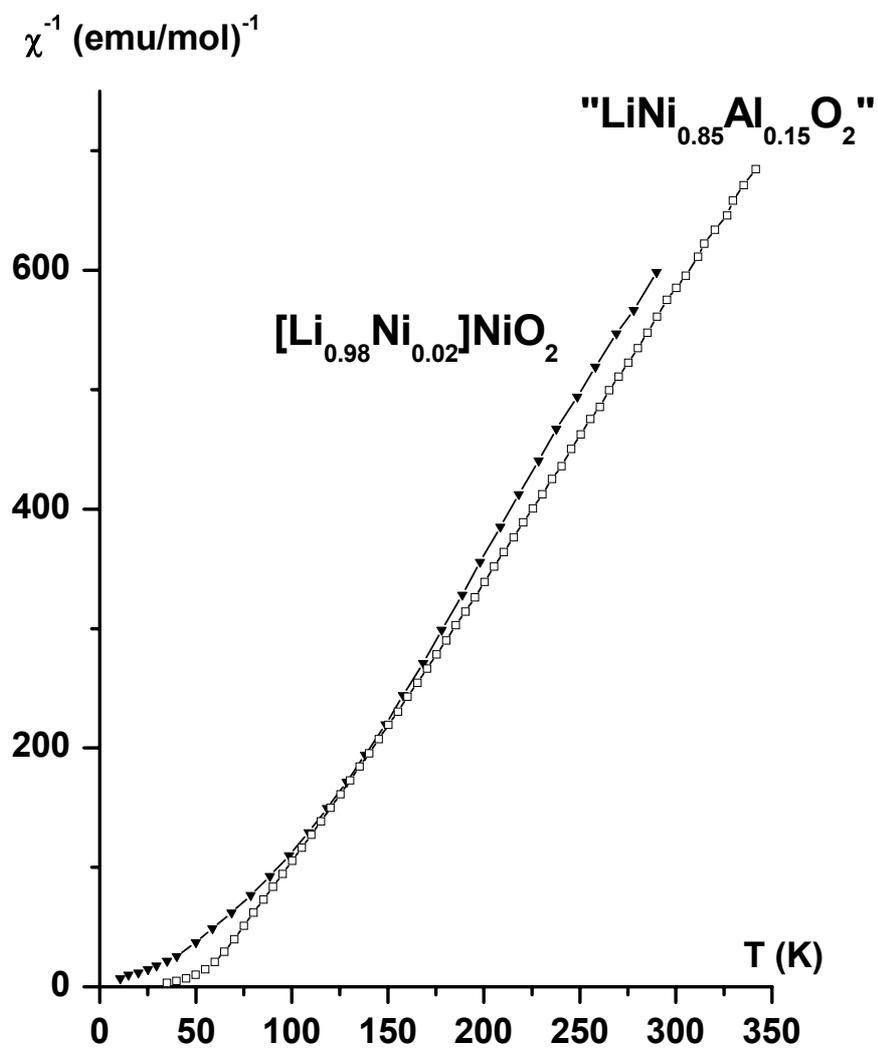


Figure A.1.5 Comparaison de l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des phases $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et « $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ » (champ appliqué = 500 Gauss).

2.2.4 Conclusion

Les mesures magnétiques ont montré la présence d'ions nickel en excès sur le site du lithium. Ce résultat pouvait être attendu ; en effet, la formation des structures de type LiMO_2 résulte de la différence de taille entre les octaèdres LiO_6 et MO_6 . C'est pourquoi, en prenant juste en compte les différences de taille des cations, les ions aluminium étaient attendus préférentiellement sur le site du nickel ($r_{\text{Li}^+} = 0.74 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.70 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$ (12)).

La distribution cationique suivante est donc proposée pour les matériaux « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » : $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}^{\text{II}}_z]_{3b}[\text{Ni}^{\text{II}}_z\text{Ni}^{\text{III}}_{1-t-z}\text{Al}_t]_{3a}\text{O}_2$ avec $t = y(1+z)$. Environ 5 % d'ions nickel excédentaires ont été mis en évidence sur le site du lithium pour les quatre composés, et ce quel que soit le taux d'aluminium (tableau A.I.3).

La difficulté d'affiner la dissymétrie des raies du doublet (018)/(110), observée sur les diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons, pourrait être expliquée par l'existence d'inhomogénéités à courte distance, telle qu'une tendance à la ségrégation des ions aluminium. Un tel effet ne peut pas être pris en compte dans l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction, car cette méthode ne permet de déterminer que des structures moyennes. Ainsi, une inhomogénéité de la distribution cationique dans une famille de plans de la structure induirait, localement, de légères modifications des positions atomiques, conduisant à une distribution des distances réticulaires d et, de ce fait, à un élargissement de certaines familles de raies de diffraction.

2.3 Evolution des paramètres de maille en fonction du taux d'aluminium y

Comme le montre la figure A.I.1, l'augmentation du taux d'aluminium s'accompagne d'un décalage de la raie (110) vers les grands angles cependant que les raies (006) et (018) sont décalées vers les petits angles, d'où une meilleure résolution des doublets (006)/(012) et (018)/(110). La substitution partielle de l'aluminium au nickel s'accompagne donc d'une diminution du paramètre a_{hex} et d'une augmentation du paramètre c_{hex} . (figure A.I.6, tableau. A.I.3).

Dans les composés lamellaires dérivés de LiNiO_2 , la variation des paramètres de maille avec la substitution partielle d'un cation L au nickel dépend de différentes contributions : (i) le rayon ionique des cations L^{n+} par rapport à celui du nickel trivalent, (ii) la

y in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$	a_{hex} (Å)	c_{hex} (Å)	Z_{ox}	$S_{(\text{MO}_2)}$ (Å)	$I_{(\text{LiO}_2)}$ (Å)	Ni average oxidation number	Crystallographic formula	R_{wp} (%)	R_s (%)
0	2.8766(4)	14.211(7)	0.2596(6)	2.10 (2)	2.64 (2)	2.96	$[\text{Li}_{0.98}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.02}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.98}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.02}]\text{O}_2$	12.1	2.17
0.10	2.87494 (4)	14.2187 (2)	0.2582 (5)	2.14 (1)	2.60 (1)	2.89	$[\text{Li}_{0.947}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.053}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.842}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.058}\text{Al}_{0.105}]\text{O}_2$	11.3	1.94
0.15	2.87035 (4)	14.2223 (2)	0.2586 (4)	2.13 (1)	2.61 (1)	2.88	$[\text{Li}_{0.945}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.055}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.787}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.055}\text{Al}_{0.158}]\text{O}_2$	11.2	2.45
0.25	2.86081 (4)	14.2331 (2)	0.2590 (5)	2.11 (1)	2.63 (1)	2.89	$[\text{Li}_{0.957}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.043}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.698}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.043}\text{Al}_{0.281}]\text{O}_2$	13.3	2.65
0.50	2.84150 (5)	14.2504 (4)	0.2599 (7)	2.09 (2)	2.66 (2)	2.81	$[\text{Li}_{0.951}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.049}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.427}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.049}\text{Al}_{0.524}]\text{O}_2$	18.7	4.40

(*) Slab thickness : $S(\text{MO}_2) = 2 (1/3 - Z_{\text{ox}})c_{\text{hex}}$.

(**) Interslab space thickness : $I(\text{LiO}_2) = c_{\text{hex}}/3 - S(\text{MO}_2)$

Tableau A.I.3 Paramètres cristallographiques, distributions cationiques et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X et des neutrons des phases " $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ " ($0 \leq y \leq 0.50$). Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger des erreurs systématiques (4).

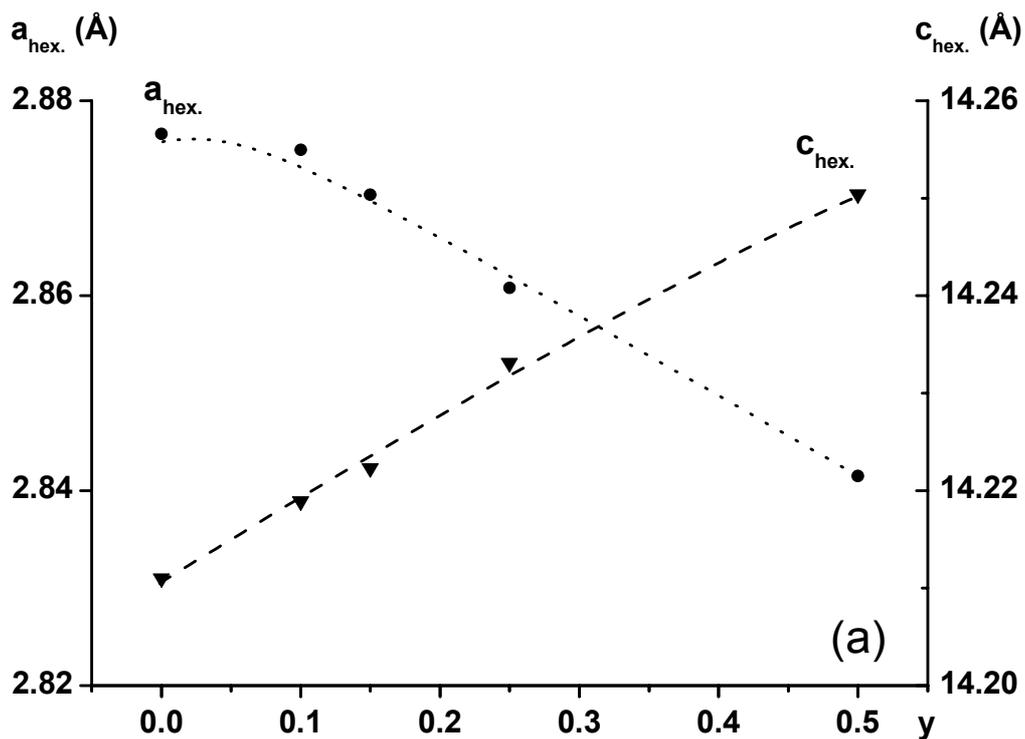


Figure A.I.6a Variations des paramètres de maille, $a_{\text{hex.}}$ et $c_{\text{hex.}}$, en fonction du taux d'aluminium y des phases « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ».

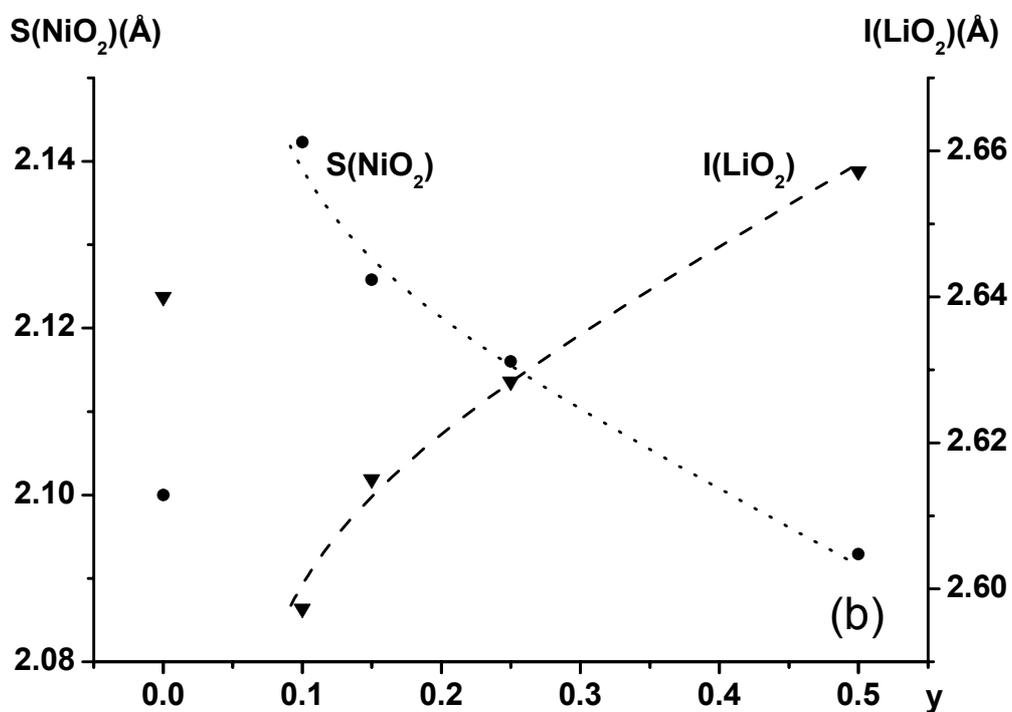


Figure A.I.6b Variations de l'épaisseur du feuillet $S_{(\text{NiO}_2)}$ et de l'épaisseur de l'espace interfeuillet $I_{(\text{LiO}_2)}$ des phases « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » en fonction de y .

charge du cation L^{n+} qui peut entraîner une modification de l'état d'oxydation des ions nickel, (iii) le taux d'ions (Ni^{2+}) excédentaires sur le site du lithium qui ont tendance à rapprocher les feuillets, (iv) la différence d'électronégativité entre les cations L^{n+} et Ni^{m+} qui influence le caractère plus ou moins ionique des liaisons (Ni,L) – O. Les variations du paramètre a_{hex} peuvent être discutées directement à partir des points précédents alors que pour celles du paramètre c_{hex} , il est nécessaire de considérer séparément l'épaisseur du feuillet (S) et l'épaisseur de l'espace interfeuillet (I), qui peuvent varier dans des sens opposés.

Dans le cas des composés substitués à l'aluminium :

- Concernant le paramètre a_{hex} , il suffit de considérer les différences de rayon ionique entre les cations Ni^{3+} , Al^{3+} et Ni^{2+} ($r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.70 \text{ \AA}$ (12)). Comme le montre la figure A.I.6.a, pour les faibles taux de substitution, la diminution attendue est compensée par la présence des 5 % d'ions Ni^{2+} dans le feuillet (tableau A.I.3). Pour des taux de substitution plus importants, la diminution observée résulte du plus faible rayon ionique des ions aluminium cependant que le taux d'ions Ni^{2+} au sein du feuillet reste constant.
- Comme on peut l'observer dans le tableau A.I.3 et sur la figure A.I.6.b, l'épaisseur du feuillet (S) augmente pour les faibles taux de substitution (présence de 5 % de Ni^{2+} dans le feuillet) avant de décroître (augmentation du nombre d'ions Al^{3+} de rayon ionique plus petit). L'épaisseur de l'espace interfeuillet (I) varie dans le sens opposé. La diminution de I au début de la substitution s'explique par la présence des 5 % d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet. La faible augmentation, observée pour des taux de substitution plus élevés, résulte de l'augmentation des répulsions électrostatiques entre les feuillets, due au caractère plus ionique des liaisons Al-O. Les variations de S et de I se compensant quasiment, il en résulte une légère augmentation de c_{hex} . (figure A.I.6.a). Il faut noter le caractère discontinu de l'évolution de I et de S en fonction de y, qui résulte de la présence importante d'ions Ni^{II} dans l'espace interfeuillet (5 %), même pour un faible taux d'aluminium.

3. Caractérisation électrochimique

Une étude électrochimique générale des composés « $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » ($y = 0, 0.10, 0.15$ et 0.25) a été entreprise afin de déterminer l'influence de la substitution partielle de l'aluminium au nickel sur le comportement du nickelate de lithium en cyclage.

Dans toute la suite de ce manuscrit, les différents matériaux seront écrits avec leur formule cristallographique réelle, déduite de l'affinement par la méthode de Rietveld de leur diagramme de diffraction des rayons X.

3.1 Evaluation des performances électrochimiques en cyclage

Les tests de cyclage ont été réalisés en mode galvanostatique à régime C/20 dans le domaine de potentiel [3 - 4.15 V]. La variation du potentiel des batteries Li // « $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » en fonction de la composition en lithium au cours des 10 premiers cycles est représentée sur la figure A.I.7 pour les matériaux $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($y = 0$), $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.95}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$ ($y = 0.10$), $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ ($y = 0.15$) et $\text{Li}_{0.96}\text{Ni}_{0.78}\text{Al}_{0.26}\text{O}_2$ ($y = 0.25$).

Une bonne stabilité en cyclage est observée sur la figure A.I.7 pour les faibles teneurs en aluminium ($y \leq 0.15$). La capacité réversible moyenne est assez satisfaisante (supérieure à 120 mAh/g) mais tend à diminuer rapidement avec l'augmentation du taux d'aluminium ($y < 0.15$), du fait de l'électro-inactivité des ions Al^{3+} au cours des processus rédox. La capacité irréversible en fin de première décharge est élevée pour les trois matériaux substitués (~ 50 mAh/g), ce qui peut s'expliquer par la présence, quel que soit le taux d'aluminium, d'environ 5% d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillet. En effet, l'oxydation irréversible des ions Ni^{2+} de l'espace interfeuillet au cours de la première charge induit des contractions locales de l'espace interfeuillet, qui gênent la bonne diffusion des ions Li^+ dans la structure et empêchent, ainsi, la réintercalation des ions lithium au voisinage des ions nickel excédentaires (24). L'augmentation de la polarisation avec un taux croissant d'aluminium est due au fait que les ions aluminium, électro-inactifs, gênent la délocalisation des charges au sein du feuillet et, de ce fait, la diffusion des ions lithium dans la structure.

La comparaison, sur la figure A.I.8, du deuxième cycle de charge-décharge montre une augmentation du potentiel moyen des batteries avec un taux croissant d'aluminium. Ce résultat est en bon accord avec les calculs réalisés par Ceder *et al.* sur les matériaux $\text{LiCo}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ (25-27) ainsi qu'avec les résultats expérimentaux obtenus, par

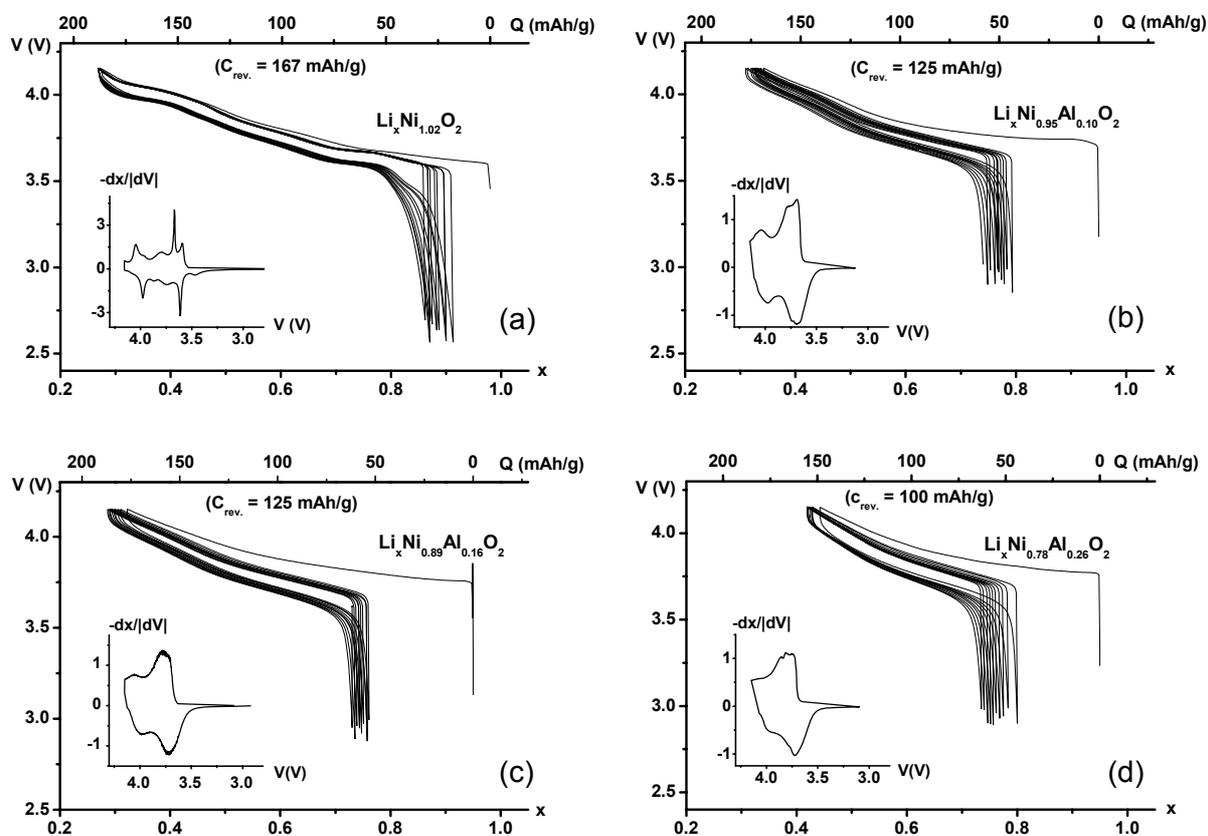


Figure A.I.7 Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($y = 0$ (a), 0.10 (b), 0.15 (c), 0.25 (d)), au cours des dix premiers cycles de charge / décharge réalisés en mode galvanostatique dans la gamme de potentiel [3 – 4.15 V] au régime C/20. La capacité réversible moyenne calculée sur les dix premiers cycles est précisée pour chaque batterie. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel $-dx/dV = f(V)$ est représentée en insert.

exemple, par Ohzuku *et al.* (28,29) ou par Zhong *et al.* (11) sur les composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$.

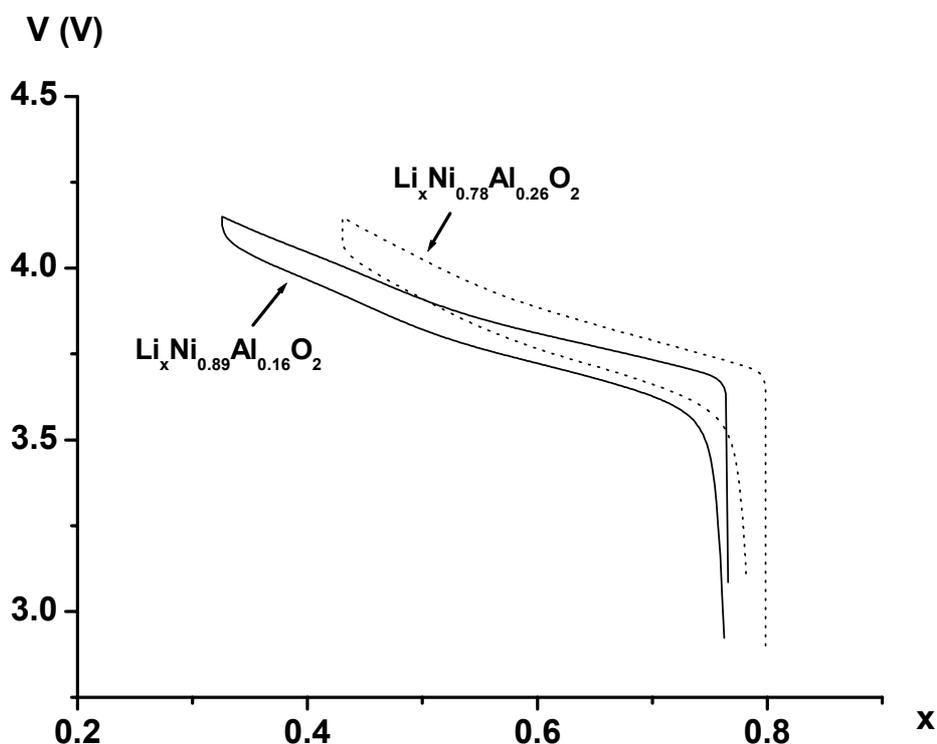


Figure A.1.8 Comparaison du deuxième cycle de charge / décharge obtenu au régime C/20 pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ et $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Al}_{0.26}\text{O}_2$.

3.2 Modifications structurales en cours de cyclage

Contrairement à ce qui est observé pour le système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, les courbes dérivées $-dx/|dV| = f(V)$ des matériaux substitués ne présentent pas de pic fin correspondant à un plateau sur la courbe de charge (figure A.1.7). On peut donc supposer qu'aucune transition structurale du premier ordre ne se produit au cours du cyclage électrochimique et, par conséquent, qu'une solution solide existe dans tout le domaine de composition en lithium. Afin de vérifier cette hypothèse, une étude par diffraction des rayons X a été menée sur les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ obtenues par désintercalation électrochimique du lithium.

Comme on peut le voir sur la figure A.1.9, les courbes électrochimiques $V = f(x)$ obtenues pour les batteries chargées à différentes compositions en lithium, se superposent très bien, ce qui montre la bonne reproductibilité des résultats expérimentaux. Il est

intéressant de noter que, d'après la distribution cationique $[\text{Li}_{0.95}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.05}]_{3b}[\text{Ni}^{\text{II}}_{0.05}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.79}\text{Al}_{0.16}]_{3a}\text{O}_2$ déterminée précédemment, 0.94 ions lithium peuvent être extraits théoriquement de $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, en oxydant les ions nickel du feuillet en Ni^{4+} et ceux de l'espace interfeuillet en Ni^{3+} (24,30). Les résultats expérimentaux montrent que 0.90 Li^+ peut effectivement être extrait de la structure (avec les incertitudes liées à la décomposition de l'électrolyte à haut potentiel), ce qui confirme la distribution cationique proposée pour $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$.

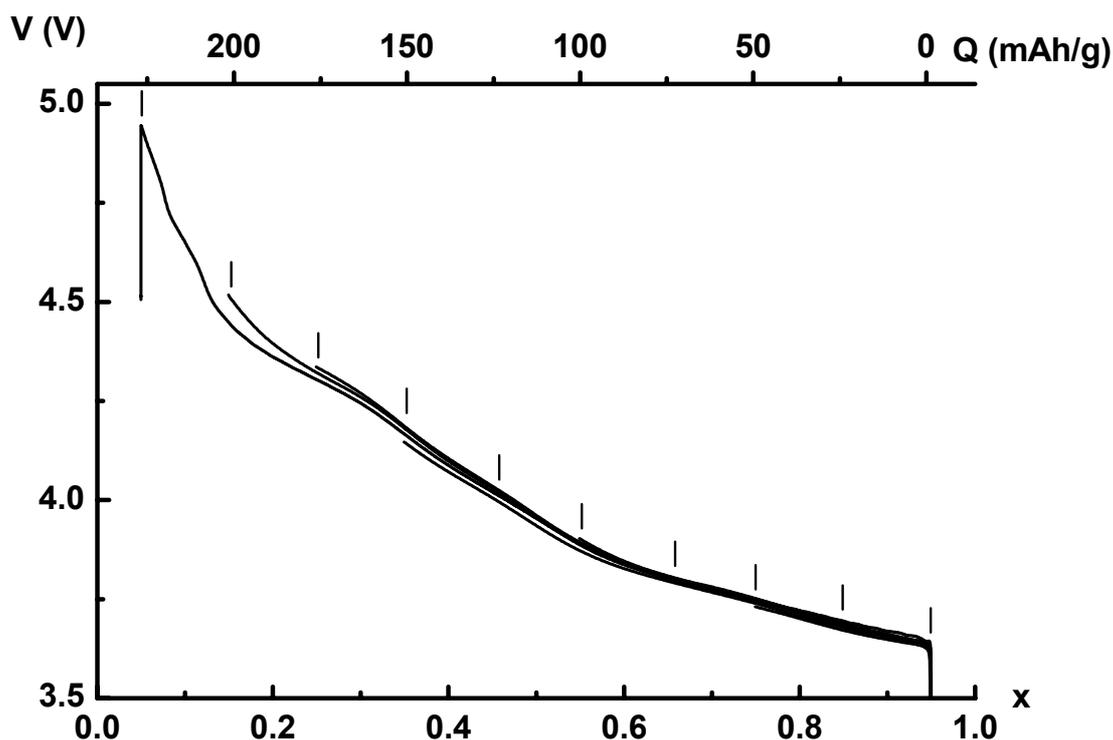


Figure A.1.9 Superposition des courbes de charge électrochimique des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, réalisées au régime C/100 pour obtenir les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ ($0.05 < x < 0.95$). Les tirets indiquent les compositions étudiées par diffraction des rayons X.

L'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées, représentée à la figure A.I.10, montre un déplacement continu des raies de diffraction avec la diminution du taux de lithium. La structure reste identique à celle du matériau de départ (structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$) ; en effet, tous les diffractogrammes ont pu être indexés dans le groupe d'espace R-3m. L'absence de modification structurale montre l'existence d'une solution solide dans le domaine de composition en lithium [0.05 – 0.95].

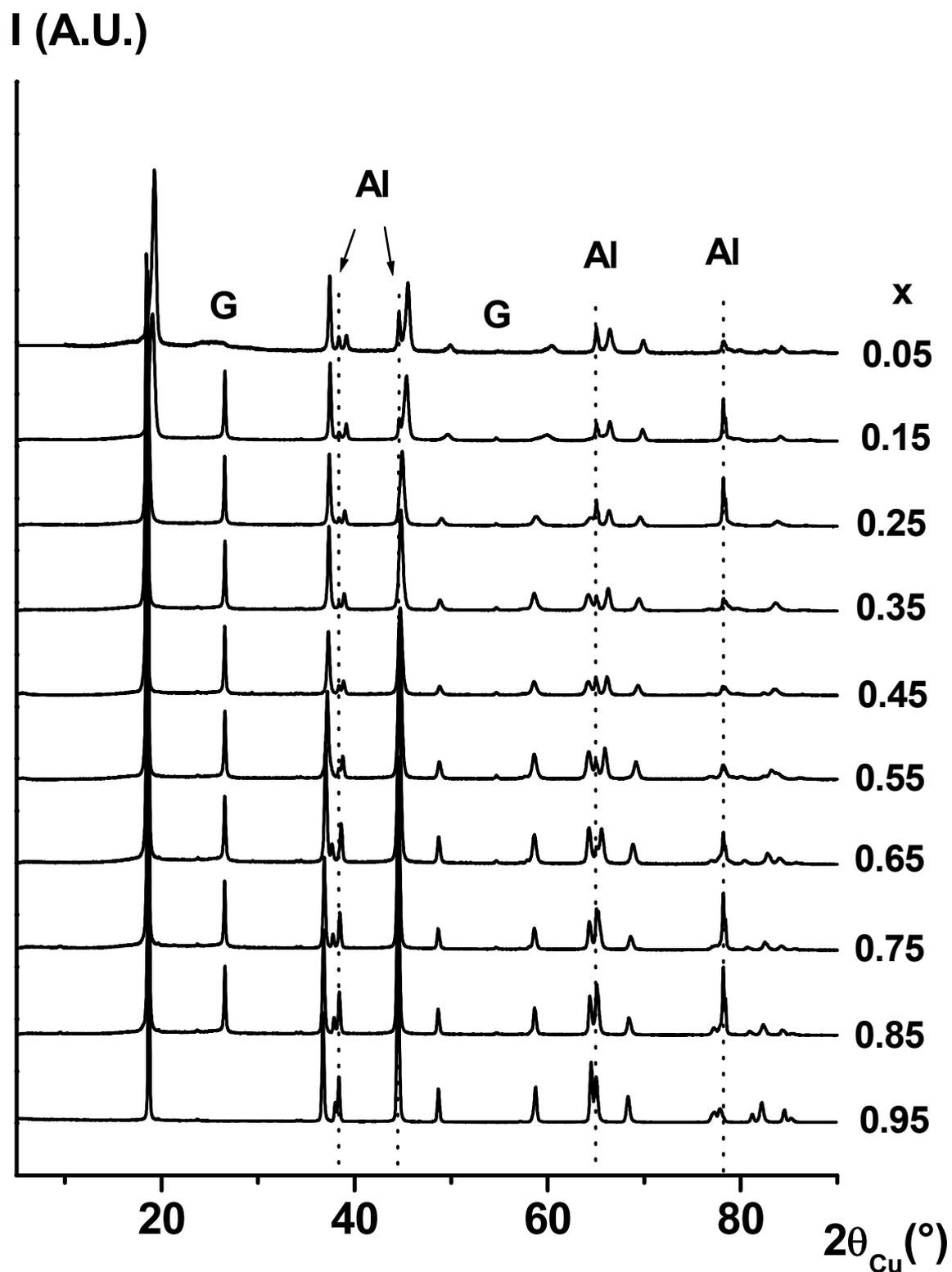


Figure A.I.10 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (G : graphite, Al : porte-échantillon).

Ce résultat confirme que la substitution partielle de l'aluminium au nickel (pour un taux en aluminium supérieur à 0.10) permet d'éviter les transitions de phase observées dans le cas du système « Li_xNiO_2 », qui sont associées à des ordres lithium/lacune dans l'espace interfeuillelet et à des ordres $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ dans le feuillelet (5,6,8,31,32). La disparition des transitions de phase s'observe pour des taux de substitution plus ou moins importants selon les cations (Co (33), Fe (34), Mg (35)...). Dans notre cas, un faible taux d'aluminium est suffisant. En effet, la présence des 5% d'ions nickel dans l'espace interfeuillelet ainsi que l'existence d'inhomogénéités locales dans le feuillelet empêchent la formation des ordres Li/lacune dans l'espace interfeuillelet.

3.3 Evolution des paramètres de maille avec la composition en lithium

Un agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées est représenté à la figure A.I.11, dans les domaines angulaires [$17^\circ - 21^\circ (2\theta)$] et [$60^\circ - 67.5^\circ (2\theta)$], correspondant respectivement aux raies de diffraction (003) et (018)/(110). Pour les compositions en lithium supérieures à 0.35, on note un déplacement continu des raies (003) et (018) vers les petits angles de diffraction, au fur et à mesure de l'oxydation des ions nickel. Pour $x < 0.35$, on observe au contraire un déplacement très important de ces mêmes raies vers les grands angles de diffraction. Ce résultat, déjà observé pour les systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ (35-37), s'explique par une diminution de la distance interfeuillelet en fin de charge.

La variation des paramètres cristallographiques de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ en fonction du taux de lithium (x) est représentée sur la figure A.I.12. L'évolution des paramètres de maille est assez similaire à celle observée pour le système Li_xNiO_2 . Le paramètre a_{hex} , caractéristique de la distance métal-métal, diminue au cours de la charge du fait de l'oxydation des ions Ni^{3+} en Ni^{4+} de taille plus petite. L'augmentation, avec x décroissant, du paramètre c_{hex} dans le domaine de composition $0.35 \leq x \leq 0.95$ s'explique par l'accroissement des répulsions électrostatiques entre les feuillelets, résultant de la création de lacunes dans l'espace interfeuillelet au fur et à mesure de la désintercalation des ions lithium. En effet, les ions Li^+ ne jouent plus leur rôle d'écran. Pour $x < 0.35$, l'élargissement important des raies de diffraction, en particulier des raies (00 l), suggère la présence, localement, d'inhomogénéités correspondant à des fluctuations de la distribution cationique (ions nickel excédentaires et ions lithium restants) dans les espaces interfeuillelets. Ces inhomogénéités locales conduisent à la déformation de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet, amenant à une distribution des distances interfeuillelet dans la structure et, de ce fait, à un

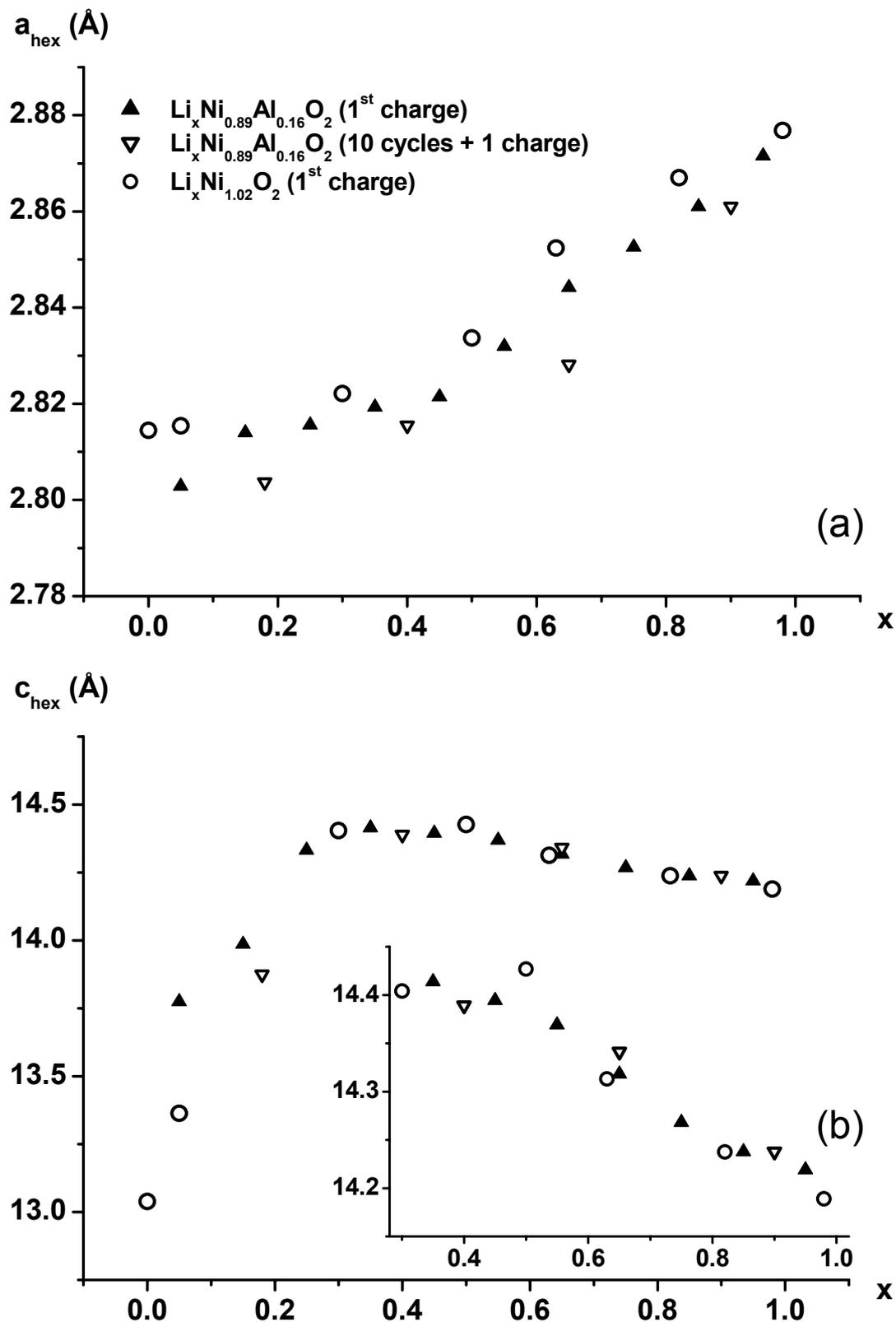


Figure A.I.12 Evolution des paramètres de maille a_{hex} . (a) et c_{hex} . (b) en fonction du taux de lithium (x) pour les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, obtenues au cours de la première charge et après (10 cycles + 1 charge), en comparaison de celle observée pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

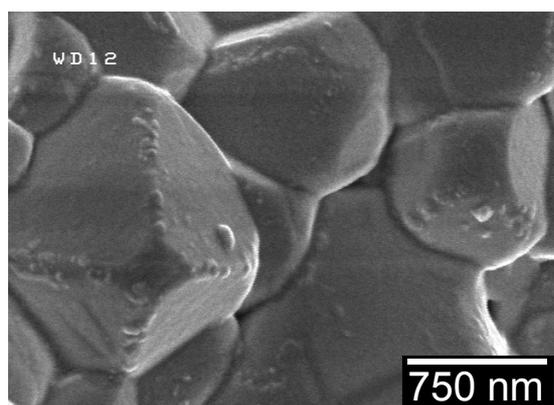
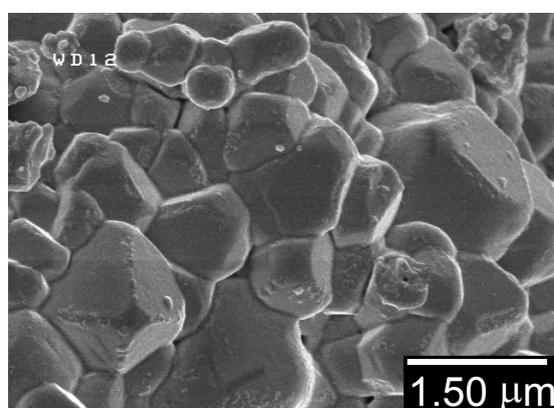
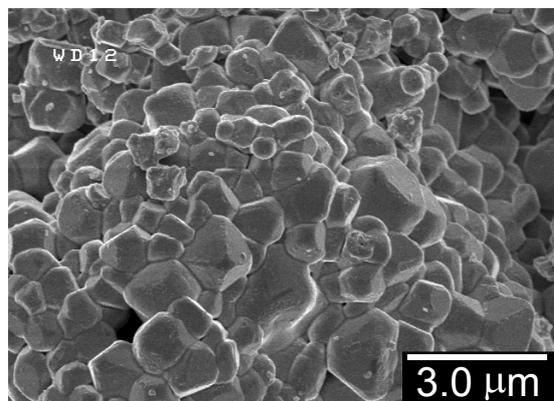
élargissement des raies de diffraction (00/). Pour $x < 0.35$, on observe au contraire la chute du paramètre $c_{\text{hex.}}$, ce qui indique qu'en fin de charge électrochimique, la structure est devenue suffisamment covalente pour que les effets stériques prennent le pas sur les effets électrostatiques (37). En effet, à la fin de la désintercalation, le nombre important d'ions nickel tétravalents entraîne une augmentation du caractère covalent des liaisons Ni(Al)-O, d'où une diminution de la charge locale portée par les oxygènes et, de ce fait, une diminution des répulsions électrostatiques entre les plans adjacents d'oxygène (et ce, même si les ions lithium ne jouent plus leur rôle d'écran entre les feuillets).

Si on compare les paramètres de maille des électrodes chargées à régime C/100 au cours du premier cycle avec ceux des électrodes préalablement cyclées entre 3 et 4.15 V à C/20, on constate que les valeurs obtenues sont quasiment identiques pour une même composition en lithium (figure A.I.12), ce qui tend à montrer l'absence de migration cationique au cours du cyclage, au contraire de ce qui a pu être observé pour le système $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mg})\text{O}_2$ (35). Ce point est particulièrement intéressant car, n'étant pas préférentiellement stabilisés en site octaédrique ou tétraédrique par le champ cristallin, les ions Al^{3+} et Mg^{2+} sont susceptibles d'occuper l'un ou l'autre de ces deux sites. La différence de comportement lors de la charge résulte donc de l'effet stérique. En effet, au cours de l'oxydation, les distances Ni-O deviennent très courtes ($r_{\text{Ni}^{4+}} = 0.48 \text{ \AA}$), les ions magnésium ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$) sont alors fortement déstabilisés dans le feuillet et migrent vers l'espace interfeuillet. Au contraire, les ions aluminium, de rayon ionique plus faible ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$), restent stables dans le feuillet et donc ne migrent pas.

3.4 Etude par microscopie électronique à balayage

Des clichés de microscopie électronique à balayage haute résolution ont été réalisés sur les matériaux « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ » afin de caractériser les éventuelles variations de morphologie des cristallites après cyclage électrochimique. La figure A.I.13 présente les clichés obtenus pour $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ avant et après 50 cycles au régime C/20 dans le domaine de potentiel [3 – 4.15 V] (dans son état réintercalé). Le matériau initial apparaît composé d'agrégats de particules de taille relativement importante (de l'ordre du micromètre). Après 50 cycles, la morphologie des particules demeure quasi identique. De plus, la cohésion entre les cristallites reste bonne, ce qui montre que les contraintes structurales, qui se produisent au cours du cyclage, restent limitées dans le domaine de potentiel [3 – 4.15 V].

Initial phase



After 50 cycles (C/20)

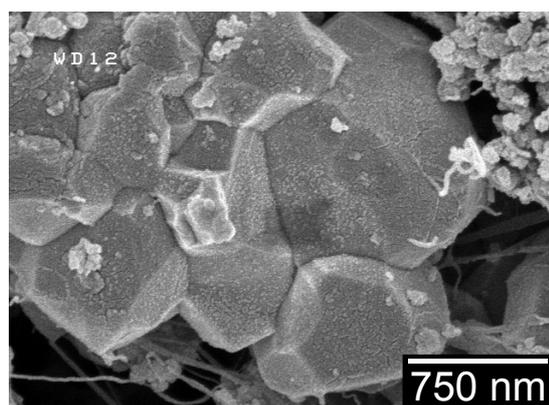
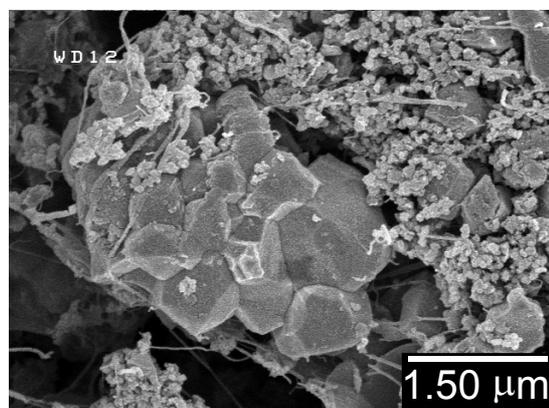
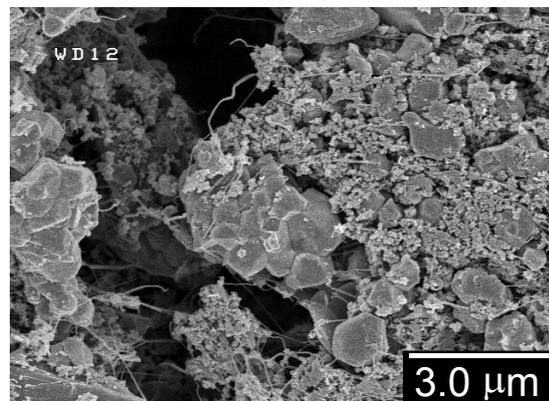


Figure A.I.13 Clichés de microscopie électronique à balayage des matériaux $\text{LiNi}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, avant et après 50 cycles réalisés au régime C/20 dans le domaine de potentiel [3 – 4.15 V].

Conclusion

L'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons, corrélé à des mesures magnétiques, a permis de déterminer la distribution cationique suivante $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{\text{II}}]_{3b}[\text{Ni}_z^{\text{II}}\text{Ni}_{1-t-z}^{\text{III}}\text{Al}_t]_{3a}\text{O}_2$ avec $t = y(1+z)$ pour les quatre matériaux étudiés. Environ 5% d'ions nickel excédentaires sont présents dans l'espace interfeuillet pour toutes les compositions.

Les tests en cyclage ont montré que 10% d'aluminium était suffisant pour supprimer les transitions de phase observées dans le cas du système « Li_xNiO_2 ». Une bonne stabilité en cyclage, avec une capacité réversible supérieure à 120 mAh/g, a été obtenue pour les compositions faibles en aluminium (< 15 %). Pour des taux en aluminium supérieurs, il a été observé, au contraire, une diminution de la capacité réversible ainsi qu'une augmentation de la polarisation.

La morphologie et la cohésion des crystallites sont restées inchangées après 50 cycles au régime C/20 dans le domaine de potentiel [3 – 4.15 V], montrant ainsi que les contraintes structurales restent limitées pendant le cyclage.

Chapitre II

Caractérisation structurale et électrochimique de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la substitution par des ions aluminium électro-inactifs avait pour conséquence de diminuer les performances électrochimiques du matériau (diminution de la capacité réversible et augmentation de la polarisation). De plus, pour toutes les compositions, environ 5 % d'ions Ni^{2+} ont été mis en évidence dans l'espace interfeuillet.

Des études réalisées sur les composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ont montré, au contraire, que la substitution partielle du cobalt au nickel permettait d'améliorer le caractère lamellaire de la structure de ce matériau en induisant une diminution du taux d'ions nickel excédentaires sur le site du lithium et, de ce fait, d'améliorer sensiblement ses performances électrochimiques (38-42).

Il nous a donc paru intéressant d'étudier le système bi-substitué $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$. En effet, cette bi-substitution doit permettre de combiner à la fois de bonnes performances électrochimiques avec une amélioration de la stabilité thermique, du fait de la présence respective des ions cobalt et aluminium (voir Partie B). Bien que peu de travaux n'aient été publiés sur le système $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, de nombreuses recherches lui sont consacrées depuis quelques années. Les premiers travaux ont été réalisés au laboratoire par J. P. Pérès. Par la suite, une étude systématique a conduit Saft à montrer l'intérêt de ce système, notamment du point de vue de la stabilité thermique, et à proposer une série de compositions faiblement substituées pouvant être utilisées dans les batteries industrielles (43). Les principales publications réalisées sur ce système confirment l'intérêt de ce type de matériaux (44-46). Néanmoins, l'étude préliminaire menée au laboratoire par Caroline Pouillier a mis en évidence la difficulté d'obtenir des matériaux homogènes (47).

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à réaliser l'étude structurale complète du matériau $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$. Des taux relativement importants de cobalt et d'aluminium

ont été choisis, afin d'induire des différences significatives par rapport à LiNiO_2 pour permettre des conclusions claires. Nous comparons ensuite ses performances électrochimiques avec celles de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$. L'aspect « stabilisation thermique » sera développé ultérieurement dans la partie B.

1. Synthèse par coprécipitation

Le composé $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ a été synthétisé par coprécipitation (10), à partir d'une solution aqueuse molaire de nitrates de nickel, de cobalt et d'aluminium, selon les rapports molaires ($\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al}$) = (0.70 : 0.15 : 0.15). Le mélange a ensuite été ajouté à une solution ammoniacale d'hydroxyde de lithium (1 M LiOH et 3 M NH_4OH) selon le rapport molaire $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}) = 1.05$.

Après évaporation des solvants à l'aide d'un rotavapor (80°C sous vide primaire) puis séchage à l'étuve (110°C pendant 20 heures), le coprécipité a été chauffé à 750°C pendant 5h sous flux d'oxygène. Un recuit a ensuite été effectué à 750°C pendant 12h sous oxygène.

2. Etude structurale

2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ obtenus après un ou deux traitements thermiques sont représentés sur la figure A.II.1. Dans les deux cas, les matériaux ont une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ et peuvent être indexés dans le groupe d'espace R-3m. Néanmoins, après un seul traitement thermique, les raies de diffraction restent larges avec un rapport d'intensité $I_{(003)}/I_{(104)}$ (= 0.44) très inférieur à 1 et un doublet (018)/(110) peu résolu. Ce diffractogramme est caractéristique d'une phase lamellaire désordonnée, avec un mélange encore important entre les ions lithium et les autres cations du matériau (13,48,49). Après le recuit, on obtient un matériau bien cristallisé comme le montre la diminution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction ($\text{FWHM}_{(104)} = 0.37^\circ$ après le premier traitement thermique contre 0.28° après le deuxième). De plus, l'augmentation du rapport d'intensité des raies $I_{(003)}/I_{(104)}$ (= 1.26) ainsi que la bonne résolution des doublets (006)/(012) et (018)/(110), indiquent la formation d'une phase lamellaire ordonnée.

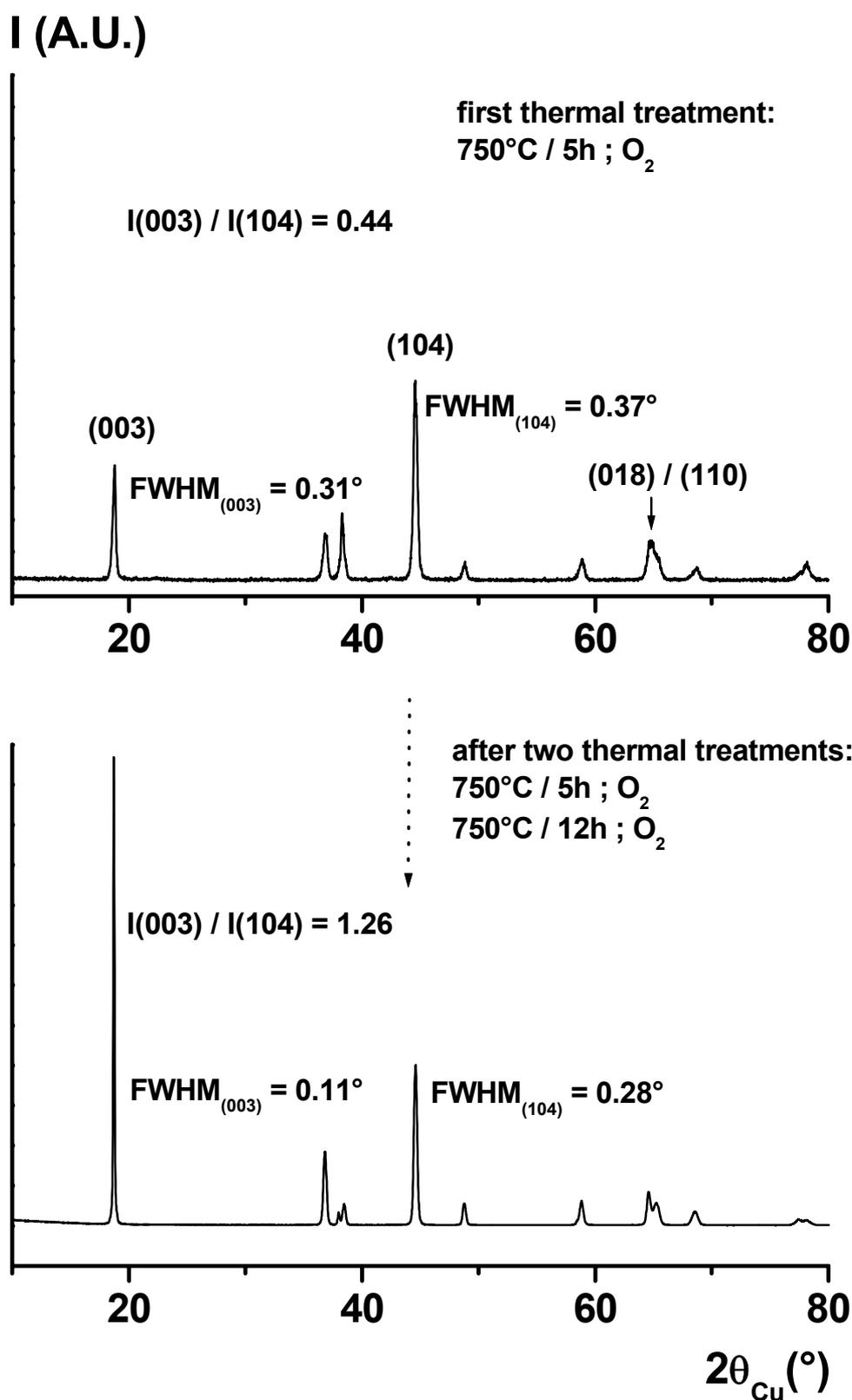


Figure A.II.1 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ obtenues après le premier ou le deuxième traitement thermique à 750°C sous oxygène.

2.2 Détermination de la distribution cationique

2.2.1 Affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X

L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X, réalisé en faisant l'hypothèse d'une structure parfaitement ordonnée, de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (G.E. : R-3m) avec 1 Li dans le site 3b (0, 0, $\frac{1}{2}$), 0.70 Ni, 0.15 Co et 0.15 Al dans le site 3a (0, 0, 0) et 2 O dans le site 6c (0, 0, z_{ox}) (z_{ox} proche de 0.25), conduit à un bon accord entre les diagrammes expérimental et calculé. En effet, on observe une bonne minimisation de la différence ($I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}$) ainsi que des facteurs de reliabilité faibles ($R_{\text{wp}} = 15.7\%$ et $R_{\text{B}} = 4.02\%$).

Néanmoins, la valeur obtenue pour le paramètre de déplacement atomique isotrope associé au site 3b du lithium ($B_{\text{iso}}(\text{Li}) = 0.5(6) \text{ \AA}^2$) paraît faible, en comparaison de celle observée par Rougier dans le cas du matériau parfaitement ordonné $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ ($B_{\text{iso}}(\text{Li}) = 1.2 \text{ \AA}^2$) (42), ce qui semble indiquer un excès de densité électronique sur le site du lithium. De plus, environ 5 % d'ions Ni^{2+} ont été mis en évidence dans l'espace interfeuillet, pour toutes les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ synthétisées par coprécipitation (chapitre précédent). C'est pourquoi, l'hypothèse d'une occupation partielle du site du lithium par les ions nickel a ensuite été envisagée (figure A.II.2). Comme le montrent les facteurs de reliabilité (tableau A.II.1), l'amélioration de l'affinement n'est pas très significative ; de plus, le taux d'occupation des ions Ni^{2+} sur le site du lithium reste très faible (inférieur à 1 %).

Un agrandissement, par exemple dans le domaine angulaire [$75.5^\circ - 80^\circ$ (2θ)], montre toutefois que l'affinement n'est pas idéal ; en effet, l'épaule dans le pied du pic correspondant aux raies de diffraction (021) et (1010) n'est pas correctement affiné dans cette hypothèse (figure A.II.2). On peut noter que la dissymétrie du doublet (018)/(110) n'est, elle non plus, pas prise en compte ; ce phénomène, déjà rencontré dans les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$, a été attribué à un élargissement des raies (11l) correspondant à une tendance à la ségrégation des ions aluminium (voir chapitre précédent).

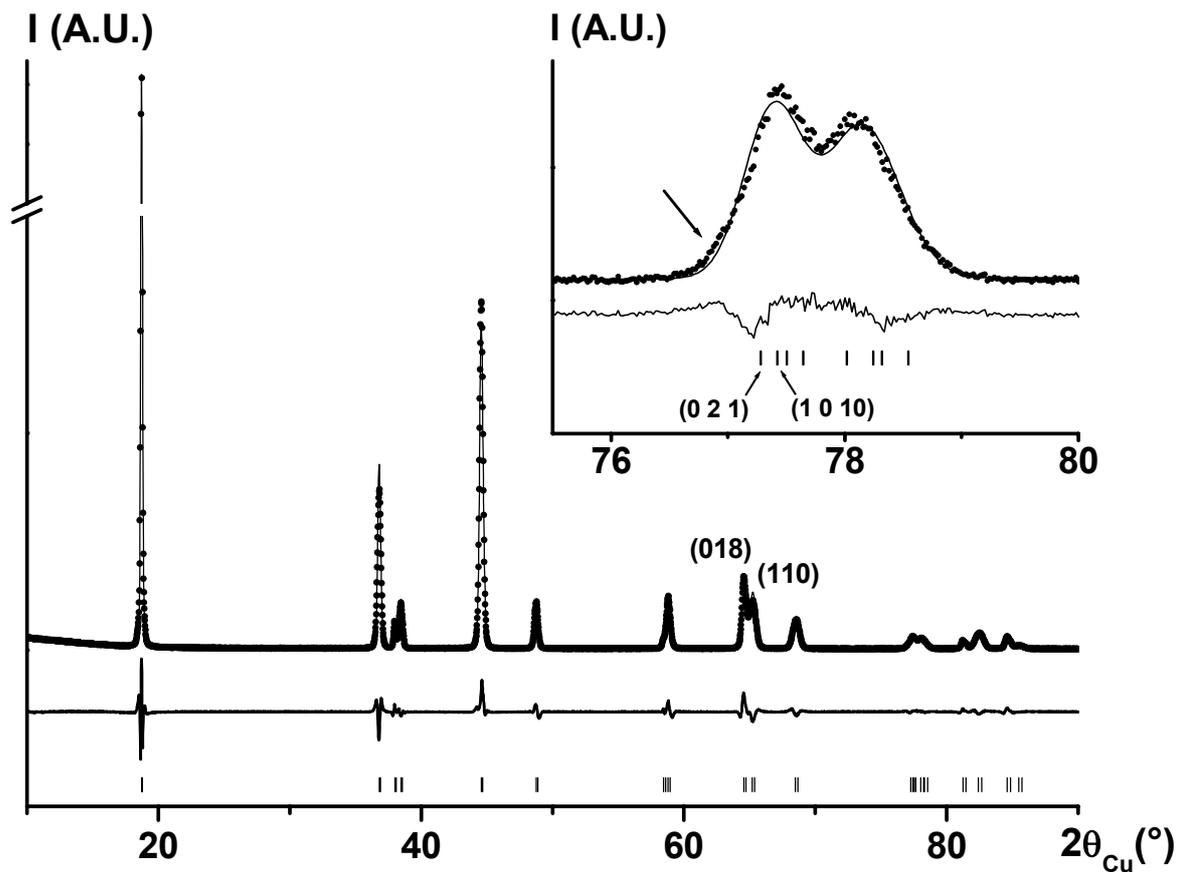


Figure A.II.2 Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) de la phase $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$. Le domaine $[90 - 120^\circ (2\theta)]$ n'est pas représenté pour une meilleure lisibilité. Les raies de diffraction $(021)_{K\alpha_1}$ et $(1010)_{K\alpha_1}$ sont indiquées sur l'agrandissement représenté en insert.



Space group : R-3m

 $a_{\text{hex.}} = 2.85997 (5) \text{ \AA}$ $c_{\text{hex.}} = 14.1992 (3) \text{ \AA}$ constraints : $n(\text{Li})_{3b} + n(\text{Ni})_{3b} = 1$ $n(\text{Ni})_{3a} + n(\text{Co})_{3a} + n(\text{Al})_{3a} = 1$ $n(\text{Al})/(n(\text{Ni}) + n(\text{Co}) + n(\text{Al})) = 0.15$ $n(\text{Co})/(n(\text{Ni}) + n(\text{Co}) + n(\text{Al})) = 0.15$ $B(\text{Li})_{3b} = B(\text{Ni})_{3b}$ $B(\text{Co})_{3a} = B(\text{Al})_{3a} = B(\text{Ni})_{3a}$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²)
Li (1)	3b	0	0	½	0.99(1)	1(1)
Ni (1)	3b	0	0	½	0.01(1)	1(1)
Ni (2)	3a	0	0	0	0.70(1)	0.6(1)
Al (1)	3a	0	0	0	0.15(1)	0.6(1)
Co (1)	3a	0	0	0	0.15(1)	0.6(1)
O (1)	6c	0	0	$z_{\text{ox.}} = 0.2591(5)$	1	0.9(2)

Conditions of the run

Temperature

300 K

Angular range

 $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$

Step scan increment (2θ)

0.02°

Zero point (2θ)

0.001(9)°

Number of fitted parameters

16

Profile parameters

Pseudo-Voigt function

 $\text{PV} = \eta\text{L} + (1-\eta)\text{G}$ with $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$ $\eta_0 = 0.37(5)$ $X = -0.005(1)$

Halfwidth parameters

 $U = 0.32(7)$ $V = 0.11(5)$ $W = -0.005(6)$ **Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution** $R_{\text{wp}} = 15.4 \% ; R_{\text{B}} = 3.95 \%$

Tableau A.II.1 Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques (4). L'affinement montre que la structure est quasi-idéale.

2.2.2 Mesures magnétiques

La courbe d'hystérèse de l'aimantation en fonction du champ magnétique de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ est comparée sur la figure A.II.3 à celles enregistrées pour $(\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.02})\text{NiO}_2$ et $(\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{NiO}_2$, qui sont caractérisés respectivement par la présence de 2 % et de 6 % d'ions Ni^{2+} sur le site du lithium. L'aimantation rémanente observée à champ magnétique nul pour $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ est négligeable par rapport à celles observées pour $(\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.02})\text{NiO}_2$ et $(\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{NiO}_2$, ce qui indique la quasi-absence de contributions ferromagnétiques et confirme, de ce fait, le faible taux d'ions Ni^{2+} déterminé dans l'espace interfeuillet par l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X (20-23,50). On peut noter, de plus, que la constante de Curie expérimentale ($C_{\text{exp.}} = 0.27$), déterminée à partir de la courbe inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température, représentée en insert sur la figure A.II.3, est en très bon accord avec la valeur théorique ($C_{\text{théor.}} = 0.263$), calculée en supposant la distribution cationique suivante : $[\text{Li}]_{3b}[\text{Ni}_{0.70}^{\text{III}}\text{Co}_{0.15}^{\text{III}}\text{Al}_{0.15}]_{3a}\text{O}_2$, les ions nickel trivalents étant dans la configuration classique de spin faible.

2.2.3 Affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons

L'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ confirme la difficulté de prendre en compte les élargissements de certaines raies de diffraction aux grands angles dans l'hypothèse d'une seule phase. Comme le montrent les figures A.II.4 et A.II.5, un meilleur accord entre les diagrammes expérimental et calculé, ainsi que de meilleurs facteurs de fiabilité sont obtenus en faisant l'hypothèse de la présence de deux phases, toutes deux de structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (S.G. : R-3m) mais avec des paramètres de maille différents ($a_{\text{hex.1}} = 2.85491(5) \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.1}} = 14.2055(4) \text{ \AA}$ et $a_{\text{hex.2}} = 2.86694(5) \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.2}} = 14.1990(5) \text{ \AA}$). On peut noter en particulier, la chute importante du facteur de fiabilité R_{WP} avec l'addition de la seconde phase (11.1 % contre 19 % dans l'hypothèse d'une seule phase). Il faut toutefois remarquer que l'addition d'une seconde phase induit aussi une augmentation du nombre de paramètres affinés (21 contre 14 pour une seule phase) et donc une diminution des facteurs de fiabilité. Néanmoins, la diminution significative du facteur de déviance ($5.5 \cdot 10^3$ avec une seule phase contre $1.8 \cdot 10^3$ avec deux phases) montre que l'amélioration très nette de l'affinement (figure A.II.5) résulte beaucoup plus de l'utilisation d'un modèle structural mieux approprié que de l'augmentation artificielle du nombre de paramètres affinés.

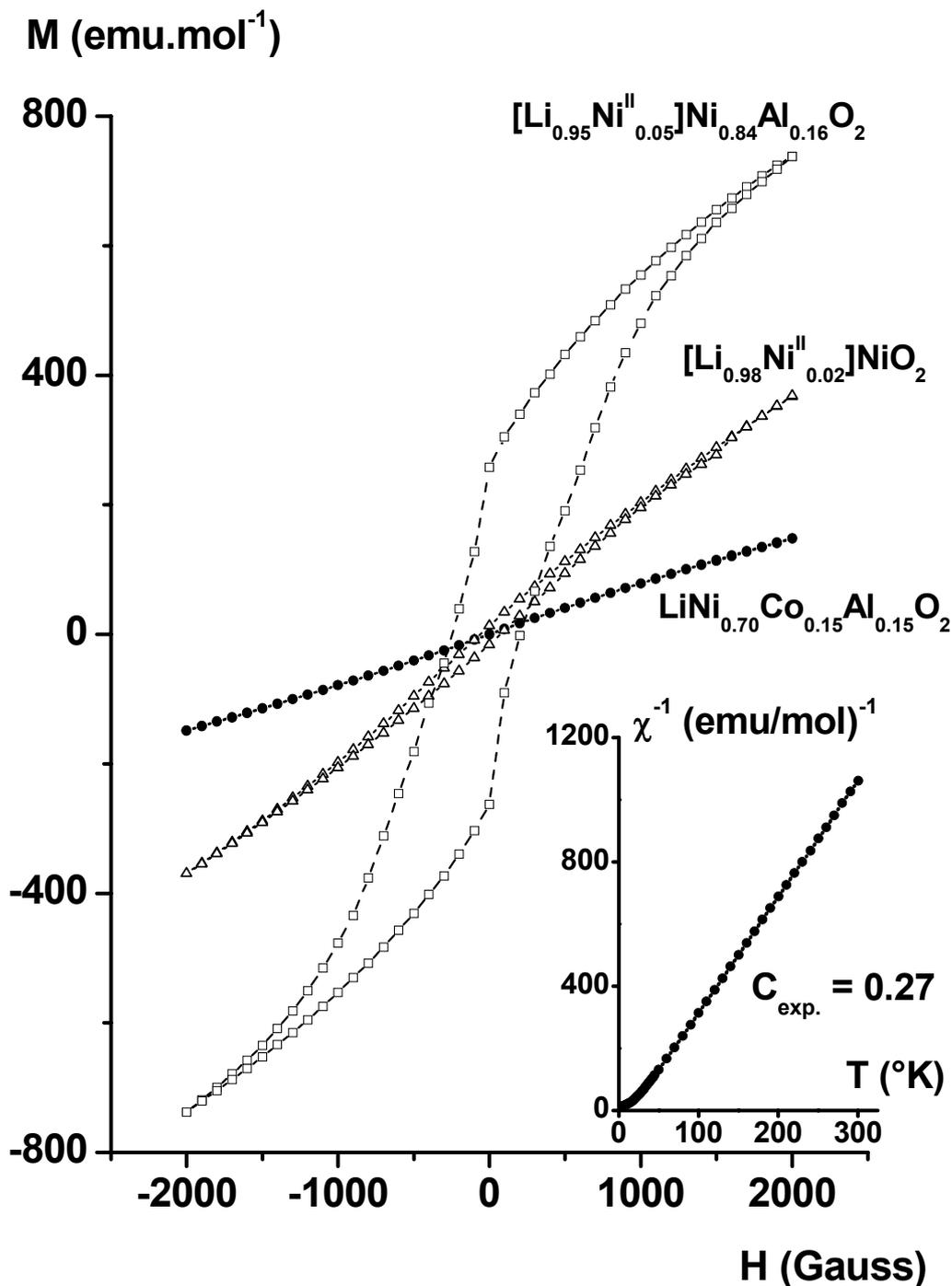


Figure A.II.3 Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique enregistrée à 5 K pour $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. L'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ (champ appliqué = 500 Gauss) est représentée en insert.

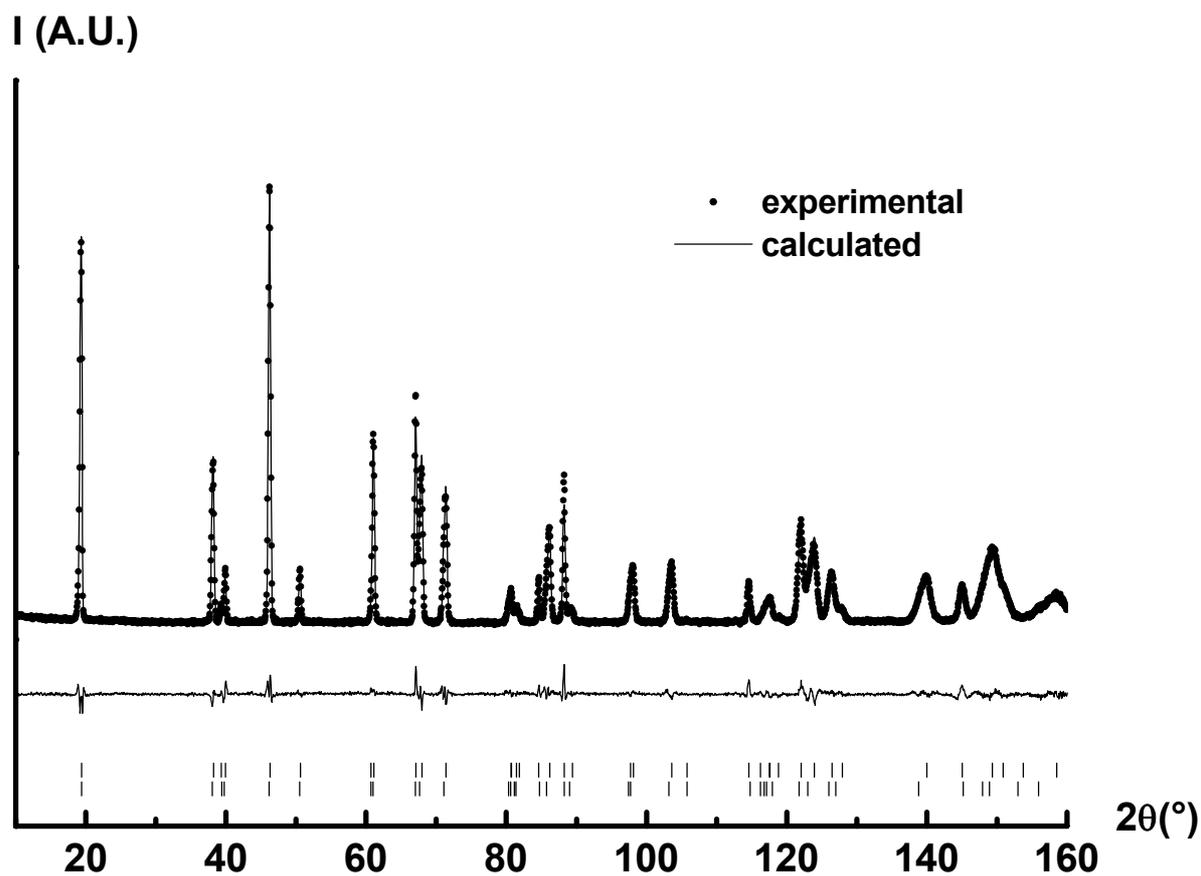


Figure A.II.4 Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (•) et calculé (-) de la phase $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, dans l'hypothèse particulière de la présence de deux phases.

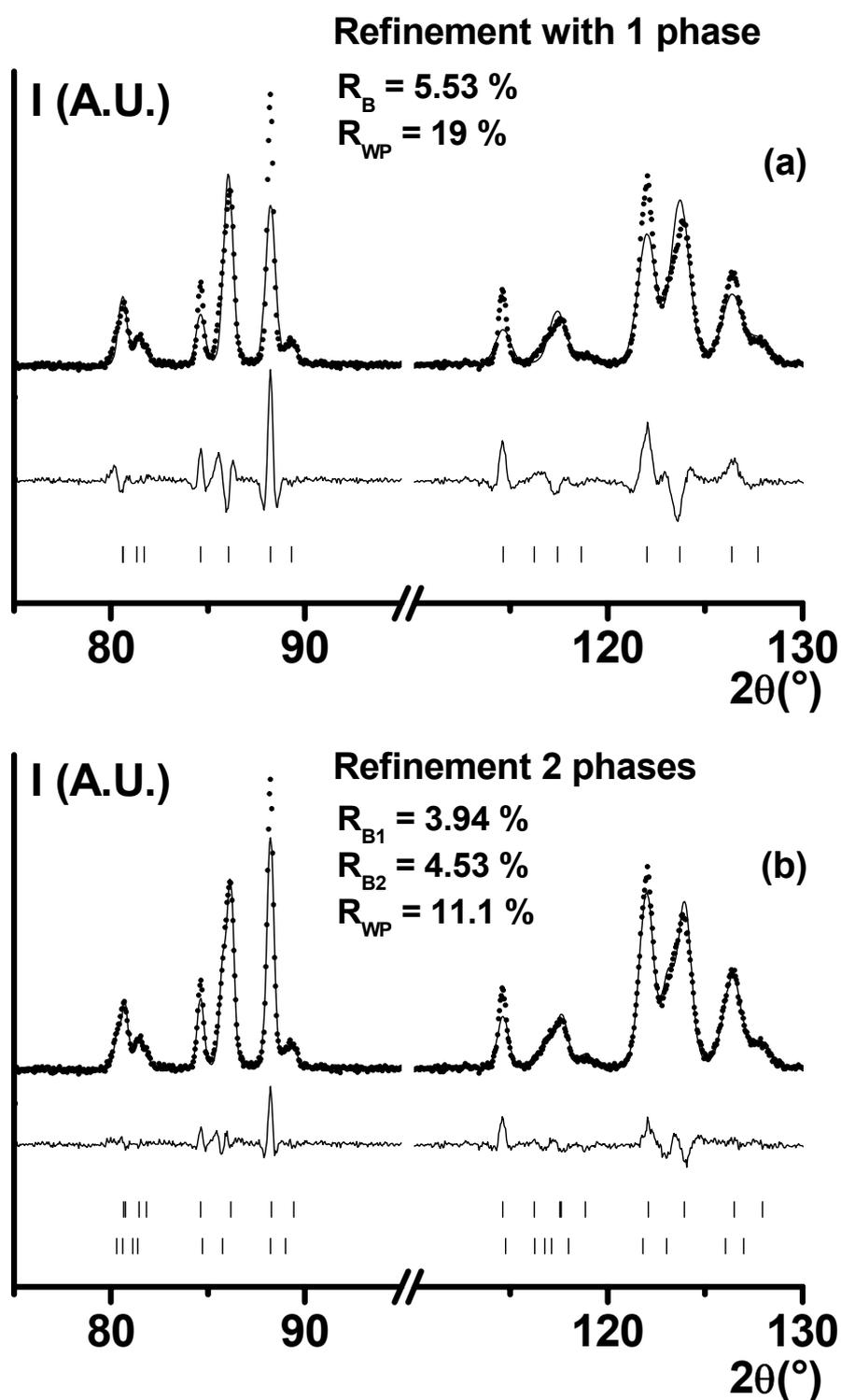


Figure A.II.5 Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (•) et calculé (-) de la phase $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, dans le domaine angulaire $[75 - 130^\circ (2\theta)]$ avec les hypothèse considérant la présence d'une (a) ou de deux (b) phases.

Ce résultat ne veut pas pour autant dire qu'il y a réellement deux phases distinctes, mais il montre que le matériau est composé d'une distribution de phases de compositions très proches. Ainsi, nous continuerons dans la suite de ce manuscrit à ne considérer qu'une seule phase de composition moyenne. La présence de plusieurs phases de compositions voisines sera confirmée par l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés in-situ au cours de l'évolution thermique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ (partie B).

La présence d'inhomogénéités à l'échelle macroscopique confirme la tendance à la ségrégation des ions cobalt et aluminium, déjà observée dans le cas des systèmes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (51) et $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ (chapitre précédent). En effet, dans le cas de $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (synthétisé par voie solide à partir de Li_2CO_3 , NiO et Co_3O_4 à 500°C , puis chauffé à $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ pendant 48h sous oxygène), une étude réalisée par RMN du Li^7 par Ménétrier *et al.* (51), en collaboration avec Hirschinger (52), avait montré la présence d'ions lithium n'interagissant qu'avec des ions cobalt en premier voisin, mettant ainsi en évidence une tendance à la ségrégation des ions cobalt.

2.3 Discussion des paramètres de maille

Les paramètres de maille de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ($a_{\text{hex.}} = 2.85997(5) \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.}} = 14.1992(3) \text{ \AA}$) sont plus faibles que ceux observés pour $\text{LiNi}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ ($a_{\text{hex.}} = 2.87035(4) \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.}} = 14.2223(2) \text{ \AA}$, tableau A.II.2). Ce résultat est en bon accord avec les études antérieures réalisées sur le système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (33) qui ont montré que la substitution partielle du cobalt au nickel avait pour effet de diminuer les paramètres de maille (tableau A.II.2). En effet, le rayon ionique plus faible des ions cobalt ($r_{\text{Co}^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$ (12)) ainsi que le plus faible taux d'ions Ni^{2+} dans le feuillet ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.70 \text{ \AA}$) induisent une diminution de la distance métal-métal $a_{\text{hex.}}$ et de l'épaisseur du feuillet (S). Le taux plus faible d'ions Ni^{2+} sur le site du lithium induit au contraire une augmentation de l'espace interfeuillet (I); la décroissance de S étant prédominante par rapport à l'augmentation de I, on observe la diminution du paramètre $c_{\text{hex.}}$ (tableau A.II.2).

	$a_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}$ (Å)	$S_{(\text{MO}_2)}$ (Å) (*)	$l_{(\text{LiO}_2)}$ (Å) (**)
$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	2.8766(4)	14.211(7)	2.10 (2)	2.64 (2)
$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$	2.87035 (4)	14.2223 (2)	2.13 (1)	2.61 (1)
$\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$	2.85997 (5)	14.1992 (3)	2.11 (2)	2.62 (2)
$\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$	2.8745 (1)	14.199 (1)	2.14 (1)	2.59 (1)
$\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$	2.8594 (1)	14.155 (1)	2.09 (1)	2.63 (1)

(*) Slab thickness : $S(\text{MO}_2) = 2 (1/3 - z_{\text{ox.}})c_{\text{hex.}}$

(**) Interslab space thickness : $l(\text{LiO}_2) = c_{\text{hex.}}/3 - S(\text{MO}_2)$

Tableau A.II.2 Paramètres cristallographiques déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X des phases $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ (33) et $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$ (33). Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger des erreurs systématiques (4).

2.4 Etude par microscopie électronique à balayage

Une étude par microscopie électronique à balayage haute résolution a été réalisée afin de caractériser la morphologie des cristallites de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$. Comme le montre la figure A.II.6, le matériau semble homogène ; il apparaît composé d'agrégats de particules d'un diamètre de 500 nm environ. La taille plus faible des cristallites de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ par rapport à $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (de l'ordre de 1 μm , chapitre précédent) peut s'expliquer par une durée de traitement thermique plus courte pendant la synthèse. On peut aussi remarquer le caractère isotrope des particules, ce qui est fréquemment observé pour les nickelates de lithium substitués synthétisés par coprécipitation.

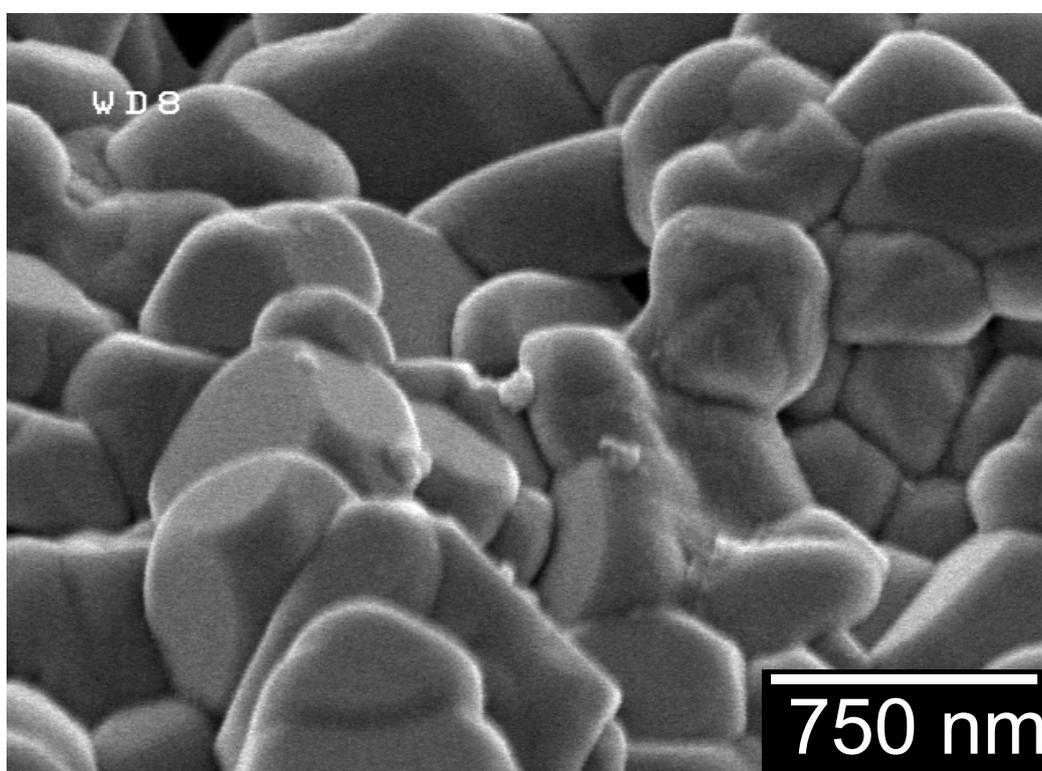
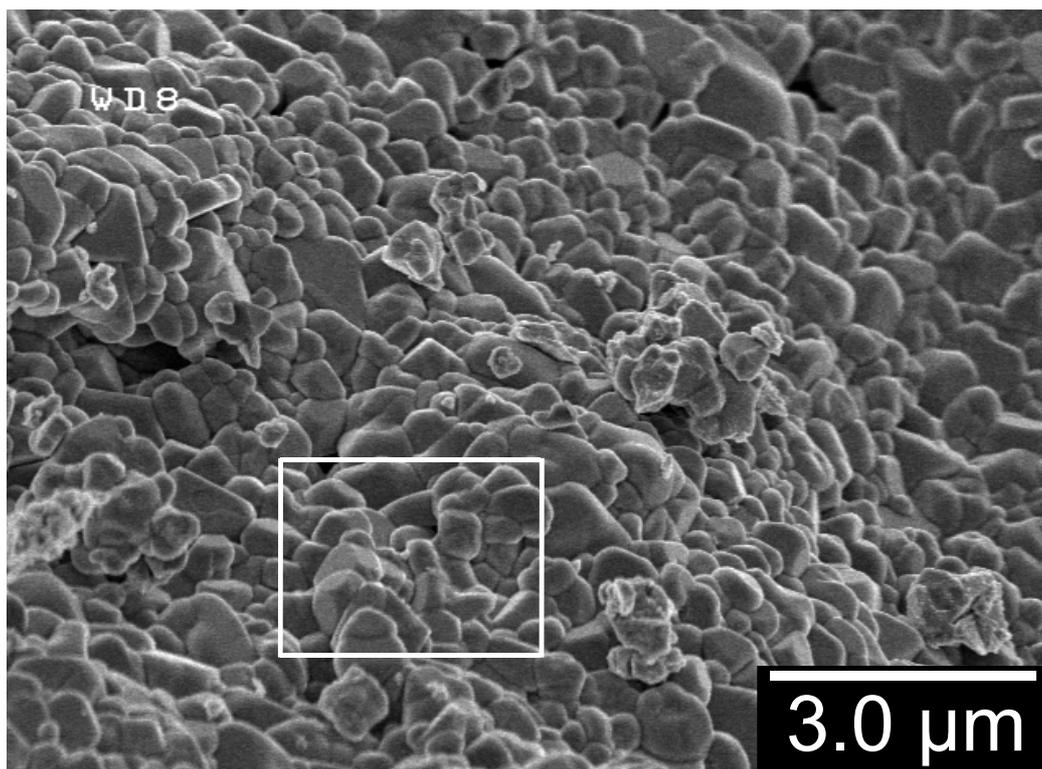


Figure A.II.6 Clichés de microscopie électronique à balayage de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$

3. Etude électrochimique

3.1 Evaluation des performances électrochimiques en cyclage

La figure A.II.7 compare les variations du potentiel des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ en fonction du taux de lithium x , au cours des 10 premiers cycles réalisés au régime C/20 dans le domaine [3 – 4.15 V].

Une capacité réversible d'environ 150 mAh/g est obtenue pour $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$. Cette valeur est très satisfaisante si l'on tient compte des 15 % d'ions aluminium électro-inactifs dans le matériau et constitue une amélioration d'environ 25 mAh/g par rapport à $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (chapitre précédent). Une capacité irréversible faible (< 30 mAh/g contre environ 50 mAh/g dans le cas de $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$) est observée pour $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ à la fin de la première décharge, ce qui s'explique par le taux très faible d'ions nickel excédentaires dans l'espace interfeuillet (< 1 % en comparaison des 5 % déterminés pour $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$).

On peut remarquer de plus la faible polarisation ainsi que la très grande réversibilité au cours des cycles. Cette bonne stabilité en cyclage est confirmée à la figure A.II.8, qui représente l'évolution de la capacité en charge et en décharge au cours des 50 premiers cycles. En effet, la capacité réversible reste supérieure à 130 mAh/g après 50 cycles réalisés au régime C/20. La perte globale correspond à 13 % de la capacité initiale, ce qui est très correct compte tenu du fait que les tests de cyclage ont été réalisés dans des batteries de laboratoire non optimisées, utilisant du lithium métal comme électrode négative.

L'amélioration des propriétés électrochimiques de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ en comparaison de celles de $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, confirme les effets bénéfiques de la substitution partielle du cobalt au nickel, déjà observés dans le cas du système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (33,39,53).

3.2 Modifications structurales en cours de cyclage

Comme cela a déjà été observé dans le cas des matériaux $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$, le potentiel des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ évolue de manière continue et monotone en fonction de la composition en lithium. De plus, aucun pic fin, caractéristique d'une transition de phase

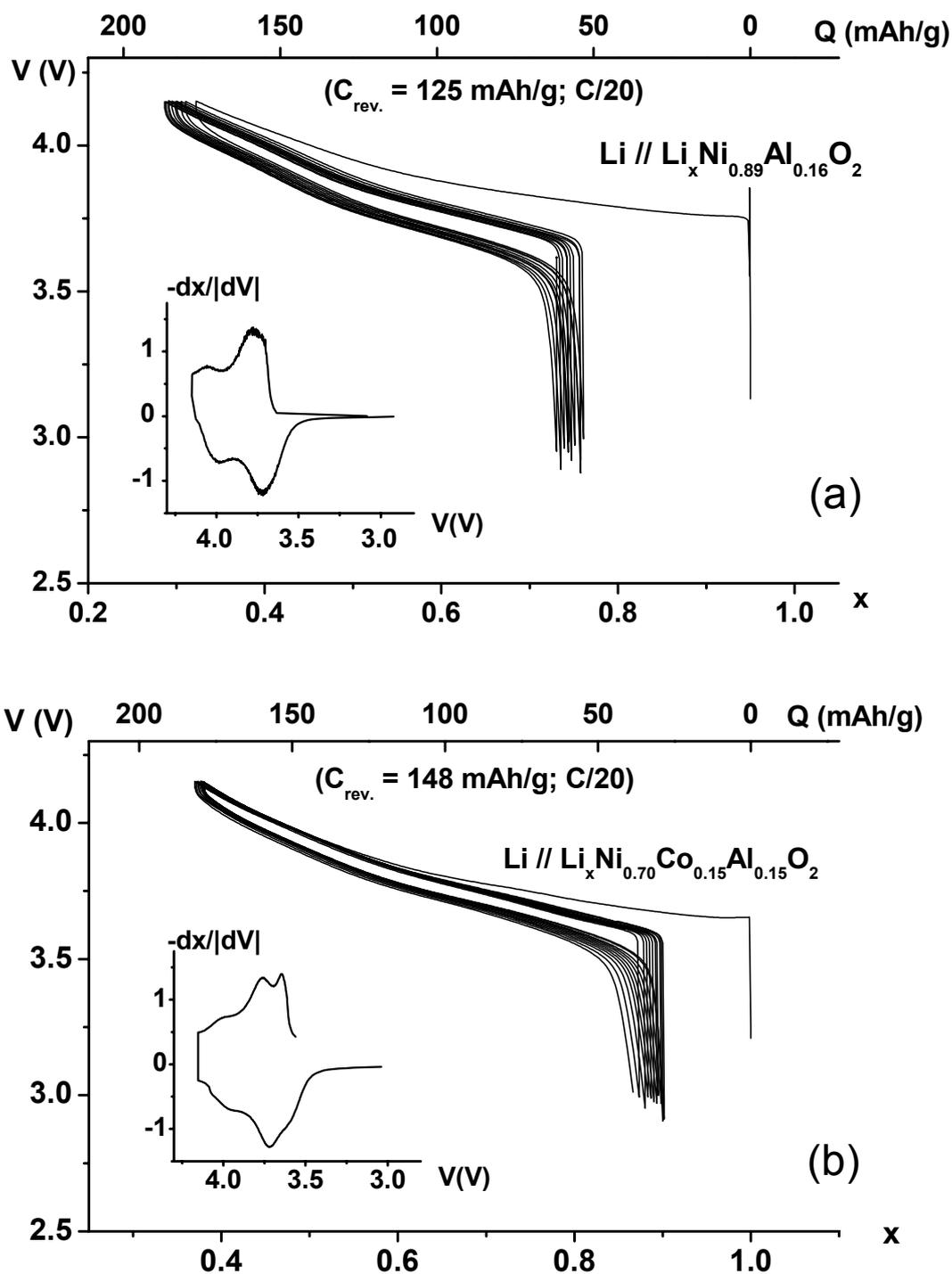


Figure A.II.7 Variation du potentiel en fonction du taux de lithium pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x \text{Ni}_{0.89} \text{Al}_{0.16} \text{O}_2$ (a) et $\text{Li} // \text{Li}_x \text{Ni}_{0.70} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.15} \text{O}_2$ (b), au cours des dix premiers cycles de charge / décharge réalisés en mode galvanostatique dans la gamme de potentiel [3 – 4.15 V] au régime $C/20$. La capacité réversible moyenne calculée sur les dix premiers cycles est précisée pour chaque batterie. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel $-dx/|dV| = f(V)$ est représentée en insert.

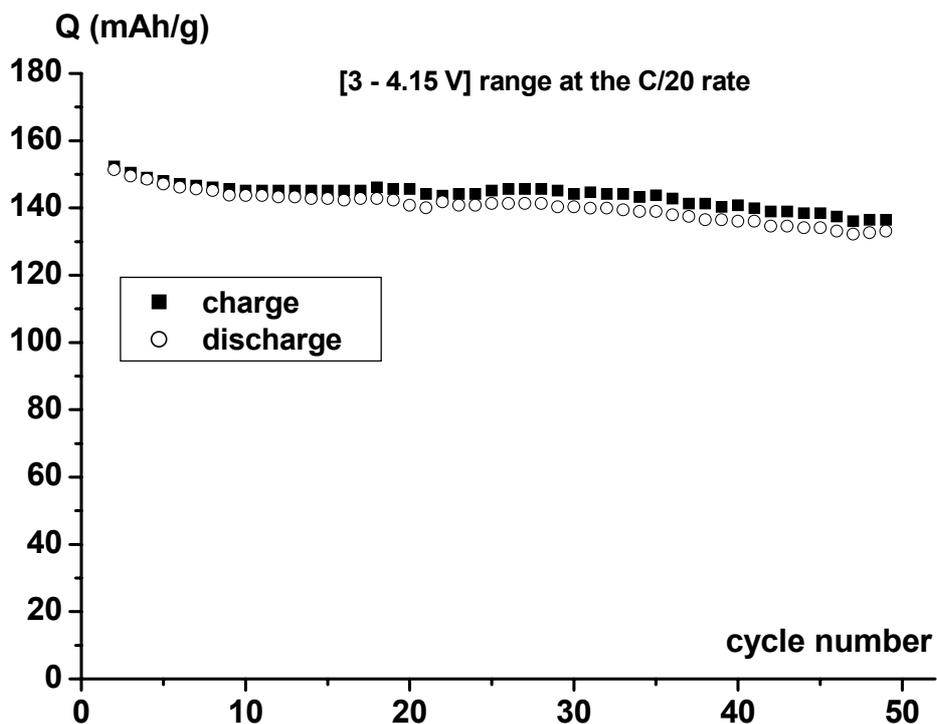
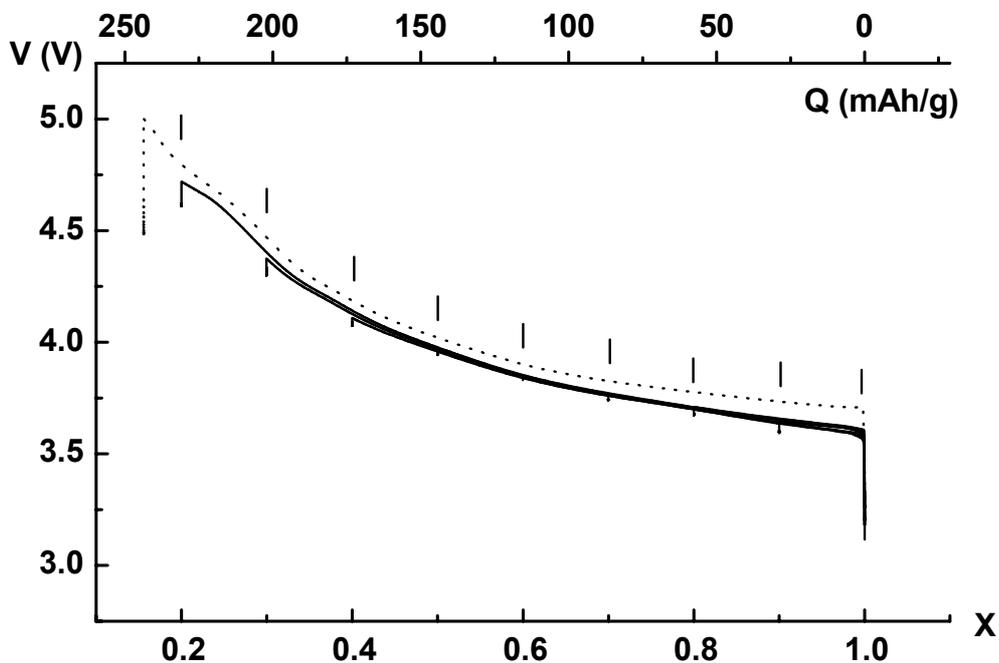


Figure A.II.8 Evolution de la capacité, en charge et en décharge, des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, au cours des 50 premiers cycles réalisés en mode galvanostatique au régime C/20 dans la gamme de potentiel [3 - 4.15 V].



du premier ordre, n'est observé sur les courbes dérivées (figure A.II.7). On peut donc présumer qu'une solution solide existe dans tout le domaine de composition en lithium

Afin de vérifier cette assertion et de déterminer l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de lithium, une étude par diffraction des rayons X a été menée sur les phases chargées électrochimiquement (figure A.II.9). La superposition des courbes montre la bonne reproductibilité des résultats. La figure A.II.10 représente l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction du taux de lithium x . Comme on peut le voir sur cette figure, tous les diffractogrammes peuvent être indexés dans le groupe d'espace R-3m, ce qui montre que la structure reste inchangée dans tout le domaine de désintercalation ; seuls des déplacements continus des pics sont observés confirmant ainsi la disparition des transitions de phase. L'agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X dans les domaines angulaires $[17^\circ - 21^\circ (2\theta)]$ et $[60^\circ - 67.5^\circ (2\theta)]$, correspondant aux raies (003) et (018)/(110), montre, de même que pour la plupart des matériaux $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (34-36,54) (chapitre précédent), un élargissement des raies de diffraction associé à un déplacement vers les plus grands angles, dès que le taux de lithium devient strictement inférieur à 0.40 (figure A.II.11).

3.3 Evolution des paramètres de maille

L'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de lithium, représentée sur la figure A.II.12, est assez classique des nickelates de lithium substitués. En effet, on observe pour x décroissant une diminution du paramètre a_{hex} du fait de l'oxydation des ions nickel. Le paramètre c_{hex} augmente dans un premier temps avec l'augmentation des répulsions électrostatiques entre les couches adjacentes d'oxygène, puis chute dès que le taux de lithium devient inférieur à 0.40, la structure devenant suffisamment covalente pour que les effets stériques deviennent prédominants sur les effets électrostatiques (37). Dans le cas de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, l'effondrement de la structure reste limité ; en effet, à la fin de la charge il reste encore 20 % des ions lithium dans la structure qui jouent le rôle de piliers.

Comme on peut l'observer sur la figure A.II.9, le potentiel augmente rapidement dès qu'on essaye de retirer plus de 0.80 électron du matériau, ce qui montre que les ions lithium ne peuvent plus être désintercalés de la structure dès que tous les atomes de nickel et de cobalt ont été oxydés à l'état tétravalent. Ce résultat suggère aussi que les ions oxygène n'interviennent pas au cours du processus rédox. En effet, si les ions oxygène intervenaient

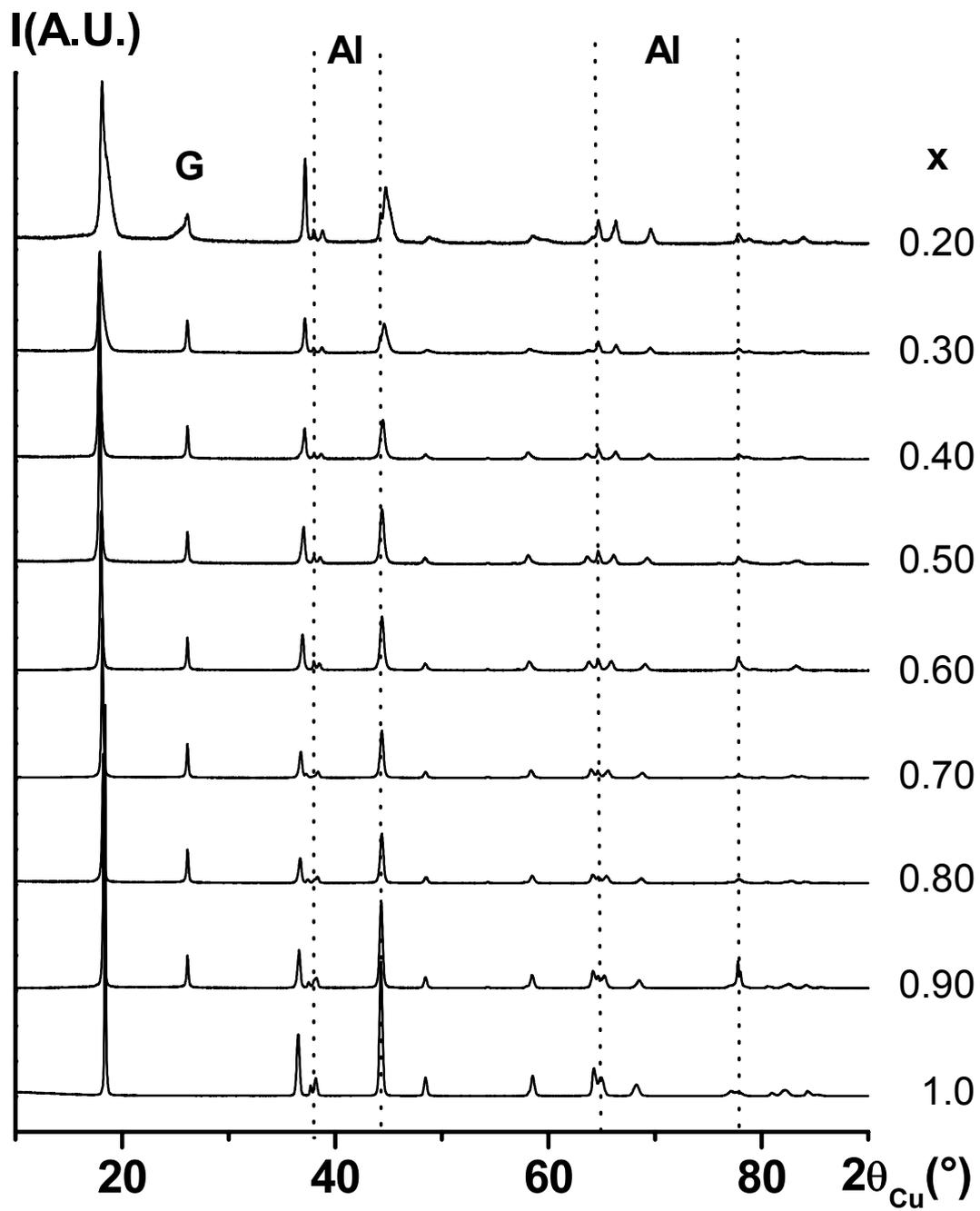


Figure A.II.10 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ (G : graphite, Al : porte-échantillon).

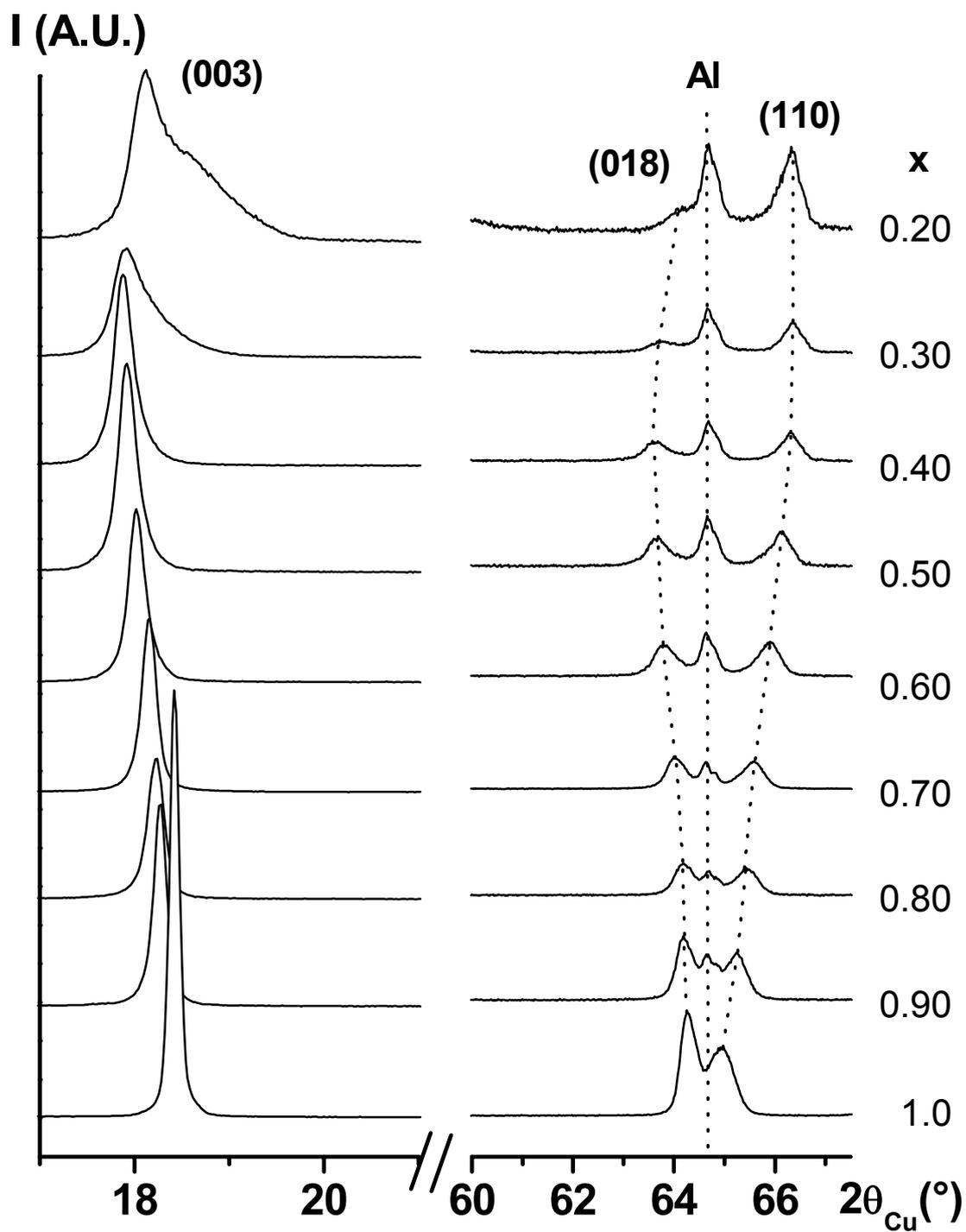


Figure A.II.11 Elargissement des diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ dans les domaines angulaires $[17^\circ - 21^\circ (2\theta)]$ et $[60^\circ - 67.5^\circ (2\theta)]$. Pour une meilleure lisibilité, les deux agrandissements ont des échelles d'intensité différentes.

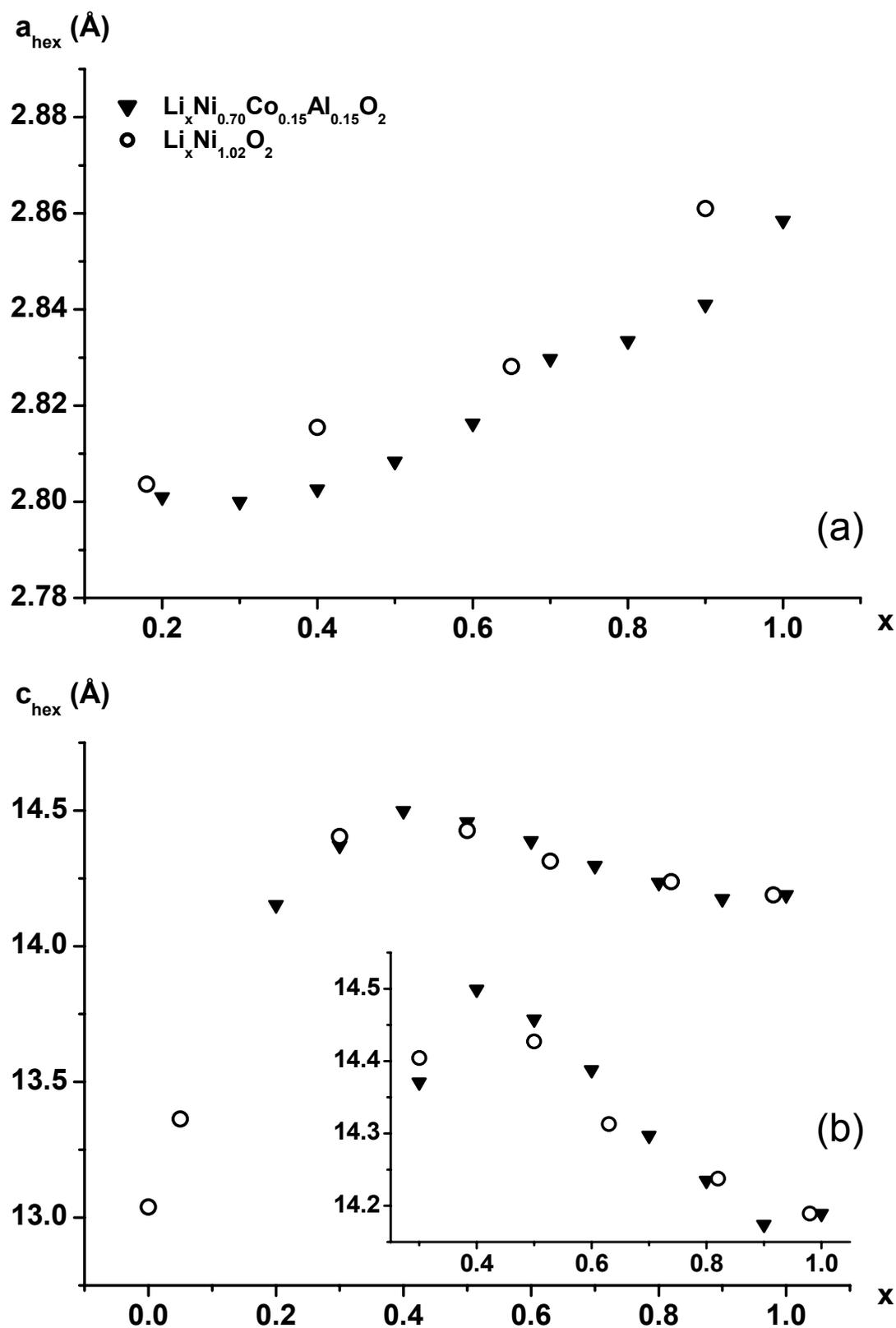


Figure A.II.12 Evolution des paramètres de maille a_{hex} . (a) et c_{hex} . (b) en fonction du taux de lithium (x) pour les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ obtenues au cours de la première charge, en comparaison de celle observée pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

dans le processus rédox, plus de 0.85 ion lithium pourrait être désintercalé réversiblement, ce qui n'est pas le cas. De plus, même si l'oxydation des ions oxygène peut raisonnablement être attendue à haut potentiel, il n'y a, à notre connaissance, aucune preuve expérimentale de ce comportement. Il est vrai que des calculs, réalisés par Ceder *et al.* sur le système $\text{Li}_x(\text{Co,Al})\text{O}_2$, ont montré, au cours de la réintercalation, une augmentation de la densité de charge sur les ions oxygène (26). Toutefois, ce phénomène peut être expliqué, soit par une réduction des ions oxygène, soit par une diminution du caractère covalent des liaisons M-O ; en effet, la diminution du caractère covalent des liaisons au cours de la réintercalation du lithium induit aussi une augmentation de la densité de charge électronique sur les atomes d'oxygène, sans nécessiter pour autant une modification de leur état d'oxydation.

Conclusion

La caractérisation structurale de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, réalisée en détail avec l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons, a confirmé la difficulté d'obtenir un matériau homogène, due à la tendance à la ségrégation des ions cobalt et aluminium. Malgré ses inhomogénéités, $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ est caractérisé par une structure lamellaire quasi-idéale, avec très peu d'ions nickel excédentaires dans l'espace interfeuille ($< 1\%$).

Les tests en cyclage ont montré une très nette amélioration des performances électrochimiques en comparaison de celles obtenues pour le système « $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ». On a observé, en particulier, une capacité réversible plus importante, une meilleure réversibilité en cyclage et une diminution de la polarisation.

La co-substitution partielle cobalt / aluminium au nickel semble donc très prometteuse, car elle permet de combiner les effets positifs du cobalt, avec une amélioration du caractère lamellaire de la structure et des performances électrochimiques, et ceux de l'aluminium, avec l'amélioration de la stabilité thermique (voir partie B). Il est à noter que des matériaux du type $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ sont actuellement utilisés par la SAFT dans des batteries prototypes pour diverses applications (véhicules électriques, véhicules électriques hybrides, applications spatiales...).

Chapitre III

Caractérisation structurale et électrochimique des composés $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$

Introduction

La substitution partielle du manganèse au nickel a été présentée récemment comme une méthode efficace pour stabiliser Li_xNiO_2 en température (55,56). Néanmoins, les études réalisées sur le système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ont montré aussi que la substitution partielle du manganèse au nickel favorise le désordre cationique, d'où une diminution de la capacité réversible et une augmentation de la polarisation (57-59). Novak *et al.* ont observé, au contraire, une augmentation de la capacité réversible avec un taux croissant en manganèse (60,61). Une capacité de 150 mAh/g a été obtenue par Ohzuku pour la composition particulière $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ (62).

Malgré les propriétés électrochimiques apparemment limitées des matériaux faiblement substitués en manganèse, nous nous intéressons ici à l'étude structurale et électrochimique de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$. Ce matériau a été synthétisé par coprécipitation en présence de 5 % ou 50 % d'excès de lithium, dans le but d'en améliorer le caractère lamellaire (63).

1. Synthèse

Les composés « $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ » ont été préparés par coprécipitation en solution aqueuse (10) suivie de deux traitements thermiques à haute température. Une solution 1 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ dans le rapport molaire 0.90 / 0.10 a été ajoutée à une solution 1 M de LiOH et 3 M de NH_4OH . Un excès de lithium ($\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}) = 1.05$ ou 1.50) a été utilisé pour compenser la perte de lithium pendant la calcination. Le mélange a été évaporé à 80°C sous vide puis séché à 110°C pendant 20h sous air. La poudre obtenue a ensuite été calcinée à

750°C sous oxygène pendant 5h. Après broyage, le produit a été chauffé de nouveau à 750°C pendant 12h sous flux d'oxygène.

2. Etude structurale

2.1 Caractérisation des matériaux « $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ » par diffraction des rayons X

La figure A.III.1 représente les diagrammes de diffraction des rayons X des composés « $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ » synthétisés avec 5 % ou 50 % d'excès en lithium. Pour la suite, la notation $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ désignera le composé synthétisé avec 5 % d'excès et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$, le composé synthétisé avec 50 % d'excès en lithium.

Comme on peut l'observer sur la figure A.III.1, les deux matériaux ont une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (G.E. : R-3m) ; ils sont tous deux bien cristallisés avec des raies de diffraction fines ($\text{FWHM}_{(104)} < 0.20^\circ$). Des raies supplémentaires correspondant aux phases LiOH et Li_2CO_3 sont observées dans le cas de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$, dues au large excès de lithium utilisé pour la synthèse. On peut noter que $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ est caractérisé par un rapport d'intensité $I_{(003)}/I_{(104)}$ plus élevé (1.25 contre 1.11) et par une meilleure définition des doublets (006)/(012) et (018)/(110). $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ semble donc avoir un caractère plus lamellaire que $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (13,48,49), ce qui confirmerait l'effet positif de l'utilisation d'un large excès de lithium pour améliorer le caractère 2D des dérivés de LiNiO_2 (63).

2.2 Détermination de la distribution cationique

2.2.1 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$

Dans un premier temps, l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X a été réalisé en supposant une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ parfaitement ordonnée : groupe d'espace R-3m avec 1 Li sur le site 3b (0, 0, $\frac{1}{2}$), 0.90 Ni et 0.10 Mn sur le site 3a (0, 0, 0) et 2 O sur le site 6c (0, 0, z_{ox}) (z_{ox} étant proche de 0.25). Les taux d'occupation ayant été fixés, l'affinement des paramètres de déplacement atomique isotrope conduit à une valeur négative pour le paramètre $B(\text{Li})$ (= -1.6(4)), mettant ainsi en évidence un excès de densité électronique sur le site du lithium, dû à la présence de nickel ou de manganèse dans l'espace interfeuillet (13). Dans un deuxième temps, l'occupation partielle du site du lithium

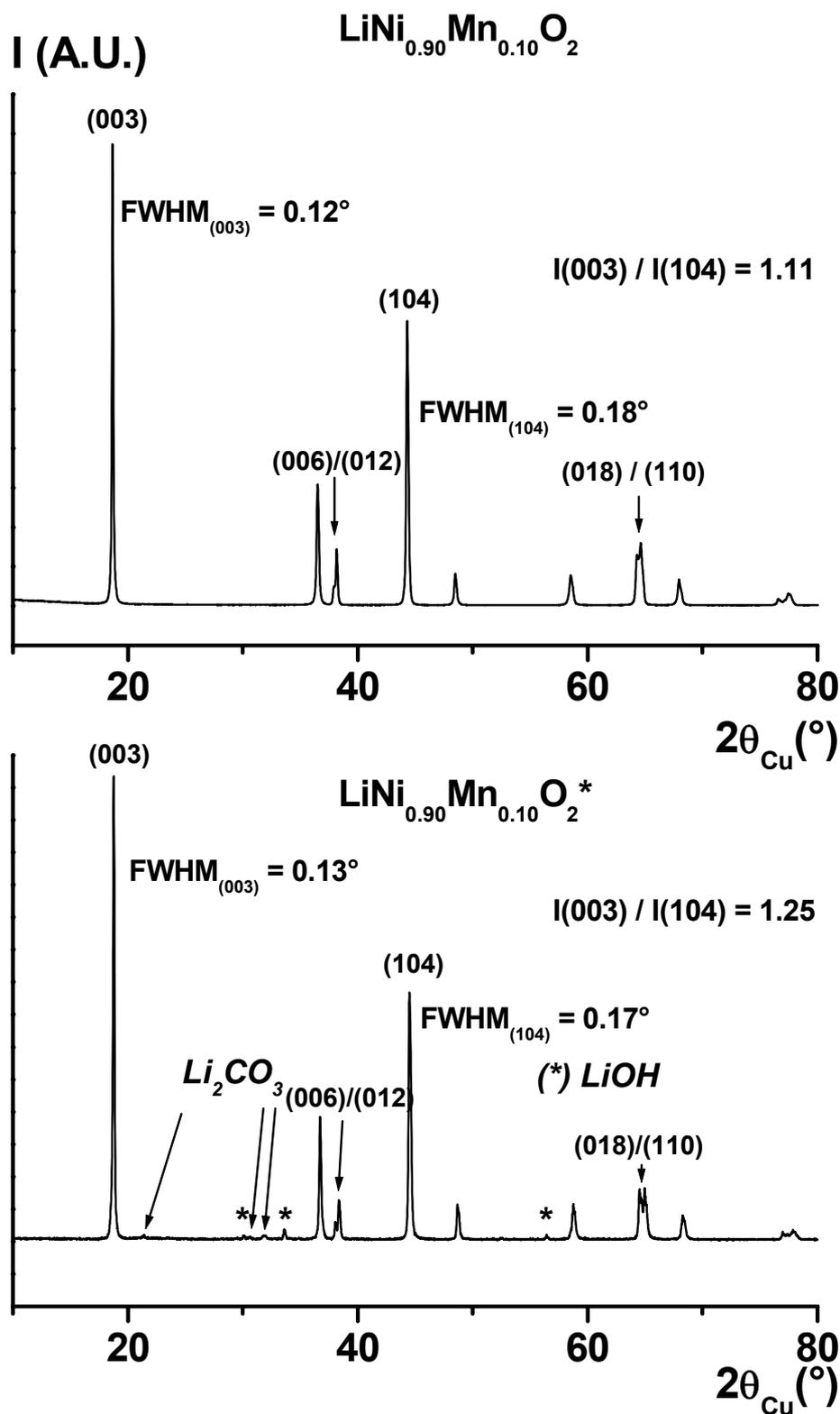
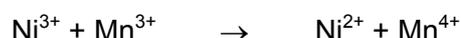


Figure A.III.1 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$, synthétisées respectivement avec 5 % et 50 % d'excès de lithium. Les raies de diffraction les plus intenses de Li_2CO_3 et de LiOH sont indiquées dans le cas de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$.

par les ions nickel ou manganèse a donc été envisagée. Un bon accord entre les diagrammes expérimental et calculé est obtenu dans les deux cas, avec une bonne minimisation de la différence $|I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}|$ et des facteurs de fiabilité faibles ($R_{\text{wp}} = 11.5\%$ et $R_{\text{B}} = 1.94\%$ avec $5.1(5)\%$ d'ions nickel sur le site du lithium, $R_{\text{wp}} = 11.5\%$ et $R_{\text{B}} = 1.91\%$ avec $5.3(5)\%$ d'ions manganèse sur le site 3b).

La diffraction des rayons X ne permettant pas de différencier le manganèse du nickel, une étude par diffraction des neutrons a été réalisée à l'ILL (Grenoble) afin de préciser la distribution cationique et, plus précisément, de déterminer la nature des cations présents sur le site du lithium. En effet, grâce à des longueurs de Fermi très différentes pour les atomes de Li, Ni et Mn (respectivement : $-0.19 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $1.03 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ et $-0.37 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$) et, en particulier, à leur signe opposé pour le nickel et le manganèse, la diffraction des neutrons devait permettre une localisation précise des trois cations dans la structure (14).

L'affinement du diagramme de diffraction montre en effet que le site 3b ne contient que du lithium et du nickel ; l'hypothèse considérant la présence partielle de manganèse sur le site 3b conduit à un taux d'occupation négatif ($-0.27(3)$). Cette valeur négative montre que les ions manganèse sont situés uniquement dans le feuillet, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment par Kanno *et al.* (57). L'absence d'ions manganèse sur le site du lithium était attendue. En effet, en tenant compte des différences de taille entre les différents cations ($r_{\text{Li}^+} = 0.74 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.70 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}^{4+}} = 0.54 \text{ \AA}$ (12)), on pouvait s'attendre à trouver préférentiellement les ions manganèse dans le feuillet et les ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet. Il est à noter que, compte tenu des propriétés rédox relatives des ions nickel et manganèse, la présence au sein de la structure d'ions Mn^{4+} semble plus probable que celle d'ions Mn^{3+} . En effet, en présence d'ions Ni^{3+} , les ions Mn^{3+} ($3d^4$) devraient être oxydés en Mn^{4+} ($3d^3$) plus stables, cependant que les ions Ni^{3+} ($3d^7$) seraient réduits en Ni^{2+} ($3d^8$) selon :



Différentes hypothèses, quant à la composition du feuillet, ont été considérées pour compenser la présence d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet (par des ions Ni^{2+} , Li^+ ou des lacunes) et aboutissent aux distributions cationiques suivantes :



Dans chacun des cas, un bon accord est obtenu entre les diagrammes expérimentaux et calculés. Ces trois hypothèses mènent, de plus, à des facteurs de reliabilité équivalents (respectivement, $R_B = 2.70, 1.99, 1.94 \%$ et $R_{WP} = 12.0, 12.6$ et 11.5% pour le diagramme RX et $R_B = 6.05, 5.7, 5.7 \%$ et $R_{WP} = 13.9, 13.7$ et 13.7% pour le diagramme neutrons). C'est pourquoi il n'a pas été possible de privilégier une hypothèse particulière. Il est à noter que les analyses chimiques et rédox n'ont pas donné de résultats suffisamment significatifs pour pouvoir conclure. En effet, la présence de lithium sous la forme de carbonates à la surface du matériau empêche la détermination précise du taux d'ions lithium dans la structure. De plus, les différences dans la valeur du degré d'oxydation moyen des cations, suivant les différentes hypothèses, ne sont pas assez significatives par rapport à la barre d'erreur donnée par le dosage iodométrique.

La figure A.III.2 illustre le résultat de l'affinement du diagramme des neutrons dans le cas particulier de la deuxième hypothèse, *i.e.* d'un échange cationique entre les ions lithium de l'espace interfeuillet et les ions nickel du feuillet.

2.2.2 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$

L'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ a été réalisé de la même manière que pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$. D'après la diffraction des rayons X, $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ n'est pas parfaitement lamellaire, avec la présence d'environ 3 % de cations autres que le lithium sur le site 3b. Ce taux est plus faible que dans le cas de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, ce qui confirme les observations faites précédemment en tenant compte des rapports d'intensité $I_{(003)}/I_{(104)}$. L'affinement du diagramme de diffraction des neutrons montre que des ions Ni^{2+} sont présents sur le site 3b alors que tous les ions Mn^{4+} sont situés dans le feuillet. Les différentes hypothèses considérant la présence de Ni^{2+} , de Li^+ ou de lacunes dans le feuillet pour compenser la présence des ions nickel dans l'espace interfeuillet, aboutissent aux distributions cationiques suivantes :



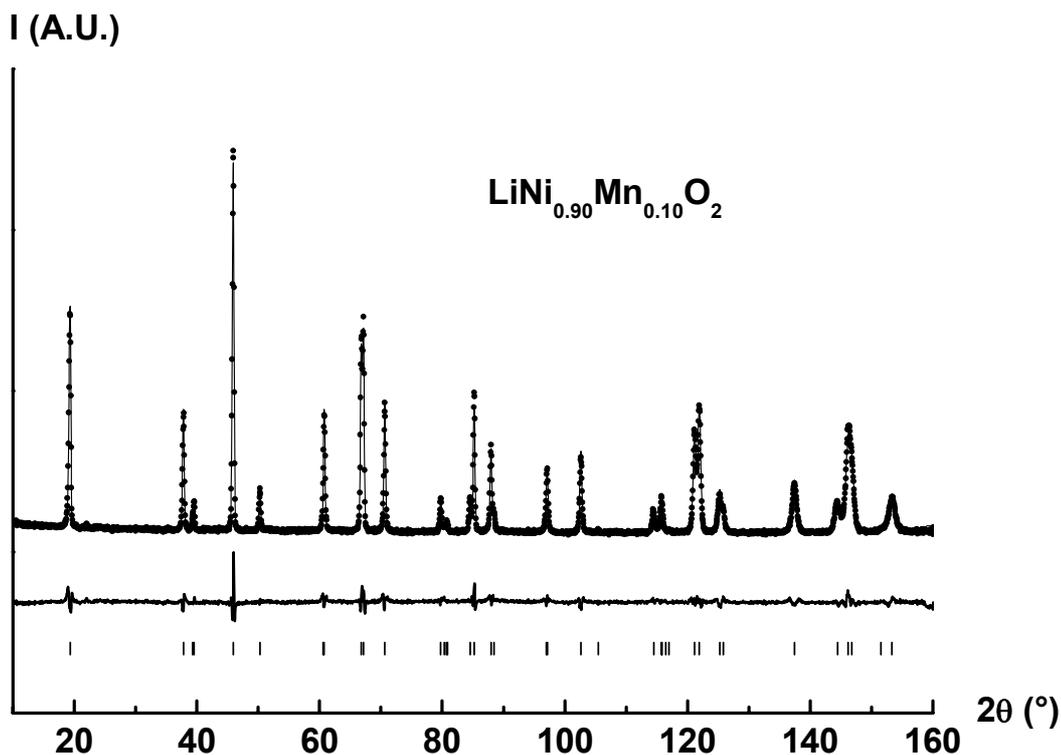


Figure A.III.2 Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (●) et calculé (-) de la phase $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, dans le cas particulier de la distribution cationique suivante : $[\text{Li}_{0.95}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.05}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.80}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.05}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.10}\text{Li}_{0.05}]\text{O}_2$.

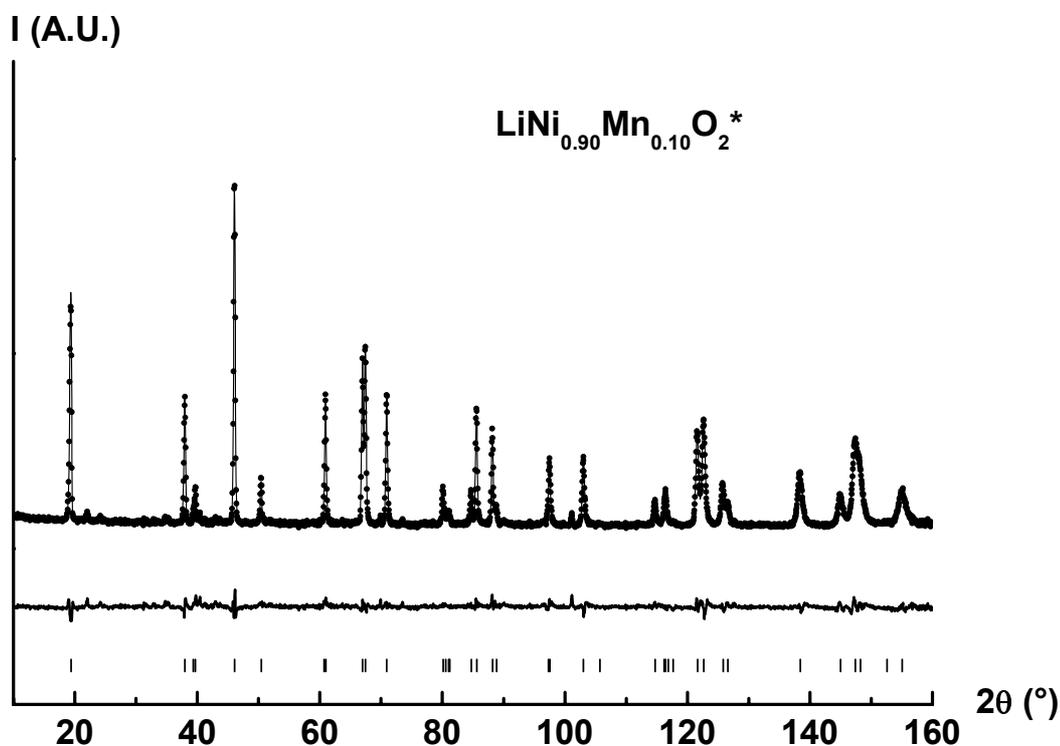


Figure A.III.3 Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (●) et calculé (-) de la phase $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$, dans le cas particulier de la distribution cationique suivante : $[\text{Li}_{0.97}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.03}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.80}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.07}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.10}\text{Li}_{0.03}]\text{O}_2$.

Comme dans le cas de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, on observe pour les trois hypothèses un bon accord entre les diagrammes expérimentaux et calculés, ainsi que des facteurs de reliabilité équivalents (respectivement : $R_B = 3.97, 2.96$ et 2.91 % et $R_{WP} = 12.6, 11.4$ et 11.4 % pour le diagramme RX et $R_B = 5.6, 5.5$ et 5.6 % et $R_{WP} = 14.2, 13.9$ et 13.9 % pour le diagramme neutrons).

Le résultat de l'affinement du diagramme de diffraction des neutrons de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ est présenté sur la figure A.III.3 dans le cas particulier du désordre cationique (hypothèse (2)).

2.2.3 Discussion

Les composés « $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ » peuvent être considérés comme issus des deux phases extrêmes LiNiO_2 et Li_2MnO_3 . LiNiO_2 est en général déficitaire en lithium, avec la présence de z ions nickel excédentaires dans l'espace interfeuillelet, ce qui conduit à la distribution réelle $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z)\text{NiO}_2$ (figure A.III.4.a). Li_2MnO_3 , dont la formule peut aussi s'écrire sous la forme $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}^{4+})\text{O}_2$, est constitué d'une alternance de couches complètement remplies de Li^+ et de couches remplies par $(1/3$ de Li^+ et $2/3$ de $\text{Mn}^{4+})$ (figure A.III.4.b).

On peut donc s'attendre, dans le cas des composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, à la présence d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillelet et à celles d'ions Ni^{2+} et Li^+ dans le feuillelet pour compenser les charges. La présence de lacunes dans le feuillelet peut aussi être envisagée ; en effet, dans les oxydes de manganèse lamellaires, la tendance très forte des ions Mn^{3+} à être oxydés en Mn^{4+} conduit très fréquemment à l'existence de lacunes pour compenser les charges. C'est particulièrement le cas des composés de type birnessite (64-67) ainsi que des phases $\text{K}_x\text{MnO}_{2+y}$ dont la formule peut s'écrire aussi sous la forme $\text{K}_{2x/(2+y)}\text{Mn}_{2/2+y}\square_{y/2+y}\text{O}_2$ (68).

En respectant localement l'électroneutralité, ces différentes considérations aboutissent pour $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ aux trois configurations générales schématisées à la figure A.III.4. Les distributions cationiques de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ pourraient être ainsi, localement plus complexes que celles considérées au cours des affinements par la méthode de Rietveld. En effet, la distribution cationique globale de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ pourrait être un mélange de toutes ces configurations locales avec, en moyenne, respectivement 5 % et 3 % d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillelet.

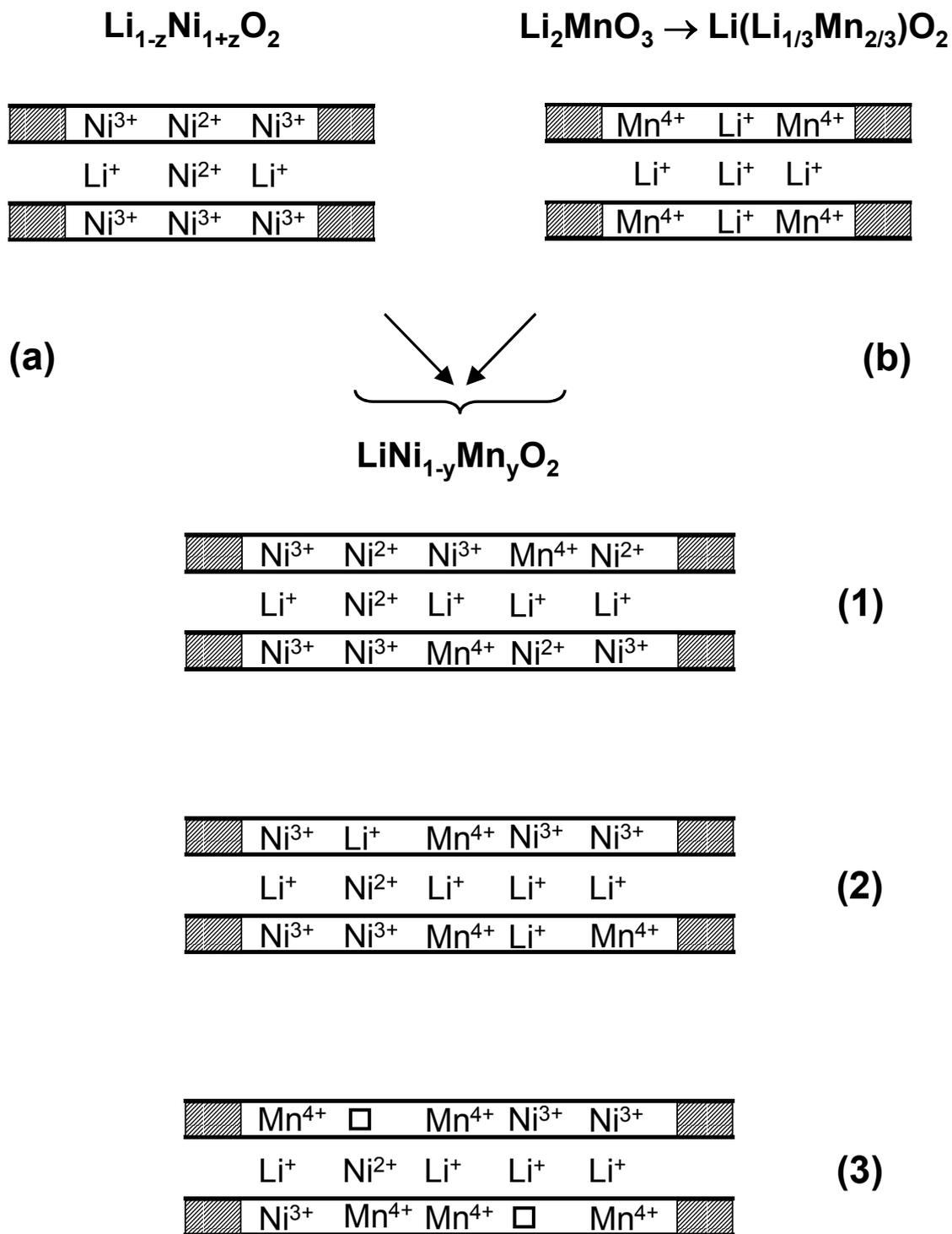


Figure A.III.4 Représentation schématique des distributions cationiques locales observées pour $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ (a), Li_2MnO_3 (b) et $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ((1) à (3)).

2.3 Discussion des paramètres de maille

Les paramètres de maille déterminés pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ au cours de l'affinement par la méthode de Rietveld de leur diagramme de diffraction des rayons X sont résumés dans le tableau A.III.1. Comme on peut l'observer dans ce tableau, $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ est caractérisé par des paramètres a_{hex} et c_{hex} plus élevés que ceux de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$. La présence plus importante d'ions Ni^{2+} , Li^+ ou de lacunes dans le feuillet entraîne une augmentation de la distance métal - métal (a_{hex}) et de l'épaisseur du feuillet (S). Le plus grand nombre d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet induit, au contraire, une diminution de l'épaisseur de l'espace interfeuillet (l). L'augmentation de S étant prépondérante sur la diminution de l, on observe une augmentation de c_{hex} pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ par rapport à $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$.

	a_{hex} (Å)	c_{hex} (Å)	$S_{(\text{MO}_2)}$ (Å) (°)	$l_{(\text{LiO}_2)}$ (Å) (°°)
$\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	2.87932 (5)	14.2061 (2)	2.13 (1)	2.60 (1)
$\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$	2.86977 (5)	14.1905 (2)	2.11 (1)	2.62 (1)

(°) Slab thickness : $S(\text{MO}_2) = 2 (1/3 - Z_{\text{ox}})c_{\text{hex}}$.

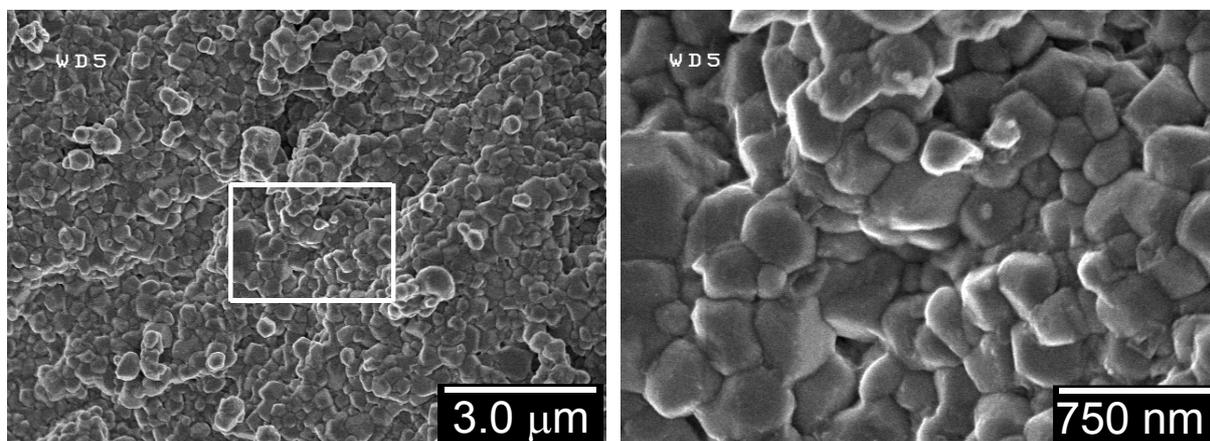
(°°) Interslab space thickness : $l(\text{LiO}_2) = c_{\text{hex}}/3 - S(\text{MO}_2)$

Tableau A.III.1 Paramètres cristallographiques déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger des erreurs systématiques (4).*

2.4 Microscopie électronique à balayage

Des clichés de microscopie électronique à balayage haute résolution ont été réalisés afin de caractériser les différences dans la morphologie des cristallites, consécutives à l'utilisation de taux différents de lithium pendant la synthèse. Comme on le voit sur la figure A.III.5, les deux matériaux « $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ » semblent homogènes. Néanmoins, $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ apparaît composé d'agrégats de particules plus grosses et mieux formées que $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (environ 500 nm contre 300 nm). Cette différence peut s'expliquer par le rôle de fondant joué par le large excès de LiOH au cours de la synthèse. On peut observer dans le cas de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$, le carbonate de lithium résultant de la carbonatation de LiOH à la surface des particules.

$\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$



$\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$

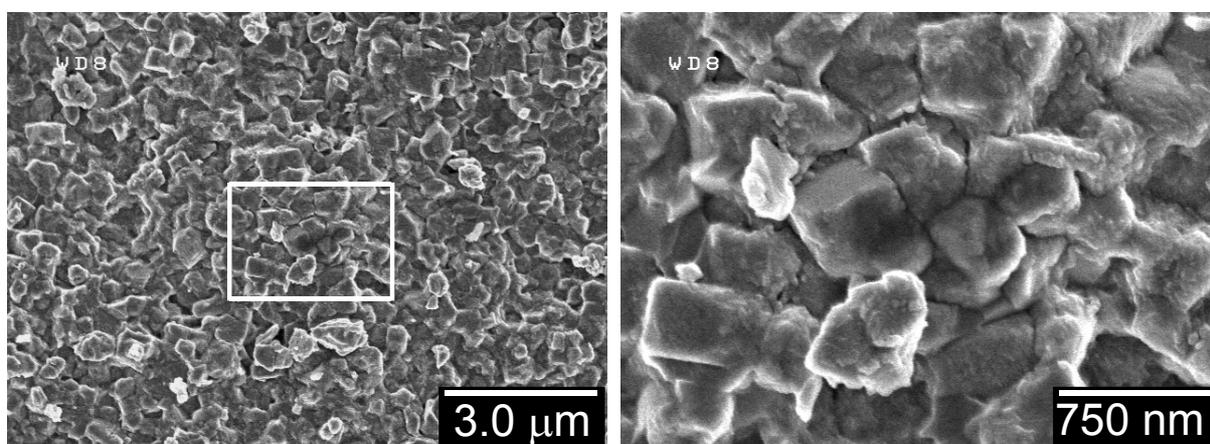


Figure A.III.5 Clichés de microscopie électronique à balayage de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$.

3. Caractérisation électrochimique

3.1 Evaluation des performances électrochimiques en cyclage

Une étude électrochimique générale a été réalisée afin de déterminer les effets de la substitution partielle du manganèse au nickel sur le comportement électrochimique de Li_xNiO_2 . Les distributions cationiques n'ayant pas pu être clairement déterminées, les deux composés seront notés pour la suite $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$. Le taux de lithium (x) correspondra à la quantité d'ions lithium déterminée dans l'espace interfeuillet par les affinements par la méthode de Rietveld (respectivement : 0.95 et 0.97).

La figure A.III.6 représente les variations du potentiel en fonction du taux de lithium pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$, au cours des dix premiers cycles de charge-décharge réalisés au régime C/20 dans le domaine de potentiel [3 - 4.15 V]. Les résultats obtenus précédemment pour $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ sont donnés à titre de comparaison. Les deux matériaux substitués sont caractérisés par une capacité réversible faible, d'environ 110 mAh/g pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et 100 mAh/g pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$. La perte de capacité à la fin du premier cycle est importante, respectivement de l'ordre de 60 mAh/g et 40 mAh/g. La capacité irréversible plus faible dans le cas de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ peut s'expliquer par un taux moins important d'ions Ni^{2+} sur le site du lithium (3 % pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ contre 5 % pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$). $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ présente par contre une polarisation plus importante au cours des premiers cycles, vraisemblablement due à la présence de carbonate de lithium à la surface du matériau qui induit une diminution de la conductivité électronique, ainsi qu'à des tailles de particules plus importantes (figure A.III.5).

Récemment, Dahn a montré qu'une augmentation importante de la capacité réversible pouvait être obtenue pour les matériaux $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ ($x = 1/6, 1/4, 1/3, 5/12$ et $1/2$) (69), à la suite d'une charge jusqu'à 4.8 V initiant une transition irréversible mettant en jeu un départ partiel d'oxygène. Afin de vérifier si un tel comportement pouvait être obtenu dans le cas des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, des tests de cyclage ont été réalisés dans le domaine de potentiel [3 - 4.15 V] après une charge initiale jusqu'à 5 V. Comme le montre la figure A.III.7, la courbe de charge initiale des deux matériaux ne présente pas de plateau à haut potentiel, contrairement aux matériaux étudiés par Dahn. Une légère amélioration de la capacité réversible est néanmoins observée pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, avec une capacité réversible moyenne de l'ordre de 125 mAh/g sur dix cycles. Dans le cas de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$, la charge initiale n'a pas d'influence positive sur la

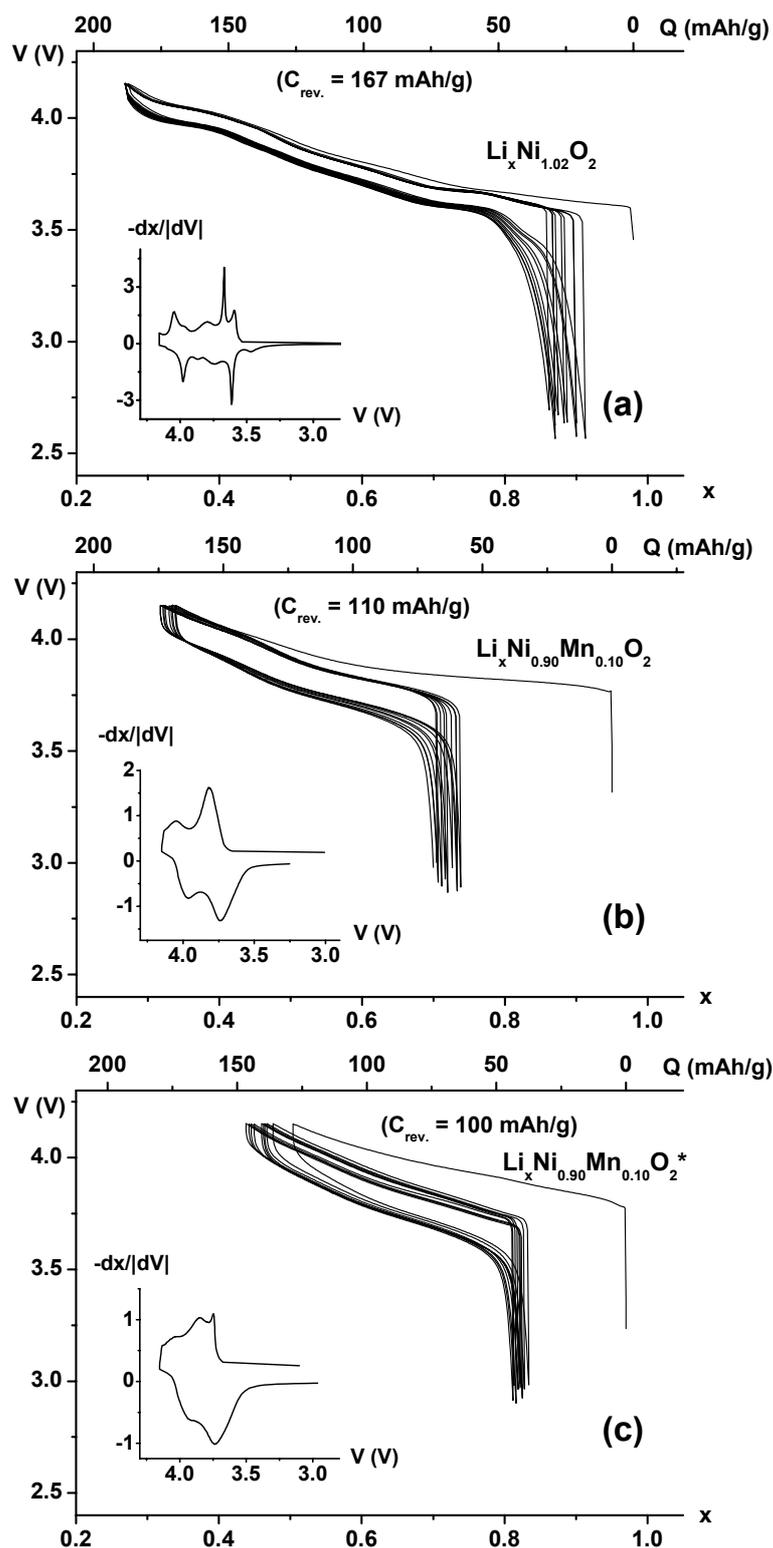


Figure A.III.6 Variation du potentiel en fonction du taux de lithium pour les batteries $\text{Li} // \ll \text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2 \gg$ ($y = 0$ (a), 0.10 (b) et (c)), au cours des dix premiers cycles de charge / décharge réalisés en mode galvanostatique dans la gamme de potentiel [3 – 4.15 V] au régime C/20. La capacité réversible moyenne calculée sur les dix premiers cycles est précisée pour chaque batterie. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel $-dx/dV = f(V)$ est représentée en insert.

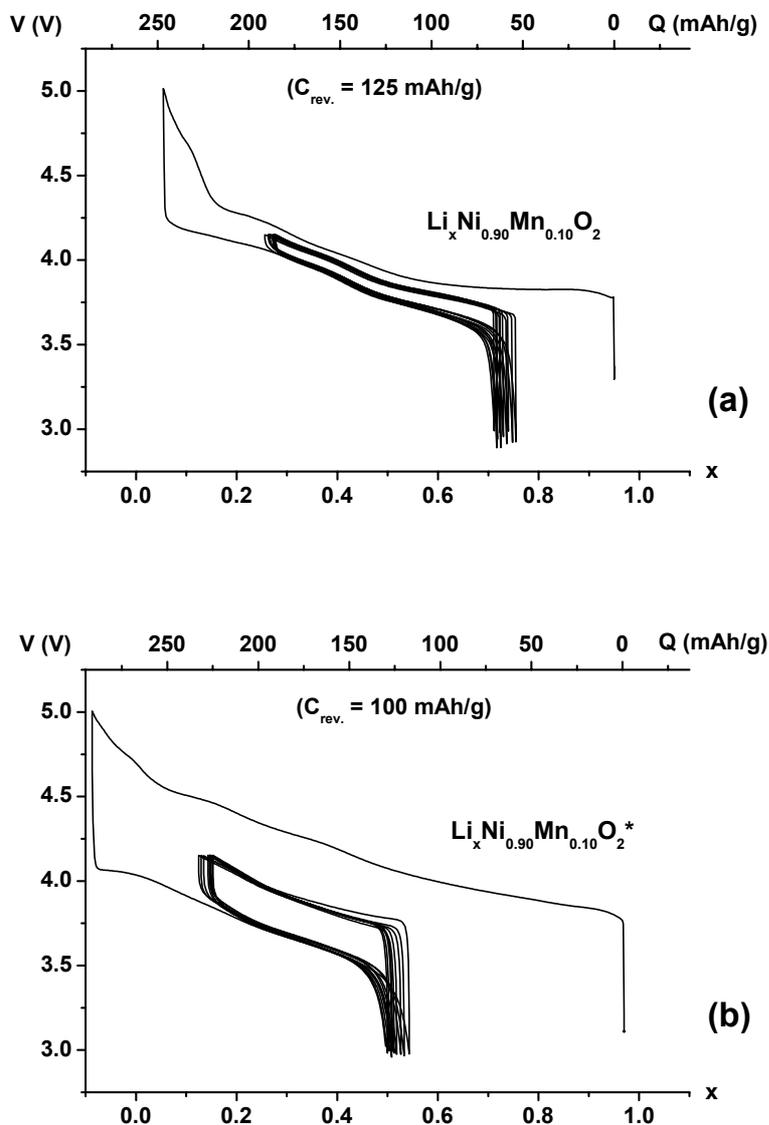


Figure A.III.7 Variation du potentiel en fonction du taux de lithium pour les batteries $\text{Li} // \ll \text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2 \gg$ ($y = 0$ (a), 0.10 (b) et (c)), au cours des dix premiers cycles de charge / décharge réalisés en mode galvanostatique dans la gamme de potentiel [3 – 4.15 V] au régime C/20 après une charge initiale jusqu'à 5 V. La capacité réversible moyenne calculée sur les dix premiers cycles est précisée pour chaque batterie

capacité réversible, ce qui s'explique vraisemblablement par la très forte polarisation conduisant à une dégradation partielle de l'électrolyte.

3.2 Modifications structurales en cours de cyclage

L'absence de pics fins sur les courbes dérivées $-dx/|dV| = f(V)$ suggère, comme dans le cas de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ et de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, la présence d'une solution solide dans tout le domaine de désintercalation (figure A.III.6).

Une étude par diffraction des rayons X a été entreprise sur les matériaux désintercalés à partir de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$. Elle n'a pas été réalisée sur $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ car la très forte polarisation observée au cours de la première charge risquait d'induire une erreur importante sur la quantité réelle d'ions lithium désintercalés.

Comme on peut le voir sur la figure A.III.8, les courbes de charge de $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ se superposent très bien, ce qui indique une bonne reproductibilité des résultats. L'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X avec un taux décroissant en lithium montre un déplacement continu des raies de diffraction (figure A.III.9). De plus, toutes les phases partiellement désintercalées ont une structure isotype à celle du matériau

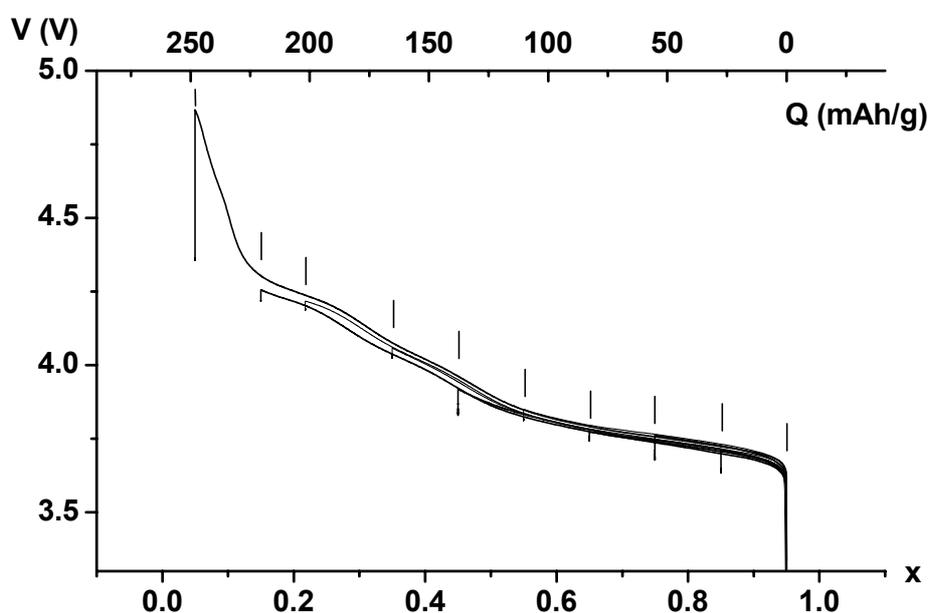


Figure A.III.8 Superposition des courbes de charge électrochimique des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, réalisées au régime C/100 pour obtenir les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ ($0.05 < x < 0.95$). Les tirets indiquent les compositions étudiées par diffraction des rayons X.

de départ et peuvent être indexées dans le groupe d'espace R-3m, ce qui confirme l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition en lithium [0.05 - 0.95]. La substitution partielle de 10% de manganèse au nickel est donc suffisante pour prévenir des transitions de phase observées dans le cas de Li_xNiO_2 .

Dès que le taux de lithium devient inférieur à 0.35, on observe, de même que pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$, un déplacement des raies de diffraction vers les grands angles ainsi qu'un élargissement important des raies (003) et (018) (figure A.III.10).

3.3 Evolution des paramètres de maille

La variation des paramètres de maille, représentée à la figure A.III.11, suit l'évolution classique observée pour les composés de type $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (34,35), avec la diminution continue du paramètre a_{hex} , due à l'oxydation des cations, et l'augmentation du paramètre c_{hex} dans le domaine de composition en lithium [0.35 – 0.95], consécutive à une augmentation des répulsions électrostatiques au sein de l'espace interfeuillet au fur et à mesure de la désintercalation des ions Li^+ . Pour $x < 0.35$, on observe au contraire une chute du paramètre c_{hex} ; la structure devient suffisamment covalente pour que les effets stériques l'emportent sur les effets électrostatiques (37).

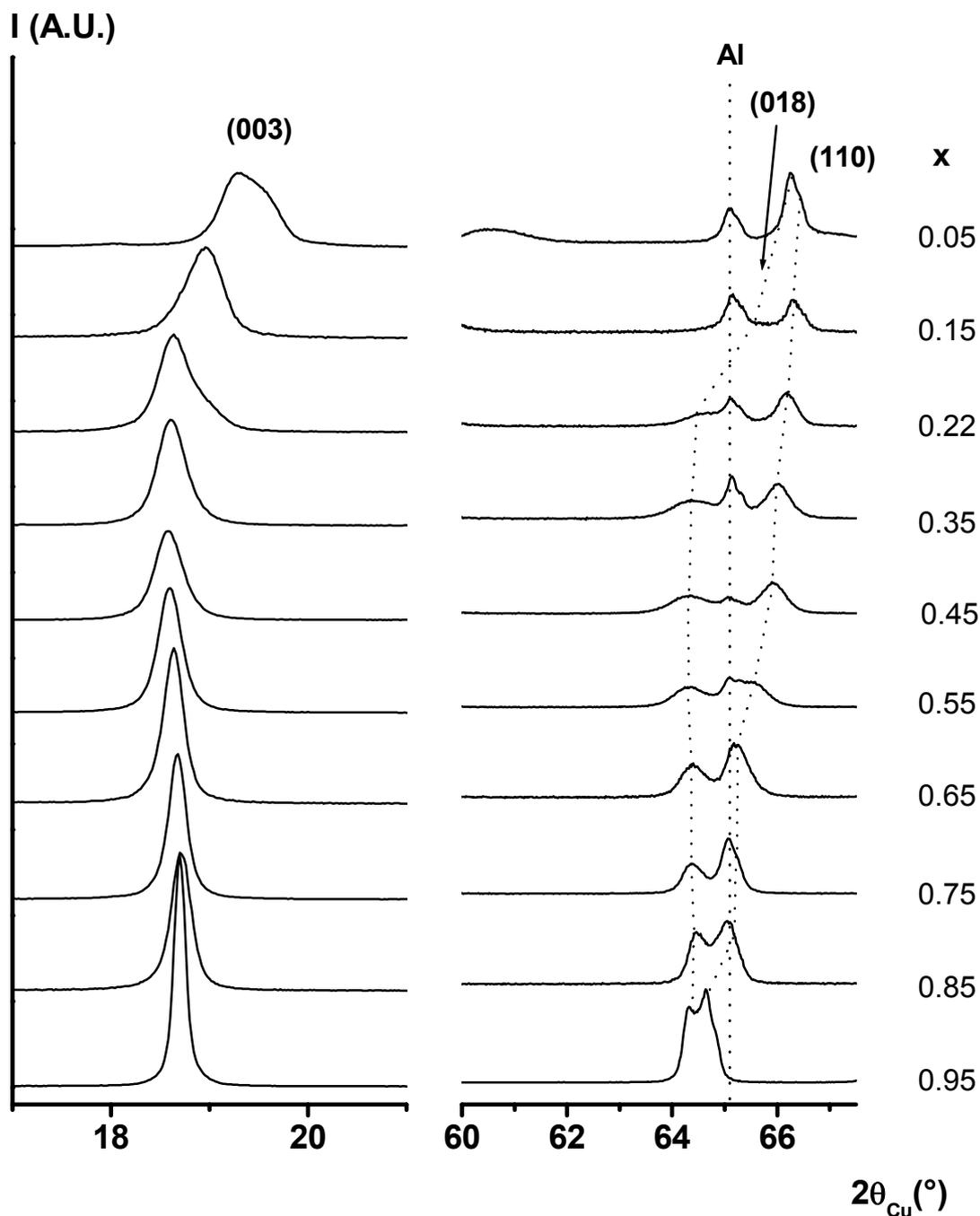


Figure A.III.10 *Elargissement des diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ dans les domaines angulaires $[17^\circ - 21^\circ (2\theta)]$ et $[60^\circ - 67.5^\circ (2\theta)]$. Pour une meilleure lisibilité, les deux agrandissements ont des échelles d'intensité différentes.*

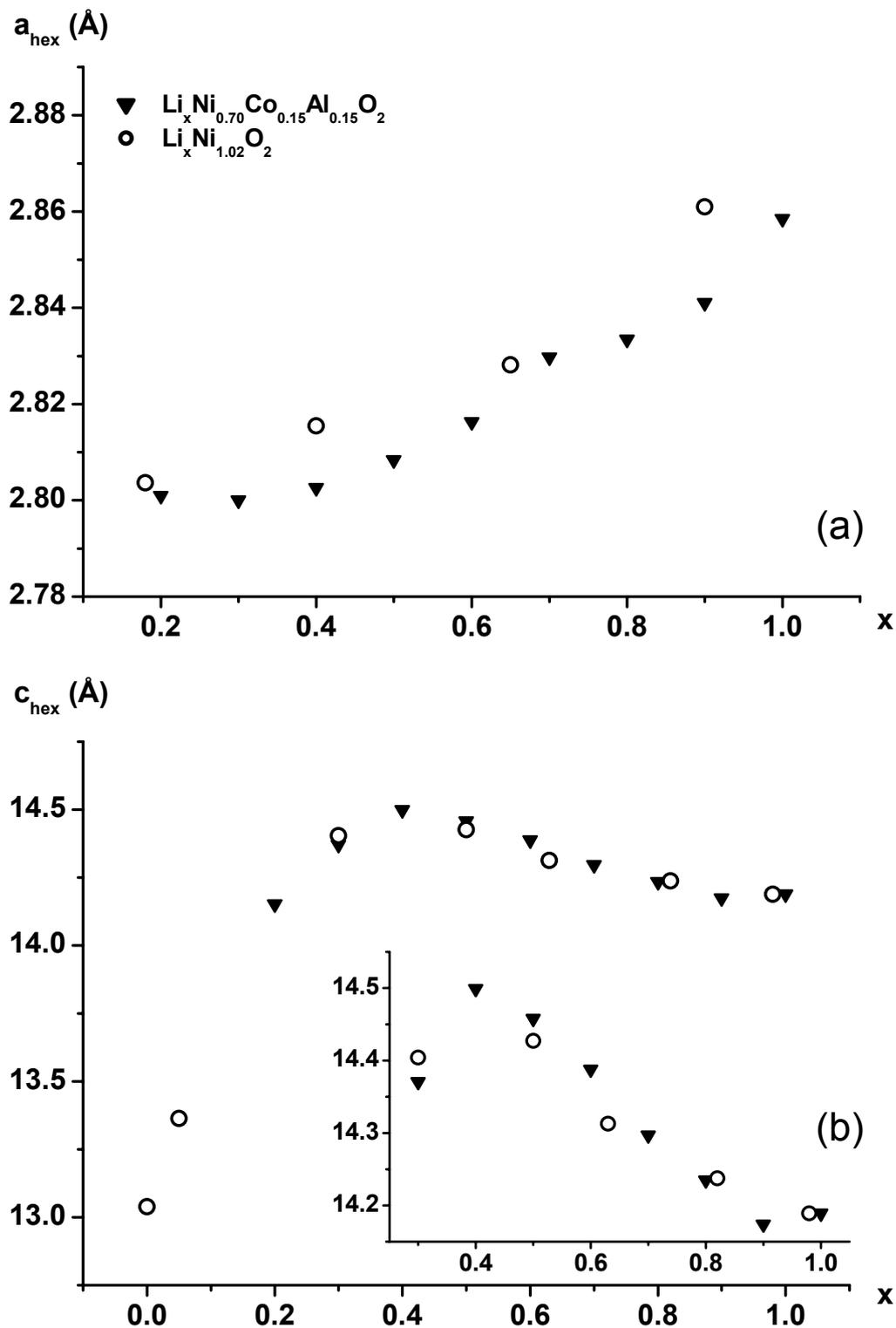


Figure A.III.11 Evolution des paramètres de maille a_{hex} . (a) et c_{hex} . (b) en fonction du taux de lithium (x) pour les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ obtenues au cours de la première charge, en comparaison de celle observée pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

Conclusion

L'étude structurale par diffraction des rayons X et des neutrons a confirmé la difficulté d'obtenir un matériau strictement lamellaire dans le cas de la substitution partielle du manganèse au nickel, et ceci, même en utilisant un très large excès de lithium au cours de la synthèse. En effet, environ 5 % et 3 % d'ions nickel ont été mis en évidence dans l'espace interfeuillet, respectivement pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$.

Les tests de cyclage ont montré une dégradation des performances électrochimiques en comparaison de celles observées pour Li_xNiO_2 , avec une diminution de la capacité réversible, une augmentation de la polarisation et une capacité irréversible importante à la fin du premier cycle. L'étude structurale des phases désintercalées a mis en évidence la disparition des transitions de phase, avec la substitution partielle de 10 % de manganèse au nickel.

Conclusion de la partie A

La caractérisation structurale des matériaux « $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ », $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ a mis en évidence plusieurs grandes tendances. Elle a montré la difficulté d'obtenir des matériaux homogènes avec la substitution partielle de l'aluminium (solution solide limitée en composition, élargissement de certaines familles de raies...). Avec l'ajout supplémentaire de cobalt, qui lui aussi a tendance à la ségrégation, le phénomène est amplifié et on observe pour $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, la présence de plusieurs phases de compositions différentes. L'ajout de cobalt permet, par contre, d'améliorer le caractère lamellaire du matériau en réduisant le taux d'ions Ni^{II} dans l'espace interfeuillelet (environ 5% d'ions Ni^{II} ont été mis en évidence dans l'espace interfeuillelet pour les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ contre moins de 1% pour $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$). Dans le cas des composés $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, il apparaît difficile de synthétiser des matériaux lamellaires, même avec la méthode par excès de lithium (63) (présence de 5% d'ions Ni^{II} dans l'espace interfeuillelet pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et de 3% pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$). Les ions manganèse stabilisent la présence d'ions Ni^{II} qui, pour des raisons stériques, ont plutôt tendance à occuper le site du lithium. Ils semblent donc favoriser le caractère tridimensionnel.

Sur le plan électrochimique, les tests de cyclage ont montré une diminution des performances électrochimiques avec l'aluminium et le manganèse. Dans le cas de l'aluminium, ces baisses de performances s'expliquent par le caractère électro-inactif des ions Al^{3+} qui limite la capacité réversible, et par la présence d'environ 5 % d'ions Ni^{II} dans l'espace interfeuillelet qui engendre une capacité irréversible importante ($\sim 50 \text{ mAh/g}$) à la fin du premier cycle. Dans le cas du manganèse, la capacité irréversible plus élevée ($\sim 60 \text{ mAh/g}$) avec pourtant un taux d'ions Ni^{II} identique (5% pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$), ainsi que la faible valeur de la capacité réversible (110 mAh/g) s'expliquent par un désordre cationique plus important dans le feuillelet. L'ajout de cobalt dans les matériaux $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ permet de compenser les effets négatifs de l'aluminium en améliorant la lamellarité du matériau, et de ce fait, d'augmenter la capacité réversible (150 mAh/g).

La caractérisation structurale, en cours de charge, des trois types de matériaux a montré la disparition des transitions structurales observées pour Li_xNiO_2 et ce, avec seulement 10% de manganèse ou d'aluminium. L'évolution des paramètres de maille en

fonction du taux de lithium reste assez classique et ne présente pas de différence avec celle observée pour Li_xNiO_2 .

Bibliographie

1. L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, **32**(Part 1), 36 (1999).
2. H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
3. J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>.
4. J. F. Berar and Lelann, *J. Appl. Cryst.*, **24**, 1 (1991).
5. A. Rougier, Thesis, University of Bordeaux I (1995).
6. T. Ohzuku, A. Ueda and M. Kouguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(12), 4033 (1995).
7. Q. Zhong and U. Von Sacken, *J. Power Sources*, **54**, 221 (1995).
8. G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, S. X. Dou and H. K. Liu, *Solid State Ionics*, **116**, 271 (1999).
9. S. H. Park, K. S. Park, Y. K. Sun, K. S. Nahm, Y. S. Lee and M. Yoshio, *Electrochim. Acta*, **46**, 1215 (2001).
10. D. Caurant, N. Baffier, B. Garcia and J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics*, **91**, 45 (1996).
11. Q. Zhong and U. Von Sacken, in *Extended Abstracts of Seventh International Meeting on Lithium Batteries*, 312, (1994).
12. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969).
13. A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(4), 1168 (1996).
14. L. Croguennec, E. Suard, P. Willmann and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **in press**(2002).
15. R. Stoyanova, E. Zhecheva, E. Kuzmanova, R. Alcantara, P. Lavela and J. L. Tirado, *Solid State Ionics*, **128**, 1 (2000).
16. E. Gaudin, F. Taulelle, R. Stoyanova, E. Zhecheva, R. Alcantara, P. Lavela and J. L. Tirado, *Journal of Physical Chemistry*, **B**(105), 8081 (2001).
17. W.-S. Yoon, K.-K. Lee and K.-B. Kim, *J. Power Sources*, **97-98**, 303 (2001).
18. J. B. Goodenough, D. G. Wickahm and W. J. Croft, *J. Appl. Phys.*, **29**(3), 382 (1958).
19. D. Mertz, Y. Ksari, F. Celestini, J. M. Debierre, A. Stepanov and C. Delmas, *Phys. Rev. B*, **61**(2), 1240 (2000).
20. A. Rougier, C. Delmas and G. Chouteau, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1101 (1996).
21. T. Shirakami, M. Takematsu, A. Hirano, R. Kanno, K. Yamaura, M. Takano and T. Atake, *Mat. Sc. and Eng.*, **B54**, 70 (1998).
22. A. L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier and C. Delmas, *European Physical Journal B*, **7**(4), 551 (1999).

23. J. N. Reimers, J. R. Dahn, J. E. Greedan, C. V. Stager, G. Liu, I. Davidson and U. Von Sacken, *J. Solid State Chem.*, **102**, 542 (1993).
24. J. P. Pérès, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Perton, P. Biensan and P. Willmann, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1057 (1996).
25. M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho and J. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, **56**(3), 1354 (1997).
26. G. Ceder, Y. M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y. I. Jang and B. Huang, *Nature*, **392**, 694 (1998).
27. Y. I. Jang, B. Huang, H. Wang, G. R. Maslkaly, G. Ceder, D. R. Sadoway, Y. M. Chiang, H. Liu and H. Tamura, *J. Power Sources*, **81-82**, 589 (1999).
28. T. Ohzuku and K. Nakura, *Denki Kagaku*, **66**(12), 1209 (1998).
29. T. Ohzuku, K. Nakura and T. Aoki, *Electrochim. Acta*, **45**(1-2), 151 (1999).
30. C. Delmas, J. P. Pérès, A. Rougier, A. Demourgues, F. Weill, A. Chadwick, M. Broussely, F. Perton, P. Biensan and P. Willmann, *J. Power Sources*, **68**, 120 (1997).
31. J. P. Pérès, F. Weill and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **116**(1-2), 19 (1999).
32. M. E. Arroyo de Dompablo, C. Marianetti, A. Van der Ven and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **63**, 144107 (2001).
33. I. Saadoune and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, **6**(2), 193 (1996).
34. G. Prado, A. Rougier, L. Fournès and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(8), 2880 (2000).
35. C. Pouillierie, L. Croguennec and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **132**, 15 (2000).
36. T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(7), 1862 (1993).
37. L. Croguennec, C. Pouillierie, A. N. Mansour and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, **11**, 131 (2001).
38. C. Delmas and I. Saadoune, *Solid State Ionics*, **53-56**, 370 (1992).
39. C. Delmas, I. Saadoune and A. Rougier, *J. Power Sources*, **43-44**, 595 (1993).
40. E. Zhecheva and R. Stoyanova, *Solid State Ionics*, **66**, 143 (1993).
41. A. Ueda and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(8), 2010 (1994).
42. A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **90**, 83 (1996).
43. P. Biensan, J. P. Pérès and F. Perton, in *The 1999 Joint International Meeting*, **99-2**, (1999).
44. S. Madhavi, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari and S. F. Y. Li, *J. Power Sources*, **93**, 156 (2001).
45. K. K. Lee, W. S. Yoon, K. B. Kim, K. Y. Lee and S. T. Hong, *J. Power Sources*, **97-98**, 308 (2001).

46. J. S. Weaving, F. Coowar, D. A. Teagle, J. Cullen, V. Dass, P. Bindin, R. Green and W. J. Macklin, *J. Power Sources*, **97-98**, 733 (2001).
47. C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, I. Saadoun, A. Rougier, C. Pouillier, G. Prado, M. Grüne and L. Fournès, *Electrochim. Acta*, **45**, 243 (1999).
48. J. Morales, C. Pérez-Vicente and J. L. Tirado, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 623 (1990).
49. J. R. Dahn, U. Von Sacken and C. A. Michal, *Solid State Ionics*, **44**, 87 (1990).
50. J. Yang, D. Xue and F. Li, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 2781 (1997).
51. M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas, *Solid State Comm.*, **90(7)**, 439 (1994).
52. C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas, *Inorg. Chem.*, **34(7)**, 1773 (1995).
53. G. X. Wang, J. Horvat, D. H. Bradhurst, H. K. Liu and S. X. Dou, *J. Power Sources*, **85**, 279 (2000).
54. W. Li, J. N. Reimers and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **67**, 123 (1993).
55. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **144(9)**, 3117 (1997).
56. P. Novak, R. Nesper, M. Coluccia, F. Joho and A. Piotta Piotta, in *Extended abstract of the Lithium Battery Discussion: Electrode Materials*, abstract 56, (2001).
57. A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Nitta, K. Okamura, T. Kamiyama and F. Izumi, *J. Solid State Chem.*, **134(1)**, 1 (1997).
58. E. Rossen, C. D. W. Jones and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **57**, 311 (1992).
59. D. Caurant, N. Baffier, V. Bianchi, G. Grégoire and S. Bach, *J. Mater. Chem.*, **6(7)**, 1149 (1996).
60. M. E. Spahr, P. Novak, O. Haas and R. Nesper, *J. Power Sources*, **68(2)**, 629 (1997).
61. M. E. Spahr, P. Novak, B. Schnyder, O. Haas and R. Nesper, *J. Electrochem. Soc.*, **145(4)**, 1113 (1998).
62. T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chemistry Letters*, , 744 (2001).
63. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **80**, 261 (1995).
64. J. E. Post and D. E. Appleman, *American mineralogist*, **73**, 1401 (1988).
65. S. Bach, M. Henry, N. Baffier and J. Livage, *J. Solid St. Chem.*, **88**, 325 (1990).
66. A. Manceau, A. I. Gorshkov and V. A. Drits, *American Mineralogist*, **77**, 1133 (1992).
67. P. Le Goff, N. Baffier, S. Bach and J. P. Pereira-Ramos, *Mat. Res. Bull.*, **31(1)**, 63 (1996).
68. C. Delmas and C. Fouassier, *Z. anorg. allg. Chem.*, **420**, 184 (1976).
69. Z. H. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **149(7)**, 815 (2002).

Partie B

Etude du mécanisme de dégradation thermique des matériaux désintercalés Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.

Introduction

L'instabilité thermique des phases désintercalées Li_xNiO_2 a empêché la commercialisation des batteries lithium-ion utilisant le nickelate de lithium comme électrode positive, car elle pouvait engendrer des problèmes importants de sécurité (1-4). En effet, des études comparatives réalisées par DSC et ATG ont montré que les phases Li_xNiO_2 étaient thermiquement moins stables que les phases Li_xCoO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ et plus récemment Li_xFePO_4 (1,4-6). Dans le but d'améliorer la stabilité thermique des nickelates de lithium, de nombreuses substitutions partielles au nickel ont été envisagées ; en particulier, les substitutions partielles de l'aluminium (2), du manganèse (7-9), du cobalt (7,10), du titane (7,11) ou de la co-substitution titane/magnésium (12)... se sont avérées présenter un intérêt pour l'amélioration de la stabilité thermique.

Peu d'études se sont, par contre, intéressées au mécanisme structural de dégradation thermique et aucune, à notre connaissance, pour expliquer l'origine de l'amélioration de la stabilité observée avec certaines substitutions. En 1985, Goodenough *et al.* ont suivi par diffraction des rayons X *in situ*, la synthèse à basse température (200°C) de la phase spinelle LiNi_2O_4 à partir de la phase désintercalée électrochimiquement $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ (13). L'étude de cette transformation a été reprise par Kanno, qui a observé la formation d'une phase de type spinelle vers 180°C à partir des phases Li_xNiO_2 ($0.35 \leq x \leq 0.50$) (14). Des expériences d'ATG réalisées par Dahn sur les phases Li_xNiO_2 ($x = 0.30, 0.40$ et 0.50) ont montré que les phénomènes de dégradation thermique étaient associés à des dégagements d'oxygène (1). C'est l'oxygène ainsi libéré qui, en réagissant avec l'électrolyte organique, serait à l'origine de la réaction exothermique engendrant des problèmes de sécurité (5). Arai *et al.* ont observé par diffraction des rayons X sur des produits chauffés jusqu'à 300°C, que la structure finale, issue du processus de dégradation, est de type NiO (3). Le mécanisme a été confirmé récemment par Lee *et al.* sur les phases Li_xNiO_2 ($x = 0.70, 0.50$ et 0.20) (15).

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude détaillée du mécanisme de dégradation des phases partiellement substituées à l'aluminium, en comparaison de celui observé pour les phases Li_xNiO_2 . Dans ce but, des expériences

d'analyses thermogravimétriques associées à la spectrométrie de masse (ATG/SM) et de diffraction des rayons X *in situ* ont été réalisées sur les phases $\text{Li}_x(\text{Ni,Al})\text{O}_2$ ($x = 0.50$ et 0.30), afin de corrélérer les pertes de masse avec les modifications structurales observées au cours de l'augmentation de la température. Cette étude a ensuite été étendue aux composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ afin de permettre une comparaison générale des quatre types de matériaux. Il est à noter que cette étude s'intéresse essentiellement à la compréhension des mécanismes de dégradation intrinsèques aux matériaux et non aux phénomènes se produisant à l'interface matériau/électrolyte. C'est pourquoi, contrairement à la plupart des études citées précédemment, ce travail porte sur des phases rincées préalablement au DMC afin d'éliminer toute contribution de l'électrolyte.

Méthodes et techniques expérimentales

1. Préparation des phases

Les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ ($x = 0.50$ et 0.30) ont été obtenues par désintercalation électrochimique des matériaux $\text{LiNi}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, synthétisés par coprécipitation avec la présence pour chacun de 5 % d'excès de lithium (voir partie A). Pour les expériences de diffraction des neutrons, les matériaux de départ ont été synthétisés avec une solution de ${}^7\text{LiOH}$ (Euriso-top, ${}^7\text{Li} > 99.99\%$) afin d'améliorer le rapport signal/bruit (l'isotope ${}^6\text{Li}$, qui a une abondance naturelle de 7.5 %, absorbe 2.10^4 fois plus que l'isotope ${}^7\text{Li}$). La désintercalation électrochimique a été réalisée dans des batteries de chaîne électrochimique : Li / électrolyte liquide / électrode positive. Les électrodes positives étaient composées de 90 % de matière active mélangée avec 10 % de suie / graphite (1:1). Aucun liant n'étant ajouté, le mélange a été tassé à la surface de l'électrode afin d'assurer un bon contact électronique entre les grains et de limiter ainsi la polarisation. L'électrolyte utilisé était composé de LiPF_6 (1M) dissous dans un mélange de carbonate de propylène (PC), de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) dans le rapport volumique (1:1:3) (Merck, ZV1011 Selectipur). Les cellules électrochimiques ont été montées puis chargées à température ambiante dans une boîte à gants remplie d'argon. La charge a été réalisée à faible régime (C/200) en mode galvanostatique, en alternant les périodes de charge avec des périodes de relaxation afin d'être le plus proche possible des conditions thermodynamiques (régime OCV (« open circuit voltage »)) (figure B.1). Une fois chargée jusqu'à la composition désirée en lithium, les électrodes positives ont été récupérées puis lavées avec du DMC avant d'être séchées sous vide afin d'éliminer l'électrolyte.

2. Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse (ATG/SM)

Les mesures d'ATG/SM ont été réalisées sous flux d'argon, de l'ambiante à 600°C , avec une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La masse des échantillons était d'environ 30 mg. Les diagrammes de diffraction des rayons X, réalisés sur les produits récupérés à la fin des mesures d'ATG/SM, ont été enregistrés dans le domaine angulaire $10 - 80^\circ (2\theta)$ ($0.02^\circ/1\text{s}$) à l'aide d'un diffractomètre sur poudre Siemens D5000 (radiation $\text{K}\alpha$ ($\text{K}\alpha_1$ et $\text{K}\alpha_2$) du cuivre, monochromateur arrière en graphite). La quantité de poudre disponible étant très faible, il n'était pas possible de recouvrir complètement la surface du porte-échantillon en

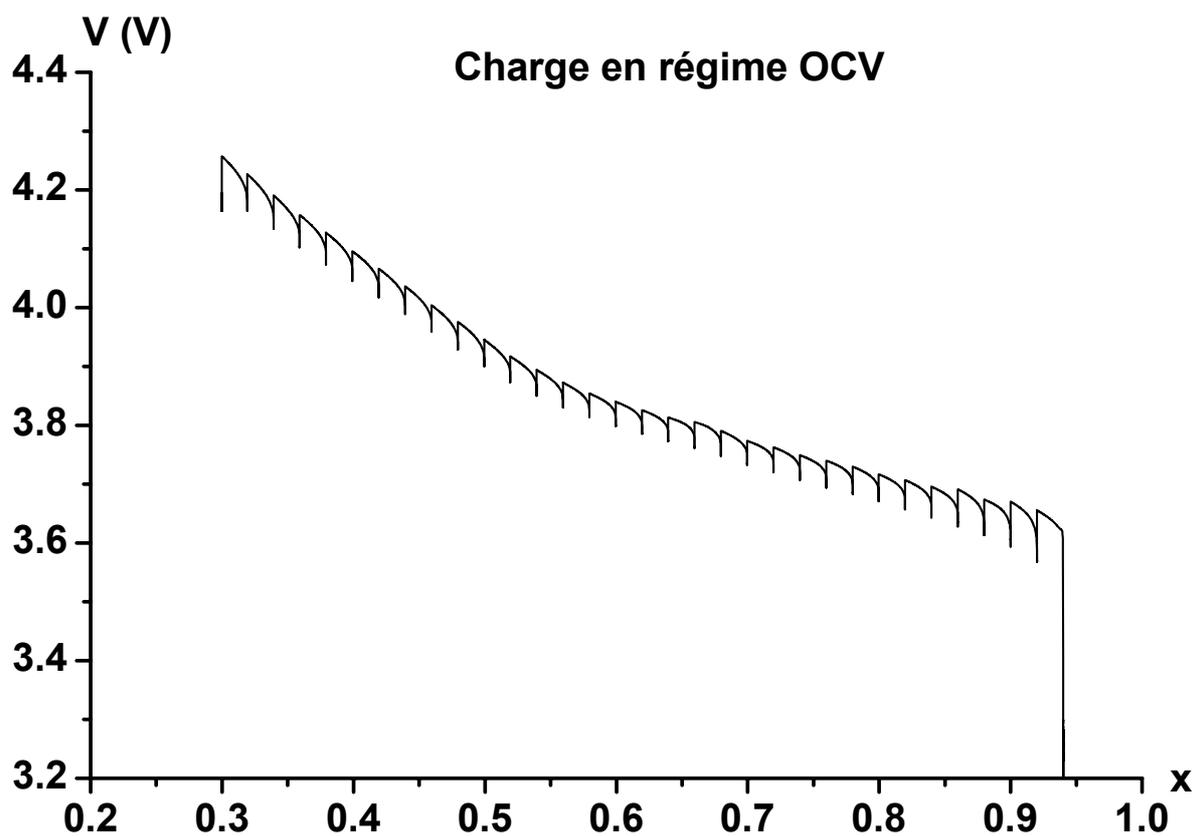


Figure B.1 Charge en régime OCV (C/100) de la batterie $Li // Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$.

polycarbonate. C'est ce qui explique le bruit assez élevé sur les diagrammes de diffraction correspondants.

3. Diffraction des rayons X *in situ*

Les diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* ont été enregistrés dans une chambre haute température (FURCAP) adaptée à un spectromètre INEL-CPS 120 muni d'un monochromateur avant et utilisant la raie $K\alpha_1$ du cobalt. Les diagrammes présentés ici sont donnés, pour plus de commodité, par rapport à la raie $K\alpha_1$ du cuivre. Les phases désintercalées, introduites dans des capillaires en quartz de 0.50 mm de diamètre intérieur, ont été chauffées entre l'ambiante et 300°C, par paliers de 30°C jusqu'à 140°C puis de 10°C jusqu'à 300°C, à la vitesse de 15°C.min⁻¹. Une acquisition d'une heure a été réalisée sur chaque palier, après un laps de temps de 10 minutes permettant une homogénéisation de la température des matériaux.

4. Diffraction des rayons X *ex situ*

De plus grosses quantités (~ 200 mg) de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ ont été chauffées pendant 2 heures à 240°C ($\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$) ou 200°C ($\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$), sous flux d'argon. Les produits ainsi préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X *ex situ* (Siemens D5000). Les enregistrements ont été réalisés dans le domaine angulaire 10 – 120° (2 θ) (0.02°/40 s) en utilisant un porte-échantillon en polycarbonate prévenant tout contact du produit avec l'air.

5. Diffraction des neutrons haut flux

Les expériences de diffraction des neutrons *in situ* ont été réalisées sur le diffractomètre D20 à haut flux de l'ILL (Grenoble) avec la longueur d'onde 1.3 Å. Les phases désintercalées ont été introduites dans des tubes en quartz de 3 mm de diamètre intérieur, qui ont ensuite été scellés sous vide. Les matériaux ont été chauffés à vitesse constante, de l'ambiante à 100/120°C à 3.3°C/min, puis beaucoup plus lentement jusqu'à 400°C environ (rampe de 0.47°C/min). Des acquisitions de 10 min ont été enregistrées tout au long du programme de température.

Chapitre I

Détermination des mécanismes de dégradation thermique de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($x = 0.50$ et 0.30).

1. Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse ATG/SM

1.1 Phases $\text{Li}_{0.5}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}_2$

La comparaison de l'évolution thermique des phases $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ a été réalisée par ATG/SM. Comme le montrent les courbes de perte de masse présentées à la figure B.I.1, il ne se passe rien en dessous de 150°C . Au-delà, on observe pour les deux phases un pic sur les courbes dérivées (démarrant respectivement vers 265°C et 290°C). L'analyse des gaz, réalisée par spectrométrie de masse, montre que ce pic correspond à un dégagement d'oxygène. Les pertes de masse observées sur les courbes dérivées avant le pic, entre 150°C et 250°C environ, sont essentiellement dues à des pertes d'eau associées à la désorption de faibles quantités de CO_2 . Du fait de l'ionisation partielle des molécules dans l'appareillage de spectrométrie de masse, les pertes d'eau se retrouvent également en partie sur la courbe de dégagement d'oxygène. C'est ce qui explique l'épaule observé vers 240°C pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$.

La caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ récupérés à la fin des expériences d'ATG/SM indique que des modifications structurales importantes se produisent pendant l'augmentation de la température. En effet, comme on peut le voir sur la figure B.I.2 dans le cas particulier de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, les matériaux chauffés jusqu'à 600°C ont une structure de type NiO (G.E. : Fm3m).

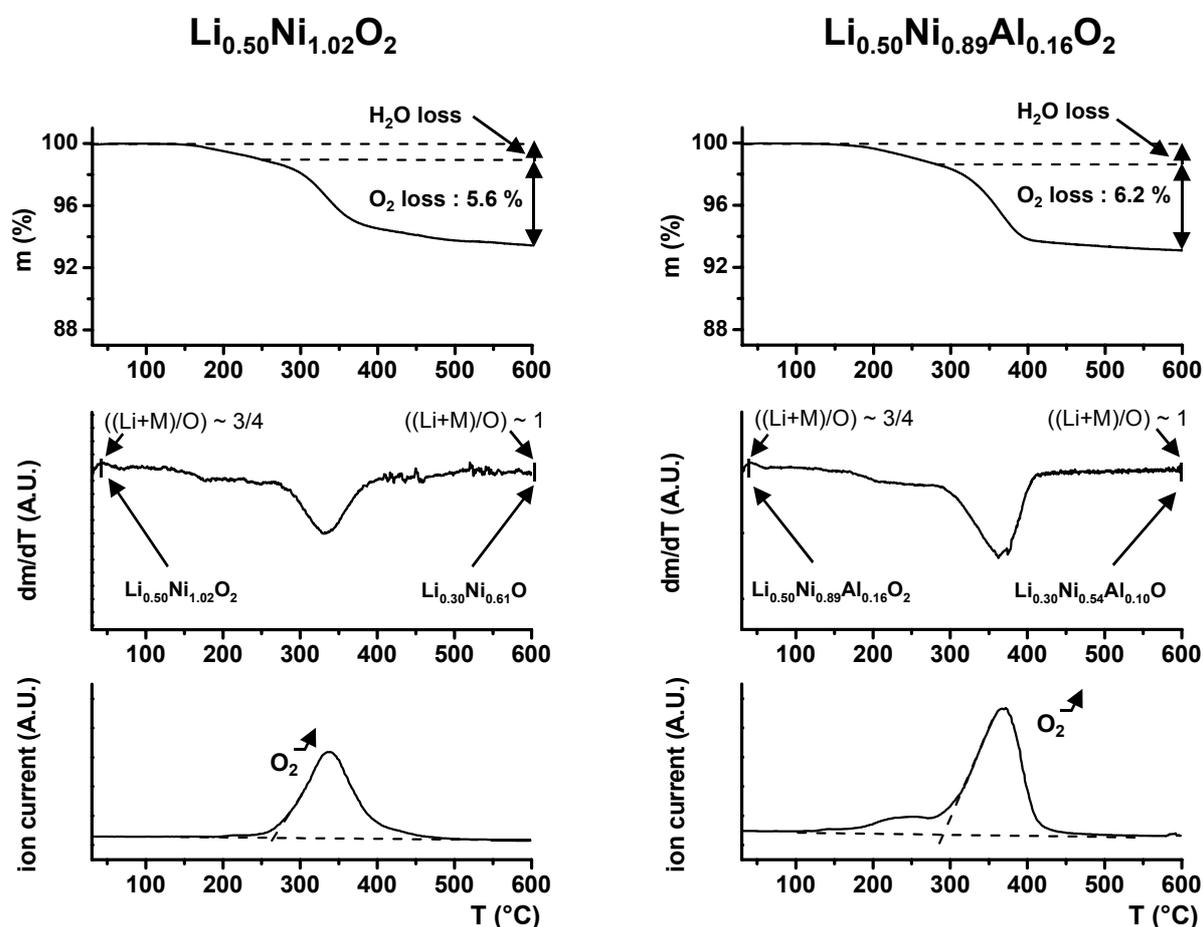


Figure B.I.1 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (masse d'échantillon ~ 30 mg, rampe en température de 5°C/min sous flux d'argon). Les rapports ((Li+M)/O) et les compositions chimiques sont données avant et après le dégagement d'oxygène.

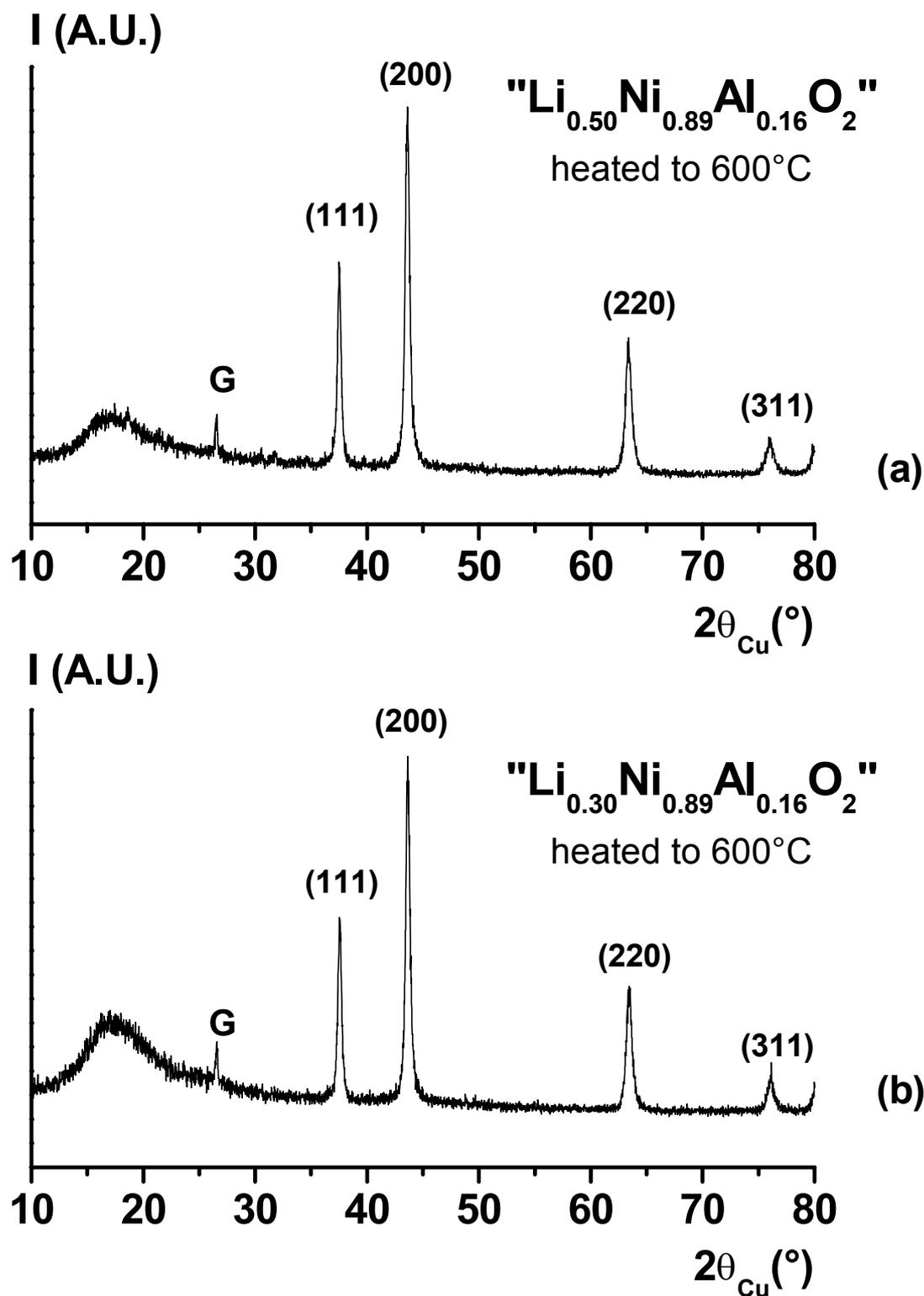
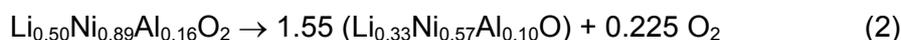
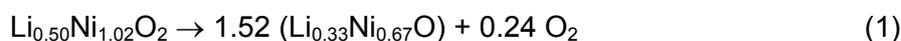


Figure B.I.2 Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (a) et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (b) enregistrés à l'issue des expériences d'ATG/SM (matériaux chauffés jusqu'à 600°C).

Les pertes de masse théoriques correspondant à la transition structurale entre la phase initiale et celle de type NiO (réactions (1) et (2)) sont respectivement de 8.06 % et 7.82 % pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$:



Les valeurs expérimentales obtenues pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (5.6 %) et $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (6.2 %) apparaissent un peu faibles par rapport aux valeurs théoriques, calculées en considérant une formule chimique idéale pour les phases de type NiO dans les réactions (1) et (2). En fait, il est bien connu qu'à basse température des matériaux déficitaires en cations sont très souvent obtenus, ce qui expliquerait les plus faibles pertes d'oxygène expérimentales. On peut citer par exemple la décomposition de $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ qui donne NiO_x ($x \sim 1.3$) à 400°C (16).

1.2 Phases $\text{Li}_{0.3}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}_2$

Comme on peut le voir sur la figure B.I.3 pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, le même type d'évolution thermique est observé pour des compositions en lithium strictement inférieures à 0.50, mais avec l'apparition d'un pic de dégagement d'oxygène supplémentaire à plus basse température (au voisinage de 190°C pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et de 215°C pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$). Dans le cas de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, la « deuxième » contribution du dégagement d'oxygène se décompose en plusieurs pics, révélant ainsi le caractère complexe du processus de décomposition qui passe par la formation de multiples phases intermédiaires. On peut noter que ces résultats sont en bon accord avec ceux précédemment observés par Dahn sur des phases similaires (1).

A l'issue du processus de dégradation thermique, on obtient des matériaux de structure type NiO, comme le montre le diffractogramme de « $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ » récupéré à la fin de l'expérience d'ATG/SM (figure B.I.2). La comparaison des pertes de masse théoriques, calculées en considérant la transition structurale entre la phase initiale et celle de type NiO, avec les pertes de masse expérimentales déterminées par ATG, montre un bon accord dans les deux cas (respectivement 11.56 % contre 12.6 % pour $\text{Li}_{0.30}\text{NiO}_2$ et 11.46 % contre 10.3 % pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$), ce qui confirme les réactions suivantes :

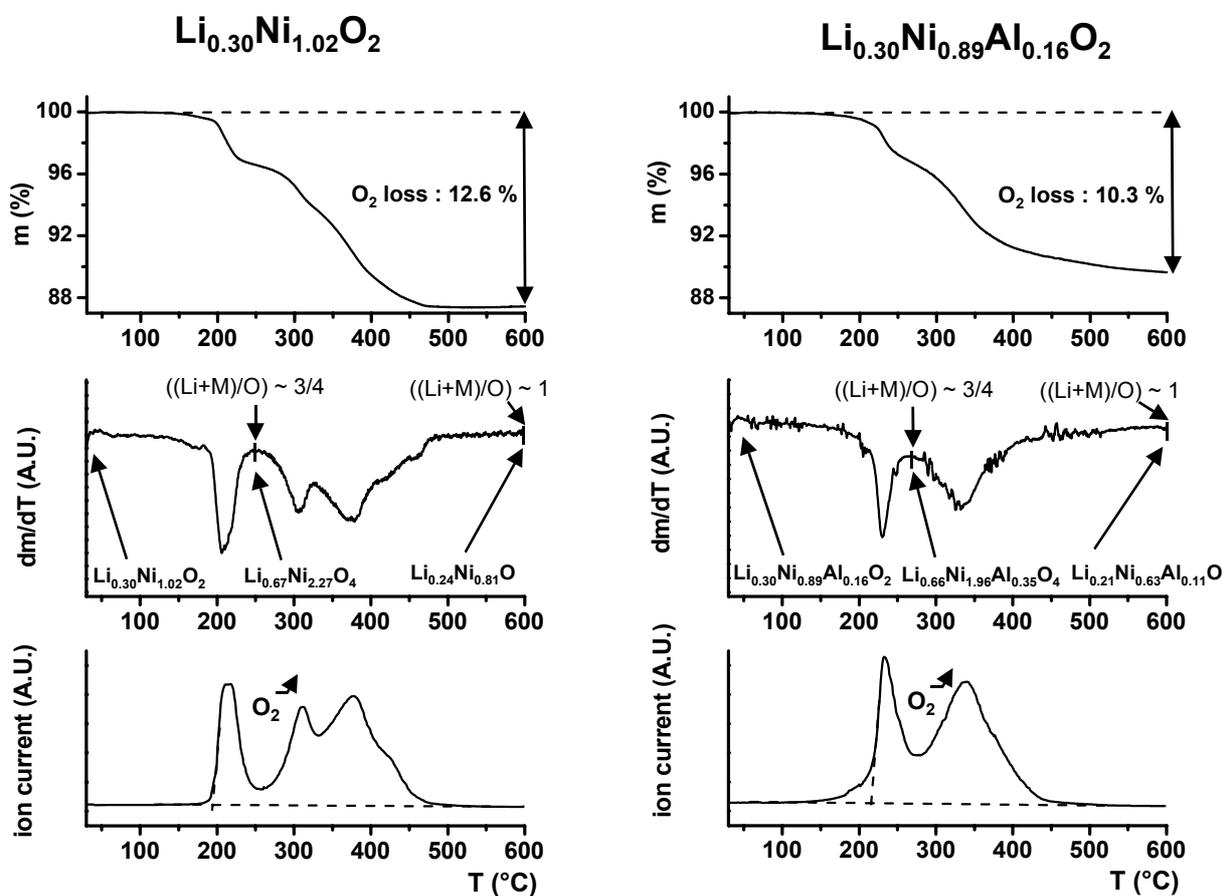
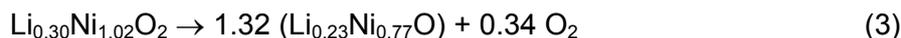


Figure B.I.3 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (masse d'échantillon ~ 30 mg, rampe en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'argon). Les rapports $((\text{Li}+\text{M})/\text{O})$ et les compositions chimiques sont données avant et après les dégagements d'oxygène.



Il faut néanmoins remarquer que dans le cas des composés $\text{Li}_{0.30}(\text{Ni,Al})\text{O}_2$, il n'a pas été possible de séparer les pertes d'eau du premier pic de dégagement d'oxygène. C'est pourquoi, les valeurs expérimentales peuvent être légèrement surévaluées.

2. Etude par diffraction des rayons X

2.1 Diffraction des rayons X *in situ*

Les diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, enregistrés *in situ* au cours de l'augmentation de la température, sont représentés sur les figures B.I.4 et B.I.5. Le même type d'évolution est observé pour les quatre matériaux.

1°/ De l'ambiante à environ 150°C, aucune évolution structurale ne se produit ; seules de légères modifications des paramètres de maille sont visibles pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$. Dans le cas de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, on observe la disparition progressive de la distorsion monoclinique, qui correspondait à des ordres lithium/lacune dans l'espace interfeuille et à un ordonnancement des charges ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$) dans le feuillet (17,18). L'agrandissement, présenté à la figure B.I.6 des diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* enregistrés pour $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ entre 110°C et 200°C, illustre cette disparition avec, par exemple au voisinage de 45° (2 θ), le rapprochement progressif des raies de diffraction (20-2) et (111) du groupe d'espace C2/m, pour donner à 190°C la raie unique (104) du groupe d'espace R-3m.

2°/ De 150°C à 180 – 240°C (suivant les matériaux), on observe la perte progressive de résolution du doublet (018)/(110). Comme il sera discuté plus loin, les phases obtenues à l'issue de cette première transition ont un diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'une phase de type spinelle, qui peut être indexé dans le système cubique (G.E. : Fd3m).

3°/ A plus haute température, on observe pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ un domaine biphasé, qui conduit finalement à la formation d'une phase désordonnée dont le diagramme est indexable dans le groupe d'espace R-3m. On peut remarquer la faible valeur

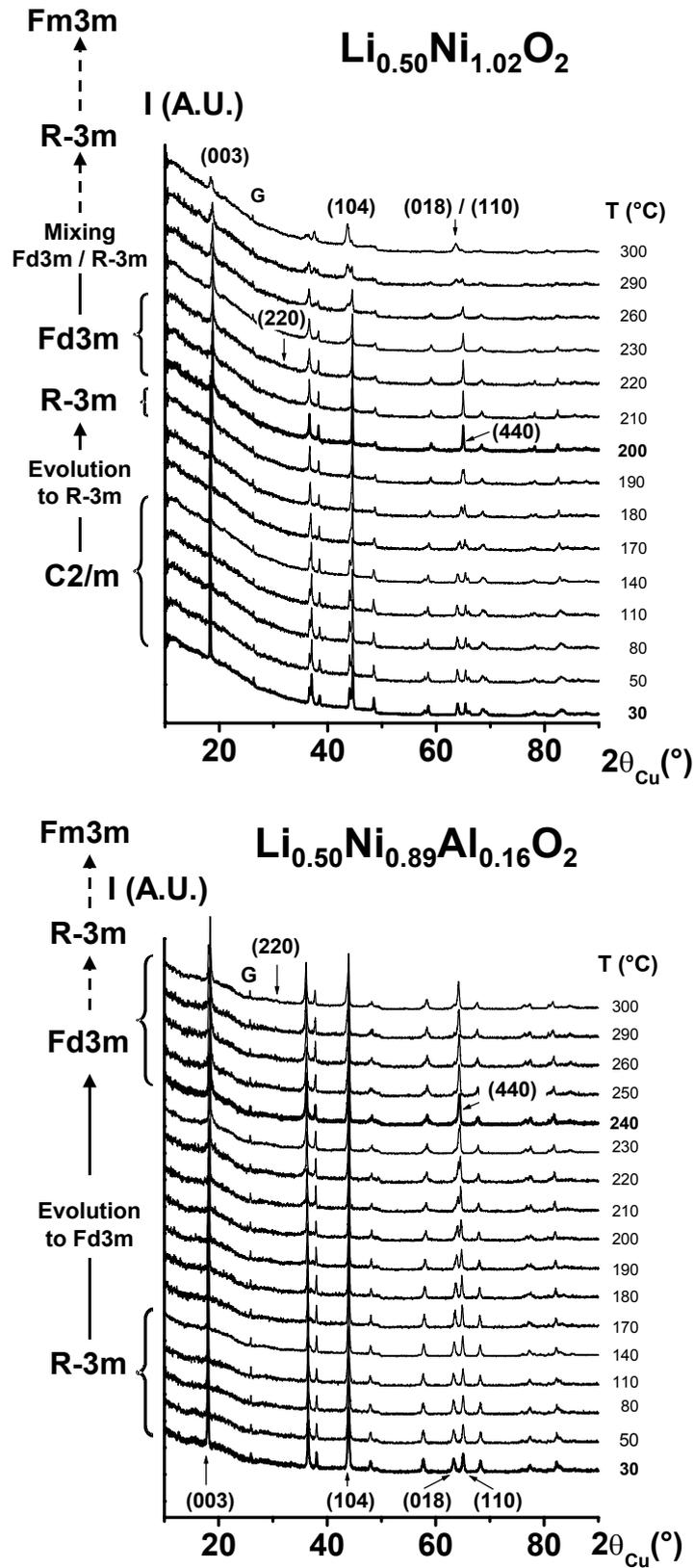


Figure B.I.4 Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ enregistrés in situ au cours de la montée en température (rampe de température entre les paliers : $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temps de stabilisation avant la mesure à chaque palier : 10 min, temps d'acquisition : 1 heure).

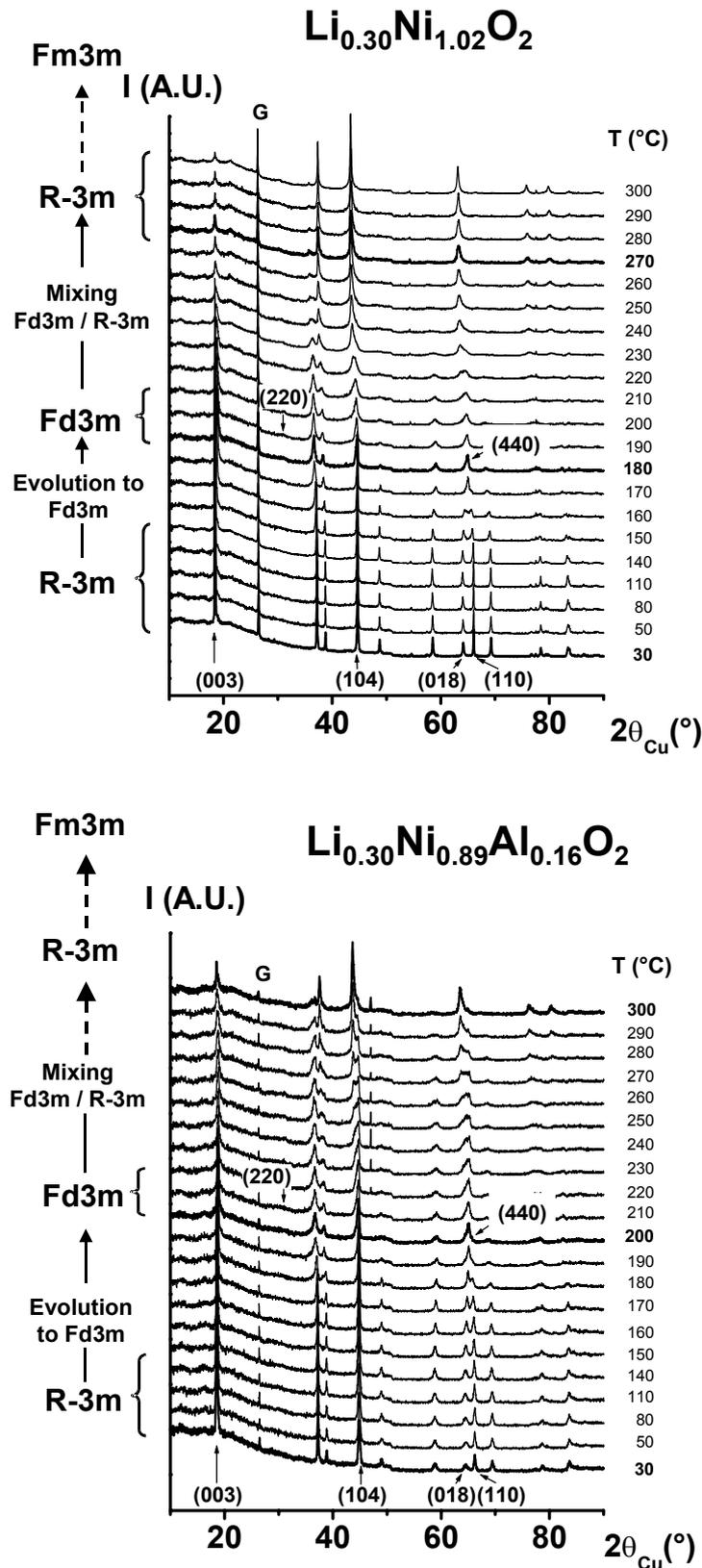


Figure B.I.5 Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ enregistrés in situ au cours de la montée en température (rampe de température entre les paliers : 15°C/min, temps de stabilisation avant la mesure à chaque palier : 10 min, temps d'acquisition : 1 heure).

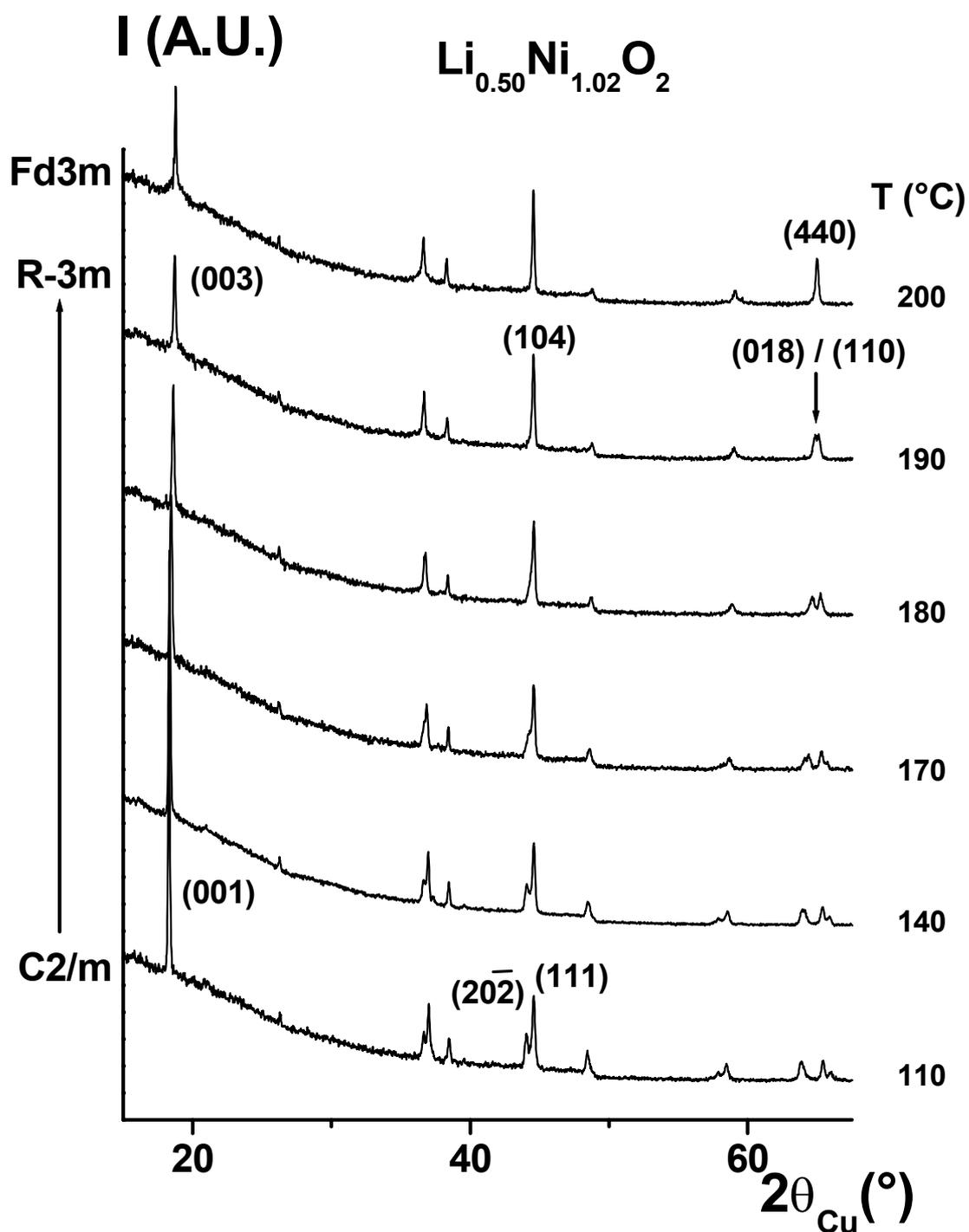


Figure B.I.6 Agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ enregistrés in situ au cours de la montée en température dans le domaine angulaire $[15 - 67.5^\circ (2\theta)]$ entre 110 °C et 200 °C : on peut observer la disparition progressive de la distorsion monoclinique.

du rapport d'intensité des raies $I_{(003)}/I_{(104)}$ (< 1), caractéristique d'un échange cationique important. Cette seconde transition n'est pas observée sur la figure B.I.4 pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, du fait de la limitation en température du four utilisé pour les expériences de diffraction des rayons X *in situ* (300°C). En effet, comme il a été précisé plus haut, le diffractogramme enregistré sur « $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ » récupéré à l'issue de l'expérience d'ATG/SM est caractéristique d'une structure de type NiO (figure B.I.2). La transition a donc bien lieu, mais à une température supérieure à 300°C.

2.2 Diffraction des rayons X *ex situ*

Dans le but de vérifier que les matériaux obtenus à la fin de la première transition ont bien une structure de type spinelle (G.E. : Fd3m) et non une structure de type $(\text{Li}_x\text{Ni}_z)_{3b}(\text{Ni}_{1-y-t}\text{Al}_y\text{Li}_t)_{3a}\text{O}_2$ désordonnée (G.E. : R-3m) (les deux diagrammes de diffraction des rayons X sont très voisins), des expériences de diffraction des rayons X *ex situ* ont été réalisées sur les phases « $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ » et « $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ » après qu'elles aient été chauffées pendant deux heures, respectivement à 240°C et 200°C.

Comme le montre la figure B.I.7, un meilleur rapport signal/bruit est observé sur les diffractogrammes correspondant. La présence très nette de la raie de diffraction (220), caractéristique du groupe d'espace Fd3m, confirme sans ambiguïté la formation d'une phase de type spinelle. En effet, sans la présence de cette raie de diffraction, les diffractogrammes auraient pu être aussi indexés dans le groupe d'espace R-3m. Le terme « pseudo-spinelle » sera utilisé par la suite à la place de « spinelle » pour désigner la structure de ces phases car, contrairement aux spinelles synthétisées directement à haute température, elles sont obtenues par des migrations cationiques se produisant à basse température et ne sont, de ce fait, pas parfaitement ordonnées. On peut remarquer que les températures des traitements thermiques *ex situ* ont été choisies en bon accord avec celles observées sur les expériences de diffraction des rayons X *in situ* (figures B.I.4 et B.I.5).

L'affinement des paramètres de maille conduit aux valeurs suivantes : $a = 8.0780(3)$ Å pour « $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ » et $a = 8.0900(5)$ Å pour « $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ ». Ces valeurs sont en bon accord avec celles reportées pour les phases spinelles LiNi_2O_4 par Goodenough *et al.* ($a = 8.041(3)$ Å (13)) et Kanno *et al.* ($a = 8.087(2)$ Å (14)).

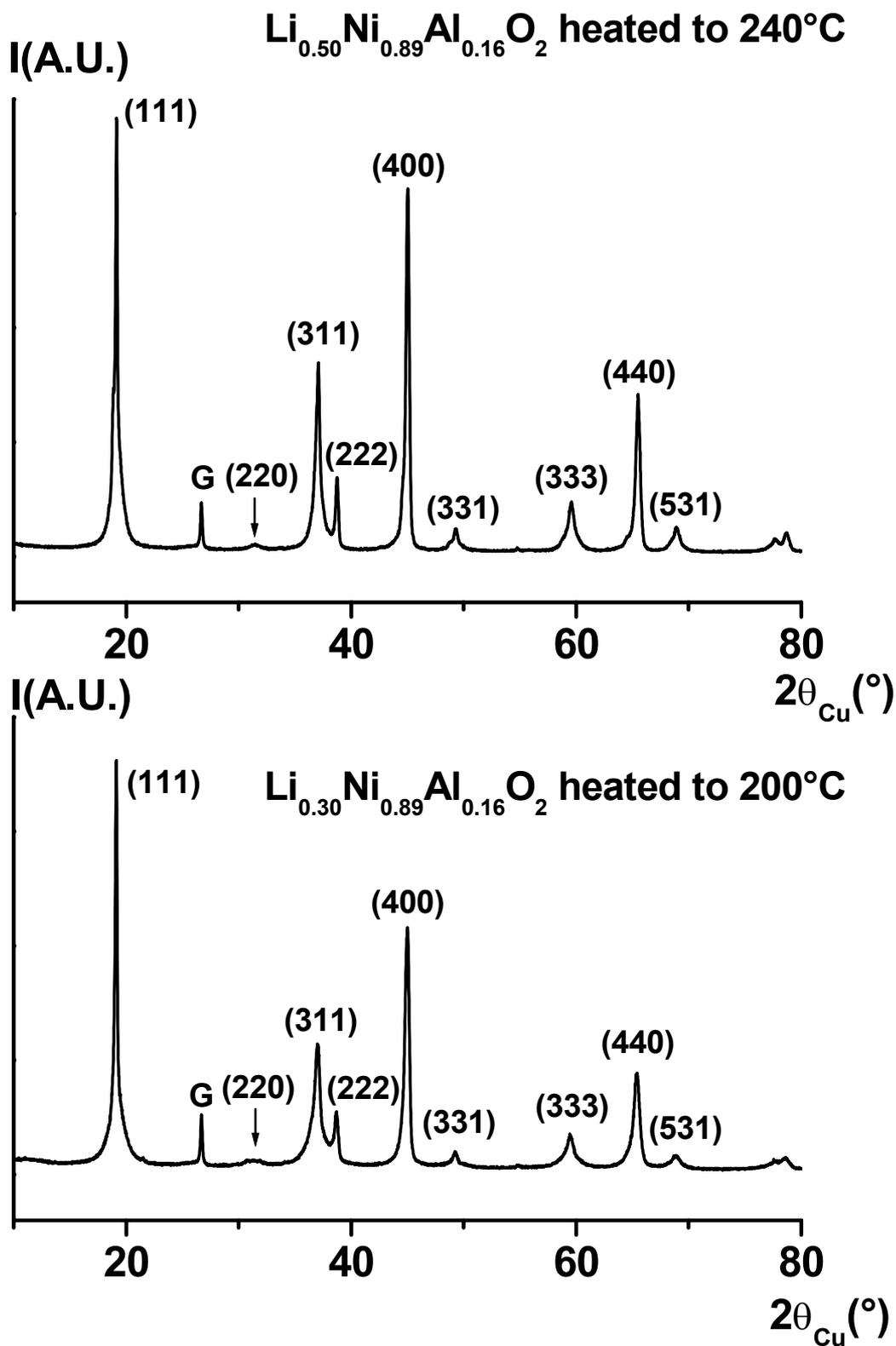


Figure B.I.7 Diagrammes de diffraction des rayons X ex situ de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ chauffé deux heures à 240°C et de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ chauffé deux heures à 200°C.

2.3 Evolution des paramètres de maille

L'élargissement des raies de diffraction ainsi que l'existence de raies parasites dues à la chambre haute température, n'ont pas permis de réaliser un affinement des diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* par la méthode de Rietveld. Néanmoins, ces diffractogrammes ont pu être indexés avec une maille monoclinique (C2/m), hexagonale (R-3m) ou cubique (Fd3m) (comme cela est noté sur les figures B.I.4 et B.I.5). Dans chacun des cas, les paramètres a_{hex} et c_{hex} ont été calculés à partir des paramètres de la maille réelle, afin de permettre une comparaison générale des différents matériaux. La figure B.I.8, qui représente l'évolution du rapport $c_{\text{hex}}/a_{\text{hex}}$ en fonction de la température pour les différentes phases étudiées, permet de comparer directement l'avancement des processus de dégradation au cours de la 1^{ère} étape (lamellaire vers pseudo-spinelle). On observe la diminution du rapport $c_{\text{hex}}/a_{\text{hex}}$ avec l'augmentation de la température. A l'issue de cette première étape, le rapport $c_{\text{hex}}/a_{\text{hex}}$ se stabilise aux environs de 4.90, valeur critique théorique de passage à la symétrie cubique, confirmant ainsi la transformation en une phase de type spinelle. On peut remarquer que la dégradation thermique se produit à plus haute température pour les compositions plus riches en lithium et/ou en aluminium.

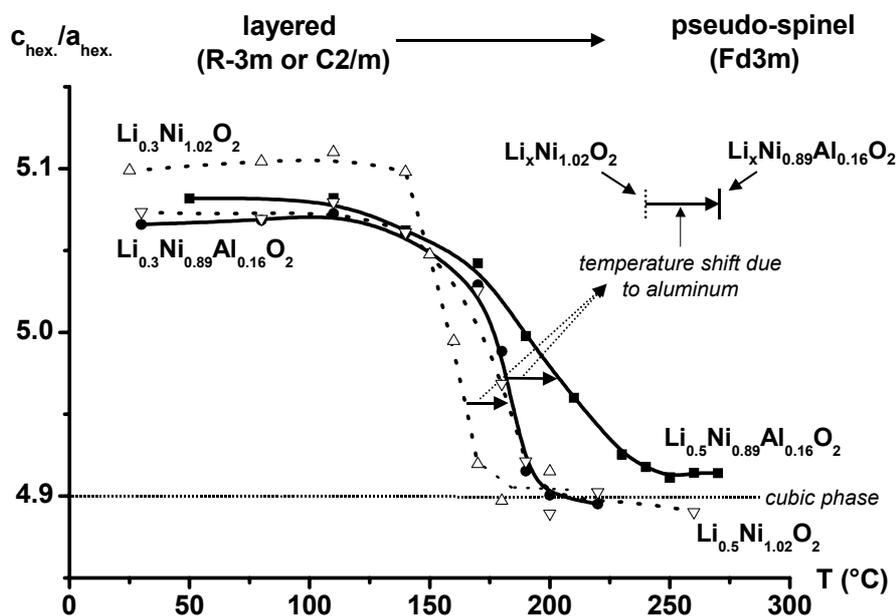


Figure B.I.8 Evolution du rapport $c_{\text{hex}}/a_{\text{hex}}$ en fonction de la température de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (∇), $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (Δ), $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (\blacksquare) et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (\bullet). Les paramètres a_{hex} et c_{hex} ont été calculés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés *in situ* en fonction de la température. Les courbes reliant les points ne sont données qu'à titre indicatif pour aider à la lecture.

2.4 Conclusion intermédiaire

Pour résumer, le même type d'évolution est observé pour les quatre matériaux : la structure lamellaire se transforme en une structure cubique de type NiO, en deux étapes.

Au cours de la première étape, qui se déroule entre 150°C et 240°C environ (suivant les compositions), la perte progressive de résolution du doublet (018)/(110) du groupe d'espace R-3m, associée à l'apparition de la raie de diffraction (220) du groupe d'espace Fd3m, indique une transition de type solution solide, entre la phase initiale de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ et une phase de type pseudo-spinelle « LiM_2O_4 ».

La deuxième étape correspond à la transition, via un domaine biphasé, de la phase de type pseudo-spinelle « LiM_2O_4 » vers une phase très désordonnée dont le diagramme peut être indexé dans le groupe d'espace R-3m. Cette phase peut être considérée comme intermédiaire entre la phase spinelle et la phase de type NiO. La diminution du rapport d'intensité (003)/(104) avec l'élévation de la température indique qu'un échange cationique a lieu entre les ions Li^+ de l'espace interfeuillet et les ions Ni/Al du feuillet au cours de la transition. A plus haute température, la disparition de la raie de diffraction (003) confirme l'évolution vers la phase de type NiO qu'on peut observer sur les diffractogrammes des produits chauffés jusqu'à 600°C. Cette deuxième étape s'accompagne d'un réarrangement de la structure du fait de la perte significative d'oxygène (~ 25 à 35 %). Il est à noter qu'il n'a pas été possible de suivre *in situ* la dégradation thermique complète, du fait de la limitation en température du four (300°C).

Remarque

Les écarts de température observés entre les expériences de diffraction des rayons X et d'ATG/SM s'expliquent par des phénomènes de retards cinétiques. En effet, comme cela a été montré par Dahn, les températures de départ d'oxygène sont très dépendantes des rampes de température utilisées (1). Ainsi, les deux étapes du mécanisme sont observées à des températures plus basses sur l'évolution des diffractogrammes X que sur les courbes d'ATG/SM, du fait d'une montée en température plus lente pour l'expérience de diffraction *in situ* (environ 20 heures pour monter jusqu'à 300°C contre 55 minutes seulement pour l'expérience d'ATG/SM (rampe de 5°C/min)).

3. Discussion - Mécanisme

Phases $\text{Li}_{0.50}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}_2$

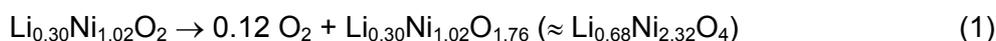
La figure B.I.9 schématise l'évolution structurale qui se produit au cours du traitement thermique dans le cas de $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ idéal. Comme il a été vu précédemment, elle se décompose en deux étapes.

La première étape correspond à la transition progressive de la phase lamellaire de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (R-3m ou C2/m) vers une phase de type pseudo-spinelle « LiM_2O_4 » (Fd3m). Elle consiste en la migration d'un quart des ions nickel du feuillet vers l'espace interfeuillet et en la migration des ions lithium, des sites octaédriques vers les sites tétraédriques de l'espace interfeuillet. Au cours de cette première étape, le réseau cfc d'oxygène est conservé ; seules des modifications progressives de la distribution cationique ont lieu, comme on peut l'observer sur l'évolution des diffractogrammes. D'après les expériences d'ATG/SM, cette première étape n'est pas accompagnée de pertes d'oxygène. En effet, dans le cas des phases $\text{Li}_{0.50}\text{MO}_2$, le rapport initial (Li+M)/O est égal à $\frac{3}{4}$, qui est la valeur théorique observée pour les phases de type spinelle LiM_2O_4 .

La deuxième étape, qui consiste en la transformation de la phase pseudo-spinelle en une phase très désordonnée (G.E. : R-3m), est associée à des pertes significatives d'oxygène ($\sim 0.25\%$) et par conséquent, à une destruction progressive des feuillets accompagnée d'un réarrangement de la structure. En effet, dans le cas des matériaux désintercalés, le rapport initial (Li+M)/O est toujours strictement inférieur à 1, qui est la valeur théorique observée pour les composés de type NiO. On observe donc un dégagement d'oxygène, quelle que soit la composition en lithium. Dans cette structure, tous les cations sont distribués statistiquement dans les sites octaédriques du réseau cfc d'oxygène.

Phases $\text{Li}_{0.30}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}_2$

Le mécanisme de la première étape est différent pour les matériaux Li_xMO_2 ($x < 0.50$). En effet, le rapport initial (Li+M)/O étant strictement inférieur à $\frac{3}{4}$, elle est accompagnée dans ce cas d'un dégagement d'oxygène associé à un réarrangement de la structure selon les réactions :



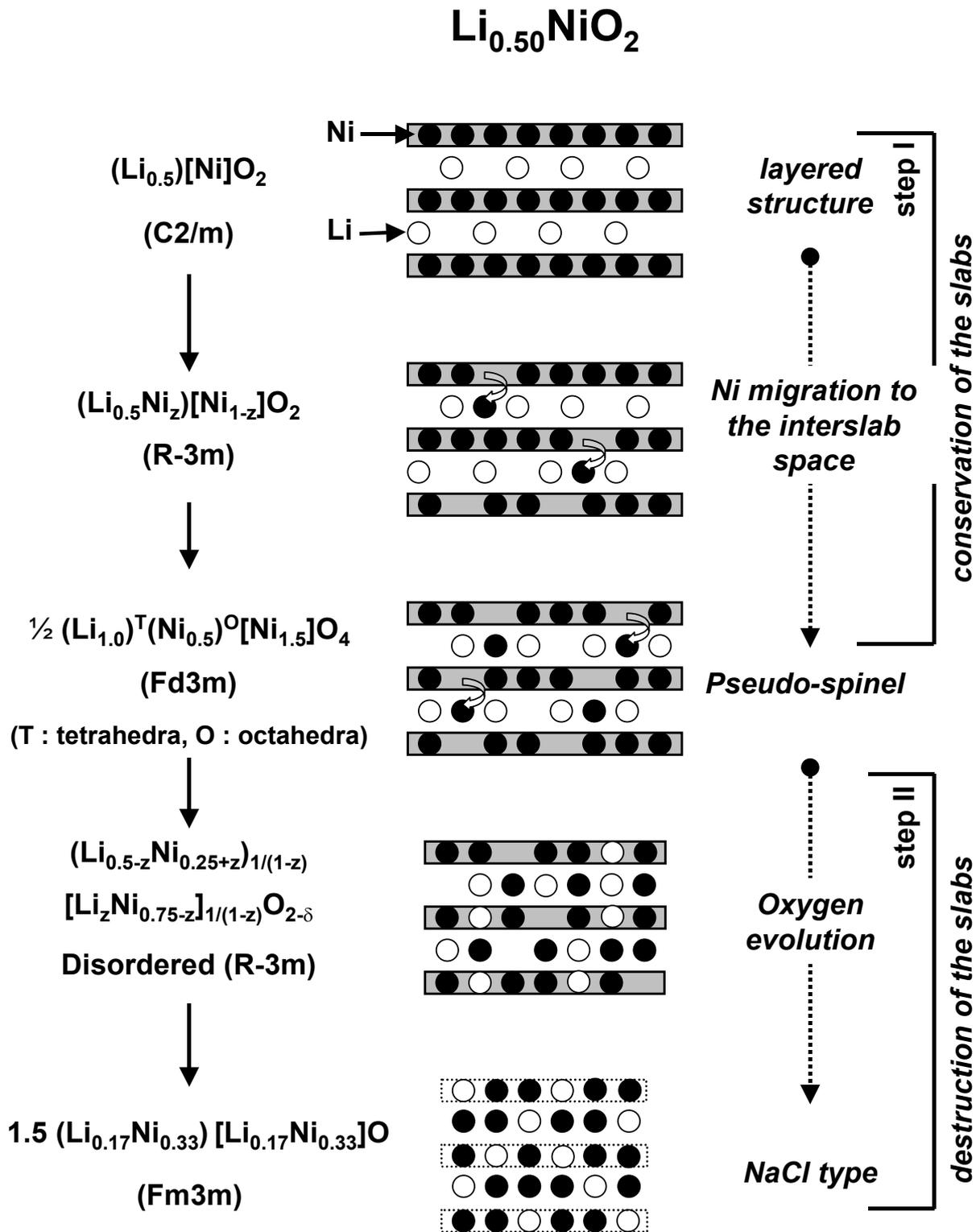


Figure B.I.9 Représentation schématique des modifications structurales observées pour $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ au cours du processus de dégradation thermique.

On peut noter le bon accord entre les mesures expérimentales d'ATG/SM et les compositions théoriques (*i.e.*, $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{2.27}\text{O}_4$ par rapport à $\text{Li}_{0.66}\text{Ni}_{2.32}\text{O}_4$ et $\text{Li}_{0.66}\text{Ni}_{1.96}\text{Al}_{0.35}\text{O}_4$ par rapport à $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{1.98}\text{Al}_{0.36}\text{O}_4$, figure B.I.3).

Le mécanisme de la deuxième étape est par contre identique à celui observé pour les phases $\text{Li}_{0.50}\text{MO}_2$.

Chapitre II

Etude thermique des matériaux $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ ($x = 0.50$ et 0.30). Comparaison des stabilités relatives des phases $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$.

1. Phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$

1.1 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse

La figure B.II.1 représente les expériences d'ATG/SM de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$. Comme cela a déjà été observé dans les cas de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, les pertes de masse qui se produisent au cours du traitement thermique sont essentiellement dues à des dégagements d'oxygène. Les pertes d'eau et la désorption du CO_2 sont dans ce cas beaucoup plus faibles et peuvent être négligées pour le calcul des pertes de masse.

Pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, un seul pic de dégagement d'oxygène démarrant vers 295°C est observé. Dans le cas de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, le pic de dégagement d'oxygène débute à plus basse température, au voisinage de 215°C . Il peut être décomposé en deux contributions, qui correspondent vraisemblablement aux deux étapes du mécanisme de dégradation décrit au chapitre précédent.

On peut remarquer pour ces deux matériaux, que les pics de dégagement d'oxygène sont très étalés en température. Ainsi, les deux pics correspondant aux deux étapes du mécanisme de dégradation, sont moins bien dissociés pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ que pour les deux phases $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ étudiées au chapitre précédent.

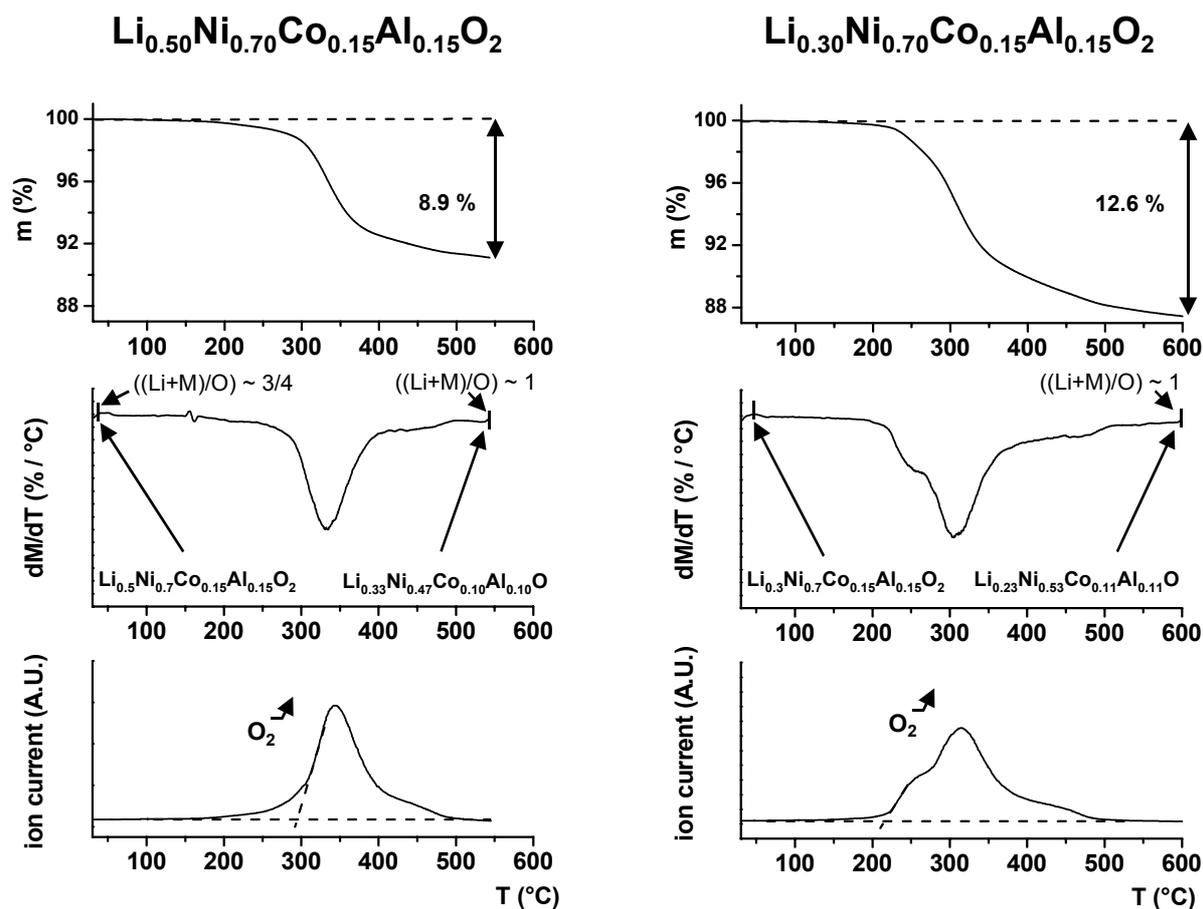


Figure B.II.1 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ (masse d'échantillon ~ 30 mg, rampe en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'argon). Les rapports $((\text{Li}+\text{M})/\text{O})$ et les compositions chimiques sont données avant et après le dégagement d'oxygène.

Comme on peut l'observer sur la figure B.II.2 dans le cas particulier de « $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ », les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur les produits récupérés à la fin des expériences d'ATG/SM sont caractéristiques d'une structure de type NiO (G.E. : Fm3m). Les pertes de masse théoriques correspondant aux transitions structurales (1) et (2) entre la phase initiale et celle de type NiO, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales : $(\Delta m)_{\text{th.}} = 8.94 \%$ contre $(\Delta m)_{\text{exp.}} = 8.9 \%$ pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $(\Delta m)_{\text{th.}} = 12.72 \%$ contre $(\Delta m)_{\text{exp.}} = 12.6 \%$ pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$:

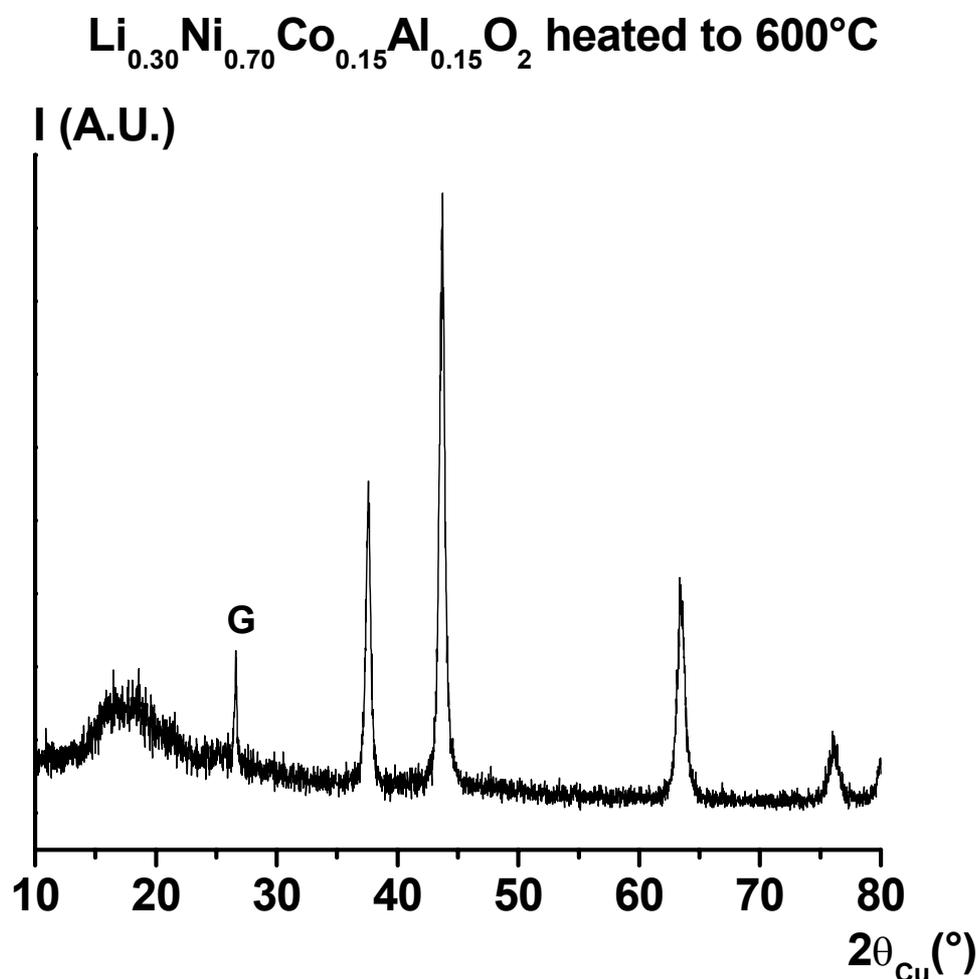
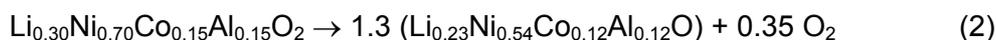
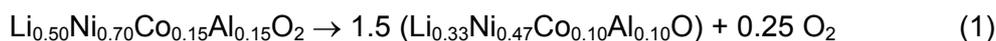


Figure B.II.2 Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ enregistré à l'issue des expériences d'ATG/SM (matériau chauffé jusqu'à 600°C).

1.2 Etude par diffraction des rayons X

La figure B.II.3 représente les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés *in situ* en fonction de la température pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$. L'analyse de ces diffractogrammes s'avère plus complexe que dans les cas de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$. En effet, on observe la présence de plusieurs phases évoluant en parallèle, avec des températures de transition différentes. Ce résultat confirme l'hypothèse structurale faite au chapitre A.II, de la coexistence de plusieurs phases de compositions voisines, due à une tendance à la ségrégation des ions cobalt et aluminium. Il est, de plus, cohérent avec les observations faites précédemment à partir des expériences d'ATG/SM. En effet, les différentes phases évoluant à des températures différentes, les dégagements d'oxygène sont plus étalés en température.

De même que pour les composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, on observe une transition entre la structure initiale de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (G.E. : R-3m) et celle de type pseudo-spinelle (G.E. : Fd3m). En effet, à partir de 170/180°C, les raies de diffraction (018)/(110) se rapprochent progressivement pour donner la raie (440) du groupe d'espace Fd3m. On observe de plus, l'augmentation de l'intensité de la raie caractéristique (220). La détermination des températures de transition s'avère plus délicate pour les matériaux $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ du fait de la présence de plusieurs phases. Les températures notées sur la figure (230°C pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et 260°C pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$) correspondent à la disparition complète de l'épaule correspondant à la raie (018) du matériau de départ, *i.e.* à la formation de deux phases de type spinelle, de compositions légèrement différentes qui s'homogénéisent à plus haute température.

La deuxième transition, entre la phase pseudo-spinelle et celle de type NiO, n'est pas observée sur la figure B.II.3 du fait de la limitation en température du four (300°C). Toutefois, comme on a pu l'observer sur les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés à la fin des expériences d'ATG/SM, les produits chauffés jusqu'à 600°C présentent bien une structure de type NiO ; la deuxième étape se produit donc aussi pour les matériaux $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, mais à des températures supérieures à 300°C.

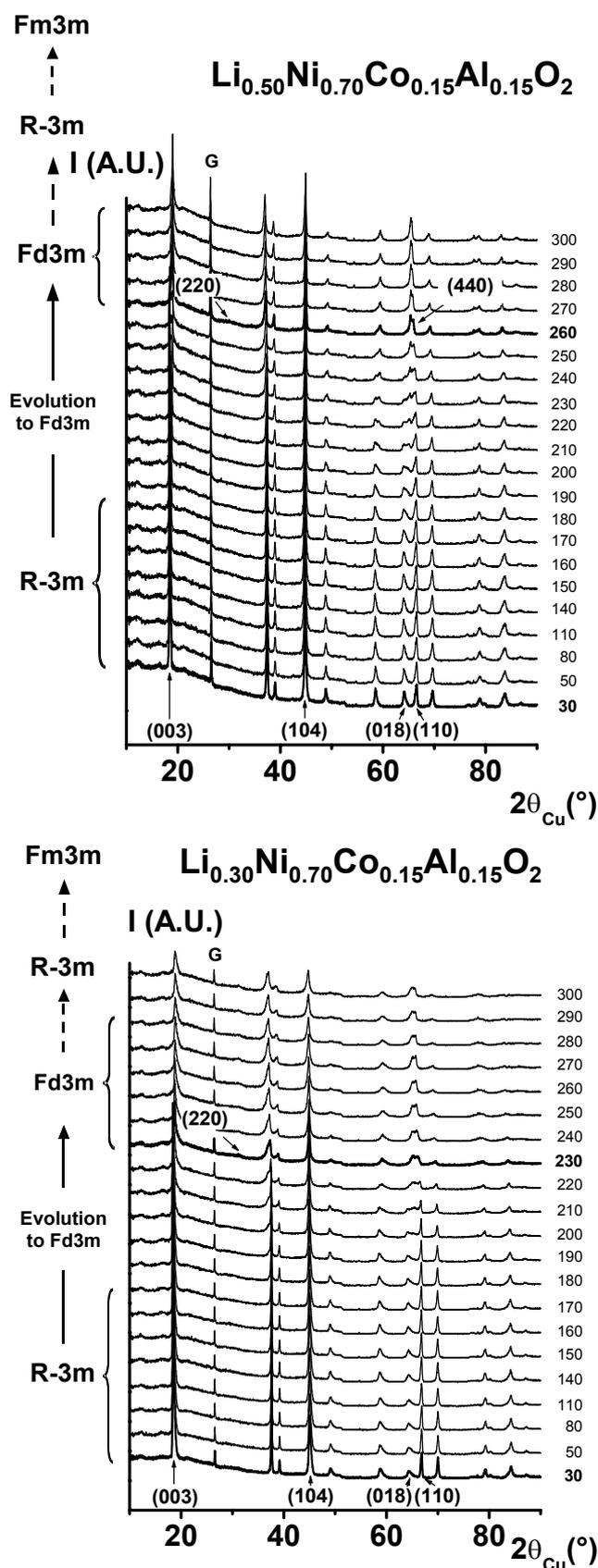


Figure B.II.3 Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ enregistrés in situ au cours de la montée en température (rampe de température entre les paliers : $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temps de stabilisation avant la mesure à chaque palier : 10 min, temps d'acquisition : 1 heure).

2. Phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$

2.1 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse

Le mécanisme de dégradation thermique de matériaux faiblement substitués en manganèse paraît être identique à celui précédemment déterminé pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$. Comme le montre la figure B.II.4, les pertes de masse observées au cours de la montée en température sont essentiellement dues à des dégagements d'oxygène. Les pertes d'eau et la désorption du CO_2 , qui ont lieu entre 150°C et 250°C environ, sont suffisamment faibles pour pouvoir être négligées dans le calcul des pertes de masse. Un seul pic est observé sur la courbe dérivée de perte de masse pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (aux environs de 315°C), alors qu'un pic supplémentaire est présent à plus basse température (aux environs de 195°C) pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.

Les matériaux « $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ », récupérés à l'issue des expériences d'ATG/SM sont caractérisés par une structure de type NiO, comme on peut le voir sur la figure B.II.5 dans le cas particulier de « $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ ». Un bon accord est observé entre les pertes de masse expérimentales et celles calculées en supposant les réactions suivantes :

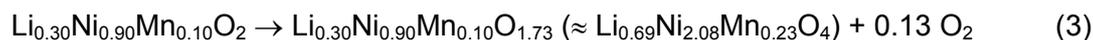


$$((\Delta m)_{\text{th.}} = 8.53 \% \text{ contre } (\Delta m)_{\text{exp.}} = 8.8 \%)$$



$$((\Delta m)_{\text{th.}} = 12.12 \% \text{ contre } (\Delta m)_{\text{exp.}} = 12.8 \%)$$

On peut remarquer que la composition calculée à la suite du premier pic de dégagement d'oxygène pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ correspond bien à la phase de type spinelle obtenue par la réaction (3) :



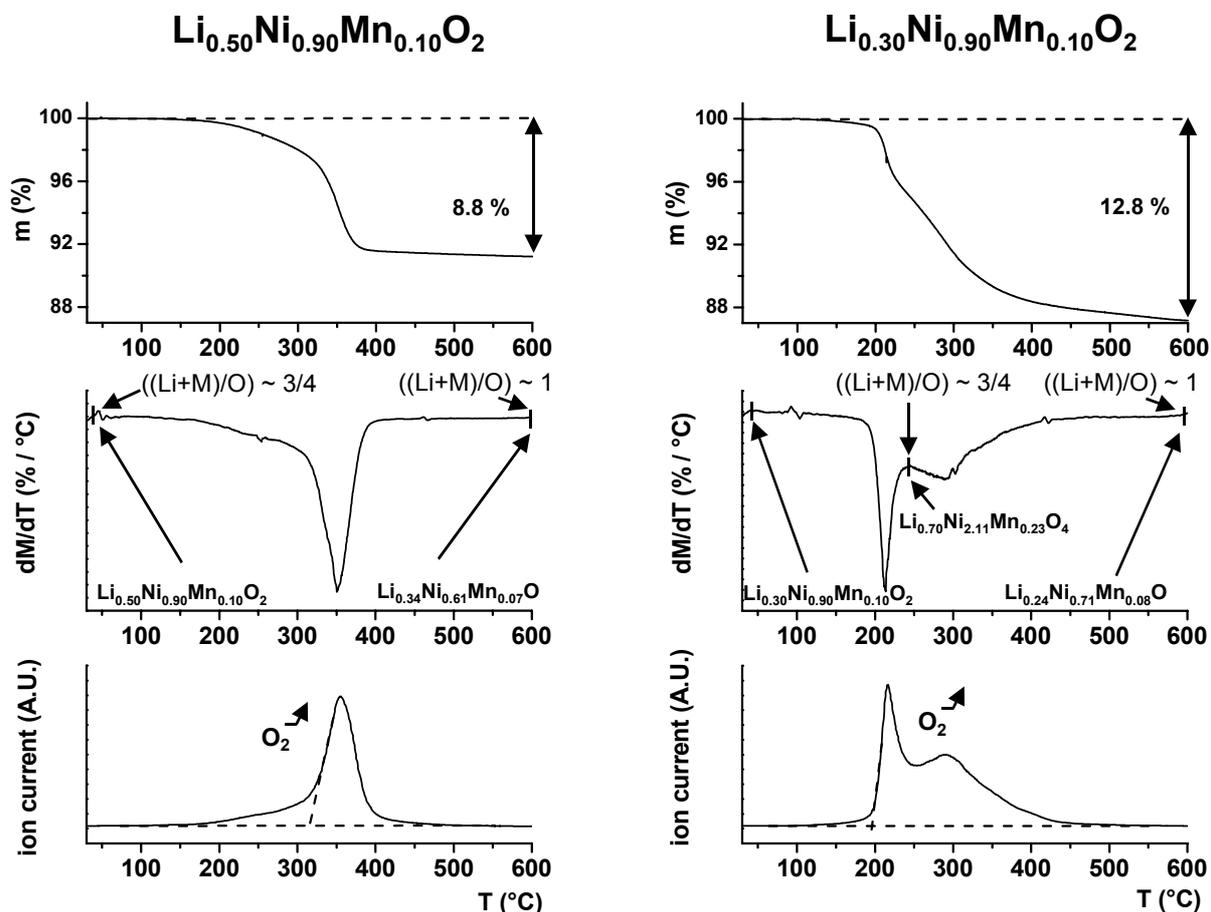


Figure B.II.4 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (masse d'échantillon ~ 30 mg, rampe en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'argon). Les rapports $((\text{Li}+\text{M})/\text{O})$ et les compositions chimiques sont données avant et après le dégagement d'oxygène.

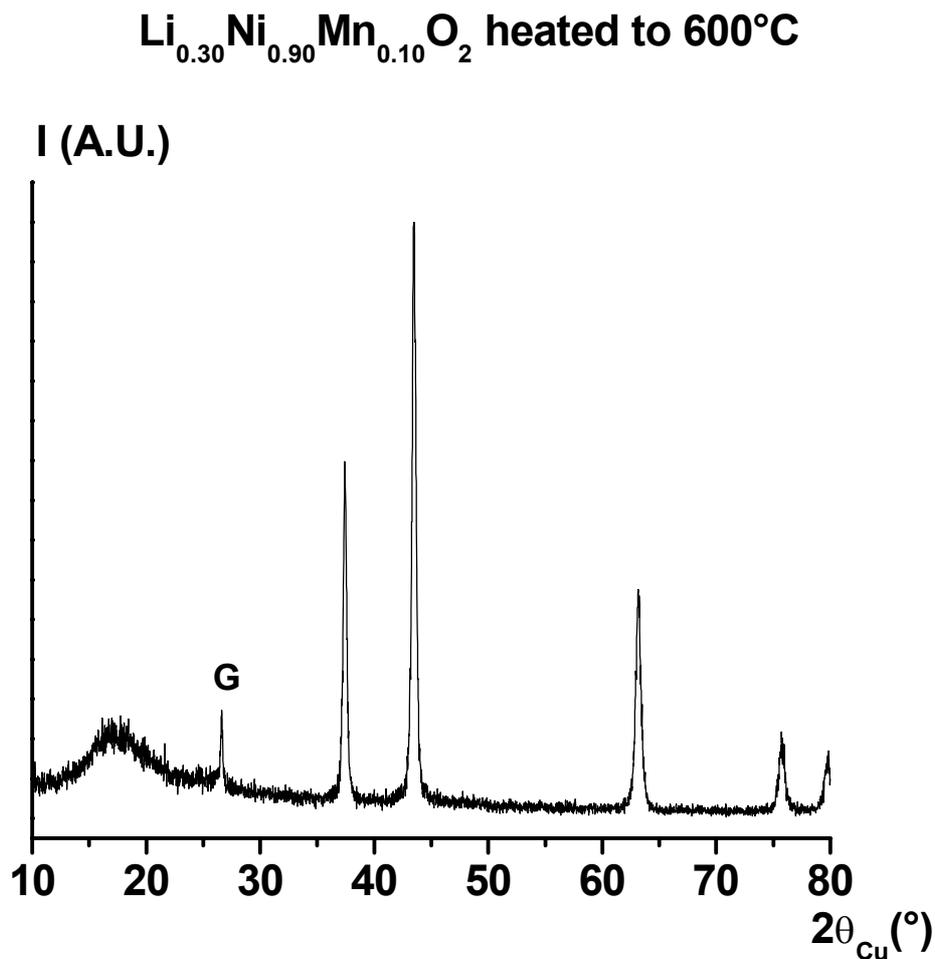


Figure B.II.5 Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ enregistré à l'issue des expériences d'ATG/SM (matériau chauffé jusqu'à 600°C).

2.2 Etude par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés *in situ* en fonction de la température pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ sont représentés à la figure B.II.6. Ils confirment le mécanisme de dégradation proposé à partir des expériences d'ATG/SM. Les deux étapes peuvent être observées sur l'évolution des diffractogrammes pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, avec la formation de la phase de type pseudo-spinelle à 180°C et celle de la phase très désordonnée de type R-3m à 300°C (figure B.II.6). Pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, seule la première étape est observée (apparition de la phase de type pseudo-spinelle à 240°C), la seconde étape se produisant à une température supérieure à 300°C. En effet, les deux matériaux chauffés jusqu'à 600°C pendant les expériences d'ATG/SM, présentent bien une structure de type NiO (figure B.II.5).

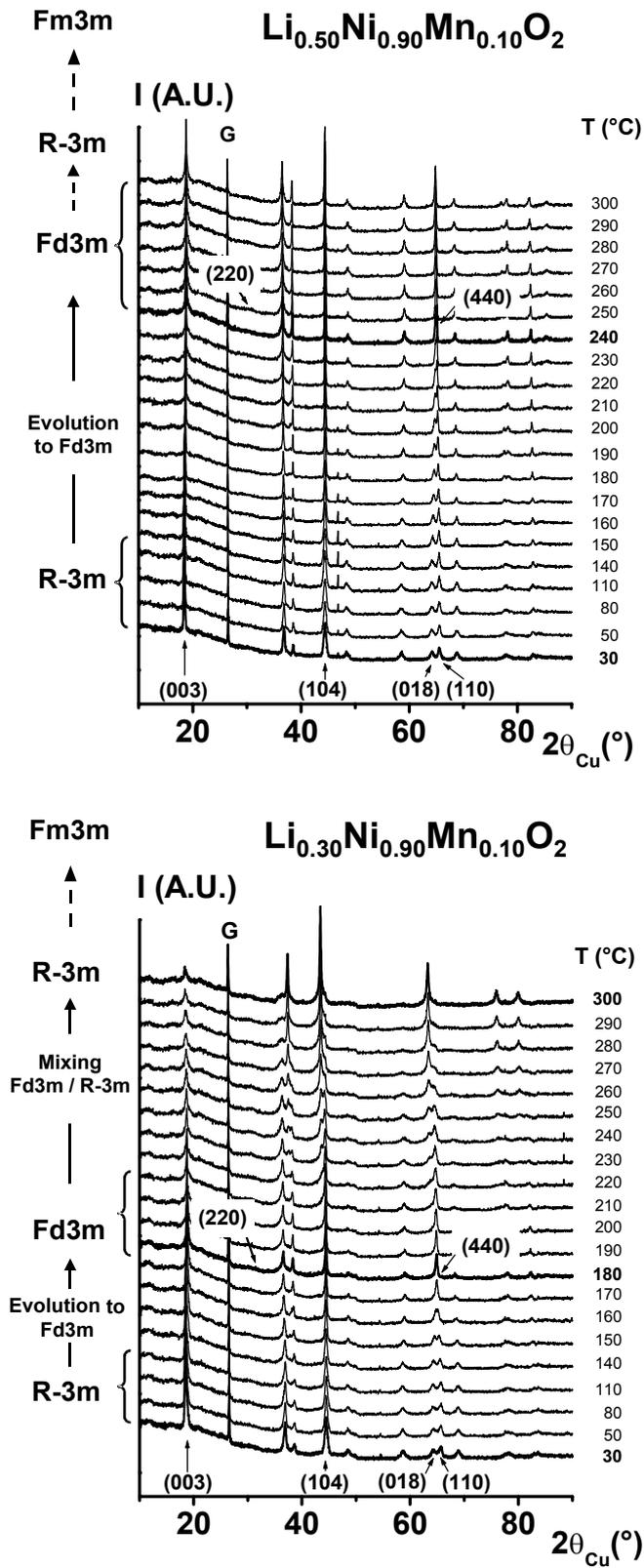


Figure B.II.6 Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ enregistrés in situ au cours de la montée en température (rampe de température entre les paliers : $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temps de stabilisation avant la mesure à chaque palier : 10 min, temps d'acquisition : 1 heure).

3. Comparaison des stabilités relatives

Le même mécanisme de dégradation thermique a été observé pour les quatre types de matériaux étudiés ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$). Il se déroule en deux grandes étapes :

- la première, correspondant à la transition entre la phase lamellaire initiale de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ et une phase « LiM_2O_4 » de type pseudo-spinelle, est associée à un dégagement d'oxygène, uniquement pour un taux de lithium initial strictement inférieur à 0.50.
- la deuxième consiste en la transition entre la phase « LiM_2O_4 » de type pseudo-spinelle et une phase de type NiO, par l'intermédiaire d'une phase très désordonnée, dont le diffractogramme est indexable dans le groupe d'espace R-3m. Cette seconde étape est accompagnée d'un dégagement d'oxygène quel que soit le taux de lithium initial.

3.1 Phases $\text{Li}_{0.50}\text{MO}_2$

1^{ère} étape

Pour un taux de lithium égal à 0.50, la première étape du mécanisme ne peut être observée que par les expériences de diffraction des rayons X *in situ*. En effet, la formation de la phase de type pseudo-spinelle n'est pas accompagnée d'un dégagement d'oxygène pour un rapport initial (Li+M)/O égal à $\frac{3}{4}$. Les températures de formation de la phase de type pseudo-spinelle, déterminées à partir de l'analyse des diffractogrammes, sont présentées dans le tableau B.II.1 pour les quatre matériaux étudiés.

Comme on peut le voir dans ce tableau, la phase de type pseudo-spinelle est formée à la température la plus élevée pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ($T = 260^\circ\text{C}$). Les substitutions partielles de l'aluminium ou du manganèse au nickel ont aussi un effet positif sur la stabilité thermique car elles retardent la formation de la phase pseudo-spinelle par rapport à $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (respectivement 240°C contre 200°C).

	1 st step	2 nd step
	T (°C) of the pseudo-spinel phase formation (XRD)	O ₂ release onset T (°C) (TGA/MS)
$\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	200	265
$\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$	240	290
$\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$	260	295
$\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	240	315

Tableau B.II.1 Comparaison des températures de formation des phases pseudo-spinelle, déterminées à partir des expériences de diffraction des rayons X in situ, et de l'amorce des pics de dégagement d'oxygène, déterminées à partir des expériences d'ATG/SM, de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ ont été indexés avec des mailles hexagonales (R-3m), monocliniques (C2/m) ou cubiques (Fd3m) (comme cela est reporté sur les figures B.I.5, B.I.6, B.II.3 et B.II.6). Dans chacun des cas, les paramètres de maille ont été recalculés dans le système hexagonal afin de permettre une comparaison générale des différents matériaux. Les paramètres de maille n'ont pas pu être déterminés dans le cas du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, du fait de la présence de plusieurs phases évoluant à des températures différentes. L'évolution du rapport $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$ en fonction de la température pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ est représentée sur la figure B.II.7. Elle illustre particulièrement bien l'effet stabilisateur de la substitution partielle de l'aluminium ou du manganèse au nickel. En effet, la diminution du rapport $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$ est étalée sur une plus grande gamme de température et la valeur limite (4.90), correspondant à une maille cubique, est atteinte à des températures plus élevées dans le cas des deux matériaux substitués.

2^{ème} étape

La seconde étape ne peut être observée que par les mesures d'ATG/SM, car le four utilisé pour la diffraction des rayons X *in situ* était limité à 300°C. L'évolution du dégagement d'oxygène en fonction de la température est représentée à la figure B.II.8 pour les quatre matériaux. Pour comparer les différents matériaux, nous avons choisi de prendre comme température de référence celle qui correspond à l'amorce du pic, à partir de laquelle le

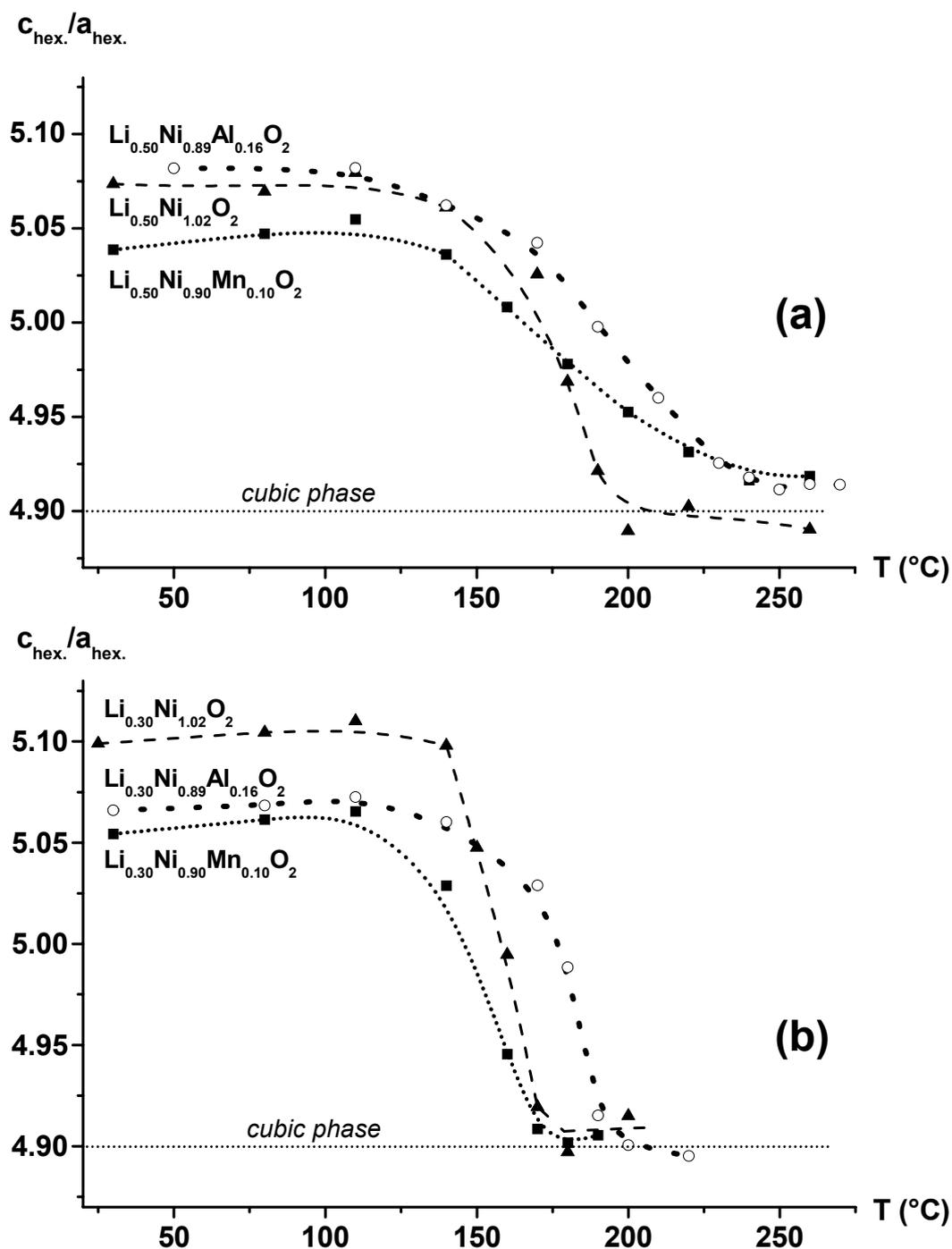


Figure B.II.7 Evolution du rapport $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$ en fonction de la température de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (- ∇ -), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (- \circ -) et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (- \square -) ($x = 0.50$ (a) et 0.30 (b)). Les paramètres $a_{\text{hex.}}$ et $c_{\text{hex.}}$ ont été calculés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés in situ en fonction de la température. Les courbes reliant les points ne sont données qu'à titre indicatif pour aider à la lecture.

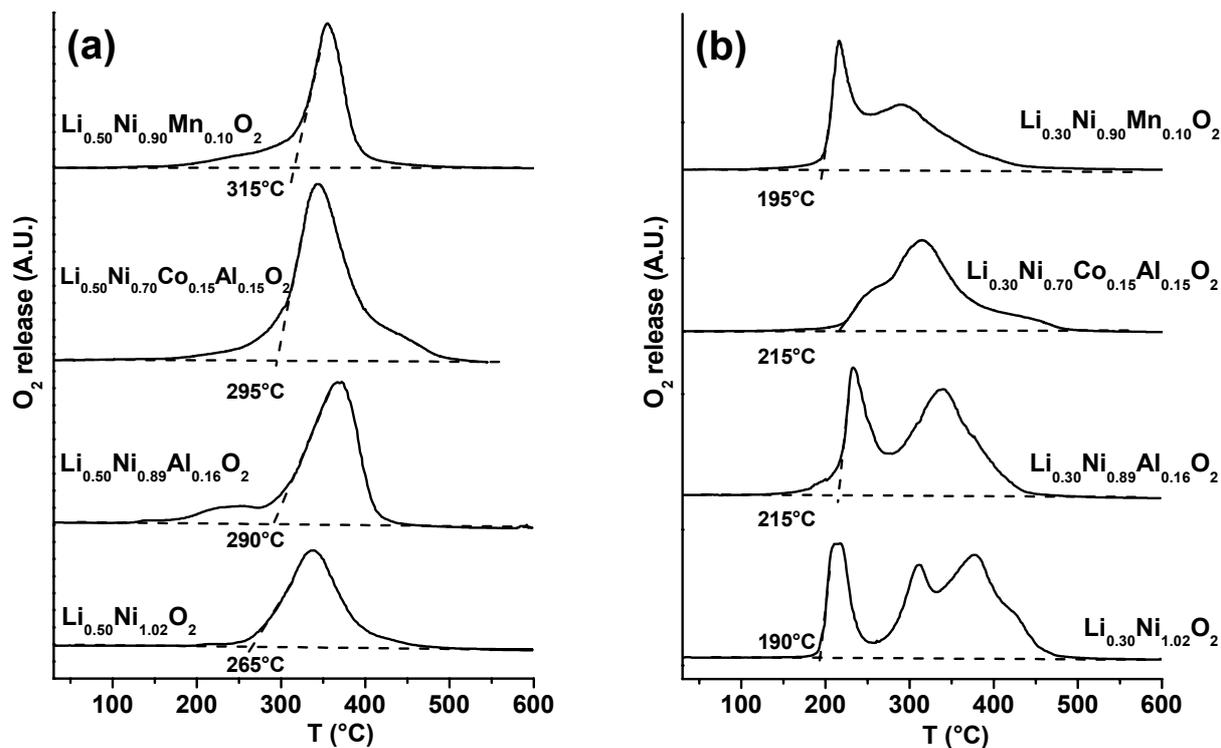


Figure B.II.8 Comparaison des courbes de dégagements d'oxygène en fonction de la température de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ ($x = 0.50$ (a) et 0.30 (b)) (masse d'échantillon ~ 30 mg, rampe en température de 5°C/min sous flux d'argon). Les courbes ont été décalées verticalement pour une meilleure lisibilité.

dégagement d'oxygène devient réellement rapide et important (Tableau B.II.1). En effet, les pertes d'oxygène que l'on peut observer à plus basse température sont en partie surévaluées du fait de l'eau qui se dégage entre 150°C et 250°C. De plus, ces pertes faibles ne correspondent pas à l'évolution majoritaire du matériau et sont vraisemblablement consécutives à des inhomogénéités dans la composition des matériaux de départ, comme on a pu l'observer, en particulier pour le matériau $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, dans la partie A. La comparaison des températures d'amorce du pic montre que la phase pseudo-spinelle correspondant au matériau initial $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ est la plus stable. En effet, le pic de dégagement d'oxygène débute dans ce cas à 315°C contre 295°C pour « $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ », 290°C pour « $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ » et 265°C pour « $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ » (tableau B.II.1). Les deux matériaux substitués à l'aluminium présentent quasiment la même température de départ d'oxygène, ce qui indique que les deux phases pseudo-spinelle correspondantes sont de stabilité équivalente (elles contiennent le même taux d'aluminium). Pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, le pic est très étalé vers les hautes températures du fait de la décomposition progressive des différentes phases de compositions voisines (chapitre A.II).

3.2 Phases $\text{Li}_{0.30}\text{MO}_2$

1^{ère} étape

Pour un taux en lithium égal à 0.30, la première étape du mécanisme peut être observée, soit par diffraction des rayons X, soit par ATG/SM, car la formation de la phase pseudo-spinelle est accompagnée dans ce cas d'un dégagement d'oxygène. Les températures de formation de la phase pseudo-spinelle, déduites des diagrammes de diffraction des rayons X et des expériences d'ATG/SM sont présentées dans le tableau B.II.2 et sur la figure B.II.8. On peut rappeler que les différences de température observées entre les diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* et les courbes d'ATG/SM sont dues à des différences de cinétique entre les deux types d'expériences.

D'après les valeurs données au tableau B.II.2, la phase de type pseudo-spinelle est formée à la température la plus élevée pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ($T = 230^\circ\text{C}$ selon l'évolution des diffractogrammes). Une amélioration de la stabilité thermique est aussi observée pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, en comparaison de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($T = 200^\circ\text{C}$ contre 180°C). Par contre, la substitution partielle du manganèse au nickel reste sans effet sur la température d'apparition de la phase pseudo-spinelle ($T = 180^\circ\text{C}$), ce qui est confirmé par la comparaison des courbes de dégagement d'oxygène. En effet, on observe pour

$\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ un premier pic fin démarrant à la même température que pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (figure B.II.8).

	1 st step		2 nd step
	T (°C) of the pseudo-spinel phase formation (XRD)	O ₂ release onset T (°C) 1 st peak (TG/MS)	T (°C) of the disordered R-3m phase formation (XRD)
$\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	180	190	270
$\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$	200	215	> 300
$\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$	230	215	> 300
$\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$	180	195	300

Tableau B.II.2 Comparaison des températures de formation des phases pseudo-spinelle, déterminées à partir des expériences de diffraction des rayons X in situ, et de l'amorce des pics de dégagement d'oxygène, déterminées à partir des expériences d'ATG/SM, de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.

L'ensemble de ces observations est corroboré par l'évolution du rapport $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$ des phases $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ en fonction de la température représentée à la figure B.II.7. En effet, la substitution partielle de l'aluminium au nickel induit un ralentissement de la diminution du rapport $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$ et un déplacement vers les plus hautes températures, en comparaison de la phase $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Par contre, aucune stabilisation de la structure lamellaire n'est observée avec la substitution partielle du manganèse.

2^{ème} étape

La deuxième étape du mécanisme de dégradation thermique correspond au deuxième pic de dégagement d'oxygène observé sur les courbes de spectrométrie de masse. Cette seconde étape peut aussi être suivie partiellement pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ sur les diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* (figures B.I.5 et B.II.6). En effet, l'évolution vers la phase très désordonnée R-3m se produit en dessous de 300°C pour ces deux matériaux. Comme on peut le voir sur les figures B.I.5 et B.II.6, la température de disparition de la phase pseudo-spinelle est plus élevée pour

$\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ ($T = 300^\circ\text{C}$) que pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($T = 270^\circ\text{C}$), confirmant ainsi l'effet stabilisateur du manganèse sur la phase pseudo-spinelle, déjà observé pour $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$. Dans les cas de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ et de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, la phase pseudo-spinelle n'a pas encore complètement disparu à 300°C , ce qui montre la plus grande stabilité de ces deux phases. D'après les courbes de spectrométrie de masse représentées à la figure B.II.8, le dégagement d'oxygène correspondant à la deuxième étape du mécanisme semble débuter à une température plus élevée pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ que pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$. Par contre, il est plus étalé vers les hautes températures dans le cas de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, du fait de la dégradation progressive des différentes phases.

4. Conclusion - Discussion

Les substitutions partielles de l'aluminium, du cobalt/aluminium et du manganèse au nickel ont des effets contrastés sur la stabilisation thermique des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. En effet, la substitution partielle de l'aluminium au nickel retarde les deux étapes du mécanisme en décalant les transitions de phase vers des températures plus élevées et en élargissant le domaine de stabilité de la phase pseudo-spinelle. La substitution partielle du cobalt au nickel semble améliorer la stabilité du matériau initial en retardant plus fortement la formation de la phase pseudo-spinelle en comparaison des composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$. Par contre, du fait de la coexistence de plusieurs phases de compositions voisines, son influence sur la deuxième étape est un peu moins évidente. Concernant l'influence du manganèse, on observe une très forte stabilisation de la phase pseudo-spinelle pour un taux de lithium initial égal à 0.50. Par contre, pour $x = 0.30$, l'effet stabilisateur est plus faible (ce qui est à relativiser compte tenu de la présence de 10 % de manganèse contre 15 % d'aluminium pour les composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$).

Enfin, on peut remarquer pour tous les types de matériaux, que les phases désintercalées sont d'autant plus instables que le taux de lithium est faible. En effet, la phase pseudo-spinelle apparaît à des températures plus basses et a un domaine de stabilité en température plus réduit pour les matériaux $\text{Li}_{0.30}\text{MO}_2$ que pour $\text{Li}_{0.50}\text{MO}_2$.

4.1 Effet du taux de lithium

Cette étude thermique a montré, comme cela était attendu, que la stabilité des phases Li_xMO_2 diminue avec un taux de lithium décroissant. En effet, l'oxydation du matériau s'accompagne d'une augmentation du nombre d'ions Ni^{4+} instables au sein de la structure, ce qui favorise les départs d'oxygène (associés à la réduction des ions nickel) au cours de l'élévation de la température. De plus, la stabilité des phases lamellaires diminue avec la diminution du nombre d'ions lithium jouant un rôle d'écran entre les couches adjacentes d'oxygène.

4.2 Effet de l'aluminium

La comparaison des stabilités relatives des différents matériaux a montré que la substitution partielle de l'aluminium au nickel ralentit la formation de la phase de type pseudo-spinelle et augmente le domaine de stabilité en température de cette phase par rapport au matériau non substitué.

La transformation au cours du processus de dégradation thermique, de la phase lamellaire vers la phase de type pseudo-spinelle, nécessite des migrations cationiques entre les sites octaédriques du feuillet et ceux de l'espace interfeuillet, via les sites tétraédriques. Le chemin théorique suivi par les ions nickel ou aluminium au cours de cette première étape est schématisé sur la figure B.II.9. Les ions Al^{3+} étant stables en environnement tétraédrique, il est probable que ce soient eux qui migrent préférentiellement aux ions nickel, du feuillet vers l'espace interfeuillet pour former la phase de type pseudo-spinelle. En effet, du fait de leur configuration électronique $3d^6$, les ions Ni^{4+} ne sont pas stables en site tétraédrique, alors qu'une transition défavorable, spin faible \rightarrow spin fort, est nécessaire pour que les ions Ni^{3+} ($3d^7$) migrent en site tétraédrique. Contrairement aux ions nickel, les ions Al^{3+} sont alors probablement stabilisés dans ces sites tétraédriques intermédiaires, rendant ainsi plus difficiles les réarrangements cationiques nécessaires pour former la phase pseudo-spinelle, d'où un ralentissement de la formation de cette phase.

La stabilité de la phase pseudo-spinelle augmente vraisemblablement pour les mêmes raisons avec la présence d'aluminium. En effet, au cours de l'évolution vers la phase de type NiO, les sites tétraédriques sont aussi mis en jeu, même si une reconstruction locale de la structure a lieu.

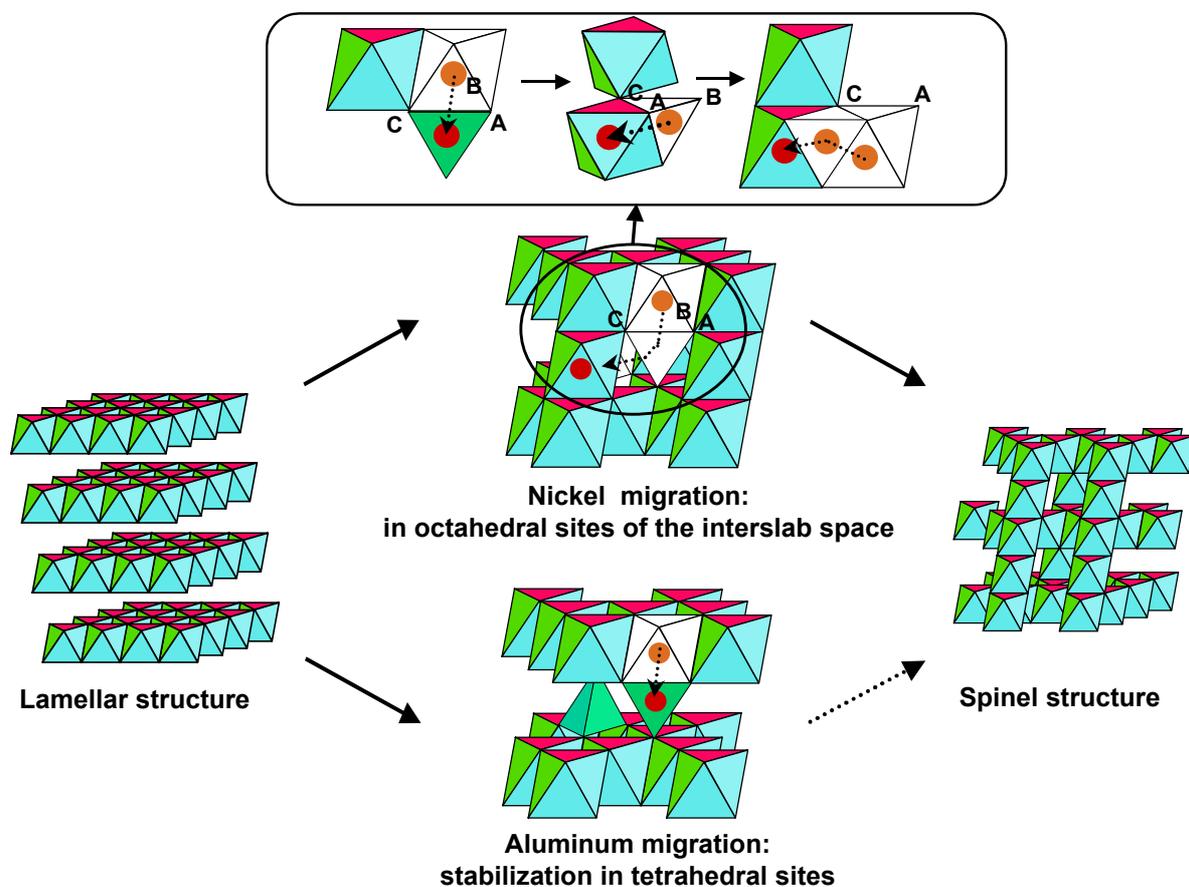


Figure B.II.9 Représentation schématique du chemin théorique suivi par les ions nickel ou aluminium au cours de la transition entre les phases lamellaire et pseudo-spinelle. Dans le cas de la migration des ions aluminium, les structures intermédiaires avec l'aluminium en site tétraédrique sont stabilisées ; la formation de la phase de type spinelle est donc thermiquement retardée.

4.3 Effet du cobalt

L'amélioration de la stabilité thermique des phases initiales $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ en comparaison des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ peut être expliquée par une diminution du taux d'ions nickel dans l'espace interfeuillet, qui rendrait la formation de la phase pseudo-spinelle plus longue, à taux d'aluminium équivalents. Concernant la stabilité des phases de type pseudo-spinelle correspondantes, on peut remarquer que les ions Co^{3+} sont plus difficilement réductibles que les ions nickel (19). En effet, dans le cas des phases Li_xCoO_2 ($0.40 < x < 0.60$), Dahn a montré que le mécanisme de dégradation ne comportait qu'une seule étape selon la réaction :



Les ions cobalt devraient donc avoir un effet stabilisateur supplémentaire sur les phases de type pseudo-spinelle. Cet effet est difficile à observer dans notre cas, du fait de la présence d'inhomogénéités de composition.

4.4 Effet du manganèse

Dans le cas du manganèse, on peut penser que l'amélioration de la stabilité de la phase pseudo-spinelle vient de la présence des ions tétravalents Mn^{4+} , stables dans la structure, qui s'accompagne de la diminution du degré d'oxydation moyen des ions nickel, d'où un nombre d'ions Ni^{4+} instables plus faible. Ce phénomène pourrait être aussi à l'origine de la stabilisation thermique observée dans le cas de la substitution partielle des ions Ti^{4+} au nickel (7,11). En effet, le calcul du degré d'oxydation moyen des ions nickel dans la phase pseudo-spinelle $\text{Li}_{0.70}\text{Ni}_{2.11}\text{Mn}_{0.23}\text{O}_4$, obtenue après le premier dégagement d'oxygène à partir de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (figure B.II.4), montre la présence d'un taux très faible d'ions Ni^{IV} dans la structure (0.05 Ni^{IV} pour 2.06 Ni^{III}), d'où l'amortissement très sensible du deuxième pic de dégagement d'oxygène (figure B.II.8). La comparaison avec la phase pseudo-spinelle $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{2.27}\text{O}_4$, obtenue à partir de la phase $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (figure B.I.3), montre une proportion beaucoup plus importante d'ions Ni^{IV} , avec 0.52 Ni^{IV} pour 1.75 Ni^{III} dans la structure, d'où une plus grande instabilité (figure B.II.8). La quasi-absence de stabilisation de la phase initiale $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ s'explique par le taux important d'ions Ni^{IV} au départ (de 0.45 à 0.60 suivant les hypothèses de distribution cationique).

5. Expériences complémentaires en cours de traitement

Dans le but de comprendre les mécanismes de stabilisation thermique et de vérifier l'hypothèse proposée dans le cas de la substitution partielle de l'aluminium au nickel, une étude par diffraction des neutrons a été réalisée sur le diffractomètre D20 à l'ILL (Grenoble), en collaboration avec G. Rousse. Le générateur haut flux, associé à un détecteur courbe a permis d'obtenir des diffractogrammes de bonne qualité en dix minutes. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés tout au long de la rampe en température entre l'ambiante et 400/450°C (limite du four).

L'évolution en température des diffractogrammes des phases désintercalées $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ illustre remarquablement bien le mécanisme présenté précédemment (figures B.II.10 et B.II.11). Les deux transitions y sont nettement visibles, en particulier sur l'agrandissement dans le domaine angulaire $[50^\circ - 60^\circ(2\theta)]$ représentant l'évolution du doublet (018)/(110). Dans le cas de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, la disparition complète de la phase lamellaire est observée vers 216°C, celle de l'apparition de la phase très désordonnée R-3m, vers 320/325°C. On peut noter le léger décalage vers les plus hautes températures par rapport aux températures relevées au chapitre B.I, qui s'explique par une montée en température plus rapide (retards cinétiques).

Les expériences venant juste d'être réalisées, l'affinement de ces diffractogrammes n'a pas encore été effectué à la date où ce manuscrit est écrit.

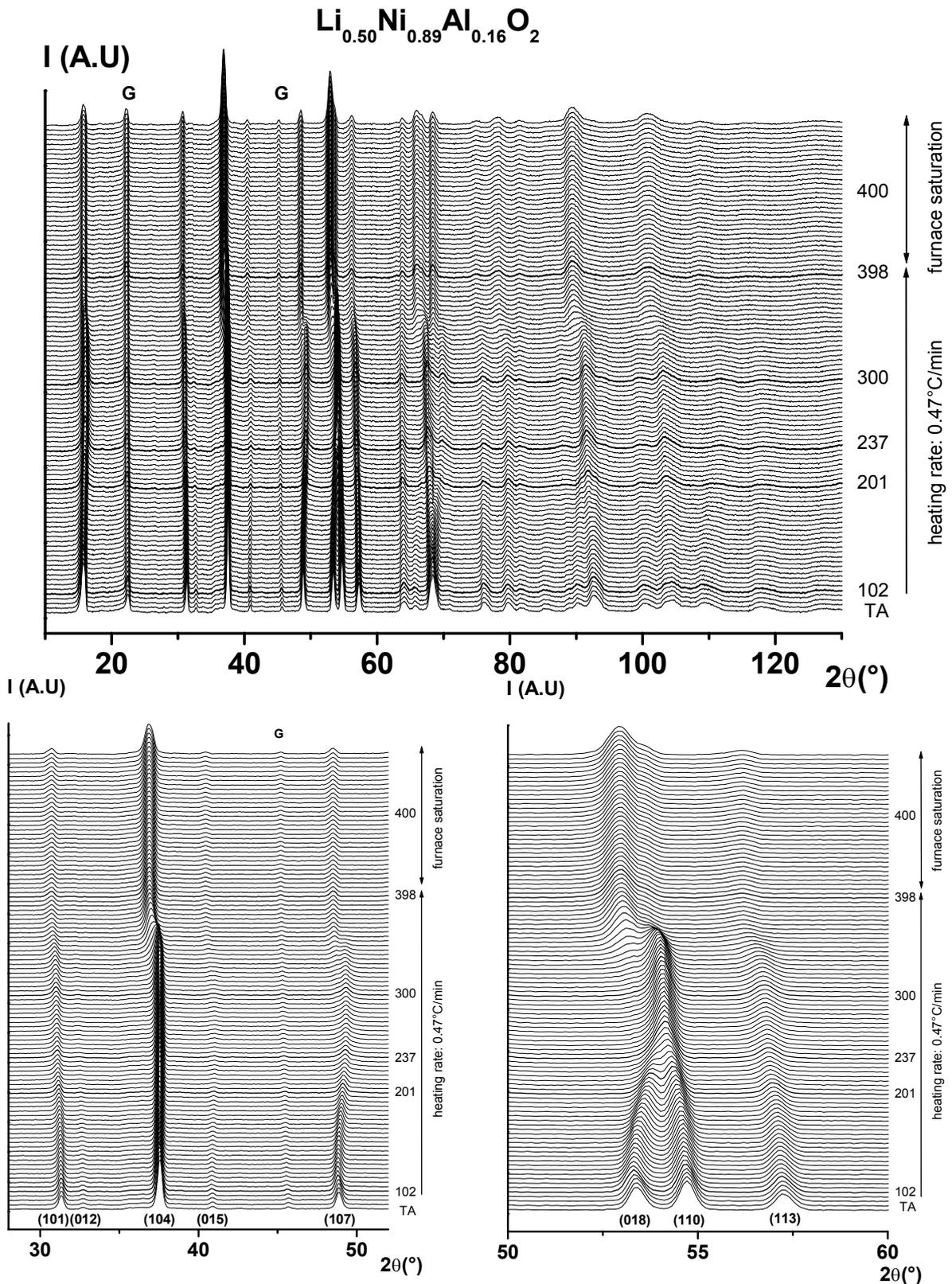


Figure B.II.10 Evolution des diagrammes de diffraction des neutrons de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ enregistrés in situ au cours de la montée en température (acquisitions de 10 min). Les agrandissements dans les domaines angulaires $[28^\circ - 52^\circ (2\theta)]$ et $[50^\circ - 60^\circ (2\theta)]$ sont représentés en dessous pour une meilleure lisibilité. L'indexation des raies de diffraction de la phase de départ est donnée pour une meilleure compréhension (G : graphite).

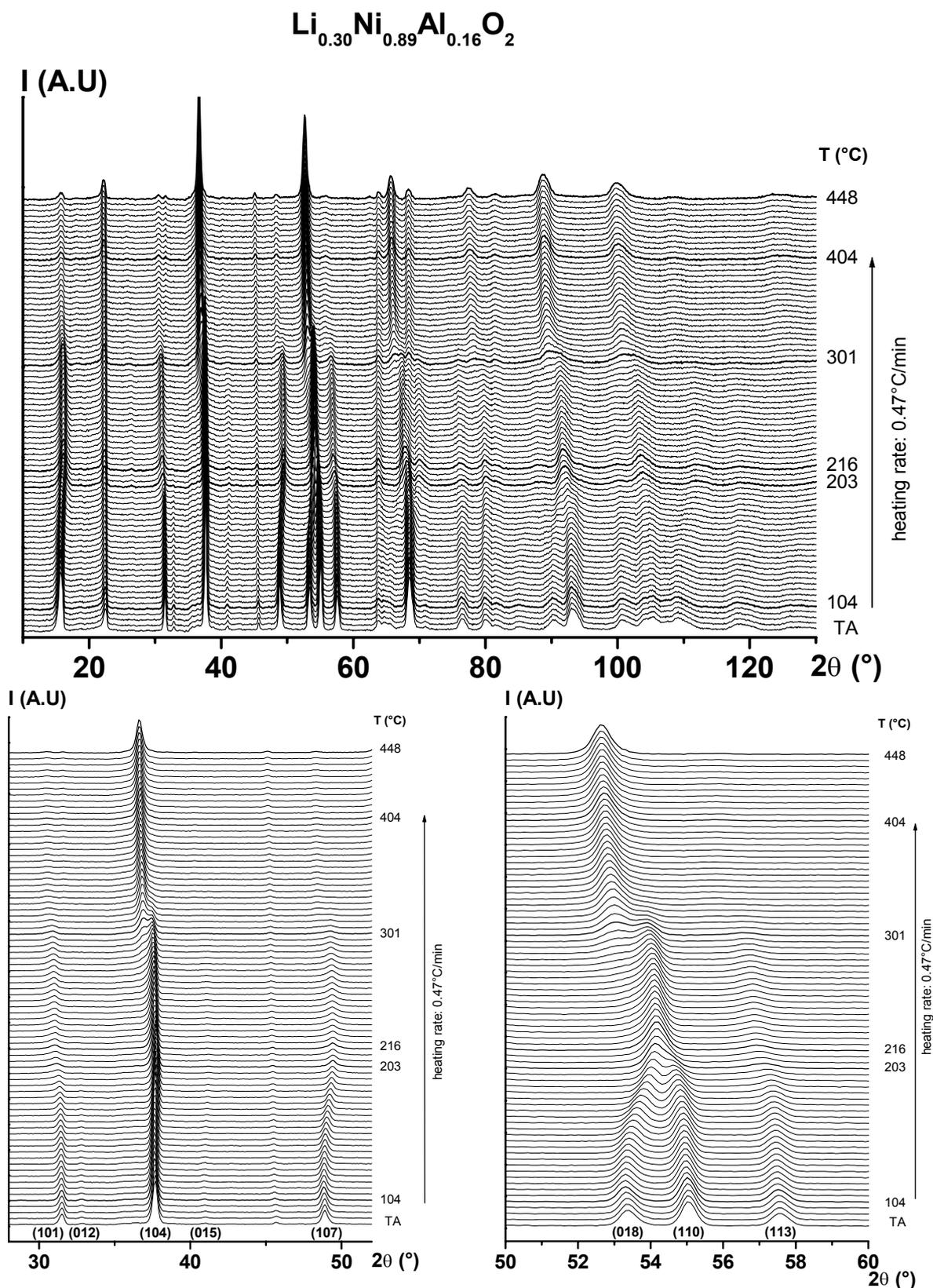


Figure B.II.11 Evolution des diagrammes de diffraction des neutrons de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ enregistrés in situ au cours de la montée en température (acquisitions de 10 min). Les agrandissements dans les domaines angulaires $[28^\circ - 52^\circ (2\theta)]$ et $[50^\circ - 60^\circ (2\theta)]$ sont représentés en dessous pour une meilleure lisibilité. L'indexation des raies de diffraction de la phase de départ est donnée pour une meilleure compréhension (G : graphite).

Bibliographie

1. J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac and U. Von Sacken, *Solid State Ionics*, **69**, 265 (1994).
2. T. Ohzuku, A. Ueda and M. Kouguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(12), 4033 (1995).
3. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **109**, 295 (1998).
4. Z. Zhang, D. Fouchard and J. R. Rea, *Solid State Ionics*, **70**, 16 (1998).
5. P. Biensan, B. Simon, J. P. Pérès, A. De Guibert, M. Broussely, J. M. Bodet and F. Pertion, *J. Power Sources*, **81-82**, 906 (1999).
6. D. D. MacNeil, Z. Lu, Z. Chen and J. R. Dahn, *J. Power Sources*, **108**, 8 (2002).
7. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(9), 3117 (1997).
8. P. Novak, R. Nesper, M. Coluccia, F. Joho and A. Piotta Piotta, in *Extended abstract of the Lithium Battery Discussion: Electrode Materials*, abstract 56, (2001).
9. T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chemistry Letters*, , 744 (2001).
10. J. P. Cho, H. S. Jung, Y. C. Park, G. B. Kim and H. S. Lim, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**(1), 15 (2000).
11. S. H. Chang, S. Kang, S. Song, J. Yoon and J. Choy, *Solid State Ionics*, **86-88**, 171 (1996).
12. Y. Gao, M. V. Yakovleva and W. B. Ebner, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**(3), 117 (1998).
13. M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough and P. Groves, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 1137 (1985).
14. R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, *J. Solid State Chem.*, **110**, 216 (1994).
15. K.-K. Lee, W.-S. Yoon, K.-B. Kim, K.-Y. Lee and S.-T. Hong, *J. Electrochem. Soc.*, **148**(7), A716 (2001).
16. T. Shirakami, M. Takematsu, A. Hirano, R. Kanno, K. Yamaura, M. Takano and T. Atake, *Mat. Sc. and Eng.*, **B54**, 70 (1998).
17. J. P. Pérès, F. Weill and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **116**(1-2), 19 (1999).
18. M. E. Arroyo de Dompablo, C. Marianetti, A. Van der Ven and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, **63**, 144107 (2001).
19. I. Saadoun, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, **7**(12), 2505 (1997).

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre des études aujourd'hui en cours pour optimiser le nickelate de lithium et, en particulier, améliorer la stabilité thermique du matériau à l'état chargé. Il s'est déroulé en deux étapes :

- détermination de l'influence de la substitution partielle de l'aluminium, du manganèse et de la co-substitution cobalt/aluminium sur les propriétés structurales et électrochimiques des phases Li_xNiO_2 ,
- détermination du mécanisme de dégradation thermique des phases correspondantes $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Al/Co}$) à l'état chargé et compréhension des mécanismes de stabilisation observés lors de la substitution partielle de ces cations au nickel.

La caractérisation structurale des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.10 \leq y \leq 0.50$), réalisée par diffraction des rayons X et des neutrons, a montré qu'une solution solide n'était obtenue que dans un domaine de composition limité ($y < 0.5$). L'élargissement des raies de diffraction (111) avec un taux croissant d'aluminium a été attribué à une tendance à la ségrégation des ions Al^{3+} au sein de la structure. Environ 5 % d'ions Ni^{II} ont été mis en évidence dans l'espace interfeuillet par l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction et ce, quelle que soit la composition en aluminium.

La substitution partielle du cobalt au nickel dans la phase " $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ " s'est accompagnée d'une diminution très nette du nombre d'ions Ni^{II} dans l'espace interfeuillet. En effet, 1 % d'ions nickel ont été déterminés sur le site du lithium par l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$. Néanmoins, la tendance à la ségrégation des ions cobalt, associée à celle des ions Al^{3+} , a conduit à la formation d'un matériau composé de plusieurs phases de compositions voisines.

Dans le cas de la substitution partielle du manganèse au nickel, l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons a montré, respectivement, la présence de 5 % et de 3 % d'ions Ni^{II} sur le site 3b du lithium pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (synthétisé en présence de 5 % d'excès de lithium) et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$ (synthétisé en présence de 50 % d'excès de lithium). La diffraction des neutrons a permis d'exclure l'hypothèse de la présence de manganèse sur le site du lithium ; par contre, la confrontation des affinements des diffractogrammes X et neutrons n'a pas permis de déterminer clairement la distribution

cationique du feuillet (présence d'ions Li^+ , Ni^{2+} ou de lacunes dans le feuillet pour compenser les charges des ions Mn^{4+} du feuillet et des ions Ni^{2+} de l'espace interfeuillet ?).

La caractérisation électrochimique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0.10 \leq y \leq 0.25$) a montré une diminution de la capacité réversible et une augmentation de la polarisation avec l'augmentation du taux d'aluminium, dues à l'électro-inactivité des ions Al^{3+} . La capacité irréversible importante à la fin du premier cycle (~ 50 mAh/g) a été expliquée par la présence des 5 % d'ions Ni^{II} dans l'espace interfeuillet. Par contre, une bonne stabilité en cyclage a été observée pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$. De plus, la substitution par seulement 10 % d'aluminium a permis d'éviter les transitions structurales observées en cyclage pour Li_xNiO_2 .

Une amélioration très sensible des performances électrochimiques a été observée avec la substitution partielle du cobalt au nickel dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ ($y = 0.15$). En effet, une capacité réversible de 150 mAh/g a été obtenue pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, associée à une diminution de la capacité irréversible (< 30 mAh/g) et à une très bonne stabilité en cyclage (perte de seulement 13 % de la capacité initiale sur 50 cycles). Il est à noter que des matériaux du type $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ sont actuellement utilisés par la SAFT dans des batteries prototypes pour diverses applications (véhicules électriques, véhicules électriques hybrides, applications spatiales...).

Pour les matériaux " $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ ", les tests électrochimiques en cyclage ont mis en évidence une diminution très sensible des performances, avec une capacité réversible faible (110 mAh/g) et une capacité irréversible élevée en fin de premier cycle (~ 60 mAh/g pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$). Toutefois, la substitution de seulement 10 % de manganèse au nickel a permis d'éviter les transitions structurales observées en cyclage pour Li_xNiO_2 .

L'étude thermique, réalisée par analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse et par diffraction des rayons X *in situ* des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, a permis de déterminer le mécanisme intervenant au cours de la dégradation. Il se déroule pour les quatre types de matériaux en deux étapes :

- La première correspond à l'évolution de la phase lamellaire initiale de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ en une phase de type spinelle " LiM_2O_4 ", associée à un dégagement d'oxygène uniquement pour les composés ayant un taux de lithium initial strictement inférieur à 0.50.
- La deuxième consiste en l'évolution de cette phase pseudo-spinelle en une phase de type NaCl dérivant de NiO, via une phase très désordonnée dont le diagramme de diffraction est

indexable dans le groupe d'espace R-3m. Cette seconde étape est accompagnée d'un dégagement d'oxygène quel que soit le taux de lithium initial.

La comparaison des stabilités relatives des différents matériaux a mis en évidence un déplacement des deux transitions structurales vers les plus hautes températures avec la substitution partielle de l'aluminium au nickel. La présence de cobalt dans les composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ a conduit à une amélioration de la stabilité thermique des phases initiales en comparaison des matériaux $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, avec un décalage, vers les températures plus élevées, de la formation des phases de type pseudo-spinelle. Néanmoins, la coexistence de plusieurs phases évoluant à des températures différentes a rendu les interprétations plus difficiles. Enfin, dans le cas de la substitution partielle du manganèse, l'effet stabilisateur a semblé intervenir surtout sur la phase pseudo-spinelle, dont il ralentit la dégradation, en particulier pour $x = 0.50$.

L'origine de l'amélioration de la stabilité thermique des phases désintercalées avec la substitution partielle au nickel est apparue différente suivant les cations. En effet, dans le cas de l'aluminium, il semblerait que ce soient la migration préférentielle des ions aluminium dans les sites tétraédriques et leur stabilisation dans ces sites, qui gênent les migrations cationiques et ralentissent ainsi les transitions structurales (Cette hypothèse est en cours de vérification avec l'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons enregistrés *in situ* à l'ILL). Dans le cas du cobalt, il s'agirait plutôt de l'amélioration du caractère lamellaire des matériaux, associée aux propriétés rédox des ions Co^{3+} qui sont plus stables vis à vis de la réduction que les ions Ni^{4+} et Ni^{3+} . Enfin, pour le manganèse, la présence dans le matériau d'ions Mn^{4+} serait associée à une diminution partielle du degré d'oxydation moyen des ions nickel dans la structure et donc, à une stabilisation du matériau (hypothèse qui reste à vérifier en fonction de la distribution cationique du feuillet).

Ce travail a donc permis, outre l'étude classique des caractéristiques structurales et électrochimiques des trois systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, d'élargir le domaine de connaissance des matériaux d'électrode positive, avec une étude approfondie des phénomènes de dégradation thermique se produisant à l'état chargé. Il a, de plus, été l'occasion de démarrer une collaboration avec G. Rousse de l'ILL sur des expériences *in situ* originales.

Légende des figures

Généralités

- Figure G.1 Représentation schématique de la structure LiNiO_2 à partir d'une structure de type NaCl
- Figure G.2 Représentation de la maille hexagonale de LiNiO_2
- Figure G.3 Représentation schématique de la répartition cationique de LiNiO_2 dans le cas d'une structure idéale (a) et réelle (b).
- Figure G.4 Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion

Partie A

- Figure A.I.1 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases " $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ " ($y = 0.10, 0.15, 0.25$ et 0.50). Les agrandissements dans le domaine angulaire [$62^\circ - 67^\circ (2\theta)$] sont représentés en insert. Les astérisques indiquent les raies de diffraction les plus intenses de $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$.
- Figure A.I.2 Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (●) et calculé (-) de la phase " $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ". Le domaine [$130 - 160^\circ (2\theta)$] n'est pas représenté pour une meilleure lisibilité.
- Figure A.I.3 Représentation schématique des interactions magnétiques dans $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ à basse température. La présence d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillelet, couplés antiferromagnétiquement aux ions nickel des deux feuillet adjacents, conduit à l'existence de micro-domaines ferrimagnétiques.
- Figure A.I.4 Evolution pour " $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ " de l'aimantation en fonction du champ magnétique enregistrée à 5 K ; comparaison avec $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.
- Figure A.I.5 Comparaison de l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des phases $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et " $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ " (champ appliqué = 500 Gauss).
- Figure A.I.6a Variations des paramètres de maille, a_{hex} et c_{hex} , en fonction du taux d'aluminium y des phases " $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ".

- Figure A.I.6b Variations de l'épaisseur du feuillet $S_{(NiO_2)}$ et de l'épaisseur de l'espace interfeuillet $I_{(LiO_2)}$ des phases " $LiNi_{1-y}Al_yO_2$ " en fonction de y .
- Figure A.I.7 Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium pour les batteries $Li // " Li_xNi_{1-y}Al_yO_2 "$ ($y = 0$ (a), 0.10 (b), 0.15 (c), 0.25 (d)), au cours des dix premiers cycles de charge / décharge réalisés en mode galvanostatique dans la gamme de potentiel [3 – 4.15 V] au régime C/20. La capacité réversible moyenne calculée sur les dix premiers cycles est précisée pour chaque batterie. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel $-dx/|dV| = f(V)$ est représentée en insert.
- Figure A.I.8 Comparaison du deuxième cycle de charge / décharge obtenu au régime C/20 pour les batteries $Li // Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$ et $Li // Li_xNi_{0.78}Al_{0.26}O_2$.
- Figure A.I.9 Superposition des courbes de charge électrochimique des batteries $Li // Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$, réalisées au régime C/100 pour obtenir les phases $Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$ ($0.05 < x < 0.95$). Les tirets indiquent les compositions étudiées par diffraction des rayons X.
- Figure A.I.10 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$ (G : graphite, Al : porte-échantillon).
- Figure A.I.11 Elargissement des diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$ dans les domaines angulaires [$17^\circ - 21^\circ$ (2θ)] et [$60^\circ - 67.5^\circ$ (2θ)]. Pour une meilleure lisibilité, les deux agrandissements ont des échelles d'intensité différentes.
- Figure A.I.12 Evolution des paramètres de maille $a_{hex.}$ (a) et $c_{hex.}$ (b) en fonction du taux de lithium (x) pour les phases $Li_xNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$, obtenues au cours de la première charge et après (10 cycles + 1 charge), en comparaison de celle observée pour le système $Li_xNi_{1.02}O_2$.
- Figure A.I.13 Clichés de microscopie électronique à balayage des matériaux $LiNi_{0.89}Al_{0.16}O_2$, avant et après 50 cycles réalisés au régime C/20 dans le domaine de potentiel [3 – 4.15 V].
- Figure A.II.1 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $LiNi_{0.70}Co_{0.15}Al_{0.15}O_2$ obtenues après le premier ou le deuxième traitement thermique à $750^\circ C$ sous oxygène.
- Figure A.II.2 Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé (-) de la phase $LiNi_{0.70}Co_{0.15}Al_{0.15}O_2$. Le domaine [$90 - 120^\circ$ (2θ)] n'est

pas représenté pour une meilleure lisibilité. Les raies de diffraction $(021)_{K\alpha_1}$ et $(1010)_{K\alpha_1}$ sont indiquées sur l'agrandissement représenté en insert.

Figure A.II.3 Evolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique enregistrée à 5 K pour $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. L'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ (champ appliqué = 500 Gauss) est représentée en insert.

Figure A.II.4 Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (●) et calculé (-) de la phase $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, dans l'hypothèse particulière de la présence de deux phases.

Figure A.II.5 Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (●) et calculé (-) de la phase $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, dans le domaine angulaire $[75 - 130^\circ (2\theta)]$ avec les hypothèses considérant la présence d'une (a) ou de deux (b) phases.

Figure A.II.6 Clichés de microscopie électronique à balayage de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$

Figure A.II.7 Variation du potentiel en fonction du taux de lithium pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (a) et $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ (b), au cours des dix premiers cycles de charge / décharge réalisés en mode galvanostatique dans la gamme de potentiel $[3 - 4.15 \text{ V}]$ au régime C/20. La capacité réversible moyenne calculée sur les dix premiers cycles est précisée pour chaque batterie. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel $-dx/|dV| = f(V)$ est représentée en insert.

Figure A.II.8 Evolution de la capacité, en charge et en décharge, des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, au cours des 50 premiers cycles réalisés en mode galvanostatique au régime C/20 dans la gamme de potentiel $[3 - 4.15 \text{ V}]$.

Figure A.II.9 Superposition des courbes de charge électrochimique des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, réalisées au régime C/100 pour obtenir les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ($0.20 \leq x \leq 1$). Les tirets indiquent les compositions étudiées par diffraction des rayons X. La courbe de charge jusqu'à 5 V, réalisée au régime C/20, est représentée en pointillée.

Figure A.II.10 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ (G : graphite, Al : porte-échantillon).

Figure A.II.11 Elargissement des diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ dans les domaines angulaires

[17° - 21° (2θ)] et [60° - 67.5° (2θ)]. Pour une meilleure lisibilité, les deux agrandissements ont des échelles d'intensité différentes.

Figure A.II.12 Evolution des paramètres de maille a_{hex} . (a) et c_{hex} . (b) en fonction du taux de lithium (x) pour les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ obtenues au cours de la première charge, en comparaison de celle observée pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

Figure A.III.1 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$, synthétisées respectivement avec 5 % et 50 % d'excès de lithium. Les raies de diffraction les plus intenses de Li_2CO_3 et de LiOH sont indiquées dans le cas de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$.

Figure A.III.2 Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (●) et calculé (-) de la phase $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, dans le cas particulier de la distribution cationique suivante : $[\text{Li}_{0.95}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.05}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.80}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.05}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.10}\text{Li}_{0.05}]\text{O}_2$.

Figure A.III.3 Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (●) et calculé (-) de la phase $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$, dans le cas particulier de la distribution cationique suivante : $[\text{Li}_{0.97}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.03}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.80}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.07}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.10}\text{Li}_{0.03}]\text{O}_2$.

Figure A.III.4 Représentation schématique des distributions cationiques locales observées pour $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ (a), Li_2MnO_3 (b) et $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ((1) à (3)).

Figure A.III.5 Clichés de microscopie électronique à balayage de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$.

Figure A.III.6 Variation du potentiel en fonction du taux de lithium pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (y = 0 (a), 0.10 (b) et (c)), au cours des dix premiers cycles de charge / décharge réalisés en mode galvanostatique dans la gamme de potentiel [3 – 4.15 V] au régime C/20. La capacité réversible moyenne calculée sur les dix premiers cycles est précisée pour chaque batterie. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel $-dx/dV = f(V)$ est représentée en insert.

Figure A.III.7 Variation du potentiel en fonction du taux de lithium pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (y = 0 (a), 0.10 (b) et (c)), au cours des dix premiers cycles de charge / décharge réalisés en mode galvanostatique dans la gamme de potentiel [3 – 4.15 V] au régime C/20 après une charge initiale jusqu'à 5 V. La capacité réversible moyenne calculée sur les dix premiers cycles est précisée pour chaque batterie

Figure A.III.8 Superposition des courbes de charge électrochimique des batteries Li // $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$, réalisées au régime C/100 pour obtenir les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ ($0.05 < x < 0.95$). Les tirets indiquent les compositions étudiées par diffraction des rayons X.

Figure A.III.9 Diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (G : graphite, Al : porte-échantillon).

Figure A.III.10 Elargissement des diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ dans les domaines angulaires [$17^\circ - 21^\circ$ (2θ)] et [$60^\circ - 67.5^\circ$ (2θ)]. Pour une meilleure lisibilité, les deux agrandissements ont des échelles d'intensité différentes.

Figure A.III.11 Evolution des paramètres de maille a_{hex} . (a) et c_{hex} . (b) en fonction du taux de lithium (x) pour les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ obtenues au cours de la première charge, en comparaison de celle observée pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

Figures de la partie B

Figure B.1 Charge en régime OCV (C/100) de la batterie Li // $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$.

Figure B.I.1 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (masse d'échantillon ~ 30 mg, rampe en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'argon). Les rapports ((Li+M)/O) et les compositions chimiques sont données avant et après le dégagement d'oxygène.

Figure B.I.2 Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (a) et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (b) enregistrés à l'issue des expériences d'ATG/SM (matériaux chauffés jusqu'à 600°C).

Figure B.I.3 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (masse d'échantillon ~ 30 mg, rampe en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'argon). Les rapports ((Li+M)/O) et les compositions chimiques sont données avant et après les dégagements d'oxygène.

Figure B.I.4 Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ enregistrés *in situ* au cours de la montée en température (rampe de température entre les paliers : $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temps de stabilisation avant la mesure à chaque palier : 10 min, temps d'acquisition : 1 heure).

- Figure B.I.5 Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ enregistrés *in situ* au cours de la montée en température (rampe de température entre les paliers : $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temps de stabilisation avant la mesure à chaque palier : 10 min, temps d'acquisition : 1 heure).
- Figure B.I.6 Agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ enregistrés *in situ* au cours de la montée en température dans le domaine angulaire [$15 - 67.5^\circ (2\theta)$] entre 110°C et 200°C : on peut observer la disparition progressive de la distorsion monoclinique.
- Figure B.I.7 Diagrammes de diffraction des rayons X *ex situ* de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ chauffé deux heures à 240°C et de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ chauffé deux heures à 200°C .
- Figure B.I.8 Evolution du rapport $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$ en fonction de la température de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($-\nabla-$), $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($-\Delta-$), $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ ($-\blacksquare-$) et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ ($-\bullet-$). Les paramètres $a_{\text{hex.}}$ et $c_{\text{hex.}}$ ont été calculés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés *in situ* en fonction de la température. Les courbes reliant les points ne sont données qu'à titre indicatif pour aider à la lecture.
- Figure B.I.9 Représentation schématique des modifications structurales observées pour $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ au cours du processus de dégradation thermique.
- Figure B.II.1 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ (masse d'échantillon ~ 30 mg, rampe en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'argon). Les rapports $((\text{Li}+\text{M})/\text{O})$ et les compositions chimiques sont données avant et après le dégagement d'oxygène.
- Figure B.II.2 Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ enregistré à l'issue des expériences d'ATG/SM (matériau chauffé jusqu'à 600°C).
- Figure B.II.3 Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ enregistrés *in situ* au cours de la montée en température (rampe de température entre les paliers : $15^\circ\text{C}/\text{min}$, temps de stabilisation avant la mesure à chaque palier : 10 min, temps d'acquisition : 1 heure).
- Figure B.II.4 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (masse d'échantillon ~ 30 mg, rampe en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux d'argon). Les rapports $((\text{Li}+\text{M})/\text{O})$ et les

compositions chimiques sont données avant et après le dégagement d'oxygène.

Figure B.II.5 Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ enregistré à l'issue des expériences d'ATG/SM (matériau chauffé jusqu'à 600°C).

Figure B.II.6 Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ enregistrés *in situ* au cours de la montée en température (rampe de température entre les paliers : 15°C/min, temps de stabilisation avant la mesure à chaque palier : 10 min, temps d'acquisition : 1 heure).

Figure B.II.7 Evolution du rapport $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$ en fonction de la température de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (-·-), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ (-o-) et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ (-!-) ($x = 0.50$ (a) et 0.30 (b)). Les paramètres $a_{\text{hex.}}$ et $c_{\text{hex.}}$ ont été calculés à partir des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés *in situ* en fonction de la température. Les courbes reliant les points ne sont données qu'à titre indicatif pour aider à la lecture.

Figure B.II.8 Comparaison des courbes de dégagements d'oxygène en fonction de la température de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ ($x = 0.50$ (a) et 0.30 (b)) (masse d'échantillon ~ 30 mg, rampe en température de 5°C/min sous flux d'argon). Les courbes ont été décalées verticalement pour une meilleure lisibilité.

Figure B.II.9 Représentation schématique du chemin théorique suivi par les ions nickel ou aluminium au cours de la transition entre les phases lamellaire et pseudo-spinelle. Dans le cas de la migration des ions aluminium, les structures intermédiaires avec l'aluminium en site tétraédrique sont stabilisées ; la formation de la phase de type spinelle est donc thermiquement retardée.

Figure B.II.10 Evolution des diagrammes de diffraction des neutrons de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ enregistrés *in situ* au cours de la montée en température (acquisitions de 10 min). Les agrandissements dans les domaines angulaires [28° - 52° (2θ)] et [50° - 60° (2θ)] sont représentés en dessous pour une meilleure lisibilité. L'indexation des raies de diffraction de la phase de départ est donnée pour une meilleure compréhension (G : graphite).

Figure B.II.11 Evolution des diagrammes de diffraction des neutrons de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ enregistrés *in situ* au cours de la montée en température (acquisitions de 10 min). Les agrandissements dans les domaines angulaires [28° - 52° (2θ)] et [50° - 60° (2θ)] sont représentés en dessous pour une meilleure lisibilité.

L'indexation des raies de diffraction de la phase de départ est donnée pour une meilleure compréhension (G : graphite).

Légende des tableaux

Partie A

- Tableau A.I.1 Récapitulatif des températures de synthèse (T_1) et de recuits (T_2 et T_3) des matériaux “ $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ” ($y = 0.10 ; 0.15 ; 0.25 ; 0.50$)
- Tableau A.I.2 Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité déduits de l’affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons de “ $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ ”. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger des erreurs systématiques.
- Tableau A.I.3 Paramètres cristallographiques, distributions cationiques et facteurs de reliabilité déduits de l’affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X et des neutrons des phases “ $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ ” ($0 \leq y \leq 0.50$). Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger des erreurs systématiques.
- Tableau A.II.1 Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité déduits de l’affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques. L’affinement montre que la structure est quasi-idéale.
- Tableau A.II.2 Paramètres cristallographiques déduits de l’affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X des phases $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger des erreurs systématiques.
- Tableau A.III.1 Paramètres cristallographiques déduits de l’affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2^*$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger des erreurs systématiques.

Partie B

Tableau B.II.1 Comparaison des températures de formation des phases pseudo-spinelle, déterminées à partir des expériences de diffraction des rayons X in situ, et de l'amorce des pics de dégagement d'oxygène, déterminées à partir des expériences d'ATG/SM, de $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.

Tableau B.II.2 Comparaison des températures de formation des phases pseudo-spinelle, déterminées à partir des expériences de diffraction des rayons X in situ, et de l'amorce des pics de dégagement d'oxygène, déterminées à partir des expériences d'ATG/SM, de $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$.

Résumé

Des matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion de formule $\text{Li}(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co/Al}$ et Mn) ont été synthétisés par coprécipitation, puis caractérisés par diffraction des rayons X et des neutrons, par des mesures magnétiques et des tests galvanostatiques. La dégradation thermique des phases désintercalées $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co/Al}$ et Mn , $x = 0.50$ et 0.30) a ensuite été étudiée par analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse, corrélées à des expériences de diffraction des rayons X *in situ*, afin d'en déterminer le mécanisme et d'expliquer les différences de stabilité observées suivant la composition des matériaux. Pour tous les composés étudiés, la dégradation se déroule en deux étapes, correspondant à la transition de la phase lamellaire initiale de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ en une phase " LiM_2O_4 " de type pseudo-spinelle qui se transforme ensuite, à plus haute température, en une phase dérivant de NiO . L'influence de la nature de l'élément substituant a été discutée.

Mots clés :

Nickelate de lithium substitué
Batteries au lithium
Electrochimie

Diffraction des rayons X
Diffraction des neutrons
Stabilité thermique

Abstract

$\text{Li}(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co/Al}$ and Mn) materials used as positive electrode materials for Li-ion batteries have been synthesized by a coprecipitation method and then characterized by X-ray and neutron diffraction, magnetic measurements and galvanostatic tests. The thermal degradation mechanism of the $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co/Al}$ et Mn , $x = 0.50$ et 0.30) deintercalated phases was studied by Thermal Gravimetric Analyses coupled with Mass Spectrometry. Correlation with *in situ* X-ray diffraction experiments was then achieved to determine the degradation mechanism and to explain the differences in thermal stability observed depending on the material composition. For all studied materials, the degradation occurs in two steps, corresponding to the transition between the initial $\alpha\text{-NaFeO}_2$ type phase and a " LiM_2O_4 " pseudo-spinel phase, which evolves into a NiO type phase at higher temperature. Influence of the substituent nature was discussed.

Keywords :

Substituted lithium nickelate
Lithium batteries
Electrochemistry

X-ray diffraction
Neutron diffraction
Thermal stability