



**HAL**  
open science

**Contribution à l'étude électrochimique du système  
P2-NaxCoO2 : synthèse et caractérisation de nouveaux  
oxydes lamellaires ordonnés (A/A')CoO2 (A, A' = Li,  
Na, Ag)**

Romain Berthelot

► **To cite this version:**

Romain Berthelot. Contribution à l'étude électrochimique du système P2-NaxCoO2 : synthèse et caractérisation de nouveaux oxydes lamellaires ordonnés (A/A')CoO2 (A, A' = Li, Na, Ag). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : . tel-00565834

**HAL Id: tel-00565834**

**<https://theses.hal.science/tel-00565834>**

Submitted on 14 Feb 2011

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE DE BORDEAUX**  
**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

par

**Romain BERTHELOT**

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

---

Contribution à l'étude électrochimique du système  $P2-Na_xCoO_2$

Synthèse et caractérisation de nouveaux oxydes lamellaires ordonnés  
(A/A')CoO<sub>2</sub> (A, A' = Li, Na, Ag)

---

Soutenue le 3 décembre 2010

Après avis de :

Mr	Florent BOUCHER, Chargé de Recherche, CNRS	Rapporteurs
Mme	Anke WEIDENKAFF, Professeur, EMPA	

Devant la commission d'examen formée de :

Mr	Michel POUCHARD, Professeur émérite, Université Bordeaux 1	Président
Mme	Anke WEIDENKAFF, Professeur, EMPA (Suisse)	Rapporteur
Mr	Florent BOUCHER, Chargé de Recherche, CNRS	Rapporteur
Mme	Antoine MAIGNAN, Directeur de Recherche, CNRS	Examineur
Mme	Christelle NAVONE, Ingénieur, CEA-Liten Grenoble	Examineur
Mr	Claude DELMAS, Directeur de Recherche, CNRS	Examineur

Membres invités :

Mr	Michaël POLLET, Chargé de Recherche, CNRS	
Mme	Dany CARLIER-LARREGARAY, Maître de Conférence, Université Bordeaux 1	
Mr	Jean-Pierre DOUMERC, Directeur de Recherche, CNRS	

# Tables des matières

---

Introduction générale .....	5
Références .....	8
<b>Chapitre 1 : Les oxydes lamellaires <math>A\text{CoO}_2</math></b> .....	<b>11</b>
A. Structures des oxydes lamellaires $\text{AMO}_2$ .....	11
1. Nomenclature.....	16
2. Les compositions mixtes .....	16
a. Sur le site M.....	16
b. Sur le site A .....	16
B. Synthèses des oxydes $A\text{CoO}_2$ (A = Li, Na et Ag).....	19
1. Synthèse directe.....	19
2. Synthèse par échange ionique.....	19
3. Intercalation/Désintercalation (électro)chimique .....	22
C. Propriétés et applications.....	23
1. Les batteries.....	24
a. Introduction .....	24
b. Principe de fonctionnement des batteries Li et Li-ion.....	24
2. La thermoélectricité.....	26
a. Principes physiques et figure de mérite.....	26
b. Les matériaux thermoélectriques: un compromis à atteindre.....	30
c. Les oxydes lamellaires en tant que matériaux thermoélectriques .....	33
d. Interprétation du fort pouvoir thermoélectrique pour $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .....	35
D. Références .....	37
<b>Chapitre 2 : Etude du système P2-<math>\text{Na}_x\text{CoO}_2</math> par électrochimie</b> .....	<b>43</b>
A. Introduction .....	43
B. Etat de l'art : les compositions P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ et les ordres $\text{Na}^+$ /lacunes associés .....	44
1. La mise en évidence d'un diagramme de phases riche.....	44
a. Les études électrochimiques.....	44
b. Les premiers diagrammes de phases du système P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .....	46
2. Les phénomènes de mise en ordre $\text{Na}^+$ /lacunes.....	48
a. Introduction .....	48
b. Les compositions ordonnées avec $x = 1/2, 4/7$ et $2/3$ .....	48
c. Autres compositions, ordres cationiques et modèles théoriques .....	51
C. Etude électrochimique en mode galvanostatique .....	54
1. Introduction .....	54
2. Conditions expérimentales .....	54
3. Etude à température ambiante .....	57
a. Cyclage galvanostatique continu.....	57
b. Cyclage galvanostatique en mode GITT .....	59
4. Influence de la température .....	68
D. Caractérisation de certaines compositions isolées par potentiométrie .....	70
1. Description et intérêt de la méthode.....	70
2. La composition $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ .....	72
3. La composition $\text{Na}_{1/2}\text{CoO}_2$ .....	78

4.	Conclusion sur la méthode potentiostatique.....	83
5.	Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction du taux de sodium.....	83
E.	Conclusion et perspectives.....	85
F.	Références.....	87

<b>Chapitre 3: Etude du système (Li/Na)CoO<sub>2</sub>.....</b>	<b>91</b>	
A.	Etat de l'art.....	91
B.	Synthèse et caractérisation structurale de la phase ordonnée OP4-(Li/Na)CoO <sub>2</sub> .....	94
1.	Etude de la stabilité thermique.....	94
a.	Synthèse des matériaux précurseurs.....	94
b.	Expériences <i>in situ</i> en température.....	95
c.	Optimisation du protocole de synthèse.....	101
2.	Caractérisation structurale du composé OP4-(Li/Na)CoO <sub>2</sub> .....	102
C.	Mise en évidence d'un nouvel empilement ordonné OPP9-(Li/Na/Na)CoO <sub>2</sub> .....	114
1.	Simulation de l'empilement.....	114
2.	Confirmation par diffraction RX.....	120
3.	Conclusion.....	122
D.	Propriétés thermoélectriques.....	123
1.	Techniques expérimentales.....	123
2.	Propriétés de transport électrique.....	124
3.	Conductivité thermique et facteur de mérite.....	127
E.	Conclusion et perspectives.....	128
F.	Références.....	129

<b>Chapitre 4 : Etude de la phase O4-LiCoO<sub>2</sub>.....</b>	<b>133</b>	
A.	Les empilements LiCoO <sub>2</sub> existants.....	133
B.	Application théorique de l'échange P2 → O2 à la phase OP4.....	137
C.	Conditions expérimentales des échanges ioniques.....	142
1.	La méthode des sels fondus.....	142
2.	La méthode en solution.....	142
D.	Caractérisation structurale et composition chimique.....	143
E.	Caractérisation physico-chimique.....	146
1.	Stabilité thermique.....	146
2.	Etude électrochimique.....	148
F.	Conclusion et perspectives.....	150
G.	Références.....	151

<b>Chapitre 5 : Etude des phases D4-AgCoO<sub>2</sub> et OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>.....</b>	<b>153</b>	
A.	Introduction.....	153
B.	Echanges ioniques alcalins/argent à partir des précurseurs ACoO <sub>2</sub> (A = Li, Na).....	154
1.	Partie expérimentale.....	154
a.	Synthèse des précurseurs.....	154
b.	Réactions d'échange ionique.....	154
2.	Résultats.....	155
a.	Caractérisation des précurseurs.....	155
b.	Caractérisation des produits issus des réactions d'échange ionique.....	156
3.	Analyse des échanges ioniques.....	161
C.	Simulation de l'échange alcalin/argent à partir du précurseur OP4.....	163
D.	Résultats expérimentaux.....	173



1.	Premières observations .....	173
2.	Obtention de la phase D4-AgCoO <sub>2</sub> .....	177
3.	Obtention de la phase OD4-(Li/Ag)CoO <sub>2</sub> .....	178
E.	Comparaison des delafossites D2, D3 et D4 .....	182
1.	Morphologie .....	183
2.	Stabilité thermique.....	185
3.	Propriétés de transport.....	186
F.	Propriétés physiques du mélange OD4 + D4 .....	190
1.	Morphologie .....	190
2.	Stabilité thermique.....	191
3.	Propriétés de transport.....	194
G.	Conclusion et Perspectives .....	196
H.	Références .....	199
Conclusion générale et Perspectives .....		201
Remerciements .....		203

## Introduction générale

---

Les oxydes lamellaires de formule  $A_x\text{CoO}_2$  (A étant un élément alcalin et  $x \leq 1$ ) possèdent des propriétés physico-chimiques très variées et sont pour cette raison encore aujourd'hui très largement étudiés. La qualité principale de ces oxydes est la possibilité de pouvoir désintercaler ou intercaler électrochimiquement de manière réversible l'élément alcalin de la structure lamellaire. Cette aptitude en particulier en fait des matériaux de choix pour composer les électrodes positives des batteries. Après les travaux initiateurs de Goodenough en 1980 [1], le polytype thermodynamiquement stable de  $\text{LiCoO}_2$  est aujourd'hui le matériau de référence pour les batteries lithium-ion. A la même époque, le comportement électrochimique des phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  a également été étudié dans des batteries au sodium [2, 3, 4]. Les performances électrochimiques étant moindres comparées aux phases au lithium, avec notamment un potentiel moyen au cours du cyclage plus faible, ces études n'ont pas été poursuivies.

Deux évènements ont pourtant profondément relancé l'intérêt de ce système : l'annonce en 1997 de propriétés thermoélectriques intéressantes sur des monocristaux de  $\text{Na}_{-0,7}\text{CoO}_2$  [5] et la découverte en 2003 d'une supraconductivité pour des phases hydratées et pauvres en sodium  $\text{Na}_{-0,3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  [6, 7].

Presque quinze ans après les premières mesures de pouvoir thermoélectrique ( $\alpha$ ) et de conductivité électrique ( $\sigma$ ) sur matériaux polycristallins [8, 9], Terasaki *et al.* ont observé sur des monocristaux de  $\text{Na}_{-0,7}\text{CoO}_2^*$  un facteur de puissance thermoélectrique à température ambiante  $\alpha^2\sigma = 50 \mu\text{W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-1}$ , c'est-à-dire une valeur légèrement supérieure à celui du tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  habituellement considéré comme un matériau de référence pour cette gamme de températures [5]. Une faible conductivité thermique ( $\kappa$ ) de l'ordre de  $2 \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  conduit de plus à l'obtention d'un facteur de mérite  $ZT = \alpha^2\sigma T / \kappa$  proche de l'unité à température ambiante et rend des applications thermoélectriques envisageables. Ce résultat était d'autant plus inattendu que les propriétés physico-chimiques de ces oxydes diffèrent de celles qui semblaient requises jusqu'à présent pour obtenir un bon matériau thermoélectrique. En effet, il s'agit d'un oxyde caractérisé par des liaisons à caractère plutôt ionique alors que les matériaux thermoélectriques habituels sont plutôt des semi-conducteurs

---

\* La composition annoncée était  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  [5].

covalents. La faible mobilité électronique est compensée par une forte concentration en porteurs de charges, ce qui s'oppose aux recherches antérieures privilégiant la forte mobilité de peu de porteurs afin de maximiser le pouvoir thermoélectrique.

En 2003, Takada *et al.* mettent en évidence la supraconductivité du matériau  $\text{Na}_{-0,3}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  avec une température critique  $T_C$  d'environ 5 K. Un diagramme de phases reliant le taux de sodium et la température critique  $T_C$  a alors pu être dressé, faisant apparaître une « poche » de supraconductivité [7].

La structure des phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques variées. Elle est commune aux oxydes  $\text{A}_x\text{CoO}_2$  et se décrit comme un empilement de feuillets d'octaèdres  $\text{CoO}_6$  reliés entre eux par des arêtes. Dans l'espace interfeuille, les éléments alcalins s'intercalent dans des sites de symétrie spécifique suivant la nature et le taux de l'élément et la voie de synthèse empruntée : le plus souvent octaédrique ou prismatique. D'autres oxydes de structure voisine sont également connus pour leurs propriétés thermoélectriques intéressantes : certaines delafossites caractérisées par la position en haltère du cation monovalent dans l'espace interfeuille [10] (exemple :  $\text{CuFeO}_2$  dopé au platine ou au nickel [11, 12]), ou les composés *misfits* alternant des feuillets  $\text{CoO}_2$  avec des couches de type  $\text{NaCl}$  présentant un désaccord de maille (exemple :  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [13]).

L'étude de nouveaux oxydes lamellaires caractérisés par de bonnes propriétés thermoélectriques a été la motivation initiale de cette étude, qui s'est articulée en deux grands axes.

**L'étude du système P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  par électrochimie.** La difficulté de contrôler et de déterminer précisément la composition en sodium des phases P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  est un frein à la compréhension des mécanismes à l'origine des propriétés physiques (thermoélectricité et supraconductivité). Augmentant la richesse de ce système, différents ordres  $\text{Na}^+$ /lacunes dans le plan de l'espace interfeuille sont également observés dans la littérature selon la composition en sodium [14, 15, 16]. Parmi les études publiées sur ce système de nombreuses ambiguïtés existent sur la cristallographie du matériau étudié. Le chapitre 2 a pour objet de revisiter le système P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , en tirant partie des atouts de l'électrochimie pour contrôler précisément le taux de sodium pour une étude fine du diagramme de phases, en offrant une vision continue avec notamment l'apport de la diffraction RX *in situ*.

**L'étude de la phase  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  et de phases dérivées.** Les propriétés thermoélectriques de la phase lamellaire  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ , avec notamment un coefficient Seebeck d'environ  $180 \mu\text{V.K}^{-1}$  à température ambiante, ont été annoncées en 2006 [17, 18, 19, 20]. La structure lamellaire des oxydes  $\text{ACoO}_2$  est conservée mais la particularité de cette phase est l'intercalation ordonnée des ions lithium (en sites octaédriques) et sodium (en sites prismatiques) d'un espace interfeuillelet à l'autre [21]. L'obtention d'une phase pure s'avérant délicate, les conditions de synthèse ainsi que la stabilité thermique de cette phase ont été réétudiées dans le chapitre 3, ce qui a notamment permis de proposer un nouveau protocole de synthèse plus pertinent, mais aussi d'avancer dans la description structurale de la phase  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ . En marge de cette étude, un nouvel empilement mixte est mis en évidence et se caractérise par l'alternance de deux feuillettes d'ions sodium en sites prismatiques pour un seul feuillet d'ions lithium en site octaédrique.

La structure particulière de la phase mixte  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  permet d'obtenir par des réactions d'échanges ioniques des empilements inédits. Le chapitre 4 présente la première étude d'un polytype O4- $\text{LiCoO}_2$  obtenu par échange ionique  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$ , et dont la structure combine de manière alternée les polytypes O2 et O3- $\text{LiCoO}_2$  connus [1, 22]. Les oxydes de type delafossite étant de plus en plus étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques [23, 24, 25], la préparation de delafossites dérivant de la phase  $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$  a été entreprise. Deux nouveaux empilements lamellaires ont ainsi été mis en évidence par des échanges ioniques alcalins/ $\text{Ag}^+$ , et font l'objet du chapitre 5. Il s'agit de la delafossite D4- $\text{AgCoO}_2$  présentant une alternance des types D2 et D3 [10, 26], et de la phase OD4- $(\text{Li}/\text{Ag})\text{CoO}_2$  qui est le premier cas d'une intercroissance NaCl/delafossite au sein d'une même structure lamellaire.

## Références

- [1] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough. *Mater. Res. Bull.*, 1980. **15**(6), 783
- [2] J.-J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagemuller. *Mater. Res. Bull.*, 1980. **15**(12), 1797
- [3] C. Delmas, J.-J. Braconnier, C. Fouassier, P. Hagemuller. *Solid State Ionics*, 1981. **3-4**(C), 165
- [4] L. Shaklette, T. Jow, T. L. *J. Electrochem. Soc.*, 1988. **135**, 2669
- [5] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 1997. **56**(20), R12685
- [6] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. Dilanian, T. Sasaki. *Nature*, 2003. **422**(6927), 53
- [7] R. Schaak, T. Klimczuk, M. Foo, R. Cava. *Nature*, 2003. **424**(6948), 527
- [8] J. Molenda, C. Delmas, P. Hagemuller. *Solid State Ionics*, 1983. **9-10**(PART 1), 431
- [9] J. Molenda, C. Delmas, P. Dordor, A. Stoklosa. *Solid State Ionics*, 1984. **12**(C), 473
- [10] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt. *Inorg. Chem.*, 1971. **10**(4), 713
- [11] P. Dordor, J. Chaminade, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagemuller, A. Ammar. *J. Solid State Chem.*, 1988. **75**(1), 105
- [12] K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Note Rev. Pap.*, 2007. **46**(8 A), 5226
- [13] A. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000. **62**(1), 166
- [14] Q. Huang, M. Foo, J. Lynn, H. Zandbergen, G. Lawes, Y. Wang, B. Toby, A. Ramirez, N. Ong, R. Cava. *J. Phys. Condens. Matter*, 2004. **16**(32), 5803
- [15] D. Igarashi, Y. Miyazaki, T. Kajitani, K. Yubuta. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008. **78**(18), 184112
- [16] T. Platova, I. Mukhamedshin, H. Alloul, A. Dooglav, G. Collin. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009. **80**, 224106
- [17] Z. Ren, J. Shen, S. Jiang, X. Chen, C. Feng, Z. Xu, G. Cao. *J. Phys. Condens. Matter*, 2006. **18**(29), L379
- [18] X. Chen, X.-F. Xu, R.-X. Hu, Z. Ren, Z.-A. Xu, G.-H. Cao. *Acta Phys. Sin.*, 2007. **56**, 1627

- [19] J. Bos, J. Hertz, E. Morosan, R. Cava. *J. Solid State Chem.*, 2007. **180**(11), 3211
- [20] S. Jiang, Z. Ren, G. Cao. *China Sciencepaper Online*, 2008
- [21] R. Balsys, R. Lindsay Davis. *Solid State Ionics*, 1994. **69**(1), 69
- [22] C. Delmas, J.-J. Braconnier, P. Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, 1982. **17**(1), 117
- [23] A. Maignan, V. Eyert, C. Martin, S. Kremer, R. Frésard, D. Pelloquin. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009. **80**(11),
- [24] E. Guilmeau, A. Maignan, C. Martin. *J. Electron. Mater.*, 2009. **38**(7), 1104
- [25] A. Maignan, C. Martin, R. Frésard, V. Eyert, E. Guilmeau, S. Hébert, M. Poienar, D. Pelloquin. *Solid State Commun.*, 2009. **149**(23-24), 962
- [26] Y. Shin, J.-P. Doumerc, P. Dordor, M. Pouchard, P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, 1993. **107**(1), 194



# Chapitre 1 : Les oxydes lamellaires ACoO<sub>2</sub>

---

## Sommaire

A. Structures des oxydes lamellaires AMO <sub>2</sub> .....	11
B. Synthèses des oxydes ACoO <sub>2</sub> (A = Li, Na et Ag).....	19
C. Propriétés et applications .....	23
D. Références .....	37

## A. Structures des oxydes lamellaires AMO<sub>2</sub>

### 1. Nomenclature

La structure des oxydes lamellaires AMO<sub>2</sub> (A = élément alcalin, M = élément de transition) dérive de la structure type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> présentée en 1933 par Goldsztaub [1], qui peut se décrire à partir d'un réseau NaCl, le chlore étant remplacé par l'oxygène et les sites cationiques étant occupés par le sodium et le fer (Figure 1-1a). Dans ces structures, la différence de taille des cations (pour  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>:  $r_{\text{Na}^{+[\text{VI}]}} = 1,02 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Fe}^{+3[\text{VI,LS}]}} = 0,645 \text{ \AA}$  [2]) impose un ordonnancement des cations selon la direction [1 1 1] de la maille cubique et provoque une distorsion du réseau (Figure 1-1b) amenant une maille rhomboédrique. Une description hexagonale de la maille est possible : le sodium, le fer et l'oxygène y occupent respectivement les positions cristallographiques 3a (0, 0, 0), 3b (0, 0, 1/2) et 6c (0, 0, z) dans le groupe d'espace R-3m (n° 166). Une maille monoclinique avec un angle  $\beta = 108,03^\circ$  est également utilisée pour décrire la structure de  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> (Figure 1-2) et caractériser l'amplitude d'éventuelles distorsions supplémentaires.



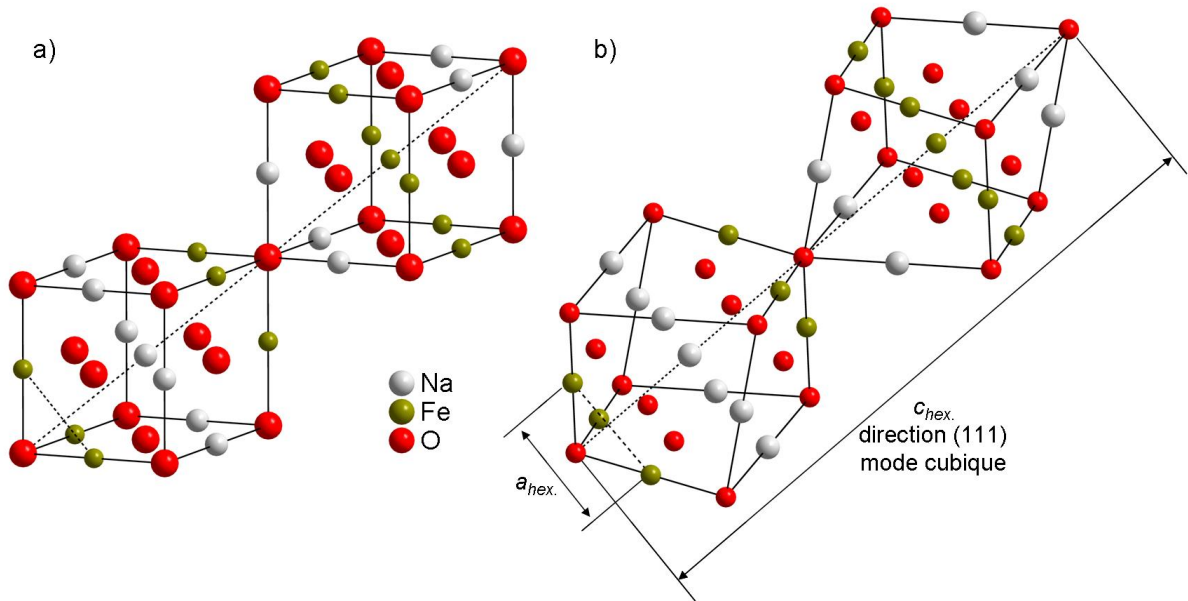


Figure 1-1 : Représentation de  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> dans une structure type NaCl cubique non réelle (a). La déformation de cette maille cubique due à l'ordre Na/Fe est illustrée en (b). (données cristallographiques de  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> d'après Takeda et al. [3]).

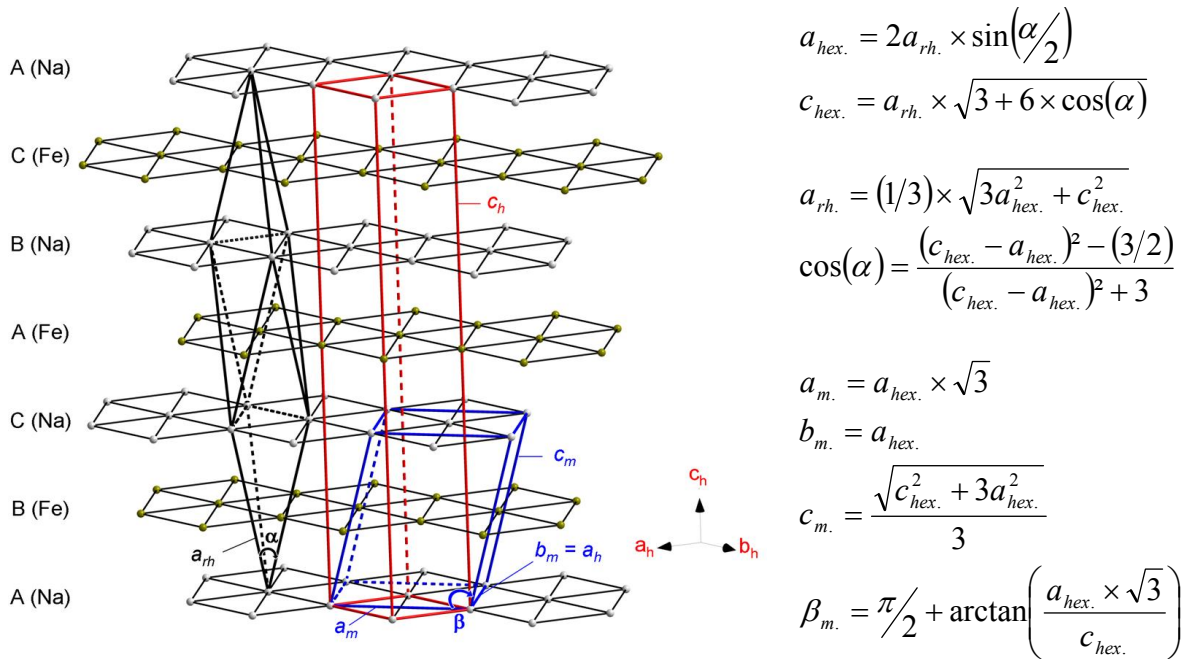
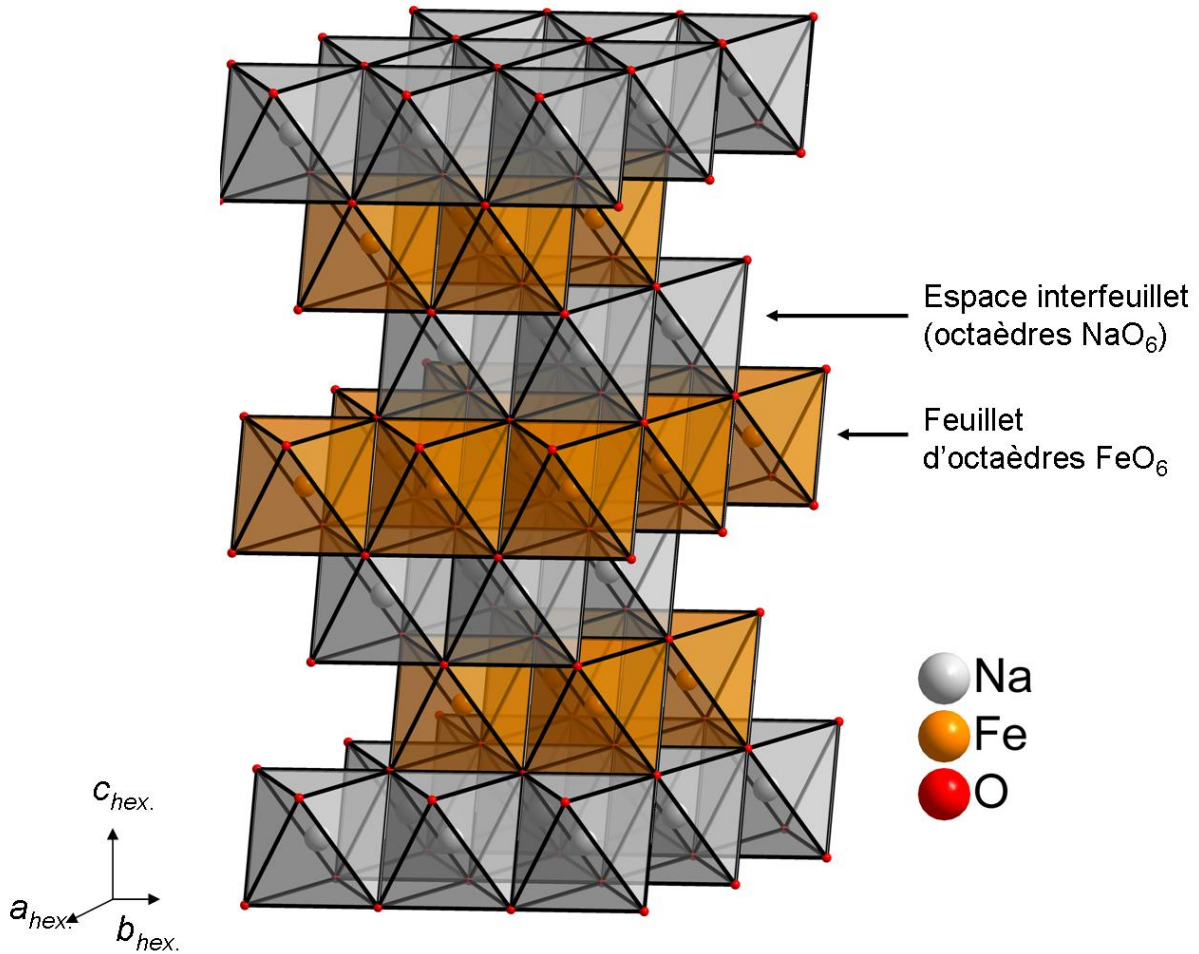


Figure 1-2 : Représentation des mailles rhomboédrique, monoclinique et hexagonale de la structure type  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> avec les relations entre les différents paramètres de mailles. Les plans des atomes d'oxygène ne sont pas représentés par soucis de clarté.

La description hexagonale de la maille permet de visualiser la structure de  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> comme un empilement de feuillets FeO<sub>2</sub> composés d'octaèdres FeO<sub>6</sub> reliés entre eux par les arêtes (Figure 1-3). Les ions sodium s'intercalent dans l'espace interfeuillelet en occupant des sites octaédriques NaO<sub>6</sub>.



**Figure 1-3 :** Représentation en perspective de la structure  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , avec mise en évidence de l'empilement de feuillets  $\text{FeO}_2$  et des espaces interfeuillets  $\text{NaO}_2$ .

En utilisant des opérations élémentaires de translation et/ou de rotation des feuillets par rapport à l'axe  $c_{\text{hex}}$ , il est possible de décrire l'ensemble des structures des oxydes lamellaires  $\text{AMO}_2$  à partir de la structure  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . En effet, ces opérations modifient la séquence de l'empilement oxygéné sans que l'organisation lamellaire générale ne soit altérée. Pour distinguer les empilements ainsi obtenus une nomenclature simplifiée a été proposée [4]. Elle comporte tout d'abord une lettre pour qualifier le site d'insertion de l'alcalin (e.g. *O* pour un site octaédrique), puis un chiffre donnant le nombre de feuillets par maille unitaire hexagonale. Ainsi, la structure  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  initialement décrite se nomme  $\text{O3-NaFeO}_2$  (Figure 1-4). Un symbole supplémentaire « prime » permet de différencier les structures où une distorsion monoclinique du réseau est observée.

Par exemple, la différence entre les empilements  $\text{O3}$  et  $\text{O2}$  peut être décrite à partir d'une rotation des feuillets, ce qui induit un changement de la séquence de l'empilement oxygéné

(qui passe de  $AB - CA - BC$  à  $AB - CB$ , Figure 1-4). Un glissement de feuillet entraînera la présence dans l'interfeuillet de sites prismatiques trigonaux, notés  $P$  dans la nomenclature.

Les delafossites  $\text{AMO}_2$  se caractérisent par l'intercalation de l'élément  $A$  dans des sites linéaires (*Dumbbell*)  $\text{AO}_2$ . Deux séquences d'empilement oxygéné sont possibles et correspondent aux empilements type  $P3$  ( $AB - BC - CA$ ) et  $P2$  ( $AB - BA$ ) (Figure 1-4). La nomenclature actuellement répandue dérive des travaux de Ramsdell sur la description des empilements de carbures de silicium  $\text{SiC}$  [5] et ces empilements sont nommés respectivement  $3R$  et  $2H$ . En étendant la nomenclature précédemment décrite [4] et en introduisant la lettre  $D$  pour qualifier le site *Dumbbell*, ces empilements deviennent respectivement  $D3$  et  $D2$  ; cette nouvelle nomenclature sera utilisée dans la suite de ce manuscrit.

Notons encore qu'un empilement  $T^{\#2}$  avec des sites d'intercalation tétraédriques a été mis en évidence lors de l'étude de phases issues de la désintercalation électrochimique de  $\text{O}_2\text{-LiCoO}_2$  [6, 7] (*cf.* Chapitre 4).

Selon la nature de l'élément alcalin intercalé, le taux d'intercalation (*i.e.* la composition  $A_x\text{MO}_2$ ), la nature de l'élément de transition  $M$  et les conditions de synthèse (notamment la température), les structures des oxydes lamellaires  $A_x\text{MO}_2$  sont diverses mais accommodent les empilements précédemment décrits.

La plupart des oxydes au lithium  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  adoptent l'empilement  $\text{O}_3$ . C'est également le cas du composé  $\text{NaCoO}_2$  synthétisé à température modérée ( $500^\circ\text{C}$ ). Dans certains cas une distorsion monoclinique de la maille est observée : elle peut résulter d'une distorsion des octaèdres  $\text{MO}_6$  par effet Jahn-Teller des ions  $M^{3+}$ . C'est le cas pour les phases  $\text{NaNiO}_2$  [8],  $\text{NaMnO}_2$  et  $\text{LiMnO}_2$  [9, 10].

L'empilement  $\text{O}_2$  est adopté par le polytype de  $\text{LiCoO}_2$  préparé par échange ionique à partir de la phase  $\text{P}_2\text{-Na}_{0,7}\text{CoO}_2$  [11].

L'empilement  $\text{P}_2$  se rencontre dans les oxydes  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  et  $\text{K}_x\text{CoO}_2$ , mais jamais dans les phases  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . En effet les ions lithium sont trop petits ( $r_{\text{Li}^{+[\text{VI}]}} = 0,76 \text{ \AA}$  [2]) et ne s'accommodent pas d'un site prismatique.

L'empilement de type  $\text{P}_3$  peut être rencontré dans des oxydes  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  [12] et  $\text{K}_x\text{MO}_2$  [13], [14, 15] ( $M = \text{Cr} ; \text{Mn}, \text{Co}$ ).

Les phases très désintercalées  $\text{Li}_e\text{CoO}_2$  [16] et  $\text{Li}_e\text{NiO}_2$  [17, 18] adoptent quant à elles l'empilement  $\text{O}_1$ .

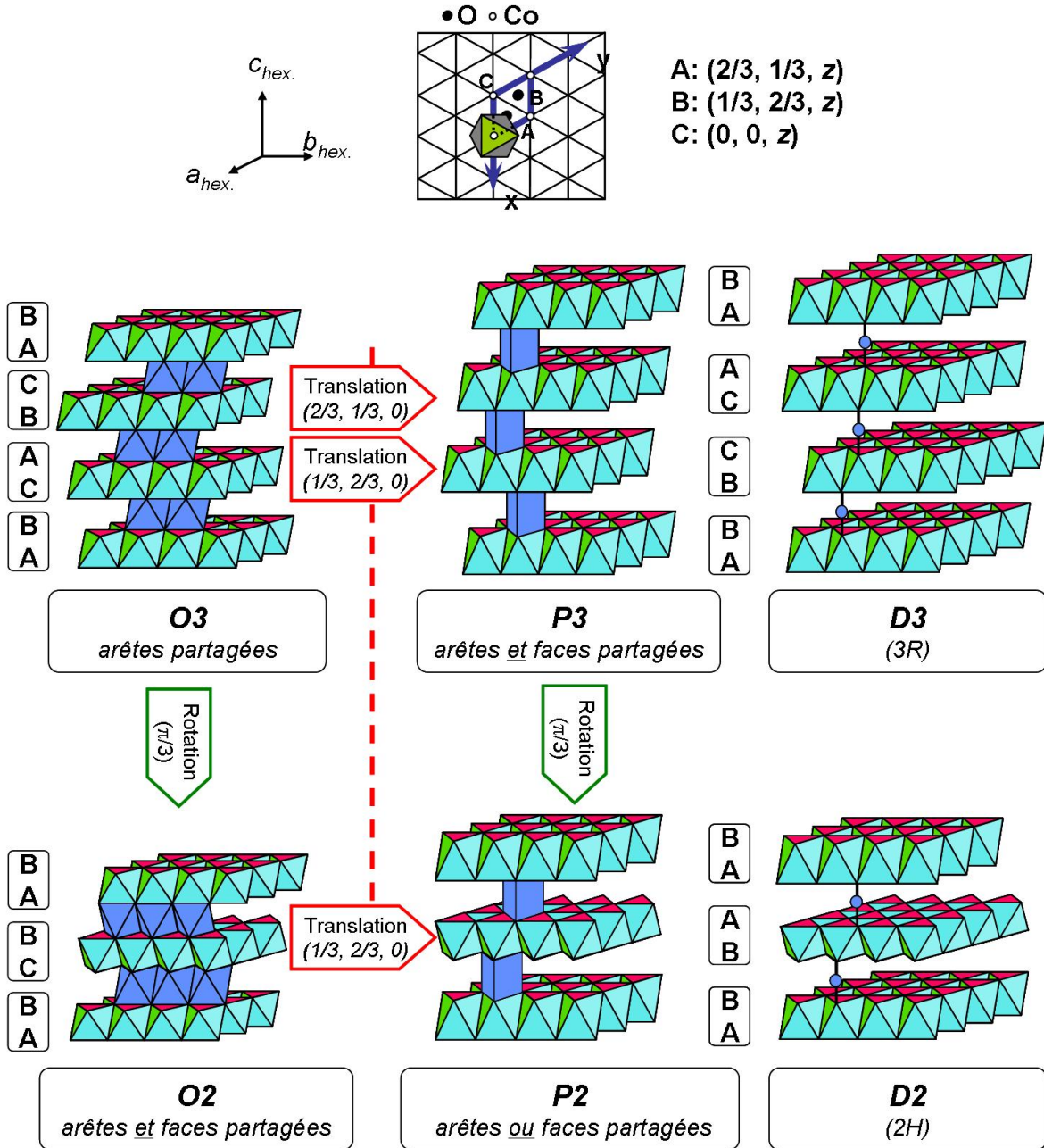


Figure 1-4 : Représentation en perspective de l'empilement O3 ainsi que des empilements dérivés P3, P2 et O2 obtenus par glissement ou par rotation de feuillets. Les séquences d'empilements oxygénés sont représentées par des doubles de lettres correspondant aux positions atomiques possibles dans un empilement compact (A, B ou C). Les sites d'intercalation AO<sub>6</sub> partagent avec les octaèdres MO<sub>6</sub> environnants des faces et/ou des arêtes selon le type d'empilement. A droite, les empilements delafossites D3 et D2 qui correspondent respectivement aux empilements 3R et 2H.



## 2. Les compositions mixtes

### a. Sur le site M

La structure générale des oxydes lamellaires AMO<sub>2</sub> permet d'obtenir des compositions « mixtes » lorsqu'une substitution est possible sur le site de l'élément de transition M. On obtient dans ce cas des compositions du type A<sub>x</sub>M<sub>1-y</sub>M'<sub>y</sub>O<sub>2</sub>.

Dans l'optique d'améliorer les matériaux d'électrode positive de batteries au lithium de nombreuses compositions « mixtes » ont été testées, comme par exemple Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> [19], [20, 21], Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y-z</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>2</sub> [22, 23, 24], et Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y-z</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> [25, 26, 27, 28], [29], [30], [31]. Dans le système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, de nombreuses études ont porté sur la substitution du cobalt par d'autres éléments tels le manganèse [32, 33, 34] le nickel [35, 36, 37], le cuivre [38], le gallium [39] ou encore le ruthénium [40, 41]. Par synthèse directe, les delafossites mixtes CuCo<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, CuNi<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> et CuNi<sub>0,5</sub>Sn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> ont été obtenues par Doumerc *et al.* [42]. Ces mêmes auteurs utilisent les échanges ioniques Na<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> en sels fondus pour obtenir la delafossite AgNi<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> à partir de la phase NaNi<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. On peut également citer les phases lacunaires K<sub>0,72</sub>(L<sub>0,72</sub>M<sub>0,28</sub>)O<sub>2</sub> (L = In, M = Zr, Hf ; L = Sc, M = Hf) [43].

### b. Sur le site A

#### Dans le même espace interfeuillet

Il existe peu d'exemples de compositions mixtes du type (A/A')MO<sub>2</sub> avec A et A' des éléments différents intercalés dans le même espace interfeuillet. En effet, que ce soit par synthèse directe ou par échange ionique, les réactions auront plus tendance à donner deux phases AMO<sub>2</sub> et A'MO<sub>2</sub> différentes plutôt qu'une phase mixte A<sub>x-y</sub>A'<sub>y</sub>MO<sub>2</sub>. Cette difficulté à contenir dans le même espace interfeuillet deux éléments différents s'illustre avec les deux exemples suivants :

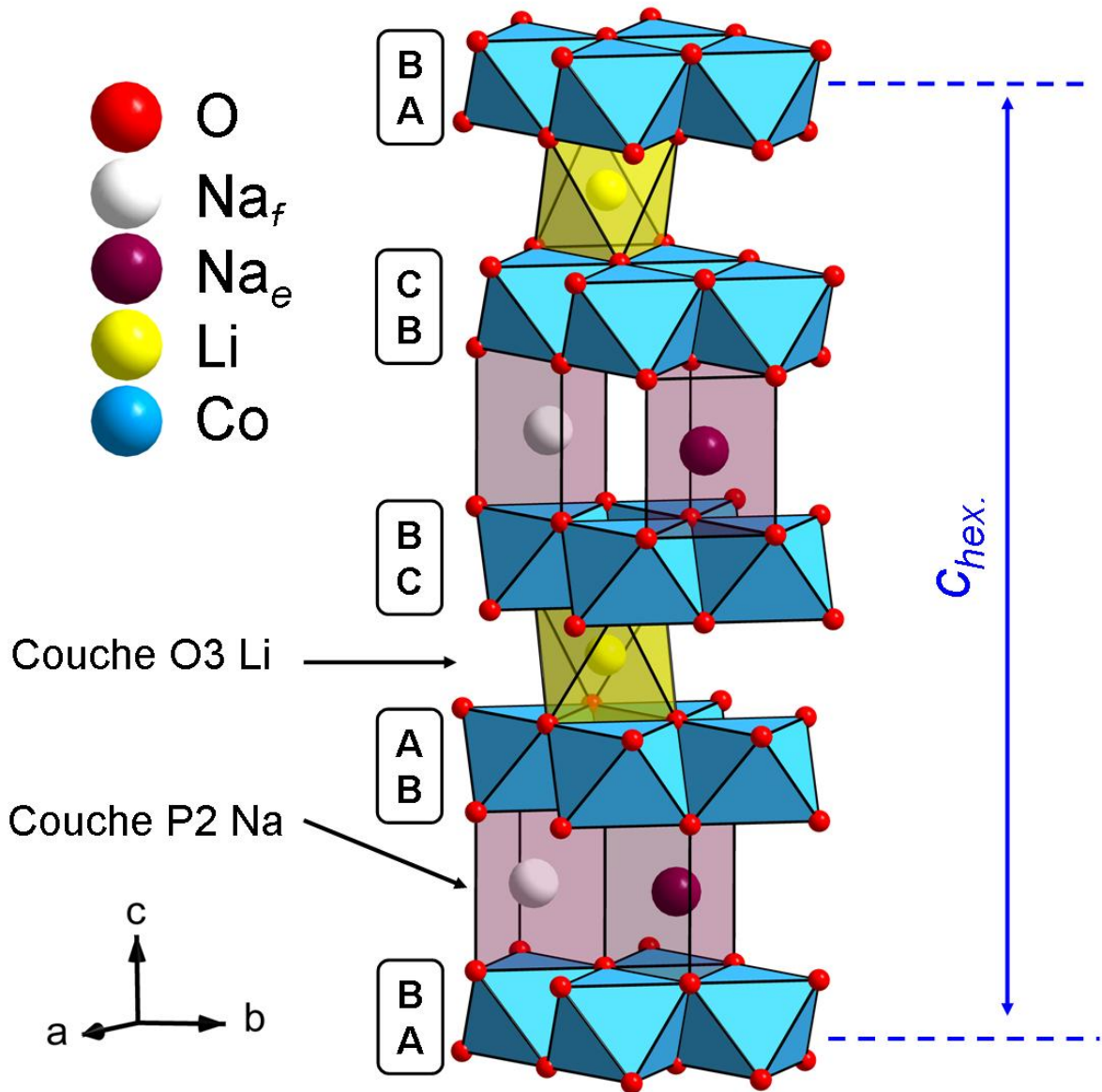
- Les ions Ag<sup>+</sup> et Li<sup>+</sup>, lorsqu'ils sont intercalés dans des structures lamellaires de type AMO<sub>2</sub>, s'accommodent de sites différents avec des symétries respectives D<sub>∞h</sub> (*Dumbbell*) et O<sub>h</sub> (octaédrique) qui requièrent des séquences d'empilement oxygéné différentes elles aussi. Avec des feuillets CoO<sub>2</sub> sans aucun défaut, il est impossible d'intercaler dans un même espace interfeuillet ces deux types de cations.
- Les ions Na<sup>+</sup> et Ag<sup>+</sup> s'accommodent de sites différents mais qui demandent la même séquence d'empilement oxygéné. Par contre, l'épaisseur des espaces interfeuillets est

différente (3,471 Å pour NaO<sub>2</sub> [44], 4,204 Å pour AgO<sub>2</sub> [45, 46]). L'intercalation commune de sodium et d'argent dans un même espace interfeuillelet impliquerait donc de fortes contraintes stériques au niveau des feuillelets CoO<sub>2</sub>.

On peut néanmoins citer les nickelates Li<sub>1-z</sub>Ni<sub>1+z</sub>O<sub>2</sub> caractérisés par le nickel excédentaire occupant une partie des sites 3a des ions lithium [47]. L'étude du système Li<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>NiO<sub>2</sub> a aussi permis de mettre en évidence une composition Li<sub>0,15</sub>Na<sub>0,85</sub>NiO<sub>2</sub> cristallisant dans le groupe d'espace R-3m avec les alcalins occupant le même site 3a de manière désordonnée [48, 49, 50], et cela malgré des rayons ioniques très différents ( $r_{\text{Li}^{+[\text{VI}]}} = 0,76 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Na}^{+[\text{VI}]}} = 1,02 \text{ \AA}$  [2]). Par ailleurs, une composition Li<sub>1-2x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> ( $x \sim 0,025$ ) a été obtenue par échange ionique en conditions hydrothermales [51, 52]. Sans autre précision, il est supposé que les ions calcium Ca<sup>2+</sup> substituent une partie des ions lithium, ce qui est d'autant plus surprenant qu'ils occupent habituellement dans des structures ACoO<sub>2</sub> des prismes trigonaux [53]. Il est également possible de substituer une partie du potassium de la phase lamellaire K<sub>0,72</sub>In<sub>0,72</sub>Sn<sub>0,28</sub>O<sub>2</sub> par du sodium pour obtenir les compositions (K<sub>0,72-y</sub>Na<sub>y</sub>)In<sub>0,72</sub>Sn<sub>0,28</sub>O<sub>2</sub> [43].

### **Dans des espaces interfeuillelets différents**

Balsys *et al.* présentent en 1994 la synthèse de l'oxyde lamellaire mixte Li<sub>0,43</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub> en chauffant à l'air pendant quatre jours un mélange équimolaire de P2-Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et de O3-LiCoO<sub>2</sub> [54]. En présentant une phase similaire Li<sub>0,48</sub>Na<sub>0,35</sub>CoO<sub>2</sub>, Ren *et al.* proposent d'utiliser la nomenclature OP4 pour décrire le fait que les ions alcalins s'intercalent ici de manière ordonnée selon l'axe *c* de la maille hexagonale, un feuillet d'ions lithium succédant à un feuillet d'ions sodium [55]. Les sites d'intercalation des phases parentes P2-Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub> sont conservés dans cet empilement : les ions lithium forment des octaèdres LiO<sub>6</sub> qui partagent des arêtes avec les octaèdres CoO<sub>6</sub> du feuillet inférieur et supérieur, alors que les ions sodium s'intercalent dans des prismes à base triangulaire qui partagent soit les faces soit les arêtes des octaèdres CoO<sub>6</sub> adjacents (Figure 1-5). L'étude de cette phase sera détaillée dans le chapitre 3 de ce manuscrit.



*Figure 1-5 : Représentation en perspective de l'empilement de la phase mixte  $\text{OP4-Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ . Les ions alcalins  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  s'intercalent de manière ordonnée selon l'axe  $c$ , et cela dans des sites cristallographiques identiques à ceux des phases parentes  $\text{O3-LiCoO}_2$  et  $\text{P2-Na}_{-0,7}\text{CoO}_2$ . Les ions sodium ont donc deux sites d'intercalation possibles, suivant que le prisme  $\text{NaO}_6$  partage des faces ( $\text{Na}_f$ ) ou des arêtes ( $\text{Na}_e$ ) avec les octaèdres  $\text{CoO}_6$  environnants (cf. Chapitres 2 et 3). Les positions atomiques des plans oxygénés sont aussi renseignées.*

## B. Synthèses des oxydes ACoO<sub>2</sub> (A = Li, Na et Ag)

### 1. Synthèse directe

De nombreux oxydes lamellaires ACoO<sub>2</sub> peuvent être obtenus par synthèse directe à partir de mélanges de précurseurs (carbonates, oxydes, nitrates, *etc.*) traités à haute température. Les domaines de composition des phases accessibles par cette voie dépendent fortement du type et du taux d'alcalins mis en jeu ainsi que de la température de traitement.

Dans le système lithium – cobalt - oxygène, la synthèse de la phase O3-LiCoO<sub>2</sub> a été présentée en 1951 par Ellestad *et al.* en chauffant vers 900 °C un mélange d'un précurseur de lithium (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiNO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O ou Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et d'un précurseur de cobalt (des oxydes de cobalt ou des sels se décomposant à température modérée en oxydes) [56]. Il n'est pas possible d'obtenir des compositions lacunaires en lithium Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> par synthèse directe.

Dans le système sodium – cobalt – oxygène, Fouassier *et al.* ont complété les travaux initiaux de Doderer *et al.* [57] et de Jansen *et al.* [58, 59] et ont isolé sous pression d'oxygène de 1 bar à 500 °C trois différents types d'oxydes lamellaires Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> selon la composition en sodium (O3, O'3 et P3), ainsi qu'un quatrième empilement (P2) apparaissant à 650 °C [60].

La delafossite à l'argent AgCoO<sub>2</sub> peut être synthétisée de manière directe : en 1969, Von Stählin *et al.* ont rapporté la synthèse d'une delafossite AgCoO<sub>2</sub> type D3 via un procédé hydrothermal en chauffant un mélange d'oxyhydroxyde de cobalt CoOOH et d'argent métallique à 330 °C sous une pression de 300 atm [61, 62]. En 1971, dans un travail plus général sur de nouvelles delafossites, Shannon *et al.* ont obtenu le même composé à partir de Ag<sub>2</sub>O et de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mélangés à 500 °C dans de la soude fondue [63].

*Remarque : Certains oxydes lamellaires AMO<sub>2</sub> peuvent également être synthétisés notamment par chimie douce, par la méthode Pechini par exemple [64, 65], ce qui permet notamment de mieux contrôler la microstructure des poudres obtenues ou de substituer une partie de l'élément M du feuillet MO<sub>2</sub> et ainsi obtenir des compositions AM<sub>1-x</sub>M'<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Ce type de méthode n'a pas été retenu dans cette étude.*

### 2. Synthèse par échange ionique

Les réactions d'échange ionique à partir de composés solides permettent d'obtenir des empilements souvent inaccessibles par synthèse directe. La faisabilité de l'échange est en partie liée à la structure cristallographique de la phase parente qui doit rendre compte



d'espaces pouvant permettre une diffusion ionique élevée. Parmi les structures offrant ces caractéristiques, on retrouve par exemple les zéolithes avec des cages et les structures contenant des tunnels. Quand l'espace interfeuillet est suffisamment grand, les oxydes lamellaires  $\text{AMO}_2$  sont également des structures de choix pour effectuer des échanges ioniques. Les échanges par sels fondus et en solution ont été retenus lors de cette étude.

### Les sels fondus

Cette technique consiste à mélanger un composé solide  $\text{AMO}_2$  (sous forme de poudre) avec un précurseur  $\text{A}'\text{X}$  contenant le cation  $\text{A}'$  à insérer et ayant une température de fusion inférieure aux températures de fusion et de décomposition du composé initial (un nitrate par exemple). Pour des concentrations suffisamment élevées un gradient de concentration se crée et le cation  $\text{A}'$  peut alors se substituer à l'élément  $\text{A}$  de la structure hôte, ce dernier s'associant en retour avec le contre-ion vacant (formation de  $\text{AX}$ ) (Figure 1-6). Afin d'abaisser la température de fusion du milieu, des mélanges de précurseurs dans des proportions eutectiques sont souvent employés. A la fin de l'échange, une étape de lavage est nécessaire pour dissoudre complètement les produits inintéressants restants, que ce soit l'excès initial  $\text{A}'\text{X}$  ou le produit  $\text{AX}$  formé.

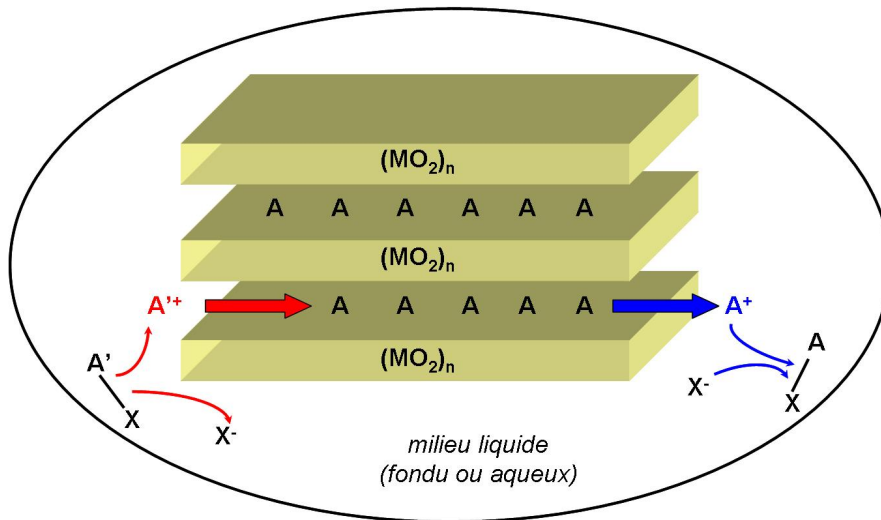


Figure 1-6 : Représentation schématique d'un échange ionique  $\text{A}/\text{A}'$  à partir d'un précurseur  $\text{AMO}_2$  et conduisant au produit final  $\text{A}'\text{MO}_2$ .

Exemple : Comme de nombreuses delafossites, la phase  $\text{D3-AgCoO}_2$  peut être obtenue par une réaction d'échange ionique  $\text{Li}^+/\text{Ag}^+$  en mélangeant le précurseur  $\text{O3-LiCoO}_2$  et du nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  et en chauffant à  $350\text{ }^\circ\text{C}$  quelques jours dans un tube en quartz scellé sous vide [63]. Shin *et al.* adaptèrent cet échange ionique en partant initialement des oxydes

O3-NaCoO<sub>2</sub> et P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et en utilisant des conditions expérimentales similaires [66]. La delafossite AgCoO<sub>2</sub> formée à partir de l'empilement O3 adopte le polytype D3 tandis que l'empilement initial P2 donne le polytype D2. Comme l'ont récemment rappelé Muguerra *et al.*, l'échange ionique est la seule voie connue pour obtenir le polytype D2-AgCoO<sub>2</sub> [67]. Remarquons qu'un glissement de feuillets est nécessaire pour passer d'un empilement O3 à un empilement D3, ce qui n'est pas le cas pour passer d'un empilement P2 à un empilement D2 (Figure 1-7). Cette spécificité sera exploitée au chapitre 5 afin de rendre l'échange alcalins/Ag<sup>+</sup> sélectif.

Notons encore que le nombre initial de feuillets nécessaires à la description de la maille hexagonale lors des réactions d'échange ionique est conservé (P2 → O2, O3 → D3 et P2 → D2).

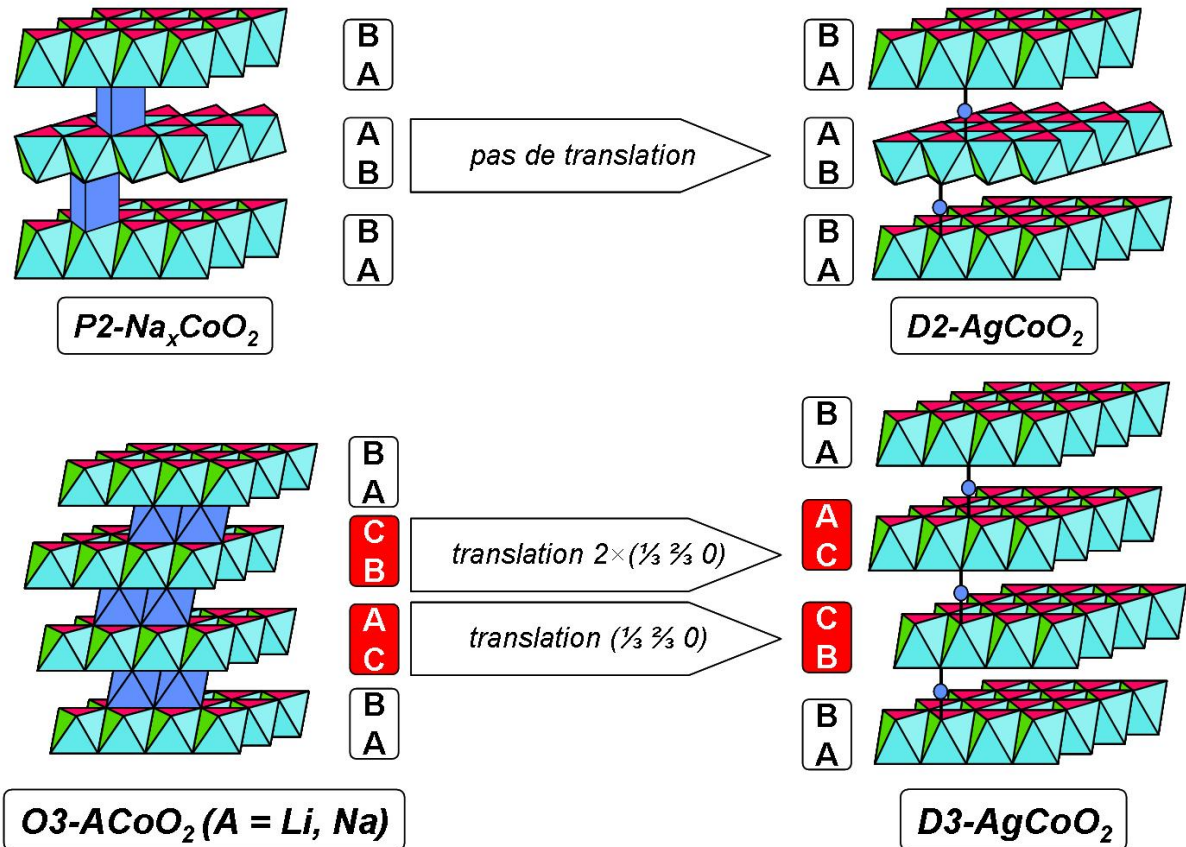


Figure 1-7 : Mise en évidence de l'influence de l'empilement initial sur la structure type delafossite obtenue par réactions d'échange ionique.

### Echanges ioniques en solution

Le principe est le même que pour la méthode des sels fondus, le cation à insérer étant ici dissous dans un solvant. En plongeant le composé hôte dans ce solvant (avec éventuellement agitation mécanique et chauffage), l'échange ionique peut s'opérer. Cette technique permet

d'effectuer des échanges ioniques à des températures encore plus faibles et donc d'obtenir des phases dont la stabilité en température est très limitée.

Exemple : L'échange ionique Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> à partir de la phase P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> en solution riche en ions lithium permet d'obtenir le polytype O2-LiCoO<sub>2</sub> [11, 68, 69]. Le polytype O2-LiCoO<sub>2</sub> formé est thermodynamiquement instable et forme le polytype O3 de manière irréversible vers 100 °C\*. De même que pour le polytype D2-AgCoO<sub>2</sub>, un glissement de feuillet est nécessaire pour l'obtention du polytype O2-LiCoO<sub>2</sub> [11].

### 3. Intercalation/Désintercalation (électro)chimique

La désintercalation ou l'intercalation électrochimique utilise le principe de fonctionnement d'une batterie avec l'oxyde A<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> (x ≤ 1) en tant que matériau d'électrode positive. De part l'organisation lamellaire, les éléments A situés dans l'espace interfeuillet peuvent facilement être intercalés ou désintercalés. La variation du taux de cations est automatiquement compensée par une modification de la valence de l'élément de transition M.

Des procédés chimiques basés sur des réactions redox permettent également de désintercaler ou d'intercaler les cations de la structure lamellaire. Miyasaki et Kikkawa ont les premiers utilisé le dibrome et le diiode en tant qu'agents oxydants en solution dans de l'acétonitrile pour partiellement désintercaler le sodium des composés NaMO<sub>2</sub> (avec M = Cr, Fe, Co et Ni) [70, 71]. La désintercalation s'effectue jusqu'à ce que le potentiel de la phase désintercalée Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> rejoigne le potentiel de l'agent oxydant.

L'intercalation chimique n'est possible que pour les composés initialement lacunaires A<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> (x < 1). De manière chimique, Huang *et al.* ont pu intercaler du sodium dans la phase P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, en chauffant l'oxyde lamellaire dans du tétrahydrofurane saturé en sodium par l'ajout de tournures de métal. Ils obtiennent ainsi une phase P2-Na<sub>-1</sub>CoO<sub>2</sub> différente de la variété thermodynamiquement stable O3-NaCoO<sub>2</sub> [44].

En comparaison avec les procédés chimiques ne donnant aucune information sur ce qui se passe pendant les processus d'intercalation ou de désintercalation, le suivi du potentiel de la voie électrochimique, processus plus lent et continu, peut mettre en évidence d'éventuelles modifications du système grâce à l'évolution du potentiel de la batterie, notamment l'alternance de domaines biphasés ou monophasés (*cf.* Chapitre 2).

---

\* Cette température de transition peu élevée rend impossible l'utilisation des sels fondus pour synthétiser le polytype O2-LiCoO<sub>2</sub>. Par exemple la température de fusion de LiNO<sub>3</sub> est 255 °C.

Les synthèses des oxydes ACoO<sub>2</sub> précédemment détaillées sont résumées dans le Tableau 1-1.

Elément A	Empilement / Composition	Mode de synthèse	Références
Li	O3-LiCoO <sub>2</sub>	Direct	[56]
	O2-LiCoO <sub>2</sub>	Echange ionique	[11, 68, 69]
	Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> (x < 1) par désintercalation (électro)chimique		[72]
Na	O3-NaCoO <sub>2</sub>	Direct	[60]
	O'3-Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> (x = 1)	Direct	[60]
	P3-Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> (x ~ 0,6)	Direct	[60]
	P2-Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> (x ~ 0,7)	Direct	[60]
	Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> (x < 1) par (dés)intercalation chimique		[70, 73, 74, 75]
	Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> (x < 1) par (dés)intercalation électrochimique		[76, 77]
Ag	D3-AgCoO <sub>2</sub>	Hydrothermal	[61, 62]
		Echange ionique	[63]
	D2-AgCoO <sub>2</sub>	Echange ionique	[66, 67]

**Tableau 1-1 : Récapitulatif des voies de synthèses des différents composés ACoO<sub>2</sub> (A = Li, Na, Ag). La liste des références n'est pas exhaustive, notamment pour les compositions obtenues par (dés)intercalation chimique.**

## C. Propriétés et applications

Les oxydes lamellaires ACoO<sub>2</sub> ont historiquement été étudiés en tant que matériaux d'intercalation pour les électrodes positives de batteries. Initialement breveté pour des applications dans l'industrie céramique en tant qu'émail protecteur [56], le composé O3-LiCoO<sub>2</sub> est devenu le matériau de référence pour les électrodes positives de batteries au lithium suite aux travaux de Goodenough [72]. D'un point de vue plus fondamental, les propriétés de transport des phases Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (x ~ 0,7) (conductivité électrique, pouvoir thermoélectrique) ont été très tôt remarquées [78, 79] ; mais la recherche dans ce domaine ne connaît un regain d'intensité que depuis quelques années notamment grâce à l'annonce d'une figure de mérite élevée à température ambiante par Terasaki *et al.* [80]. A ceci s'ajoute la découverte de la supraconductivité des phases hydratées Na<sub>-0,3</sub>CoO<sub>2</sub> · y H<sub>2</sub>O [81, 82, 83, 84].

Seuls le comportement électrochimique et les propriétés thermoélectriques sont étudiés dans ce manuscrit, et les principes de ces applications sont résumés ci-dessous.

## **1. Les batteries**

### **a. Introduction**

Faisant suite à l'utilisation par Whittingham *et al.* de  $\text{TiS}_2$  comme électrode positive à insertion dans des batteries [85], de nombreuses études ont porté sur des matériaux susceptibles de réagir de manière topotactique avec les alcalins, en particulier les chalcogénures d'éléments de transitions  $\text{MX}_2$  (avec  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). Ces matériaux comportent généralement des feuillets bidimensionnels entre lesquels existent des espaces de Van der Waals caractérisés par de faibles interactions. Les composés  $\text{AMO}_2$  présentent eux aussi des espaces interfeuillets pouvant être le siège d'intercalation ou de désintercalation. Ils sont donc des candidats naturels pour des applications « type batterie ». Mizushima *et al.* ont les premiers étudié le comportement électrochimique du composé  $\text{O}_3\text{-LiCoO}_2$  [72], un travail similaire étant simultanément réalisé sur les phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [76]. Le danger que représente le sodium en contact avec des traces d'humidité a confiné les batteries au sodium au rang des études en laboratoire, tandis que les batteries Li et Li-ion se sont intensément développées.

### **b. Principe de fonctionnement des batteries Li et Li-ion**

Ces batteries utilisent des matériaux pouvant intercaler du lithium sous forme ionique de façon réversible, à la fois aux électrodes positives et négatives pour les batteries lithium-ion, ou seulement à l'électrode positive pour les batteries dont l'électrode négative est du lithium métallique (Figure 1-8). L'électrolyte qui sépare les deux électrodes est dans le cas étudié un sel de lithium dissous dans un liquide non aqueux.

Au cours de la charge électrochimique, les ions de métal de transition du matériau d'électrode positive sont oxydés. Dans le cas présent de  $\text{LiCoO}_2$ , il s'agit du cobalt qui passe du degré d'oxydation +III au degré +IV. Pour compenser ces excès de charges, les ions  $\text{Li}^+$  contenus dans les espaces interfeuillets de la structure lamellaire se désintercalent. La circulation des électrons est imposée par le circuit extérieur, et une quantité équivalente d'ions lithium traverse l'électrolyte qui est un conducteur ionique mais un isolant électrique. Dans le cas d'une batterie lithium-ion, les ions  $\text{Li}^+$  s'intercalent à l'électrode négative et le réseau carboné est réduit. Dans le cas d'une batterie contenant du lithium métallique à l'électrode négative,

les ions Li<sup>+</sup> se déposent en surface en créant des dendrites. Les phénomènes inverses s'opèrent lors d'un processus de décharge. L'intérêt du système est donc lié à la possibilité de stockage d'une énergie électrique lors de la charge qui peut être restituée à tout moment lors de la décharge. A noter que la formation de dendrites, qui traversent l'électrolyte et peuvent court-circuiter la batterie ou qui peuvent former des micro agrégats isolés et très réactifs, est un problème qu'il a fallu surmonter en vue d'applications industrielles [86]. Armand propose ainsi d'utiliser un électrolyte polymère qui avec sa haute viscosité assure un blocage mécanique qui limite la croissance dendritique [87].

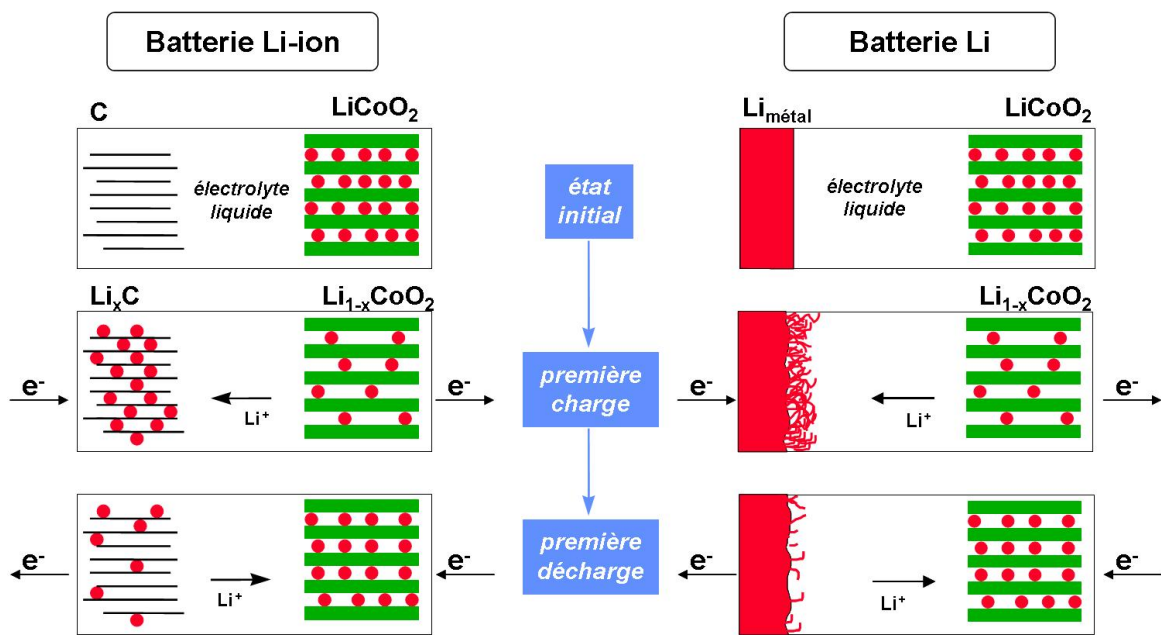


Figure 1-8 : Principe de fonctionnement des batteries Li-ions et Li.

$$(1-1) \quad Q = It = \frac{F \Delta x}{M} m$$

$$(1-2) \quad W = \frac{1}{m} \int V I dt = FM \int_{\Delta x} V dx$$

$Q$  : capacité (A.h)

$I$  : intensité du courant (A)

$t$  : durée de passage du courant (s)

$F$  : constante de Faraday (C.mol<sup>-1</sup>)

$\Delta x$  : nombre de moles d'ions intercalés

$m$  et  $M$  : masse et masse molaire du matériau électrochimiquement actif (g et g.mol<sup>-1</sup>)

$W$  : énergie massique (Wh.g<sup>-1</sup>)

$V$  : tension du générateur (V)

Les performances d'un accumulateur sont quantifiées par sa capacité qui reflète la quantité de courant que peut délivrer une batterie pendant une durée donnée (Equation 1-1). Les batteries étant destinées à des applications portables, une bonne capacité massique est un facteur déterminant d'un point de vue industriel. Un second critère de performance est donc l'énergie massique (Equation 1-2). Pour des applications portables, une bonne capacité volumique est aussi recherchée. La durée de vie de l'accumulateur étant primordiale, une bonne cyclabilité des processus d'intercalation et de désintercalation est nécessaire.

## **2. La thermoélectricité**

### **a. Principes physiques et figure de mérite**

La thermoélectricité s'articule autour des effets Seebeck, Peltier et Thomson, tous les trois découverts au XIX<sup>e</sup> siècle. En 1821, le physicien allemand Seebeck remarque qu'une aiguille magnétique est déviée lorsqu'elle est placée dans une boucle formée d'un fil de cuivre et de bismuth dont l'une des jonctions est chauffée [88]. Le phénomène a une origine électrique : une différence de température entre les extrémités d'un conducteur crée une force électromotrice. L'application la plus répandue de l'effet Seebeck est le thermocouple pour la mesure de température. Réciproquement, Peltier réalise une pompe à chaleur en faisant circuler un courant électrique [89]. Thomson (Lord Kelvin) montre ensuite en 1851 que les effets Seebeck et Peltier sont liés : un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur [90].

Les dispositifs thermoélectriques sont des systèmes composés d'un couple de conducteurs de type n et p reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle (Figure 1-9). En imposant une différence de température au dispositif, de l'énergie électrique est produite. A l'inverse, lorsque celui-ci est alimenté par un courant électrique, de la chaleur est évacuée du côté chaud vers l'extrémité froide : c'est le principe de la réfrigération par effet Peltier.



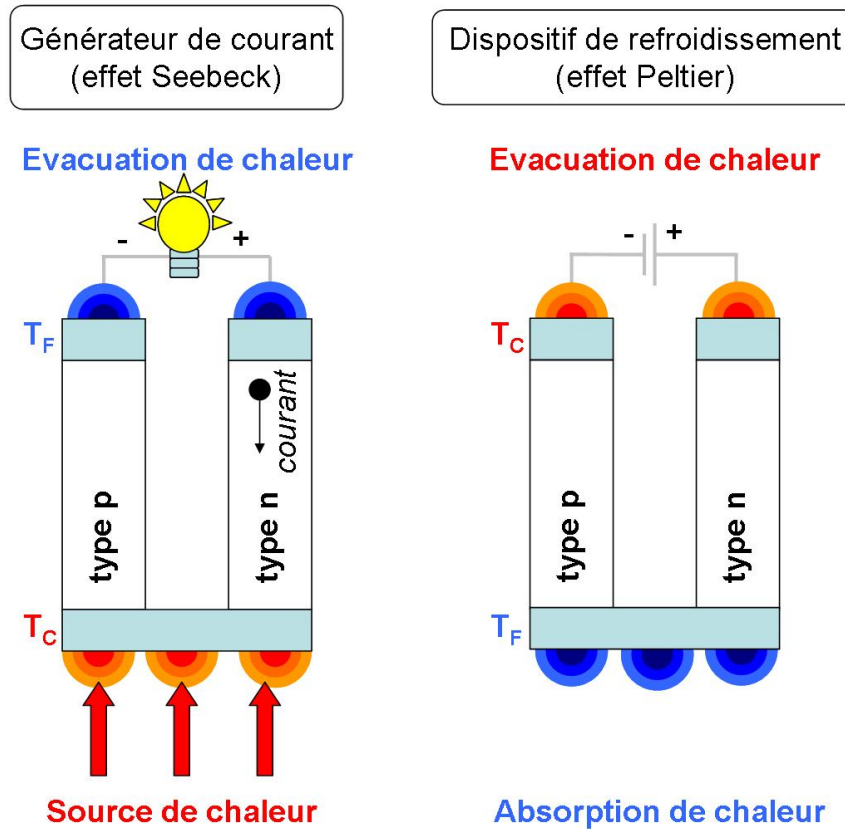


Figure 1-9 : Représentation schématique d'un module de conversion thermoélectrique, fonctionnant soit en tant que générateur de courant via l'effet Seebeck (à gauche) ou en tant que dispositif de refroidissement par effet Peltier (à droite). Schéma d'après Candolfi et al. [91].

Pour obtenir un bon rendement avec de tels systèmes, le pouvoir thermoélectrique  $\alpha$  des matériaux doit être élevé afin d'obtenir le maximum de tension électrique pour une différence de température donnée. La conductivité électrique  $\sigma$  doit être elle aussi élevée pour qu'un minimum d'énergie électrique soit dissipée par effet Joule. Enfin une faible conductivité thermique  $\kappa$  permet de maintenir une large différence de température aux extrémités du dispositif. Ces impératifs se retrouvent dans l'expression du facteur de mérite  $ZT$  proposée en 1909 par Altenkirsh [92, 93] (Equation 1-3) :

(1-3)

$$Z \cdot T = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T$$

- $T$  : température (K)
- $\alpha$  : pouvoir thermoélectrique (V.K<sup>-1</sup>)\*
- $\sigma$  : conductivité électrique (A<sup>2</sup>.s<sup>3</sup>.m<sup>-3</sup>.kg<sup>-1</sup>)
- $\kappa$  : conductivité thermique (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

\* Les valeurs de pouvoir thermoélectrique étant faibles, elles sont par habitude données en  $\mu\text{V.K}^{-1}$ . Par ailleurs, la conductivité électrique sera donnée en S.m<sup>-1</sup> ou S.cm<sup>-1</sup> dans la suite de ce manuscrit.



**Le pouvoir thermoélectrique**

Le pouvoir thermoélectrique (ou coefficient Seebeck) peut s'interpréter de manière qualitative en considérant un barreau chauffé à une de ces extrémités et refroidi à l'autre (Figure 1-10). Les électrons de la région chaude sont plus énergétiques que ceux de la région froide. Il s'établit alors une diffusion des électrons de l'extrémité chauffée vers l'extrémité refroidie. Les charges négatives s'accumulent à l'extrémité froide et polarisent le matériau. La situation dure jusqu'à l'établissement d'un champ électrique  $\vec{E}$  s'opposant à la diffusion électronique. Il s'établit alors un état stationnaire se traduisant par l'apparition d'une tension  $V_C - V_F$ .

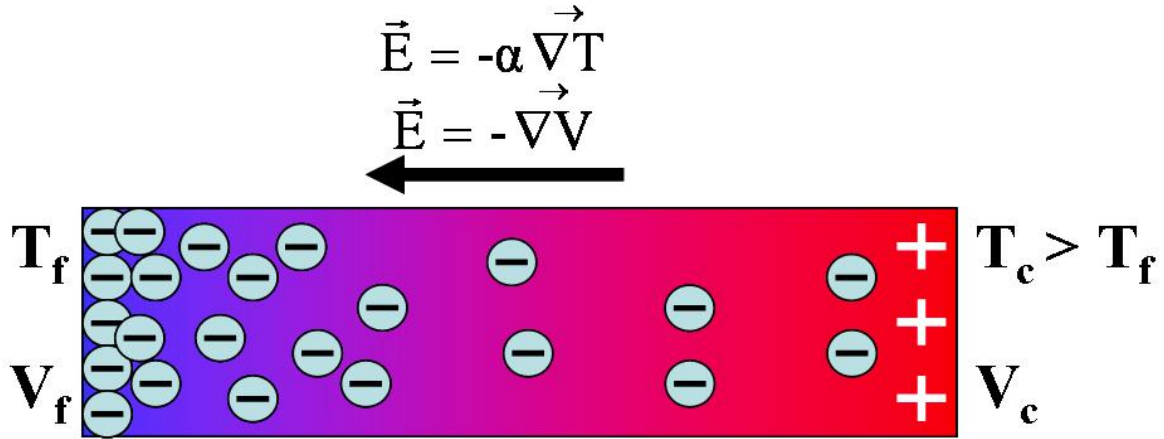


Figure 1-10 : Description macroscopique de l'effet Seebeck dans le cas d'un conducteur de type n.

Le coefficient Seebeck noté  $\alpha$  est le rapport de la différence de potentiel par la différence de température (Equation 1-4). Dans la limite  $T \rightarrow \infty$  le coefficient Seebeck est proportionnel à l'entropie du système et au nombre de porteurs de charges [94, 95] (Equation 1-5).

(1-4) 
$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_C - V_F}{T_C - T_F}$$

(1-5) 
$$\alpha_{T \rightarrow \infty} = -\frac{1}{e} \left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)$$

- $V_C$  : tension à borne chaude (V)
- $V_F$  : tension à borne froide (V)
- $T_C$  : température de la borne chaude (K)
- $T_F$  : température de la borne froide (K)
- $S$  : entropie du système (J.K<sup>-1</sup>)
- $n$  : nombre de porteurs de charges

Par convention le signe du coefficient Seebeck représente le signe du potentiel de la partie froide par rapport à la partie chaude. Il est donc négatif dans le cas de conducteurs de type n et positif dans le cas de conducteurs de type p. Le coefficient Seebeck dépend fortement des concentrations en porteurs ainsi que des mécanismes de diffusion de ces porteurs.

### La conductivité électrique

Dans le modèle de Drude où la théorie cinétique des gaz est appliquée au gaz d'électrons, la conductivité électrique est définie par l'Equation 1-6:

$$(1-6) \quad \sigma = en\mu$$

avec  $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$

$e$ : charge élémentaire (C)
$n$ , $\mu$ et $m^*$ : concentration, mobilité et masse effective des porteurs de charges
$\tau$ : temps de relaxation (s)

Pour les isolants (ou semi-conducteurs) « de bande » pour lesquels la densité d'état est nulle au niveau de Fermi, la conduction résulte de la création de porteurs, par exemple par excitation thermique selon une loi d'Arrhenius. Dans le cas des isolants de localisation où les porteurs sont localisés dans des puits de potentiel, la concentration en porteurs de charges est constante. C'est la mobilité qui est thermiquement activée selon la relation d'Einstein  $\mu = eD/k_B T$  avec le coefficient de diffusion  $D = D_0 \exp(-E_\mu/k_B T)$ . Dans certains systèmes comme les oxydes d'éléments de transition les deux mécanismes peuvent parfois coexister.

### La conductivité thermique

La conductivité thermique est la somme de deux contributions, l'une est d'origine électronique ( $\kappa_e$ ), l'autre est liée au réseau atomique ( $\kappa_{ph}$ ) [96].

La conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  (Equation 1-7) est dominante dans les métaux, où elle est reliée à la conductivité électrique  $\sigma$  par la loi de Wiedemann – Franz [97] (Equation 1-8).

$$(1-7) \quad \kappa_e = \frac{1}{3} C_e v_F \ell = \frac{n \pi^2 k_B^2 \tau}{3m} T$$

$$(1-8) \quad \frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T = L \cdot T$$

$C_e$  : capacité calorifique (J.K<sup>-1</sup>)

$m$  et  $v_F$  : masse (kg) et vitesse (m.s<sup>-1</sup>) de l'électron d'énergie  $E_F$

$T$  : température absolue (K)

$n$  : concentration du gaz en électrons (m<sup>-3</sup>)

$k_B$  : constante de Boltzmann (J.K<sup>-1</sup>)

$\ell$  : libre parcours moyen électronique (m)

$\tau$  : temps de relaxation (s)

$L$  : nombre de Lorenz

La conductivité thermique liée au réseau (Equation 1-9) est le mécanisme dominant de conduction thermique dans les non-métaux.

$$(1-9) \quad \kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_p v \ell$$

avec  $\ell = v\tau$

$C_p$  : chaleur spécifique liée au réseau (J.K<sup>-1</sup>)

$v$  : vitesse du son dans le matériau (m.s<sup>-1</sup>)

$\ell$  et  $\tau$  : libre parcours moyen (m) et temps de relaxation (s) des phonons

## b. Les matériaux thermoélectriques: un compromis à atteindre

Il est difficile de concilier au sein d'un même matériau les propriétés physiques adéquates pour optimiser le ZT. En effet, si  $\kappa_{ph}$  est indépendante de la concentration en porteurs de charges, les autres paramètres  $\alpha$ ,  $\sigma$ , et  $\kappa_e$  varient de manière conflictuelle (Figure 1-11).

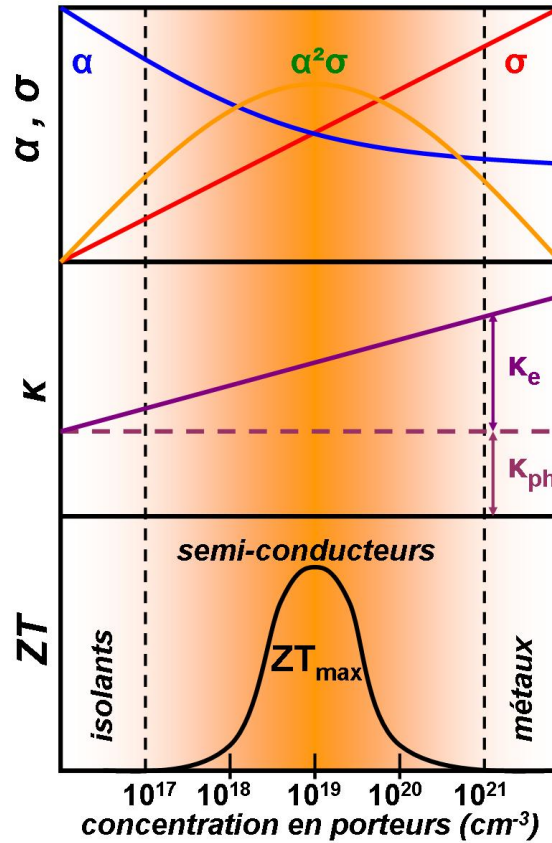


Figure 1-11 : Variation en fonction de la concentration en porteurs de charges des conductivités électrique ( $\sigma$ ) et thermique ( $\kappa$ ), du pouvoir thermoélectrique ( $\alpha$ ), du facteur de puissance ( $\alpha^2\sigma$ ) et du facteur de mérite thermoélectrique ( $ZT$ ) (figure d'après [98]).

Le pouvoir thermoélectrique varie à une température donnée comme l'inverse de la densité de porteurs. Une diminution du nombre des porteurs améliore le pouvoir thermoélectrique mais abaisse les conductivités électrique et thermique. Ces tendances montrent que les isolants et les métaux classiques ne sont pas adaptés pour la conversion thermoélectrique. Un compromis doit être atteint en diminuant la conductivité électrique au profit d'une augmentation du pouvoir thermoélectrique et d'une baisse de la conductivité thermique. L'optimum de  $ZT$  correspond à des concentrations en porteurs de charges de l'ordre de  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, ce qui est usuellement rencontré dans les matériaux semi-conducteurs.

### Etat de l'art

Dans les années 1950 – 60, les travaux de Ioffe [99] et de Goldsmid [100] ont orienté les recherches de matériaux thermoélectriques vers les semi-conducteurs. Ces matériaux, comme les tellures Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ainsi que leurs alliages, sont toujours considérés aujourd'hui parmi les matériaux les plus performants avec des  $ZT$  proches de l'unité à température ambiante.

A plus haute température, les alliages à base de silicium et de germanium  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  possèdent de bonnes caractéristiques thermoélectriques, que ce soit en matériaux de type p ( $x = 0,3$ ) ou de type n ( $x = 0,7$ ). Les alliages Pb-Te et Pb-Ag-Ge-Sb (TAGS) sont également des matériaux de choix. Les siliciures  $\beta\text{-FeSi}_2$  s'illustrent dans ce domaine de température par une grande stabilité chimique et ne contiennent pas d'éléments toxiques [101].

Aucun des matériaux couramment utilisés actuellement ne présente une figure de mérite sensiblement supérieure à l'unité. Il en résulte des rendements de modules thermoélectriques faibles, et les applications sont longtemps restées limitées à des niches technologiques où le rendement n'est pas la considération principale. Citons par exemple les générateurs thermoélectriques de sondes lointaines Voyager 1, qui fonctionnent encore après plus de 30 ans\*.

Récemment, la recherche de matériaux thermoélectriques a connu un regain d'activité dû à l'émergence des préoccupations environnementales et de la nécessité d'une meilleure gestion de l'énergie. De nouvelles études sur les skutterudites, les clathrates ou les oxydes, ont alors émergé, guidées par l'apparition de nouveaux concepts physiques.

### **Les structures de basse dimensionnalité**

Hicks et Dresselhaus ont montré théoriquement que les matériaux de basse dimensionnalité offrent de nouvelles opportunités de manipuler les propriétés des électrons et des phonons [102, 103]. La conductivité thermique peut notamment être fortement diminuée dans des matériaux nanostructurés par rapport à des matériaux massifs. De plus une baisse de la conductivité thermique de réseau est attendue avec la présence d'un grand nombre d'interfaces. La nano-structuration peut également permettre un confinement quantique des porteurs de charge favorable à une amélioration du pouvoir thermoélectrique. Ces prédictions théoriques ont été vérifiées expérimentalement sur plusieurs types de matériaux nanostructurés. Par exemple pour des super réseaux multicouches Si/SiGe 2D ou 1D, la contribution  $\kappa_{\text{ph}}$  a été divisée par trois par rapport à ces mêmes alliages massifs. Des valeurs intéressantes de ZT ont été mesurées, à savoir 2,5 à température ambiante pour des super réseaux 2D à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [104] et 3,6 à 600 K pour des super réseaux 0D à base de PbSe/PbTe [105].

---

\* Les sondes spatiales Voyager 2 et 1, lancées par la NASA en 1977, étaient construites pour une durée de vie de 5 ans environ.

### **Le concept de Phonon Glass Electron Crystal**

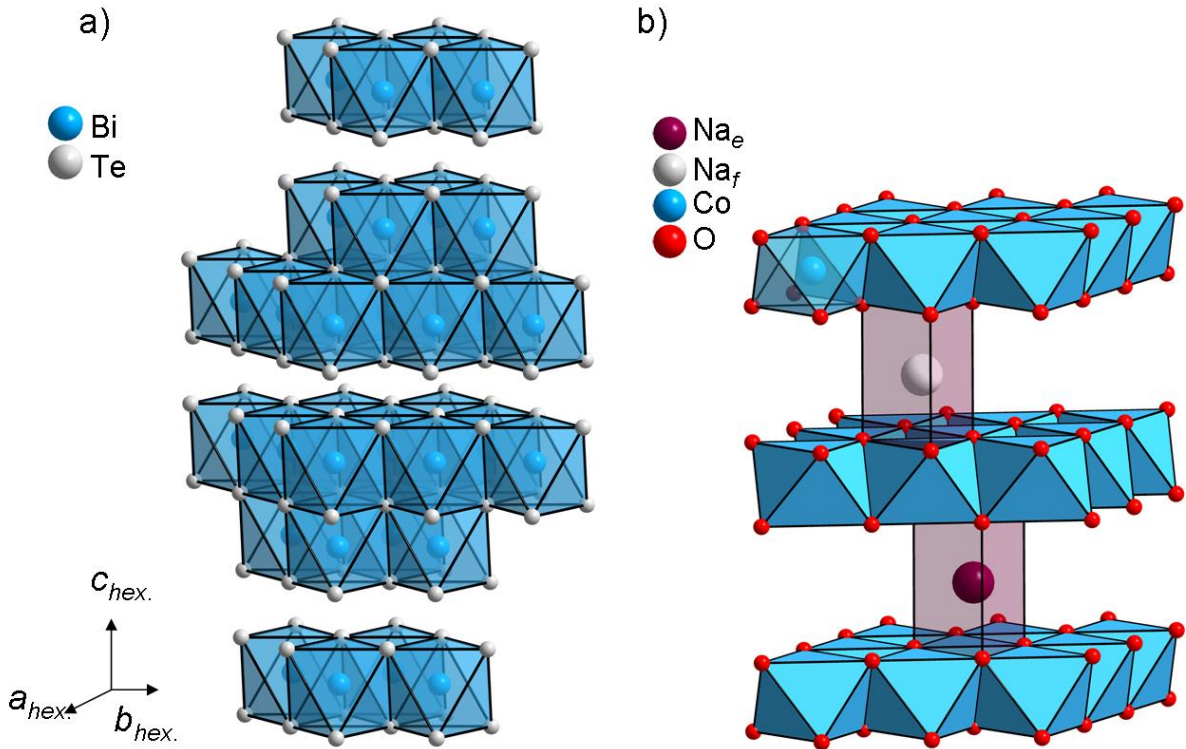
L'amélioration des performances thermoélectriques passe actuellement par une diminution de la contribution du réseau à la conductivité thermique en travaillant sur la propagation des phonons. L'utilisation d'éléments lourds (Pb, Bi, Sb, Te, etc.) permet de former des alliages dans lesquels la vitesse de propagation est diminuée, le meilleur exemple étant Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Il est aussi intéressant de diminuer le libre parcours moyen des phonons, en introduisant des défauts ponctuels ou un désordre structural, ou en diminuant la taille des particules. L'idée est d'allier dans un même matériau la conductivité thermique d'un verre et la conductivité électrique d'un cristal, selon le concept de Phonon-Glass Electron-Crystal (PGEC) de Slack [106]. Des composés aux structures complexes sont mis en évidence comme les clathrates [107], les skutterudites [108, 109, 110, 111, 112] ou certaines phases de Chevrel [113] qui possèdent de larges cavités dans lesquelles peuvent se trouver des atomes se comportant comme de véritables centres résonnants et ainsi limiter la propagation des phonons. On retrouve aussi certaines phases de Zintl, comme Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, dont la structure contient deux sous-réseaux indépendants : le premier forme un réseau covalent et est un bon conducteur électronique, tandis que le second constitué d'éléments faiblement liés au réseau induit un désordre important [114].

### **c. Les oxydes lamellaires en tant que matériaux thermoélectriques**

Si les premières mesures d'un fort pouvoir thermoélectrique sur des échantillons polycristallins de Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub> datent de 1983 [78, 79], l'évènement qui a totalement relancé la recherche est l'annonce faite en 1997 par Terasaki *et al.* d'un ZT proche de l'unité à température ambiante sur monocristaux de « NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> » [80]. Pour des polycristaux dont la résistivité électrique est plus importante, cette valeur chute à ~ 0,4. Plus récemment Lee *et al.* ont également noté les propriétés intéressantes pour des applications basse température avec une figure de mérite de 0,14 à 80 K [115].

Ces résultats sont d'autant plus inattendus que les propriétés chimiques et électroniques de Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> ne répondent pas aux critères préalablement requis et le caractère bidimensionnel est le seul point commun de ces oxydes lamellaires avec le tellure de bismuth (Figure 1-12). Face à des semi-conducteurs covalents, les oxydes possèdent des liaisons plus ioniques. La

mobilité des porteurs est beaucoup plus faible que dans  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , mais elle est compensée par une forte concentration en porteurs de charges.



**Figure 1-12 :** Représentation en perspective des structures (a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (d'après [116]) et (b)  $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ . Le caractère bidimensionnel fort lié à l'empilement de feuillets d'octaèdres est le point commun de ces deux structures.

Le concept de PGEC peut cependant s'étendre aux oxydes lamellaires : les plans  $\text{CoO}_2$  forment un réseau métallique assurant une très bonne conduction électronique, tandis que les couches d'alcalins occupées plus ou moins partiellement et de manière plus ou moins ordonnée, font office d'isolants et limitent la propagation des phonons.

La famille des oxydes lamellaires de cobalt simples s'étend aux composés « misfits » qui alternent des feuillets  $\text{CoO}_2$  de type  $\text{CdI}_2$  avec des couches de type  $\text{NaCl}$  présentant un désaccord de maille. Cette structure permet de modifier l'épaisseur entre les feuillets  $\text{CoO}_2$  en disposant plusieurs couches de type  $\text{NaCl}$ . Il en résulte un caractère bidimensionnel fortement exacerbé et des propriétés thermoélectriques intéressantes en comparaison de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , notamment à haute température. Parmi les composés « misfits » intéressants, on remarque  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0,62}[\text{CoO}_2]$  [117, 118] ou  $[\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_4]_{0,5}[\text{CoO}_2]$  [119].

#### d. Interprétation du fort pouvoir thermoélectrique pour Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

Deux approches sont utilisées pour expliquer les propriétés thermoélectriques des phases Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. La première est une extension du modèle de Chaikin *et al.* [94] valable pour des systèmes où les porteurs de charges sont localisés ; la seconde tient compte de la structure de bandes [120].

On peut montrer que le pouvoir thermoélectrique est une mesure de l'entropie par porteur, le calcul de l'entropie du système aboutissant pour  $n$  électrons distribués sur  $N$  sites (en excluant la double occupation) à la relation de Heikes [121] qui peut être étendue dans le cas général d'une valence mixte  $M^{n+}/M^{(n+1)+}$  en prenant en compte la dégénérescence de spin  $g_S$  [95] ainsi que la dégénérescence orbitale  $g_O$  [122] (Equation 1-10). Le transport électronique s'effectue par saut d'un site occupé vers un site vacant (principe de *hopping*).

$$(1-10) \quad \alpha_{T \rightarrow \infty} = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{1-c}{c}\right) - \frac{k_B}{e} \ln(\beta_{S/O})$$

avec  $c = n/N$  et  $\beta_{S/O} = \frac{g_S^n}{g_S^{n+1}} \cdot \frac{g_O^n}{g_O^{n+1}}$

$k_B$  : constante de Boltzmann (J.K<sup>-1</sup>)

$e$  : charge élémentaire (C)

$\beta_{S/O}$  : rapport des dégénérescences de spins  $g_S$  et d'orbitales  $g_O$

Cette première approche permet d'expliquer l'existence de valeurs élevées du pouvoir thermoélectrique, mais elle n'est cependant théoriquement valable que pour des systèmes à porteurs de charges localisés ce qui va à l'encontre du comportement métallique de Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Pour rendre compte de cette métallicité la structure de bandes de ce matériau a été calculée par Singh [120]. En symétrie O<sub>h</sub> le champ cristallin stabilise le triplet t<sub>2g</sub>. Une distorsion D<sub>3d</sub> induit la levée de dégénérescence du triplet t<sub>2g</sub> en deux sous niveaux e'<sub>g</sub> et a<sub>1g</sub> (Figure 1-13). Il y a alors deux types de porteurs : des porteurs légers (e'<sub>g</sub>) responsables de la métallicité et des porteurs lourds (a<sub>1g</sub>) avec un niveau de Fermi au voisinage d'un pic de densité d'état sur l'étroite bande a<sub>1g</sub> qui induit un pouvoir thermoélectrique élevé (Figure 1-14).



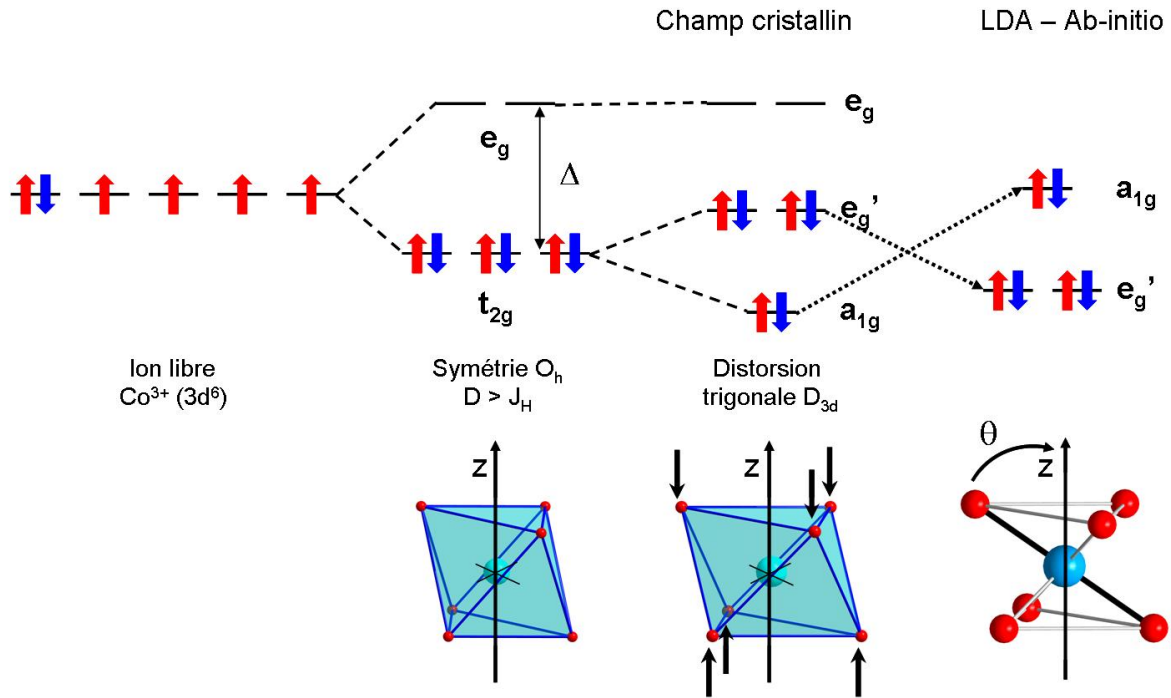


Figure 1-13 : Le champ cristallin stabilise les orbitales  $t_{2g}$ . La figure illustre le cas d'un spin faible/champ fort, i.e. éclatement  $\Delta$  supérieur à l'énergie de couplage  $J_H$ . Une distorsion structurale  $D_{3d}$  entraîne une levée de dégénérescence du triplet  $t_{2g}$  en sous-niveaux  $e'_g$  et  $a_{1g}$  [123]. Des approches théoriques [120, 124, 125, 126] confirmées expérimentalement [127], montrent l'inversion des niveaux d'énergie issus de  $t_{2g}$ .

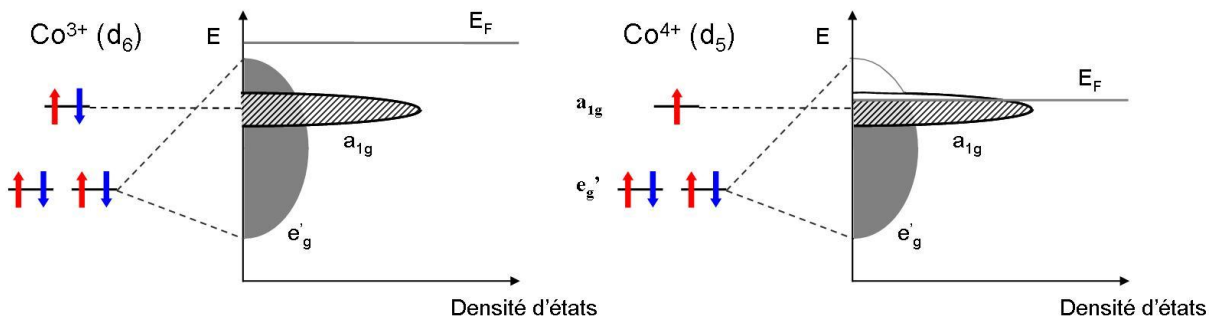


Figure 1-14 : Levée de dégénérescence des orbitales  $t_{2g}$  des plans  $CoO_2$  faisant apparaître les deux types de porteurs (figure d'après Yamamoto et al. [128]).

## D. Références

- [1] S. Goldztaub. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1933. **196**, 280
- [2] R. D. Shannon. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1976. **32**(5), 751
- [3] Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Takano, R. Kanno. *Mater. Res. Bull.*, 1994. **29**(6), 659
- [4] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller. *Phys. B+C (Amsterdam, Neth.)*, 1980. **99**(1-4), 81
- [5] L. S. Ramsdell. *Amer. Mineralogist.*, 1947. **32**, 64
- [6] D. Carlier, I. Saadoune, M. Ménétrier, C. Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, 2002. **149**(10), A1310
- [7] D. Carlier, L. Croguennec, G. Ceder, M. Ménétrier, Y. Shao-Horn, C. Delmas. *Inorg. Chem.*, 2004. **43**(3), 914
- [8] L. Dyer, B. Borie Jr., G. Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, 1954. **76**(6), 1499
- [9] A. Armstrong, P. Bruce. *Nature*, 1996. **381**(6582), 499
- [10] F. Capitaine, P. Gravereau, C. Delmas. *Solid State Ionics*, 1996. **89**(3-4), 197
- [11] C. Delmas, J.-J. Braconnier, P. Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, 1982. **17**(1), 117
- [12] J. Braconnier. *Sur les oxydes lamellaires alcalins AxMO<sub>2</sub> intercalation et échange de sodium, application à l'étude de l'électrode positive du générateur cadmium-nickel*. Ph.D. thesis, University of Bordeaux I, 1983
- [13] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, 1975. **13**(3), 165
- [14] C. Delmas, M. Devalette, C. Fouassier, P. Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, 1975. **10**(5), 393
- [15] C. Delmas, C. Fouassier. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1976. **420**(2), 184
- [16] G. Amatucci, J. Tarascon, L. Klein. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. **143**(3), 1114
- [17] L. Croguennec, C. Poullierie, C. Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. **147**(4), 1314
- [18] A. Mansour, X. Yang, X. Sun, J. McBreen, L. Croguennec, C. Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. **147**(6), 2104
- [19] I. Saadoune, C. Delmas. *J. Solid State Chem.*, 1998. **136**(1), 8
- [20] R. Chebiam, F. Prado, A. Manthiram. *Chem. Mater.*, 2001. **13**(9), 2951
- [21] R. Chebiam, F. Prado, A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.*, 2001. **148**(1),
- [22] K. Lee, W. Yoon, K. Kim, K. Lee, S. Hong. *J. Power Sources*, 2001. **97-98**, 308

- [23] M. Broussely, P. Blanchard, P. Biensan, J. Planchat, K. Nechev, R. Staniewicz. *J. Power Sources*, 2003. **119-121**, 859
- [24] M. Guilnard, L. Croguennec, C. Delmas. *Chem. Mater.*, 2003. **15(23)**, 4484
- [25] T. Ohzuku, Y. Makimura. *Chem. Lett.*, 2001. (7), 642
- [26] S. Patoux, M. Doeff. *Electrochem. Commun.*, 2004. **6(8)**, 767
- [27] S.-T. Myung, M.-H. Lee, S. Komaba, N. Kumagai, Y.-K. Sun. *Electrochim. Acta*, 2005. **50(24)**, 4800
- [28] M. Yoshio, H. Noguchi, J.-I. Itoh, M. Okada, T. Mouri. *J. Power Sources*, 2000. **90(2)**, 176
- [29] D.-C. Li, H. Noguchi, M. Yoshio. *Electrochim. Acta*, 2004. **50(2-3 SPEC. ISS.)**, 427
- [30] J. Choi, A. Manthiram. *Solid State Ionics*, 2005. **176(29-30)**, 2251
- [31] J. Choi, A. Manthiram. *J. Power Sources*, 2006. **162(1)**, 667
- [32] J.-Y. Lin, Y.-J. Chen, C.-J. Liu, J.-S. Wang, C. Sun, H. Yang. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007. **310(2 SUPPL. PART 1)**,
- [33] J.-Y. Lin, Y.-J. Chen, C.-J. Liu, J.-S. Wang, C. Sun, H. Yang. *Phys. C (Amsterdam, Neth.)*, 2007. **460-462 I(SPEC. ISS.)**, 475
- [34] Y.-J. Chen, C.-J. Liu, J.-S. Wang, J.-Y. Lin, C. Sun, S. Huang, J. Lee, J. Chen, J. Lee, D. Liu, H. Yang. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007. **76(9)**, 092501
- [35] N. Gayathri, A. Bharathi, V. Sastry, C. Sundar, Y. Hariharan. *Solid State Commun.*, 2006. **138(10-11)**, 489
- [36] L. Wang, M. Wang, D.-L. Zhao. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao*, 2008. **18(11)**, 2056
- [37] L. Wang, M. Wang, D. Zhao. *J. Alloys Compd.*, 2009. **471(1-2)**, 519
- [38] I. Terasaki, I. Tsukada, Y. Iguchi. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002. **65(19)**, 1951061
- [39] Z. Guo, Y. Zhao, W. Zhang, L. Cui, S. Guo, L. Luo. *J. Phys. Condens. Matter*, 2006. **18(17)**, 4381
- [40] P. Strobel, H. Muguerra, S. Hébert, E. Pachoud, C. Colin, M.-H. Julien. *J. Solid State Chem.*, 2009. **182(7)**, 1872
- [41] H. Wang, J. Yang, Q. Li, Z. Xu, M. Fang. *Phys. B (Amsterdam, Neth.)*, 2009. **404(1)**, 52
- [42] J.-P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, P. Hagenmuller. *J. Phys. Chem. Solids*, 1987. **48(1)**, 37
- [43] C. Delmas. *Etude cristallographique et physique de nouvelles familles d'oxydes lamellaires alcalins*. Ph.D. thesis, University of Bordeaux 1, 1976

- [44] Q. Huang, M. Foo, R. Pascal Jr., J. Lynn, B. Toby, T. He, H. Zandbergen, R. Cava. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004. **70**(18), 184110
- [45] Y. Shin, J.-P. Doumerc, P. Dordor, M. Pouchard, P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, 1993. **107**(1), 194
- [46] R. Seshadri, C. Felser, K. Thieme, W. Tremel. *Chem. Mater.*, 1998. **10**(8), 2189
- [47] M. Broussely, F. Perton, P. Biensan, J. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier, J. Pérès. *J. Power Sources*, 1995. **54**(1), 109
- [48] T. Matsumura, R. Kanno, R. Gover, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, B. Mitchell. *Solid State Ionics*, 2002. **152-153**, 303
- [49] M. Holzapfel, S. De Brion, C. Darie, P. Bordet, E. Chappel, G. Chouteau, P. Strobel, A. Sulpice, M. Nuñez-Regueiro. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004. **70**(13),
- [50] M. Holzapfel, C. Darie, P. Bordet, E. Chappel, M.-D. Nuñez-Regueiro, S. Diaz, S. De Brion, G. Chouteau, P. Strobel. *Solid State Sci.*, 2005. **7**(5), 497
- [51] W. Yang, X. Li, L. Yang, D. Evans, X. Duan. *J. Phys. Chem. Solids*. **67**(5-6), 1343
- [52] Z. Yang, W. Yang, Z. Tang. *J. Power Sources*, 2008. **184**(2), 557
- [53] B. Cushing, J. Wiley. *J. Solid State Chem.*, 1998. **141**(2), 385
- [54] R. Balsys, R. Lindsay Davis. *Solid State Ionics*, 1994. **69**(1), 69
- [55] Z. Ren, J. Shen, S. Jiang, X. Chen, C. Feng, Z. Xu, G. Cao. *J. Phys. Condens. Matter*, 2006. **18**(29), L379
- [56] R. B. Ellestad, B. R. Babbitt. Lithium cobaltite, US Patent 2545424, 1951
- [57] M. Doderio, C. Déportes. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1956. **242**, 2939
- [58] M. Jansen, R. Hoppe. *Naturwissenschaften*, 1972. **59**(5), 215
- [59] M. Jansen, R. Hoppe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1974. **408**(2), 104
- [60] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau, P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, 1973. **6**(4), 532
- [61] W. Von Stählin, H.-R. Oswald. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969. **367**, 206
- [62] W. Von Stählin, H.-R. Oswald. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1970. **373**, 69
- [63] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt. *Inorg. Chem.*, 1971. **10**(4), 713
- [64] Z. Peng, C. Wan, C. Jiang. *J. Power Sources*, 1998. **72**(2), 215
- [65] S. Lin, K. Fung, Y. Hon, M. Hon. *J. Cryst. Growth.*, 2001. **226**(1), 148
- [66] Y.-J. Shin, J.-H. Kwak, S. Yoon. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1997. **18**(7), 775
- [67] H. Muguerra, C. Colin, M. Anne, M.-H. Julien, P. Strobel. *J. Solid State Chem.*, 2008. **181**(11), 2883
- [68] J. Paulsen, J. Mueller-Neuhaus, J. Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. **147**(2), 508

- [69] D. Carlier, I. Saadoune, L. Croguennec, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas. *Solid State Ionics*, 2001. **144**(3-4), 263
- [70] S. Miyazaki, S. Kikkawa, M. Koizumi. *Synth. Met.*, 1983. **6**(C), 211
- [71] S. Kikkawa, S. Miyazaki, M. Koizumi. *Mater. Res. Bull.*, 1985. **20**(4), 373
- [72] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough. *Mater. Res. Bull.*, 1980. **15**(6), 783
- [73] S. Kikkawa, S. Miyazaki, M. Koizumi. *J. Solid State Chem.*, 1986. **62**(1), 35
- [74] M. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. Zandbergen, T. He, R. Cava, N. Ong. *Phys. Rev. Lett.*, 2004. **92**(24), 247001
- [75] L. Viciu, J. Bos, H. Zandbergen, Q. Huang, M. Foo, S. Ishiwata, A. Ramirez, M. Lee, N. Ong, R. Cava. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006. **73**(17), 174104
- [76] J.-J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, 1980. **15**(12), 1797
- [77] L. Shaklette, T. Jow, T. L. J. *Electrochem. Soc.*, 1988. **135**, 2669
- [78] J. Molenda, C. Delmas, P. Hagenmuller. *Solid State Ionics*, 1983. **9-10**(PART 1), 431
- [79] J. Molenda, C. Delmas, P. Dordor, A. Stoklosa. *Solid State Ionics*, 1984. **12**(C), 473
- [80] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 1997. **56**(20), R12685
- [81] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. Dilanian, T. Sasaki. *Nature*, 2003. **422**(6927), 53
- [82] R. Schaak, T. Klimczuk, M. Foo, R. Cava. *Nature*, 2003. **424**(6948), 527
- [83] K. Takada, K. Fukuda, M. Osada, I. Nakai, F. Izumi, R. Dilanian, K. Kato, M. Takata, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki. *J. Mater. Chem.*, 2004. **14**(9), 1448
- [84] H. Sakurai, K. Takada, T. Sasaki, E. Takayama-Muromachi. *Phys. C (Amsterdam, Neth.)*, 2006. **445-448**(1-2), 31
- [85] M. Whittingham, A. Thompson. *J. Chem. Phys.*, 1975. **62**(4), 1588
- [86] A. Teyssot. *Étude de l'Interface Lithium Métal/Électrolyte Polymère Fondu et Gélifié*. Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique, 2005
- [87] M. Armand, J. Chabagno, M. Duclot. *Fast transport in solids*. North Holland, N.Y., 1979, p. 131 pp.
- [88] T.-J. Seebeck. *Abh. K. Akad. Wiss. Berlin*, 1821. p. 289
- [89] J.-C. Peltier. *Ann. Chem. Phys.*, 1834. **56**, 371
- [90] W. Thomson. *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 1851. **3**, 91

- [91] C. Candolfi. *Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés de transport de composés de type Mo<sub>3</sub>Sb<sub>7</sub>*. Ph.D. thesis, University of Nancy, 2008
- [92] E. Altenkirch. *Physicalische Zeitschrift*, 1909. **10**, 560
- [93] E. Altenkirch. *Physicalische Zeitschrift*, 1911. **12**, 920
- [94] P. Chaikin, G. Beni. *Phys. Rev. B*, 1976. **13**(2), 647
- [95] J.-P. Doumerc. *J. Solid State Chem.*, 1994. **109**(2), 419
- [96] T. Tritt, editor. *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*. Springer, 2004
- [97] R. Franz, G. Wiedemann. *Annalen der Physik und Chemie*, 1853. **165**(8), 497
- [98] D. M. Rowe, editor. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, 1995
- [99] A. Ioffe. *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*. Infosearch Ltd, London, 1957
- [100] H. Goldsmid, R. Douglas. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration, 1954
- [101] H. Nagai. *Mater. Trans.*, 1995. **36**(2), 365
- [102] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. Cronin, T. Koga. *Phys. Solid State*, 1999. **41**(5), 679
- [103] M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 2007. **19**(8), 1043
- [104] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature*, 2001. **413**(6856), 597
- [105] T. Harman, P. Taylor, M. Walsh, B. LaForge. *Science*, 2002. **297**(5590), 2229
- [106] G. A. Slack. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Ed. D.M. Rowe, 1995
- [107] G. Snyder, E. Toberer. *Nat. Mater.*, 2008. **7**(2), 105
- [108] B. Sales, D. Mandrus, R. Williams. *Science*, 1996. **272**(5266), 1325
- [109] G. Lamberton Jr., S. Bhattacharya, R. Littleton IV, M. Kaeser, R. Tedstrom, T. Tritt, J. Yang, G. Nolas. *Appl. Phys. Lett.*, 2002. **80**(4), 598
- [110] J. Yang, D. Morelli, G. Meisner, W. Chen, J. Dyck, C. Uher. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2003. **67**(16), 1652071
- [111] M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, P. Pécheur, C. Bellouard, J. Tobola, J. Hejtmanek. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006. **73**(3), 1
- [112] X. Shi, H. Kong, C.-P. Li, C. Uher, J. Yang, J. Salvador, H. Wang, L. Chen, W. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, 2008. **92**(18), 182101
- [113] T. Caillat, J.-P. Fleurial, G. Snyder. *Solid State Sci.*, 1999. **1**(7-8), 535

- [114] G. J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, B. B. Iversen. *Nat. Mater.*, 2004. **3**(7), 458
- [115] M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y. Wang, M. Foo, S. Watauchi, R. Pascal Jr., R. Cava, N. Ong. *Nat. Mater.*, 2006. **5**(7), 537
- [116] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, V. Agafonov. *Mater. Res. Bull.*, 1993. **28**(6), 591
- [117] A. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000. **62**(1), 166
- [118] M. Shikano, R. Funahashi. *Appl. Phys. Lett.*, 2003. **82**(12), 1851
- [119] R. Funahashi, M. Shikano. *Appl. Phys. Lett.*, 2002. **81**(8), 1459
- [120] D. Singh. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000. **61**(20), 13397
- [121] R. R. Heikes, A. A. Maradudin, R. C. Miller. *Ann. Phys. (San Diego, CA, U. S.)*, 1963. **8**, 733
- [122] W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000. **62**(11), 6869
- [123] W. Koshibae, S. Maekawa. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003. **258-259**, 216
- [124] G. Baskaran. *Phys. Rev. Lett.*, 2003. **91**(9), 970031
- [125] S. Landron, M.-B. Lepetit. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006. **74**(18), 184507
- [126] S. Landron, M.-B. Lepetit. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008. **77**(12), 125106
- [127] D. Qian, L. Wray, D. Hsieh, L. Viciu, R. Cava, J. Luo, D. Wu, N. Wang, M. Hasan. *Phys. Rev. Lett.*, 2006. **97**(18), 046407
- [128] T. Yamamoto, K. Uchinokura, I. Tsukada. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002. **65**(18), 1844341



# Chapitre 2 : Etude du système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> par électrochimie

---

## Sommaire

A. Introduction .....	43
B. Etat de l'art : les compositions P2-Na <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> et les ordres Na <sup>+</sup> /lacunes associés .....	44
C. Etude électrochimique en mode galvanostatique .....	54
D. Caractérisation de certaines compositions isolées par potentiométrie .....	70
E. Conclusion et perspectives .....	85
F. Références .....	87

## A. Introduction

L'étude du diagramme de phases du système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> connaît un regain d'intérêt avec la découverte d'applications potentielles en thermoélectricité pour les compositions riches en sodium ( $x \geq 0,7$ ) [1, 2, 3] et de la supraconductivité dans des phases Na<sub>1-0,3</sub>CoO<sub>2, y</sub> H<sub>2</sub>O contenant des molécules d'eau intercalées dans l'espace interfeuillet [4, 5]. Ce système complexe caractérisé par la facilité à modifier le taux de sodium est l'objet d'une recherche intense qui tente de corréler des propriétés physiques avec la composition en sodium, notamment à l'aide de diagrammes de phases reliant la composition à des comportements magnétiques [6]. Le système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> est également caractérisé par des phénomènes d'ordres cationiques Na<sup>+</sup>/lacunes dans le plan (*a, b*) entraînant l'existence de surstructures mises en évidence par diffraction [7] et également simulées par calculs [8]. Ces surstructures influencent les propriétés physiques des matériaux. Citons par exemple la transition métal-insulant de la phase Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> observée à 53 K et résultant de la localisation électronique due à l'ordre des ions Na<sup>+</sup> provoquant une distorsion orthorhombique [9].



Le problème majeur de ces études est la détermination exacte du taux de sodium. La composition de la phase haute température P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub> n'est pas contrôlée puisqu'un excès de précurseur de sodium doit être ajouté afin de contrebalancer l'évaporation de l'oxyde Na<sub>2</sub>O. De plus, les procédés de désintercalation ou intercalation chimique conduisent eux aussi à une incertitude qui, même faible, peut entraîner des erreurs sachant que certaines compositions monophasées sont très proches les unes des autres en taux de sodium.

L'étude électrochimique de batteries au sodium est en revanche un moyen très précis d'avoir une vue d'ensemble du diagramme de phases et de déterminer les régions monophasées ou biphasées, grâce au contrôle de la quantité d'ions sodium mise en jeu. Ce chapitre présente une réinvestigation du système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> dans le domaine de composition  $x \geq 0,5$ , à l'aide de différentes techniques électrochimiques. En première partie, les principales études antérieures concernant des compositions et les ordres associés seront rappelés.

## **B. Etat de l'art : les compositions P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et les ordres Na<sup>+</sup>/lacunes associés**

### **1. La mise en évidence d'un diagramme de phases riche**

#### **a. Les études électrochimiques**

Braconnier et Delmas ont les premiers étudié le comportement électrochimique des différents oxydes lamellaires Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> en tant que matériau d'électrode positive de batteries au sodium [10, 11]. Dans le cas des polytypes à trois couches, l'intercalation et la désintercalation électrochimique fait passer par une succession de phases différentes où le type O3 est stabilisé pour des forts taux de sodium et où le type P'3 l'est pour les faibles taux (Figure 2-1a). Dans une structure à deux couches, avec P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub> comme matériau initial d'électrode positive, le type d'empilement est conservé sur une large gamme de concentrations comme l'indiquent les diffractogrammes RX obtenus *ex situ* à différents potentiels. De plus, les courbes électrochimiques font apparaître une succession d'accidents réversibles en charge et en décharge, lorsque les ions sodium sont respectivement désintercalés ou intercalés dans la structure lamellaire. (Figure 2-1b). Ceci traduit l'existence de nombreux domaines biphasés et de composés définis, en particulier pour les taux élevés de sodium. Au cours du cyclage électrochimique se succèdent donc des transitions de phases directement reliées aux taux de sodium dans l'espace interfeuillet : les multiples phases observées ne diffèrent que par la

distribution des ions sodium. L'hypothèse d'ordres entre des cations et des lacunes est alors avancée, ce que reprennent également Shaklette *et al.* [12].

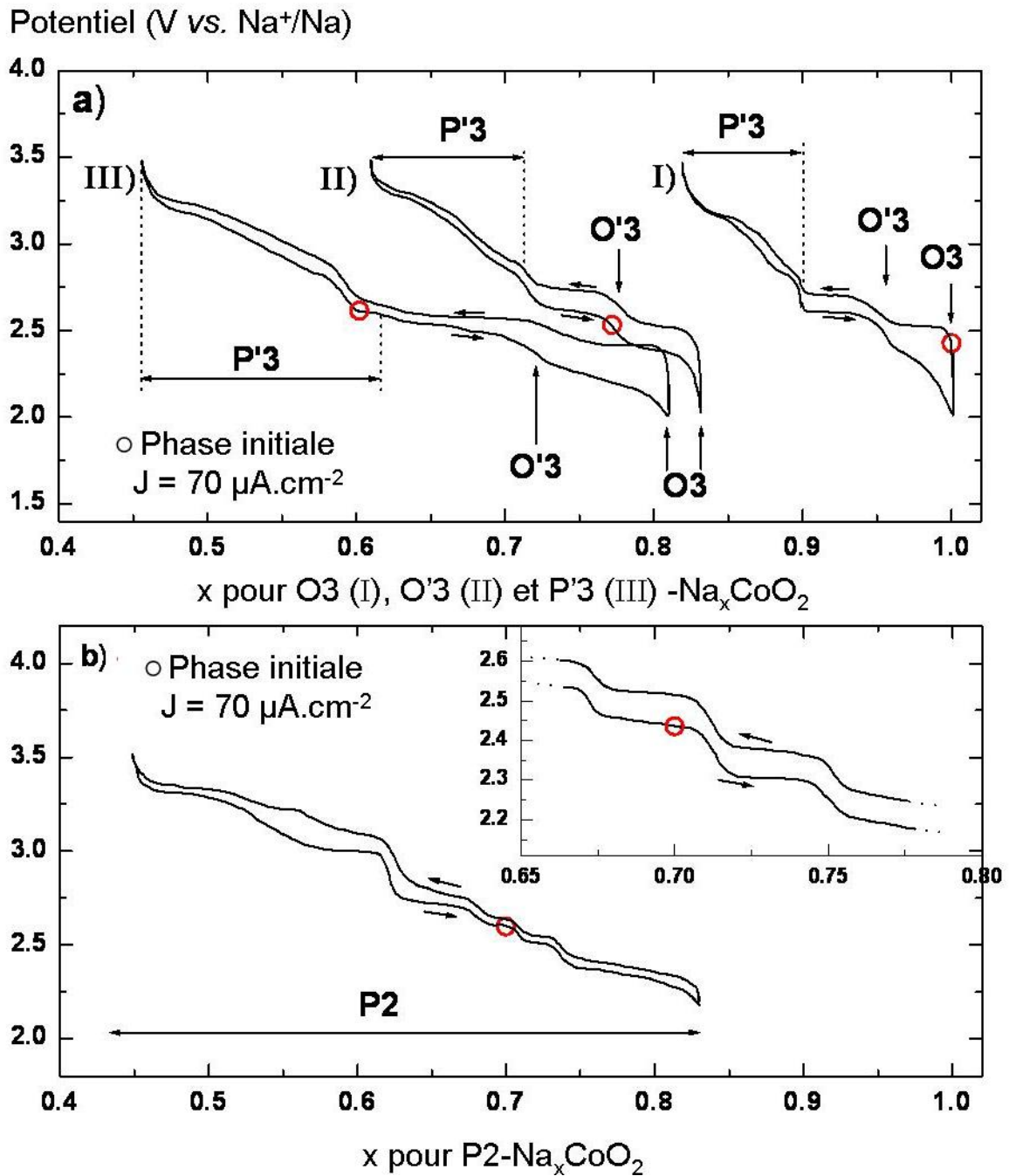


Figure 2-1 : Comportement électrochimique des phases  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  de type O3 (I), O'3 (II) et P'3 (III) (a) et P2 (b). Les cercles indiquent les composés de départ. Reproduction d'après [11].

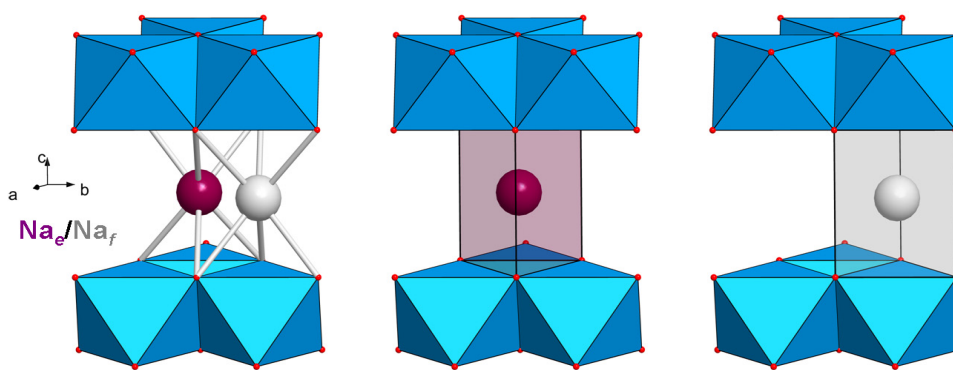
Ces études électrochimiques n'ont cependant pas été poursuivies puisque la recherche s'est d'avantage focalisée sur les propriétés électrochimiques de  $\text{LiCoO}_2$ .

En 2004, Chou *et al.* débutent une étude par chronoampérométrie sur monocristaux [13]. Leur cellule électrochimique comporte trois électrodes (le monocristal P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  comme

électrode positive, une feuille de platine comme électrode négative et une électrode de référence Ag/AgCl), l'électrolyte liquide initialement utilisé étant NaOH\*. En appliquant différents potentiels et en comparant les temps d'attente de saturation du courant anodique, les auteurs identifient ainsi de nombreuses compositions monophasées ( $x = 3/4, 5/7, 2/3, 5/8, 1/2, 3/7, 1/3$  et  $1/4$ ) sur l'ensemble de leurs travaux [13, 14, 15, 16, 17, 18]). Cette technique électrochimique permet d'obtenir la composition désirée et de pouvoir effectuer des analyses structurales de qualité. Ces auteurs complètent cette étude par des mesures de diffusion ionique à différents potentiels [19]. Le désavantage est que les applications de potentiels se font graduellement par échelons successifs : il n'y a donc pas de vision continue du diagramme de phases.

### b. Les premiers diagrammes de phases du système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

Parallèlement à ces études électrochimiques, Huang *et al.* dressent un premier diagramme de phases dans le domaine  $0,3 \leq x \leq 0,95$  en étudiant par diffraction neutronique des échantillons de diverses compositions obtenus par intercalation ou désintercalation chimique à partir d'une phase initiale Na<sub>0,75</sub>CoO<sub>2</sub> [20]. Plusieurs domaines monophasés (respectivement H1, H2 et H3, l'empilement étant toujours de type P2) sont identifiés et leurs structures sont décrites en utilisant les deux types différents de sodium Na<sub>e</sub> et Na<sub>f</sub> selon que l'octaèdre NaO<sub>6</sub> partage des arêtes (*edges*) ou des faces avec les octaèdres CoO<sub>6</sub> voisins\*\* (Figure 2-2 et Figure 2-3) :



**Figure 2-2 : Représentation des deux sites d'intercalation possibles du sodium dans un empilement type P2. En violet, le sodium Na<sub>e</sub> occupant un prisme ne partageant que des arêtes ; en gris, le sodium Na<sub>f</sub> occupant un prisme ne partageant que des faces.**

\* L'électrolyte aqueux NaOH pouvant entraîner une éventuelle hydratation des composés, les auteurs ont ensuite adopté l'électrolyte NaClO<sub>4</sub> dissous dans du carbonate de propylène (PC).

\*\* Dans la littérature, les sites Na<sub>e</sub> et Na<sub>f</sub> sont également nommés respectivement Na<sub>2</sub> et Na<sub>1</sub> [20].

- le large domaine H1 s'étend des compositions  $x = 0,34$  à  $x = 0,74$  et se caractérise par des sites Na<sub>f</sub> partiellement occupés et des sites Na<sub>e</sub> légèrement déplacés du centre du prisme NaO<sub>6</sub> [21]. Le domaine est interrompu pour  $x = 0,5$  avec une surstructure orthorhombique décrite ci-après.
- le domaine H2 existe pour  $0,76 \leq x \leq 0,82$  et se caractérise par des ions Na<sub>e</sub> et Na<sub>f</sub> placés au centre de leurs prismes. Notons que dans ce domaine, l'augmentation du taux de sodium se fait via l'augmentation de l'occupation des sites Na<sub>e</sub> plus stables. La faible région autour de la composition  $x = 0,75$  regroupe les deux domaines H1+H2.
- le domaine H3 est stable pour une composition proche de Na<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>, les ions sodium occupent alors uniquement les sites Na<sub>e</sub>. La région intermédiaire  $0,82 \leq x < 1$  comprend les deux domaines H2+H3.

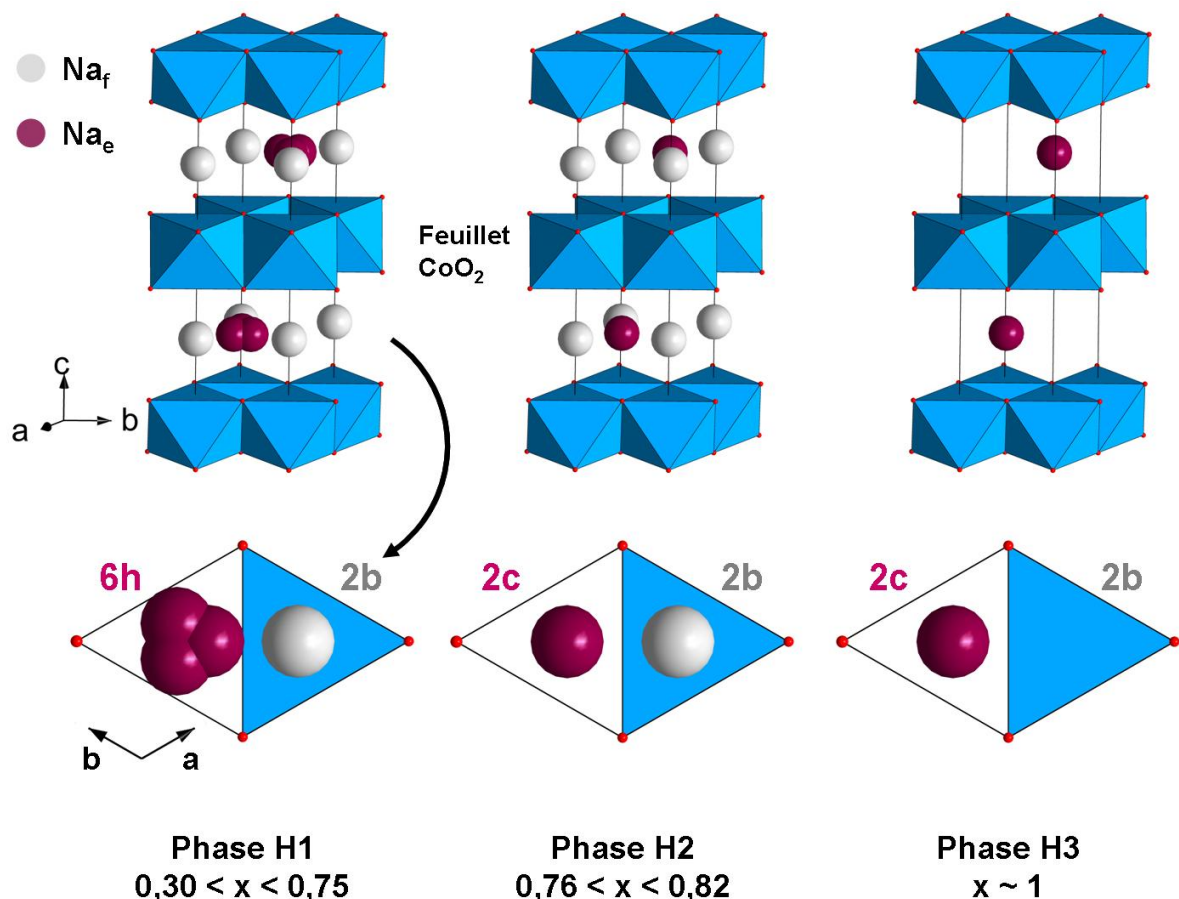


Figure 2-3 : Arrangement des ions sodium pour les types H1, H2 et H3 décrit par Huang et al. [20]. Les projections dans le plan (a,b) sont représentées en-dessous de chaque structure, avec les sites des ions sodium.

## 2. Les phénomènes de mise en ordre Na<sup>+</sup>/lacunes

### a. Introduction

En l'absence d'un ordre des ions sodium dans l'espace interfeuillet, les phases P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> cristallisent dans une symétrie hexagonale avec le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc. Dès 1958, Déportes *et al.* décèlent parmi des cristaux de Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> obtenus l'existence de plusieurs surstructures [22]. La confirmation de ces premières hypothèses arrive avec les travaux expérimentaux de microscopie électronique du groupe de R.J. Cava. Dans une étude systématique sur des échantillons polycristallins de différentes compositions en sodium obtenues par désintercalation chimique, de nombreuses surstructures ont ainsi pu être observées [7]. Ces surstructures sont soit commensurables : elles peuvent donc être décrites par une maille hexagonale ou orthorhombique selon l'ordre Na<sup>+</sup>/lacunes correspondant, ou incommensurables : elles sont dans ce cas décrites avec des vecteurs de modulations incommensurables. Ces travaux ont été largement repris et complétés par d'autres études de microscopie électronique. La phase Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> présentant une surstructure orthorhombique est la plus étudiée. Parallèlement à ces études expérimentales, la recherche théorique d'ordres cationiques s'est également considérablement intensifiée ces dernières années.

L'objectif de ce paragraphe est d'essayer de synthétiser l'ensemble des travaux portant sur l'étude des différentes compositions P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> en décrivant notamment les ordres cationiques observés.

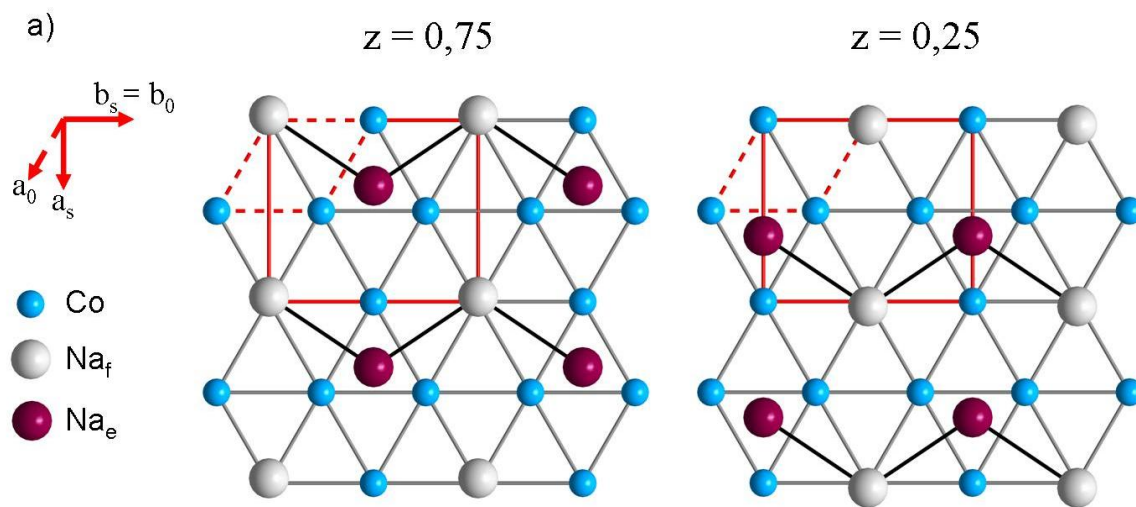
### b. Les compositions ordonnées avec x = 1/2, 4/7 et 2/3

#### Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub>

L'étude par diffraction électronique et neutronique des composés Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> révèle une surstructure orthorhombique en  $\sqrt{3}a_0 \times 2a_0$  dans le plan  $(a,b)$  liée à une mise en ordre des ions sodium. Ces derniers occupent alternativement les sites Na<sub>e</sub> et Na<sub>f</sub> et forment suivant la direction  $b$  des chaînes en zigzag [6, 9, 23]. Cet ordre cationique, qui crée deux environnements distincts pour des ions cobalt qui s'organisent eux-aussi en chaînes parallèles à l'axe  $b$  (Figure 2-4), est altéré irrémédiablement sous une action trop longue du faisceau électronique qui entraîne une perte de sodium. Des études théoriques confirment ces résultats expérimentaux [8, 24, 25, 26, 27].

A 100 K une surstructure plus complexe décrite par un triplement de la maille orthorhombique dans le plan  $(a,b)$  est parfois mise en évidence [7]. A noter qu'une étude

*in situ* de diffraction électronique et de spectroscopie Raman en température reporte une surstructure hexagonale en  $2a_0 \times 2a_0$  entre 410 et 470 K [28]. Cette transition n'est pas encore bien expliquée. Le potentiel électrostatique de la couche d'ions sodium ordonnée (maille orthorhombique) entraîne une tendance à la localisation des charges dans la couche des ions cobalt qui se traduit par une transition métal - isolant en-dessous de 53 K. Il a également été montré que l'ordre cationique et la transition métal - isolant pouvaient être supprimés par l'application d'un champ magnétique intense ( $\sim 40$  T) dans une direction du plan  $(a,b)$  [29].



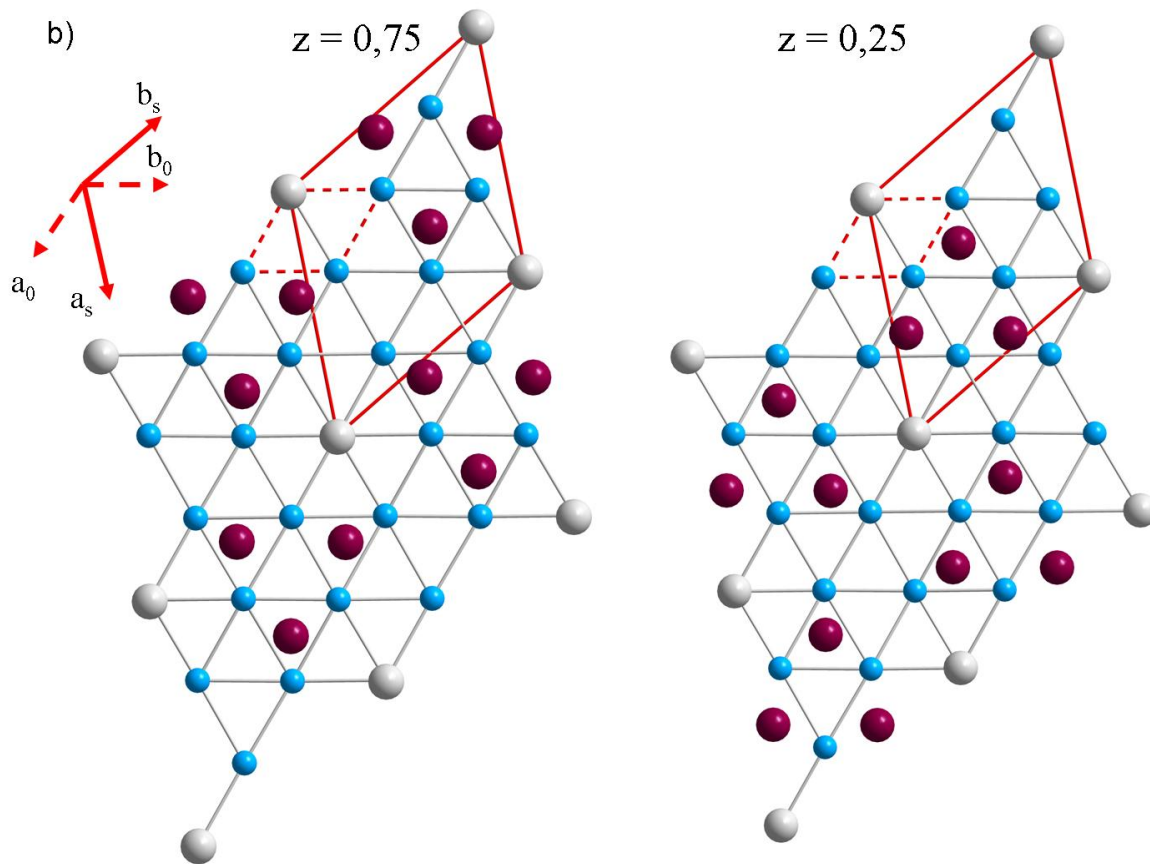
**Figure 2-4 :** Représentation en projection selon le plan  $(a,b)$  de l'ordre des ions Na<sup>+</sup> pour la composition Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> pour  $z = 0,75$  et  $z = 0,25$ . Les réseaux triangulaires de cobalt sont respectivement à  $z = 0,5$  et  $z = 0$ . Les couches d'oxygènes ne sont pas représentées par soucis de clarté. La maille hexagonale de base est représentée en traits rouges hachurés, tandis que la maille orthorhombique en  $\sqrt{3}a_0 \times 2a_0$  est en traits pleins. Figure d'après Williams et al. [23].

### Na<sub>4/7</sub>CoO<sub>2</sub>

En 2008, Igarashi *et al.* reportent par une étude de diffraction électronique et neutronique un ordre Na<sup>+</sup>/lacunes pour la composition  $x = 4/7$  entre les températures  $T_1 = 235$  K et  $T_2 = 288$  K. Elle se caractérise par une surstructure hexagonale en  $\sqrt{7}a_0 \times \sqrt{7}a_0$  dans le plan  $(a,b)$  (Figure 2-5) [30]. Les sites Na<sub>f</sub>(2a) et Na<sub>e</sub>(6h) sont occupés à 100 %.

*Remarque :* Les phénomènes d'ordres cationiques observés dans P2-Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> et P2-Na<sub>4/7</sub>CoO<sub>2</sub> ont également été reportés dans des oxydes lamellaires de potassium de type P2 : par Watanabe *et al.* [31] pour la surstructure orthorhombique de K<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> et par Blangero *et al.* [32] pour la composition K<sub>4</sub>Co<sub>7</sub>O<sub>14</sub> (avec une température de transition ordre/désordre nettement supérieure).

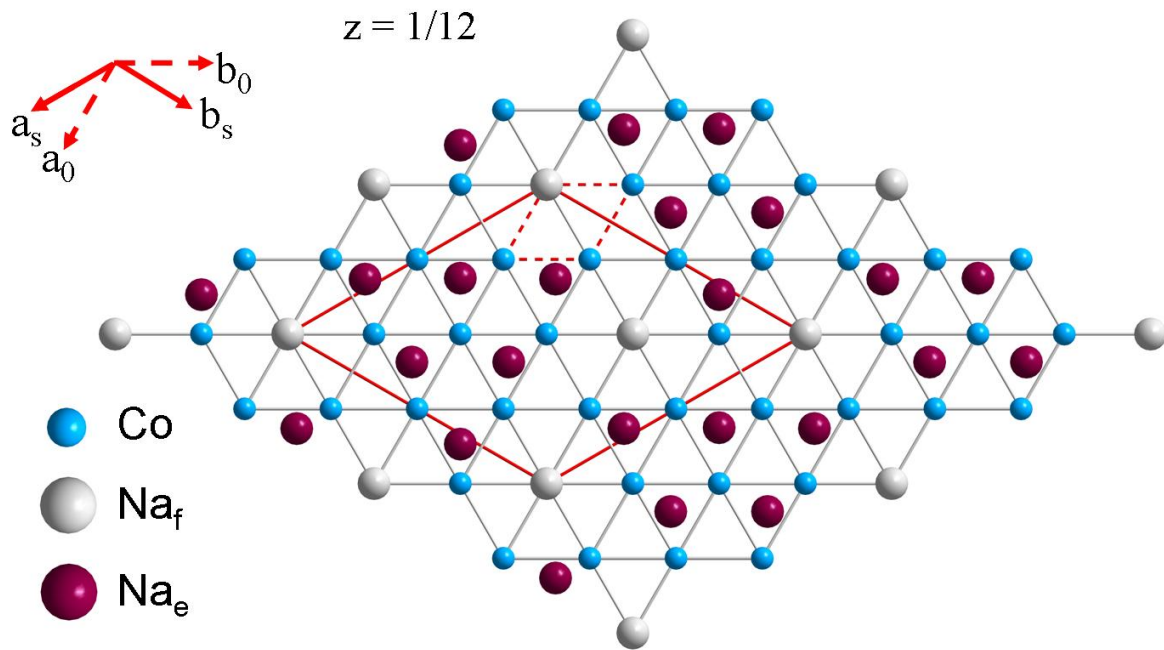




**Figure 2-5 :** Représentation en projection selon le plan (a,b) de l'ordre des ions Na<sup>+</sup> pour la composition Na<sub>4/7</sub>CoO<sub>2</sub> pour  $z = 0,75$  et  $z = 0,25$ . Les réseaux triangulaires de cobalt sont respectivement à  $z = 0,5$  et  $z = 0$ . Les couches d'oxygènes ne sont pas représentées par soucis de clarté. La maille hexagonale de base est représentée en traits rouges hachurés, tandis que la maille hexagonale en  $\sqrt{7}a_0 \times \sqrt{7}a_0$  (b) est en traits pleins. Figure d'après Igarashi et al. [30].

### Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub>

Par des caractérisations par spectrométrie de résonance quadripolaire nucléaire (RQN) et DRX, et en s'inspirant des travaux prédictifs théoriques du groupe de G. Ceder [27, 33], le groupe de H. Alloul a récemment mis en évidence une surstructure pour la composition Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub>, basée sur une maille en  $\sqrt{12}a_0 \times \sqrt{12}a_0 \times 3c_0$  (Figure 2-6) [34, 35].



**Figure 2-6 :** Représentation en projection selon le plan  $(a,b)$  de l'ordre des ions Na<sup>+</sup> pour la composition Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub> pour  $z = 1/6$  avec le réseau triangulaire de cobalt à  $z = 0$ . Les couches d'oxygènes ne sont pas représentées par soucis de clarté. La maille hexagonale de base est représentée en traits rouges hachurés, tandis que la maille hexagonale en  $\sqrt{12}a_0 \times \sqrt{12}a_0 \times 3c$  est en traits pleins. Figure d'après Platova et al. [34].

### c. Autres compositions, ordres cationiques et modèles théoriques

Le Tableau 2-1 résume les principaux travaux, tant expérimentaux que théoriques, sur la mise en ordre Na<sup>+</sup>/lacunes pour certaines compositions. Pour  $x \geq 0,71$ , Roger *et al.* remarquent qu'un déplacement d'un sodium d'un site Na<sub>e</sub> vers un site Na<sub>f</sub> entouré d'un espace lacunaire permet une stabilisation d'énergie de 0,654 eV et généralisent cela en proposant des modèles similaires avec des clusters tri ou quadri-lacunes [36]. Ces travaux ont inspirés Meng *et al.* qui proposent un ordre des ions Na<sup>+</sup> par clusters en « zig-zag » pour les compositions  $x = 2/3$ ,  $5/7$  et  $3/4$  [27, 37] (Figure 2-7). Les surstructures reportées ou imaginées sont, en majorité, constituées de couches d'ions sodium identiques entre elles, ce qui implique des surstructures limitées au plan  $(a,b)$ . Récemment le groupe de F.C. Chou a introduit la possibilité d'empilements de différentes couches le long de l'axe  $c_{hex}$ . Cette notion de « staging » implique des surstructures tridimensionnelles, notamment en  $\sqrt{12}a_0 \times \sqrt{12}a_0 \times 3c_0$  et en  $\sqrt{13}a_0 \times \sqrt{13}a_0 \times 3c_0$  pour les compositions respectives  $x = 0,71$  et  $x = 0,84$  [17, 18].



Composition	Méthode employée	Ordre/Surstructure Domaine monophasé	Références
0,11 (1/9)	Calculs	hex : 3a×3a×c	[8, 26]
0,15	Diffraction	hex : √3a×√3a×c	[7]
0,20 (1/5)	Calculs	hex : √7a×√7a×c	[8]
0,25 (1/4)	Calculs Electrochimie	hex : 2a×2a×c monophasé	[8, 25] [15, 19]
0,30 (3/10)	Calculs	ortho : √3a×5a×c	[8]
0,33 (1/3)	Calculs	hex : √3a×√3a×c	[8, 25]
	Microscopie Electrochimie	hex : 3a×3a×c monophasé	[38] [13, 14, 15, 19]
0,40 (2/5)	Calculs	hex : √5a×√5a×c	[8]
0,43 (3/7)	Microscopie	hex : √7a×√7a×c	[38]
	Electrochimie	monophasé	[15]
0,50 (1/2)	Calculs, Diffraction	O : √3a×2a×c	[6, 7, 8, 9, 25, 26, 27]
	Microscopie	hex : 2√3a×2√3a×c	[38]
	Electrochimie	monophasé	[13, 14, 15, 19]
0,55	Electrochimie	monophasé	[19]
0,56 (5/9)	Calculs	ortho : √3a×7a×c	[27]
0,57 (4/7)	Diffraction	hex : √7a×√7a×c	[30]
0,60 (3/5)	Calculs	hex : √7a×√7a×c	[8]
		mono : √7a×√3a×c	[25]
		ortho : √3a×5a×c	[27]
0,625 (5/8)	Electrochimie	monophasé	[14]
0,67 (2/3)	Calculs	mono : a×3a×c	[8]
	Electrochimie	monophasé	[13, 14]
	Calculs	hex : 2√3a×2√3a×c	[27, 33]
	Diffraction + Spectroscopie	hex : 2√3a×2√3a×3c	[34, 35]
0,71 (5/7)	Calculs	hex : √13a×√13a×c	[8]
		hex : √7a×√7a×c	[25]
		Modèle <i>cluster</i>	[36]
		hex : 2√3a×√13a×c	[27]
		Diffraction	hex : √12a×√12a×3c ortho : √3a×a×c
0,75 (3/4)	Calculs	ortho : √3a×4a×c	[8]
		hex : 2√3a×2√3a×c	[36]
		Modèle <i>stripe</i>	[40]
		Modèle <i>zig-zag</i> monophasé	[27, 37] [14, 15]
0,77 (10/13)	Calculs	hex : √13a×√13a×c	[27]
0,80 (4/5)	Calculs	ortho : √3a×5a×c	[8]
		Modèle <i>cluster</i>	[36]
0,81 (13/16)	Calculs	hex : 4a×4a×c	[25]
		4a×√13a×c	[27]
		Modèle <i>droplet</i>	
0,83 (5/6)	Calculs	ortho : √3a×6a×c	[8]
0,84 (16/19)	Calculs	hex : √19a×√19a×3c	[27]
	Diffraction	Modèle <i>droplet</i> hex : √13a×√13a×3c	[16, 18, 17]

Tableau 2-1 (page précédente) : Recensement (non exhaustif) des travaux expérimentaux reportant des compositions monophasées caractérisées par des ordres  $\text{Na}^+$ /lacunes et des études théoriques de prédiction de surstructures et de modèles d'ordres.

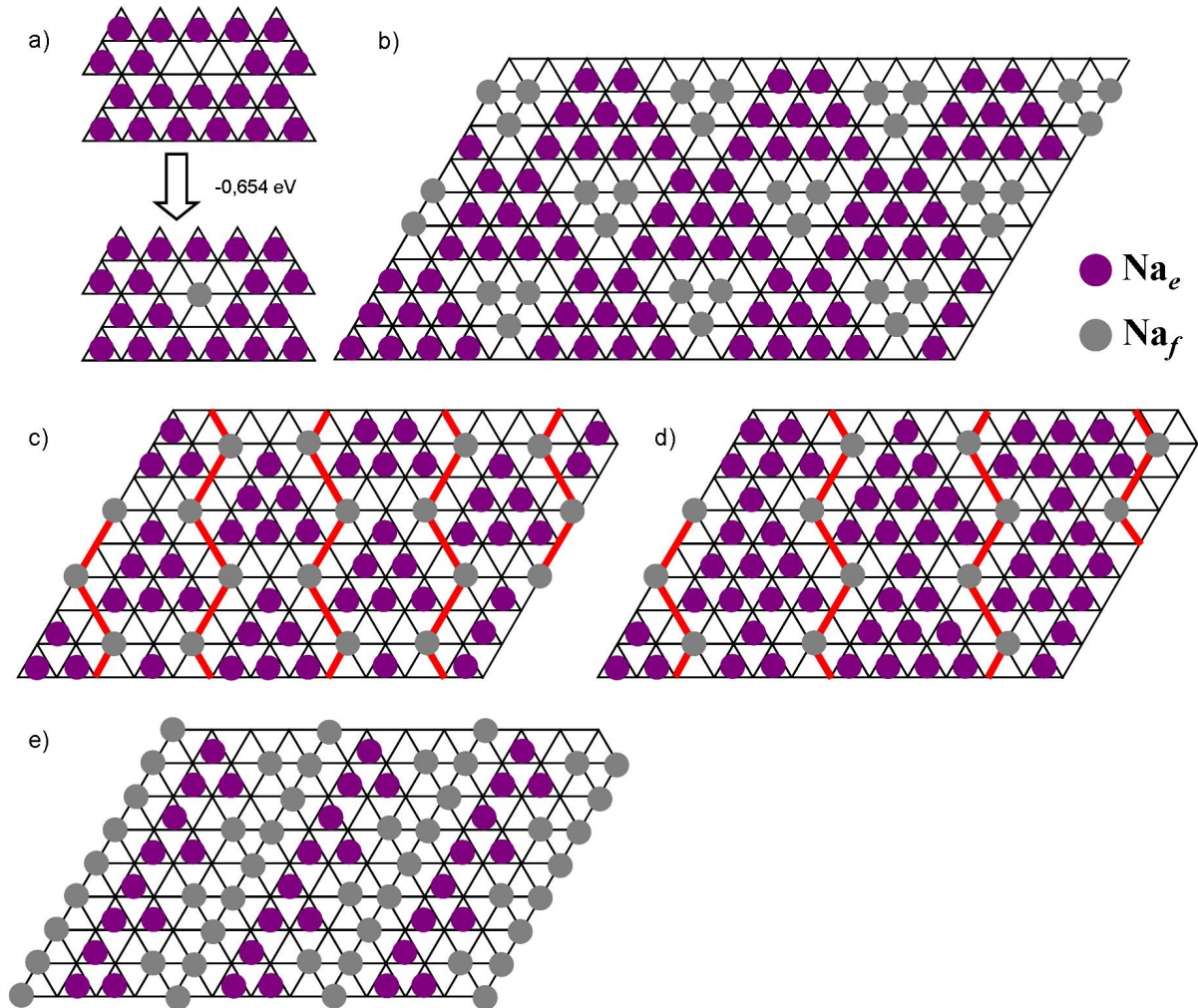


Figure 2-7 : (a) Représentation de la stabilisation énergétique réalisée par le déplacement d'un site  $\text{Na}_e$  vers un site  $\text{Na}_f$  pourtant intrinsèquement moins stable, d'après Roger et al. [36]. Ce modèle est étendu à des clusters tri ou quadri-lacunés comme pour une composition théorique  $\text{Na}_{0,8}\text{CoO}_2$  (b), et est la base d'autres études théoriques comme le modèle « zig-zag » de Meng et al. [27, 37] pour les compositions (c)  $x = 2/3$  et (d)  $x = 3/4$  ou celui de mise en ordre par « stripes » de Geck et al. [40] pour cette même composition  $x = 3/4$  (e).

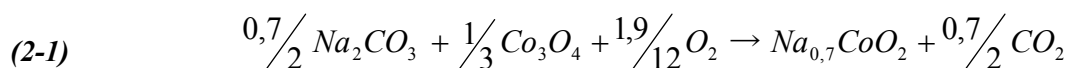
## C. Etude électrochimique en mode galvanostatique

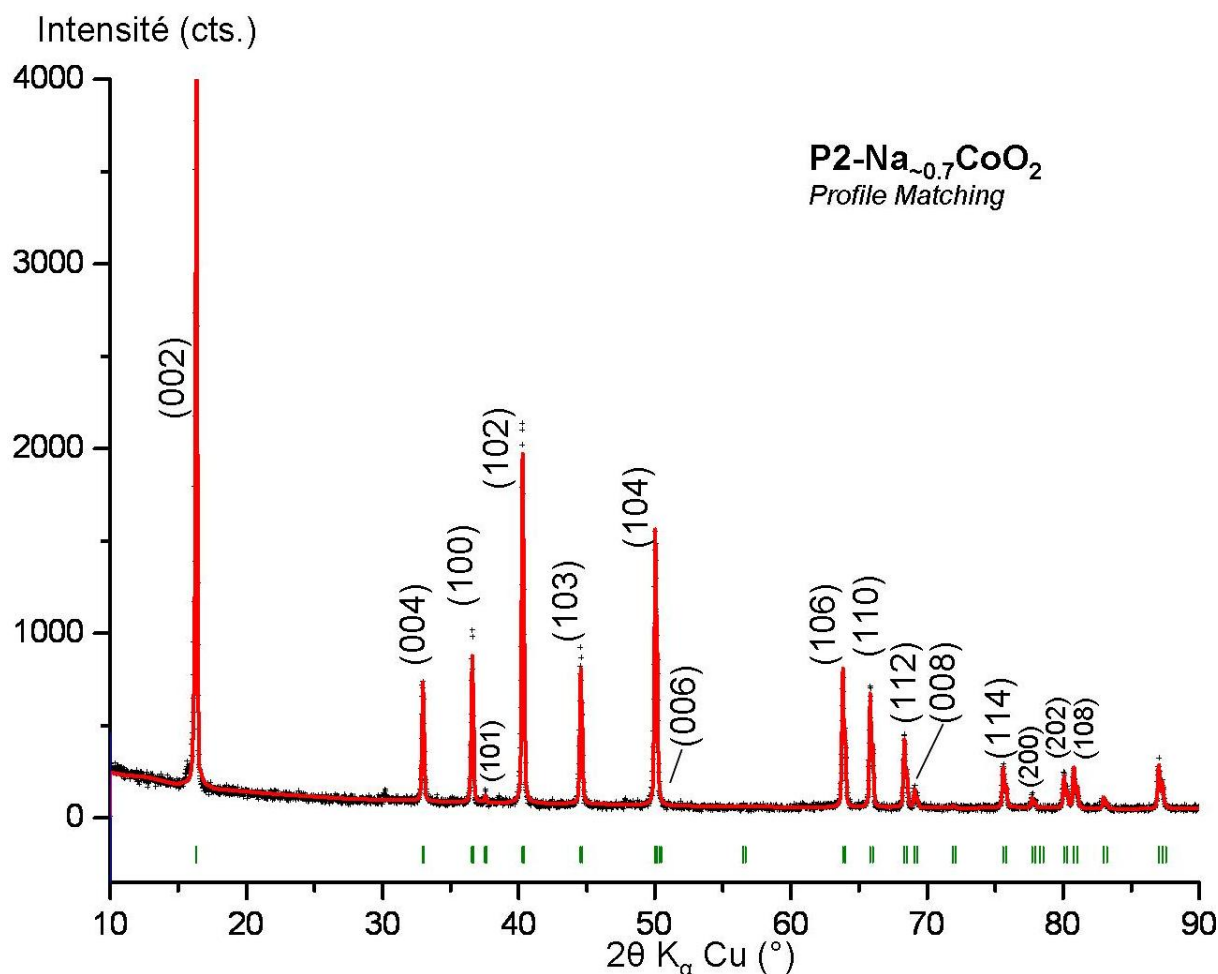
### 1. Introduction

Le Tableau 2-1 démontre l'ampleur des travaux effectués pour tenter de caractériser au maximum le système complexe P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Si certaines compositions sont maintenant clairement définies et caractérisées (*i.e.* Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub>), il subsiste encore de nombreux doutes pour d'autres régions du diagramme de phases, notamment dans le domaine  $x \sim 0,7 - 0,8$  intéressant pour les propriétés thermoélectriques. A ce jour, il n'existe pas d'étude continue du diagramme de phases, ce que permet une étude précise des cyclages électrochimiques de batteries au sodium avec P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> en tant que matériau d'électrode positive. L'avantage majeur de cette technique est le contrôle des quantités  $\Delta x$  d'ions sodium intercalés ou désintercalés au cours du cyclage. L'objectif de cette étude est d'approfondir les premiers travaux électrochimiques [10, 11, 12] en bénéficiant des avancées techniques actuelles avec notamment des expériences *in situ* de diffraction RX.

### 2. Conditions expérimentales

Le matériau électrochimiquement actif P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> est synthétisé au préalable par voie solide à partir de carbonate de cobalt Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> séché à l'étuve et d'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (préparé par décarbonatation du carbonate de cobalt pendant 15 h à 400 °C sous air). Un excès de 5 % massique de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est ajouté aux proportions stœchiométriques (Equation-bilan 2-1) afin de compenser la volatilité du sodium à haute température. Le mélange est chauffé dans une nacelle d'or 24 h à 850 °C sous courant d'O<sub>2</sub>. Les rampes de montée et descente en température sont fixées à +2 et -5 °C.min<sup>-1</sup> respectivement. Une acquisition DRX de routine permet ensuite de vérifier la qualité de la phase (Figure 2-8).





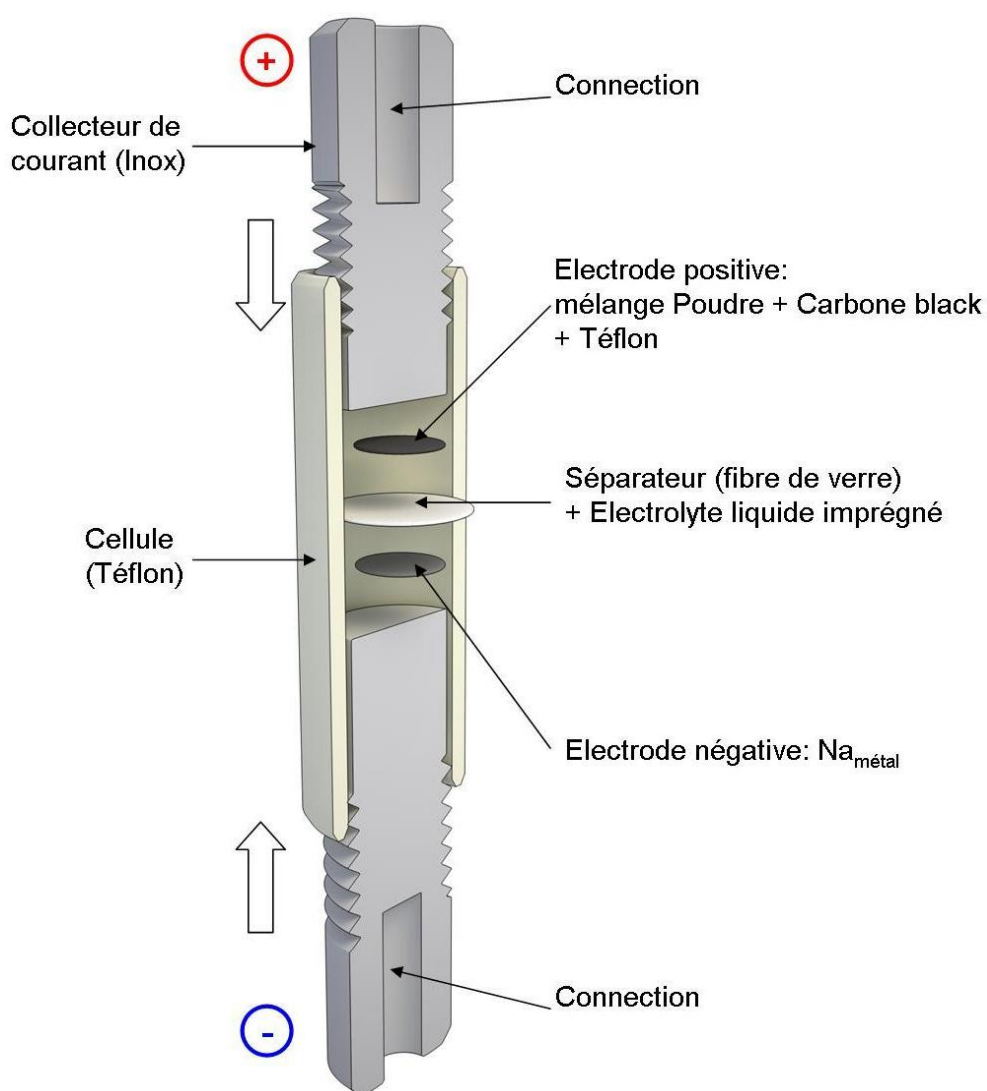
**Figure 2-8 :** Diffractogramme de routine d'une phase P2-Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> avec le profil expérimental (croix noires) et calculé par la méthode de Le Bail [41] (trait rouge), les positions de Bragg (barres verticales) et les indexations dans le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc. Les pics à 2θ ~ 30 et 37° sont des pics de surstructures et ne sont pas indexés dans ce groupe.

L'électrode positive est constituée de la poudre ainsi obtenue mélangée à un mélange graphite/suie\* destiné à améliorer la conductivité électrique de l'ensemble, et avec du téflon afin d'assurer une bonne tenue mécanique. Le mélange est réalisé en boîte à gants avec les proportions massiques suivantes : ~ 80 % de poudre de P2-Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>, ~ 12 % de carbone black et ~ 8 % de téflon. Sous l'action du mortier, le téflon joue un rôle de liant physique en épaississant et en rigidifiant le mélange. On obtient une pâte que l'on peut découper à l'emporte pièce de 8 mm de diamètre pour obtenir des électrodes ayant une masse entre 30 et 45 mg.

La cellule électrochimique est constituée d'un tube de téflon fileté pour recevoir deux collecteurs de courant en acier inoxydable (Figure 2-9).

\* Ce mélange préparé au laboratoire est appelé carbone black.

L'électrode négative est une rondelle de sodium métallique (volume ~ 8 mm<sup>3</sup>) appliquée sur un des collecteurs. Des rondelles de fibres de verre découpées à l'emporte pièces à partir d'un papier filtre séparent les deux électrodes. L'électrolyte liquide, constitué de perchlorate de sodium NaClO<sub>4</sub> dissous (concentration 1 mol.L<sup>-1</sup>) dans du carbonate de propylène (PC), est imprégné goutte à goutte sur ces séparateurs. La batterie est assemblée en boîte à gants dans des cellules en verre afin d'assurer une parfaite étanchéité. Les batteries sont laissées au repos une nuit avant de débiter les cyclages électrochimiques. Le régime de cyclage choisi est lent afin d'améliorer la résolution de l'étude (C/100 ou C/200, *i.e.* respectivement 100 h ou 200 h sont nécessaires pour désintercaler une mole de sodium par mole de cobalt). Les cyclages sont réalisés dans une enceinte thermostatée à 25 °C.



**Figure 2-9 : Représentation en coupe d'une cellule électrochimique type batterie au sodium sans la partie en verre assurant l'étanchéité.\***

\* Illustration réalisée par F. Adamski.

### 3. Etude à température ambiante

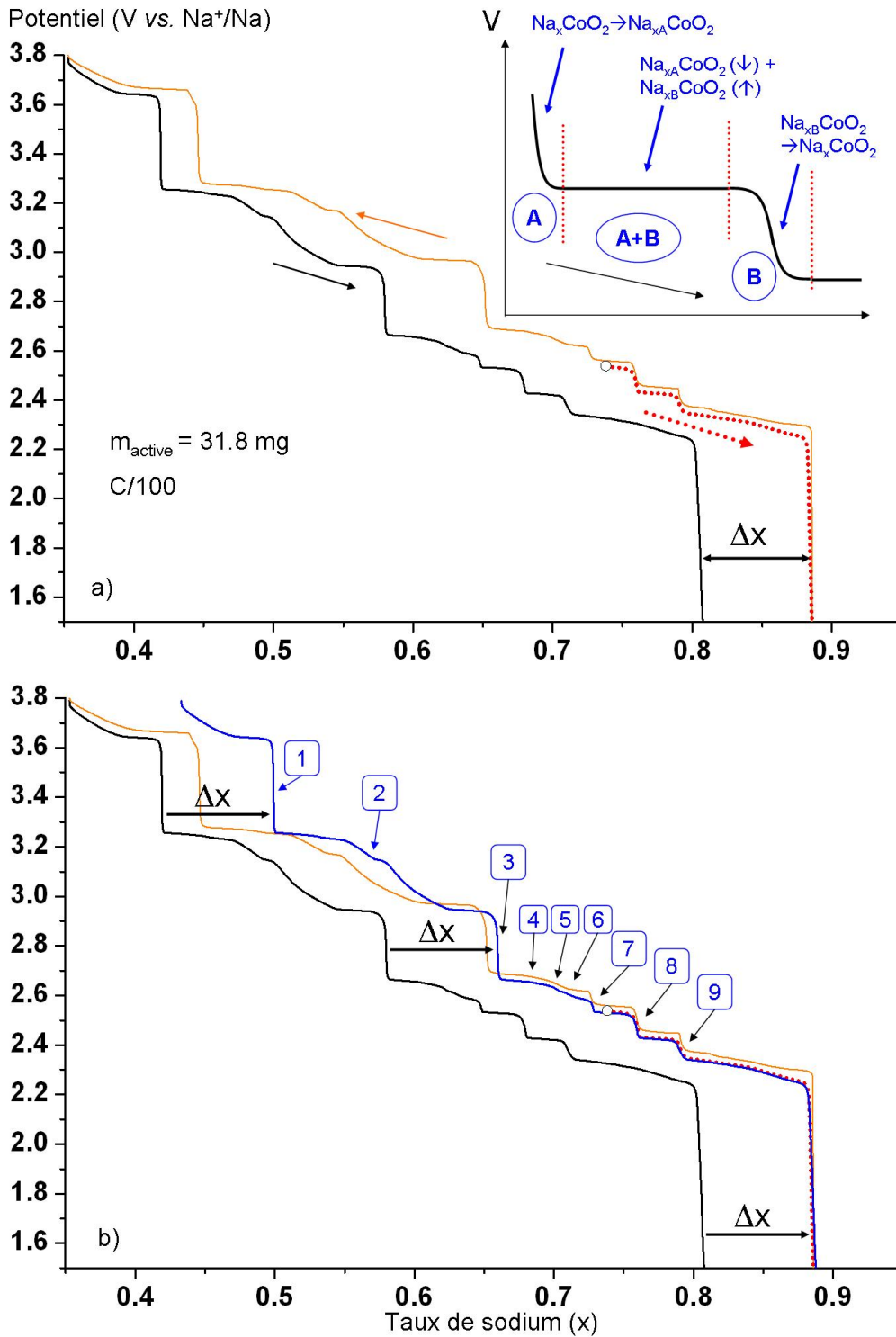
#### a. Cyclage galvanostatique continu

Le cyclage galvanostatique fait apparaître des accidents de potentiel réversibles (Figure 2-10a). L'électrode négative constituée de sodium métallique solide ainsi que les additifs de l'électrode positive étant considérés invariants au cours du cyclage, les variations de potentiel sont directement liées à l'évolution du matériau électrochimiquement actif P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Un plateau de potentiel correspond à un domaine biphasé : la variation du taux de sodium global se traduit par le passage d'une phase Na<sub>xA</sub>CoO<sub>2</sub> à une seconde phase Na<sub>xB</sub>CoO<sub>2</sub> à potentiel constant. A l'inverse, un saut de potentiel ainsi que les pentes intermédiaires sont caractéristiques d'un domaine monophasé, où la variation du taux de sodium modifie le rapport Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup> et donc le potentiel vs. Na<sup>+</sup>/Na (insert Figure 2-10a).

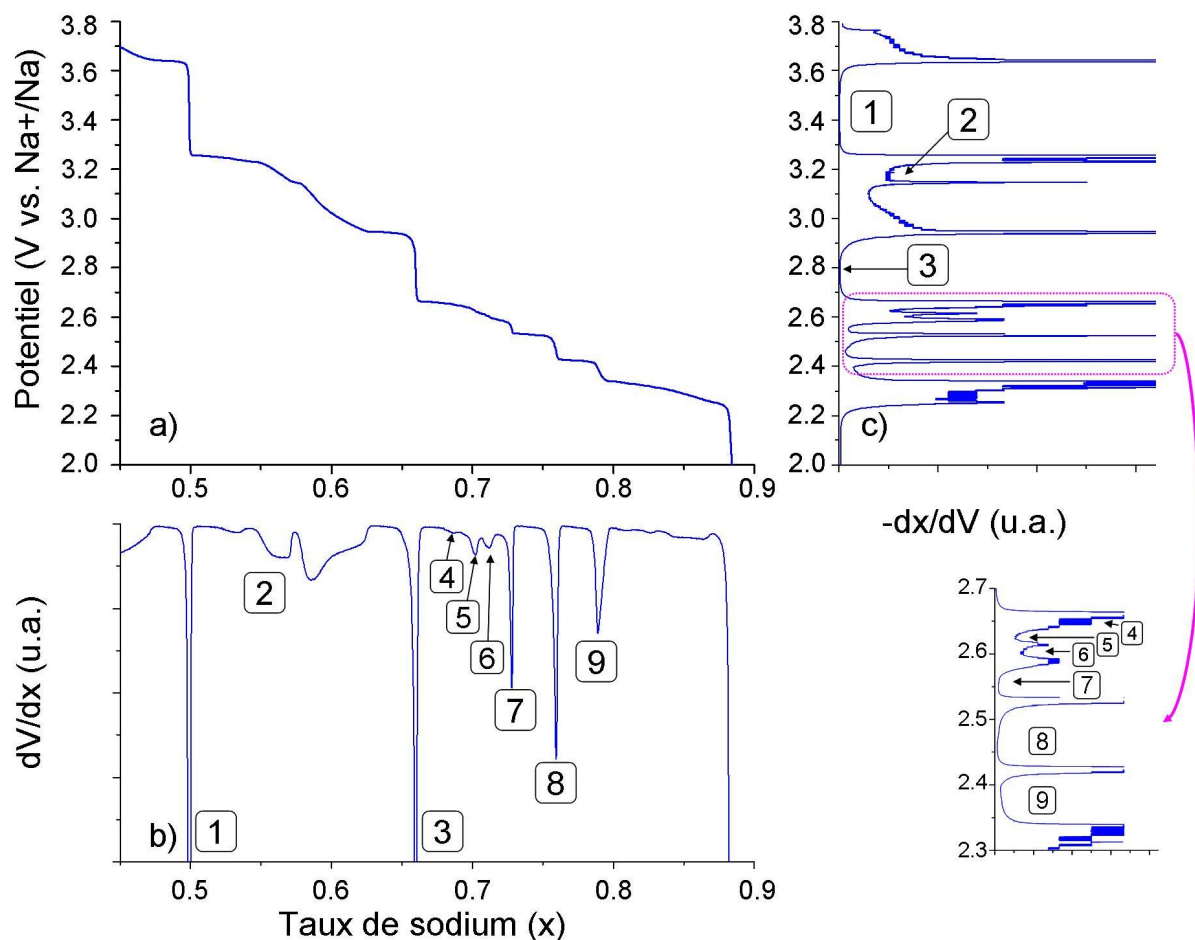
Les courbes de cyclages obtenues sont en accord avec les travaux antérieurs [10, 11, 12] avec une meilleure résolution puisqu'ici 9 sauts de potentiel sont observables contre seulement 6 auparavant (Figure 2-1). L'amélioration est notamment importante dans la région autour de  $x = 0,7$ . La polarisation entre la première décharge et la première charge étant faible, le potentiel de la batterie pendant ce cyclage continu est proche du potentiel d'équilibre du système. L'électrolyte présente le désavantage de s'oxyder pour des potentiels supérieurs à 3,0 V environ. Ce phénomène conduit à un décalage de la courbe électrochimique vers des plus faibles teneurs en sodium. La seconde décharge, une fois corrigée en la superposant avec la première décharge, permet de connaître les compositions réelles en sodium, et notamment celles caractéristiques des sauts de potentiel (Figure 2-10b). Les deux sauts les plus importants (n°1 et n°3) correspondent aux compositions  $x = 1/2$  et  $x = 2/3$ , en accord avec les études par chronoampérométrie réalisées par le groupe de F.C. Chou [13, 14, 15, 16]. Ils permettent de valider les caractéristiques du cyclage, *i.e.* la masse de matériau électrochimiquement actif, le taux de sodium initial et le réglage du courant. Le saut de potentiel n° 2 peut être relié à la composition  $x = 4/7$ . Les autres comportements sont des variations continues du potentiel correspondant à des domaines monophasés de type solution solide (*i.e.* entre 3,10 et 2,96 V), ou des plateaux de potentiel caractéristiques de domaines biphasés.

Dans le domaine des compositions  $0,66 \leq x \leq 0,8$ , les transitions sont très nombreuses et peu marquées, mais elles sont clairement mises en évidence par les dérivées  $dV/dx$  et  $-dx/dV$  (Figure 2-11).





**Figure 2-10 :** Cyclage galvanostatique continu d'une batterie  $\text{Na} \parallel \text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$  (régime C/100, masse active 31,8 mg) entre 1,5 V et 3,8 V. Le taux de sodium initial de 0,74 a été déterminé par ICP-AES. (a) La polarisation entre la 1<sup>ère</sup> décharge (pointillés rouges) et la 1<sup>ère</sup> charge (ligne orange) est très faible, le potentiel mesuré est donc proche du potentiel d'équilibre. L'oxydation de l'électrolyte à haut potentiel décale la 2<sup>nde</sup> décharge (ligne noire) d'une quantité  $\Delta x$ . Le cyclage fait apparaître des accidents de potentiel réversibles correspondant à des domaines monophasés ou biphasés (cf. insert et l'exemple d'une décharge théorique). (b) La courbe de 2<sup>nde</sup> décharge corrigée (ligne bleue) permet de lire les taux de sodium des compositions monophasées.

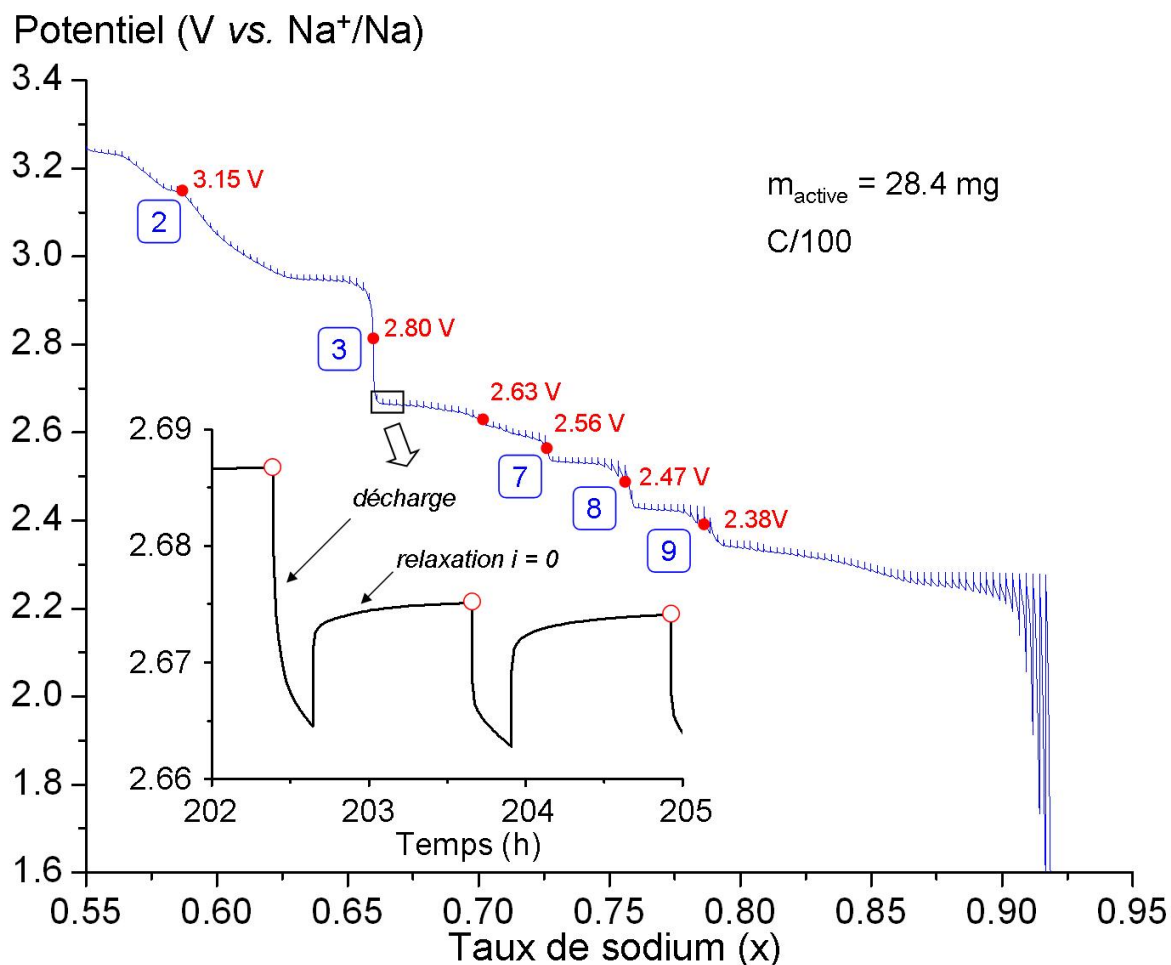


**Figure 2-11 :** Les dérivées de la décharge galvanostatique avec composition corrigée (a) font mieux apparaître les transitions peu marquées. La courbe  $dV/dx$  (b) met en évidence les 9 sauts de potentiel pour le domaine de compositions  $0,5 \leq x \leq 0,9$ , notamment les sauts n° 4 à 6. La courbe  $-dx/dV$  (c) rend compte des petits plateaux de potentiel (ici marqués par des pics).

### b. Cyclage galvanostatique en mode GITT

Les cyclages électrochimiques discontinus (mode GITT pour *Galvanostatic Intermittent Titration Technique*) font se succéder de courtes étapes de charge ou décharge (*i.e.* 15 min) et des étapes de relaxation plus longues (entre 45 min et 1 h) au cours desquelles le courant appliqué est nul. La relaxation du système pendant ces étapes permet d'obtenir le potentiel d'équilibre à une composition donnée, puisque le taux de sodium est constant. Les décharges en mode GITT permettent d'obtenir avec une plus grande précision les potentiels caractéristiques (vs. Na<sup>+</sup>/Na) des domaines monophasés. Les potentiels retenus sont ceux à la fin de chaque séquence de relaxation (insert de la Figure 2-12), quand la variation  $dV/dt$  devient très faible (inférieure à quelques  $\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$ ).





**Figure 2-12 :** Décharge d'une batterie Na || P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (régime C/100, masse active 28,4 mg) en mode GITT permettant d'obtenir les potentiels (vs. Na<sup>+</sup>/Na) caractéristiques des domaines monophasés aux compositions particulières. Le saut n°1 (Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub>, non représenté) a pour potentiel correspondant 3,45V.

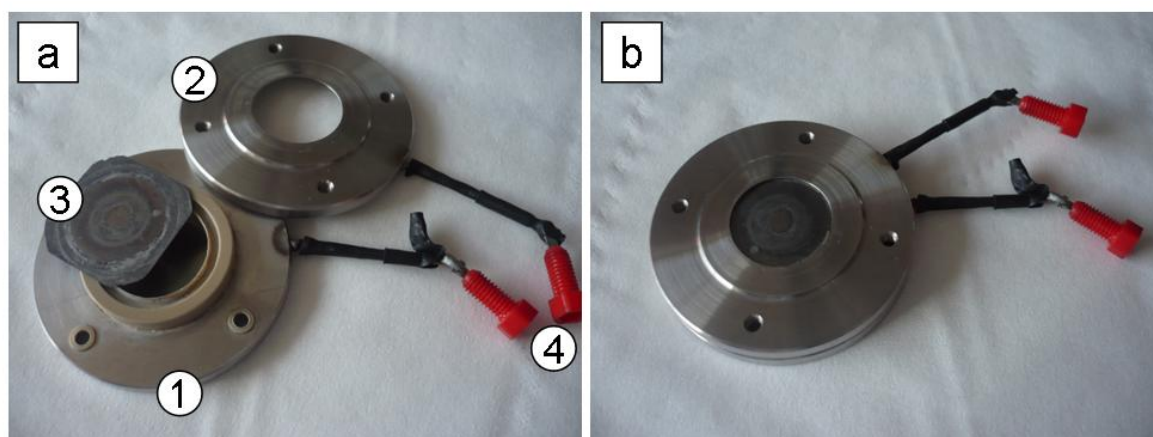
Ce mode GITT est adopté pour les expériences de suivi par DRX *in situ* du cyclage électrochimique. Pour cela une cellule électrochimique spécialement conçue avec une fenêtre de béryllium (métal laissant passer les rayons X) du côté de l'électrode positive est utilisée (Figure 2-13). Les acquisitions DRX sont réalisées à la fin de chaque étape de relaxation, quand le potentiel est constant et que le système est considéré comme invariant (Figure 2-15, insert C).

La mise en forme de l'électrode positive (pressions successives sur un mortier afin de découper une fine rondelle à l'emporte pièces) entraîne une orientation préférentielle du matériau électrochimiquement actif. Comparés aux diffractogrammes obtenus sur poudre (Figure 2-8), les diffractogrammes RX des électrodes sont caractérisés par une très nette augmentation de l'intensité des pics de diffraction (00 $\ell$ ) (Figure 2-14). Le choix a donc été

fait de réduire la fenêtre d'acquisition entière en deux portions (30 – 36° et 66 – 72° en 2θ) afin de se focaliser sur l'évolution respective des pics (004) et (008). Ainsi, seule la variation du paramètre  $c_{hex}$  est observable ce qui n'est pas réellement problématique puisque le paramètre  $a_{hex}$  ne varie que très peu en fonction du taux de sodium. Par exemple, Huang *et al.* reportent des paramètres  $a_{hex}$  de 2,8129(1) Å pour P2-Na<sub>0,34</sub>CoO<sub>2</sub> et de 2,8829(1) Å pour P2-Na<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub> obtenus par désintercalation ou intercalation chimique [20].

Le paramètre  $a_{hex}$  correspond à la distance Co – Co. Il augmente légèrement avec le taux de sodium et donc le taux de Co<sup>3+</sup>, puisque ce dernier est plus volumineux que Co<sup>4+</sup> (respectivement 0,545 Å 0,53 Å [42]).

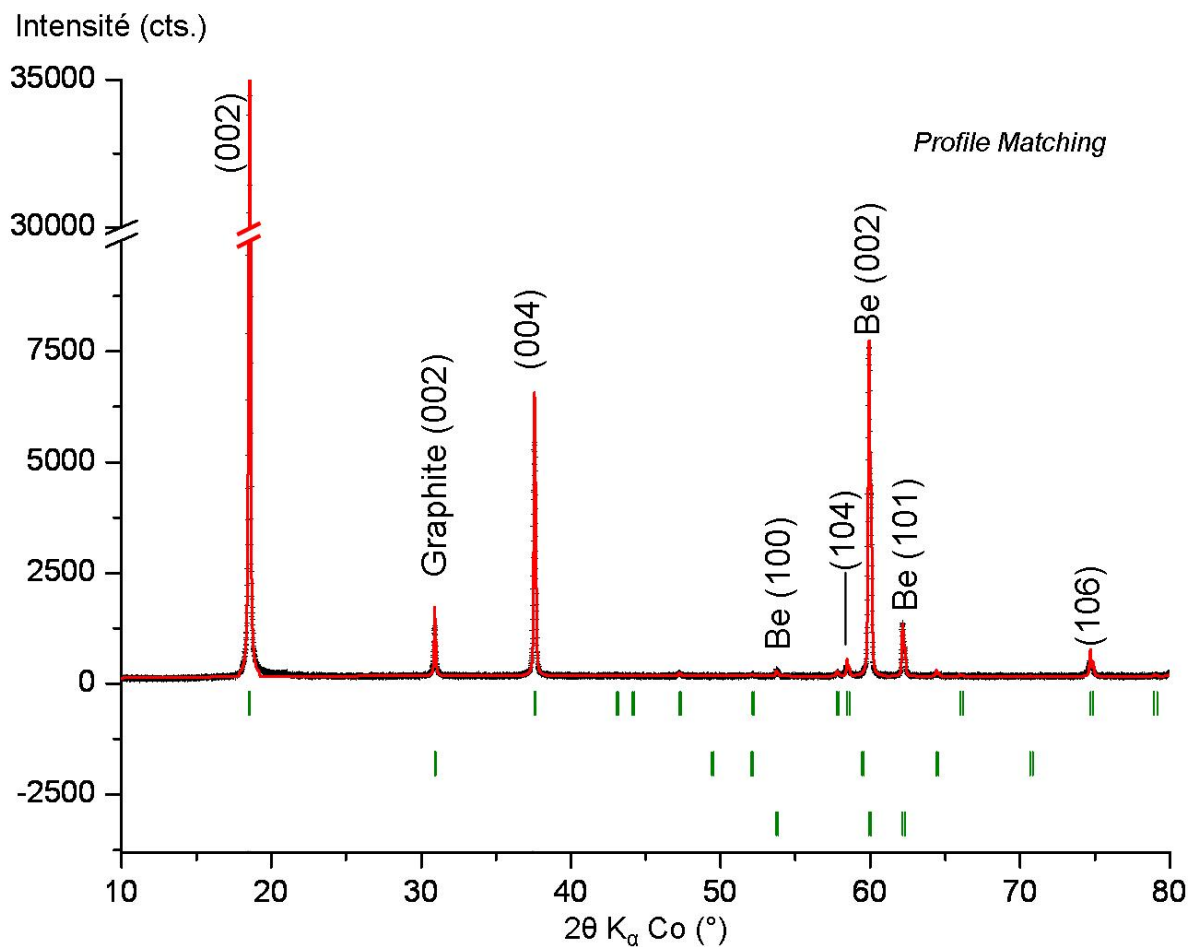
Un monochromateur permet de sélectionner la raie de diffraction K<sub>α1</sub> du cuivre et de clairement différencier les domaines monophasés et biphasés. Ces conditions expérimentales empêchent de mettre en évidence d'éventuels phénomènes de surstructures puisque les fenêtres d'acquisitions sont très réduites.



**Figure 2-13 :** a) Composants de la cellule permettant le suivi *in situ* par DRX du cyclage électrochimique : 1) collecteur électrode négative (Na métallique), 2) collecteur électrode positive (mélange poudre P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> + C<sub>black</sub> + Téflon), 3) fenêtre en béryllium et 4) connecteurs électriques. Un système de ressort non représenté ici permet de plaquer l'ensemble électrodes + séparateurs contre la fenêtre. b) la cellule électrochimique une fois montée (à l'exception de 4 vis maintenant l'ensemble).

Pendant la décharge, l'évolution du pic (008) est marquée par un déplacement vers les valeurs en 2θ plus élevées (Figure 2-15, partie gauche). Ce déplacement s'explique par une augmentation de la cohésion de la structure lamellaire. En effet, les ions sodium chargés positivement insérés pendant la décharge de la batterie écrantent les plans oxygénés chargés négativement, ce qui diminue la répulsion électrostatique et entraîne ainsi une diminution du paramètre  $c_{hex}$ . Le phénomène électrostatique l'emporte donc ici sur le phénomène stérique.

Ce résultat est observé dans de nombreux cyclages électrochimiques de composés lamellaires A<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>, mais n'est néanmoins pas général. En effet, dans le cas des composés LiMO<sub>2</sub> (M = Co, Ni) si le début de la désintercalation de LiMO<sub>2</sub> à Li<sub>0,5</sub>MO<sub>2</sub> s'accompagne d'un accroissement du paramètre  $c_{hex.}$ , la poursuite du processus vers des compositions  $x < 0,5$  est caractérisée par une diminution du paramètre due à l'accroissement de la covalence qui diminue les répulsions [43, 44, 45, 46, 47, 48].



**Figure 2-14 :** Diffractogramme RX réalisé sur la cellule électrochimique in situ avec le profil expérimental (croix noires) et calculé par la méthode de Le Bail [41] (trait rouge), ainsi que les positions de Bragg (barres verticales) et les indexations dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . L'orientation préférentielle due à la mise en forme du matériau d'électrode est mise en évidence par comparaison avec le diffractogramme de la Figure 2-8. Les pics de diffraction du graphite et de la fenêtre en béryllium sont également visibles.

Dans certains domaines de la courbe de décharge le pic de diffraction (008) se sépare en deux. Le faisceau incident étant monochromatique, ce dédoublement correspond à un domaine contenant deux phases P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> avec des compositions et des paramètres  $c_{hex}$  différents. Le dédoublement de pic traduit le passage d'un système monophasé A ayant atteint sa composition limite Na<sub>xA</sub>CoO<sub>2</sub>, à un système biphasé contenant cette phase A saturée et une nouvelle phase B plus riche en sodium (insert Figure 2-10a). D'un point de vue électrochimique (Figure 2-15, partie droite), cette transition de phases se passe à potentiel constant, d'où le plateau correspondant sur la courbe de décharge. A la disparition de la phase A, le système redevient monophasé, et la phase B s'enrichit ensuite progressivement. Pour les domaines de solution solide, le potentiel électrochimique diminue progressivement et traduit une modification du potentiel électrochimique de la phase P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>.

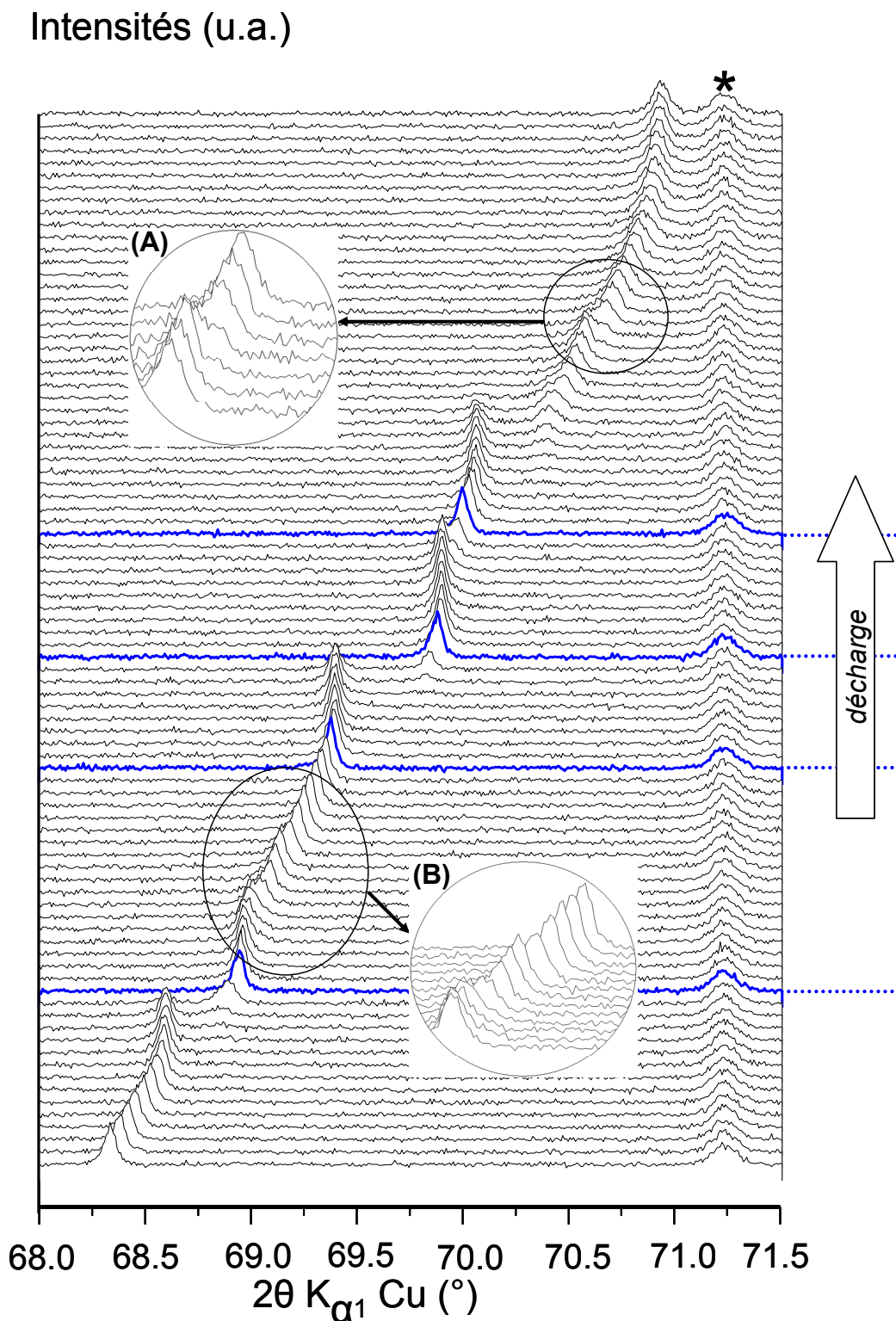
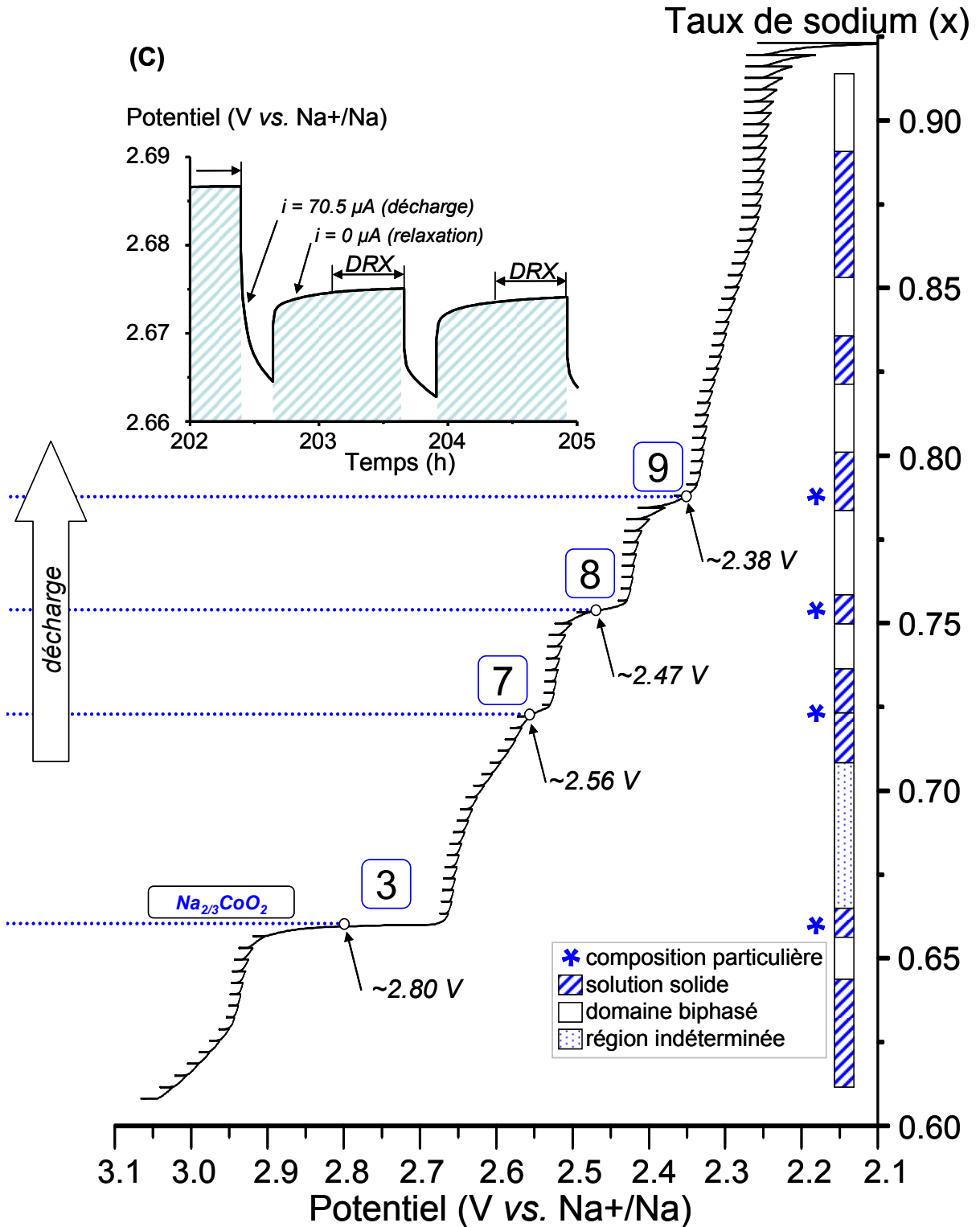


Figure 2-15 : Suivi de la décharge électrochimique en mode GITT par DRX in situ. Page de gauche, le déplacement du pic de diffraction (008) de P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> s'accompagne localement d'une séparation de pic due à l'apparition d'un domaine biphasé. Les transitions entre différents domaines sont parfois très faibles (inserts A et B). Page de droite, les domaines biphasés sont caractérisés par un plateau de potentiel tandis que les domaines monophasés sont liés à des sauts de potentiel (Figure 2-10a). L'insert C présente les caractéristiques du mode GITT, avec des séquences de décharges ( $i \neq 0$ ) et de relaxations ( $i = 0$ ) pendant lesquelles les acquisitions DRX sont effectuées.



Seuls les principaux sauts de potentiel n° 3, 7–9 (Figure 2-10b) sont explicitement marqués. La complémentarité entre le comportement électrochimique et le suivi in situ par diffraction RX est clairement mis en évidence et permet de dresser pour des compositions  $x > 0,60$  un diagramme de phases du système P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  qui alterne des domaines biphasés, des domaines monophasés de type solution solide avec localement des compositions particulières pouvant être caractérisées par un ordre cationique (ex.  $\text{Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ ).

L'expérience de suivi *in situ* de la décharge électrochimique permet de dresser au Tableau 2-2 un diagramme de phases détaillé du système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> pour les compositions  $x \geq 0,5$ .

Composition (x)	Description du système issue de l'expérience <i>in situ</i>	Comparaison avec la littérature
$x = 0,50$	Monophasé Composition particulière Na <sub>1/2</sub> CoO <sub>2</sub>	Electrochimie : [13, 14, 15, 19] Surstructure orthorhombique : [6, 7, 8, 9, 25, 26, 27]
$0,5 < x \leq 0,55$	Biphasé	
$0,55 \leq x < 0,57$	Monophasé type solution solide	
$x = 0,57$	Monophasé Composition particulière Na <sub>4/7</sub> CoO <sub>2</sub>	Surstructure hexagonale : [30]
$0,57 < x \leq 0,59$	Biphasé	
$0,59 \leq x \leq 0,64$	Solution solide	
$0,64 \leq x \leq 0,66$	Biphasé	
$0,66 \leq x \leq 0,67$	Solution solide Composition particulière Na <sub>2/3</sub> CoO <sub>2</sub>	Surstructure hexagonale : [27, 33, 34, 35]
$0,67 \leq x \leq 0,71$	Domaine indéterminé	
$0,71 \leq x \leq 0,735$	Solution solide avec compositions particulières (dont 5/7)	
$0,735 \leq x \leq 0,75$	Biphasé	domaine H1+H2 [20]
$0,75 \leq x \leq 0,765$	Solution solide Composition particulière Na <sub>-3/4</sub> CoO <sub>2</sub>	Electrochimie : [14, 15]
$0,765 \leq x \leq 0,78$	Biphasé	
$0,78 \leq x \leq 0,80$	Solution solide Composition particulière Na <sub>-4/5</sub> CoO <sub>2</sub>	
$0,80 \leq x \leq 0,82$	Biphasé	
$0,82 \leq x \leq 0,83$	Solution solide	
$0,83 \leq x \leq 0,85$	Biphasé	
$0,85 \leq x \leq 0,88$	Solution solide	
$x \geq 0,88$	Biphasé	domaine H2+H3 [20]

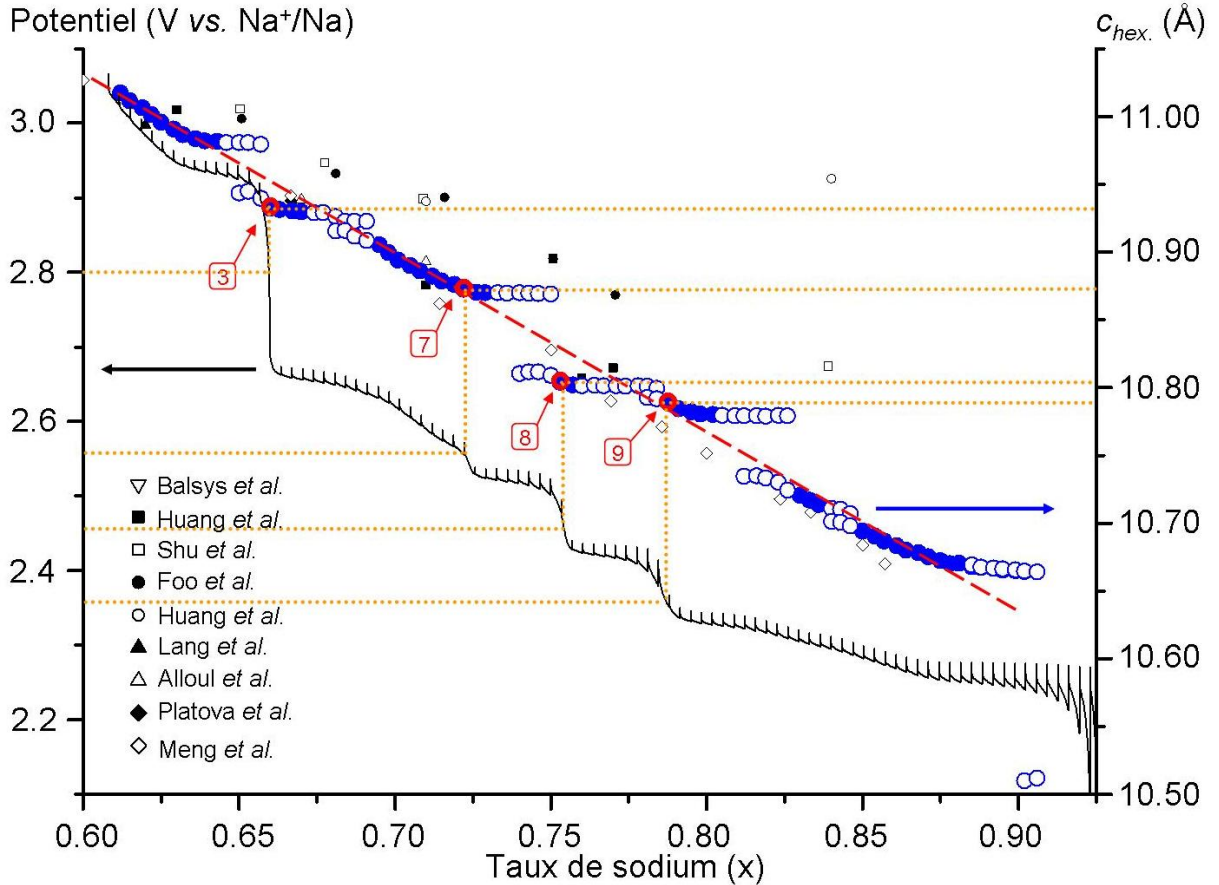
**Tableau 2-2 : Diagramme de phases du système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> obtenu par le suivi *in situ* de la décharge électrochimique (Figure 2-15) avec la correspondance de certains domaines avec la littérature.**



L'expérience *in situ* permet de tracer l'évolution du paramètre  $c_{hex}$  en fonction de la composition en sodium. D'un point de vue expérimental, il est difficile de déterminer la position réelle de l'électrode positive à l'intérieur de la cellule électrochimique (Figure 2-13) pendant les acquisitions DRX, et la détermination du paramètre  $c_{hex}$  seulement à partir de la position des pics de diffraction (004) et (008) n'est pas précise. Afin de réduire l'erreur sur le paramètre  $c_{hex}$ , un affinement a été réalisé en fin d'expérience afin d'estimer le déplacement systématique de l'échantillon dans la cellule et cette donnée a été utilisée pour corriger les valeurs de déterminées depuis les seuls pics (004) et (008). Cela se traduit typiquement pour le jeu de données présenté en Figure 2-16 par l'ajout de 0,055 Å à toutes les valeurs brutes tirées des pics (004) par exemple. Le fait que (i) les valeurs des données issues du pic (004) soient après correction similaires à celles des données issus du pic (008) après correction, et (ii) ces valeurs correspondent aux résultats obtenus à partir de diffractogramme *ex situ* (*i.e.* électrodes lavées en fin de cyclage électrochimique, et acquisition DRX classique dans une cellule étanche) valident la méthode de correction utilisée.

De nombreuses études reportent une évolution quasiment linéaire du paramètre  $c_{hex}$  suivant une *pseudo* loi de Végard en fonction du taux de sodium [6, 9, 49, 50]. Le paramètre diminue effectivement de manière monotone en fonction de l'intercalation électrochimique (Figure 2-16). Néanmoins, la vision continue du processus offre une meilleure résolution et met clairement en évidence localement la non linéarité du phénomène, associée à la succession des différents domaines décrits plus haut.





**Figure 2-16 :** Evolutions du paramètre  $c_{hex}$ . et du potentiel (vs. Na<sup>+</sup>/Na) en fonction du taux de sodium. Les cercles bleus pleins marquent des domaines monophasés, alors que les cercles vides sont reliés à des domaines biphasés. Les résultats obtenus sont en accord avec les précédentes études (marques noires et blanches), avec une diminution progressive et quasiment linéaire (pointillés rouges) du paramètre  $c_{hex}$ . des domaines monophasés avec l'augmentation du taux de sodium. La corrélation entre le potentiel et le paramètre  $c_{hex}$ . pour les compositions monophasées est soulignée par les pointillés oranges. L'incertitude sur la valeur du paramètre  $c_{hex}$ . n'excède pas la taille des marqueurs (cercles bleus ou blancs).

#### 4. Influence de la température

La température influence le diagramme de phases du système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> en favorisant ou en défavorisant les ordres Na<sup>+</sup>/lacunes, comme l'ont expérimentalement montré Zandbergen *et al.* sur la composition Na<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> par diffraction électronique [7]. Autre exemple, la surstructure reportée pour la composition  $x = 4/7$  n'est visible que dans un domaine de température restreint : entre 235 et 288 K [30]. Dans le système voisin Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> à trois couches, Blangero *et al.* reportent une transition structurale P3 → P'3 du premier ordre à ~ 350 K associée à une forte augmentation de la mobilité des ions sodium [51].

En comparant les cyclages galvanostatiques de cellules électrochimiques immergées dans des environnements régulés à différentes températures (enceinte thermostatée à 25 °C, cryostat d'huile réglé à -20 °C et une étuve à 40 °C), l'influence de la température est clairement mise

en évidence (Figure 2-17). A -20 °C, un nouveau saut de potentiel (n° 10) apparaît pour  $x \sim 0,82$  alors que cette composition est noyée dans un domaine type solution solide à température ambiante. Le saut n° 2 correspondant à la composition particulière Na<sub>4/7</sub>CoO<sub>2</sub> était à peine visible à température ambiante. Il est nettement plus marqué lors du cyclage à -20 °C car cette température est comprise dans le domaine d'existence de l'ordre cationique [30]. Pour les compositions proches de 0,7, les sauts de potentiel n° 4 et 6 disparaissent alors que le saut n° 5 est nettement plus marqué comme l'indique la dérivée dV/dx. Ces trois sauts de potentiel étant très proches en composition, un réarrangement cationique est envisageable lors du refroidissement en température au profit de la composition n° 5. Les autres sauts de potentiel (n° 3, 7, 8 et 9) sont toujours nettement visibles à -20 °C, avec des intensités comparables au cyclage à température ambiante.

A 40 °C, l'allure de la décharge électrochimique change. La succession de plateaux biphasés et sauts de potentiel marqués fait place à des pentes plus ou moins modérées. Seul le saut n° 3 caractéristique de la composition particulière Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub> est intact. Les sauts n°8 et 9 sont encore visibles mais de manière moins marquée, comme le souligne la comparaison des courbes dérivées (Figure 2-17). Le saut n° 7 n'est plus qu'une faible variation de pente dans un grand domaine de type solution solide qui s'étend pour des compositions  $x > 2/3$ . La majorité des ordres cationiques disparaît lors de l'élévation de la température, le diagramme de phases devient une vaste solution solide ponctuellement interrompue par les ordres Na<sup>+</sup>/lacunes encore stables à cette température\*.

---

\* L'extension de cette expérience à des températures supérieures à 40 °C passe par une amélioration de la tenue thermique de l'électrolyte liquide.

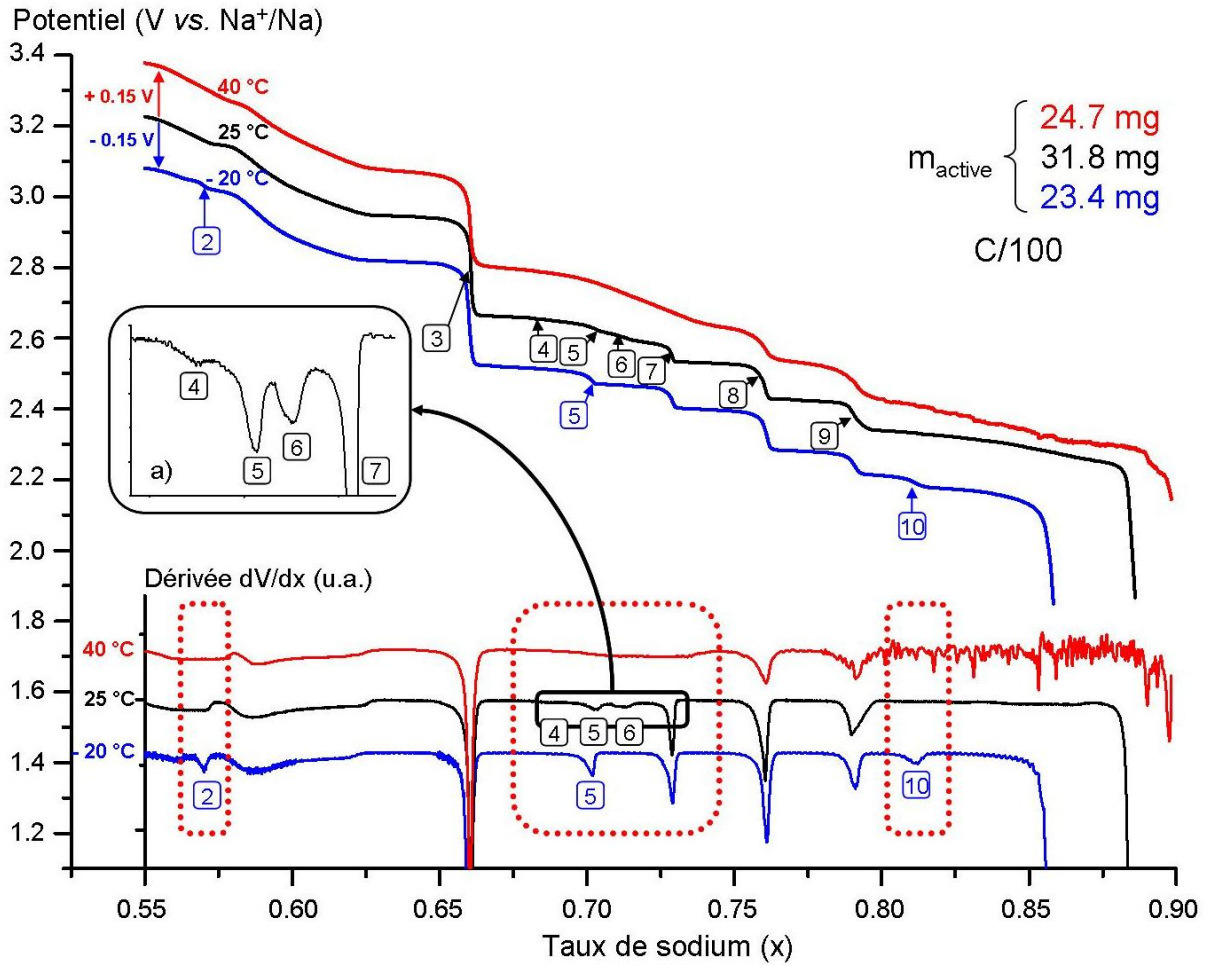


Figure 2-17 : Comparaison des décharges électrochimiques et des courbes dérivées correspondantes à -20 °C (en bleu), température ambiante (en noir) et à +40 °C (en rouge) qui met en évidence l'influence de la température sur l'apparition ou la disparition de sauts de potentiel caractéristiques de domaines monophasés.

## D. Caractérisation de certaines compositions isolées par potentiométrie

### 1. Description et intérêt de la méthode

Le matériau d'électrode composé du mélange du matériau électrochimiquement actif, du graphite et de la suie ne permet pas de réaliser des acquisitions DRX de bonne qualité ni de réaliser des mesures physiques pour étudier les propriétés de transport intrinsèques des matériaux P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> suivant le taux de sodium. L'utilisation de pastilles frittées sans aucun additif en tant qu'électrode résout ce problème. La poudre P2-Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> est préparée au préalable par voie solide classique puis mise en forme (pastille de 8 mm de diamètre pour une

épaisseur d'environ 1 mm<sup>\*</sup>) et chauffée 15 h à 850 °C sous courant d'oxygène. Après la désintercalation ou l'intercalation électrochimique des ions sodium, les pastilles sont lavées en boîte à gants avec du diméthyle carbonate (DMC). La pastille est ensuite soit broyée pour une caractérisation DRX sur poudre, soit gardée intacte pour réaliser des mesures physiques (pouvoir thermoélectrique, résistivité électrique). L'intérêt de l'électrochimie est de pouvoir contrôler le taux de sodium avec le potentiel *vs.* Na<sup>+</sup>/Na et ainsi d'isoler des matériaux à la composition désirée. Plusieurs lots de poudres initiales P2-Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub> ont été utilisés lors de l'ensemble des essais, le potentiel initial des batteries préparées variant entre 2,54 V et 2,65 V suivant le lot employé.

Les premiers tests de cyclages en mode galvanostatique effectués avec des pastilles en tant qu'électrodes positives n'ont pas donné les résultats attendus et n'ont donc pas permis d'isoler des matériaux. Une autre technique électrochimique utilisant le mode potentiostatique a été testée avec succès. Le principe de cette méthode est illustré à la Figure 2-18 : un potentiel correspondant à une valeur caractéristique d'une composition précise (par exemple  $E_f = 2,80 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$  pour la composition Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub>) est appliqué directement à la batterie. Si la valeur de  $E_f$  est supérieure au potentiel initial  $E_0$  de la batterie (environ 2,54 V ou 2,6 V suivant le lot initial Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub> utilisé), il y a un phénomène d'oxydation du cobalt et le courant est positif. A l'inverse, une valeur  $E_f < E_0$  entraîne un courant négatif. Dans les deux cas, le courant qui est laissé variable tend lentement vers une valeur nulle correspondant à un état d'équilibre électrochimique.

Le Tableau 2-3 résume l'ensemble des essais réalisés au cours de cette étude afin d'isoler les domaines monophasés caractérisés au cours des cyclages galvanostatiques à température ambiante (Figure 2-10), ainsi que d'autres potentiels plus extrêmes. Lorsque le potentiel  $E_f$  est trop éloigné du potentiel initial, on peut procéder par incréments successifs, ce qui allonge la durée de l'expérience. Les compositions Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> et Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub> sont reportées dans la littérature comme possédant une surstructure due à un ordre des cations [9, 34]. De plus dans un cyclage électrochimique en mode galvanostatique, elles sont caractérisées par des sauts de potentiel importants (respectivement 0,38 et 0,28 V pour les sauts n° 1 et 3). Ces deux raisons expliquent que ces compositions aient été principalement étudiées.

---

\* Une épaisseur inférieure à 1 mm augmente la fragilité de la pastille. La probabilité de la casser est plus grande, que ce soit pendant la réalisation de la batterie lors du serrage des collecteurs de courant (Figure 2-9) ou pendant la récupération de la pastille lorsqu'il faut la désolidariser, en boîte à gants, des séparateurs en fibres de verre.

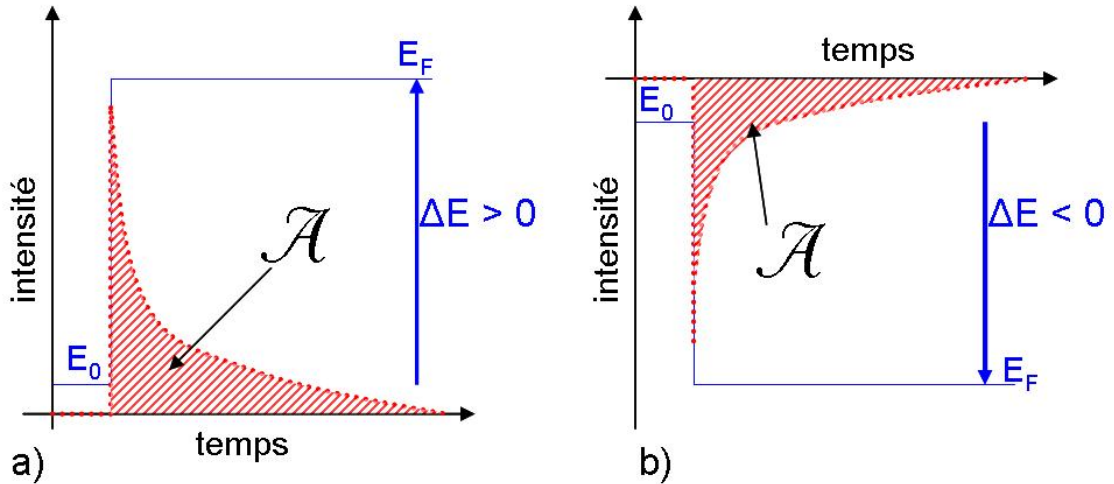


Figure 2-18 : Evolution du courant lors d'une expérience en mode potentiostatique, en oxydation (a) et en réduction (b). Quand le courant tend vers une valeur nulle, le système est supposé à l'équilibre électrochimique. L'aire  $\mathcal{A}$  mesurée sous la courbe  $I=f(t)$  est proportionnelle à la quantité d'ions sodium intercalés ou désintercalés.

Potentiel final (V vs. Na <sup>+</sup> /Na)	Composition
3,45	Na <sub>1/2</sub> CoO <sub>2</sub>
3,15	Na <sub>4/7</sub> CoO <sub>2</sub>
2,80	Na <sub>2/3</sub> CoO <sub>2</sub>
2,63	Na <sub>-0,7</sub> CoO <sub>2</sub>
2,56	Na <sub>5/7</sub> CoO <sub>2</sub>
2,47	Na <sub>3/4</sub> CoO <sub>2</sub>

Tableau 2-3 : Récapitulatif des différentes compositions isolées par la méthode potentiostatique.

## 2. La composition Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub>

### Caractérisation structurale

Le potentiel  $E_f = 2,80$  V est assez facile à atteindre, que ce soit en appliquant directement la valeur  $E_f$  (Figure 2-19a) ou par incréments successifs (Figure 2-19b). Il est intéressant de remarquer que, par incréments successifs, les allures des courbes de relaxation diffèrent suivant le potentiel appliqué. En particulier, les temps de relaxation sont très courts, quasiment immédiats, quand le potentiel appliqué se situe sur un saut de potentiel (dans le cas de la Figure 2-19b, les incréments n° 4 et 5 à 2,70 et 2,80 V). En effet, la surface  $I \times t$  est à ce moment là quasiment nulle et le taux de sodium ne varie que très peu.

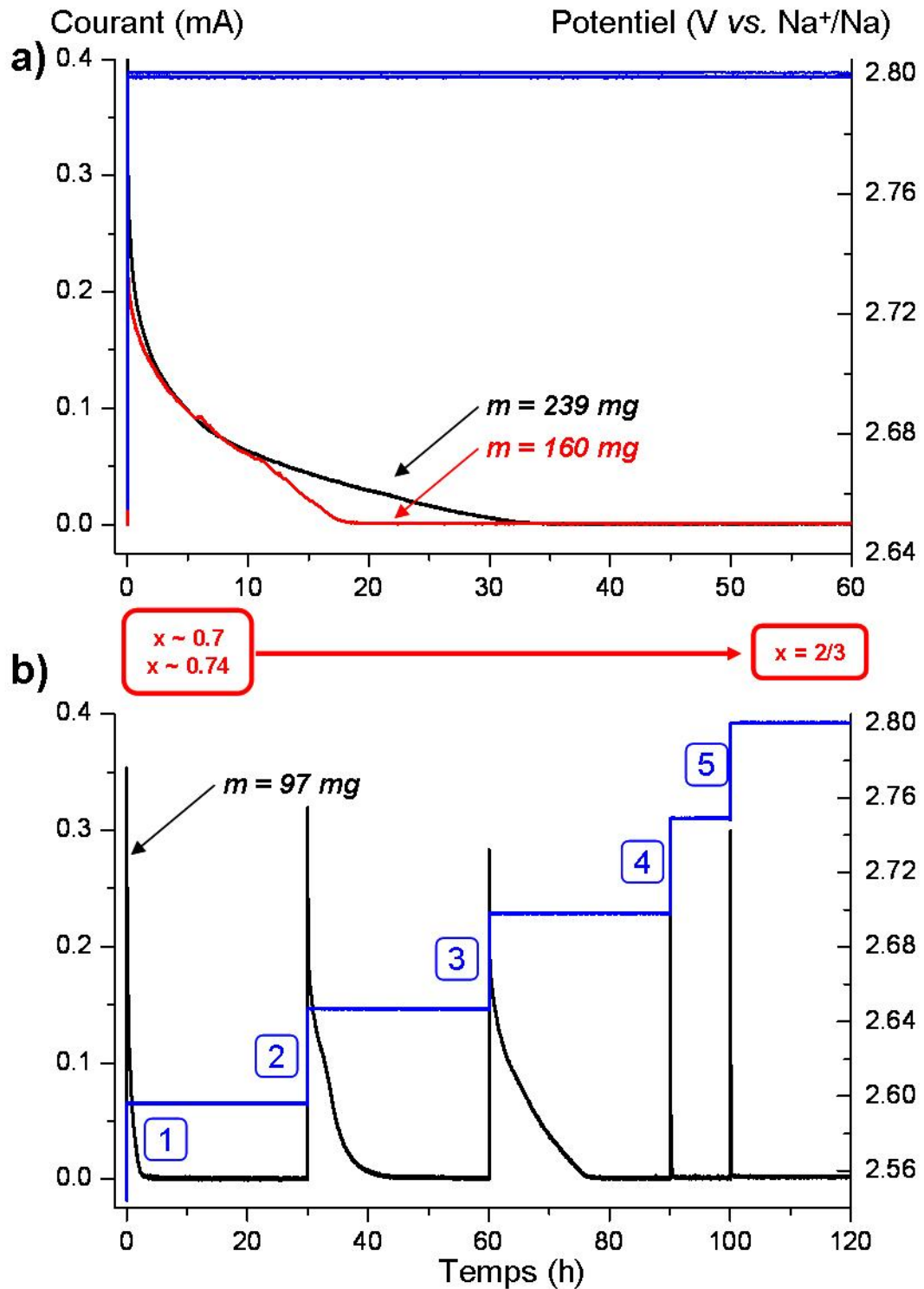


Figure 2-19 : Evolution en fonction du temps du courant électrique parcourant la batterie lorsqu'elle est soumise à un potentiel de 2,80 V vs. Na<sup>+</sup>/Na de manière directe (a) ou par échelons successifs (b). Le courant électrique initialement nul (OCV) augmente brusquement à l'application du potentiel puis diminue régulièrement au fur et à mesure que le taux de sodium s'ajuste pour rejoindre l'équilibre électrochimique. Les masses actives de chaque électrode positive sont renseignées.

Pour chaque cas, la capacité totale de la batterie, corrélée à la masse initiale de la pastille électrode et au taux initial de sodium, permet de calculer la quantité d'ions désintercalés pour obtenir finalement des compositions proches de Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub> de manière très reproductible.

Masse (mg)	x <sub>0</sub>	Capacité (mA.s)	Δx	x <sub>f</sub>
239	~ 0,7	6341	29 × 10 <sup>-3</sup>	~ 0,67
160	~ 0,7	5233	36 × 10 <sup>-3</sup>	~ 0,66
97	~ 0,74	7081	81 × 10 <sup>-3</sup>	~ 0,66

**Tableau 2-4 : Récapitulatif des désintercalations électrochimiques en mode potentiostatique représentées à la Figure 2-19.**

La poudre obtenue par broyage des pastilles est caractérisée par diffraction RX classique ou par rayonnement synchrotron\*. Le diffractogramme de la phase Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub> est dominé par les réflexions caractéristiques d'une phase de type P2 cristallisant dans le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc (Figure 2-20a). A l'exception de certains pics surnuméraires mis en évidence dans l'insert, les principaux pics de diffraction s'indexent dans une maille hexagonale classique avec des paramètres cohérents avec l'expérience *in situ* (Figure 2-16). En reprenant la description structurale de Platova *et al.* basée sur un ordre cationique au sein d'une maille  $\sqrt{12}a_0 \times \sqrt{12}a_0 \times 3c_0$ , il est possible d'indexer les réflexions supplémentaires avec le groupe d'espace R-3c et les paramètres a<sub>S</sub> = 9,7949 Å et c<sub>S</sub> = 32,7783 Å (Figure 2-20b, Tableau 2-5).

\* Mesures effectuées en collaboration avec le groupe de B.J. Huang (National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan)



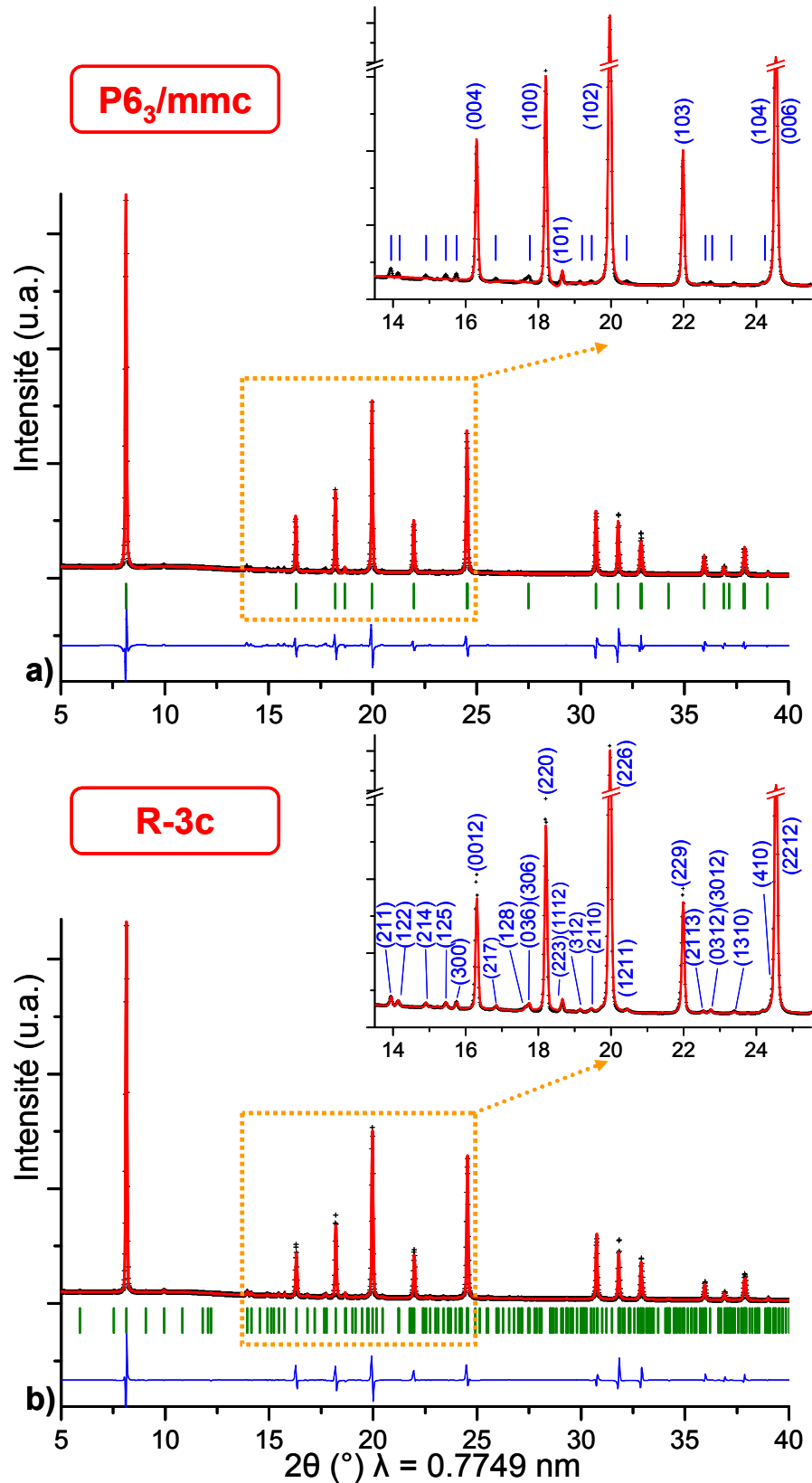


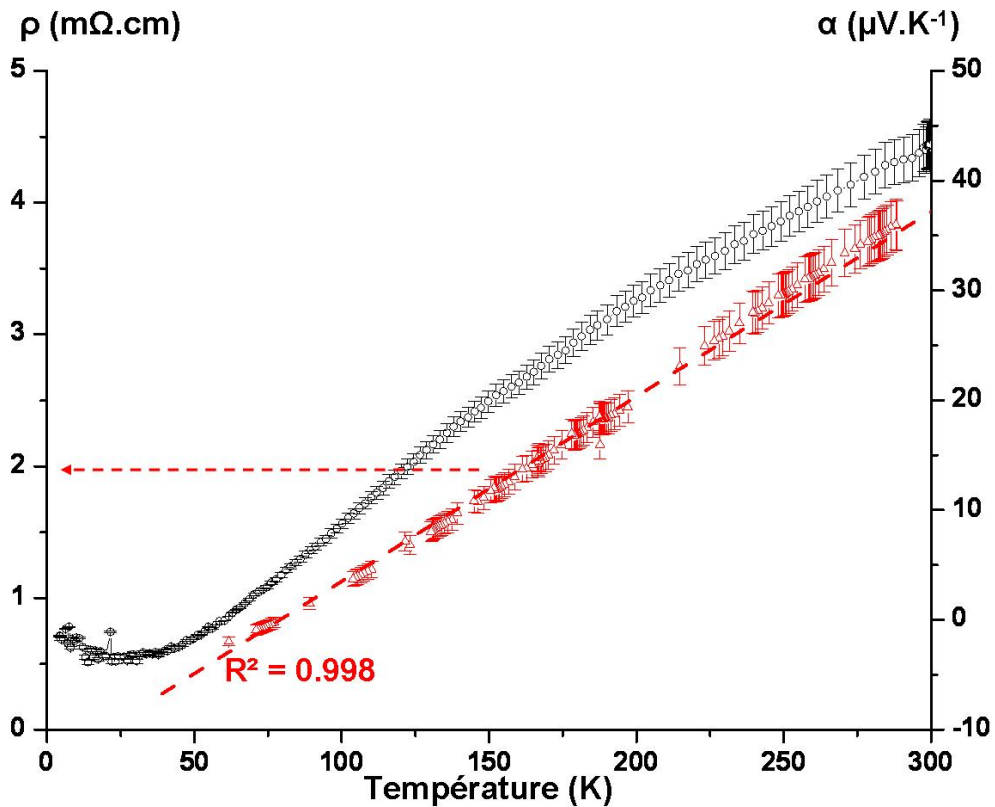
Figure 2-20 : Diffractogramme RX Synchrotron de la phase P2-Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub> avec le profil expérimental (croix noires) et calculé (trait rouge) par affinement par la méthode de Le Bail dans le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc (a) et par Rietveld dans le groupe d'espace R-3c (b). Les inserts mettent en évidence les pics de surstructure qui ne s'indexent que dans le groupe d'espace R-3c.

Maille d'origine : P6 <sub>3</sub> /mmc ; a <sub>0</sub> = 2,8279 Å - c <sub>0</sub> = 10,930 Å						
Maille de surstructure : R-3c ; a <sub>S</sub> = 9,7949(5) Å (~ 2√3 a <sub>0</sub> ) - c <sub>S</sub> = 32,778(3) Å (~ 3c <sub>0</sub> )						
Atome	Site	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occ.
Co 1a	6b	0	0	0	1,0(1)	1
Co 1b	12c	0	0	0,332(1)	1,0(1)	1
Co 2a	18d	1/2	0	0	1,0(1)	1
Co 2b	38f	1/3	1/6	0	1,0(1)	1
Na 1 (Na <sub>f</sub> )	12c	0	0	1/12	3,05	1
Na 2a (Na <sub>e</sub> )	18e	0,629(1)	0	1/4	3,05	1
Na 2b (Na <sub>e</sub> )	18e	0,180(1)	0	1/4	3,05	1
O 1	36f	1/6	0	0,031(3)	0,9(1)	1
O 2	36f	2/3	0	0,030(2)	0,9(1)	1
O 3	36f	1/2	1/6	0,033(3)	0,9(1)	1
O 4	36f	1/6	1/2	0,031(3)	0,9(1)	1
Fonction Pseudo-Voigt					η <sub>0</sub> = 0,18(5)	
PV = ηL + (1-η)G avec η = η <sub>0</sub> + X(2θ)					X = 0,010(3)	
					U = -0,005(1)	
Paramètres de Cagliotti					V = 0,006(1)	
					W = 0,0055(7)	
R <sub>p</sub> = 6,43 R <sub>wp</sub> = 11,0 R <sub>exp</sub> = 3,57					χ <sup>2</sup> = 9,52	
cR <sub>p</sub> = 20,6 cR <sub>wp</sub> = 21,6 cR <sub>exp</sub> = 7,01					R <sub>Bragg</sub> = 5,76	

**Tableau 2-5 : Résultat de l'affinement par la méthode de Le Bail [41] dans le groupe d'espace général P6<sub>3</sub>/mmc et par la méthode Rietveld dans le groupe d'espace R-3c. Les incertitudes sont multipliées par le facteur de correction de Berar (ici ~ 2,8).**

**Caractérisation physique\***

L'évolution en température de la conductivité électrique est typique d'un comportement métallique avec  $\delta\sigma/\delta T < 0$  et une relation linéaire  $\sigma = f(1 / T)$  dans le domaine de température exploré. Le pouvoir thermoélectrique augmente en fonction de la température et on devine une saturation de la valeur à haute température. Ce comportement est observé pour des composés Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub> [52, 53, 54], ainsi que pour le composé proche P'3-Na<sub>~0,6</sub>CoO<sub>2</sub> [55]. Dans une étude de matériaux « *misfits* », Limelette *et al.* [56] ont proposé d'interpréter cette évolution du pouvoir thermoélectrique par l'augmentation de la masse effective des porteurs (due aux corrélations électroniques [57]) renforcée par la contribution de l'entropie de spin [58].



**Figure 2-21 :** Evolutions en fonction de la température de la résistivité électrique (triangles rouges) et du pouvoir thermoélectrique (cercles noirs) d'une pastille frittée P2-Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub>. Les incertitudes sur le pouvoir thermoélectrique sont de l'ordre de 5 % de la valeur mesurée. Les incertitudes sur la résistance sont très faibles (inférieures à 1 %) mais les incertitudes liés à la compacité de la pastille et au calcul du facteur de forme entraînent une incertitude finale supposée de 5 % également. R<sup>2</sup> : coefficient de détermination associé au modèle linéaire de  $\rho(T)$ .

\* Etude réalisée en collaboration avec R. Decourt.

### 3. La composition Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub>

#### Caractérisation structurale

Cette composition monophasée correspond au saut de potentiel n° 1 de la Figure 2-11, avec un potentiel caractéristique de son point d'inflexion de 3,45 V vs. Na<sup>+</sup>/Na environ. La hausse de potentiel demandée est cette fois plus importante et nécessite d'incrémenter en plusieurs fois le potentiel appliqué (Figure 2-22). Comme précédemment, la différence des temps de relaxation en fonction du potentiel appliqué est clairement mise en évidence. Les incréments n°2 et 5 correspondant aux sauts de potentiel à 2,80 V et 3,45 V (Figure 2-12) sont caractérisés par un temps de relaxation extrêmement rapide. En comparaison, il faut par exemple plus de 100 h de stabilisation à l'incrément n° 4 à 3,27 V, ce qui correspond au plateau biphasé  $0,5 < x \leq 0,55$  (Figure 2-10 et Tableau 2-2).

Dans ce cas précis, la capacité obtenue graphiquement par intégration de la courbe  $I = f(t)$  est d'environ 35060 mA.s ce qui correspond à 0,23 ions sodium désintercalés (pour une pastille de 167 mg de composition Na<sub>0,73</sub>CoO<sub>2</sub>).

Le diffractogramme de la phase Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> est également dominé par les réflexions caractéristiques d'une phase de type P2 cristallisant dans le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc (Figure 2-23a). A l'exception de certains pics surnuméraires mis en évidence dans l'insert, les principaux pics s'indexent dans une maille hexagonale classique avec des paramètres cohérents avec la précédente expérience *in situ* (Figure 2-16, Tableau 2-6). En reprenant la description structurale de Huang *et al.* basée sur un ordre cationique au sein d'une maille orthorhombique en  $\sqrt{3}a_0 \times 2a_0 \times c_0$  [9], il est possible d'indexer les réflexions supplémentaires avec le groupe d'espace Pnmm et les paramètres  $a_s = 4,873 \text{ \AA}$ ,  $b_s = 5,626 \text{ \AA}$  et  $c_s = 11,116 \text{ \AA}$  (Figure 2-23b, Tableau 2-6).

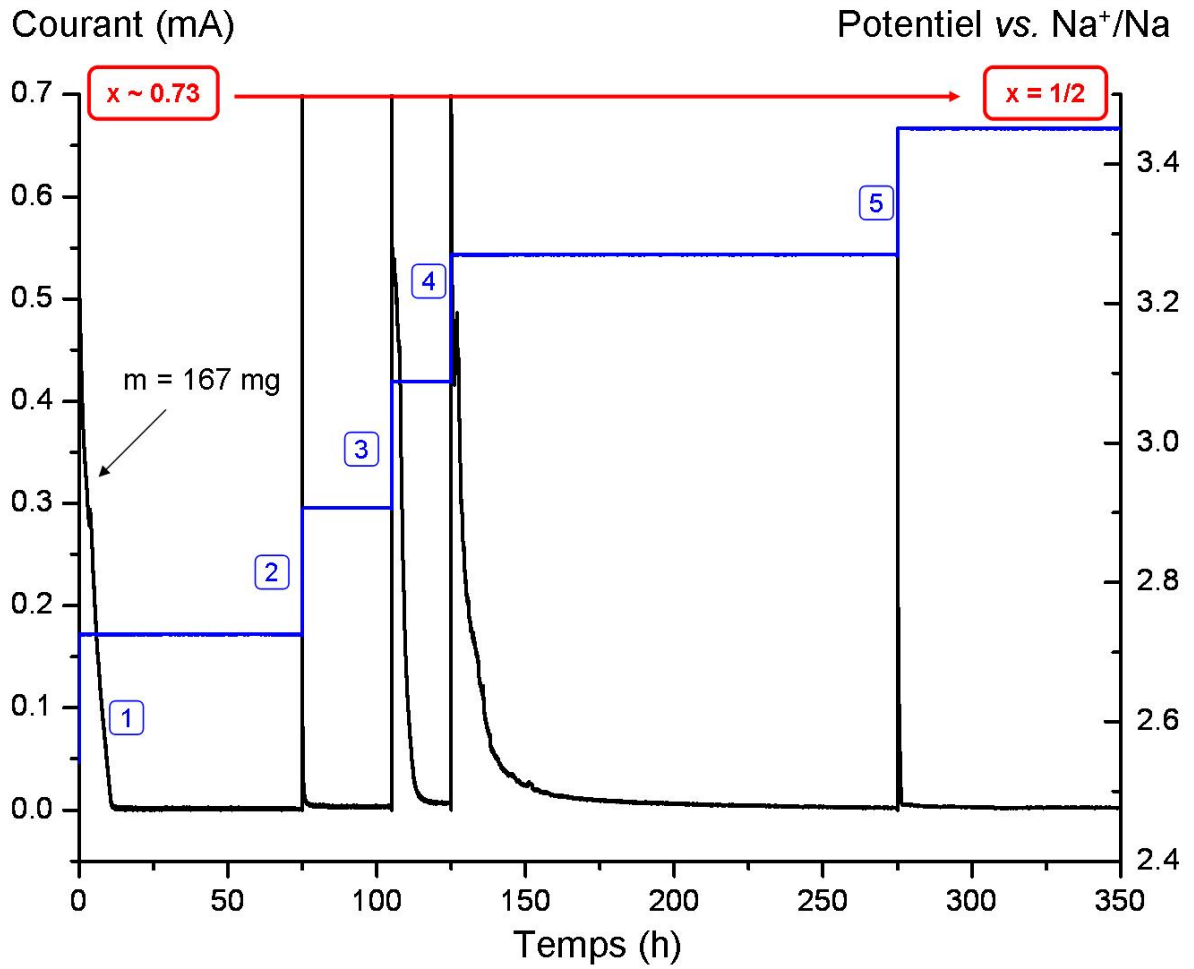


Figure 2-22 : Evolution en fonction du temps du courant électrique traversant la batterie suivant le potentiel appliqué. Le potentiel final de 3,45 V vs.  $\text{Na}^+/\text{Na}$  est caractéristique de la composition  $\text{Na}_{1/2}\text{CoO}_2$ .

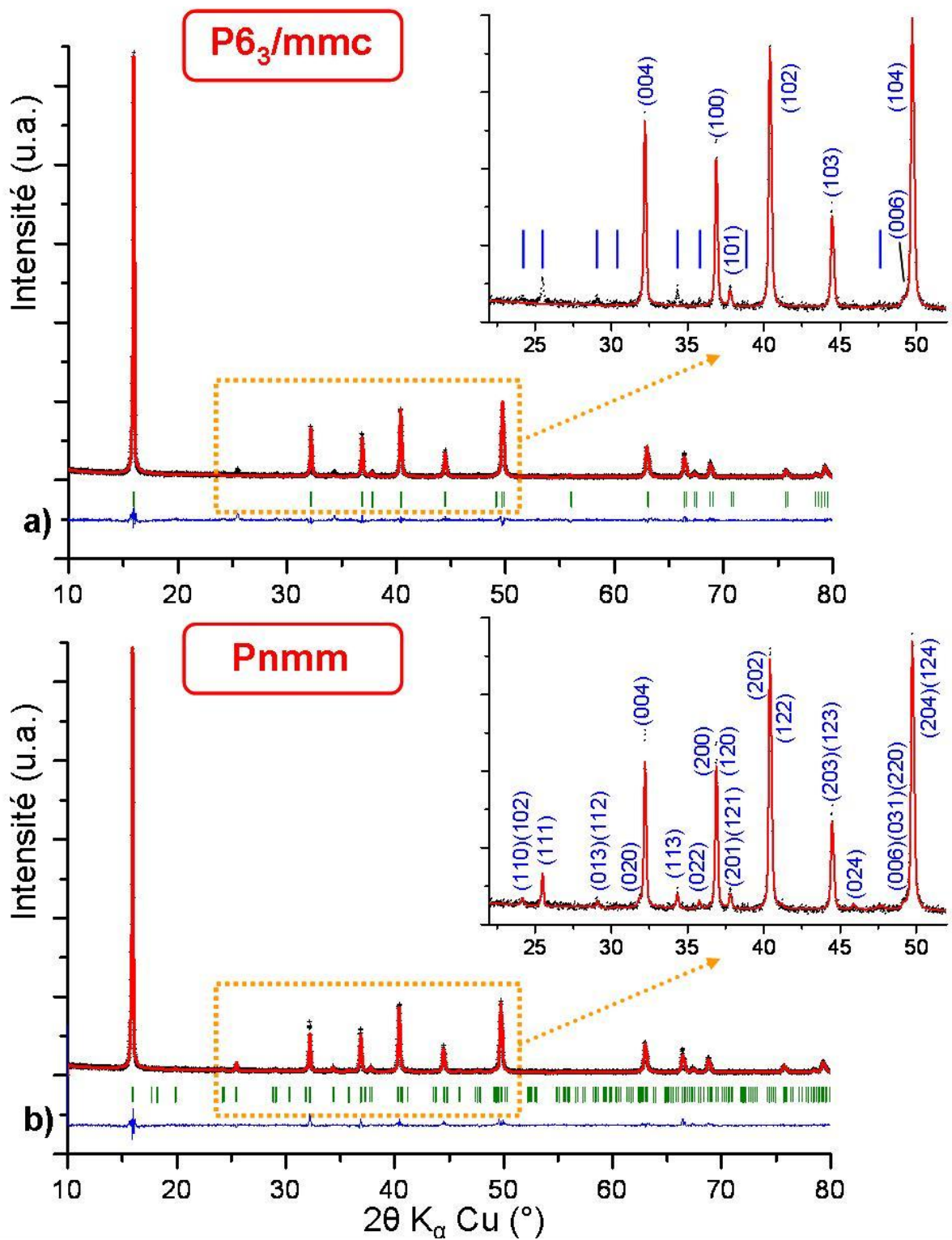


Figure 2-23 : Diffractogramme RX de la phase P2-Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> avec le profil expérimental (croix noires) et calculé (trait rouge) par affinement par la méthode de Le Bail dans le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc (a) et par Rietveld dans le groupe d'espace Pnmm (b). Les inserts mettent en évidence les pics de surstructure qui ne s'indexent que dans le groupe d'espace Pnmm.

Maille d'origine : P6<sub>3</sub>/mmc ; a<sub>0</sub> = 2,8133 Å - c<sub>0</sub> = 11,117 Å

Maille de surstructure : Pnmm

a<sub>S</sub> = 4,8727(5) Å (~ √3a<sub>0</sub>) - b<sub>S</sub> = 5,6256(6) Å (~ 2a<sub>0</sub>) - c<sub>S</sub> = 11,1162(2) Å (~ c<sub>0</sub>)

Atome	Site	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Occ.
Co 1	4b	0	1/4	0	0,040	1
Co 2	4d	1/2	0	0	0,040	1
Na 1 (Na <sub>f</sub> )	2b	-0,031(2)	1/4	3/4	1,97(2)	1
Na 2 (Na <sub>e</sub> )	2a	0,351(1)	3/4	3/4	1,97(2)	1
O 1	4f	1/3	1/4	0,0877(3)	0,36(1)	1
O 2	4f	1/3	3/4	0,0795(9)	0,36(1)	1
O 3	8g	-1/6	0	0,0877(3)	0,36(1)	1
Fonction Pseudo-Voigt					η <sub>0</sub> = 0,536(8)	
PV = ηL + (1-η)G avec η = η <sub>0</sub> + X(2θ)					X = 0,003(1)	
Paramètres de Cagliotti					U = 0,063(4)	
					V = -0,017(3)	
					W = 0,0226(4)	
R <sub>p</sub> = 10,4 R <sub>wp</sub> = 12,7 R <sub>exp</sub> = 7,93					χ <sup>2</sup> = 2,56	
cR <sub>p</sub> = 28,2 cR <sub>wp</sub> = 23,4 cR <sub>exp</sub> = 14,6					R <sub>Bragg</sub> = 14,2	

**Tableau 2-6 : Résultat de l'affinement par la méthode de Le Bail [41] dans le groupe d'espace général P6<sub>3</sub>/mmc et par la méthode Rietveld dans le groupe d'espace Pnmm selon Huang et al. [9]. Les incertitudes sont multipliées par le facteur de correction de Berar (ici ~ 3,4). Les taux d'occupation sont fixés.**

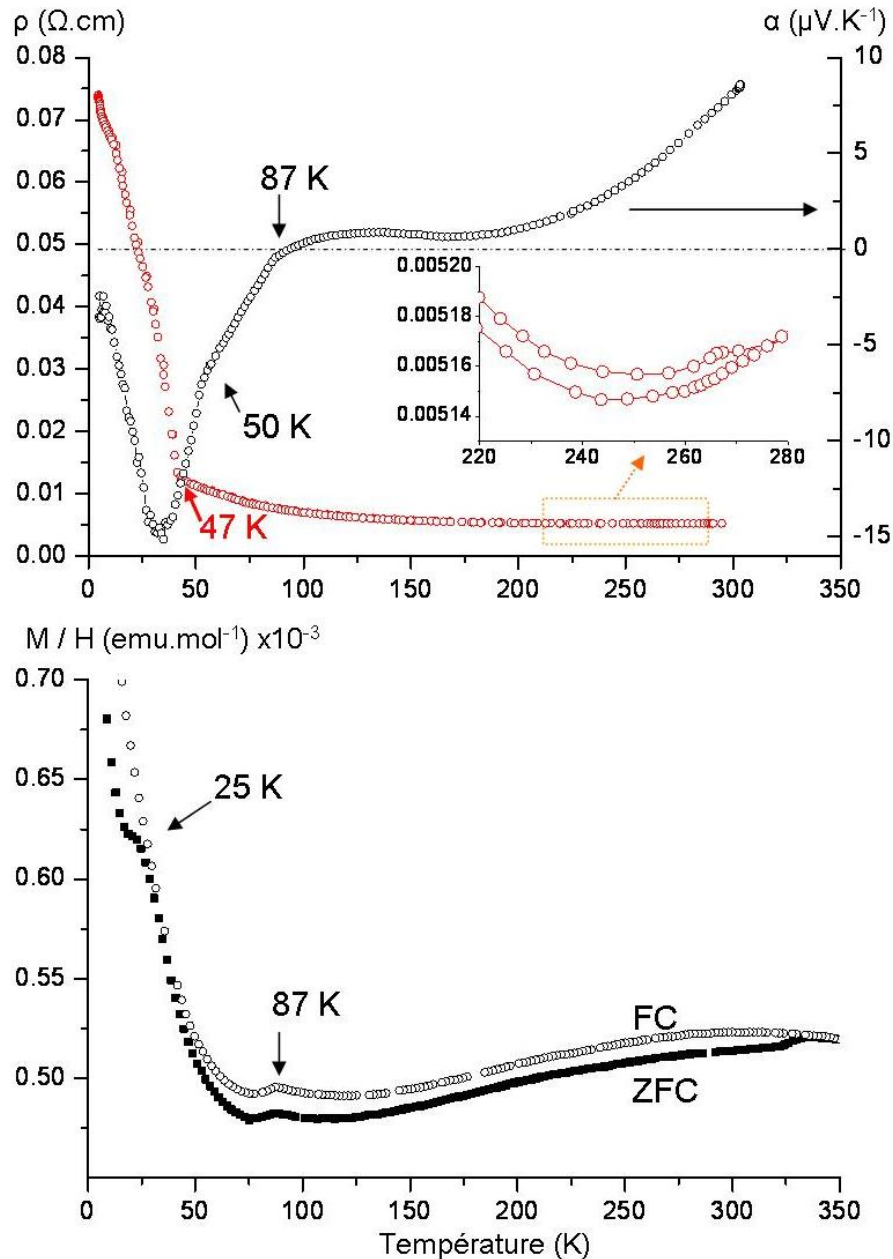
### Caractérisation physique\*

L'évolution de la résistivité électrique (Figure 2-24) met clairement en évidence une tendance à la localisation électronique lors de la baisse de la température (minimum à 250 K) avec une transition abrupte métal – isolant réversible vers ~ 47 K, ce qui diffère légèrement de la température de transition reportée dans la littérature (~ 53 K) [6, 9]. La variation du pouvoir thermoélectrique est complexe : il est négatif en-dessous de ~ 90 K et devient très faiblement positif au-dessus de cette température, comme pour un métal. La température de transition métal – isolant semble correspondre avec une brusque variation du pouvoir thermoélectrique. Cette dépendance en température est en accord avec des mesures réalisées sur monocristaux

\* Etude réalisée en collaboration avec R. Decourt.



[59]. L'évolution complexe de la susceptibilité magnétique, en accord avec de précédentes études [9, 50], montre une transition antiferromagnétique vers 87 K (également observée sur monocristal [60]) qui semble correspondre avec le changement de signe du pouvoir thermoélectrique. A 25 K, la différence observée dans les mesures en mode ZFC et FC indique une légère contribution de couplage ferromagnétique également observée par Shu *et al.* [15].



**Figure 2-24 :** Evolution en fonction de la température de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et de la susceptibilité magnétique d'une pastille frittée P2-Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub>. FC : « field cooled », mesures sous champ en refroidissement. ZFC : « zero field cooled », après un refroidissement sans champ appliqué, mesures sous champ en chauffant. Le champ appliqué est de 10000 Oe. Les incertitudes sur les mesures de coefficient Seebeck et de résistivité électrique sont de l'ordre de 5 %.

#### 4. Conclusion sur la méthode potentiostatique

Le fait de retrouver les surstructures reportées dans la littérature pour les compositions Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub> et Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> et de mettre en évidence pour la dernière phase une transition métal – isolant semblable à celle reportée dans la littérature confirme l’obtention des deux matériaux à la composition désirée. Cela valide par la même occasion l’ensemble de l’étude électrochimique, avec notamment l’attribution d’un potentiel *vs.* Na<sup>+</sup>/Na caractéristique pour chaque composition monophasée. La méthode potentiostatique permettant d’obtenir des matériaux homogènes avec une composition désirée est elle aussi validée. Outre les compositions Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub> et Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub>, des acquisitions DRX ou Synchrotron réalisées sur des échantillons obtenus à différentes compositions (Tableau 2-3) révèlent la présence de pics de surstructure liés à des ordres Na<sup>+</sup>/lacunes qui n’ont cependant pas pu être clairement identifiés.

Les phénomènes de mise en ordres des cations dans l’espace interfeuille peuvent être mis en évidence par microscopie électronique en transmission [7]. Au cours de ce travail, plusieurs échantillons des matériaux Na<sub>2/3</sub>CoO<sub>2</sub> et Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> ont ainsi été étudiés\*. Cependant, si des clichés de diffraction caractéristiques de superstructure ont pu parfois être obtenus, aucune résolution complète de structure n’a pu être réalisée.

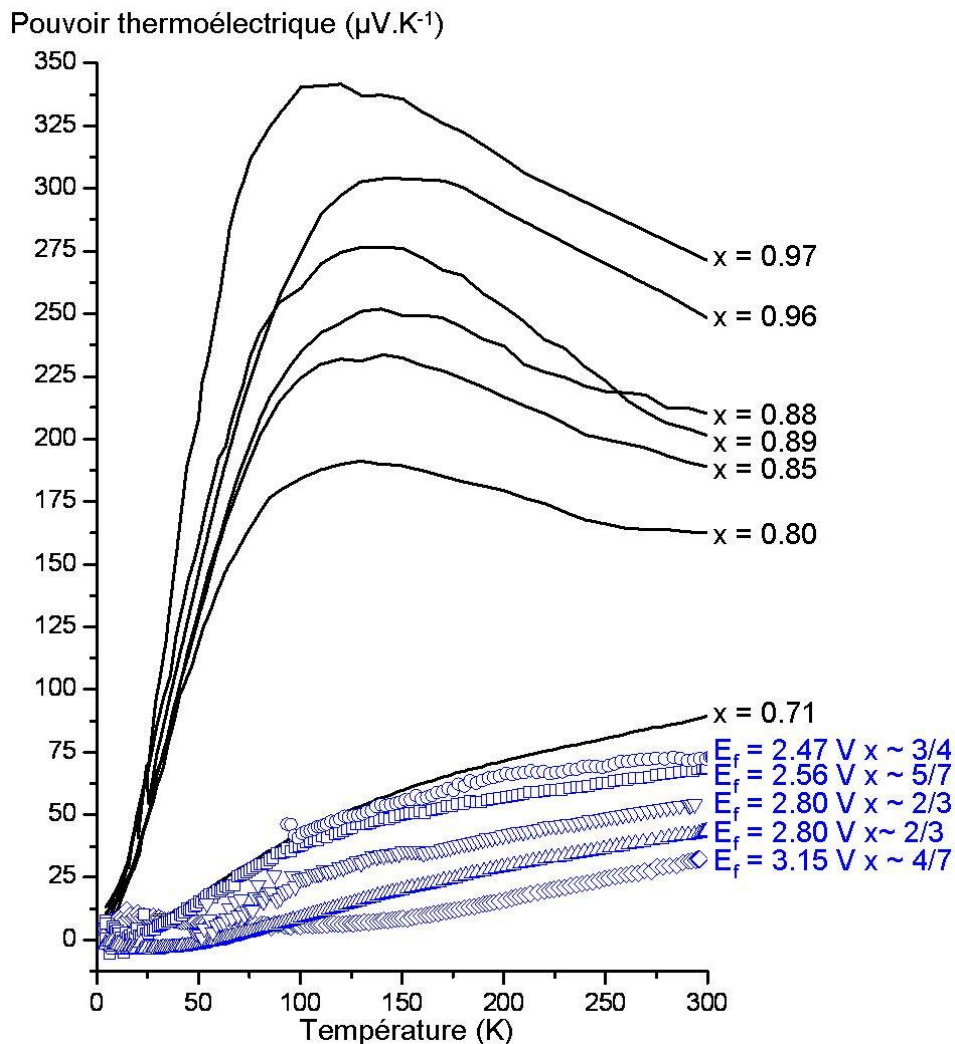
#### 5. Evolution du pouvoir thermoélectrique en fonction du taux de sodium<sup>†</sup>

Les premières mesures de pouvoir thermoélectrique réalisées sur des échantillons de P2-Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub> polycristallins [52, 53] ont été confirmées par Terasaki *et al.* sur monocristaux en 1997 [1]. Une valeur de 100 μV.K<sup>-1</sup> dans le plan (*a,b*) à température ambiante couplée à une résistivité faible de 0,2 mΩ.cm induit un facteur de puissance  $\alpha^2 / \rho$  de 50 μW.K<sup>-2</sup>.cm<sup>-1</sup>, une valeur légèrement supérieure à celle du tellure de bismuth Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, matériau de référence pour les applications thermoélectriques [61]. Ces mêmes auteurs reportent également un pouvoir thermoélectrique amélioré pour des matériaux dopés au cuivre Na<sub>1,2</sub>Co<sub>2-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2</sub> [62]. En intercalant du sodium dans des monocristaux Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub>, Lee *et al.* ont obtenu une série de composés de différentes compositions et ont ainsi pu mettre en évidence l’influence du taux de sodium sur les propriétés de transport. Les mesures de pouvoir thermoélectrique

\* Etude réalisée en collaboration avec F. Weill et le Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse de l’Université Bordeaux 1.

† Etude réalisée en collaboration avec R. Decourt.

effectuées sur les pastilles isolées électrochimiquement (Tableau 2-3) sont représentées à la Figure 2-25 en comparaison de l'étude sur monocristaux. Pour ces échantillons, le pouvoir thermoélectrique augmente de façon monotone avec la température et tend à saturer. Le pic du coefficient Seebeck vers 100 – 150 K mis en évidence pour les compositions  $x > 0,80$  n'est pas visible sur les pastilles isolées électrochimiquement puisqu'elles correspondent à des taux inférieurs. On note que plus le taux de sodium (résultant de l'intercalation électrochimique) est important, plus la valeur du pouvoir thermoélectrique à température ambiante est élevée. Cette observation, qui s'étend également aux mesures réalisées sur monocristaux, s'explique par la diminution du taux de Co<sup>4+</sup> traduisant la diminution du nombre de porteurs.



**Figure 2-25 :** Evolution en fonction de la température du pouvoir thermoélectrique mesuré sur des échantillons monocristallins (traits pleins, d'après Lee et al. [2, 3]) ou des échantillons polycristallins isolés électrochimiquement par la méthode potentiostatique (ce travail). Les incertitudes sur les mesures du pouvoir thermoélectrique (de l'ordre de 5% de la valeur mesurée) ne sont pas reportées ici par soucis de clarté.

## E. Conclusion et perspectives

L'étude du système lamellaire complexe P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> est délicate car le taux de sodium du matériau synthétisé à haute température n'est jamais précisément connu. Par ailleurs, l'intercalation et la désintercalation chimique sont des techniques efficaces mais pas assez précises au regard des faibles domaines d'existence de certaines régions monophasées.

Ce chapitre met en évidence que l'électrochimie des batteries au sodium peut être un moyen précis permettant (i) d'identifier différents domaines (biphasés, monophasés avec une composition précise ou de type solution solide) et de les replacer les uns par rapport aux autres selon le taux de sodium au sein du même diagramme de phases, (ii) de caractériser chaque domaine par un potentiel électrochimique unique directement relié à la structure électronique du matériau, et (iii) d'atteindre avec une grande précision par désintercalation ou intercalation électrochimique contrôlée des compositions impossibles à isoler par synthèse à l'état solide ou par traitements chimiques. L'apport de la diffraction RX permet (i) de coupler l'évolution du potentiel électrochimique par un suivi *in situ* et (ii) de caractériser les domaines monophasés isolés en mettant en évidence d'éventuelles surstructures reliées à des phénomènes de mise en ordre des ions Na<sup>+</sup>.

A température ambiante, le système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> ( $0,5 \leq x \leq 1$ ) est décrit par 9 domaines monophasés, avec chacun une composition précise en sodium, identifiés de manière reproductible par 9 sauts de potentiel, eux-mêmes caractérisés par un potentiel électrochimique propre. La composition de la plupart de ces domaines est à relier à un ordre cationique dans l'espace interfeuillet. La modification de la température entraîne des variations du diagramme de phases, en particulier l'élévation de température détruit certains ordres cationiques à des compositions précises au profit d'un comportement type solution solide.

Les compositions Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> et Na<sub>4/7</sub>CoO<sub>2</sub> correspondent aux sauts de potentiel les plus importants pendant le cyclage électrochimique : ce sont donc les compositions les plus faciles à isoler et à étudier. Les ordres Na<sup>+</sup>/lacunes caractéristiques ont été retrouvés par diffraction avec la mise en évidence de pics de surstructure. La transition métal - isolant de Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> a également été observée. Ces premiers résultats ont permis de valider l'ensemble des compositions obtenues de manière électrochimique.

Les autres compositions monophasées entre  $x = 0,7$  et  $0,8$  sont liées à des potentiels caractéristiques moins marqués et extrêmement proches. Les matériaux correspondants sont en conséquence plus difficiles à isoler. Néanmoins, des pics de surstructure ont été décelés

dans la majorité des compositions obtenues sans pour autant être reliés à des ordres  $\text{Na}^+$ /lacunes bien définis.

Les perspectives de cette étude sont une extension de l'exploration du diagramme de phases pour les compositions  $x < 0,5$  (qui nécessite un travail d'optimisation de l'électrolyte liquide), et une transposition à d'autres systèmes lamellaires, tel  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  par exemple.

## F. Références

- [1] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 1997. **56**(20), R12685
- [2] M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y. Wang, M. Foo, S. Watauchi, R. Pascal Jr., R. Cava, N. Ong. *Nat. Mater.*, 2006. **5**(7), 537
- [3] M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y. Wang, M. Foo, S. Watauchi, R. Pascal Jr., R. Cava, N. Ong. *Phys. B Condens. Matter*, 2008. **403**(5-9), 1564
- [4] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. Dilanian, T. Sasaki. *Nature*, 2003. **422**(6927), 53
- [5] R. Schaak, T. Klimczuk, M. Foo, R. Cava. *Nature*, 2003. **424**(6948), 527
- [6] M. Foo, Y. Wang, S. Watauchi, H. Zandbergen, T. He, R. Cava, N. Ong. *Phys. Rev. Lett.*, 2004. **92**(24), 247001
- [7] H. Zandbergen, M. Foo, Q. Xu, V. Kumar, R. Cava. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004. **70**(2), 024101
- [8] P. Zhang, R. Capaz, M. Cohen, S. Louie. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005. **71**(15), 153102
- [9] Q. Huang, M. Foo, J. Lynn, H. Zandbergen, G. Lawes, Y. Wang, B. Toby, A. Ramirez, N. Ong, R. Cava. *J. Phys. Condens. Matter*, 2004. **16**(32), 5803
- [10] J.-J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, 1980. **15**(12), 1797
- [11] C. Delmas, J.-J. Braconnier, C. Fouassier, P. Hagenmuller. *Solid State Ionics*, 1981. **3-4**(C), 165
- [12] L. Shaklette, T. Jow, T. L. *J. Electrochem. Soc.*, 1988. **135**, 2669
- [13] F. Chou, J. Cho, P. Lee, E. Abel, K. Matan, Y. Lee. *Phys. Rev. Lett.*, 2004. **92**(15), 157004
- [14] F. Chou, E. Abel, J. Cho, Y. Lee. *J. Phys. Chem. Solids*, 2005. **66**(1), 155
- [15] G. Shu, A. Prodi, S. Chu, Y. Lee, H. Sheu, F. Chou. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007. **76**(18), 184115
- [16] F. Chou, M.-W. Chu, G. Shu, F.-T. Huang, W. Pai, H. Sheu, P. Lee. *Phys. Rev. Lett.*, 2008. **101**(12), 127404
- [17] G. Shu, F.-T. Huang, M.-W. Chu, J.-Y. Lin, P. Lee, F. Chou. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009. **80**(1), 014117

- [18] F.-T. Huang, M.-W. Chu, G. Shu, H. Sheu, C. Chen, L.-K. Liu, P. Lee, F. Chou. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009. **79**(1), 014413
- [19] G. Shu, F. Chou. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008. **78**(5),
- [20] Q. Huang, M. Foo, R. Pascal Jr., J. Lynn, B. Toby, T. He, H. Zandbergen, R. Cava. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004. **70**(18), 184110
- [21] J. Jorgensen, M. Avdeev, D. Hinks, J. Burley, S. Short. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2003. **68**(21), 2145171
- [22] C. Déportes. *Sur la préparation anodique des ferrites, nickelites et cobaltites alcalins par électrolyse ignée et l'étude de leurs propriétés*. Ph.D. thesis, University of Grenoble, 1958
- [23] A. Williams, J. Attfield, M. Foo, L. Viciu, R. Cava. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006. **73**(13), 1
- [24] P. Zhang, W. Luo, V. Crespi, M. Cohen, S. Louie. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004. **70**(8), 085108
- [25] Y. Wang, J. Ni. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007. **76**(9), 094101
- [26] Y. Wang, J. Ni. *J. Phys. Condens. Matter*, 2007. **19**(8), 086203
- [27] Y. Meng, Y. Hinuma, G. Ceder. *J. Chem. Phys.*, 2008. **128**(10), 104708
- [28] H. Yang, C. Nie, Y. Shi, H. Yu, S. Ding, Y. Liu, D. Wu, N. Wang, J. Li. *Solid State Commun.*, 2005. **134**(6), 403
- [29] L. Balicas, M. Abdel-Jawad, N. Hussey, F. Chou, P. Lee. *Phys. Rev. Lett.*, 2005. **94**(23), 1
- [30] D. Igarashi, Y. Miyazaki, T. Kajitani, K. Yubuta. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008. **78**(18), 184112
- [31] H. Watanabe, Y. Mori, M. Yokoi, T. Moyoshi, M. Soda, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, N. Igawa, K. Kakurai. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2006. **75**(3), 034716
- [32] M. Blangero, R. Decourt, D. Carlier, G. Ceder, M. Pollet, J.-P. Doumerc, J. Darriet, C. Delmas. *Inorg. Chem.*, 2005. **44**(25), 9299
- [33] Y. Hinuma, Y. Meng, G. Ceder. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008. **77**(22), 224111
- [34] T. Platova, I. Mukhamedshin, H. Alloul, A. Dooglav, G. Collin. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009. **80**, 224106
- [35] H. Alloul, I. Mukhamedshin, T. Platova, A. Dooglav. *Europhys. Lett.*, 2009. **85**(4), 47006



- [36] M. Roger, D. Morris, D. Tennant, M. Gutmann, J. Goff, J.-U. Hoffmann, R. Feyerherm, E. Dudzik, D. Prabhakaran, A. Boothroyd, N. Shannon, B. Lake, P. Deen. *Nature*, 2007. **445**(7128), 631
- [37] Y. Meng, A. Van Der Ven, M. Chan, G. Ceder. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005. **72**(17), 172103
- [38] W. Pai, S. Huang, Y. Meng, Y. Chao, C. Lin, H. Liu, F. Chou. *Phys. Rev. Lett.*, 2008. **100**(20), 206404
- [39] H. Alloul, I. Mukhamedshin, G. Collin, N. Blanchard. *Europhys. Lett.*, 2008. **82**(1), 17002
- [40] J. Geck, M. Zimmermann, H. Berger, S. Borisenko, H. Eschrig, K. Koepf, M. Knupfer, B. Büchner. *Phys. Rev. Lett.*, 2006. **97**(10), 106403
- [41] A. Le Bail, H. Duroy, J. Fourquet. *Mater Res Bull*, 1988. **23**(3), 447
- [42] R. D. Shannon. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1976. **32**(5), 751
- [43] W. Li, J. Reimers, J. Dahn. *Solid State Ionics*, 1993. **67**(1-2), 123
- [44] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama. *J. Electrochem. Soc.*, 1993. **140**(7), 1862
- [45] G. Amatucci, J. Tarascon, L. Klein. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. **143**(3), 1114
- [46] L. Seguin, G. Amatucci, M. Anne, Y. Chabre, P. Strobel, J. Tarascon, G. Vaughan. *J. Power Sources*, 1999. **81-82**, 604
- [47] A. Mansour, X. Yang, X. Sun, J. McBreen, L. Croguennec, C. Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. **147**(6), 2104
- [48] D. Carlier, I. Saadoune, M. Ménétrier, C. Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, 2002. **149**(10), A1310
- [49] G. Lang, J. Bobroff, H. Alloul, G. Collin, N. Blanchard. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008. **78**(15), 155116
- [50] D. Igarashi, Y. Miyazaki, K. Yubuta, T. Kajitani. *J. Electron. Mater.*, 2010. **39**, 1
- [51] M. Blangero. *Cobaltites lamellaires d'alcalins: Cristallographie et Thermoélectricité*. Ph.D. thesis, University of Bordeaux 1, 2008
- [52] J. Molenda, C. Delmas, P. Hagenmuller. *Solid State Ionics*, 1983. **9-10**(PART 1), 431
- [53] J. Molenda, C. Delmas, P. Dordor, A. Stoklosa. *Solid State Ionics*, 1984. **12**(C), 473
- [54] K. Takahata, Y. Iguchi, D. Tanaka, T. Itoh, I. Terasaki. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000. **61**(19), 12551
- [55] M. Pollet, M. Blangero, J.-P. Doumerc, R. Decourt, D. Carlier, C. Denage, C. Delmas. *Inorg. Chem.*, 2009. **48**(20), 9671

- [56] P. Limelette, S. Hébert, V. Hardy, R. Frésard, C. Simon, A. Maignan. *Phys. Rev. Lett.*, 2006. **97**(4),
- [57] D. Singh. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000. **61**(20), 13397
- [58] W. Koshibae, S. Maekawa. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003. **258-259**, 216
- [59] N. Kaurav, K. Wu, Y. Kuo, G. Shu, F. Chou. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009. **79**(7), 075105
- [60] G. Gasparovic, R. Ott, J.-H. Cho, F. Chou, Y. Chu, J. Lynn, Y. Lee. *Phys. Rev. Lett.*, 2006. **96**(4), 046403
- [61] T. Caillat, M. Carle, P. Pierrat, H. Scherrer, S. Scherrer. *J. Phys. Chem. Solids*, 1992. **53**(8), 1121
- [62] I. Terasaki, I. Tsukada, Y. Iguchi. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002. **65**(19), 1951061

## Chapitre 3 : Etude du système (Li/Na)CoO<sub>2</sub>

---

### Sommaire

A. Etat de l'art.....	91
B. Synthèse et caractérisation structurale de la phase ordonnée OP4-(Li/Na)CoO <sub>2</sub> .....	94
C. Mise en évidence d'un nouvel empilement ordonné OPP9-(Li/Na/Na)CoO <sub>2</sub> .....	114
D. Propriétés thermoélectriques .....	123
E. Conclusion et perspectives .....	128
F. Références .....	129

### A. Etat de l'art

Il existe très peu d'études concernant le composé ordonné (Li/Na)CoO<sub>2</sub>, ce qui est sans doute lié à la complexité de ce système. Les rares travaux jusqu'ici publiés sont détaillés ci-après et résumés dans le Tableau 3-1.

Balsys *et al.* présentent pour la première fois la synthèse de l'oxyde lamellaire mixte de formule Li<sub>0,43</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub> en chauffant à l'air pendant quatre jours un mélange équimolaire de P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et de O3-LiCoO<sub>2</sub> [1]. La phase obtenue n'est pas pure puisqu'il reste une partie du précurseur O3-LiCoO<sub>2</sub>. Par une étude de diffraction neutronique sur poudre, les auteurs décrivent la structure comme un empilement alterné des phases P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub>. (*cf.* Figure 1-5) et propose le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc. La formule chimique est obtenue par affinement structural, elle implique des feuillets alcalins lacunaires. Il s'agit du premier exemple d'une intercroissance lithium/sodium au sein d'une même structure lamellaire.

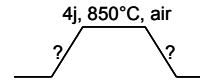
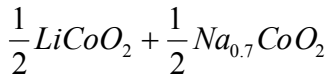
Le groupe de G. Cao obtient une phase similaire mais cette fois-ci pure, en partant directement des carbonates d'alcalins et de l'oxyde de cobalt en tant que précurseurs (mélange dans les proportions nominales Li<sub>0,47</sub>Na<sub>0,44</sub>CoO<sub>2</sub>) et en réalisant une trempe en fin de traitement thermique [2, 3, 4]. La formule chimique Li<sub>0,48(1)</sub>Na<sub>0,35(1)</sub>CoO<sub>2</sub>, déterminée par ICP – AES, diffère légèrement de la précédente. Si le taux de lithium reste constant, la baisse

du taux de sodium est due à la volatilité de Na<sub>2</sub>O. La structure alternée de couches de lithium et de sodium est confirmée, mais un autre groupe d'espace est proposé : P6<sub>3</sub>mc. Des mesures de transport sur des barreaux polycristallins découpés à partir des pastilles obtenues en fin de synthèse révèlent des propriétés thermoélectriques intéressantes, avec notamment un pouvoir thermoélectrique de  $\sim 180 \mu\text{V.K}^{-1}$  à température ambiante, ce qui est supérieur aux valeurs obtenues pour les composés P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub>. Avec une résistivité électrique limitée ( $< 20 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ ) et une conductivité thermique faible ( $\sim 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), la figure de mérite ZT à température ambiante approche  $2,4 \times 10^{-2}$  [2]. Cette valeur encore faible est néanmoins intéressante et est à l'origine de l'étude de ce système dans le cadre de ces travaux de thèse. Dans leur étude, les auteurs mettent en évidence la contradiction observée entre la variation de la résistivité électrique classique des semi-conducteurs et le comportement du pouvoir thermoélectrique similaire des composés « métalliques » Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub>, et l'expliquent par la polycristallinité des échantillons et l'influence des joints de grains sur la mesures de résistivité électrique [4].

En modifiant légèrement le protocole de synthèse précédent, Bos *et al.* obtiennent une phase « presque pure » Li<sub>0,41</sub>Na<sub>0,31</sub>CoO<sub>2</sub> puis intercalent ou désintercalent les alcalins de la structure lamellaire par des traitements chimiques [5]. L'oxydation du Co<sup>3+</sup>, reliée à une désintercalation des éléments alcalins, est obtenue par action de Br<sub>2</sub> ou I<sub>2</sub> dans l'acétonitrile. Ce procédé est largement utilisé avec les oxydes lamellaires simples AMO<sub>2</sub> (avec A = Li, Na et M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) [6, 7, 8, 9, 10]. La réduction du Co<sup>4+</sup> est réalisée en chauffant le composé lamellaire dans du tétrahydrofurane saturé en sodium par ajout de tournures de métal, comme le décrivent Huang *et al.* pour obtenir le composé P2-Na<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub> [11]. La désintercalation des éléments alcalins affecte la cohérence structurale ce qui entraîne un élargissement des pics de diffraction empêchant tout affinement structural. Néanmoins, la position des pics renseigne sur l'évolution des paramètres de maille. Comme observé dans le système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> notamment (*cf.* Chapitre 2), la désintercalation conduit à une augmentation du paramètre  $c_{hex}$ . (le groupe d'espace choisi n'est pas renseigné). Les mesures de résistivité électrique mettent en évidence un comportement type semi-conducteur pour la phase thermodynamiquement stable Li<sub>0,41</sub>Na<sub>0,31</sub>CoO<sub>2</sub> ainsi que pour l'échantillon Li<sub>0,40</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub> enrichi en Na, alors que le comportement des phases désintercalées est plutôt du type métallique. Les valeurs du pouvoir thermoélectrique à température ambiante chutent jusqu'à  $\sim 40 \mu\text{V.K}^{-1}$  pour les phases les plus désintercalées.

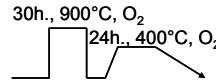
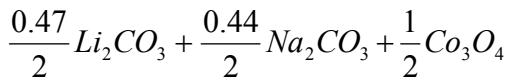
Récemment Semenova *et al.* ont étudié par spectroscopie Raman une phase pure Li<sub>0,42</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub> obtenue à partir du mélange équimolaire chauffé 8 h à 1050 °C et ensuite refroidi [12].

Li<sub>0,43</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub>, synthèse directe, Balsys *et al.* [1]



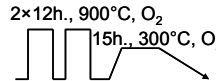
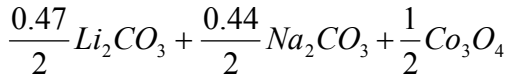
P6<sub>3</sub>mc:  $a_{hex.} = 2,839(4) \text{ \AA}$ ,  $c_{hex.} = 20,36(3) \text{ \AA}$

Li<sub>0,48(1)</sub>Na<sub>0,35(1)</sub>CoO<sub>2</sub>, synthèse directe, Ren *et al.* [2]



P6<sub>3</sub>/mmc:  $a_{hex.} = 2,824 \text{ \AA}$ ,  $c_{hex.} = 20,293 \text{ \AA}$      $\alpha \sim 180 \mu V.K^{-1}$  /  $\rho < 20 \text{ m}\Omega.cm$  (type SC)  
 $\kappa \sim 2 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$

Li<sub>0,41</sub>Na<sub>0,31</sub>CoO<sub>2</sub>, synthèse directe, Bos *et al.* [5]



$a_{hex.} = 2,8266(3) \text{ \AA}$  /  $c_{hex.} = 20,265(2) \text{ \AA}$      $\alpha \sim 190 \mu V.K^{-1}$  /  $\rho \sim 50 \text{ m}\Omega.cm$  (SC)

Li<sub>0,40</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub>, par intercalation Na

$a_{hex.} = 2,8264(4) \text{ \AA}$  /  $c_{hex.} = 20,27(1) \text{ \AA}$      $\alpha \sim 150 \mu V.K^{-1}$  /  $\rho \sim 6000 \text{ m}\Omega.cm$  (SC)

Li<sub>0,28</sub>Na<sub>0,16</sub>CoO<sub>2</sub>, par désintercalation (Br<sub>2</sub>)

$a_{hex.} = 2,8216(5) \text{ \AA}$  /  $c_{hex.} = 20,58(1) \text{ \AA}$      $\alpha \sim 40 \mu V.K^{-1}$  /  $\rho \sim 270 \text{ m}\Omega.cm$  (métal)

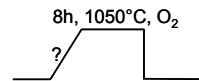
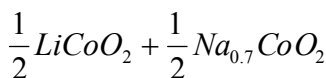
Li<sub>0,40</sub>Na<sub>0,18</sub>CoO<sub>2</sub>, par désintercalation (I<sub>2</sub>)

$a_{hex.} = 2,827(6) \text{ \AA}$  /  $c_{hex.} = 20,40(1) \text{ \AA}$      $\alpha \sim 95 \mu V.K^{-1}$  /  $\rho \sim 210 \text{ m}\Omega.cm$  (métal)

Li<sub>0,25</sub>Na<sub>0,15</sub>CoO<sub>2</sub>, par désintercalation (I<sub>2</sub>)

$a_{hex.} = 2,819(4) \text{ \AA}$  /  $c_{hex.} = 20,70(1) \text{ \AA}$      $\alpha \sim 40 \mu V.K^{-1}$  /  $\rho \sim 40 \text{ m}\Omega.cm$  (métal)

Li<sub>0,42</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub>, synthèse directe, Semenova *et al.* [12]



P6<sub>3</sub>mc:  $a_{hex.} = 2,839(4) \text{ \AA}$ ,  $c_{hex.} = 20,36(3) \text{ \AA}$

**Tableau 3-1 : Récapitulatif des différentes compositions Li<sub>x</sub>Na<sub>y</sub>CoO<sub>2</sub> présentes dans la littérature et des mesures de propriétés de transport correspondantes. Les valeurs de pouvoir thermoélectrique et de résistivités renseignées sont celles obtenues à température ambiante.**

*Regard critique sur l'état de l'art :*

L'étude de l'ensemble de ces travaux révèle que l'obtention d'un composé (Li/Na)CoO<sub>2</sub> pur est délicate. Les protocoles de synthèse diffèrent les uns des autres et l'intérêt souligné d'une trempe en fin de traitement thermique n'est pas expliqué précisément. Si les avis convergent concernant la structure cristallographique basée sur l'alternance des feuillets lithium et sodium au sein de la structure lamellaire de feuillets d'octaèdres CoO<sub>6</sub>, deux groupes d'espace sont proposés. Les compositions chimiques observées font état de remplissage partiel des feuillets sodium et lithium. Ce résultat, logique pour le sodium au vu du précurseur correspondant P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> déjà lacunaire, n'est pas expliqué pour le lithium. Il est d'autant plus surprenant puisqu'aucune synthèse directe d'une phase Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (x < 1) n'a été présentée jusqu'ici dans la littérature.

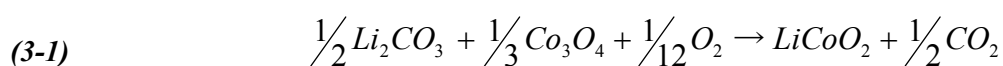
La reproduction des premiers travaux [1, 2, 3, 5] ne donnant pas de bons résultats en termes de pureté, une investigation plus poussée de la synthèse a été entreprise, avec notamment des expériences *in situ* de DRX en température.

## **B. Synthèse et caractérisation structurale de la phase ordonnée OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>**

### **1. Etude de la stabilité thermique**

#### **a. Synthèse des matériaux précurseurs**

Le composé O3-LiCoO<sub>2</sub> est obtenu par synthèse classique à partir de carbonate de lithium séché à l'étuve et d'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (préparé par décarbonation du carbonate de cobalt, 15 h à 400 °C sous air). Le mélange dans les proportions stoechiométriques (Equation-bilan 3-1) est chauffé dans une nacelle d'or 24 heures à 900 °C sous flux d'oxygène (+2 et -5 °C.min<sup>-1</sup> en rampe de montée et descente). Le produit obtenu est une poudre noire. La perte de masse d'environ 17 % correspond au départ de CO<sub>2</sub>. Le diffractogramme RX sur poudre confirme la formation d'une phase rhomboédrique (groupe d'espace R-3m) avec des paramètres de maille en accord avec la littérature [13]. La synthèse du composé P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> est décrite au chapitre 2.



## b. Expériences *in situ* en température

Les diffractogrammes RX en température sont obtenus à l'aide d'une chambre étanche Anton Paar HTK 1200N sous flux d'oxygène séché sur tamis moléculaire. Après plusieurs essais d'optimisation, la fenêtre d'acquisition est définie sur le domaine  $18^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$  pour étudier l'évolution des pics de diffraction principaux ( $00\ell$ ) des phases en présence : *i.e.* les pics (002) de P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et (003) de O3-LiCoO<sub>2</sub>, ainsi que le pic (004) de la phase OP4.

La Figure 3-1 présente l'évolution en température d'un mélange équimolaire des précurseurs P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub>. Il n'y a pas de réaction jusqu'à  $\sim 856^\circ\text{C}$  puisque seuls les pics de diffraction (002) et (003) des précurseurs sont visibles. A plus haute température le pic de diffraction (004) du composé ordonné OP4 apparaît à  $2\theta \sim 20,0^\circ$ . La formation se poursuit jusqu'à la température maximale atteinte lors de l'expérience ( $884^\circ\text{C}$ ), mais également au début du refroidissement, ce qui est dû à un décalage cinétique entre le four et l'échantillon qui n'a pas réagit « assez vite ». La forme asymétrique du pic de diffraction, avec notamment un épaulement prononcé vers les faibles angles, peut être expliquée par des fautes d'empilements au sein de la structure lamellaire lors de sa formation. Ces défauts sont communs dans les oxydes lamellaires [13, 14]. Pendant la suite du refroidissement, l'intensité du pic de diffraction (004) diminue alors que les intensités des pics des précurseurs augmentent. Cette observation suggère une instabilité de la phase mixte lors du refroidissement lent qui se traduit par une décomposition redonnant les phases P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub>. En fin d'expérience la proportion du composé mixte est très faible. Cette première expérience permet de comprendre l'intérêt de la trempe finale mentionnée sans explication dans la littérature [2, 3, 5, 12].

Pendant toute l'expérience, les pics (002) et (003) des précurseurs sont visibles. L'évolution de leur position en  $2\theta$  renseigne directement sur la variation du paramètre  $c_{hex}$  des phases P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub>. Les évolutions de la grandeur  $d$  (*i.e.* l'épaisseur cumulée d'un feuillet et d'un interfeuillet, soit le paramètre  $c_{hex}$  divisé par le nombre de feuillets) sont ainsi comparées à la Figure 3-2. Pour la phase O3-LiCoO<sub>2</sub>, ce paramètre augmente jusqu'à la température maximale atteinte lors de l'expérience puis diminue pendant le retour à température ambiante (Figure 3-2b). L'augmentation atteint  $\sim 2,7\%$  de la valeur initiale. Cette tendance est globalement imputable à l'expansion thermique. La valeur finale légèrement supérieure à la valeur initiale est difficilement interprétable en termes de sous stoechiométrie en lithium (O3-Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, avec  $x < 1$ ) jusqu'ici jamais obtenue par synthèse



directe. L'explication la plus plausible est donc la présence sporadique de quelques feuillets de sodium résiduels provenant du composé ordonné qui augmente le paramètre  $d$  et qui pourrait conduire à une largeur à mi-hauteur finale du pic (003) légèrement plus importante ( $\sim 0,15^\circ$  contre  $0,11^\circ$  initialement).

Dans le cas de la phase P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, l'évolution du paramètre  $d$  est plus restreinte puisque l'augmentation maximale est de 1,0 % (vers 600 °C). La variation générale est complexe et semble gouvernée par différents facteurs plus ou moins influant selon la gamme de températures (Figure 3-2a). En-dessous de 300 °C, l'expansion thermique standard tend à augmenter le paramètre. La brusque chute entre 300 et 750 °C est plus difficile à interpréter. Il pourrait s'agir, entre autres, d'un début d'intercalation de feuillets de lithium. Après 750 °C, les fluctuations de la composition dues à la formation de la phase mixte OP4 peuvent expliquer la seconde hausse du paramètre qui se poursuit pendant le début du refroidissement. Le retour à température ambiante correspond à une baisse du paramètre sûrement reliée à la contraction thermique du composé. La valeur initiale n'est pas retrouvée à la fin de l'expérience, ce qui peut être expliqué par un taux de sodium légèrement plus faible (*cf.* Chapitre 2). L'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic (002), qui oscille entre  $0,11$  et  $0,12^\circ$  en fonction de la température, ne permet pas de dégager une tendance claire pour expliquer ces variations.

Parallèlement au pic (004) du composé OP4, un autre pic de diffraction n'appartenant à aucune des phases considérées jusqu'ici apparaît à haute température puis tend à disparaître lors du refroidissement lent (Figure 3-1). A ces températures élevées, ce pic n'est pas dû à une hydratation de la phase mixte qui peut entraîner une augmentation du paramètre  $c_{hex}$  dans les phases de type AMO<sub>2</sub> (par exemple le composé supraconducteur Na<sub>-0,3</sub>CoO<sub>2</sub>,  $y$  H<sub>2</sub>O [15]). Il s'agit en réalité du pic (009) caractéristique d'un nouvel empilement ordonné OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub> qui sera présenté dans la suite de ce chapitre.

Comme le notent Ren *et al.*, la présence d'impuretés P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et/ou O3-LiCoO<sub>2</sub> n'est pas rare lors des synthèses du composé OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> [2]. La présence de ces impuretés s'explique soit par un mélange initial dans des proportions incorrectes [1], soit par une décomposition partielle du composé OP4 lors d'un refroidissement trop lent, comme le démontre cette expérience *in situ*. Cette incertitude complique l'analyse de chaque synthèse du précurseur OP4.

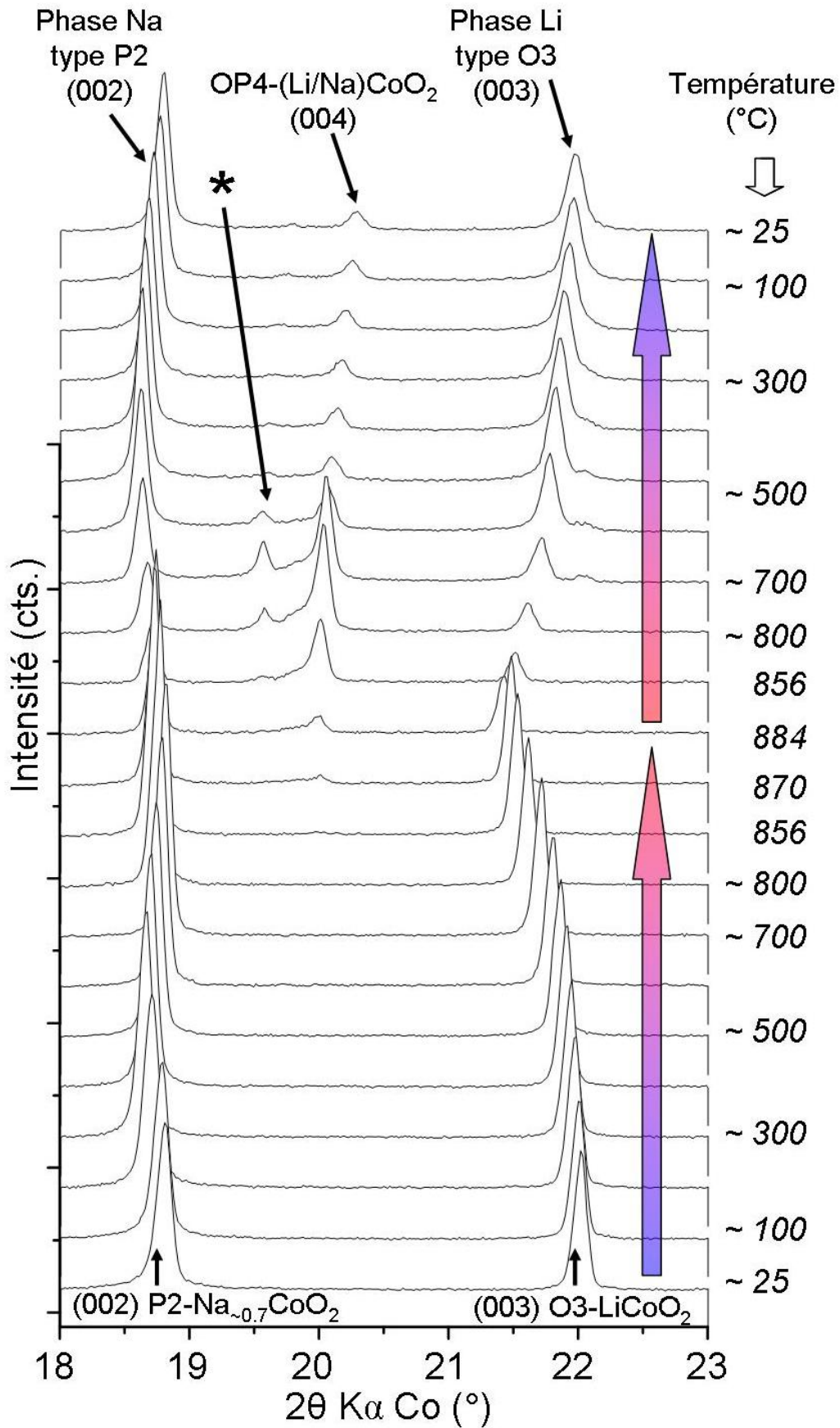
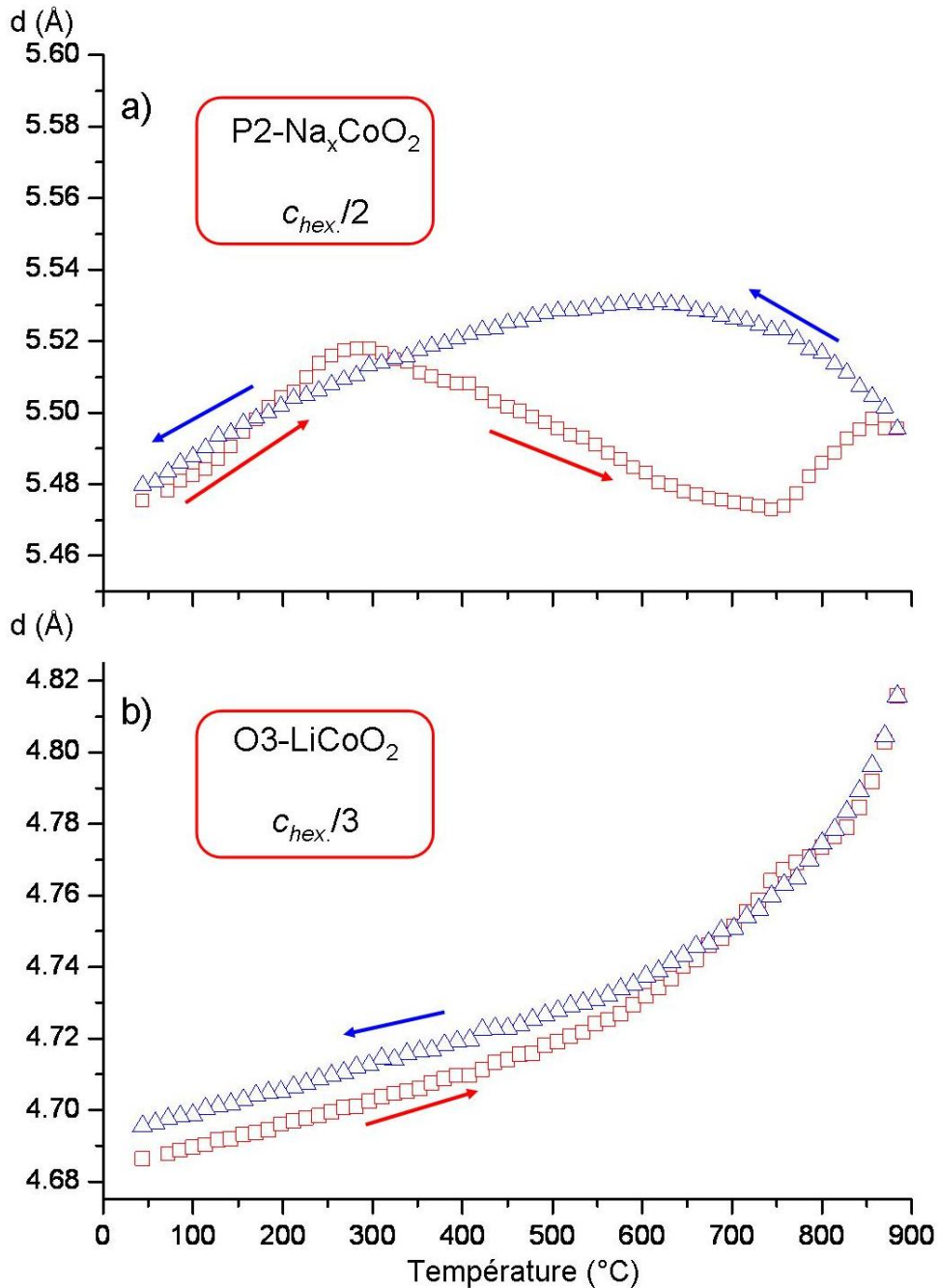


Figure 3-1 : Suivi in situ en température de la formation du composé OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> à partir d'un mélange équimolaire de P2-Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub>. Le pic de diffraction (\*) est caractéristique d'un nouvel empilement ordonné OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub> (détaillé ultérieurement dans ce chapitre).



**Figure 3-2 :** Evolution des paramètres  $d$  des phases  $P2-Na_xCoO_2$  et  $O3-LiCoO_2$  pendant l'expérience *in situ* (Figure 3-1) (en carrés rouges pour la montée en température, en triangles bleus pour la descente). L'incertitude sur la valeur est inférieure à  $10^{-3}$  Å. Les échelles sont les mêmes pour une meilleure comparaison entre les deux phases.

Une seconde expérience *in situ* a été réalisée en chauffant jusqu'à  $\sim 800$  °C un échantillon du composé  $OP4-(Li/Na)CoO_2$  presque pur (faible présence initiale d'une phase  $P2-Na_xCoO_2$ ) dans le but de déterminer la stabilité thermique du composé  $OP4$  (Figure 3-3). L'intensité du pic de diffraction (004) diminue à partir de 350 °C environ pendant que deux pics de diffraction grandissent de chaque côté, l'un étant caractéristique d'une phase  $P2-Na_xCoO_2$  et

l'autre correspondant à une phase O3-LiCoO<sub>2</sub>. Les largeurs à mi-hauteur des pics sont très élevées (par exemple, 0,42 et 0,34 ° respectivement à ~ 650 °C). Ceci peut s'expliquer par des faibles domaines de cohérence dus à un début de croissance, mais l'élargissement peut aussi résulter de défauts dans la structure lamellaire. La forme asymétrique des pics, notamment celui de la phase Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, conforte cette dernière hypothèse. La décomposition semble s'interrompre vers 650 °C et le composé se reforme rapidement à partir des phases lamellaires riches en sodium et en lithium issues de la décomposition. Cette reformation s'opère légèrement plus tôt que lors que la première expérience (Figure 3-1) ce qui peut être expliqué par une réactivité améliorée des précurseurs grâce à la faible taille des grains.

A la position  $2\theta \sim 19,5^\circ$ , le pic de diffraction non identifié, présent au début de l'expérience dans l'épaule du pic (004) du composé OP4 suit les mêmes évolutions que le pic (004) dans le domaine de température 650 - 800 - 650 °C : son intensité diminue pendant le chauffage puis augmente à nouveau vers 750 °C. Il est d'ailleurs clairement distinct de l'épaule pour les températures supérieures à 750 °C. Dans cette même gamme de températures, un autre pic de diffraction est visible en  $2\theta \sim 19^\circ$ . Par analogie avec les empilements OP4 et OPP9, ce pic pourrait résulter d'un autre empilement lithium/sodium alterné encore non identifié. Il peut également s'agir d'une phase P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> avec un taux de sodium différent. D'ailleurs lors du refroidissement, ces deux pics déjà très proches tendent à se rapprocher d'avantage pour n'en former qu'un, signe d'une homogénéisation et de l'obtention d'une phase unique P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Le groupe de H. Alloul utilise ce type de procédé en recuisant à température modérée (180 – 350 °C) des mélanges P2-Na<sub>1/2</sub>CoO<sub>2</sub> / P2-Na<sub>0,71</sub>CoO<sub>2</sub> pour obtenir des compositions homogènes et contrôlées [16].

Cette étude par diffraction RX *in situ* met en évidence le caractère instable du composé ordonné OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>, qui se décompose lorsqu'il est soumis à un gradient de température lent, que ce soit en chauffe ou en refroidissement. Le fait de travailler dans un four préchauffé et de tremper les échantillons, comme la littérature le décrit [2, 3, 5], permet donc de limiter les décompositions, comme le résume la Figure 3-4. Cette expérience démontre aussi la difficulté de mettre en forme le matériau OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> (*i.e.* d'avoir des échantillons compacts) pour réaliser des mesures physiques de qualité. En effet, une étape de frittage post-synthèse peut amorcer la décomposition de la phase mixte.

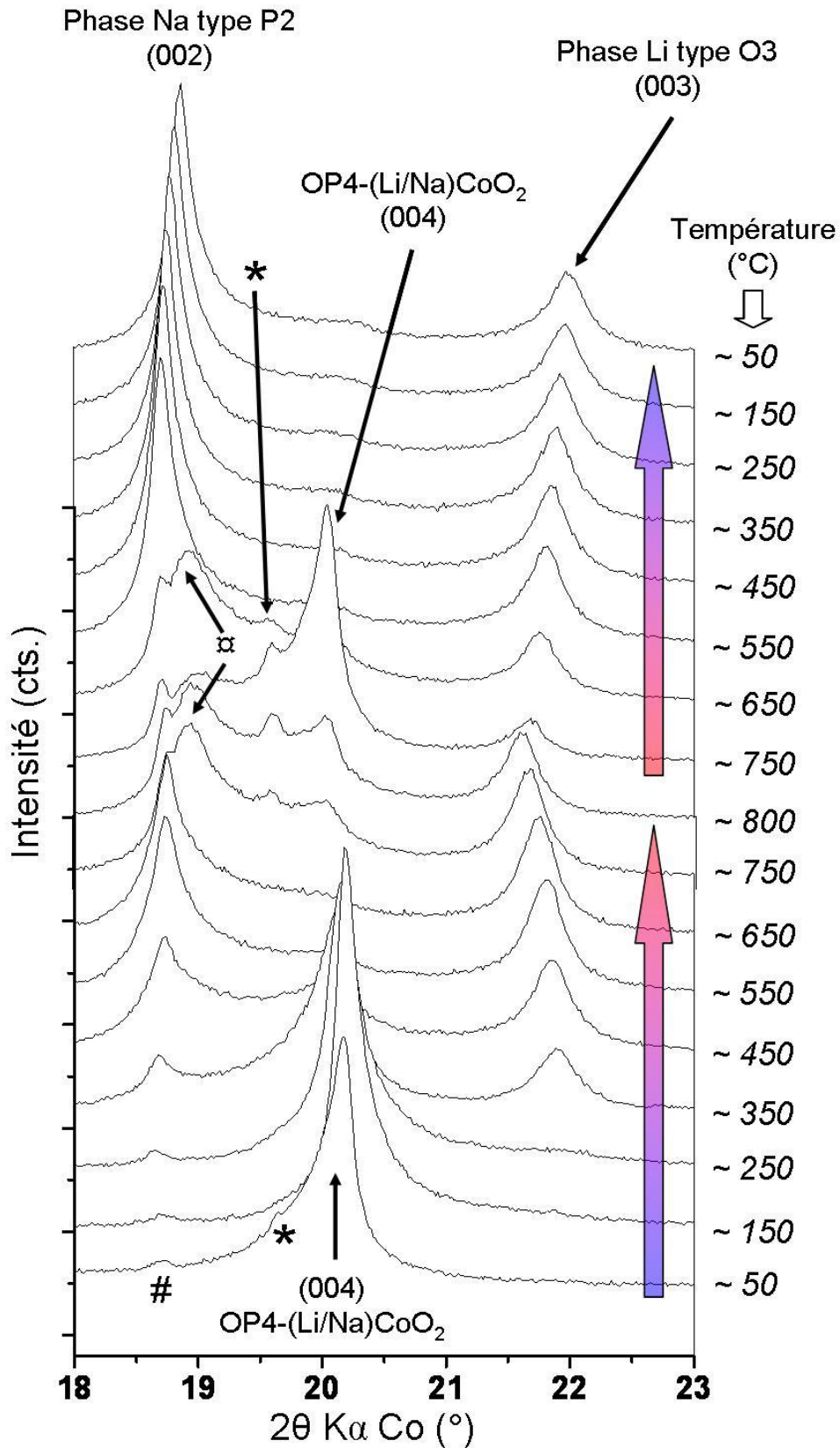


Figure 3-3 : Suivi *in situ* de la stabilité thermique du composé OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> quasiment pur (résidus initiaux de P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> repérés par #). La décomposition vers 350 °C donnant deux phases type P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub> fait place à une recombinaison à plus haute température. Le pic de diffraction (\*) est caractéristique du nouvel empilement ordonné OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub> (détaillé dans la suite de ce chapitre). Le pic supplémentaire (□) qui apparaît sporadiquement n'est pas identifié.



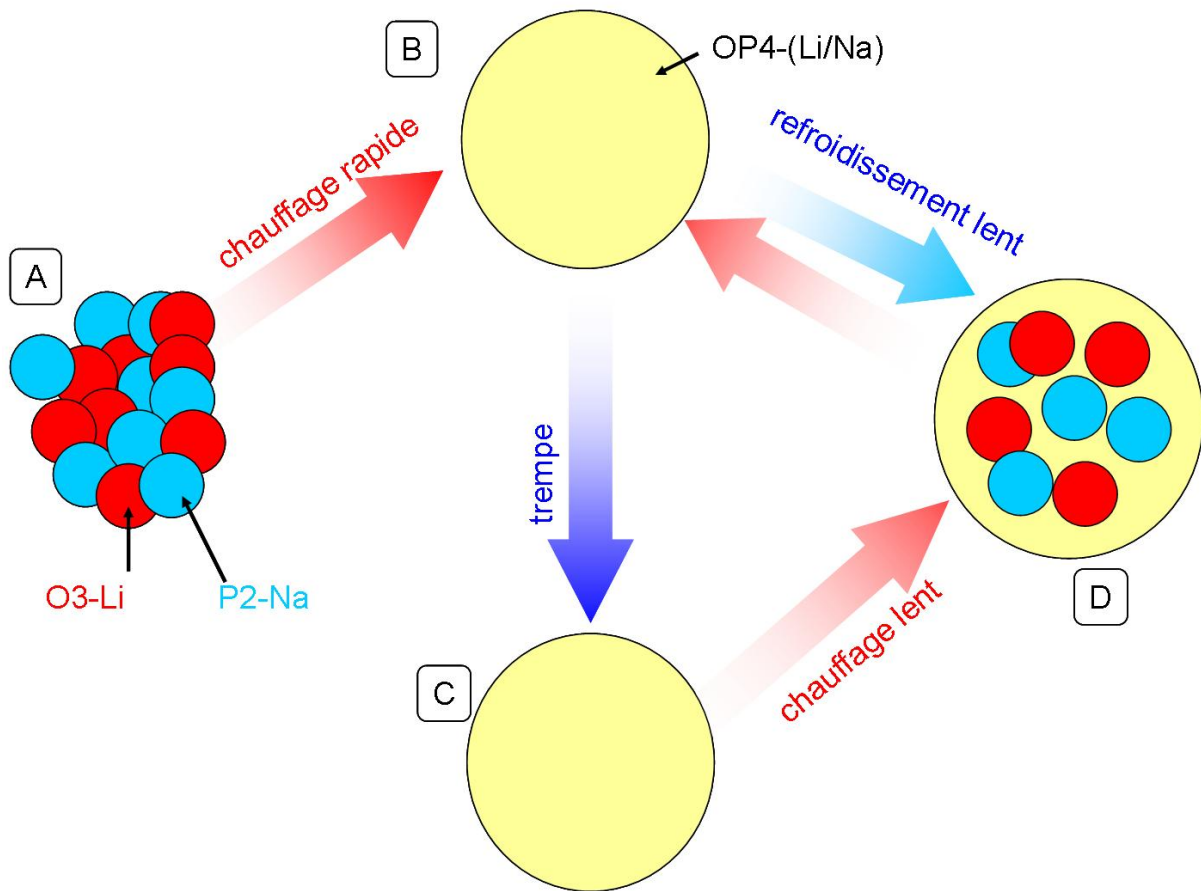
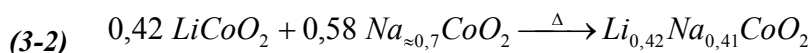


Figure 3-4 : Représentation schématique récapitulant la stabilité thermique de la phase mixte OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>. En partant d'un mélange O3/P2 dans de bonnes proportions (a), la phase mixte est obtenue pure à haute température (b). Une trempe permet de la stabiliser à température ambiante (c), alors qu'un refroidissement lent tend à décomposer la phase.

### c. Optimisation du protocole de synthèse

Afin d'améliorer l'efficacité de la trempe, les synthèses suivantes ont été réalisées dans des tubes en or dont l'embouchure est soudée. Le fait de travailler en tube scellé rend impossible l'utilisation des carbonates en tant que précurseurs et seules des synthèses avec des mélanges initiaux (O3-LiCoO<sub>2</sub> / P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub>) ont été réalisées. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les proportions de l'Equation-bilan 3-2. Le tube en or soudé est introduit dans un four préchauffé à ~ 920 °C et la trempe finale est effectuée en plongeant le tube dans un bain d'eau. La durée du traitement thermique varie de 15 h à 2 – 3 jours.



*Remarque 1 : Le ratio 42/58 entre les précurseurs O3-LiCoO<sub>2</sub> et P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub> est trouvé de manière empirique. Il doit parfois être légèrement ajusté d'une synthèse à l'autre suivant le taux réel de sodium de la phase P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub> (qui varie légèrement d'un lot préparé à l'autre, cf. chapitre 2). Les paramètres du traitement thermique et le travail en tube scellé empêchant la décomposition du composé OP4, l'incertitude concernant le taux de sodium initial est le problème majeur pour l'obtention d'un composé pur.*

*Remarque 2 : La répétition des synthèses et le lavage des tubes en or (bref passage dans une solution acide) fragilisent ceux-ci : il arrive parfois que des fissures se créent sur la paroi du tube lors des chocs thermiques. La poudre peut donc être en contact avec l'eau lors de la trempe. Dans ce cas, la poudre est immédiatement séchée dans une étuve à 100 °C. La plupart du temps, les DRX correspondants ne montrent pas d'évolution de la phase, et le produit est utilisable pour des caractérisations ou comme précurseur d'échange ionique par exemple.*

*Remarque 3 : Dans l'optique de réaliser des mesures physiques et afin de s'affranchir d'une étape de mise en forme par frittage qui peut entraîner une décomposition partielle, des pastilles du mélange initial (O3-LiCoO<sub>2</sub>/P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub>) peuvent être directement introduites dans le tube en or. L'efficacité de la trempe est néanmoins diminuée car les pastilles ne sont pas en contact direct avec la paroi du tube comme l'est un mélange sous forme de poudre.*

## **2. Caractérisation structurale du composé OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>**

### **Affinement Rietveld**

La Figure 3-6 présente le diffractogramme RX obtenu à partir du protocole optimisé. L'absence des précurseurs P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub> est directement pointée sur la figure. L'affinement des paramètres de maille dans un système hexagonal par la méthode de Le Bail [17] conduit aux valeurs  $a_{hex.} = 2,8296(1) \text{ \AA}$  et  $c_{hex.} = 20,291(2) \text{ \AA}$ , en très bon accord avec les résultats de Ren *et al.* et Bos *et al.* [2, 5]. L'affinement structural passe par le choix d'un groupe d'espace adéquat. Balsys *et al.* décrivent la phase mixte OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> en utilisant le groupe d'espace P6<sub>3</sub>mc et 9 positions atomiques. L'environnement des ions cobalt n'étant pas symétrique, les positions atomiques révèlent un léger déplacement des ions cobalt des centres des octaèdres CoO<sub>6</sub> [1] (Figure 3-5). Les angles octaédriques  $\theta_{oct.}$  sont également



différents (Tableau 3-3). Le déplacement des atomes de cobalt brise la symétrie des environnements des ions alcalins (Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>). Par exemple, les distances Na<sub>f</sub>-Co 1 et Na<sub>f</sub>-Co 2 sont extrêmement différentes (respectivement 2,616 et 2,836 Å) ce qui est difficilement explicable.

L'utilisation du groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc par le groupe de F.C. Cao ajoute un miroir supplémentaire qui instaure une totale symétrie des environnements alcalins [2, 3]. Les cotes des oxygènes O<sub>Na</sub> et O<sub>Li</sub> et du cobalt ne sont pas fixes et peuvent être ajustées pour tenir compte de la dissymétrie de l'environnement des ions cobalt (Figure 3-5). Dans le cas présent, c'est ce second groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc qui a été choisi pour effectuer l'affinement structural par la méthode de Rietveld [18] en utilisant le programme FullProf.

Dans un premier temps, le décalage du zéro, les paramètres de maille et du profil (avec une fonction pseudo-Voigt) sont affinés. Les paramètres atomiques sont ensuite considérés : les cotes z<sub>Co</sub>, z<sub>O1</sub> et z<sub>O2</sub>, les taux d'occupation de sites Na et les facteurs d'agitation thermique isotrope (Co, Na et O). L'orientation préférentielle est également ajustée. Les paramètres du lithium sont laissés fixes. Les résultats de l'affinement sont présentés au Tableau 3-2. La formule chimique calculée est Li<sub>0,42</sub>Na<sub>0,37</sub>CoO<sub>2</sub>, ce qui est en bon accord avec la composition de Balsys *et al.* obtenue par neutrons Li<sub>0,43</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub> [1]. La faible baisse du taux de sodium, comparée à celle du mélange nominal initial Li<sub>0,42</sub>Na<sub>0,41</sub>CoO<sub>2</sub>, peut être expliquée par un léger départ d'oxyde de sodium se déposant à l'intérieur du tube au niveau du volume mort. En effet, il a été remarqué à plusieurs reprises lors de synthèses manquées (tube percé pendant la synthèse) des traces blanches sur la paroi extérieure du tube.

La Figure 3-6 montre qu'à l'exception de faibles problèmes d'intensité de certains pics de diffraction, les profils des raies sont correctement pris en compte.

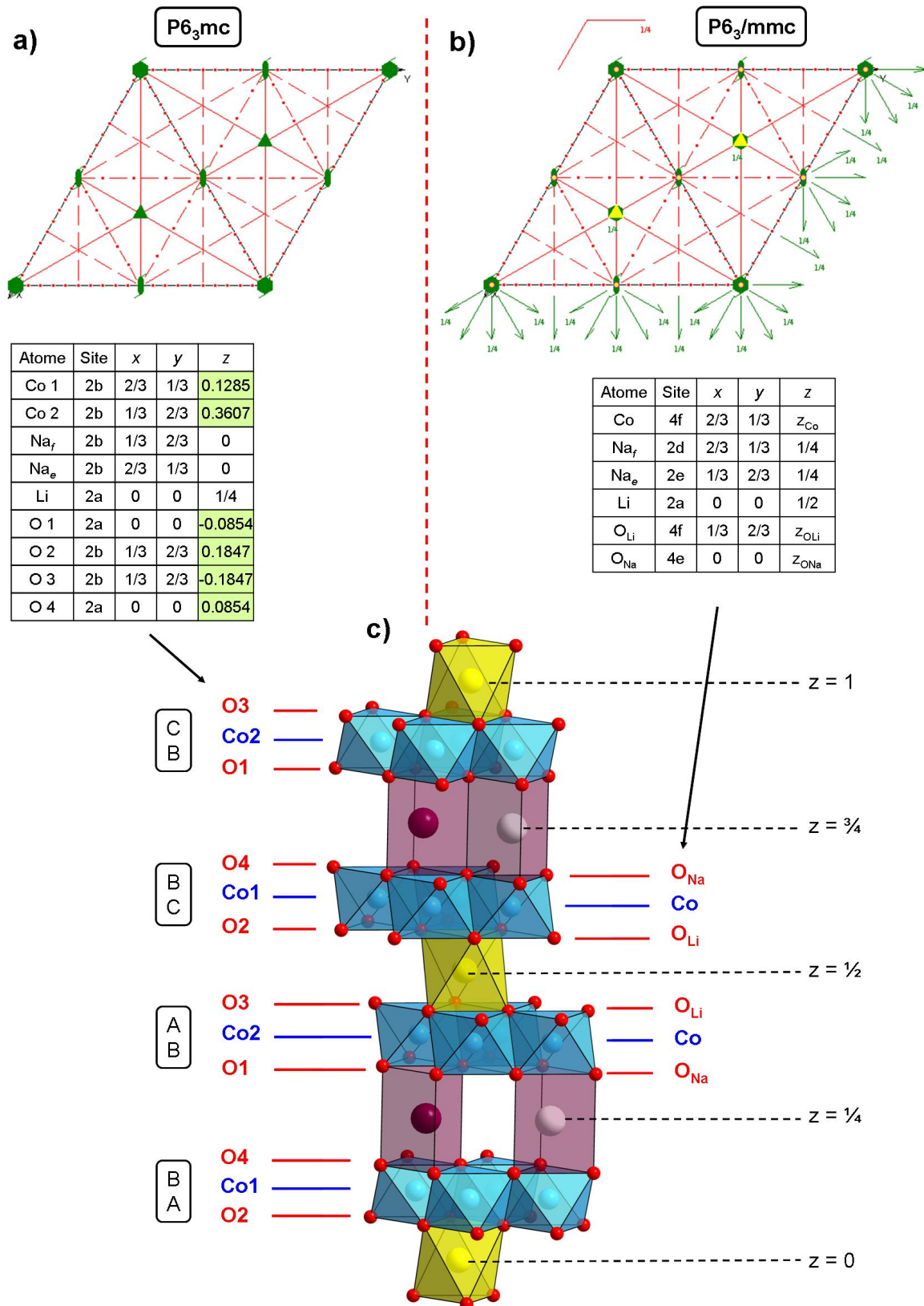


Figure 3-5 : Représentation des groupes d'espace P6<sub>3</sub>mc (a) et P6<sub>3</sub>/mmc (b) et des positions atomiques correspondantes. Le miroir supplémentaire du second groupe rend directement compte de la symétrie au niveau des éléments alcalins (c).\*

\* Projections des groupes d'espace réalisées à partir de l'applet de J.J. Rousseau (Université du Maine)  
 lien : <http://subaru2.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/cristallographie/espace.html>

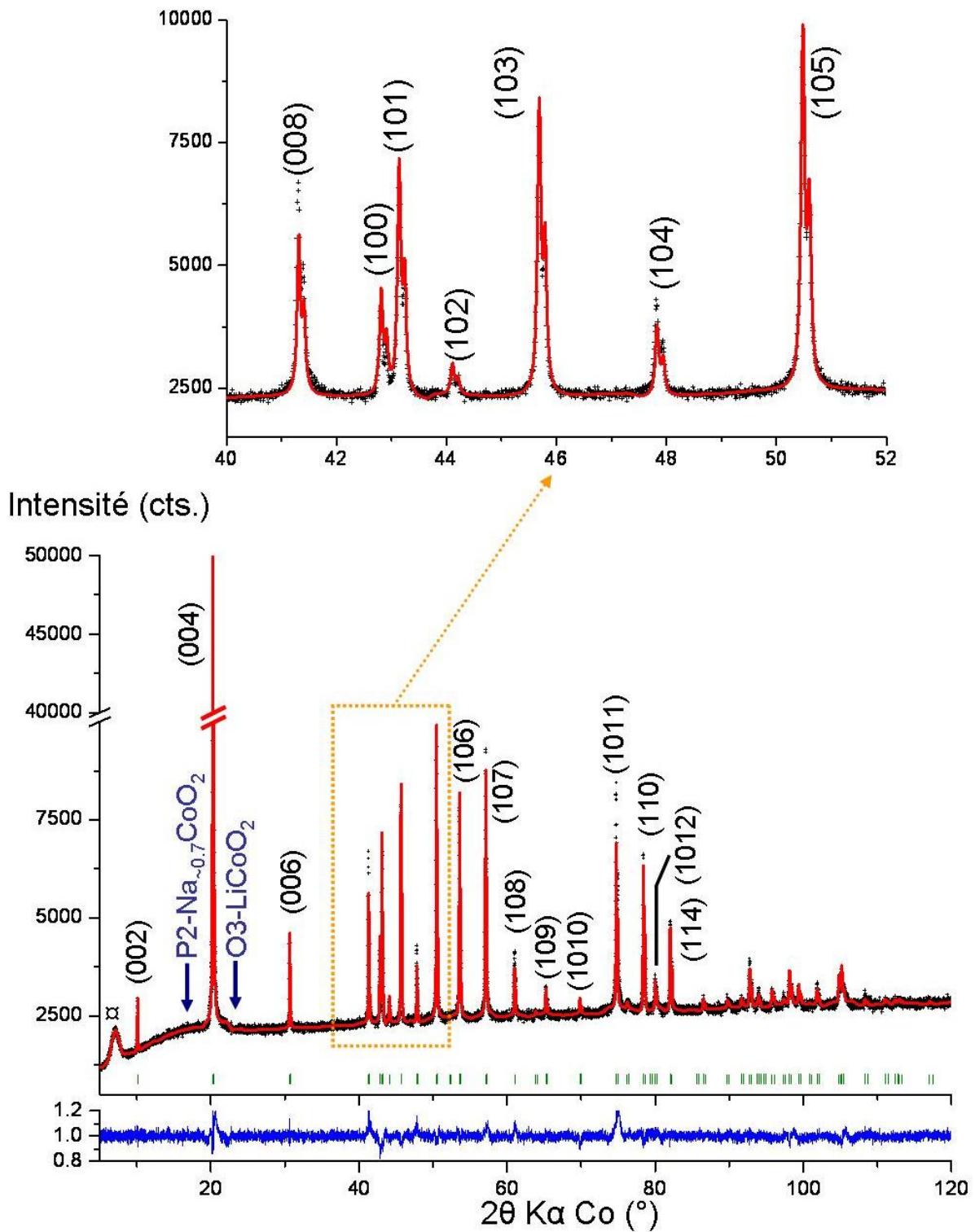


Figure 3-6 : Diffractogramme RX sur poudre de la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>, avec le profil expérimental (croix) et calculé (trait plein), le profil de l'erreur relative  $I_{obs}/I_{cal}$  (bleu), les positions de Bragg (barres verticales) et les indexations correspondantes au groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc. Les flèches bleues indiquent les positions des pics (002) et (003) des précurseurs P2 et O3 qui sont clairement absents ici.

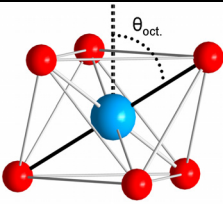
P6 <sub>3</sub> /mmc						
$a_{hex.} = 2,8301(2) \text{ \AA}$			$c_{hex.} = 20,286(2) \text{ \AA}$			
Atome	Site	$x$	$y$	$z$	Occ.	B(Å <sup>2</sup> )
Co	4f	2/3	1/3	0,3838(0)	1	0,10(1)
Na <sub>f</sub>	2d	2/3	1/3	1/4	0,240(0)	0,10(1)
Na <sub>e</sub>	2c	1/3	2/3	1/4	0,516(0)	1,04(1)
Li	2a	0	0	1/2	0,84	0,2
O <sub>Li</sub>	4f	1/3	2/3	0,43345(1)	1	0,15(1)
O <sub>Na</sub>	4e	0	0	0,3395(1)	1	0,10(1)
Fonction Pseudo-Voigt					$\eta_0 = 0,978(2)$	
PV = $\eta L + (1-\eta)G$ avec $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$					$X = 0,004(2)$	
					$U = 0,019(6)$	
Paramètres de Cagliotti					$V = -0,006(5)$	
					$W = 0,005(2)$	
$R_p = 2,49$ $R_{wp} = 3,75$ $R_{exp} = 1,89$				$\chi^2 = 3,96$		
$cR_p = 39,0$ $cR_{wp} = 21,0$ $cR_{exp} = 10,54$				$R_{Bragg} = 17,3$		

**Tableau 3-2 : Résultat de l'affinement structurale par la méthode Rietveld du diffractogramme RX sur poudre obtenu à partir de la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> (Figure 3-6). Les incertitudes sont multipliées par un terme de correction  $S_{cor} = 5,6$  obtenu par la formule de Berar.**

Le Tableau 3-3 compare les caractéristiques de la phase OP4, obtenues par l'affinement Rietveld précédent, avec les données cristallographiques des empilements parents P2-Na<sub>0,74</sub>CoO<sub>2</sub> [19] et O3-LiCoO<sub>2</sub> [13], ainsi que de la phase Li<sub>0,43</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub> [1]. La différence de la nature de l'ion alcalin de part et d'autre du feuillet CoO<sub>2</sub> implique des distances cobalt – oxygène différentes. Puisqu'un seul cobalt est défini dans le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc, il n'y a qu'une seule valeur de distance Co – O<sub>Na</sub> et Co – O<sub>Li</sub>. La distance Co – O<sub>Na</sub> est notamment plus courte. Le caractère ionique de la liaison O<sub>Na</sub> – Na, surtout lorsque les ions Na<sup>+</sup> occupent des sites prismatiques [20], implique une forte covalence de la liaison antagoniste Co – O<sub>Na</sub>, ce qui contribue à diminuer cette distance.

Selon les résultats de Balsys *et al.* l'épaisseur du feuillet CoO<sub>2</sub> semble intermédiaire à celles des phases parentes. Cependant notre affinement penche plus vers une compression générale de ce feuillet. La mesure de l'angle octaédrique  $\theta_{oct.}$  rend également compte de cette compression puisque les valeurs obtenues sont supérieures à celles des phases parentes. La

compression est plus importante du côté des ions sodium (augmentation de  $\theta_{\text{oct.}}$  de 3,8 % contre 1,1 % du côté des ions lithium).

	P2-Na <sub>0,74</sub> CoO <sub>2</sub> Balsys <i>et al.</i> [19]	Li <sub>0,42</sub> Na <sub>0,37</sub> CoO <sub>2</sub> (ce travail)	Li <sub>0,43</sub> Na <sub>0,36</sub> CoO <sub>2</sub> Balsys <i>et al.</i> [1]	O3-LiCoO <sub>2</sub> Levasseur <i>et al.</i> [13]
<b>Paramètre de maille (Å)</b>				
$a_{\text{hex.}}$	2,840(1)	2,8301(2)	2,839(4)	2,8143(2)
$c_{\text{hex.}}$	10,811(1)	20,286(2)	20,36(3)	14,049(1)
<b>Distance atomique (Å)</b>				
Co - Co	2,840(1)	2,8301(2)	2,839	2,8143(2)
Co - O <sub>Na</sub>	(× 6) = 1,914	(× 3) = 1,865(1)	1,859 / 1,973 <sup>b</sup>	-
Co - O <sub>Li</sub>	-	(× 3) = 1,931(1)	1,999 / 1,882 <sup>b</sup>	(× 6) = 1,921 <sup>a</sup>
Li - O <sub>Li</sub>	-	(× 6) = 2,107(1)	2,111	(× 6) = 2,091
Na - O <sub>Na</sub>	(× 6) = 2,373	(× 6) = 2,442(3)	2,390	-
<b>Angle <math>\theta_{\text{oct.}}</math> (°)</b>				
	58,95	côté Na :	côté Na :	57,73
		61,19	56,20 / 61,84	
		côté Li :	côté Li :	
		58,35	55,08 / 60,58	
<b>Epaisseur des feuillets et espaces interfeuillets</b>				
CoO <sub>2</sub>	1,975	1,906(1)	2,022	2,049
NaO <sub>2</sub>	3,431	3,631(1)	3,477	-
LiO <sub>2</sub>	-	2,700(1)	2,659	2,633

**Tableau 3-3 : Comparaison de certaines données cristallographiques de l'empilement OP4 (d'après notre affinement Rietveld et Balsys *et al.* [1]) avec les empilements P2 et O3. Notes : (a) La prise en compte de la sous-stœchiométrie en lithium (Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>) mène à une distance Co - O plus courte (1,91 Å [21]) ; (b) Les distances Co - O sont distinctes puisque deux positions du Co sont affinées (Figure 3-5).**

**Discussion sur la composition chimique : Simulation de l'effet des fautes d'empilements**

L'empilement OP4 idéal comprenant des feuillets lithium de type O3 complètement remplis et des feuillets sodium de type P2 remplis à ~ 70 % devrait impliquer une formule chimique  $(Li_1)_{0,5}(Na_{\sim 0,7})_{0,5}CoO_2 \equiv Li_{0,5}Na_{\sim 0,35}CoO_2$ . D'un point de vue expérimental, le mélange équimolaire ne conduit pas à la formation d'une phase pure, et les meilleurs résultats sont obtenus pour le ratio molaire 42/58 (*cf.* Optimisation du protocole).

La formule obtenue par affinement Rietveld,  $Li_{0,42}Na_{0,37}CoO_2$ , est en accord avec celles observées dans la littérature. Elle induit des feuillets lacunaires en alcalins dans l'hypothèse où l'ordre alterné est idéal. Si la présence de lacunes dans les feuillets d'ions sodium des phases  $P2-Na_xCoO_2$  est un phénomène connu (*cf.* Chapitre 2), il n'y a pas d'exemple dans la littérature d'obtention d'un composé lacunaire  $O3-Li_xCoO_2$  ( $x < 1$ ) par synthèse à l'état solide. La désintercalation électrochimique ou chimique est la seule voie connue pour obtenir ce genre de compositions [7, 9]. L'unique solution pour concilier la formule chimique  $Li_{0,42}Na_{0,37}CoO_2$  et des feuillets de lithium remplis implique un écart à l'idéalité de l'empilement OP4, c'est-à-dire une conservation de l'ordre (1 :1) à longue distance mais avec des désordres locaux induits par la présence de feuillets de sodium en excès (jusqu'à 20 % pour obtenir la composition nominale  $Li_{0,42}Na_{\sim 0,41}CoO_2$ ).

En utilisant le programme DIFFaX développé par Treacy *et al.*, il est possible de simuler l'influence de fautes d'empilements dans les oxydes lamellaires [22]. Dans un même registre, l'échange ionique  $P2-Na_{\sim 0,7}CoO_2 \rightarrow O3-LiCoO_2$  a également été simulé par Tournadre *et al.* [23, 24]. Dans le cas étudié, l'idée est de simuler la transition  $OP4-(Li/Na)CoO_2 \rightarrow P2-Na_{\sim 0,7}CoO_2$  puisque cette transformation revient à insérer des feuillets de sodium en excès au sein de l'empilement alterné OP4.

Les structures lamellaires se décrivent dans DIFFaX comme des blocs que l'on empile les uns sur les autres avec des vecteurs de glissement définis. La probabilité du passage d'un bloc à l'autre est un facteur variable que l'on peut ajuster pour simuler une structure idéale ou plus ou moins fautée. Dans le cas de la structure  $OP4-(Li/Na)CoO_2$ , quatre blocs sont nécessaires pour décrire l'empilement : deux de type  $NaCoO_2$  et deux de type  $LiCoO_2$ . La différence entre deux blocs relatifs au même élément alcalin est la position des couches atomiques (Tableau 3-4).

Les successions de blocs, d'un empilement OP4 (idéal, 0 % fauté) à un empilement P2 (100 % fauté) sont représentées à la Figure 3-7. Chaque bloc  $LiCoO_2$  est obligatoirement suivi d'un bloc  $NaCoO_2$ . Au contraire, un bloc  $NaCoO_2$ , suivi d'un bloc  $LiCoO_2$  dans le cas de la structure idéale OP4, peut être suivi d'un bloc  $NaCoO_2$  ce qui entraîne localement un défaut

d'empilement. La probabilité que cela arrive est gouvernée par un taux  $\eta$  que l'on fait varier pas à pas dans le programme DIFFaX.

La Figure 3-8 présente l'évolution des diffractogrammes RX simulés obtenus par le programme DIFFaX d'un empilement idéal OP4 (0 % de défauts) à un empilement type P2 (100 % de défauts). En se focalisant sur les pics de diffraction ( $00\ell$ ), on peut noter que les pics (002) à  $2\theta \sim 10^\circ$  et (006) à  $2\theta \sim 30^\circ$  disparaissent très rapidement avec l'augmentation des défauts. Par rapport à des phases lamellaires simples P2 ou O3 dont les 2 premiers pics ( $00\ell$ ) sont situés à  $2\theta \sim 20^\circ$  et  $\sim 40^\circ$ , ces deux pics sont caractéristiques de la surstructure selon l'axe  $c$  induite par l'ordre alterné entre les couches sodium et lithium. Les pics (004) et (008) deviennent respectivement (002) et (004) et se déplacent légèrement vers les faibles angles puisque l'augmentation du nombre de couches sodium augmente la distance interréticulaire  $d$ . Le pic (110) à  $2\theta \sim 77^\circ$  n'est pas altéré pendant la transition OP4  $\rightarrow$  P2 : son déplacement est mineur et lié à une *pseudo* loi de Végard utilisée pour la détermination du paramètre  $a_{hex}$ . La forme de ce pic est également conservée pendant la transition, ce qui n'est pas le cas notamment des pics de diffraction ( $10\ell$ ) comme le souligne l'insert de la Figure 3-8b. En effet, les fautes d'empilements induites par l'excès de couches de sodium élargissent certains pics de diffraction. En comparaison avec le diffractogramme expérimental caractérisé par des pics de diffraction fins et un affinement Rietveld prenant correctement en compte les profils de raies (Figure 3-6), cette simulation discrédite l'hypothèse de phénomènes locaux de désordre dans l'alternance des feuillets alcalins (ou alors le taux de défaut est extrêmement faible) et confirme que les espaces interfeuillets LiO<sub>2</sub> sont légèrement lacunaires en ions lithium.



n° bloc	Atome	Position	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Occ.
1	Na <sub>e</sub>	A	2/3	1/3	0,135	1,6	0,485
	Na <sub>f</sub>	C	0	0		1,6	0,235
	O	B	1/3	2/3	0,050	0,54	1
	Co	C	0	0	0	0,2	1
	O	A	2/3	1/3	-0,050	0,54	1
2	Na <sub>e</sub>	B	1/3	2/3	0,135	1,6	0,485
	Na <sub>f</sub>	C	0	0		1,6	0,235
	O	A	2/3	1/3	0,050	0,54	1
	Co	C	0	0	0	0,2	1
	O	B	1/3	2/3	-0,050	0,54	1
3	Li	B	1/3	2/3	0,115	1,4	0,85
	O	A	2/3	1/3	0,050	0,54	1
	Co	C	0	0	0	0,2	1
	O	B	1/3	2/3	-0,050	0,54	1
4	Li	A	2/3	1/3	0,115	1,4	0,85
	O	B	1/3	2/3	0,050	0,54	1
	Co	C	0	0	0	0,2	1
	O	A	2/3	1/3	-0,050	0,54	1

Tableau 3-4 : Définition des quatre blocs nécessaires à la description de l'empilement OP4 avec le programme DIFFaX. Les positions z sont définies par rapport au paramètre  $c_{hex.} = 20,36 \text{ \AA}$  afin que les épaisseurs des feuillets CoO<sub>2</sub> et interfeuillets AO<sub>2</sub> soient cohérentes avec [1]. Les facteurs d'agitation thermique et d'occupation sont également issus de cette référence.

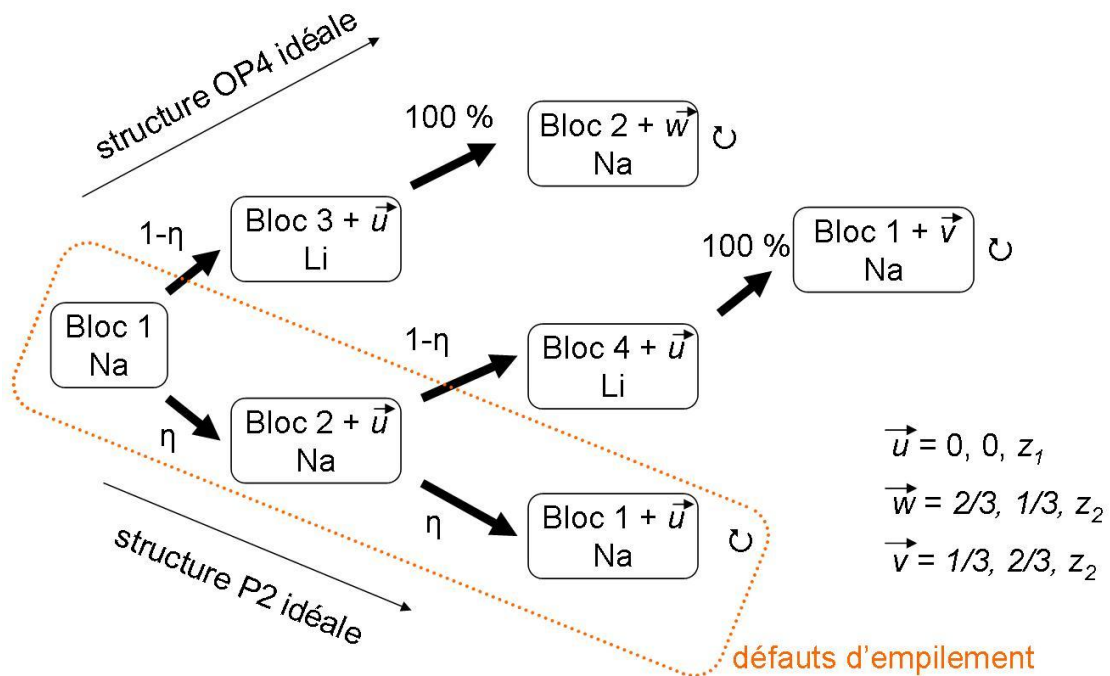


Figure 3-7 : Représentation schématique des successions de blocs permettant de construire une structure OP4 idéale (où la probabilité de défaut  $\eta$  est nulle) à une structure P2 idéale ( $\eta = 1$ ). Chaque succession de blocs s'effectue suivant un vecteur dont la cote z est calculée pour que l'espace interfeuillet AO<sub>2</sub> (A = Li, Na) soit cohérent avec [1]. L'itération se poursuit indéfiniment avec le signe U qui renvoie à un bloc précédemment introduit.

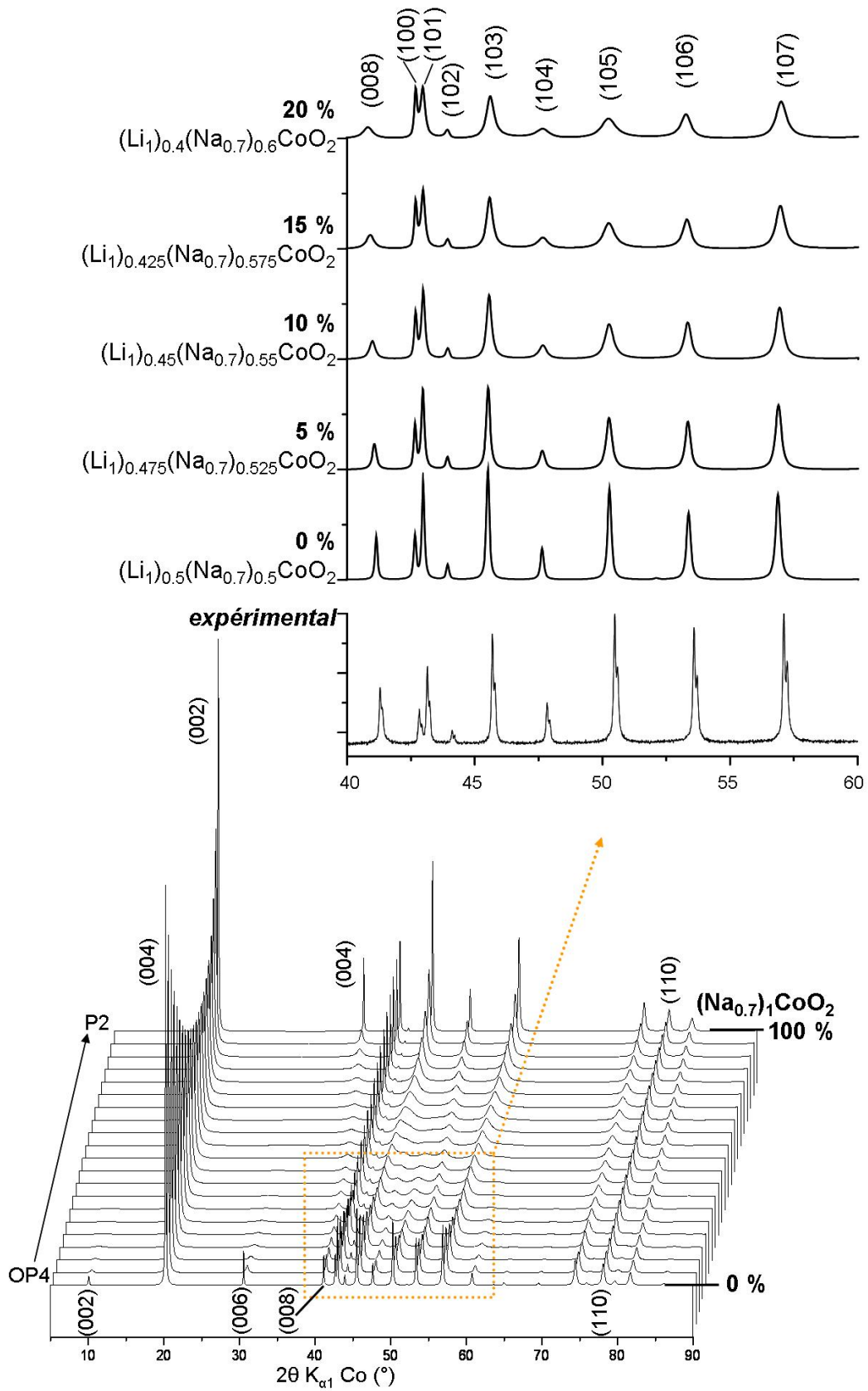


Figure 3-8 : Evolution des diffractogrammes RX simulés d'un empilement idéal OP4 à l'empilement idéal P2 (100 % fauté). A 20 % de défauts correspond la composition  $\text{Li}_{0,4}\text{Na}_{0,4}\text{CoO}_2$ .

### **Morphologie\***

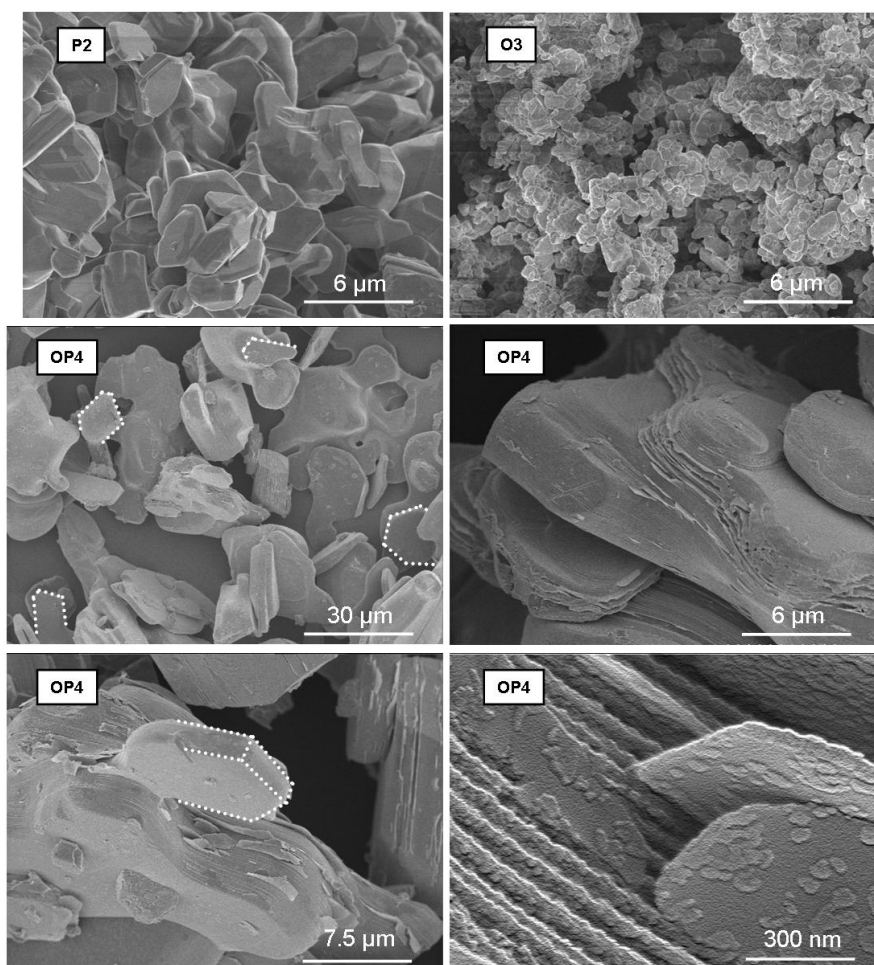
Les micrographes MEB réalisés sur une poudre de la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> sont rassemblés sur la Figure 3-9. L'échantillon, au préalable caractérisé par DRX (Figure 3-6), est pur, sans trace apparente des précurseurs. Les particules sont homogènes et se présentent sous la forme de lamelles plus ou moins facettées. La forme hexagonale est très clairement mise en évidence sur certains grains, alors qu'elle est plus effacée sur d'autres particules caractérisées par des arêtes moins bien définies. La taille des lamelles est assez importante : jusqu'à ~ 30 µm de diamètre, des épaisseurs entre 1 et 5 µm. La morphologie générale est très proche de la phase parente P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> puisqu'on retrouve une taille importante (2 à 7 µm de diamètre, jusqu'à 2 µm d'épaisseur) et un caractère lamellaire hexagonal encore très marqué. La différence de taille avec la phase O3-LiCoO<sub>2</sub> est plus importante, puisque cette dernière se présente sous la forme de grains beaucoup plus petits (moins de 1,5 µm). Par contre la forme moins bien définie de la phase O3-LiCoO<sub>2</sub>, avec des arêtes beaucoup plus arrondies, se retrouve dans les grains de la phase OP4. Un grossissement plus important révèle la présence de particules nanométriques à la fois en surface et sur la tranche des grains (Figure 3-9d). Sans complètement mettre de côté l'hypothèse d'une réaction à l'air malgré une préparation des échantillons en boîte à gants, ces particules pourraient être de l'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanométrique indécélable en DRX [25, 26].

### **Conclusion**

L'obtention d'un produit final sans trace de précurseurs permet une caractérisation structurale détaillée et en accord avec la littérature. La composition chimique implique la présence de lacunes dans les deux types d'espaces interfeuillet. Dans le cas du lithium, il s'agit du premier cas de synthèse à l'état solide menant à des couches lacunaires. L'hypothèse d'un excès de feuillet de sodium qui aurait pu amener une telle composition chimique est écartée par des travaux de simulations qui mettent en évidence que de telles fautes d'empilements élargissent significativement certains pics de diffraction. Très fréquents dans le système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (*cf.* Chapitre 2), des ordres Na<sup>+</sup>/lacunes dans l'espace interfeuillet sont envisageables dans cette phase mixte mais n'ont pas été mis en évidence lors de cette étude.

---

\* Etude réalisée en collaboration avec C. Denage.



**Figure 3-9 :** Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus à partir de poudre de la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> à différents grossissements. A titre de comparaison, des clichés des phases P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub> (d'après [27, 28]). Les échantillons sont préparés en boîte à gants pour éviter toute contamination à l'air et sont métallisés avant observation afin de limiter les phénomènes de charge (pulvérisation cathodique Pd : 1 min, 10 mA). Le caractère hexagonal des particules est souligné par les pointillés blancs. Les observations ont été réalisées sur un microscope Hitachi S – 4500 à effet de champ.

L'utilisation du groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc rend compte de la symétrie complète de part et d'autre de chaque plan alcalin, ce qui n'est pas le cas dans les premiers résultats publiés [1].

Des analyses par microscopie électronique en transmission ont été tentées sur plusieurs échantillons de la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>\*. L'échec de nombreux tests est du à l'influence du faisceau électronique, qui chauffe localement l'échantillon et entraîne sa modification (dans le cas présent, probablement une décomposition redonnant des précurseurs P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub>). L'utilisation d'un porte échantillon basse températures donne de meilleurs résultats, mais c'est dans ce cas la préparation d'une lame mince d'échantillon (par bombardement ionique notamment) qui entraîne localement des échauffements pouvant

\* Etude réalisée en collaboration avec F. Weill et le Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse de l'Université Bordeaux 1.

détruire le matériau. La difficulté de cette étude est traduite par le fait qu'à ce jour, il n'existe aucune étude de diffraction électronique de la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> dans la littérature.

## **C. Mise en évidence d'un nouvel empilement ordonné OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub>**

### **1. Simulation de l'empilement**

Les expériences *in situ* en température ont mis en évidence un pic de diffraction inconnu n'appartenant à aucune des phases mises en jeu (*i.e.* P2-Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub>, O3-LiCoO<sub>2</sub> et OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>). Son évolution en température, c'est-à-dire une formation à haute température puis une disparition lors d'un refroidissement lent (Figure 3-1 et Figure 3-3) est proche de celui du pic de diffraction (004) du composé OP4 et suggère donc l'existence d'une phase lamellaire présentant des similarités avec la phase OP4.

La position en 2θ du pic de diffraction (004) de la phase OP4, exactement entre les pics (002) de P2-Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et (003) de O3-LiCoO<sub>2</sub> s'explique par la structure parfaitement alternée caractéristique de l'empilement OP4 qui implique une distance interréticulaire moyenne. Par analogie et puisque la position du pic inconnu est plus proche du pic (002) que du pic (003), on peut supposer que l'empilement correspondant est lacunaire en couches de lithium par rapport à un ordre idéal (1 : 1). De plus une simple considération numérique montre que la position de ce pic correspond à une distance interréticulaire d'environ 5,20 Å à température ambiante (Figure 3-1), ce qui est proche de la moyenne pondérée (1 : 2) des paramètres de

maille des composés O3 et P2 : 
$$\frac{1}{3} \frac{c_{hex.}(O3 - LiCoO_2)}{3} + \frac{2}{3} \frac{c_{hex.}(P2 - Na_{\approx 0,7}CoO_2)}{2}$$
.

Les caractéristiques cristallographiques de l'empilement OP4, c'est-à-dire l'épaisseur des feuillets CoO<sub>2</sub> et des espaces interfeuillets AO<sub>2</sub> (A = Li, Na) ainsi que le paramètre de maille  $a_{hex.}$ , peuvent être simulées à partir des caractéristiques des précurseurs P2 et O3 et la différence entre les valeurs expérimentales et ces simulations est faible (Tableau 3-5). Partant de ce constat, il est logique de construire un empilement alternant deux couches de sodium de type P2 pour une seule couche de lithium de type O3 en conservant les caractéristiques cristallographiques des précurseurs P2-Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub> [11] et O3-LiCoO<sub>2</sub> [13].

	P2-Na <sub>~0,7</sub> CoO <sub>2</sub>	O3-LiCoO <sub>2</sub>	Empilement	Ecart relatif (%)	
	[11]	[13]	OP4 théorique	Rietveld	[1]
$a_{hex.}$ (Å)	2,8314(9)	2,8143(2)	2,823 <sup>a</sup>	-0,3	-0,6
$c_{hex.}$ (Å)	10,8756(4)	14,049(1)	20,24 <sup>b</sup>	-0,2	-0,6
Epaisseur du feuillet CoO <sub>2</sub> (Å)	1,967(1)	2,049(1)	2,008 <sup>a</sup>	+5,4	-0,7
Epaisseur du feuillet AO <sub>2</sub> (Å)	3,471(1)	2,633(1)	3,471 <sup>c</sup> (A = Na) 2,633 <sup>c</sup> (A = Li)	-4,4 +2,5	-1,7 -1,0

*a* : moyennes des caractéristiques des phases P2 et O3

*b* : calculé selon l'empilement des feuillets et interfeuillets

*c* : supposés similaires aux phases P2 ou O3

**Tableau 3-5 : Comparaison entre les caractéristiques cristallographiques d'un empilement OP4 théorique reprenant les grandeurs des phases P2-Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub> et des valeurs expérimentales obtenues pour Li<sub>0,42</sub>Na<sub>0,37</sub>CoO<sub>2</sub> et pour Li<sub>0,43</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub> [1] (Tableau 3-3).**

La construction consiste à superposer les couches d'atomes d'oxygène, de cobalt et d'alcalins dans un groupe d'espace général P1. La valeur du paramètre  $a_{hex.}$  (2,8257 Å) est obtenue par moyenne pondérée. La périodicité de l'empilement alterné apparaît pour neuf feuillets CoO<sub>2</sub> (Tableau 3-6 et Figure 3-10) ce qui implique un paramètre  $c_{hex.}$  d'environ 46,67 Å. En reprenant la nomenclature des phases AMO<sub>2</sub> [29, 30], cet empilement est noté OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub>. La recherche de symétrie aboutit au groupe d'espace rhomboédrique R-3m avec les paramètres de maille et les positions atomiques présentées dans le Tableau 3-7. A la différence de l'empilement OP4, il y a dans l'empilement OPP9 deux types de feuillets CoO<sub>2</sub> avec chacun une épaisseur théorique caractéristique. L'épaisseur des feuillets CoO<sub>2</sub> entourés d'une couche Li et d'une couche Na est prise égale à 2,008 Å comme pour l'empilement OP4, celle des feuillets entourés de deux couches Na est supposée similaire à celle d'une phase P2-Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub> (1,967 Å).



Nature de la couche	Site occupé	Epaisseur cumulée (Å)	Coordonnée z
Oxygène	A	46,674	1,000
Lithium (O3)	B	45,358	0,972
Oxygène	C	44,041	0,944
Cobalt (I)	A	43,037	0,922
Oxygène	B	42,033	0,901
Sodium (P2)	C ou A	40,298	0,863
Oxygène	B	38,562	0,826
Cobalt (P2)	A	37,579	0,805
Oxygène	C	36,595	0,784
Sodium (P2)	B ou A	34,860	0,747
Oxygène	C	33,124	0,710
Cobalt (I)	A	32,12	0,688
Oxygène	B	31,116	0,667
Lithium (O3)	C	29,800	0,638
Oxygène	A	28,483	0,610
Cobalt (I)	B	27,479	0,589
Oxygène	C	26,475	0,567
Sodium (P2)	A ou B	24,740	0,530
Oxygène	C	23,004	0,493
Cobalt (P2)	B	22,021	0,472
Oxygène	A	21,037	0,451
Sodium (P2)	C ou B	19,302	0,414
Oxygène	A	17,566	0,376
Cobalt (I)	B	16,562	0,355
Oxygène	C	15,558	0,333
Lithium (type O3)	A	14,242	0,305
Oxygène	B	12,925	0,277
Cobalt (I)	C	11,921	0,255
Oxygène	A	10,917	0,234
Sodium (P2)	B ou C	9,182	0,197
Oxygène	A	7,446	0,160
Cobalt (P2)	C	6,463	0,138
Oxygène	B	5,479	0,117
Sodium (P2)	A ou C	3,744	0,080
Oxygène	B	2,008	0,043
Cobalt (I)	C	1,004	0,022
Oxygène	A	0	0,000

**Tableau 3-6 : Description théorique de l'empilement OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub> par couches atomiques dans le groupe d'espace P1. Les positions A, B et C renseignent les coordonnées x et y des plans atomiques (A = 2/3, 1/3, z; B = 1/3, 2/3, z et C = 0, 0, z). Pour chaque couche d'ions sodium les deux sites Na<sub>e</sub> et Na<sub>f</sub> sont mentionnés. Les couches d'ions cobalt sont différenciées suivant qu'elles soient entourées de couches d'ions sodium (type P2), ou d'une couche d'ions sodium et d'une couche d'ions lithium (type intermédiaire I).**



La Figure 3-10 représente la maille rhomboédrique de l'empilement OPP9 ainsi que les équations permettant de passer aux paramètres de maille dans un système hexagonal.

Le diffractogramme RX simulé obtenu à partir des positions atomiques théoriques (Tableau 3-7) est comparé sur la Figure 3-11 au diffractogramme simulé à partir des travaux de Balsys *et al.* sur le composé OP4-Li<sub>0,43</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub> [1]. Les positions des pics de diffraction (003), (006), (0012) et (0015) sont clairement caractéristiques du composé OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub> et permettent de le distinguer du composé OP4.

Groupe d'espace : R-3m (n°166)

$$a_{hex.} = 2,826 \text{ \AA}$$

$$a_{rh.} = 15,64 \text{ \AA}$$

$$c_{hex.} = 46,67 \text{ \AA}$$

$$\alpha_{rh.} = 10,35^\circ$$

Atome	Site	$x, y, z$	Occ.
Co 1	1a	0	1
Co 2	2c	0,8832	1
Li	1b	1/2	-
Na <sub>f</sub>	2c	0,0582	-
Na <sub>e</sub>	2c	0,7248	-
O 1	2c	0,3545	1
O 2	2c	0,4288	1
O 3	2c	0,8052	1

**Tableau 3-7 : Paramètres structuraux théoriques de l'empilement OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub>. Les taux d'occupation des sites alcalins ne sont pas renseignés car on peut supposer une occupation partielle, comme c'est le cas dans l'empilement OP4.**

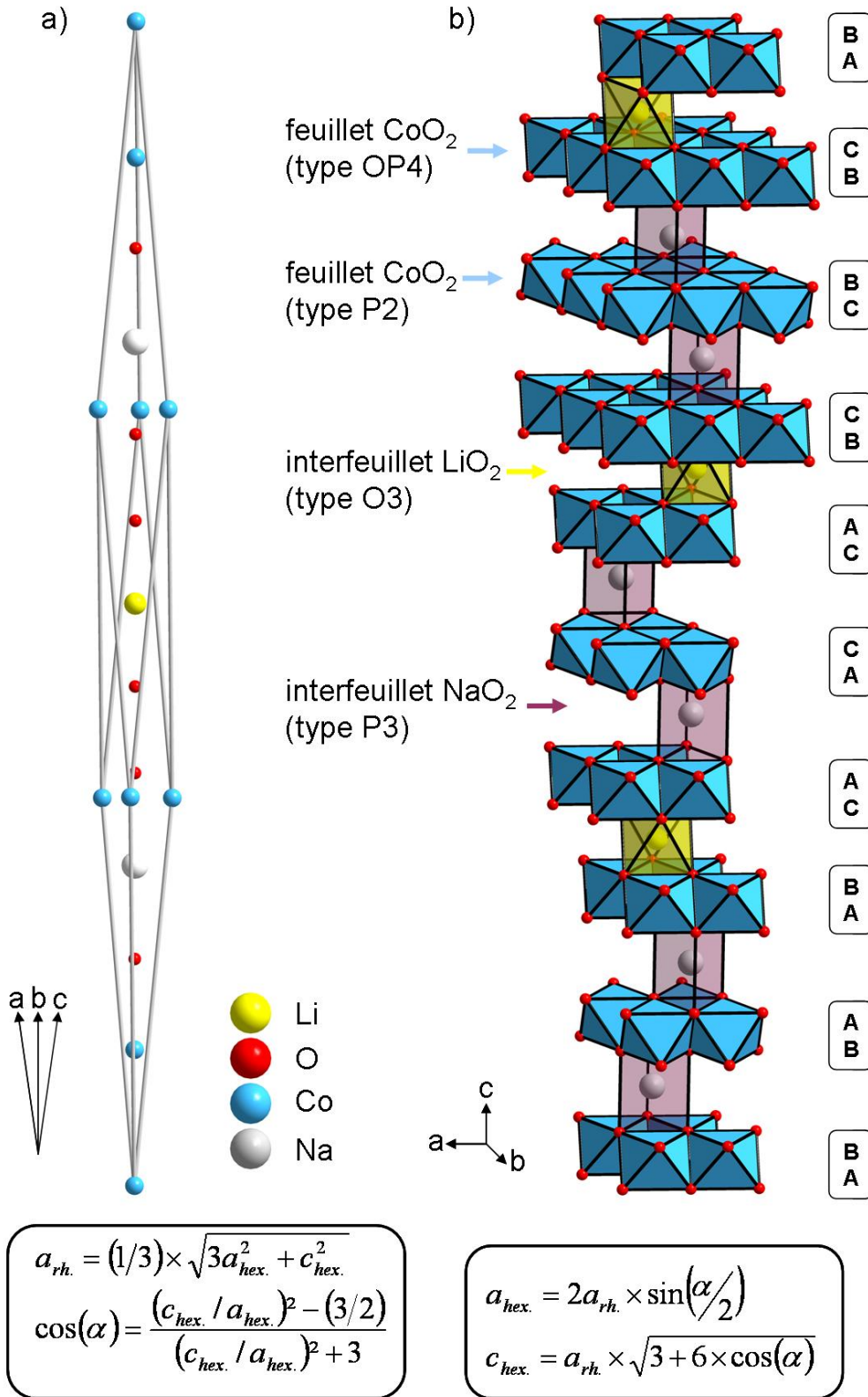
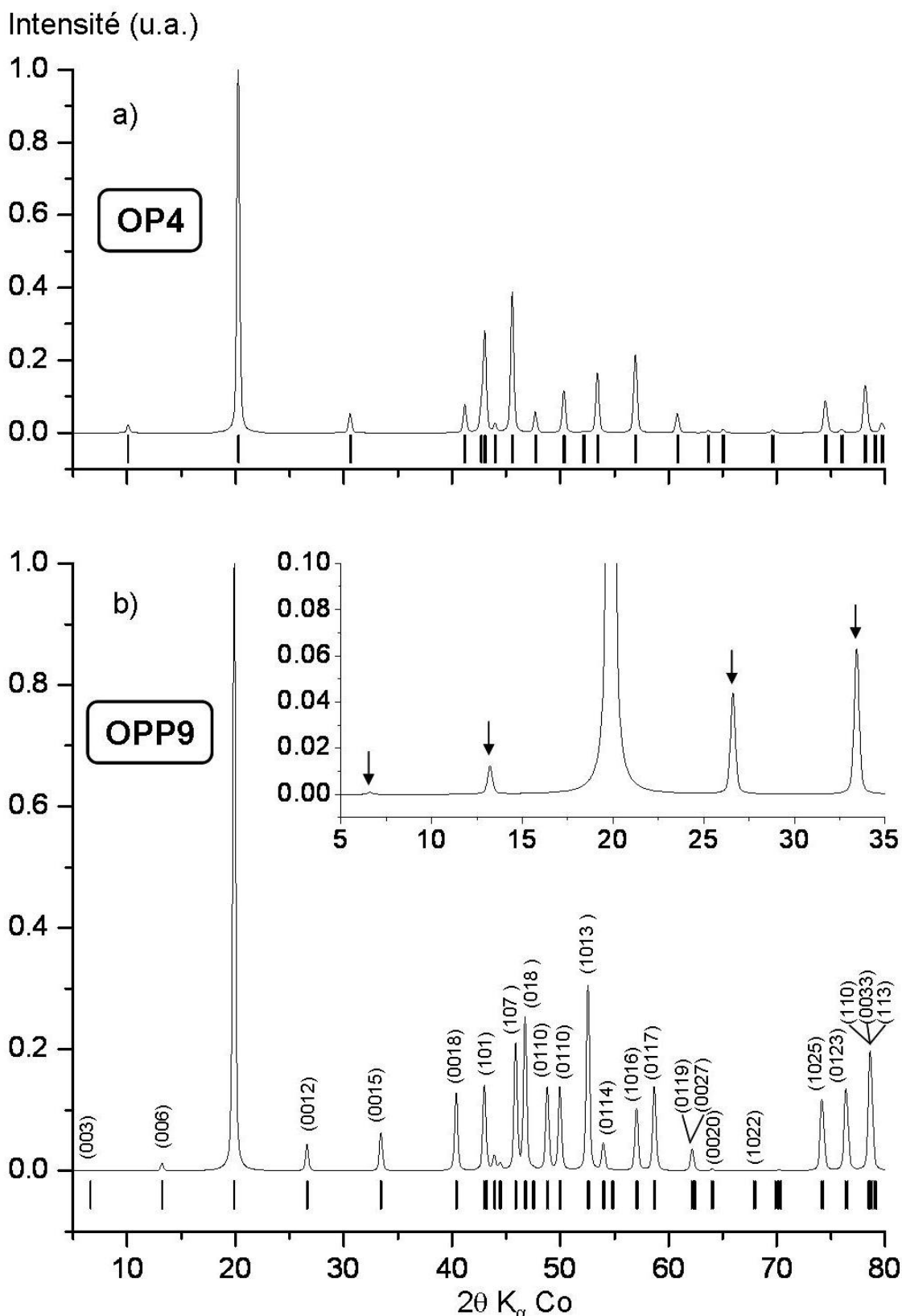


Figure 3-10 : Représentation en perspective de l'empilement OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub> dans une maille rhomboédrique (a) et dans une maille hexagonale (b), avec les équations de passage d'un système à l'autre. L'empilement des feuillets d'octaèdres (bleu) est décrit par la séquence des positions des plans oxygénés (A, B ou C) avec l'intercalation ordonnée de 2 couches de type P2-Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> (gris) pour 1 couche de type O3-LiCoO<sub>2</sub> (jaune). Il existe deux types de feuillets CoO<sub>2</sub> suivant la nature des alcalins les entourant. Seuls des ions sodium en site Na<sub>e</sub> sont représentés mais il existe aussi des ions sodium en site Na<sub>f</sub>.



**Figure 3-11 :** Comparaison des diffractogrammes RX simulés de (a) la phase OP4-Li<sub>0,43</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub> d'après [1] et (b) l'empilement théorique OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub>. Aux faibles angles, les premiers pics de diffractions (00 $\ell$ ) (marqués d'une flèche dans l'insert) sont clairement caractéristiques de l'empilement OPP9. Aux angles plus élevés, il est plus difficile de faire la distinction avec l'empilement OP4.

## 2. Confirmation par diffraction RX

Les intensités de pics de diffraction caractéristiques de l'empilement OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub> sont très faibles, il est donc important d'obtenir le composé OPP9 en grande proportion afin d'indubitablement le mettre en évidence. La Figure 3-12 compare les diffractogrammes RX expérimentaux obtenus après différentes synthèses reprenant le protocole précédemment proposé mais en faisant varier les proportions initiales du mélange des précurseurs O3-LiCoO<sub>2</sub> et P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub>. La fenêtre d'acquisition réduite ( $18 \leq 2\theta \leq 23$ ) permet de se focaliser sur l'évolution des pics principaux ( $00\ell$ ) de chaque phase.

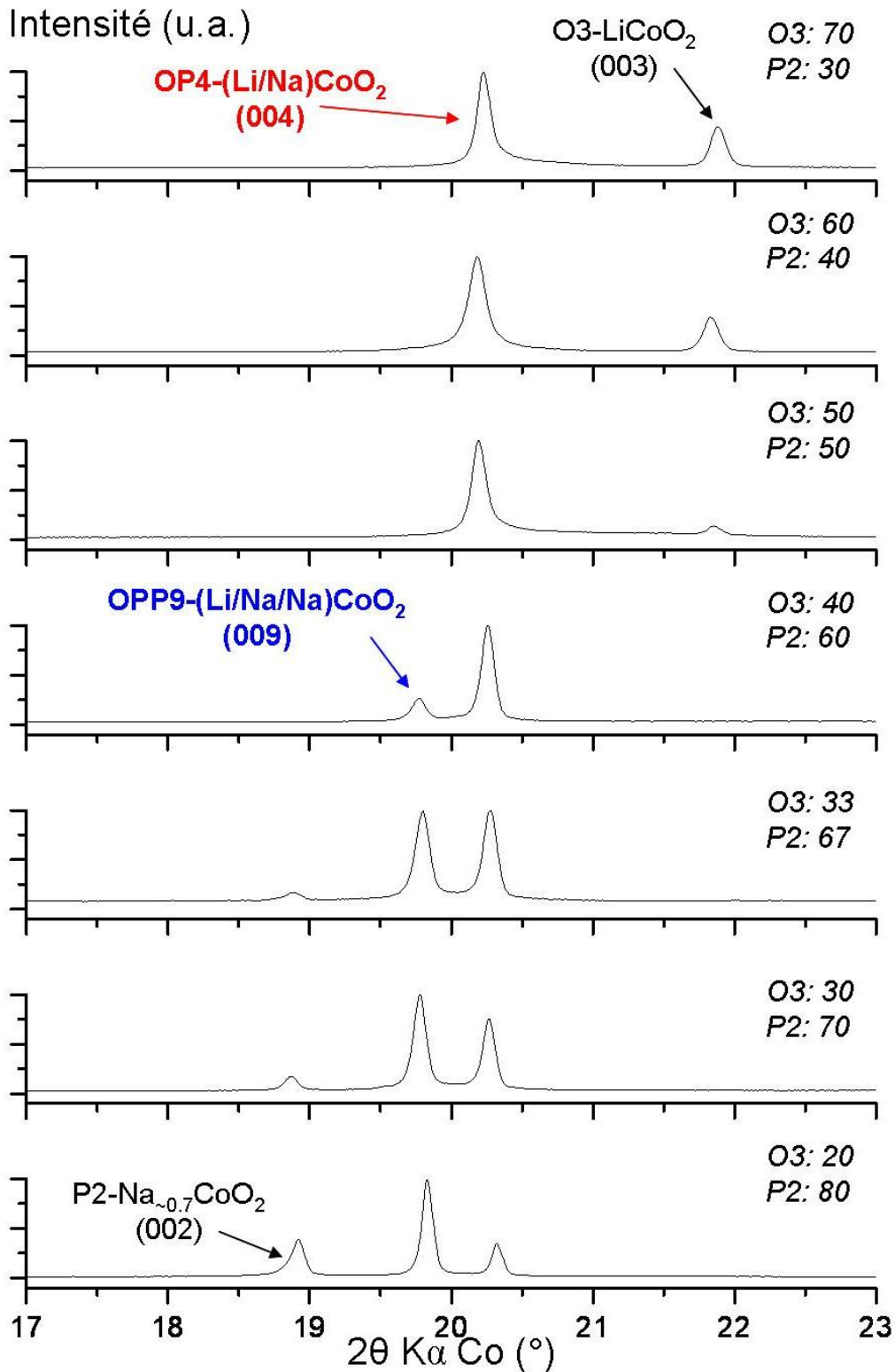
Pour les mélanges plus riches en lithium, le produit final est un mélange du composé OP4 et d'une phase type O3 riche en lithium. Le pic (009) apparaît pour des mélanges initiaux plus riches en sodium et son intensité augmente de plus en plus par rapport à celle du pic (004) du composé OP4. Cependant dès un mélange initial comprenant 2/3 du précurseur P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub>, des résidus de ce dernier apparaissent dans le diffractogramme final. L'obtention d'une phase OPP9 pure ne semble donc pas possible dans ces conditions expérimentales.

Le meilleur échantillon pour une caractérisation détaillée semble être celui obtenu avec les proportions initiales 40/60 car il ne contient pas de traces de précurseur P2. Pour contrebalancer la faible présence de l'empilement OPP9, une seconde acquisition DRX est réalisée en élargissant la fenêtre d'acquisition et en augmentant le temps de comptage (Figure 3-13). Les faibles pics ( $00\ell$ ) caractéristiques de l'empilement OPP9 sont clairement visibles et les valeurs des paramètres de maille affinés par la méthode de Le Bail [17] sont en excellent accord avec la simulation présentée précédemment (Tableau 3-8).

Paramètre de maille	Simulé	Expérimental
$a_{hex.}$ (Å)	2,826	2,829(1) (0,1 %)
$c_{hex.}$ (Å)	46,67	46,95(1) (0,6 %)

**Tableau 3-8 : Comparaison des paramètres de maille simulés et expérimentaux pour un empilement OPP9. Les écarts relatifs sont également renseignés.**

*Remarque : Il n'était pas intéressant d'effectuer ici des affinements de type Rietveld, puisque le composé OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub> n'a pu être isolé et que les phases OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> et/ou P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> présentes dans les produits finaux ont une structure difficile à caractériser correctement (cf. Chapitre 2). A aucun moment les taux d'alcalins de l'empilement OPP9 ne sont renseignés, mais on suppose qu'ils sont proches de ceux rencontrés dans l'empilement OP4.*



*Figure 3-12 : Comparaison des diffractogrammes sur poudre obtenus à partir de mélanges O3-LiCoO<sub>2</sub> et P2-Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> en différents rapports molaires. Plus la quantité initiale de phase P2 est importante, plus l'intensité du pic (009) de l'empilement OPP9 est importante. Simultanément, l'intensité du pic (004) de l'empilement OP4 diminue. Il n'est cependant pas possible d'obtenir la phase OPP9 seule dans ces conditions, puisque le pic (002) de la phase P2-Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> apparaît dès que le mélange initial est trop riche en sodium.*

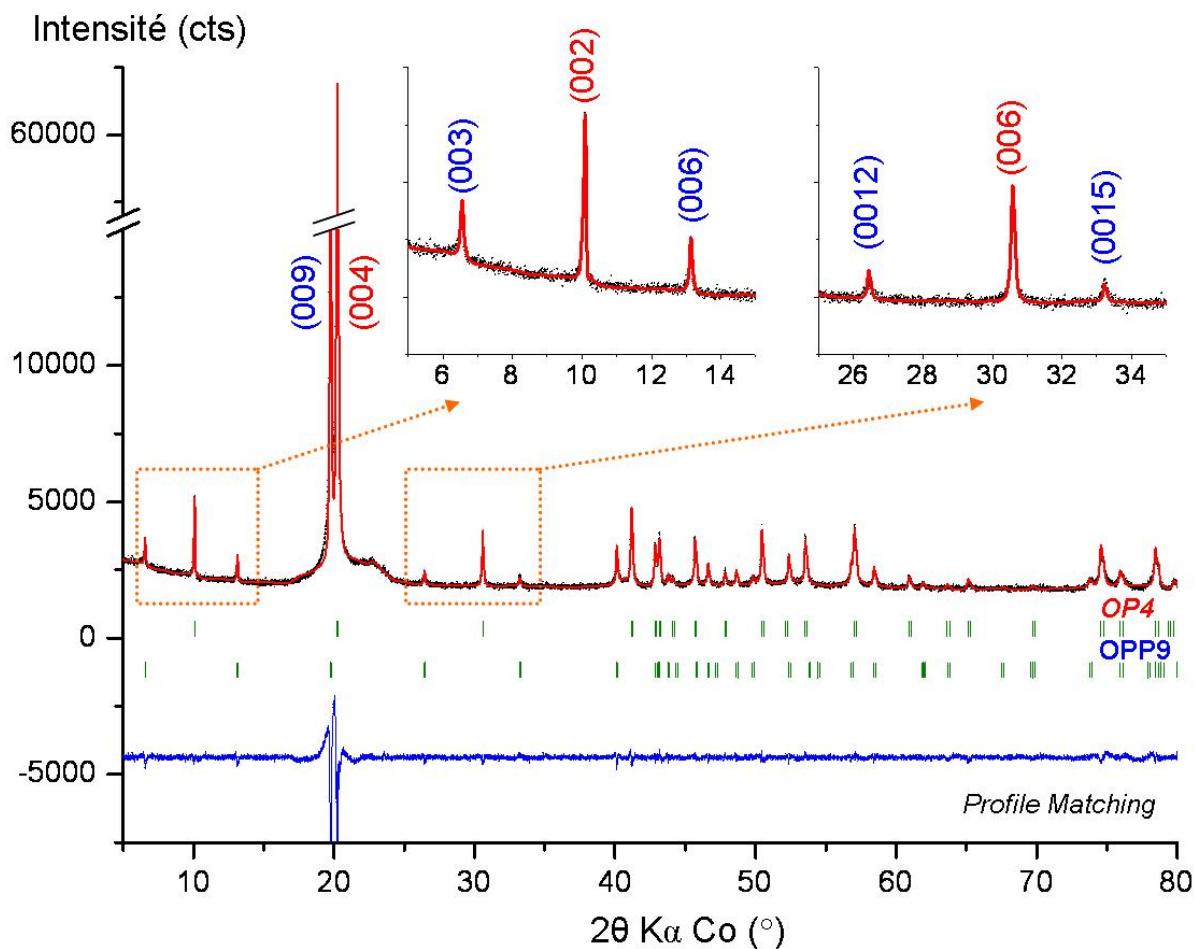


Figure 3-13 : Diffractogramme RX sur poudre obtenu avec un mélange P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub> en proportions molaires 60/40. Le mélange final contient la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> (indexation en rouge) et la phase OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub>, (indexation en bleu). (profil expérimental : croix noire ; simulé : trait plein rouge).

Remarque 2 : Par analogie avec la présence d'un empilement OPP9, un empilement théorique alternant deux couches d'ions lithium (O3) pour une seule couche d'ions sodium (P2) a été imaginé mais n'a pas été mis en évidence expérimentalement pour les mélanges initiaux riches en O3-LiCoO<sub>2</sub>.

### 3. Conclusion

L'empilement OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub> mis en évidence lors des expériences DRX *in situ* a été clairement identifié en modifiant légèrement les proportions initiales des précurseurs P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub>. Ce composé semble se former dans la même gamme de températures et possède une stabilité thermique similaire à celle du composé OP4. De plus, la comparaison des empilements oxygénés de ces deux composés montre qu'il est impossible de

passer de l'empilement OPP9 à l'empilement OP4 par glissement de feuillet. L'empilement OPP9 n'est donc pas un intermédiaire de réaction, d'un point de vue topotactique, au cours de la synthèse de l'empilement OP4 mais bien une nouvelle phase qui peut se former dans les mêmes conditions, le facteur majeur influençant les proportions finales OP4/OPP9 étant les proportions initiales des précurseurs. La présence de ce nouvel empilement augmente la complexité du système lamellaire mixte (Li/Na)CoO<sub>2</sub> et prouve la difficulté d'obtenir la phase OP4 totalement pure.

## D. Propriétés thermoélectriques

### 1. Techniques expérimentales

Afin de mesurer les propriétés intrinsèques du matériau, il est nécessaire d'obtenir un échantillon dense. Le protocole de synthèse précédemment décrit est donc repris en pastillant le mélange des précurseurs P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub> (~ 200 mg de mélange, pastilleuse de 6 mm de diamètre, 2 T appliquées pendant 5 min). La diffraction RX sur pastilles broyées après la trempe révèle que la pureté de la phase est plus difficile à obtenir que dans le cas des synthèses sur poudre. Une explication possible est que la trempe est moins efficace lorsque des pastilles sont insérées dans le tube en or par rapport à une poudre qui occupe tout l'espace interne du tube. Une trempe moins efficace peut localement entraîner une légère décomposition de la phase mixte.

La masse volumique des pastilles est d'environ 4,24 g.cm<sup>-3</sup> ce qui équivaut à 89 % de la masse volumique théorique calculée par Balsys *et al.* [1] et 87 % de celle calculée d'après l'affinement Rietveld sur Li<sub>0,42</sub>Na<sub>0,37</sub>CoO<sub>2</sub> (4,785 g.cm<sup>-3</sup>).

La résistivité électrique en courant continu est mesurée par la méthode des 4 pointes [31, 32], le pouvoir thermoélectrique est mesuré avec un dispositif expérimental développé au laboratoire [33].

La conductivité thermique est obtenue avec la formule de Laplace (Equation 3-3) à l'aide de la diffusivité thermique (mesurée par la technique Flash Laser [34] avec un LFA 457 de Netzsch), de la capacité calorifique massique (mesurée par calorimétrie) et de la masse volumique.



(3-3)

$$\kappa = D \times \rho \times C_p$$

$\kappa$  : conductivité thermique (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$D$  : diffusivité thermique (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$\rho$  : masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>)

$C_p$  : capacité calorifique massique (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

## 2. Propriétés de transport électrique\*

Le pouvoir thermoélectrique augmente progressivement jusqu'à ~ 150 K avant de saturer entre 180 et 220 μV.K<sup>-1</sup> (Figure 3-14). La valeur à température ambiante est en bon accord avec les précédents travaux [2, 5]. En prenant la valeur du pouvoir thermoélectrique à température ambiante et en la considérant comme la limite asymptotique à haute température il est possible de remonter au taux de Co<sup>4+</sup> dans le matériau en utilisant la formule de Heikes généralisée (cf. Chapitre 1). La distorsion des octaèdres CoO<sub>6</sub> entraîne une levée de dégénérescence des orbitales t<sub>2g</sub>. La théorie du champ cristallin prédit la stabilisation du singulet a<sub>1g</sub> par rapport au doublet e'<sub>g</sub> [35, 36] et incidemment une contribution orbitalaire au pouvoir thermoélectrique due à la (double) dégénérescence de l'état e<sub>g</sub>. Cependant, des calculs théoriques prenant en considération des corrélations électroniques prédisent le positionnement inverse [37, 38] et donc l'absence de contribution orbitalaire. Expérimentalement, les résultats de Pollet *et al.* concernant l'étude de monocristaux Bi<sub>1,62</sub>Ca<sub>2,00</sub>Co<sub>1,62</sub>O<sub>7,38-δ</sub> confirment ces travaux théoriques avec une valeur de pouvoir thermoélectrique en accord avec la stabilisation du doublet e<sub>g</sub> issu de t<sub>2g</sub> [21]. Dans le cas de la phase OP4, en prenant une limite asymptotique α = 180 μV.K<sup>-1</sup>, une concentration en trous d'environ 20 % est calculée, ce qui est en bon accord avec les proportions nominales de la synthèse (Li<sub>0,42</sub>Na<sub>0,37</sub>CoO<sub>2</sub>, soit ~ 21 % de Co<sup>4+</sup>). A noter que dans le cas présent, l'environnement du cobalt n'est pas purement D<sub>3d</sub> puisque l'octaèdre est davantage comprimé en regard du plan sodium avec notamment des distances Co – O<sub>Na</sub> plus courtes (Tableau 3-3). Le polyèdre ainsi déformé offre une symétrie locale C<sub>3v</sub> au cobalt dont l'effet sur la levée de dégénérescence et en particulier l'état fondamental est considéré négligeable au regard de l'effet des corrélations qui inverse purement et simplement les niveaux e<sub>g</sub> et a<sub>1g</sub> [37, 38].

L'évolution de la résistivité électrique démontre un comportement globalement activé (δρ/δT < 0) sur une large gamme de températures (Figure 3-14a). A température ambiante, la valeur de la résistivité est inférieure à 40 mΩ.cm, en accord avec les résultats de Bos *et al.* [5].

\* Etude réalisée en collaboration avec R. Decourt.

Cette valeur reste néanmoins deux fois supérieure à la valeur de Ren *et al.* [2] et pourrait expliquer que nous ne puissions observer la faible hystérèse qu'ils mettent en évidence vers 150 K ; cette différence peut être due à la compacité trop faible de l'échantillon. La Figure 3-14b met néanmoins clairement en évidence un régime transitoire de 150 à 250 K où à la fois la conductivité et le pouvoir thermoélectrique passent par un maximum ( $T_{\max} \sim 210$  K ; facteur de puissance  $\sim 1,2 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ). Un tel régime n'a pas pu être mis en évidence par mesure magnétique.

La valeur de la résistivité est étonnamment élevée pour ce système dont les analogues purement Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> ou Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (en terme de remplissage de l'interfeuille) affichent, sur échantillons frittés, des valeurs bien moindres et il est très probable que la faible compacité de ce matériau ( $\sim 87\%$ ) masque partiellement les propriétés intrinsèques de la phase OP4. On peut d'ailleurs remarquer que les énergies d'activation, quelle que soit la gamme de températures et quel que soit le modèle (Arrhenius, *variable range hopping*...) demeurent très faibles ( $<5$  meV) et que l'on peut raisonnablement spéculer sur l'inversion de tendance vers un régime métallique, tel qu'il est observé dans les phases parentes mono-alcalines [39, 40]. Cet aspect a déjà été souligné lors de l'étude de composés Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> qui apparaissent eux aussi soit activés avec une faible énergie d'activation ou métalliques selon la compacité [28].

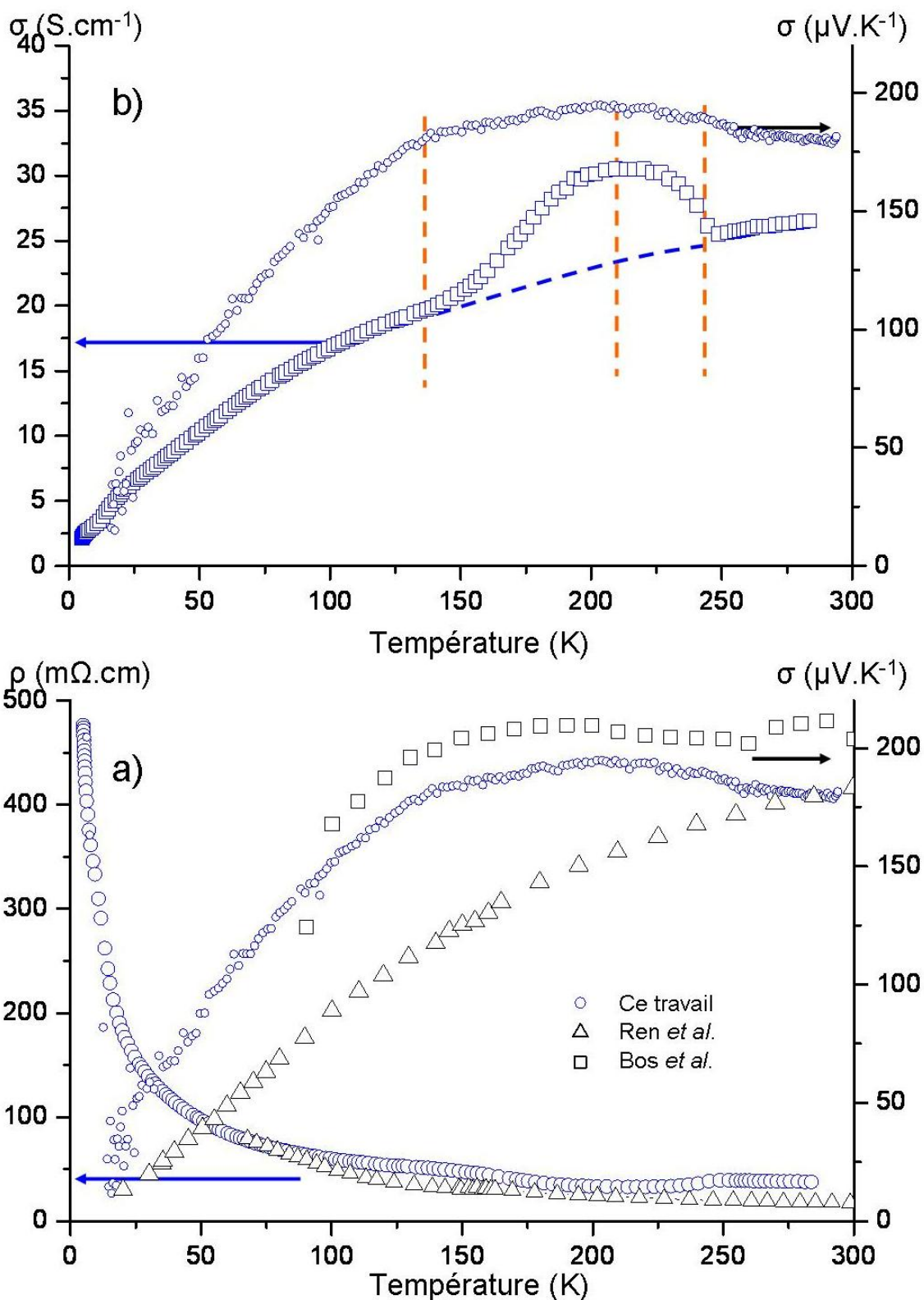


Figure 3-14 : a) Evolution en fonction de la température de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique de la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> (pastille compactée pendant la synthèse, présence de traces de la phase OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub>) et comparaison avec les travaux antérieurs. b) Mise en évidence des correspondances entre la conductivité du matériau et le pouvoir thermoélectrique pendant le régime transitoire entre 130 et 250 K. Les incertitudes sur les mesures de pouvoir thermoélectrique et de résistivité électrique sont de l'ordre de 5 %.

### **3. Conductivité thermique et facteur de mérite**

A température ambiante, la diffusivité thermique mesurée est de  $0,44 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , la capacité calorifique massique est d'environ  $0,72 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Avec une masse volumique de  $4,24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , la conductivité thermique est donc d'environ  $1,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , un ordre de grandeur cohérent avec les mesures de Ren *et al.* (environ  $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  entre 100 et 300 K) [2]. En étudiant des composés polycristallins «  $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{CoO}_2$  » (avec  $x$  allant de 0 à 0,15), Takahata *et al.* retrouvent des valeurs de conductivité thermique du même ordre de grandeur [41]. Ces auteurs proposent d'expliquer ces faibles valeurs par un comportement type PGEC [42], avec un rôle important des défauts dans la faible conduction thermique, puisqu'il n'y a pas de sites vibrant dans ces structures (phénomène de *rattling*). A titre de comparaison la conductivité thermique de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est du même ordre de grandeur.

Le facteur de mérite thermoélectrique calculé avec ces données expérimentales est d'environ  $2,1 \times 10^{-2}$  à température ambiante. La faiblesse de cette valeur est due à la résistivité trop élevée des matériaux, plus de 10 fois supérieure aux valeurs obtenues avec des matériaux  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [41, 43, 44, 45].

Néanmoins, c'est surtout la difficulté de mettre en forme le matériau à cause de sa mauvaise stabilité thermique qui est un frein à de réelles applications dans des modules de conversion thermoélectrique.

*Remarque : L'étude de la phase OP4 en tant que matériau d'électrode positive de batteries au lithium ou au sodium est envisagée dès 1994 par Balsys et al. [1], mais aucun travail ultérieur n'y est consacré. Quelques tests électrochimiques de cyclages galvanostatiques de batteries au sodium ou au lithium ont été réalisés dans le cadre de cette thèse. Les premiers résultats ne présentent pas d'intérêt particulier (par exemple des sauts ou plateaux de potentiel), c'est premiers essais n'ont pas été poursuivis faute de temps.*

## E. Conclusion et perspectives

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> qui était annoncée intéressante pour des applications liées à la thermoélectricité. La métastabilité de la phase a été mise en évidence par des expériences de diffraction RX *in situ*.

En s'inspirant des travaux antérieurs, un nouveau protocole de synthèse a été mis en place afin d'optimiser la pureté des matériaux obtenus. Certes contraignant puisqu'il passe par un traitement en tube en or scellé, ce protocole permet d'effectuer des trempes efficaces en fin de traitement thermique, ce qui limite la décomposition de la phase OP4.

L'étude approfondie de la stabilité thermique de la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> a permis de mettre en évidence un nouvel empilement lamellaire voisin, OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub>, qui alterne deux couches d'ions sodium en site prismatique pour une seule couche d'ions lithium en site octaédrique. La structure de ce matériau, identifiée par diffraction RX, a été simulée par une approche basée sur la conservation dans l'empilement mixte (Li/Na)CoO<sub>2</sub> des caractéristiques cristallographiques des feuillets CoO<sub>2</sub> et des interfeuillets LiO<sub>2</sub> et NaO<sub>2</sub> observés dans les oxydes lamellaires précurseurs.

La structure originale de la phase OP4, comprenant une intercroissance alternée de couches de type P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub>, est confirmée dans cette étude, mais plusieurs questions restent encore en suspens. Les défauts d'empilement dus à une déviance de l'ordre alterné (1 : 1) ont été écartés. Les espaces interfeuillets alcalins n'étant pas totalement remplis, la question de l'existence d'ordres Na<sup>+</sup>/lacunes et Li<sup>+</sup>/lacunes doit également être approfondie. On peut penser que la présence de lacunes de lithium doit être un frein à l'existence d'ordres des ions sodium. Si un ordre existe il devrait alors impliquer les deux sous-réseaux. Nos expériences de diffraction RX n'ont jamais relevé l'existence de raies de surstructure.

Les propriétés de transport de la phase OP4 semblent intéressantes pour une application thermoélectrique puisque le pouvoir thermoélectrique est élevé, la résistivité électrique relativement faible avec un comportement faiblement activé voire métallique, et une faible conductivité thermique. Cependant, la difficulté à obtenir cette phase à la fois pure et dense limite les réelles possibilités d'application. Ce constat est accentué par les problèmes d'instabilité en température mis en évidence dans cette étude.

La structure elle-même de la phase OP4 n'en demeure pas moins particulièrement intéressante. En effet, utilisée en tant que précurseur d'échanges ioniques topotactiques, elle permet d'obtenir les empilements inédits qui font l'objet des chapitres suivants de ce manuscrit.

## F. Références

- [1] R. Balsys, R. Lindsay Davis. *Solid State Ionics*, 1994. **69**(1), 69
- [2] Z. Ren, J. Shen, S. Jiang, X. Chen, C. Feng, Z. Xu, G. Cao. *J. Phys. Condens. Matter*, 2006. **18**(29), L379
- [3] X. Chen, X.-F. Xu, R.-X. Hu, Z. Ren, Z.-A. Xu, G.-H. Cao. *Acta Phys. Sin.*, 2007. **56**, 1627
- [4] S. Jiang, Z. Ren, G. Cao. *China Sciencepaper Online*, 2008
- [5] J. Bos, J. Hertz, E. Morosan, R. Cava. *J. Solid State Chem.*, 2007. **180**(11), 3211
- [6] K. Vidyasagar, J. Gopalakrishnan. *J. Solid State Chem.*, 1982. **42**(2), 217
- [7] S. Miyazaki, S. Kikkawa, M. Koizumi. *Synth. Met.*, 1983. **6**(C), 211
- [8] S. Kikkawa, S. Miyazaki, M. Koizumi. *Mater. Res. Bull.*, 1985. **20**(4), 373
- [9] S. Kikkawa, S. Miyazaki, M. Koizumi. *J. Solid State Chem.*, 1986. **62**(1), 35
- [10] S. Kikkawa, H. Ohkura, M. Koizumi. *Mater. Chem. Phys.*, 1987. **18**(4), 375
- [11] Q. Huang, M. Foo, R. Pascal Jr., J. Lynn, B. Toby, T. He, H. Zandbergen, R. Cava. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004. **70**(18), 184110
- [12] A. Semenova, D. Kellerman, I. Baklanova, L. Perelyaeva, E. Vovkotrub. *Chem. Phys. Lett.*, 2010. **491**(4-6), 169
- [13] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas. *Solid State Ionics*, 2000. **128**(1-4), 11
- [14] C. Tessier, P. Haumesser, P. Bernard, C. Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, 1999. **146**(6), 2059
- [15] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. Dilanian, T. Sasaki. *Nature*, 2003. **422**(6927), 53
- [16] G. Lang, J. Bobroff, H. Alloul, G. Collin, N. Blanchard. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008. **78**(15), 155116
- [17] A. Le Bail, H. Duroy, J. Fourquet. *Mater Res Bull*, 1988. **23**(3), 447
- [18] H. Rietveld. *J. Appl. Cryst.*, 1969. **2**(2), 65
- [19] R. Balsys, R. Davis. *Solid State Ionics*, 1997. **93**(3-4), 279
- [20] J. Rouxel. *J. Solid State Chem.*, 1976. **17**(3), 223
- [21] M. Pollet, J. Doumerc, E. Guilmeau, D. Grebille, J. Fagnard, R. Cloots. *J. Appl. Phys.*, 2007. **101**(8), 083708

- [22] M. Treacy, J. Newsam, M. Deem. *Proceedings - Royal Society of London, A*, 1991. **433**(1889), 499
- [23] F. Tournadre, L. Croguennec, I. Saadoune, D. Carlier, Y. Shao-Horn, P. Willmann, C. Delmas. *J. Solid State Chem.*, 2004. **177**(8), 2790
- [24] F. Tournadre, L. Croguennec, P. Willmann, C. Delmas. *J. Solid State Chem.*, 2004. **177**(8), 2803
- [25] M. Blangero. *Cobaltites lamellaires d'alcalins: Cristallochimie et Thermoélectricité*. Ph.D. thesis, University of Bordeaux 1, 2008
- [26] A. Artemenko, M. Ménétrier, M. Pollet, C. Delmas. *J. Appl. Phys.*, 2009. **106**(6), 064914
- [27] D. Carlier, I. Saadoune, L. Croguennec, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas. *Solid State Ionics*, 2001. **144**(3-4), 263
- [28] D. Carlier. *Contribution à la caractérisation de matériaux d'électrode positive O3-LiNi<sub>0,30</sub>Co<sub>0,70</sub>O<sub>2</sub> et O2-LiCoO<sub>2</sub>: RMN et calculs ab-initio*. Ph.D. thesis, University of Bordeaux I, 2001
- [29] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau, P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, 1973. **6**(4), 532
- [30] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller. *Phys. B+C (Amsterdam, Neth.)*, 1980. **99**(1-4), 81
- [31] J. Laplume. *L'onde électrique*, 1955. **335**, 113
- [32] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci, P. Hagenmuller. *Rev. Phys. Appl.*, 1985. **20**, 795
- [33] P. Dordor, E. Marquestaut, G. Villeneuve. *Rev. Phys. Appl.*, 1980. **15**, 1607
- [34] B. Hay, J.-R. Filz, J.-C. Batsale. *Techniques de l'Ingénieur*, 2004. p. R2955
- [35] W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000. **62**(11), 6869
- [36] W. Koshibae, S. Maekawa. *Phys. Rev. Lett.*, 2003. **91**(25), 2570031
- [37] S. Landron, M.-B. Lepetit. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006. **74**(18), 184507
- [38] S. Landron, M.-B. Lepetit. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008. **77**(12), 125106
- [39] M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur, C. Delmas. *J. Mater. Chem.*, 1999. **9**(5), 1135



- [40] W. Zhang, Y. Zhao, Z. Guo, P. Qiao, L. Cui, L. Luo, X. Zhang, H. Yu, Y. Shi, S. Zhang, T. Zhao, J. Li. *Solid State Communications*, 2005. **135**(8), 480
- [41] K. Takahata, Y. Iguchi, D. Tanaka, T. Itoh, I. Terasaki. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000. **61**(19), 12551
- [42] G. A. Slack. *CRC Handbook of Thermoelectrics*:. Ed. D.M. Rowe, 1995
- [43] J. Molenda, C. Delmas, P. Hagenmuller. *Solid State Ionics*, 1983. **9-10**(PART 1), 431
- [44] J. Molenda, C. Delmas, P. Dordor, A. Stoklosa. *Solid State Ionics*, 1984. **12**(C), 473
- [45] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 1997. **56**(20), R12685



## Chapitre 4 : Etude de la phase O4-LiCoO<sub>2</sub>

---

### Sommaire

A. Les empilements LiCoO <sub>2</sub> existants .....	133
B. Application théorique de l'échange P2 → O2 à la phase OP4.....	137
C. Conditions expérimentales des échanges ioniques.....	142
D. Caractérisation structurale et composition chimique .....	143
E. Caractérisation physico-chimique .....	146
F. Conclusion et perspectives .....	150
G. Références .....	151

### A. Les empilements LiCoO<sub>2</sub> existants

En gardant la structure lamellaire des oxydes AMO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub> adopte différents empilements représentés à la Figure 4-1.

L'empilement O3 est caractérisé par des octaèdres LiO<sub>6</sub> qui partagent des arêtes avec les octaèdres CoO<sub>6</sub> environnants. Ce polytype cristallise dans le groupe d'espace R-3m avec les paramètres de maille hexagonaux  $a_{hex} = 2,8143(2) \text{ \AA}$  et  $c_{hex} = 14,049(1) \text{ \AA}$  et une séquence de l'empilement oxygéné AB – CA – BC [1]. Il s'agit du polytype obtenu à haute température et commercialement employé en tant que matériau d'électrode positive de certaines batteries Li - ion.

L'empilement O2 est caractérisé par des octaèdres LiO<sub>6</sub> qui partagent des arêtes avec trois octaèdres CoO<sub>6</sub> d'un feuillet et possèdent une face commune avec l'octaèdre CoO<sub>6</sub> du feuillet opposé. La séquence de l'empilement oxygéné est ici AB – CB, le groupe d'espace est P6<sub>3</sub>mc. Dans cette configuration, la répulsion coulombienne Li<sup>+</sup> – Co<sup>3+</sup> est plus forte du fait du partage d'une face commune, et l'épaisseur d'une couche complète LiCoO<sub>2</sub> est par conséquent plus importante (~ 2 %) que pour le polytype O3 ( $c_{hex.O2}/2 = 4,768 \text{ \AA} > c_{hex.O3}/3 = 4,683 \text{ \AA}$ ). Le paramètre  $a_{hex}$  est quant à lui très légèrement inférieur (2,8025 Å) [2]. Ce polytype est obtenu par échange ionique Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> en solution à partir de la phase P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> [3]. Lors de l'échange ionique, un glissement de feuillet

CoO<sub>2</sub> est nécessaire pour que l'empilement oxygéné puisse offrir des sites d'intercalation octaédriques plutôt que prismatiques (Figure 4-2). Le polytype O2-LiCoO<sub>2</sub> est métastable du fait de la répulsion électronique Li<sup>+</sup> - Co<sup>3+</sup> importante lors du partage de face entre deux octaèdres CoO<sub>6</sub> et LiO<sub>6</sub>. La transformation O2-LiCoO<sub>2</sub> → O3-LiCoO<sub>2</sub> se produit à partir de 100 °C de manière irréversible [2, 4]. Le polytype O2-LiCoO<sub>2</sub> est donc moins stable que le polytype O3-LiCoO<sub>2</sub>, comme le confirme des calculs de stabilité relative (+ 72 meV/unité formulaire) [5].

L'empilement O1 est adopté par les composés très fortement désintercalés Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (ou □CoO<sub>2</sub>) obtenus à partir de O3-LiCoO<sub>2</sub> [6]. Dans ce cas les octaèdres □O<sub>6</sub> partagent des faces avec les octaèdres CoO<sub>6</sub>.

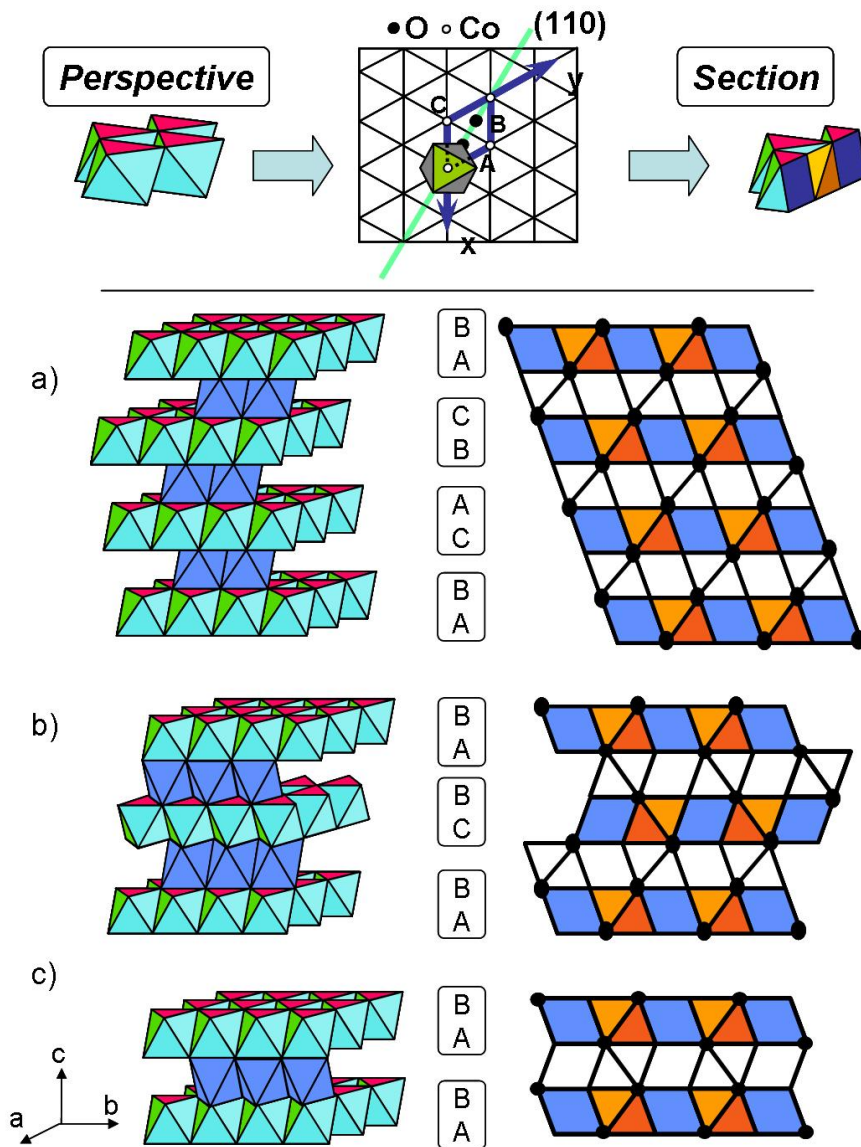


Figure 4-1 : Représentation en perspective et suivant la section [110] des différents empilements lamellaires O3-LiCoO<sub>2</sub> (a) O2-LiCoO<sub>2</sub> (b) et O1-Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (□CoO<sub>2</sub>). Les doublets de lettres correspondent à la séquence de l'empilement oxygéné.

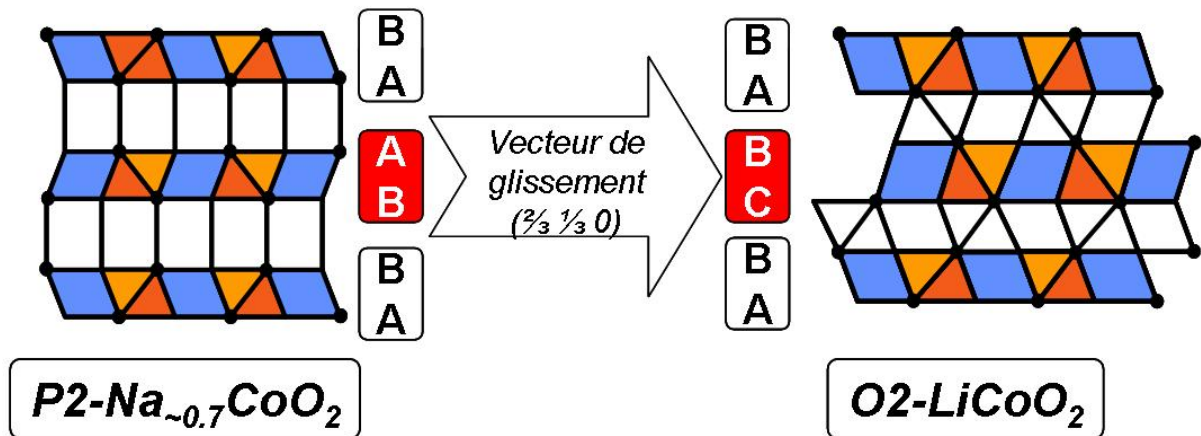


Figure 4-2 : Représentation en coupe de l'échange ionique permettant d'obtenir le polytype O2-LiCoO<sub>2</sub> à partir de la phase P2-Na<sub>~0.7</sub>CoO<sub>2</sub>, avec en particulier le glissement du feuillet CoO<sub>2</sub>.

Deux autres types d'empilements ont été mis en évidence lors de l'étude de la désintercalation électrochimique de la phase O2-LiCoO<sub>2</sub> :

- L'empilement O6 identifié par Mendiboure *et al.* pour la composition Li<sub>0,62</sub>CoO<sub>2</sub> [7]. Il peut être décrit comme une combinaison alternée selon l'axe  $c_{hex}$  d'empilements de type O2 qui se succèdent de manière « tête-bêche ». En se focalisant sur l'environnement des octaédres CoO<sub>6</sub> ; ceux-ci partagent de manière alternée soit des faces (configuration O1) ou soit des arêtes (configuration O3) avec des octaédres LiO<sub>6</sub>. Un mécanisme de glissement de feuillets permet d'obtenir cet empilement à partir du type O2 (Figure 4-3a).
- Pour les compositions  $0,52 < x \leq 0,72$ , Paulsen *et al.* ont montré l'existence d'un nouvel empilement dérivant de l'empilement O2 par le glissement d'un feuillet d'un demi-vecteur ( $1/3 \ 1/6 \ 0$ ), ce qui implique des nouvelles positions atomiques différentes des positions A, B et C du réseau triangulaire [4]. Les ions lithium s'intercalent dans deux types de sites tétraédriques (Figure 4-3b) [8, 9]. Cet empilement est nommé T<sup>#</sup>2, le symbole (#) indiquant la spécificité de l'empilement oxygéné qui ne peut pas se décrire seulement à partir des positions atomiques classiques A, B et C d'un empilement compact.

*Remarque : une variété « spinelle » de LiCoO<sub>2</sub> synthétisée à basse température (400 °C) est également rapportée dans la littérature [10, 11, 12, 13].*

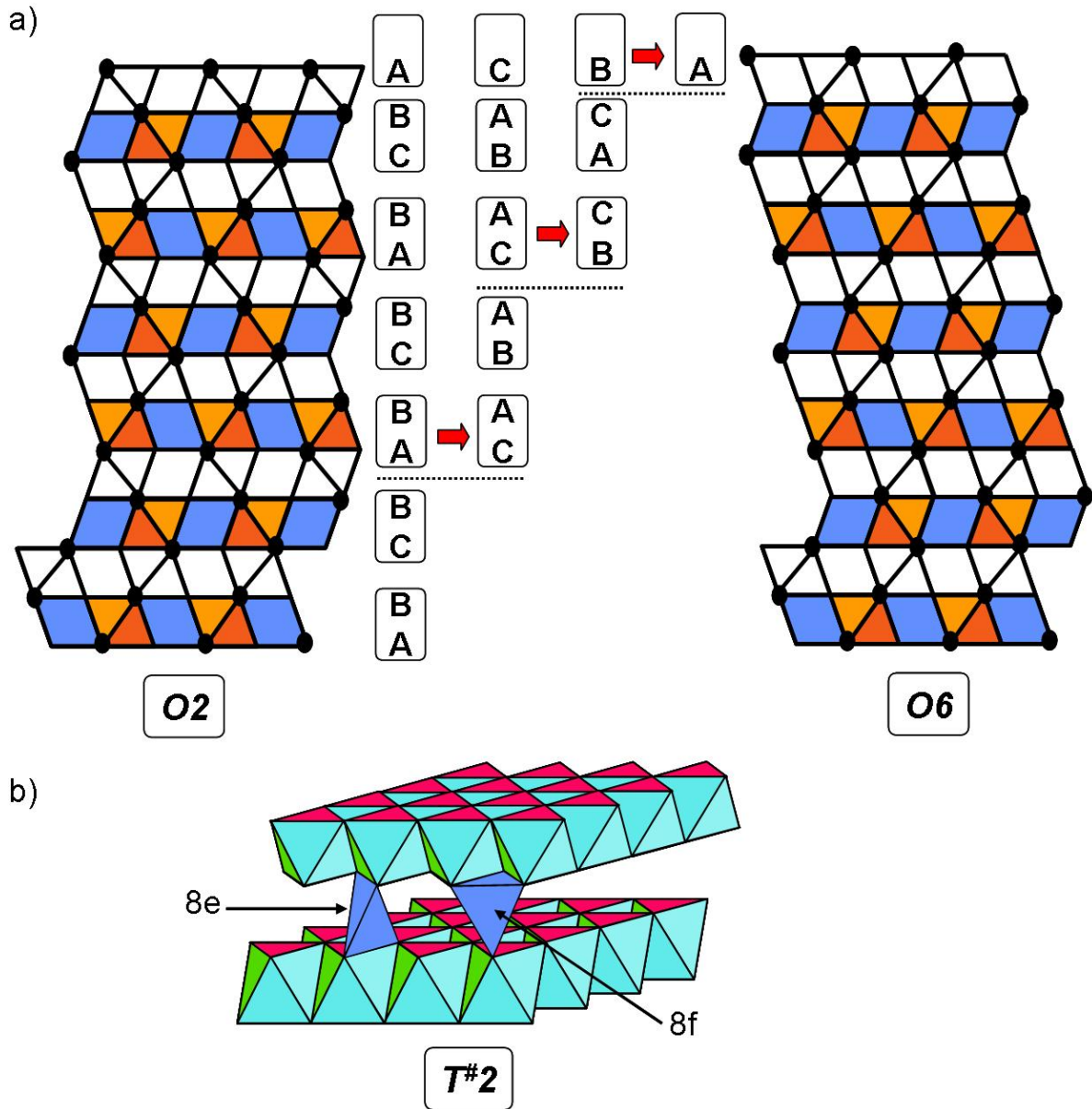


Figure 4-3 : a) Représentation selon le plan [110] du mécanisme de glissement des feuillets permettant le passage d'un empilement O2 à un empilement O6 lors de la désintercalation électrochimique de la phase O2-LiCoO<sub>2</sub>; b) Vue en perspective de l'empilement T<sup>#</sup>2-Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0,52 ≤ x ≤ 0,72) avec les deux types de sites tétraédriques qu'occupent les ions lithium. Figures d'après [5].

## B. Application théorique de l'échange P2 → O2 à la phase OP4

En se focalisant sur les caractéristiques cristallographiques des phases P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> [14] et O2-LiCoO<sub>2</sub> [2], l'échange ionique P2 → O2 se traduit par (i) le glissement d'un feuillet CoO<sub>2</sub> sur deux, (ii) une diminution de l'épaisseur de l'espace interfeuillet AO<sub>2</sub> (de 3,471 à 2,703 Å), et (iii) une légère augmentation de l'épaisseur du feuillet CoO<sub>2</sub> (de 1,967 à 2,065 Å).

La phase ordonnée mixte OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> étudiée au chapitre 3 présente une alternance d'empilements P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub>. En transposant les caractéristiques de l'échange P2 → O2 à l'empilement OP4, un échange ionique Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> similaire n'affectant que les couches contenant les ions sodium est envisageable. Dans ce cas, un bloc entier LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (comprenant une couche lithium de type O3) glisserait d'un vecteur  $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0)$  (Figure 4-4). Le nouvel empilement ainsi obtenu se décrirait par une alternance de blocs O2-LiCoO<sub>2</sub> issus de P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub> déjà présents dans la structure lamellaire (Figure 4-5).

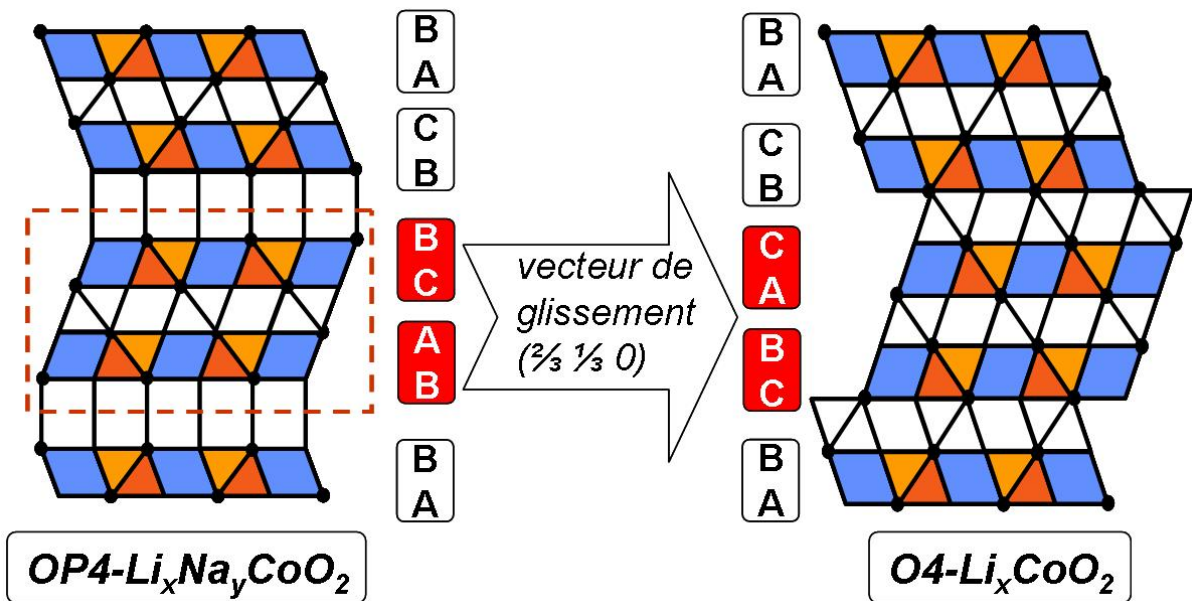
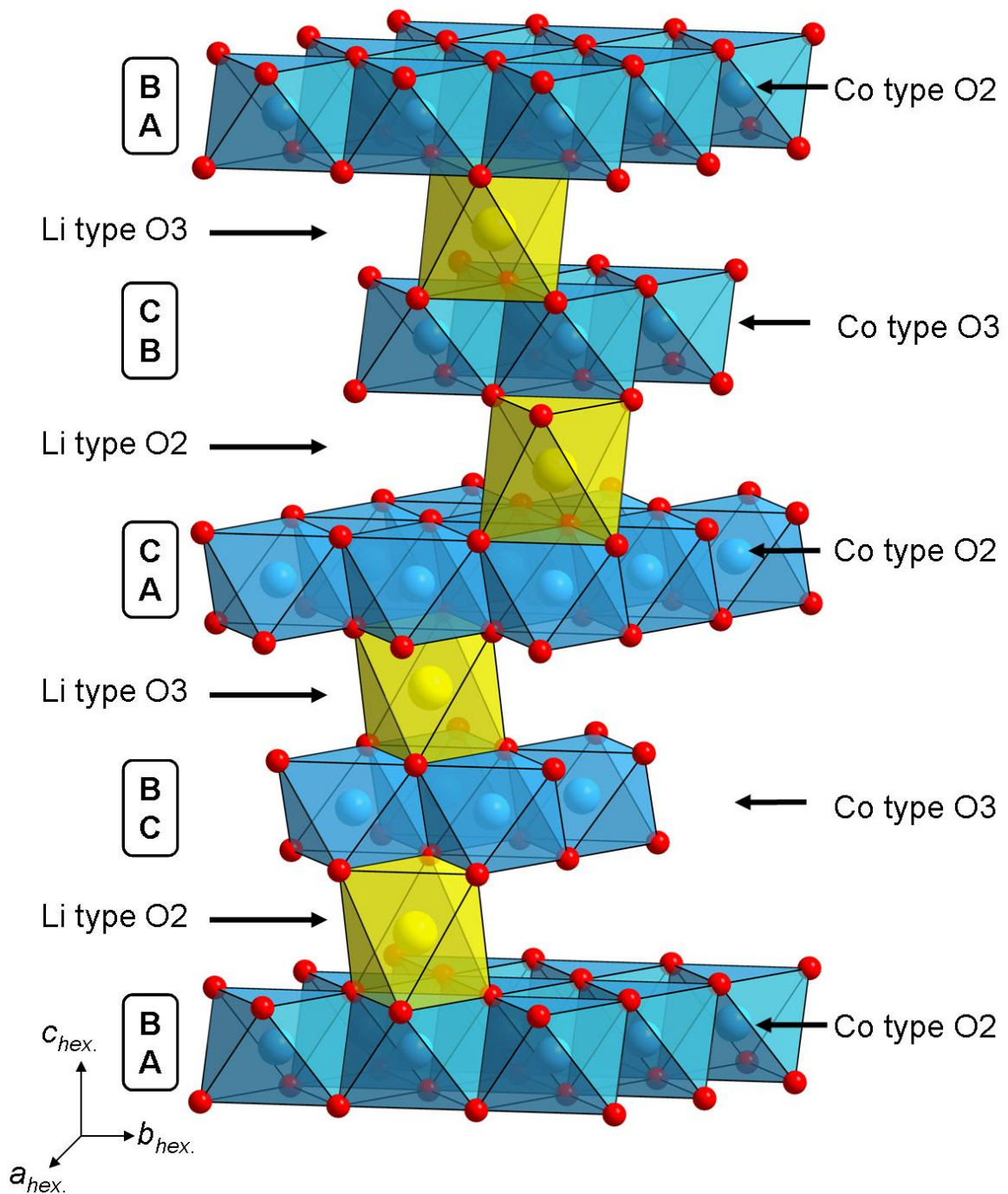


Figure 4-4 : Représentation en section selon [110] de l'échange OP4 → O4 avec le glissement d'un bloc entier LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (rectangle en pointillés rouges) d'un vecteur  $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0)$ .





*Figure 4-5 : Représentation en perspective de l'empilement O4-LiCoO<sub>2</sub>, avec l'alternance de couches de type O2 et O3. Pour le type O3, les octaèdres LiO<sub>6</sub> ne partagent que des arêtes avec des octaèdres CoO<sub>6</sub>, alors que pour le type O2, les octaèdres LiO<sub>6</sub> partagent une face et trois arêtes. Il en résulte deux types d'octaèdres CoO<sub>6</sub> qui partagent soit seulement des arêtes (configuration O3), soit une face et trois arêtes (configuration O2) avec les octaèdres LiO<sub>6</sub>. Pour plus de clarté, un seul site lithium est occupé par espace interfeuillet. Les positions des plans oxygénés sont aussi renseignées.*

La simulation de cet empilement inédit reprend les étapes décrites dans le chapitre 2 concernant la constitution théorique de l'empilement OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub> :

- La première étape est la construction couche par couche qui tient compte des caractéristiques structurales des empilements O3 et O2-LiCoO<sub>2</sub> (Tableau 4-1). La périodicité de l'empilement alterné apparaît pour quatre feuillets CoO<sub>2</sub> et l'empilement est en conséquence de type O4-LiCoO<sub>2</sub>.
- Les atomes sont positionnés dans un groupe d'espace P1 avant toute opération de recherche de symétrie, avec tout d'abord les ions oxygène dont la cote z est obtenue à partir des épaisseurs des feuillets CoO<sub>2</sub> et des interfeuillets LiO<sub>2</sub>. L'épaisseur des feuillets CoO<sub>2</sub> varie de manière alternée suivant les environnements des ions lithium. Par simplicité les positions des cations cobalt et lithium sont fixées au centre des octaèdres d'oxygène (Tableau 4-2).
- La recherche de symétrie aboutit au groupe d'espace P6<sub>3</sub>mc avec les paramètres de maille et les positions atomiques résumées dans le Tableau 4-3.
- La dernière étape est la simulation du diffractogramme RX d'une phase théorique O4-LiCoO<sub>2</sub>. La ressemblance avec les polytypes O3 et O2-LiCoO<sub>2</sub> est grande, avec notamment des épaisseurs de feuillets et d'interfeuillets proches. Les positions des pics de diffraction les plus intenses (respectivement (003) pour le polytype O3, (002) pour le O2 et (004) pour le O4) sont par conséquent très proches, vers 2θ ~ 22 ° (Figure 4-6). En revanche, les différences sont plus importantes aux plus grands angles et il est possible d'identifier des pics de diffraction propres à l'empilement O4-LiCoO<sub>2</sub>, par exemple les pics (103), (105) et (1010).

	O3-LiCoO <sub>2</sub> [1]	O2-LiCoO <sub>2</sub> [2]
Paramètre de maille $a_{hex}$ (Å)	2,8143(2)	2,8025(1)
Epaisseur du feuillet CoO <sub>2</sub> (Å)	2,049(1)	2,065(3)
Epaisseur de l'interfeuillet LiO <sub>2</sub> (Å)	2,633(1)	2,703(3)

**Tableau 4-1 : Caractéristiques des empilements O3 et O2-LiCoO<sub>2</sub> tirés de la littérature et servant à la simulation de l'empilement O4-LiCoO<sub>2</sub>.**

Nature de l'élément	Site occupé	Epaisseur cumulée (Å)	Coordonnée z
Oxygène	A	18,890	1,000
Lithium (type O3)	B	17,584	0,930
Oxygène	C	16,267	0,861
Cobalt (type O2)	A	15,235	0,806
Oxygène	B	14,202	0,751
Lithium (type O2)	A	12,851	0,680
Oxygène	C	11,499	0,608
Cobalt (type O3)	B	10,475	0,554
Oxygène	A	9,45	0,500
Lithium (type O3)	C	8,134	0,430
Oxygène	B	6,817	0,361
Cobalt (type O2)	A	5,785	0,306
Oxygène	C	4,752	0,251
Lithium (type O2)	A	3,401	0,180
Oxygène	B	2,049	0,108
Cobalt (type O3)	C	1,025	0,054
Oxygène	A	0	0,000

**Tableau 4-2 : Description théorique de l'empilement O4-LiCoO<sub>2</sub> par couches atomiques. Les positions A, B et C renseignent les coordonnées x et y des plans atomiques (A = 2/3, 1/3, z; B = 1/3, 2/3, z et C = 0, 0, z).**

Groupe d'espace : P6<sub>3</sub>mc

		$a_{hex.} = 2,802 \text{ \AA}$			$c_{hex.} = 18,89 \text{ \AA}$
Atome	Site	Position de Wyckoff			Occupation
		x	y	z	
Co (1)	2a	0	0	0	1
Co (2)	2b	2/3	1/3	0,248	1
Li (1)	2a	0	0	0,374	1
Li (2)	2b	1/3	2/3	0,124	1
O (1)	2a	0	0	0,194	1
O (2)	2b	2/3	1/3	0,055	1
O (3)	2b	1/3	2/3	0,302	1
O (4)	2b	2/3	1/3	0,445	1

**Tableau 4-3 : Paramètres structuraux théoriques de l'empilement O4-LiCoO<sub>2</sub>.**

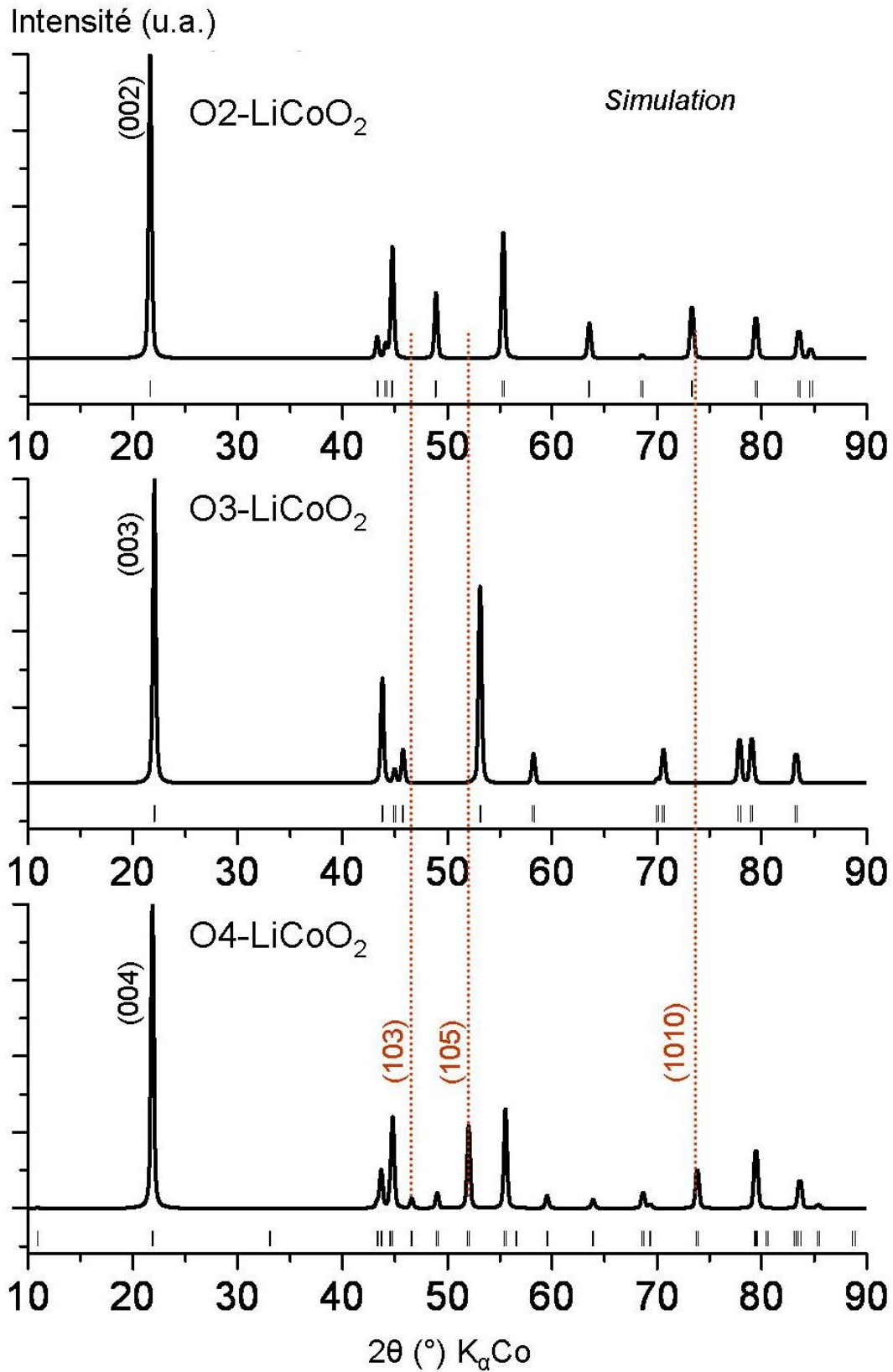


Figure 4-6 : Comparaison des diffractogrammes RX simulés des polytypes O2, O3 et O4-LiCoO<sub>2</sub>. Les lignes pointillées verticales marquent les positions des pics (103), (105) et (1010) caractéristiques de l'empilement O4.

## C. Conditions expérimentales des échanges ioniques

L'oxyde lamellaire mixte OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> est préparé dans les conditions expérimentales optimales détaillées au chapitre 3 : un mélange de O3-LiCoO<sub>2</sub> et P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> dans les proportions molaires 42/58 est scellé dans un tube en or, chauffé 24 h à 920 °C, puis trempé à la fin du traitement thermique. Deux voies de synthèses sont étudiées pour l'échange ionique Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> : la méthode des sels fondus et la voie en solution.

### 1. La méthode des sels fondus

Le précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> est mélangé à du nitrate de lithium et du nitrate de potassium. LiNO<sub>3</sub> est en large excès afin de promouvoir l'échange ionique (rapport molaire  $n_{\text{LiNO}_3}/n_{\text{Na}} \approx 5$  en se basant sur une composition OP4-Li<sub>0,4</sub>Na<sub>0,4</sub>CoO<sub>2</sub> déterminée par ICP-AES). KNO<sub>3</sub> est ajouté dans les conditions eutectiques du mélange binaire LiNO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub> (rapport molaire 2/3) afin d'abaisser le point de fusion du sel.

Le mélange est chauffé 15 h à 150 °C (rampes de montée et descente en température fixées à respectivement + 2 °C.min<sup>-1</sup> et - 5 °C.min<sup>-1</sup>). A la fin du traitement thermique, le produit solidifié est lavé dans 2 L d'eau distillée chauffée (~70 °C) sous agitation pendant quelques heures. Le produit est ensuite filtré et séché. Plusieurs étapes de lavage sont parfois nécessaires afin d'éliminer la totalité des nitrates présents, que ce soit les nitrates de lithium et de potassium initialement en excès dans le mélange ou le nitrate de sodium qui s'est formé pendant l'échange ionique.

### 2. La méthode en solution

Les conditions expérimentales sont celles utilisées par Paulsen *et al.* pour l'obtention du polytype O2-LiCoO<sub>2</sub> [4] : la poudre du précurseur OP4 est directement plongée dans une solution riche en ions lithium (mélange LiCl | LiOH avec [Li<sup>+</sup>] ~ 5 mol.L<sup>-1</sup>) sous agitation et chauffage à reflux pendant 24 h. L'étape de lavage finale est similaire à celle décrite précédemment.

Les deux méthodes donnent des résultats similaires et seuls ceux obtenus par la méthode des sels fondus sont ici présentés.

## D. Caractérisation structurale et composition chimique

La Figure 4-7 présente les diffractogrammes RX de l'empilement O4-LiCoO<sub>2</sub> (à la fois expérimental et simulé). Aucun pic de diffraction caractéristique des empilements O3 et O2-LiCoO<sub>2</sub> n'est décelable et tous ceux présents peuvent être indexés dans un système hexagonal avec les paramètres de maille  $a_{hex.} = 2,802(1) \text{ \AA}$  et  $c_{hex.} = 18,89(1) \text{ \AA}$ . Ce résultat est en excellent accord avec les paramètres de maille théoriques trouvés pour l'empilement O4-LiCoO<sub>2</sub> (Tableau 4-3).

Les pics (00 $\ell$ ) et (hk0) sont relativement fins tandis que les pics (h0 $\ell$ ) sont assez larges. Cet effet a été expliqué pour Ni(OH)<sub>2</sub> par Tessier *et al.* par la présence de fautes d'empilement : des fautes de croissance et des fautes de déformation [15]. Dans les deux cas, des simulations ont prouvé que des écarts à l'empilement idéal entraînent l'élargissement des pics de diffraction autres que (00 $\ell$ ) et (hk0). Les fautes d'empilement dans le composé O4-LiCoO<sub>2</sub> apparaissent sûrement lors de l'échange ionique. En effet, le glissement d'un bloc LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nécessaire pour obtenir l'empilement O4 peut localement être fauté (*e.g.* avec un vecteur de glissement inadéquat).

L'analyse chimique par ICP – AES du matériau après l'échange ionique révèle des rapports sodium/cobalt de l'ordre de 0,08(5) et lithium/cobalt proche de 0,80(5). Même en répétant plusieurs fois le processus d'échange ionique ces traces de sodium ne s'éliminent pas (Figure 4-8). Deux hypothèses peuvent expliquer ces faibles traces de sodium :

- Une faible partie du précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> n'a pas réagi pendant l'étape d'échange ionique. Ceci est possible notamment à l'intérieur des grains. L'épaulement du pic de diffraction (004) pourrait alors être dû au pic (002) du précurseur.
- Le matériau final globalement de type O4-LiCoO<sub>2</sub> contient quelques traces de sodium dans sa structure. Il s'agit soit d'un feuillet entier d'ions sodium qui n'a pas été affecté, ou soit d'ions sodium présents dans un feuillet très majoritairement rempli d'ions lithium. Afin de respecter la séquence de l'empilement oxygéné, ces ions sodium s'intercaleraient dans un site octaédrique, comme c'est le cas dans le composé O3-NaCoO<sub>2</sub> [16].

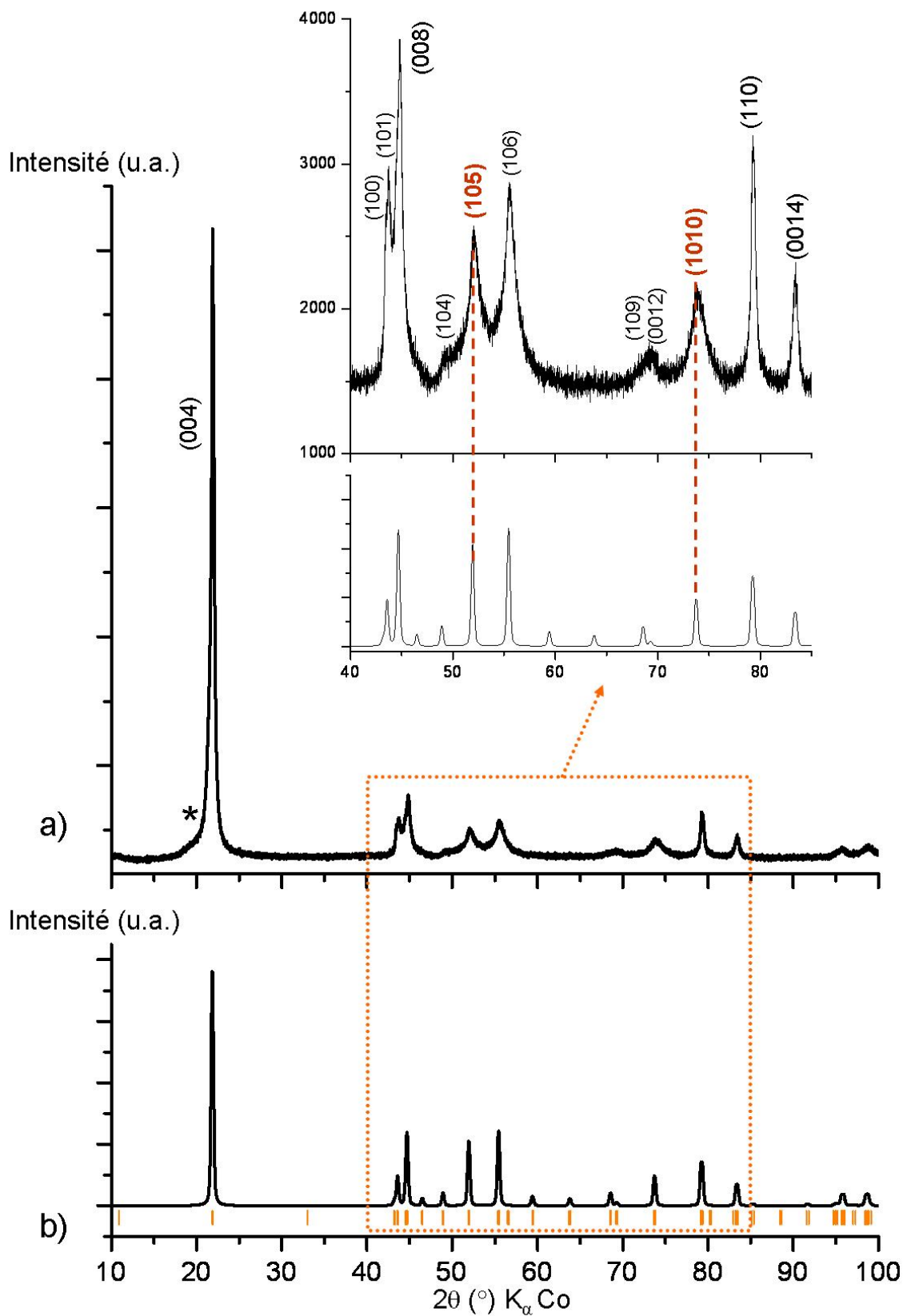
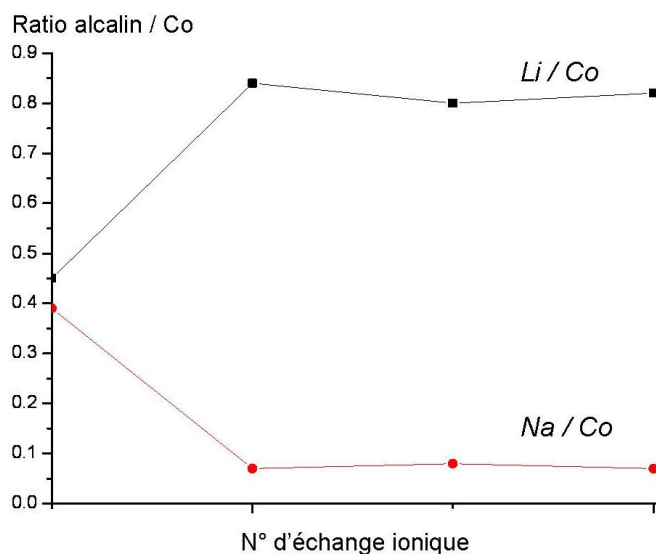


Figure 4-7 : Comparaison entre le diffractogramme expérimental du produit issu de l'échange Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> à partir de la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> et le diffractogramme théorique de l'empilement O4-LiCoO<sub>2</sub>. L'épaulement (\*) peut être expliqué par la présence résiduelle du précurseur OP4.



Le ratio lithium/cobalt nettement inférieur à 1 implique des feuillets de lithium lacunaires. Pourtant lors de l'échange ionique à partir de la phase P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub>, la composition chimique du polytype O2 obtenu est stœchiométrique. En supposant que l'échange Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> soit aussi total dans le cas du précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> les couches lithium de type O2 devraient être remplies. Ceci implique que les couches d'ions lithium de type O3 soient initialement lacunaires dans le précurseur (*cf.* Chapitre 2) et ne soient pas ou peu modifiées pendant l'échange ionique. Ceci est déjà connu pour les cyclages électrochimiques des batteries Li || LiCoO<sub>2</sub> pour lesquelles il est impossible d'atteindre en décharge la composition initiale Li<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>. A la fin de la première décharge la composition atteinte n'est jamais Li<sub>1</sub>CoO<sub>2</sub>. En effet, il est difficile pour les derniers ions lithium de pénétrer au cœur des grains du matériau d'électrode.



**Figure 4-8 :** Evolution de la composition chimique (déterminée par ICP-AES) après plusieurs étapes d'échange ionique sodium/lithium. A noter qu'un broyage planétaire supplémentaire a été effectué avant la 4<sup>e</sup> étape d'échange ionique, sans pour autant améliorer la composition chimique.

L'obtention de la phase O4-LiCoO<sub>2</sub> a été récemment confirmée par Komaba *et al.* Ces auteurs ont imaginé un empilement OT<sup>#</sup>4 alternant des feuillets lithium O3 et T<sup>#</sup>2 [17]. Le diffractogramme obtenu ne rend cependant pas compte d'une telle hypothèse et les possibles couches de type T<sup>#</sup>2 ne seraient vues que comme des fautes d'empilements éventuellement à l'origine de l'élargissement des pics de diffraction. L'empilement O4 est donc confirmé. Le Tableau 4-4 compare certaines données cristallographiques expérimentales des polytypes O2, O3 et O4-LiCoO<sub>2</sub>. Le paramètre  $a_{hex}$  varie peu entre les trois empilements. L'augmentation régulière de l'épaisseur moyenne d'une couche LiCoO<sub>2</sub> (*i.e.* le paramètre  $c_{hex}$  divisé par le nombre de feuillets, noté  $d$ ) reflète l'augmentation de la répulsion électronique Li<sup>+</sup> - Co<sup>3+</sup> le

long de l'axe  $c_{hex}$ , ce qui traduit l'augmentation du nombre de feuillets de type O2 où les octaèdres LiO<sub>6</sub> et CoO<sub>6</sub> partagent une face commune.

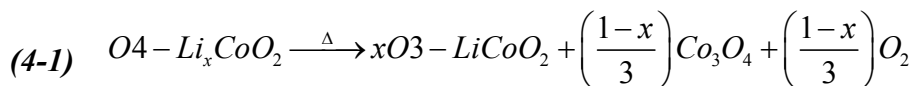
	O3-LiCoO <sub>2</sub> [1]	O4-Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub>	O2-LiCoO <sub>2</sub> [2]
Groupe d'espace	R-3m	P6 <sub>3</sub> mc	P6 <sub>3</sub> mc
$a_{hex}$ (Å)	2,8143(2)	2,802(1)	2,80247(4)
$c_{hex}$ (Å)	14,049(1)	18,89(2)	9,5358(3)
Nombre de feuillets par unité hexagonale ( $n$ )	3	4	2
$d = c_{hex}/n$ (Å)	4,683(1)	4,72(2)	4,7679(2)

**Tableau 4-4 : Paramètres cristallographiques expérimentaux des trois polytypes de LiCoO<sub>2</sub>.**

## E. Caractérisation physico-chimique

### 1. Stabilité thermique

La moins bonne stabilité du polytype O2-LiCoO<sub>2</sub> par rapport au polytype O3 se traduit par une transformation irréversible O2 → O3 détectée expérimentalement à partir de 210 °C par des mesures de DSC [4]. La transformation s'effectue en réalité à des températures inférieures, vers 100 - 150 °C [2]. Le polytype O4, contenant pour moitié des couches d'ions lithium de type O2, est lui aussi moins stable que le polytype O3. Une expérience de diffraction RX *in situ* en température situe la transition O4 → O3 entre 350 et 400 °C (Figure 4-9). Cette valeur est nettement supérieure à celle de la transition O2 → O3, ce qui peut s'expliquer par l'effet stabilisant des couches de type O3. La transformation O4 → O3 s'accompagne de l'apparition des pics de diffraction principaux de l'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, et d'une phase P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> pouvant provenir de résidus du précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> qui se décompose en donnant des phases O3-LiCoO<sub>2</sub> et P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (cf. Chapitre 3). La présence de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> peut s'expliquer par la sous-stœchiométrie en lithium de la phase O4-Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, selon l'Equation 4-1.



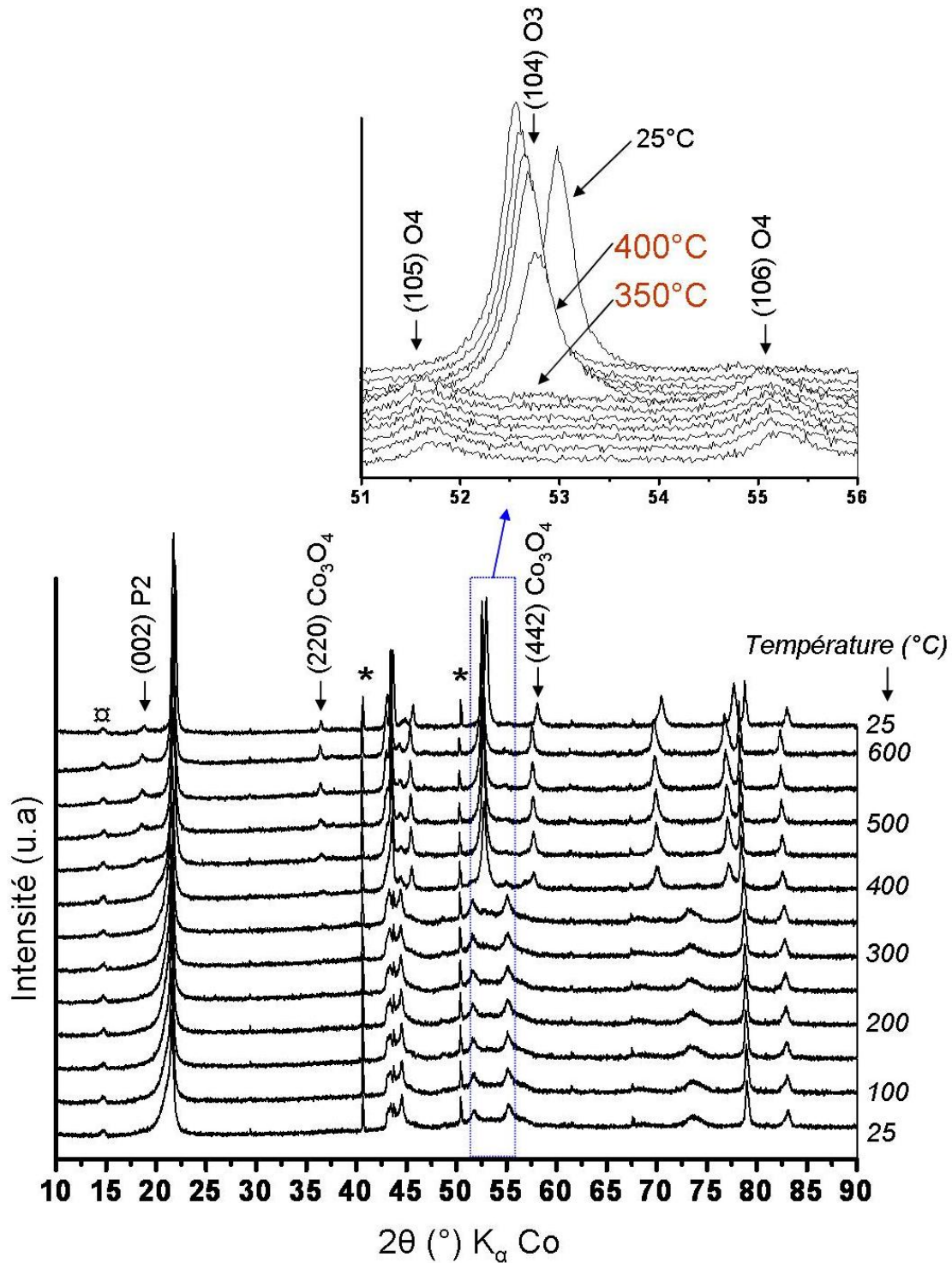


Figure 4-9 : Expérience de diffraction RX en température sous flux d'oxygène mettant en évidence l'instabilité en température de la phase O4-Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. La température de transition O4 → O3 se situe entre 350 et 400 °C. Les pics de diffraction notés par (\*) et (◻) sont respectivement dus au creuset en alumine et à la fenêtre en polymère de l'enceinte.

Une expérience de DSC (montée en température jusqu'à 800 °C à 5 °C.min<sup>-1</sup>, sous flux d'argon) confirme la transition irréversible O4 → O3 par l'apparition d'un pic exothermique débutant vers 450 °C. La différence de température de transition observée par DSC et lors de l'expérience *in situ* est due aux différentes cinétiques des deux expériences.

## 2. Etude électrochimique

A l'inverse des polytypes O2 et O3-LiCoO<sub>2</sub>, le polytype O4 possède deux types d'ions lithium en site octaédrique. Les octaèdres correspondants partagent soit des arêtes (interfeuillet de type O3), soit une face et trois arêtes (interfeuillet de type O2). D'un point de vue électrochimique, il est intéressant d'étudier le comportement du matériau O4-LiCoO<sub>2</sub> en tant que matériau d'électrode positive de batteries au lithium, et de le comparer à ceux des polytypes O2 et O3 pour ainsi éventuellement mettre en évidence une différence de comportement des deux types d'ions lithium. Par exemple, on peut formuler l'hypothèse que les ions lithium type O2 soient plus facilement désintercalés que les ions type O3.

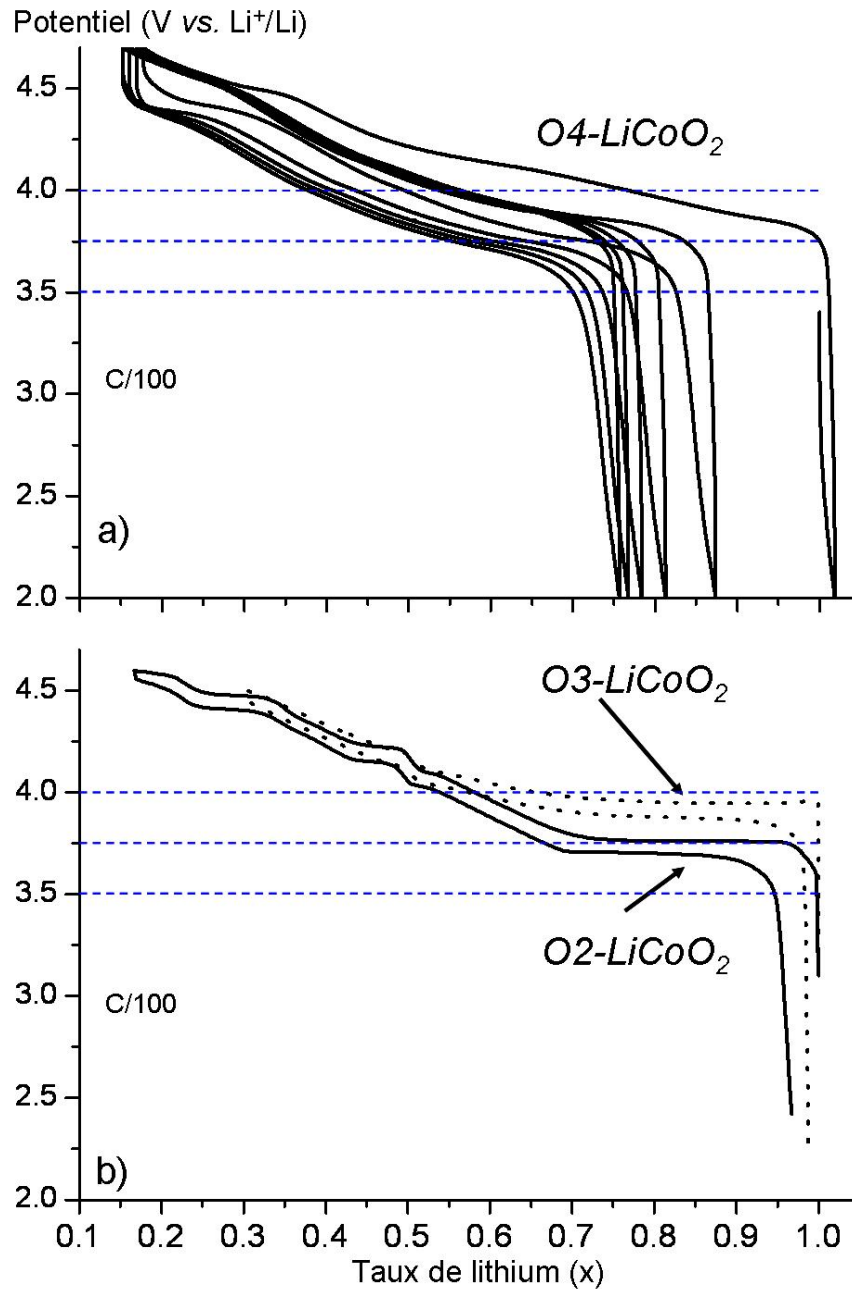
Le matériau d'électrode positive est composé d'un mélange de poudre de la phase O4-LiCoO<sub>2</sub> (74 % massique), de carbone black (9 %) et de granulés de téflon (17 %). L'électrolyte liquide est composé de LiPF<sub>6</sub> dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène, de carbonate de propylène et de diméthylcarbonate (proportions 1 : 1 : 3).

Le cyclage électrochimique en mode galvanostatique est représenté à la Figure 4-10a. Durant la première décharge électrochimique jusqu'à 2 V, seulement 0,02 Li<sup>+</sup> sont intercalés, ce qui est en accord avec l'hypothèse de feuillets de lithium légèrement lacunaires. Cette valeur est néanmoins relativement faible en supposant une composition initiale plus proche de Li<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub>. Il est toutefois impossible de remplir complètement les feuillets de lithium lors des décharges électrochimiques, même si on dépasse habituellement très largement Li<sub>0,8</sub>CoO<sub>2</sub>. La réversibilité des processus de désintercalation et d'intercalation est relativement bonne puisque la diminution de la capacité notée sur les deux premiers cycles s'estompe ensuite. Comme pour les polytypes O2 et O3, près de 0,8 ions lithium par cobalt sont retirés pendant la première charge jusqu'à 4,7 V.

Les cyclages électrochimiques des batteries Li || O2-LiCoO<sub>2</sub> et Li || O3-LiCoO<sub>2</sub> sont caractérisés par un plateau de potentiel pour les fortes compositions en lithium, ce qui reflète un domaine biphasé (Figure 4-10b) (*cf.* Chapitre 2, batteries au sodium). A noter que le potentiel de ce plateau est légèrement plus élevé pour le polytype O3-LiCoO<sub>2</sub>. Dans le cas du polytype O4, il n'y a aucun plateau de potentiel mais une pente régulière ce qui suggère plutôt un comportement de type solution solide complexe. Avec l'hypothèse formulée précédemment, le comportement attendu aurait pu être une succession de deux plateaux de potentiel, chacun étant caractéristique de la désintercalation d'un seul type d'ions lithium qui moyenne l'évolution du potentiel.

Pour les plus faibles teneurs en lithium, le cyclage du polytype O3 connaît un brusque saut de potentiel pour la composition ordonnée  $x = 0,5$ . De même, le cyclage du polytype O2 fait

apparaître de nombreux accidents de potentiels relatifs à des transitions de phases (domaine monophasé T<sup>#</sup>2-Li<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> notamment). Pour le composé O4, il n'y a pas d'accidents de potentiels visibles mais puisque le comportement de type solution solide s'étend en fait sur tout le domaine de composition exploré. Les éventuels accidents de potentiel sont peut être effacés par les défauts de la structure du matériau qui entraîne un « lissage » des courbes électrochimiques.



**Figure 4-10 :** a) Cyclage galvanostatique d'une batterie Li || O4-LiCoO<sub>2</sub> au régime C/100 et b) Comparaison du premier cyclage complet des trois polytypes de LiCoO<sub>2</sub>. (les cyclages des polytypes O2 et O3 sont tirés de [2]). Les tirets bleus permettent une meilleure comparaison des cyclages.

## F. Conclusion et perspectives

L'échange ionique Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> à partir du précurseur ordonné OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> a permis d'obtenir un nouveau polytype lamellaire O4-LiCoO<sub>2</sub> alternant au sein d'une même structure des feuillets lithium de type O2 et de type O3, suivant que les octaèdres LiO<sub>6</sub> partagent respectivement une face et trois arêtes, ou seulement des arêtes, avec les octaèdres environnants CoO<sub>6</sub>. Les paramètres de maille prédits par la simulation de ce nouvel empilement sont en excellent accord avec les valeurs obtenues expérimentalement par la diffraction des RX :  $a_{hex.} = 2,802(1) \text{ \AA}$  et  $c_{hex.} = 18,89(2) \text{ \AA}$ . Que ce soit par la méthode des sels fondus, ou par une voie liquide, les diffractogrammes expérimentaux mettent en évidence des fautes d'empilements qui élargissent certains pics de diffraction qui ne permettent pas d'effectuer de description structurale détaillée.

L'analyse chimique et la possibilité d'intercaler du lithium en décharge électrochimique confirment que la composition du matériau semble légèrement lacunaire en lithium.

Le polytype O4-LiCoO<sub>2</sub> n'est pas stable au-dessus de 350 °C du fait que la moitié des ions lithium occupent des sites de type O2, moins stables en raison du partage d'une face commune entre l'octaèdre LiO<sub>6</sub> et un octaèdre CoO<sub>6</sub>.

D'un point de vue électrochimique, le comportement de ce matériau en tant qu'électrode positive de batterie au lithium ne révèle pas de plateaux biphasés pour les taux élevés de lithium comme observé pour les polytypes O2 et O3-LiCoO<sub>2</sub>, mais plutôt une tendance de type « solution solide » pouvant s'expliquer par les défauts du matériau initiés lors de l'échange ionique.

Même si la réversibilité électrochimique semble raisonnable, avec de plus une désintercalation électrochimique de près de 0,8 lithium par cobalt, la difficulté de synthétiser le précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> (cf. Chapitre 3) rend improbable toute application en tant que matériau d'électrode de batteries.

D'un point de vue fondamental, l'intérêt majeur de ce polytype réside dans la présence de deux types différents d'ions lithium présents dans la structure. Une étude électrochimique plus détaillée d'un matériau mieux cristallisé, avec notamment un suivi *in situ* d'un cyclage électrochimique comme cela a été présenté sur le système P2-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (cf. Chapitre 2), apporterait des informations sur le comportement électrochimique des ions lithium de type O2 et O3.

## G. Références

- [1] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas. *Solid State Ionics*, 2000. **128**(1-4), 11
- [2] D. Carlier, I. Saadoune, L. Croguennec, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas. *Solid State Ionics*, 2001. **144**(3-4), 263
- [3] C. Delmas, J.-J. Braconnier, P. Hagenmuller. *Mater. Res. Bull.*, 1982. **17**(1), 117
- [4] J. Paulsen, J. Mueller-Neuhaus, J. Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, 2000. **147**(2), 508
- [5] D. Carlier. *Contribution à la caractérisation de matériaux d'électrode positive O3-LiNi<sub>0.30</sub>Co<sub>0.70</sub>O<sub>2</sub> et O2-LiCoO<sub>2</sub>: RMN et calculs ab-initio*. Ph.D. thesis, University of Bordeaux I, 2001
- [6] G. Amatucci, J. Tarascon, L. Klein. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. **143**(3), 1114
- [7] A. Mendiboure, C. Delmas, P. Hagenmuller. *Mater Res Bull*, 1984. **19**(10), 1383
- [8] D. Carlier, I. Saadoune, M. Ménétrier, C. Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, 2002. **149**(10), A1310
- [9] D. Carlier, L. Croguennec, G. Ceder, M. Ménétrier, Y. Shao-Horn, C. Delmas. *Inorg. Chem.*, 2004. **43**(3), 914
- [10] R. J. Gummow, M. M. Thackeray. *Solid State Ionics*. **53-56**(Part 1), 681
- [11] R. Gummow, M. Thackeray, W. David, S. Hull. *Mater. Res. Bull.*, 1992. **27**(3), 327
- [12] R. Gummow, D. Liles, M. Thackeray. *Mater. Res. Bull.*, 1993. **28**(3), 235
- [13] R. Gummow, D. Liles, M. Thackeray, W. David. *Mater. Res. Bull.*, 1993. **28**(11), 1177
- [14] Q. Huang, M. Foo, R. Pascal Jr., J. Lynn, B. Toby, T. He, H. Zandbergen, R. Cava. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004. **70**(18), 184110
- [15] C. Tessier, P. Haumesser, P. Bernard, C. Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, 1999. **146**(6), 2059
- [16] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau, P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, 1973. **6**(4), 532
- [17] S. Komaba, N. Yabuuchi, Y. Kawamoto. *Chem. Letters*, 2009. **38**(10), 954





# Chapitre 5 : Etude des phases D4-AgCoO<sub>2</sub> et OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>

## Sommaire

A. Introduction.....	153
B. Echanges ioniques alcalins/argent à partir des précurseurs ACoO <sub>2</sub> (A = Li, Na).....	154
C. Simulation de l'échange alcalin/argent à partir du précurseur OP4.....	163
D. Résultats expérimentaux .....	173
E. Comparaison des delafossites D2, D3 et D4.....	182
F. Propriétés physiques du mélange OD4 + D4 .....	190
G. Conclusion et Perspectives.....	196
H. Références.....	199

## A. Introduction

Le composé mixte OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> utilisé en tant que précurseur d'un échange ionique Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> permet d'obtenir un nouveau polytype lamellaire O4-LiCoO<sub>2</sub> (*cf.* Chapitre 4). L'ordre alterné initial des feuillets CoO<sub>2</sub> de l'empilement OP4 est conservé lors de l'échange, ce qui mène à l'empilement original O4. Fort de ce constat, de nouvelles phases basées sur la structure delafossite ont été imaginées puis expérimentalement mises en évidence.

Les delafossites AgCoO<sub>2</sub> peuvent s'obtenir par des réactions d'échange ionique à partir de précurseurs lamellaires ACoO<sub>2</sub> (A = Li, Na). Dans ce type de réaction, l'empilement oxygéné du précurseur a un rôle sur la structure finale du composé delafossite obtenu. Les polytypes D3-AgCoO<sub>2</sub> et D2-AgCoO<sub>2</sub> s'obtiennent respectivement à partir des précurseurs O3-LiCoO<sub>2</sub> [1] et P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> [2] (*cf.* Figure 1-7). A noter que l'échange ionique est le seul moyen connu à ce jour pour préparer le polytype D2-AgCoO<sub>2</sub> puisque les procédés hydrothermaux ne permettent de synthétiser que le polytype D3 [1, 3].

Ce chapitre présente tout d'abord une étude comparative des échanges alcalins/argent à partir des phases simples ACoO<sub>2</sub> (A = Li, Na) qui permet de comparer la faisabilité des échanges ioniques en fonction du précurseur.

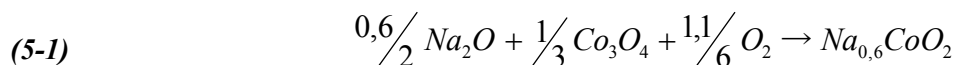
Les échanges ioniques à partir du précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> sont ensuite détaillés et les nouveaux empilements obtenus sont décrits. Certaines propriétés physiques des matériaux sont aussi présentées.

## B. Echanges ioniques alcalins/argent à partir des précurseurs ACoO<sub>2</sub> (A = Li, Na)

### 1. Partie expérimentale

#### a. Synthèse des précurseurs

Les précurseurs P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub> sont préparés par voie solide selon des protocoles précédemment décrits (*cf.* Chapitres 2 et 3). Le matériau P'3-Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> est préparé d'après Fouassier *et al.* [4] en mélangeant en boîte à gants l'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et l'oxyde de sodium Na<sub>2</sub>O dans les proportions de l'Equation-bilan 5-1 :



Le traitement thermique est de 12 h à 550 °C sous flux d'oxygène avec des rampes de montée et de descente en température de + 2 °C.min<sup>-1</sup> et - 2 °C.min<sup>-1</sup> respectivement. L'oxyde de sodium initial n'étant pas pur bien que conservé en boîte à gants (présence notamment de peroxyde et de carbonate de sodium), il est nécessaire de l'ajouter en excès. La valeur de 15 % massique a été obtenue de manière expérimentale après quelques essais de synthèse, le critère étant l'absence ou la très faible présence d'oxyde de cobalt visible par DRX en fin de synthèse. Le matériau final est stocké en boîte à gants.

#### b. Réactions d'échange ionique

Le protocole des réactions d'échange ionique est inspiré des travaux de thèse d'A. Ammar [5]. Le précurseur ACoO<sub>2</sub> (A = Li, Na) est mélangé avec du nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> et du nitrate de potassium KNO<sub>3</sub> (dans les proportions eutectiques AgNO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub> ~ 3/2 [6]). Afin de favoriser l'échange, l'apport de nitrate d'argent est en excès. L'ajout du nitrate de potassium permet d'augmenter le volume global du milieu fondant. En effet sa faible masse volumique (1,98 g.cm<sup>-3</sup>) compense celle du nitrate d'argent

plus importante (4,35 g.cm<sup>-3</sup>). Le volume d'un milieu fondant composé exclusivement de nitrate d'argent est restreint et génère un risque de mauvais contact entre les grains du précurseur et le fondant, et ce malgré un broyage efficace. De plus, alors que le nitrate d'argent fond à ~ 210 °C, le mélange eutectique fond vers 130 °C [6].

Dans le protocole d'A. Ammar, le mélange est introduit dans un tube de verre qui est ensuite scellé sous vide et chauffé une semaine à 300 °C\*. Ce protocole long et contraignant a été modifié : le mélange est chauffé dans un four à moufle dans un creuset en porcelaine pendant une durée variant de 15 h à 5 j. Revenu à température ambiante, le mélange s'est solidifié et doit être lavé longuement à l'eau distillée (agitation et chauffage léger à ~ 70 °C) afin de dissoudre la totalité des nitrates encore présents, que ce soit les nitrates d'argent initialement en excès ou le nitrate de sodium NaNO<sub>3</sub> formé lors de l'échange. La poudre est ensuite filtrée et séchée une nuit à l'étuve (100 °C).

## 2. Résultats

### a. Caractérisation des précurseurs

Les précurseurs P2-Na<sub>~0,7</sub>CoO<sub>2</sub>, O3-LiCoO<sub>2</sub> et OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> ayant déjà été étudiés précédemment dans ce manuscrit, la caractérisation est ici très sommaire. Un diffractogramme RX sur poudre permet de s'assurer d'une synthèse correcte.

Le produit de la synthèse de la phase P'3-Na<sub>~0,6</sub>CoO<sub>2</sub> est une fine poudre noire. Le diffractogramme RX correspondant (Figure 5-1) est en accord avec de récents travaux [4, 7, 8] : les pics de diffraction s'indexent dans une maille monoclinique avec le groupe d'espace C2/m et des paramètres de maille  $a = 4,8969(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 2,8257(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,701(1) \text{ \AA}$  et  $\beta = 106,06(1)^\circ$ . L'analyse chimique par ICP – AES révèle une composition Na<sub>~0,58(5)</sub>CoO<sub>2</sub>. L'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est présent en très faible quantité (~ 1%, détermination d'après un affinement de type Rietveld).

---

\* Cette température, largement supérieure à la température de fusion du mélange de nitrates dans les proportions eutectiques, n'a pas été optimisée pour cette première partie de l'étude. L'intérêt de baisser de la température de fusion du milieu sera mis en évidence dans la suite de chapitre.

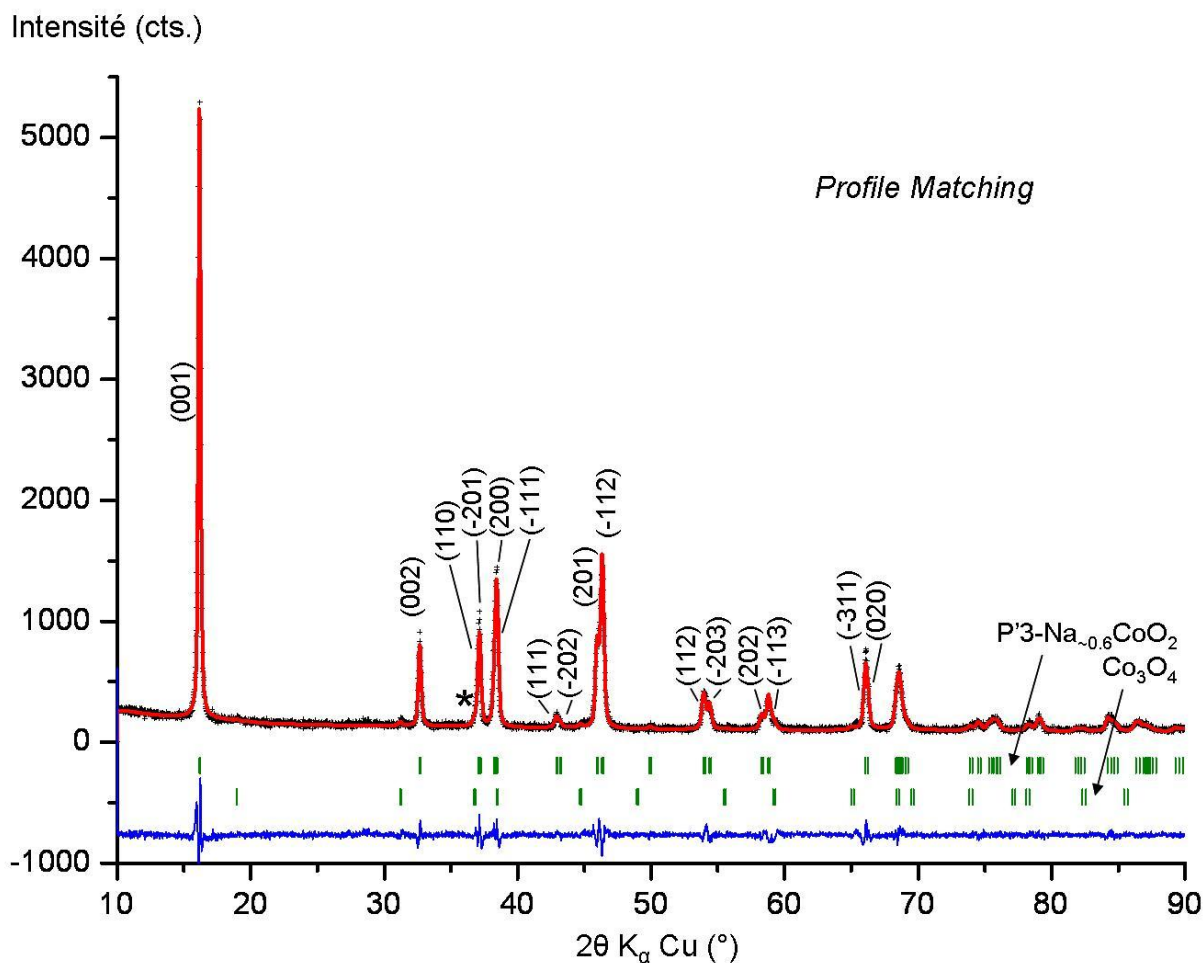


Figure 5-1 : Diffractogramme RX sur poudre de la phase P'3-Na<sub>-0,6</sub>CoO<sub>2</sub> avec le profil expérimental (croix noires) et calculé (trait rouge), les positions de Bragg (barres verticales) et les indexations correspondantes. L'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est présent en très faible quantité : le pic de diffraction principal (311) à 2θ ~ 36,7°, repéré par (\*), contribue au léger épaulement du pic de diffraction (110) de la phase P'3-Na<sub>-0,6</sub>CoO<sub>2</sub>.

## b. Caractérisation des produits issus des réactions d'échange ionique

### Produit de l'échange ionique à partir de P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub>

Le produit de l'échange ionique est une poudre grise avec une granulométrie hétérogène rendant parfois difficile la préparation d'échantillons pour la caractérisation DRX. Néanmoins, le diffractogramme RX correspondant (Figure 5-2) met clairement en évidence des pics de diffraction qui s'indexent avec le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc et les paramètres de maille  $a_{hex.} = 2,873(1) \text{ \AA}$  et  $c_{hex.} = 12,229(4) \text{ \AA}$ , en accord avec les précédents travaux présentant des synthèses de la delafossite D2-AgCoO<sub>2</sub> [9, 10]. L'analyse chimique par ICP-AES révèle les ratios Ag/Co ~ 1,04(5), Na/Co ~ 0,04(5) et K/Co ~ 0,05(5). Les traces

négligeables de sodium et de potassium montrent respectivement que l'échange ionique est quasiment complet.

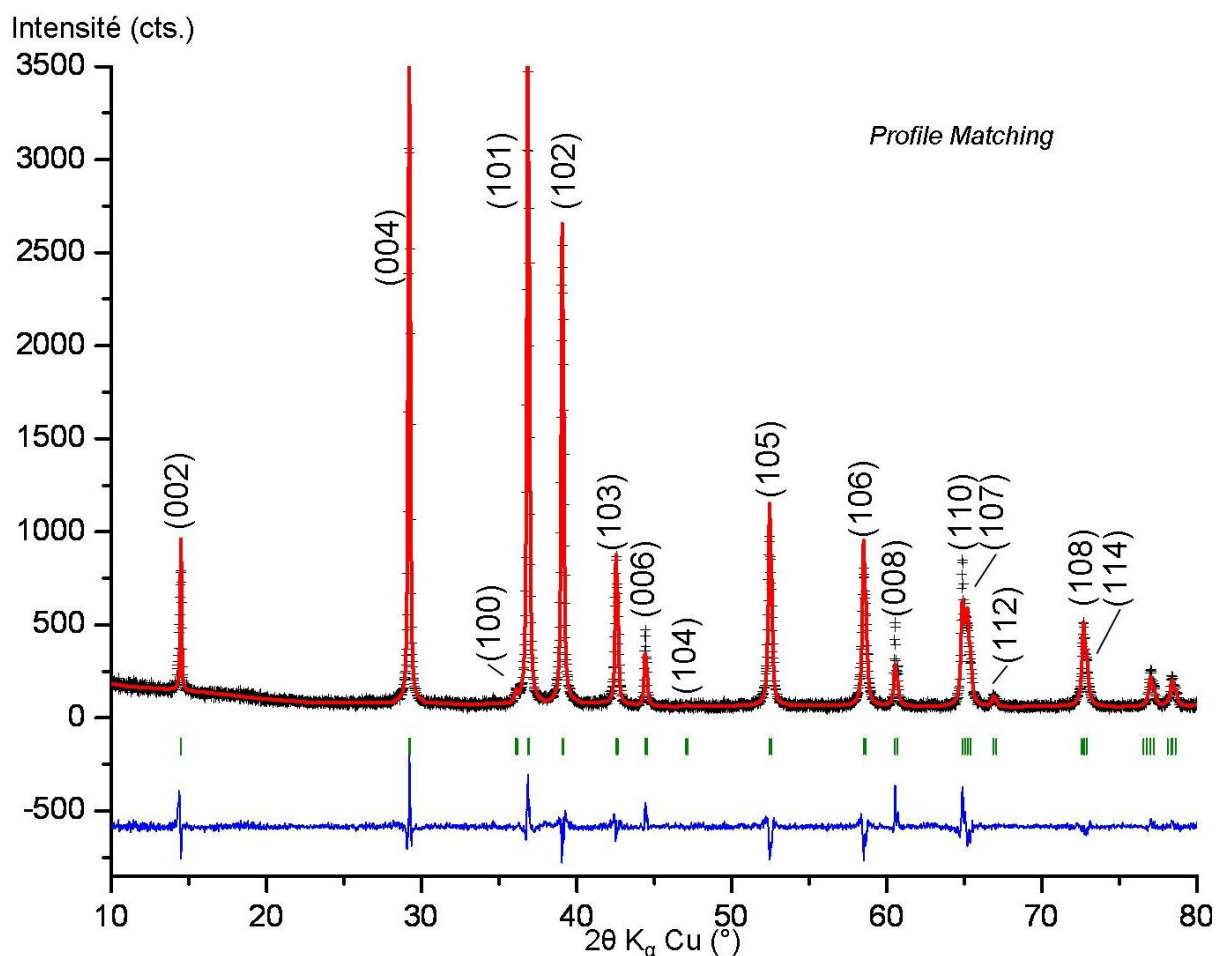


Figure 5-2 : Diffractogramme RX sur poudre de la phase D2-AgCoO<sub>2</sub> avec le profil expérimental (croix noires) et calculé (trait rouge), les positions de Bragg (barres verticales) et les indexations correspondantes.

### Produit de l'échange ionique à partir de O3-LiCoO<sub>2</sub>

Dans des conditions expérimentales similaires, l'échange ionique à partir de la phase O3-LiCoO<sub>2</sub> n'est pas complet et le diffractogramme RX correspondant met en évidence la présence de D3-AgCoO<sub>2</sub> avec une quantité non négligeable du précurseur. Plusieurs pistes ont été étudiées pour essayer d'optimiser cet échange Li<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> :

- La réduction de la taille des particules du matériau O3-LiCoO<sub>2</sub>
- La répétition des échanges ioniques
- L'ajout d'un très large excès de nitrate d'argent
- L'augmentation de la température de traitement

Deux techniques sont utilisées pour réduire la taille des particules : le broyage planétaire (succession de 10 cycles de 5 minutes à 300 tr.min<sup>-1</sup> avec changement de rotation au milieu de chaque cycle) et le broyage par attrition (une étape de 4 h à 700 tr.min<sup>-1</sup>). Avant toute analyse de granulométrie, des acquisitions DRX de routine sur poudre permettent de vérifier qu'aucun des processus ne pollue ni n'altère le matériau. Le broyage planétaire réduit d'un facteur 4 la granulométrie de la poudre, tandis que le broyage par attrition la réduit d'un facteur ~ 7 (Tableau 5-1). Les analyses par DRX et ICP-AES mettent clairement en évidence l'influence de la réduction de taille des particules du précurseur, avec notamment la diminution du rapport des intensités des pics (003) de O3-LiCoO<sub>2</sub> et (012) de D3-AgCoO<sub>2</sub> (Figure 5-3). Ceci s'explique aisément par le fait que les ions Ag<sup>+</sup> pénètrent plus facilement au cœur des grains et peuvent ainsi échanger d'avantage d'ions Li<sup>+</sup>. Un second traitement diminue la quantité finale de précurseur mais son influence demeure relativement limitée (Figure 5-3d). De plus, une répétition des traitements est coûteuse en nitrate d'argent alors qu'une étape préliminaire de broyage permet d'obtenir de meilleurs résultats à moindres coûts.

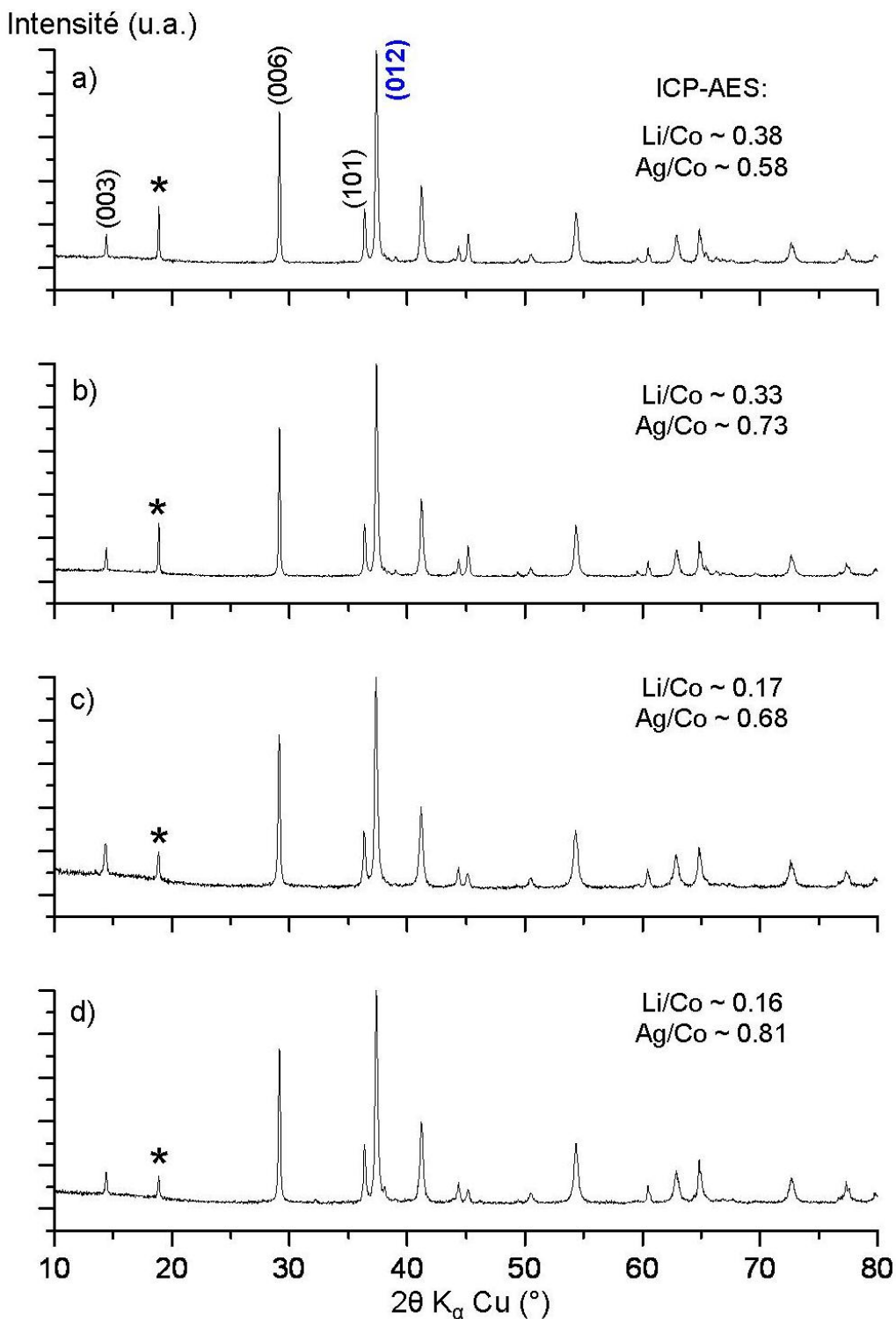
*Remarque : La synthèse d'un matériau O3-LiCoO<sub>2</sub> avec une taille de grain submicronique avec des méthodes type Pechini couplées à des ultrasons a été présentée [11]. Une telle taille de grain permettrait sûrement un échange ionique amélioré.*

L'influence de la température sur l'échange ionique est étudiée par S.R. Popuri dans le cadre de son travail de thèse au laboratoire. Une température plus élevée améliore l'échange, mais la limite est ici la formation d'argent métallique à partir de 400 °C (Figure 5-4).

Echantillon de O3-LiCoO <sub>2</sub>	Granulométrie moyenne D <sub>v</sub> (0,5) (µm)
Issu de la synthèse à 900 °C	~ 20
Après un broyage planétaire	~ 5
Après un broyage par attrition	~ 3

**Tableau 5-1 : Influence de traitements de broyage mécanique sur la taille des particules du matériau O3-LiCoO<sub>2</sub>. La taille des agglomérats est étudiée par granulométrie laser, après dispersion aux ultrasons de la poudre dans de l'éthanol. Le terme D<sub>v</sub> (0,5) correspond à la taille maximale de 50% (en volume) des agglomérats.**





**Figure 5-3 : Diffractogrammes RX de routine sur poudre obtenus après des échanges ioniques similaires sur O<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub> sans traitement préalable (a), avec un broyage planétaire (b), et avec un broyage par attrition (c). Pour une comparaison plus aisée, les intensités sont normalisées par rapport au pic de diffraction le plus intense (012) de la delafossite D3 (en bleu). L'intensité du pic de diffraction (003) du précurseur O<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub>, marqué par (\*), diminue avec la baisse de la granulométrie. La répétition des échanges (d) diminue encore un peu le résidu final de O<sub>3</sub>-LiCoO<sub>2</sub> mais l'échange Li<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> n'est toujours pas complet. L'évolution des ratios Li/Co et Ag/Co (obtenu par ICP-AES) confirme l'influence du broyage, en particulier celui par attrition.**

**Remarque :** alors que la somme des ratios Li/Co et Ag/Co devrait être égale à 1, les incertitudes de l'ICP-AES sont mises en évidence ici. Ces erreurs peuvent être expliquées par la difficulté de solubiliser les produits obtenus par échange ionique.

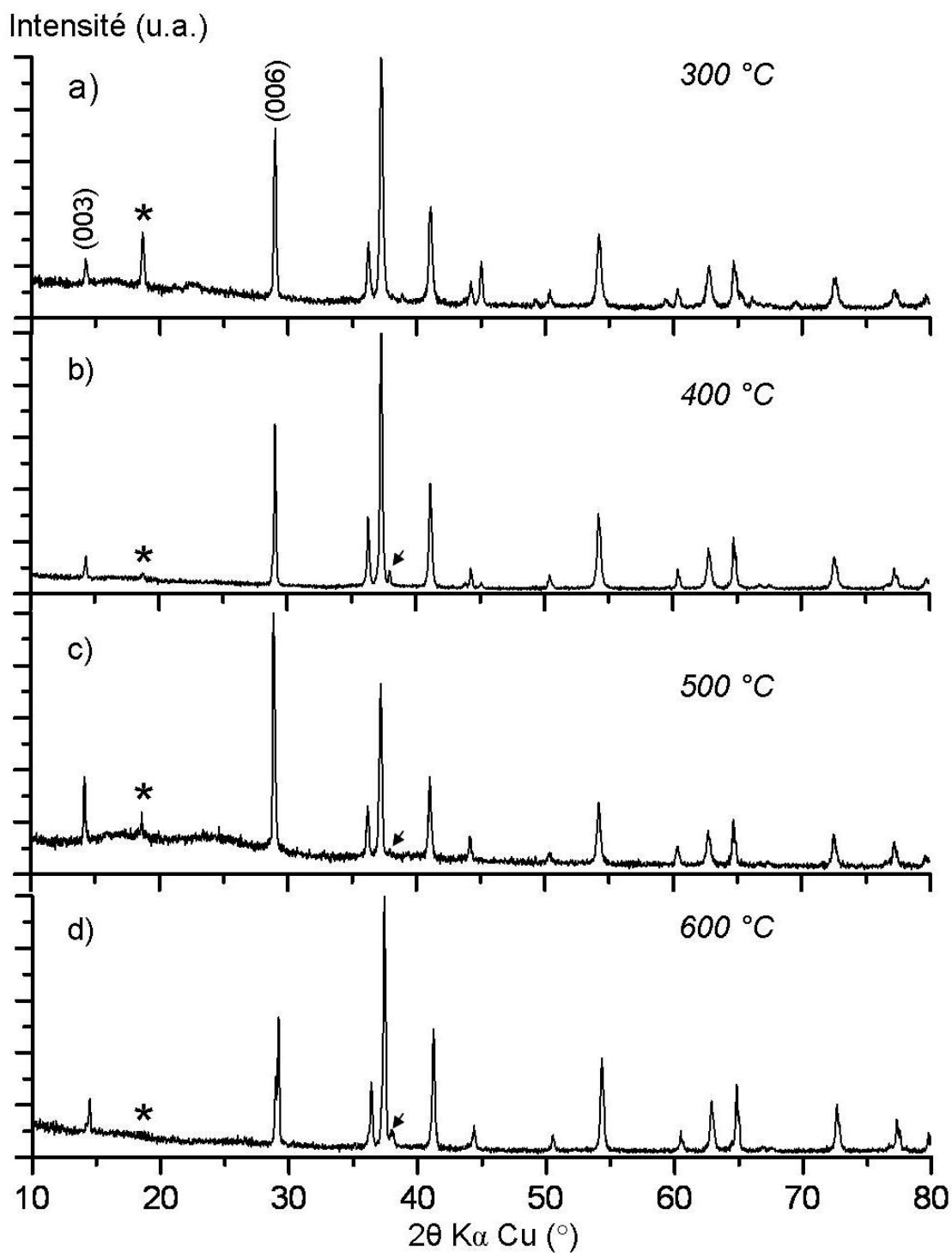


Figure 5-4 : Superposition des diffractogrammes RX de routine sur poudre du même produit O3-LiCoO<sub>2</sub> après des échanges ioniques à températures différentes (48 h, excès de nitrate d'argent tel que  $Ag^+/Li^+ \sim 1,5$ ). Le pic (003) du précurseur O3 est marqué par (\*). A partir de 400 °C, l'argent métallique (pic de diffraction (111) marqué par une flèche noire) apparaît (reproduction avec l'autorisation de S.R. Popuri).

### Produit de l'échange ionique à partir de P'3-Na<sub>-0,6</sub>CoO<sub>2</sub>

Le diffractogramme RX de la Figure 5-5 confirme la présence d'une phase cristallisant dans le groupe d'espace R-3m avec des paramètres  $a_{hex.} = 2,8721(6) \text{ \AA}$  et  $c_{hex.} = 18,337(5) \text{ \AA}$ , obtenus par la méthode de Le Bail [12], en total accord avec la littérature concernant le polytype rhomboédrique de la delafossite AgCoO<sub>2</sub> [1]. A noter qu'il s'agit de la première synthèse du polytype D3 à partir de P'3-Na<sub>-0,6</sub>CoO<sub>2</sub>.

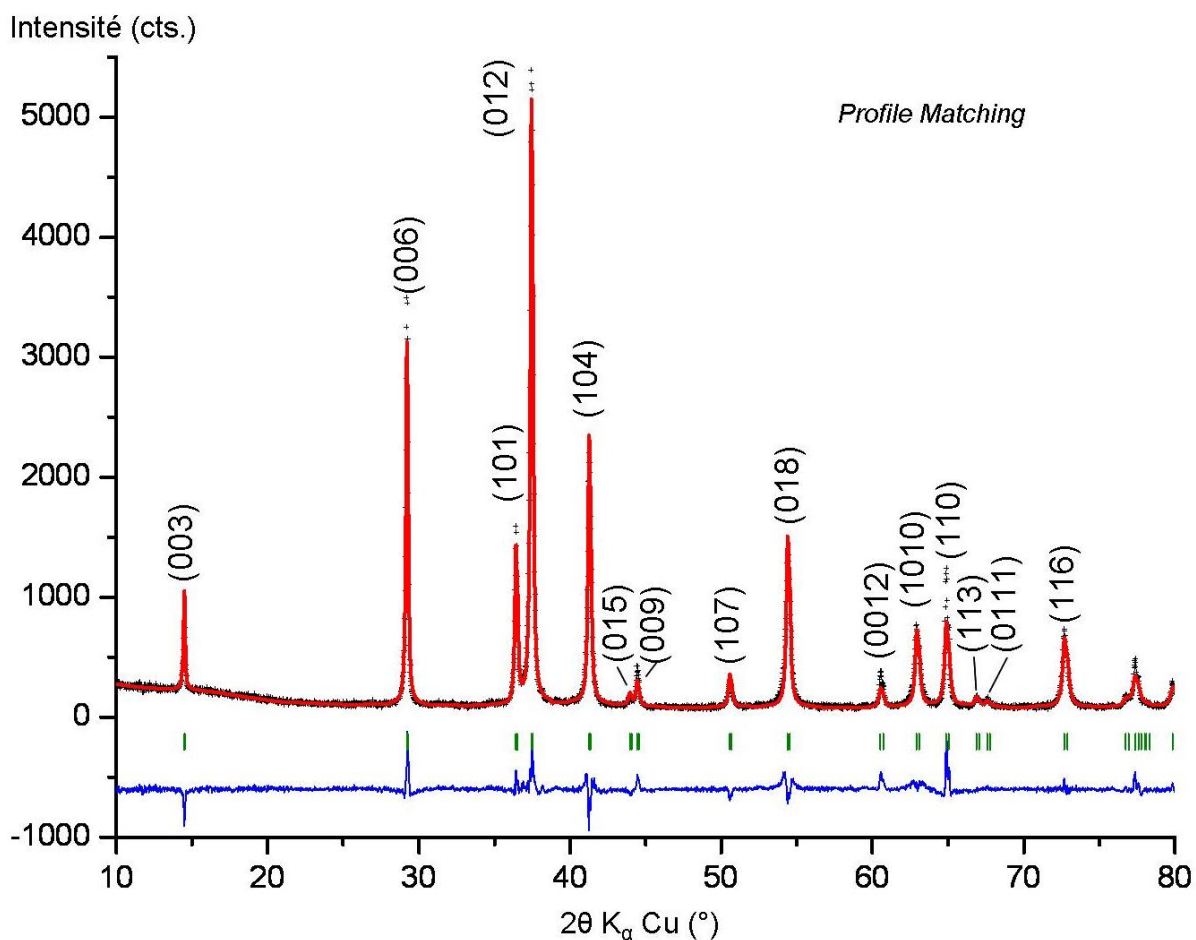


Figure 5-5 : Diffractogramme RX sur poudre de la phase D3-AgCoO<sub>2</sub> avec le profil expérimental (croix noires) et calculé (trait rouge), les positions de Bragg (barres verticales) et les indexations correspondantes.

### 3. Analyse des échanges ioniques

Les précédentes expériences montrent que l'efficacité des échanges ioniques dépend du précurseur employé. A partir des précurseurs P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et P'3-Na<sub>-0,6</sub>CoO<sub>2</sub>, le processus est complet alors que l'échange à partir d'un précurseur O3-LiCoO<sub>2</sub> n'est pas complet, même avec des actions préliminaires améliorant le processus (notamment la diminution de la

granulométrie). Ces différences de réactivité peuvent s'expliquer par la structure cristallographique des précurseurs en question.

- D'après Seshadri *et al.* l'épaisseur de l'espace interfeuille AgO<sub>2</sub> du polytype D3-AgCoO<sub>2</sub> est d'environ 4,20 Å [13]. Sans disposer de données précises, on peut supposer que la valeur est similaire pour le polytype D2 puisque l'environnement proche des ions Ag<sup>+</sup> est similaire. Pour les précurseurs ACoO<sub>2</sub> étudiés, l'épaisseur des espaces interfeuillets AO<sub>2</sub> (avec A = Li, Na) est plus faible (Tableau 5-2). Lors de l'échange ionique, les feuillets CoO<sub>2</sub> de la structure lamellaire doivent s'écarter les uns des autres pour que les ions argent puissent s'intercaler. L'énergie requise est d'autant plus grande que le taux d'accroissement est important, comme c'est le cas avec le précurseur O3-LiCoO<sub>2</sub> où un accroissement de près de 60 % de l'épaisseur initiale est nécessaire.
- Le passage des empilements P2 ou P'3 aux delafossites ne nécessite pas de glissement de feuillet CoO<sub>2</sub> puisque les ions sodium initialement présents dans des sites prismatiques sont remplacés par des ions Ag<sup>+</sup> qui occupent les arêtes de ces mêmes sites. (*cf.* Chapitre 1). Dans le cas d'un précurseur O3-LiCoO<sub>2</sub> un processus de glissement de feuillet est obligatoire pour passer de sites d'intercalation octaédriques à sites d'intercalation *Dumbbell*. Ce glissement physique requiert un surplus d'énergie qu'il faut apporter lors de l'échange ionique.
- Les phases lacunaires P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> et P'3-Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> ont une conductivité ionique très fortes alors que O3-LiCoO<sub>2</sub> sans lacune est considéré comme un isolant ionique.
- La migration du sodium à travers les prismes NaO<sub>6</sub> est plus aisée que celle du lithium à travers les octaèdres LiO<sub>6</sub>.

Précurseur		Delafossite obtenue		Accroissement (%)
Nature	Epaisseur AO <sub>2</sub> (Å)	Polytype	Epaisseur AgO <sub>2</sub> (Å)	
P2-Na <sub>0,7</sub> CoO <sub>2</sub> [14]	3,471	D2	4,20	+ 21 %
P'3-Na <sub>0,6</sub> CoO <sub>2</sub> [8]	3,526	D3	4,20	+ 19 %
O3-LiCoO <sub>2</sub> [15]	2,633	D3	4,20	+ 59 %

**Tableau 5-2 : Epaisseur des espaces interfeuillets dans les cobaltites et les delafossites et les taux d'accroissement nécessaires lors de l'échange ionique alcalin/argent.**

*Remarque : Afin de déterminer le facteur véritablement limitant de l'échange ionique (épaisseur de l'espace interfeuillet faible, ou nécessité de glissement de feuillet), il serait intéressant d'étudier l'échange ionique à partir d'une phase O3-NaCoO<sub>2</sub> préparée à 500 °C [4]. En effet, cette phase combine un espace interfeuillet plus élevée (~ 3,22 Å [16]) que la phase O3-LiCoO<sub>2</sub> avec la même séquence d'empilement oxygéné AB CA BC.*

## **C. Simulation de l'échange alcalin/argent à partir du précurseur OP4**

L'identification expérimentale des composés lamellaires OPP9-(Li/Na/Na)CoO<sub>2</sub> (cf. Chapitre 3) et O4-LiCoO<sub>2</sub> (cf. Chapitre 4) a permis de valider la simulation consistant à construire couche par couche des empilements inédits à partir des caractéristiques cristallographiques de composés lamellaires simples ACoO<sub>2</sub>. Dans ce paragraphe, le même travail est effectué pour prédire les empilements potentiels pouvant être obtenus lors d'un échange ionique alcalins/argent avec le précurseur OP4.

Les résultats précédents des échanges ioniques alcalins/argent obtenus à partir des précurseurs simples P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub>, P'3-Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub> et O3-LiCoO<sub>2</sub> se transposent au composé mixte OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>. Trois différents empilements sont imaginables selon la faisabilité de l'échange ionique (Figure 5-6) :

- Un empilement (Li/Ag)CoO<sub>2</sub> combinant des couches de lithium et des couches d'argent dans le cas d'un échange sélectif du sodium par l'argent. Les couches de lithium conservent le type O3 tandis que les couches d'argent formées adoptent une configuration D2 (puisque issues de l'échange de couches sodium de type P2).
- Un empilement (Na/Ag)CoO<sub>2</sub> alternant des couches de sodium et des couches d'argent dans le cas d'un échange sélectif du lithium par l'argent. Les couches de sodium conservent le type P2 tandis que les couches d'argent formées adoptent une configuration D3 (puisque issues de l'échange de couches lithium de type O3).
- Un empilement (Ag/Ag)CoO<sub>2</sub> comprenant à la fois et de manière ordonnée des feuillets argent de type D2 et D3.

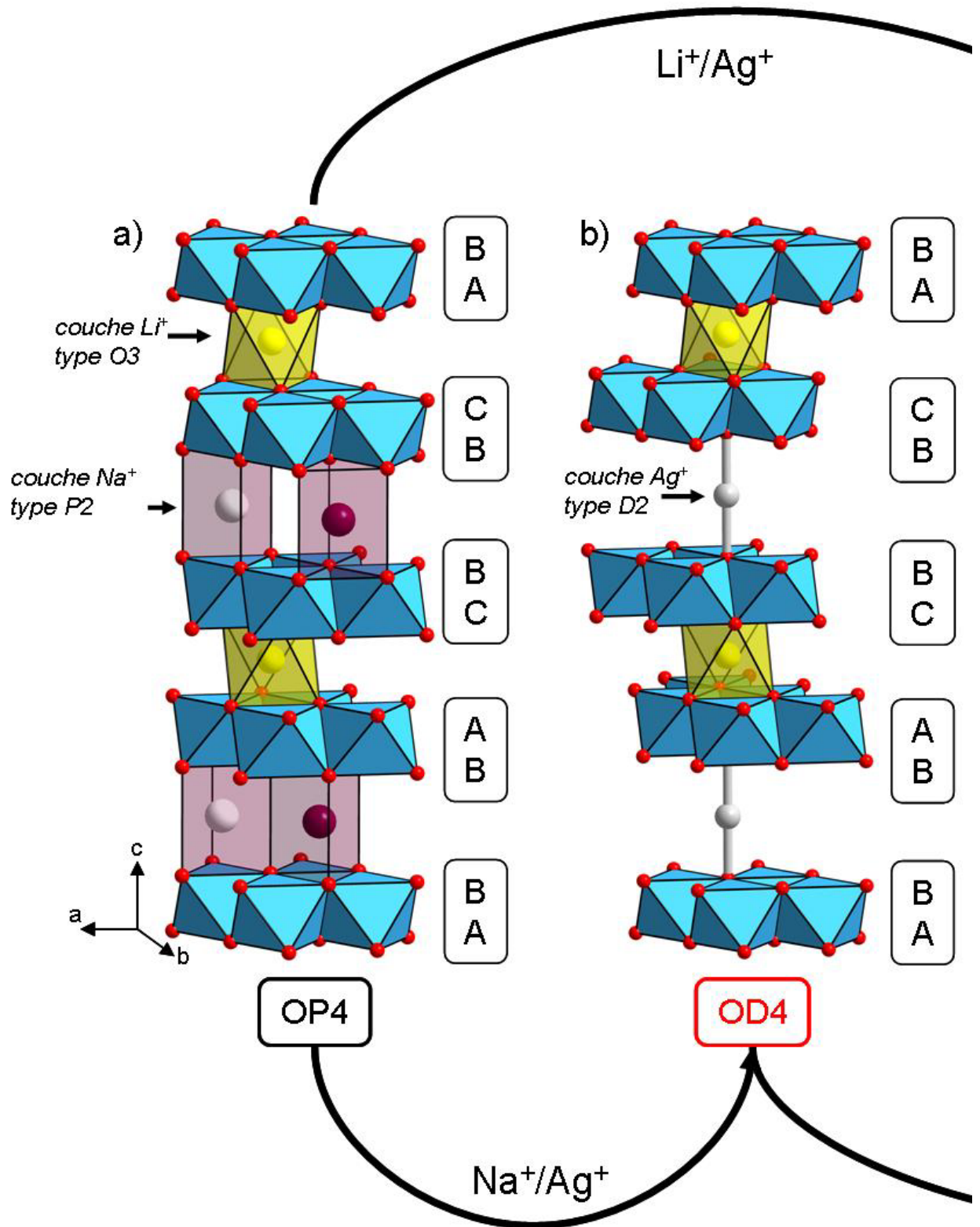
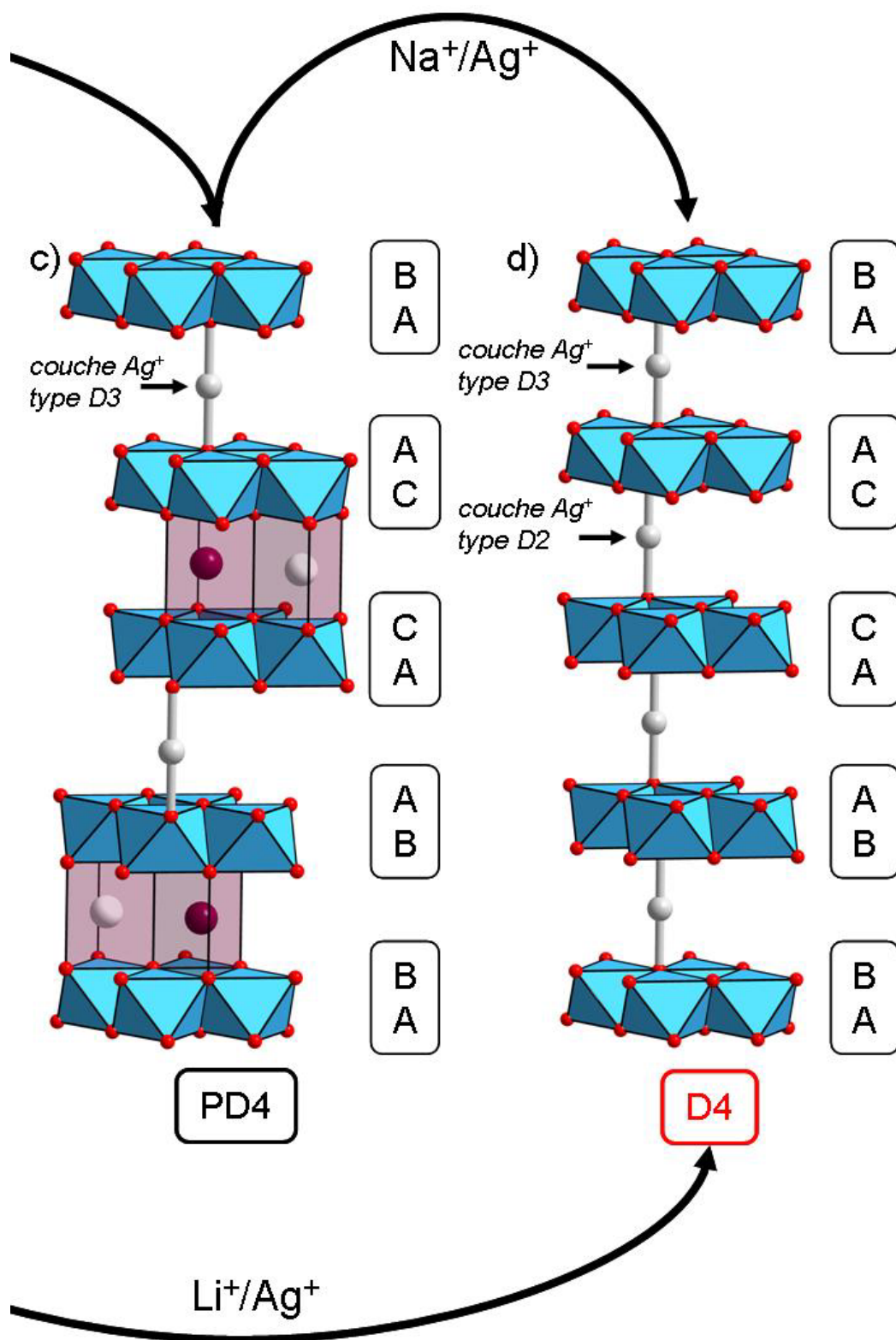


Figure 5-6 (sur deux pages) : Représentation en perspective de la structure du composé OP4 (a) servant de précurseur aux échanges ioniques alcalins/argent, ainsi que des trois empilements pouvant être obtenus théoriquement lors de ces échanges : (b) OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>, (c) PD4-(Na/Ag)CoO<sub>2</sub> et D4-AgCoO<sub>2</sub>. Les échanges Li<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> nécessitent un glissement de feuillet (cf. Chapitre 1).







Ces empilements théoriques sont construits à partir des données cristallographiques des phases P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> [14], O3-LiCoO<sub>2</sub> [15] et des delafossites D2 et D3-AgCoO<sub>2</sub> [13] résumées au Tableau 5-3. Il n'existe aucune donnée concernant l'épaisseur de feuillet CoO<sub>2</sub> entouré par des ions alcalins (lithium ou sodium) d'un côté et argent de l'autre. En première approximation, pour les empilements (Li/Ag)CoO<sub>2</sub> et (Na/Ag)CoO<sub>2</sub>, cette épaisseur est prise comme une moyenne des épaisseurs des feuillets CoO<sub>2</sub> des diverses phases ACoO<sub>2</sub> (A = Li, Na et Ag). Concernant l'empilement delafossite mixte (Ag/Ag)CoO<sub>2</sub>, l'épaisseur du feuillet CoO<sub>2</sub> est fixée à 1,921 Å (*i.e.* comme dans l'empilement D3). La position des cations (cobalt, lithium, sodium ou argent) est fixée comme étant au centre des octaèdres, prismes trigonaux, ou sites *Dumbbell* respectivement. Les paramètres de maille  $a_{hex}$  des empilements (Li/Ag)CoO<sub>2</sub> et (Na/Ag)CoO<sub>2</sub> sont aussi obtenus par moyenne. Dans le cas de l'empilement (Na/Ag)CoO<sub>2</sub>, deux sites d'intercalation sont possibles pour les ions sodium, Na<sub>e</sub> et Na<sub>f</sub>, par analogie avec le précurseur P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> (*cf.* Chapitre 2).

La périodicité des trois empilements alternés apparaît lors de la superposition des différentes couches atomiques pour quatre feuillets CoO<sub>2</sub> (Tableaux 5-4, 5-6 et 5-8). En reprenant la nomenclature des phases AMO<sub>2</sub>, ces empilements sont respectivement notés OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>, PD4-(Na/Ag)CoO<sub>2</sub> et D4-AgCoO<sub>2</sub> (Figure 5-6). Dans les trois cas, la recherche de symétrie aboutit au groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc avec les paramètres de maille et les positions atomiques théoriques présentés dans les Tableaux 5-5, 5-7 et 5-9. Les occupations des sites Ag sont supposées égales à 1 par analogie avec les delafossites D2 et D3-AgCoO<sub>2</sub>. Par contre, les occupations des sites alcalins ne sont pas renseignées et peuvent être supposées lacunaires par analogie avec la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> étudiée au chapitre 3.

Composé	$a_{hex}$ (Å)	Epaisseur du feuillet CoO <sub>2</sub> (Å)	Epaisseur de l'espace interfeuillet AO <sub>2</sub> (Å)
P2-Na <sub>0,7</sub> CoO <sub>2</sub> [14]	2,8314	1,967	3,471
O3-LiCoO <sub>2</sub> [15]]	2,8143	2,049	2,633
D2-AgCoO <sub>2</sub> et D3-AgCoO <sub>2</sub> [13]	2,875	1,921	4,204
(Li/Ag)CoO <sub>2</sub>	2,845	1,985	LiO <sub>2</sub> : 2,633 AgO <sub>2</sub> : 4,204
(Na/Ag)CoO <sub>2</sub>	2,853	1,944	NaO <sub>2</sub> : 3,471 AgO <sub>2</sub> : 4,204
(Ag/Ag)CoO <sub>2</sub>	2,875	1,921	4,204

**Tableau 5-3 : Paramètres de maille  $a_{hex}$  expérimentaux et épaisseurs des différents feuillets CoO<sub>2</sub> et interfeuillets AO<sub>2</sub> des phases ACoO<sub>2</sub> (A = Li, Na et Ag) permettant d'obtenir par moyenne les caractéristiques des empilements mixtes.**

Nature de la couche	Site occupé	Epaisseur cumulée (Å)	Coordonnée z
Oxygène	A	21,614	1
Argent (type D2)	A	19,512	0,903
Oxygène	A	17,410	0,805
Cobalt (⊖)	C	16,418	0,760
Oxygène	B	15,425	0,714
Lithium (type O3)	A	14,109	0,653
Oxygène	C	12,792	0,592
Cobalt (⊖)	B	11,800	0,546
Oxygène	A	10,807	0,500
Argent (type D2)	A	8,705	0,403
Oxygène	A	6,603	0,305
Cobalt (⊖)	B	5,611	0,260
Oxygène	C	4,618	0,214
Lithium (type O3)	A	3,302	0,153
Oxygène	B	1,985	0,092
Cobalt (⊖)	C	0,993	0,046
Oxygène	A	0	0,000

**Tableau 5-4 : Description théorique de l'empilement OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> par couches atomiques. Les positions A, B et C renseignent les coordonnées x et y des plans atomiques (A = 2/3, 1/3, z; B = 1/3, 2/3, z et C = 0, 0, z). Les couches de cobalt sont marquées (⊖) pour rappeler que l'épaisseur du feuillet CoO<sub>2</sub> est définie comme une moyenne.**

Groupe d'espace : P6<sub>3</sub>/mmc

$$a_{hex.} = 2,845 \text{ \AA}$$

$$c_{hex.} = 21,613 \text{ \AA}$$

Atome	Site	x	y	z	Occ.
Ag	2b	0	0	3/4	1
Li	2a	0	0	1/2	-
Co	4f	1/3	2/3	0,607	1
O 1	4e	0	0	0,653	1
O 2	4f	2/3	1/3	0,561	1

**Tableau 5-5 : Paramètres structuraux théoriques de l'empilement OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>.**

Nature de la couche	Site occupé	Epaisseur cumulée (Å)	Coordonnée z
Oxygène	A	23,126	1
Argent (type D3)	A	21,024	0,909
Oxygène	A	18,922	0,818
Cobalt (□)	B	17,950	0,776
Oxygène	C	16,978	0,734
Sodium (type P2)	C ou A	15,243	0,659
Oxygène	C	13,507	0,584
Cobalt (□)	B	12,535	0,542
Oxygène	A	11,563	0,500
Argent (type D3)	A	9,461	0,409
Oxygène	A	7,359	0,318
Cobalt (□)	C	6,387	0,276
Oxygène	B	5,145	0,234
Sodium (type P2)	A ou C	3,680	0,159
Oxygène	B	1,944	0,084
Cobalt (□)	C	0,972	0,042
Oxygène	A	0	0,000

**Tableau 5-6 : Description théorique de l'empilement PD4-(Na/Ag)CoO<sub>2</sub> par couches atomiques. Les positions A, B et C renseignent les coordonnées x et y des plans atomiques (A = 2/3, 1/3, z; B = 1/3, 2/3, z et C = 0, 0, z). Les couches de cobalt sont marquées (□) pour rappeler que l'épaisseur du feuillet CoO<sub>2</sub> est définie comme une moyenne.**

Groupe d'espace : P6<sub>3</sub>/mmc

$a_{hex.} = 2,853 \text{ \AA}$   $c_{hex.} = 23,126 \text{ \AA}$

Atome	Site	x	y	z	Occ.
Ag	2a	0	0	1/2	1
Na <sub>f</sub>	2b	0	0	1/4	-
Na <sub>e</sub>	2d	2/3	1/3	1/4	-
Co	4f	2/3	1/3	0,367	1
O 1	4e	0	0	0,409	1
O 2	4f	1/3	2/3	0,325	1

**Tableau 5-7 : Paramètres structuraux théoriques de l'empilement PD4-(Na/Ag)CoO<sub>2</sub>.**

Nature de la couche	Site occupé	Epaisseur cumulée (Å)	Coordonnée z
Oxygène	A	24,500	1
Argent (type D3)	A	22,398	0,914
Oxygène	A	20,296	0,828
Cobalt	B	19,336	0,789
Oxygène	C	18,375	0,750
Argent (type D2)	C ou A	16,273	0,664
Oxygène	C	14,171	0,578
Cobalt	B	13,211	0,539
Oxygène	A	12,250	0,500
Argent (type D3)	A	10,148	0,414
Oxygène	A	8,046	0,328
Cobalt	C	7,086	0,289
Oxygène	B	6,125	0,250
Argent (type D2)	A ou C	4,023	0,164
Oxygène	B	1,921	0,078
Cobalt	C	0,961	0,039
Oxygène	A	0	0,000

**Tableau 5-8 : Description théorique de l'empilement D4-AgCoO<sub>2</sub> delafossite mixte D2/D3 par couches atomiques. Les positions A, B et C renseignent les coordonnées x et y des plans atomiques (A = 2/3, 1/3, z; B = 1/3, 2/3, z et C = 0, 0, z).**

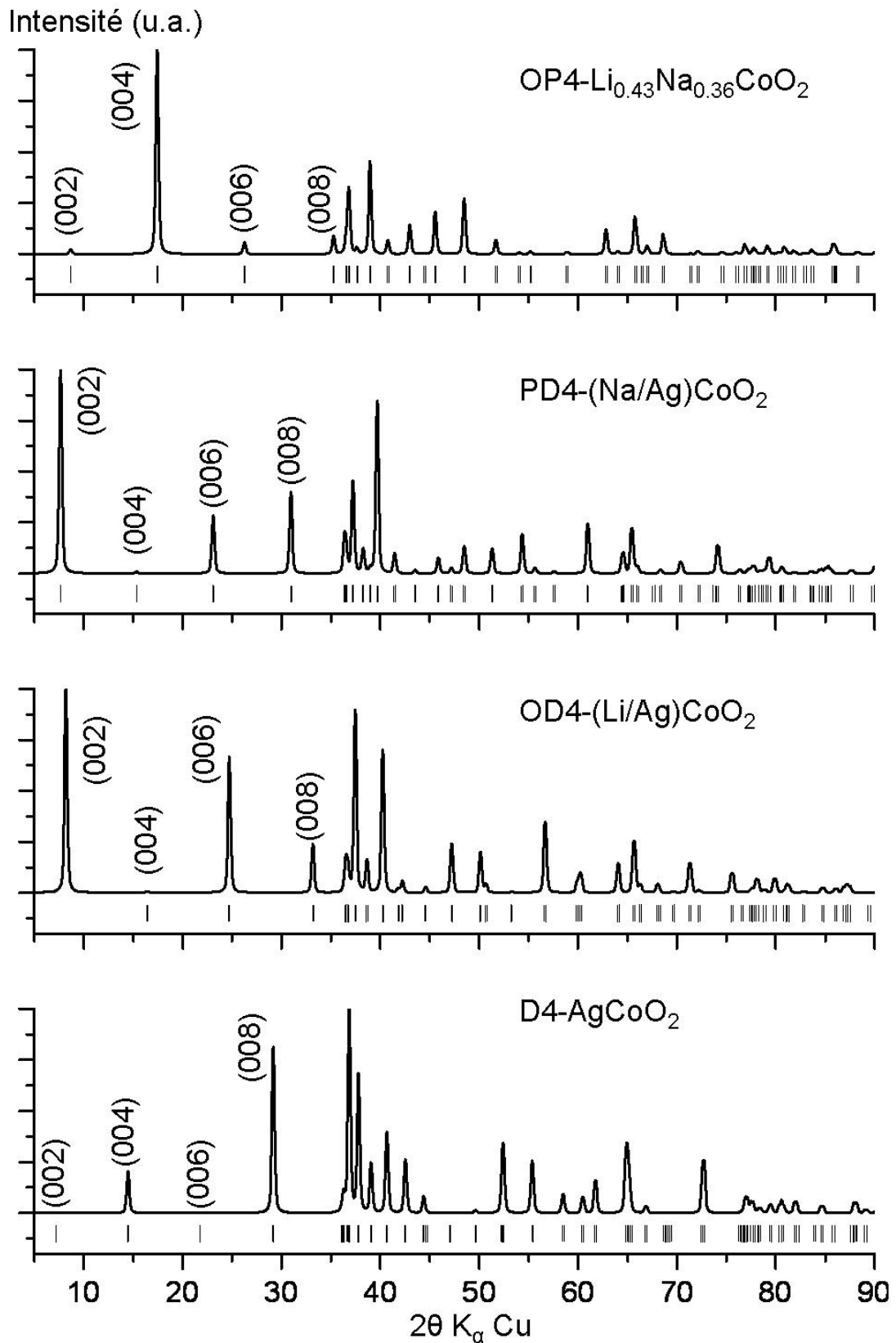
Groupe d'espace : P6<sub>3</sub>/mmc

$a_{hex.} = 2,875 \text{ \AA}$   $c_{hex.} = 24,500 \text{ \AA}$

Atome	Site	x	y	z	Occ.
Ag 1	2a	0	0	1/2	1
Ag 2	2d	2/3	1/3	1/4	1
Co	4f	1/3	2/3	3/8	1
O 1	4e	0	0	0,414	1
O 2	4f	2/3	1/3	0,336	1

**Tableau 5-9 : Paramètres structuraux théoriques de l'empilement delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> alternant les blocs D2 et D3.**

Les diffractogrammes RX simulés des trois empilements mixtes sont présentés à la Figure 5-7 et comparés au diffractogramme RX théorique de la phase Li<sub>0,43</sub>Na<sub>0,36</sub>CoO<sub>2</sub> [17]. Le pic de diffraction principal (004) de cette phase est clairement identifiable et ne peut pas être confondu avec aucun pic de diffraction des composés théoriques OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>, PD4-(Na/Ag)CoO<sub>2</sub> et D4-AgCoO<sub>2</sub>, dont les diffractogrammes RX sont eux-aussi clairement distincts les uns des autres, notamment par les positions de leurs premiers pics de diffraction (00 $\ell$ ). Le polytype D4-AgCoO<sub>2</sub> est structuralement très proche des polytypes connus D2 et D3 et comme le montre la Figure 5-8, il n'y a pas ou peu de différences entre chaque profil aux faibles angles. Cependant, certains pics sont caractéristiques de chaque empilement pour des plus grands angles. (inserts Figure 5-8). D'un point de vue expérimental, la diffraction RX est suffisante pour (i) vérifier qu'un échange ionique a bien eu lieu et (ii) identifier le ou les produits de cet échange.



**Figure 5-7 :** Comparaison des diffractogrammes RX théoriques de la phase OP4-Li<sub>0.43</sub>Na<sub>0.36</sub>CoO<sub>2</sub> [17] et des empilements PD4, OD4 et D4 simulés. Les positions des premiers pics de diffraction (00 $l$ ) sont distinctes d'un empilement à l'autre, la diffraction RX est donc suffisante pour confirmer l'échange ionique et pour distinguer les phases formées.

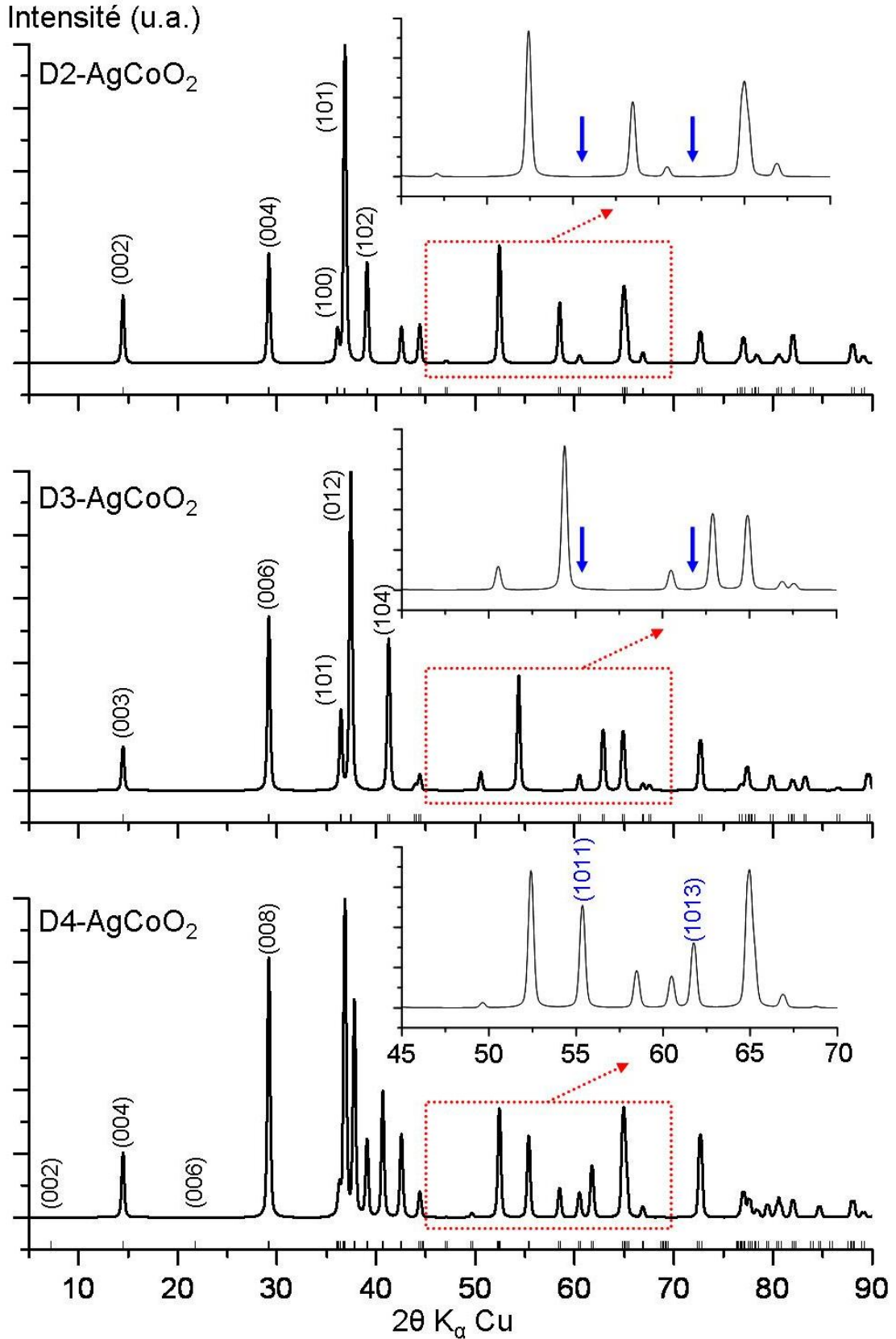


Figure 5-8 : Comparaison des diffractogrammes RX simulés des 3 polytypes AgCoO<sub>2</sub>. La similarité structurale entraîne une grande ressemblance des profils aux faibles angles. Les inserts mettent en évidence le domaine 45 ≤ 2θ ≤ 70. Les pics de diffraction (1011) et (1013) sont caractéristiques de l'empilement D4 puisqu'aucun pic n'est présent à ces positions pour les polytypes D2 et D3 (flèches bleues).



## D. Résultats expérimentaux

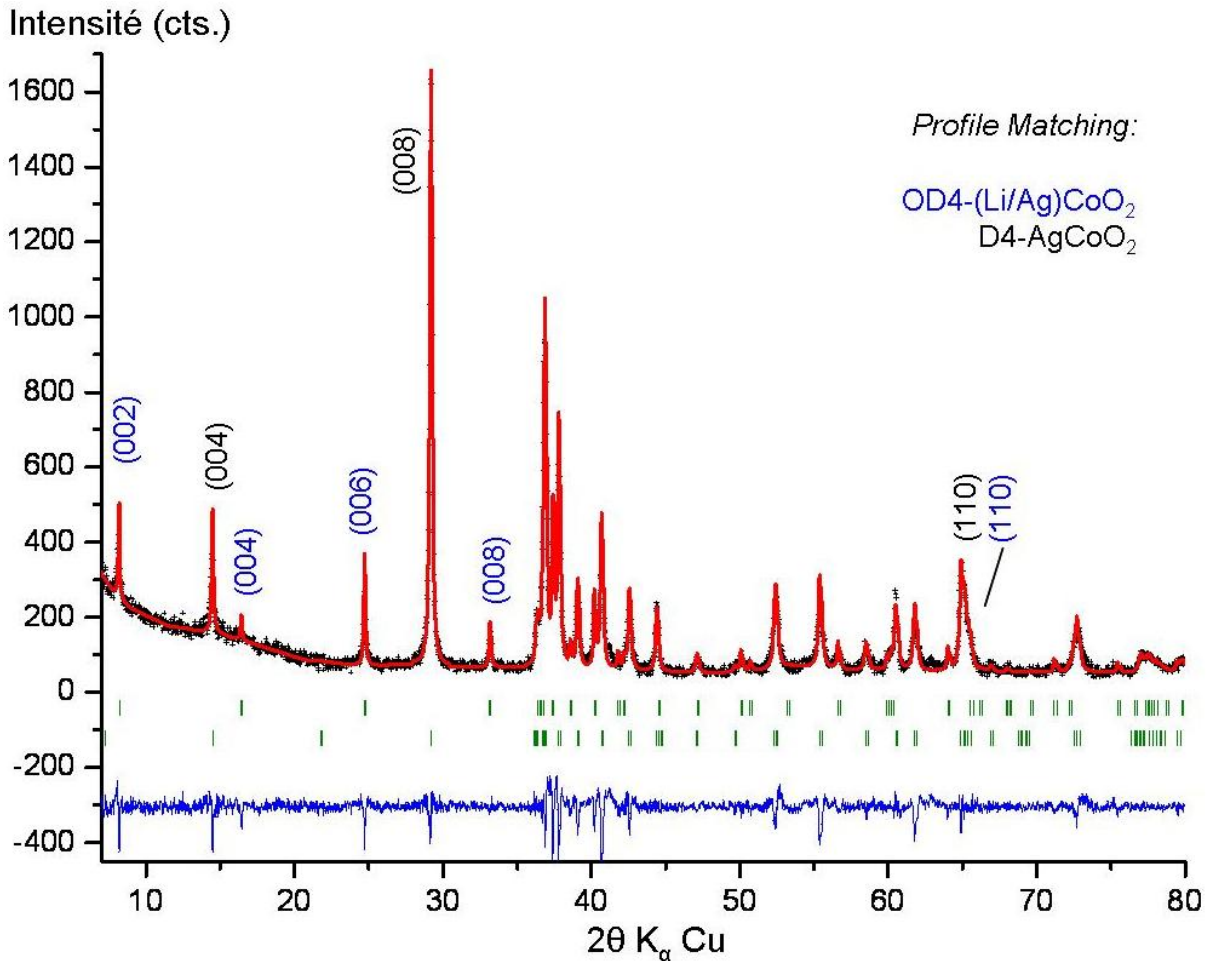
### 1. Premières observations

Les protocoles expérimentaux utilisés lors des échanges ioniques précédents sont transposés ici dans le cas de la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>. Afin de quantifier l'excès d'argent par rapport à la quantité initiale d'alcalin, la composition Li<sub>0,4</sub>Na<sub>0,4</sub>CoO<sub>2</sub> est initialement supposée. La première expérience est réalisée selon le protocole d'A. Ammar : le mélange OP4/AgNO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub> (avec Ag<sup>+</sup>/alcalins ~ 1) est pastillé et placé dans un tube de verre scellé sous vide, pour un traitement thermique d'une semaine à 300 °C. Après lavage et séchage, la poudre obtenue est de couleur gris foncé. Le diffractogramme RX correspondant est présenté en Figure 5-9. Par un affinement par la méthode de Le Bail [12], tous les pics de diffraction s'indexent avec un mélange de deux phases cristallisant dans le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc avec des paramètres de maille proches des paramètres théoriques des phases OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> et D4-AgCoO<sub>2</sub> (Tableau 5-10). Une analyse par ICP-AES confirme l'absence de sodium et donc l'absence de PD4-(Na/Ag)CoO<sub>2</sub>. Néanmoins, l'incertitude sur les résultats ICP – AES est trop élevée pour raisonnablement permettre une analyse quantitative\*. Un affinement Rietveld (ne libérant que les paramètres de profil) permet cependant d'estimer à ~ 80 % le taux de delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> dans le produit final.

Groupe d'espace	Phase 1		Phase 2	
	P6 <sub>3</sub> /mmc			
a <sub>hex.</sub> (Å)	2,846	2,845	2,871	2,875
c <sub>hex.</sub> (Å)	21,597	21,613	24,466	24,500
Identification	OD4-(Li/Ag)CoO <sub>2</sub>		D4-AgCoO <sub>2</sub>	
Proportion	~ 20 %		~ 80 %	

*Tableau 5-10 : Paramètres de maille des deux phases présentes après échange ionique à l'argent à partir de la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>. En comparaison avec les paramètres de maille théoriques (en italique), on peut identifier ces deux phases comme OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> et D4-AgCoO<sub>2</sub>.*

\* La difficulté de parfois correctement solubiliser les poudres obtenues après les échanges ioniques à l'argent donne en effet des résultats d'analyse ICP – AES difficilement exploitables d'un point de vue quantitatif.



**Figure 5-9 :** Diffractogramme RX sur poudre obtenu après échange ionique à l'argent à partir du précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>, avec le profil expérimental (croix noires) et calculé (trait rouge), les positions de Bragg (barres verticales). Les pics de diffraction correspondent aux phases simulées précédemment : OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> (en bleu) et D4-AgCoO<sub>2</sub> (en rouge). La delafossite est présente majoritairement.

Cette première expérience démontre qu'un échange ionique a bien lieu avec les alcalins du précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>. Les paramètres de maille expérimentaux sont très proches des valeurs simulées, ce qui confirme la justesse de la simulation des empilements. L'absence de la phase PD4-(Na/Ag)CoO<sub>2</sub> s'explique par le fait que les ions sodium s'échangent très bien par les ions argent pendant le processus. Les ions lithium ne s'échangent eux que partiellement, en accord avec les conclusions tirées des échanges ioniques à partir des précurseurs simples ACoO<sub>2</sub> (A = Li, Na) : avec la nécessité de glissement d'un bloc lors de l'échange Li<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> (Figure 5-10), l'augmentation très importante de l'espace interfeuillet AO<sub>2</sub> (A = Li puis Ag) et la diffusion plus aisée des ions sodium dans l'interfeuillet. La phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> peut être vue comme une étape intermédiaire entre le précurseur de départ OP4 et la delafossite mixte D4-AgCoO<sub>2</sub> qui résulte de l'échange complet de tous les alcalins.

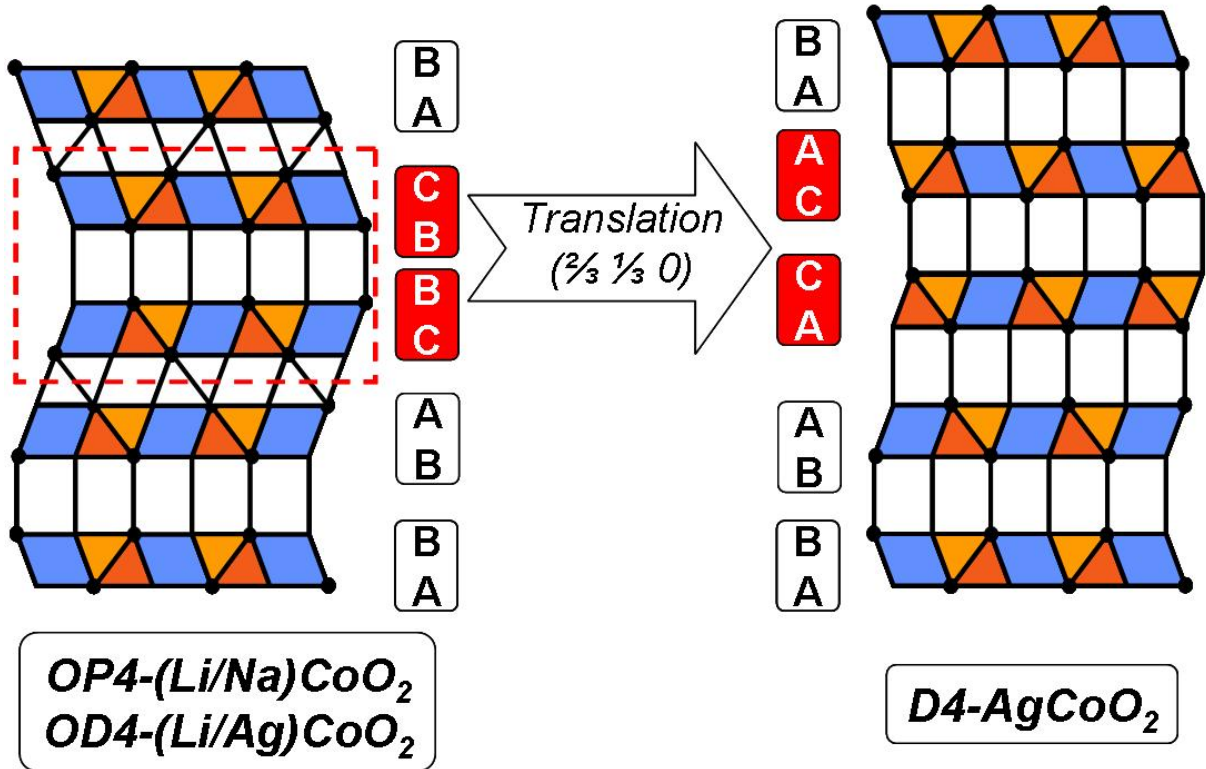


Figure 5-10 : Représentation en section selon le plan (110) des empilements OP4, OD4 d'une part et D4 d'autre part, et mise en évidence du glissement d'un bloc  $ACo_2O_4$  ( $A = Na, Ag$ ) nécessaire à l'obtention de l'empilement delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub>.

L'intérêt de ces deux nouvelles phases est différent :

- La delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> est un nouveau polytype lamellaire venant s'ajouter aux empilements D2 et D3 connus, la seule différence entre ces trois polytypes étant la séquence de l'empilement oxygéné. Il est intéressant de comparer les propriétés physiques de ces différents empilements (stabilité thermique, propriétés de transport, etc.) afin d'identifier une éventuelle influence de l'empilement.
- La phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> est le premier exemple d'un composé lamellaire ordonné de type (A/A')MO<sub>2</sub> combinant dans un même empilement lamellaire des blocs type NaCl (*i.e.* LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et type delafossite (*i.e.* AgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). La présence des ions lithium intercalés rend intéressantes de futures études électrochimiques, puisque la possibilité de désintercaler les ions lithium permettrait un dopage en trous de cette *pseudo*-delafossite (*i.e.* formation de Li<sub>ε</sub>Ag<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub>, voire □Ag<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub>).

Afin de pouvoir caractériser chacun de ces composés, il est nécessaire de jouer sur la réactivité de l'échange  $Li^+/Ag^+$  afin de les obtenir séparément. Il faut dans un premier cas optimiser cet échange pour le rendre complet et obtenir la delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub>, alors que

dans un second cas il faut l'empêcher, ou du moins le limiter au maximum, afin d'obtenir la phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>. La suite de ce chapitre résume les différents protocoles employés pour augmenter la sélectivité de l'échange.

## 2. Obtention de la phase D4-AgCoO<sub>2</sub>

Le processus d'échange ionique Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> étant similaire pour O3-LiCoO<sub>2</sub> et OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>, les mêmes paramètres ont été étudiés pour augmenter l'efficacité de l'échange, notamment la réduction de la taille des particules et un excès de AgNO<sub>3</sub>. Seul le paramètre de température n'a pas été étudié, puisque la phase OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> se décompose vers 350 °C (*cf.* Chapitre 3). La température de 300 °C, déjà élevée, a donc été maintenue.

Les diffractogrammes RX obtenus sur des échantillons après un broyage par attrition révèlent un endommagement du matériau (baisse de la cristallinité notamment). Par conséquent, ce mode de broyage n'a pas été retenu. Au contraire, le broyage planétaire n'affecte pas le matériau et diminue significativement la granulométrie ( $D_V(0,5) \sim 10 \mu\text{m}$  après broyage contre  $\sim 40 \mu\text{m}$  avant). La Figure 5-11 présente le diffractogramme obtenu après un échange ionique sur une poudre de précurseur OP4 broyée mélangée avec du nitrate d'argent en excès (Ag/alcalins  $\sim 5$ ) et du nitrate de potassium puis chauffée pendant 15 h à 300 °C dans un four à moufle. Les pics de diffraction (006) et (008) du composé intermédiaire OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> ne sont pas visibles. De plus, l'analyse chimique par ICP-AES ainsi que les pourcentages atomiques déterminés par microsonde EDS à la surface d'une pastille compactée confirment les traces négligeables d'éléments alcalins et la composition AgCoO<sub>2</sub> (Tableau 5-11).

ICP-AES		Microsonde	
Li/Co	$\sim 0,02$ (5)	Ag	24,5 (1,0) at. %
Na/Co	$\sim 0,03$ (5)	Co	24,2 (0,5) at. %
Ag/Co	$\sim 0,95$ (5)	O	51,3 (2,6) at. %

**Tableau 5-11 : Résultats de l'analyse chimique par ICP-AES et Microsonde EDS.**

Les valeurs des paramètres de maille obtenues après un affinement par la méthode de Le Bail [12], en utilisant la fonction Pseudo-Voigt pour décrire le profil des pics de diffraction, sont  $a_{hex.} = 2,871(1) \text{ \AA}$  et  $c_{hex.} = 24,448(1) \text{ \AA}$ , ce qui est en très bon accord avec les valeurs théoriques calculées lors de la simulation de l'empilement D4-AgCoO<sub>2</sub> (Tableau 5-9).

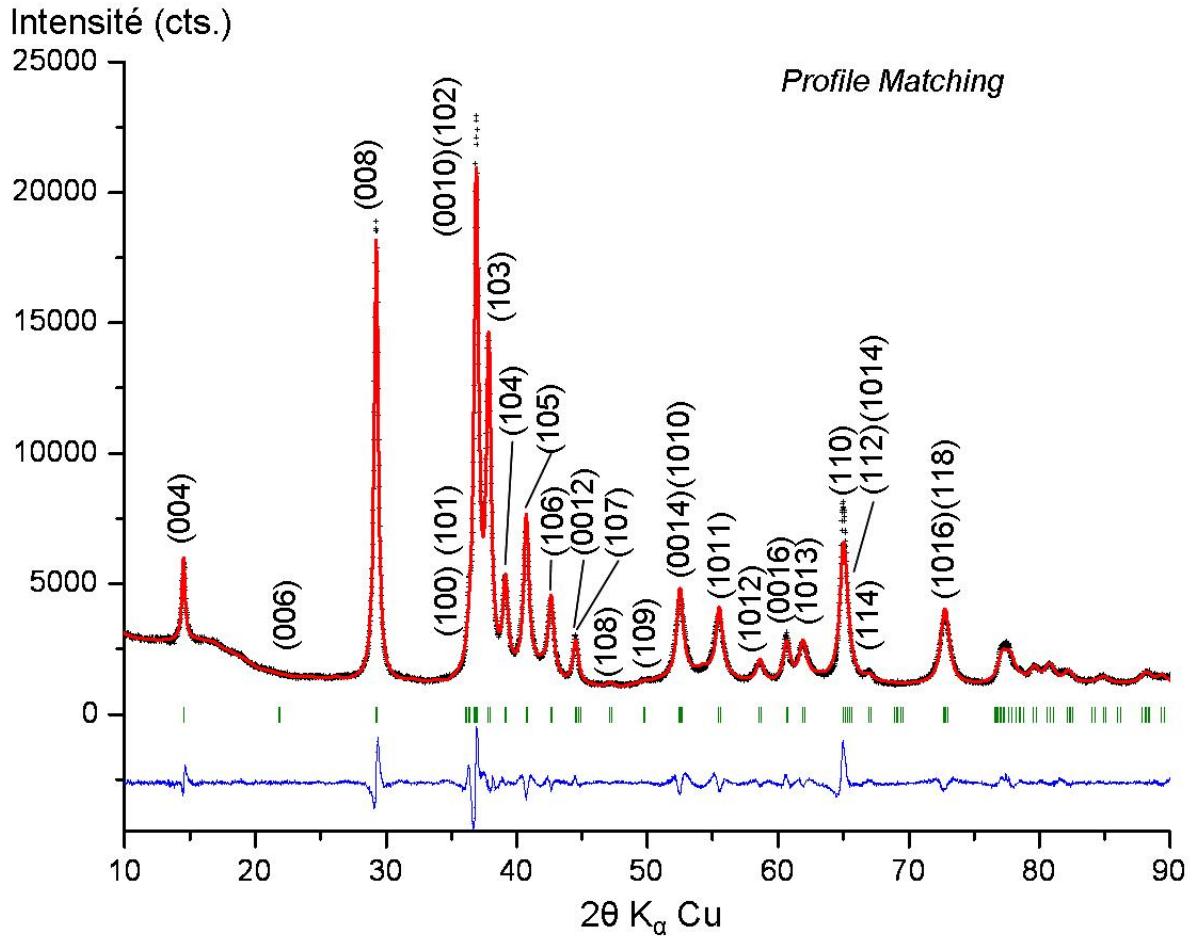


Figure 5-11 : Diffractogramme RX sur poudre de la delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> avec le profil expérimental (croix) et calculé (trait rouge), ainsi que les positions de Bragg (barres verticales) et les indexations correspondantes.

### 3. Obtention de la phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>

Contrairement au paragraphe précédent où le but était de promouvoir l'échange complet, il faut ici limiter le processus et divers paramètres ont été modifiés comme suit :

- Le traitement thermique : la température maximale est abaissée à la limite autorisée par l'eutectique ( $\theta_F \sim 130$  °C) afin que (i) le milieu fonde et que (ii) l'échange ionique soit activé au minimum ; la durée du plateau en température est raccourcie à 2 h.
- L'apport de nitrate d'argent : il est diminué pour que la quantité initiale d'argent soit égale à la quantité de sodium présent dans le précurseur OP4. En supposant une composition nominale Li<sub>0,4</sub>Na<sub>0,4</sub>CoO<sub>2</sub>, le ratio Ag/alcalins est donc proche de 0,5. Le volume du nitrate d'argent étant alors faible comparé à celui de la poudre OP4, l'intérêt du nitrate de potassium pour augmenter le volume du fondant est ici mis en évidence.

- La taille de grain : il n'est pas nécessaire de la diminuer par des broyages. Au contraire, des temps de synthèse plus longs du précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> (2 à 3 jours) peuvent entraîner une taille de grains plus importante.

La combinaison de ces paramètres permet de diminuer la formation de la delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> au profit du composé intermédiaire OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> (Figure 5-12a). L'affinement Rietveld estime la proportion de la phase OD4 à ~ 53 %. Afin de limiter encore davantage le départ de lithium de la structure lamellaire, plusieurs essais d'échanges ioniques ont été effectués en ajoutant au fondant du LiNO<sub>3</sub> en différentes proportions afin de déplacer l'équilibre OD4 ↔ D4 vers la formation de la phase OD4. Pour un rapport molaire tel que  $\text{Li}_{\text{LiNO}_3}/\text{Li}_{\text{OP4}} \sim 2$ , l'influence de l'ajout est nette puisque l'intensité du pic principal de la delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> diminue encore. L'affinement Rietveld estime à 80 % la proportion de la phase OD4 ainsi obtenue. Il n'y a cependant pas d'amélioration notable pour des rapports molaires supérieurs. L'évolution globale de la composition chimique par ICP-AES des produits obtenus confirme ces résultats puisqu'une diminution du rapport Ag/Co est observée (*i.e.* une formation moins importante de la delafossite D4).

*Remarque 1 : la présence initiale de LiNO<sub>3</sub> dans le sel de nitrate aurait pu entraîner un phénomène de compétition entre les échanges ioniques Na<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup>, ce dernier permettant d'obtenir le polytype O4-LiCoO<sub>2</sub> (cf. Chapitre 4). Néanmoins, les diffractogrammes de la Figure 5-12 ne montrent pas de traces de formation de ce polytype même pour les fortes concentrations initiales de LiNO<sub>3</sub>. A noter que la contraction de l'espace interfeuillelet lors de l'échange Na<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup> (- 21 % en se basant sur les données cristallographiques de O2-LiCoO<sub>2</sub> [18]) est du même ordre de grandeur que l'augmentation observée lors de l'échange Na<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> (Tableau 5-2). On peut supposer que l'augmentation de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet demande moins d'énergie qu'une contraction en tenant en compte les répulsions électroniques des plans oxygènes notamment, mais l'absence de glissement de feuillelet explique également pour beaucoup pourquoi l'échange Na<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> s'effectue en priorité.*



*Remarque 2 : La formation de la delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub>, lorsque la quantité initiale de nitrate d'argent apportée équivaut à la quantité de sodium initial, implique obligatoirement du sodium résiduel non échangé, puisqu'une partie du lithium l'a été à sa place. Ceci est confirmé par le ratio Na/Co proche de 0,1 trouvé par ICP – AES et les DRX qui révèlent une bosse à  $2\theta \sim 18^\circ$  pouvant être attribué au pic principal (004) très élargi du précurseur OP4.*

Une des limitations de la méthode des sels fondus étant la température minimale de 130 °C, quelques essais d'échanges ioniques en solution ont également été réalisés afin d'utiliser des températures plus basses et promouvoir la sélectivité de l'échange. La poudre du précurseur OP4 est introduite dans une solution aqueuse au préalable enrichie en ions Ag<sup>+</sup> par dissolution du nitrate d'argent. La concentration totale d'ions Ag<sup>+</sup> est proche de la quantité d'ions sodium contenus dans le précurseur. Différentes températures sont testées, du point d'ébullition (~ 100 °C) à la température ambiante. Pour des échanges longs à des températures supérieures à la température ambiante, les DRX réalisés après lavage et séchage de la poudre révèlent la présence des phases OD4 et D4, mais également des quantités importantes de la phase OP4 précurseur. Un échange ionique alcalins/argent a donc bien lieu, mais il est incomplet. Des essais supplémentaires réalisés sur une durée très courte (2 h) et une absence de chauffage montrent que la delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> est déjà présente au même titre que la phase OD4 désirée (Figure 5-13). L'obtention d'une phase OD4 pure n'est donc également pas possible dans ces conditions.



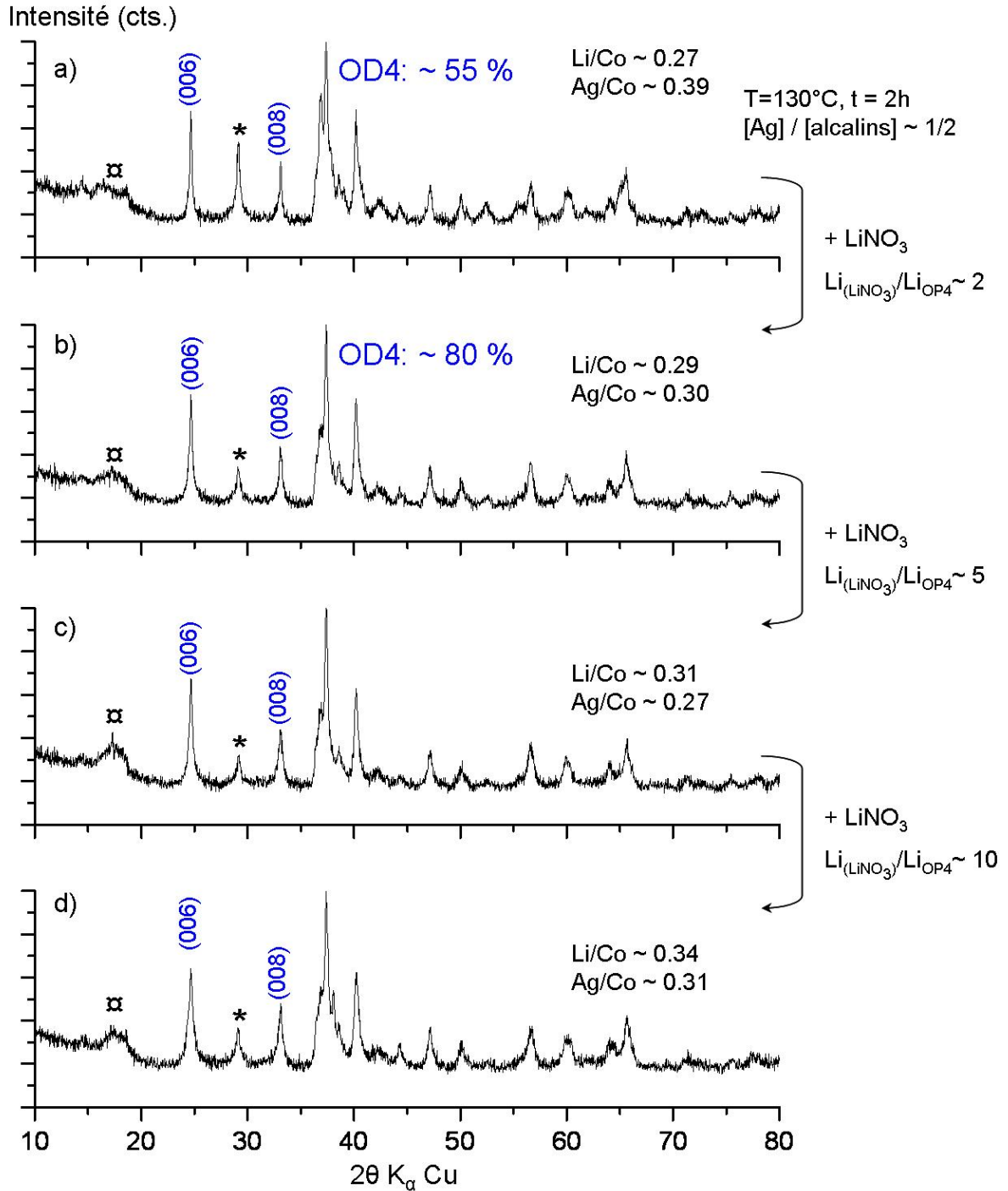


Figure 5-12 : Diffractogrammes RX expérimentaux de routine sur poudre obtenus par échange ionique en sel fondu avec (a) un traitement thermique plus court (2 h) et moins élevé en température (~ 130 °C) et une quantité restreinte de nitrate d'argent (Ag/alcalins ~ 0,5). Par comparaison avec la Figure 5-9, l'intensité du pic de diffraction (008) de la delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> (\*) a diminué au profit des pics (006) et (008) du composé OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>. L'influence de l'ajout de nitrate de lithium dans le sel initial est nette (b), mais une concentration trop élevée (c-d) n'améliore pas ce résultat. La bosse (α) peut être expliquée par la présence de résidus de précurseur OP4.

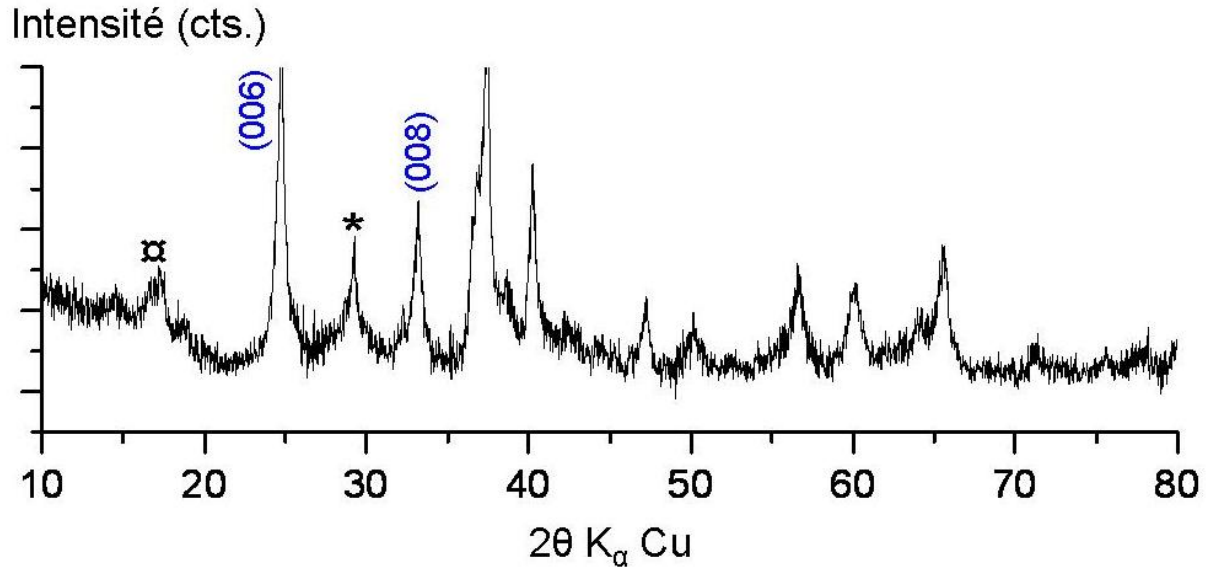


Figure 5-13 : Diffractogramme RX expérimental sur poudre obtenu après un échange ionique de 2 h à température ambiante en solution riche en Ag<sup>+</sup>. La delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> caractérisée par le pic de diffraction (008) marqué (\*) se forme déjà alors que le pic de diffraction (004) du précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> (α) est encore visible.

En conclusion de ce paragraphe, la modification de certains paramètres de l'échange ionique permet d'obtenir la phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> majoritaire, mais il semble difficile d'obtenir un produit final pur, c'est-à-dire sans trace résiduelle du précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>, et surtout sans la delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub>. La caractérisation fine de cette phase n'est donc pas possible. On peut néanmoins raisonnablement supposer que (i) les feuillets d'argent sont totalement remplis, comme c'est le cas lors des échanges ioniques P2 → D2 ou O3 → D3 et (ii) les feuillets de lithium sont lacunaires car issus du précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> (lui-même lacunaire en alcalins). La formule chimique de cette phase pourrait donc être Li<sub>x</sub>Ag<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> (x < 0,5).

## E. Comparaison des delafossites D2, D3 et D4

La delafossite AgCoO<sub>2</sub> se décline donc en trois polytypes lamellaires D2, D3, D4 (Figure 5-14), avec des paramètres de maille  $a_{hex.}$  similaires et des  $c_{hex.}$  impliquant des épaisseurs de feuillets et d'interfeuillets proches. De la même manière que les différents polytypes de LiCoO<sub>2</sub> ont des propriétés électrochimiques différentes (cf. Chapitre 4), des variations des propriétés physiques des delafossites AgCoO<sub>2</sub> peuvent être attendues suivant le polytype étudié.

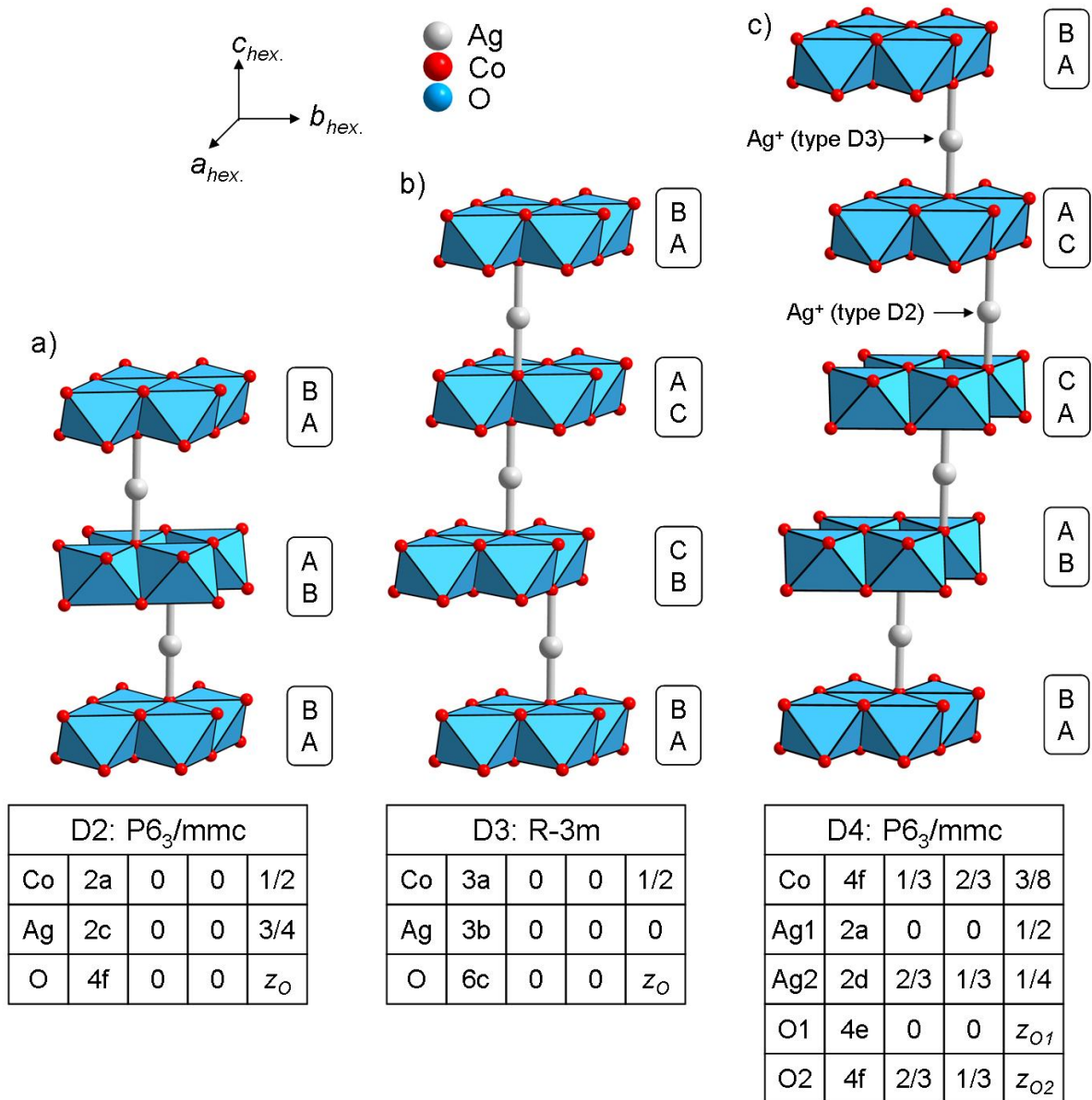


Figure 5-14 : Représentation en perspective des trois empilements D2 (a), D3 (b), et D4 (c) de delafossite AgCoO<sub>2</sub> et des tableaux de positions atomiques respectives. Par soucis de clarté, un seul site Ag par couche est représenté.

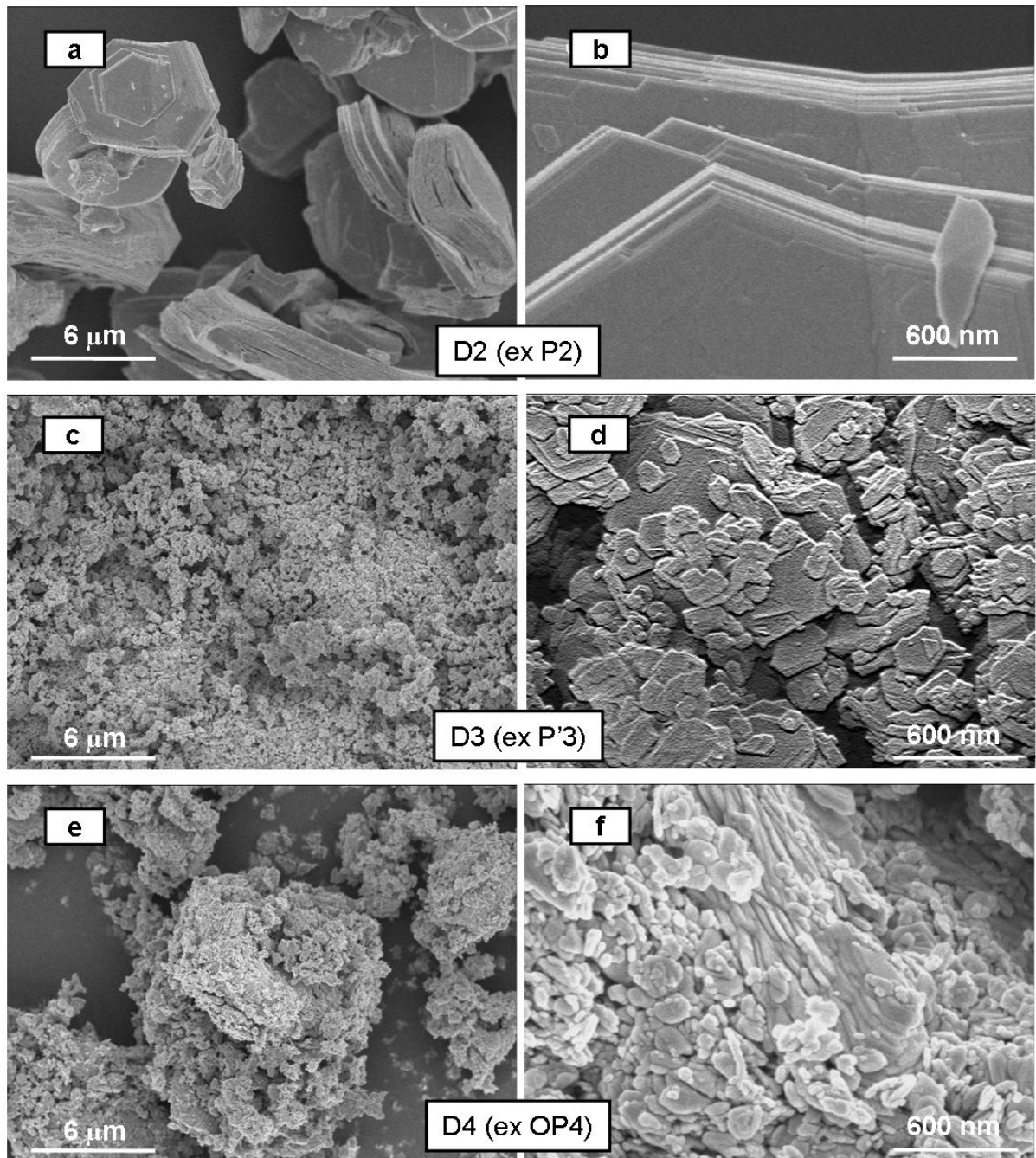
## 1. Morphologie\*

De part leurs conditions de synthèse différentes les précurseurs influencent la morphologie finale des delafossites obtenues. Il est donc intéressant de comparer différents clichés de microscopie électronique à balayage obtenus sur poudre des trois polytypes purs. La delafossite D2-AgCoO<sub>2</sub> est caractérisée par des cristallites hexagonaux de taille importante (entre 2 et 10 μm de diamètre, pour une épaisseur d'environ 2 μm) et avec des arêtes très clairement définies (Figure 5-15a-b). Le caractère lamellaire est ici bien mis en évidence. Ces caractéristiques sont également observées dans le précurseur P2-Na<sub>0,7</sub>CoO<sub>2</sub> [18]. Le processus d'échange ionique semble donc conservé en général la morphologie du précurseur, même s'il faut noter la présence de particules moins bien définies et plus arrondies car sans doute altérées pendant l'échange. Dans le cas des delafossites D3 et D4, des particules de taille beaucoup plus petite (inférieure au micron pour la plupart) sont regroupées au sein d'agrégats de taille très hétérogène (Figure 5-15c-e). Cette faible taille est due, dans le cas de la delafossite D3-AgCoO<sub>2</sub>, à la température modérée de synthèse du précurseur P'3-Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub>. Le précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> est obtenu après une synthèse à haute température et une étape de broyage planétaire est nécessaire pour réduire la taille des particule et ainsi obtenir la delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> pure. C'est cette étape de broyage qui explique la faible taille des particules de la delafossite D4, ainsi qu'une forme de grains beaucoup plus aléatoire avec des arêtes mal définies (Figure 5-15f). En comparaison les grains de la phase D3-AgCoO<sub>2</sub> sont clairement caractérisés par des formes hexagonales et des arêtes bien définies.

---

\* Etude réalisée en collaboration avec C. Denage.





**Figure 5-15 :** Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus sur les delafossites D2 issu de P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub> (a-b), D3 issu de P'3-Na<sub>-0,6</sub>CoO<sub>2</sub> synthétisé à 550 °C (c-d) et D4 issu de OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> broyé. Dans le dernier cas seulement, un broyage du précurseur est effectué.

## 2. Stabilité thermique

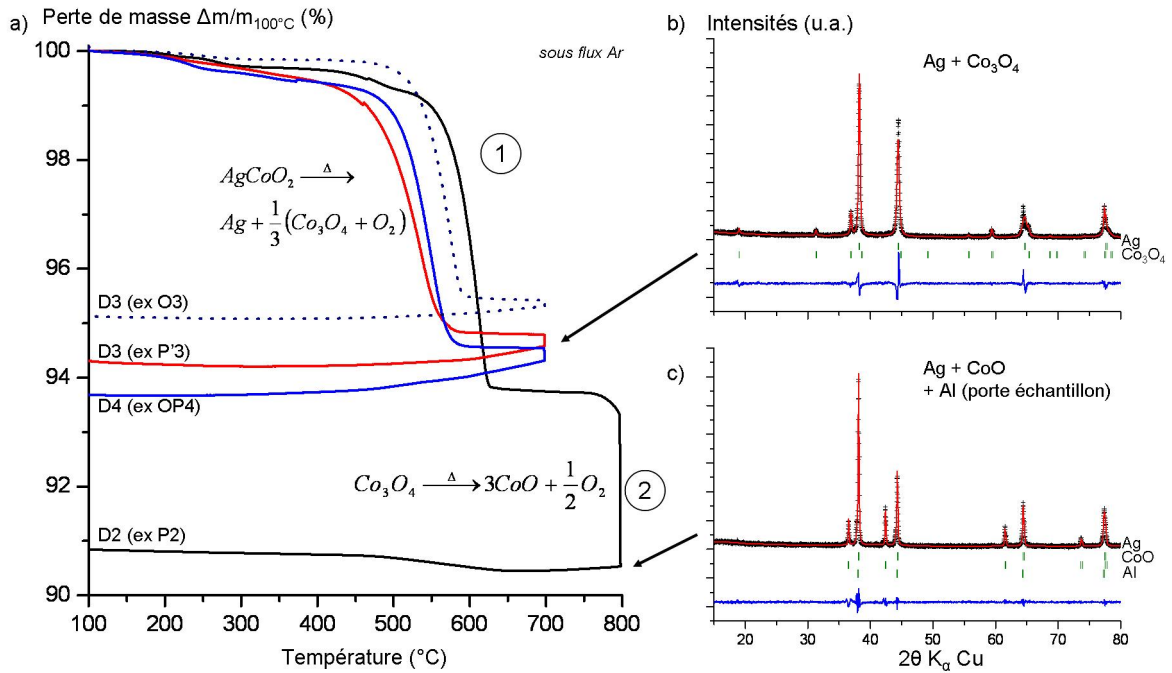
Muguerra *et al.* [10] ont étudié par analyse thermogravimétrique sous courant d'argon et d'oxygène le comportement en température du polytype D2-AgCoO<sub>2</sub> et notent une faible perte de masse continue entre 100 et ~ 600 °C avant une brusque perte de masse d'environ 5 % à 600 °C. La première perte de masse observable seulement sous flux d'argon est attribuée, selon les auteurs, au départ d'oxygène du composé initial supposé sur-stœchiométrique (Equation 5-2), la seconde perte correspond à la décomposition de la delafossite à haute température formant de l'argent métallique et l'oxyde de cobalt (Equation 5-3).



Un échantillon de chaque polytype de delafossite AgCoO<sub>2</sub> (D2 issu de P2-Na<sub>-0,7</sub>CoO<sub>2</sub>, D3 issu de O3-LiCoO<sub>2</sub>, D3 issu de P'3-Na<sub>-0,6</sub>CoO<sub>2</sub> et D4 issu du précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub>) a subi le même traitement thermique avec un appareil STD Q600 sous flux d'argon : une montée 5 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 100 °C suivie d'un premier palier de 2 h, puis une montée à 5 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 700 °C conclue par un palier de 30 min, avant une redescente à température ambiante. Le comportement en température est similaire pour les 3 polytypes : une première faible perte de masse continue entre 100 °C et ~ 450 °C, puis une importante perte s'étalant entre 450 et 600 °C selon les matériaux (Figure 5-16) Dans le cas du polytype D2-AgCoO<sub>2</sub>, une seconde expérience est réalisée jusqu'à 800 °C, et une seconde perte de masse importante apparaît à cette température.

Sans davantage de précision concernant l'éventuelle sur-stœchiométrie en oxygène, cette hypothèse est exclue de notre analyse et il est supposé que les matériaux initiaux ont la formule AgCoO<sub>2</sub>. Dans ce cas, la faible perte de masse avant ~ 450 °C peut être expliquée par un départ d'eau provenant de l'étape de lavage qui n'a pas été totalement évaporée pendant l'étape de séchage à l'étuve à 100 °C (temps trop court par exemple). Comme le confirment des acquisitions DRX post expériences, les deux principales pertes de masse correspondent (i) à la décomposition de AgCoO<sub>2</sub> et (ii) à la réduction de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en CoO. (Figure 5-16b-c). Dans le cas du polytype D3 issu de la phase O3-LiCoO<sub>2</sub>, la première perte de masse est plus faible car le précurseur O3 résiduel ne se décompose pas dans cette gamme de températures. La

meilleure stabilité du polytype D2 (issu du précurseur P2) peut être expliquée par sa morphologie caractérisée par une taille de grains plus importante que celles des polytypes D3 (ex P'3) et D4 (ex OP4) (Figure 5-15). Le polytype D4 semble avoir une stabilité thermique intermédiaire aux polytypes D2 et D3, mais les températures de décomposition demeurent néanmoins très proches.



**Figure 5-16 :** (a) Thermogrammes des différents polytypes AgCoO<sub>2</sub>. Les masses sont normalisées par rapport à la masse de l'échantillon à la fin du palier à 100 °C. La première chute importante correspond à la décomposition en argent métallique et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (perte de masse théorique  $\Delta m/m_{100} \sim 5,4\%$ ) la seconde chute correspond à la réduction de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en CoO (perte de masse théorique  $\Delta m/m_{100} \sim 8,0\%$ ). Les acquisitions DRX réalisées à température ambiante après les paliers à 600 °C (b) ou 800 °C mettent évidence les produits des décompositions successives.

### 3. Propriétés de transport\*

La décomposition des delafossites vers 600 °C ne permet pas d'obtenir des pastilles denses par frittage. La faible quantité de matériau disponible n'a pas permis de réaliser une étude poussée des méthodes de densification à froid (notamment le pressage isostatique). Les mesures physiques présentées dans ce paragraphe sont donc effectuées sur des pastilles seulement compactées à froid avec des densités maximales atteignant  $\sim 70\%$  de la compacité théorique des delafossites AgCoO<sub>2</sub>. Concernant le polytype D3-AgCoO<sub>2</sub>, les mesures sont

\* Etude réalisée en collaboration avec R. Decourt.



effectuées sur des matériaux seulement issus d'échange ionique à partir de P'3-Na<sub>0,6</sub>CoO<sub>2</sub>, et non à partir du précurseur O3-LiCoO<sub>2</sub> puisque l'échange ionique n'est pas complet.

Le caractère isolant des delafossites AgCoO<sub>2</sub> est bien connu dans la littérature, que ce soit le polytype D2 lors d'une étude de la solution solide AgCo<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> issu de NaCo<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> [2, 9] ou le polytype D3 préparé par procédé hydrothermal [19]. Ce comportement se retrouve dans les mesures de résistivité électrique présentées à la Figure 5-17, avec une baisse de la résistivité lorsque la température augmente et des valeurs élevées à température ambiante (respectivement ~ 200, ~ 720 et ~ 980 Ω.cm pour les polytypes D2, D3 et D4). Pour comparaison, Rogers *et al.* [19] observent une résistivité supérieure sur monocristal ( $1,5 \times 10^4$  Ω.cm perpendiculairement à l'axe *c*). L'évolution de la résistivité suit globalement une loi de la forme  $A \cdot \exp\left(\sqrt[4]{T_0/T}\right)$  caractéristique d'un phénomène de *variable range hopping* [20]; le paramètre A décroît alors que T<sub>0</sub> augmente du polytype D2 (A ~ 10<sup>-3</sup>; T<sub>0</sub> ~ 50 K) au polytype D3 (A ~ 10<sup>-5</sup>; T<sub>0</sub> ~ 70 K) et enfin au polytype D4 (A ~ 10<sup>-7</sup>; T<sub>0</sub> ~ 90 K).

Le comportement du pouvoir thermoélectrique en température est également globalement similaire d'un polytype à l'autre, avec une variation quasi linéaire de ~ 130 à 300 K (Figure 5-18). L'ordre de grandeur suit la tendance observée lors des mesures de résistivité avec un pouvoir thermoélectrique plus faible pour le matériau le moins résistif et vice versa.

Si le comportement global en température (ATG et mesures physiques) est proche pour les trois polytypes, il est difficile d'expliquer clairement les écarts de valeurs obtenues.

Les différences de compacités expérimentales, dues à un pressage uniaxial unique pour chaque pastille, peuvent influencer les valeurs de résistivité des matériaux. Mais les caractéristiques intrinsèques dues aux différents empilements ne sont pas à exclure pour autant.

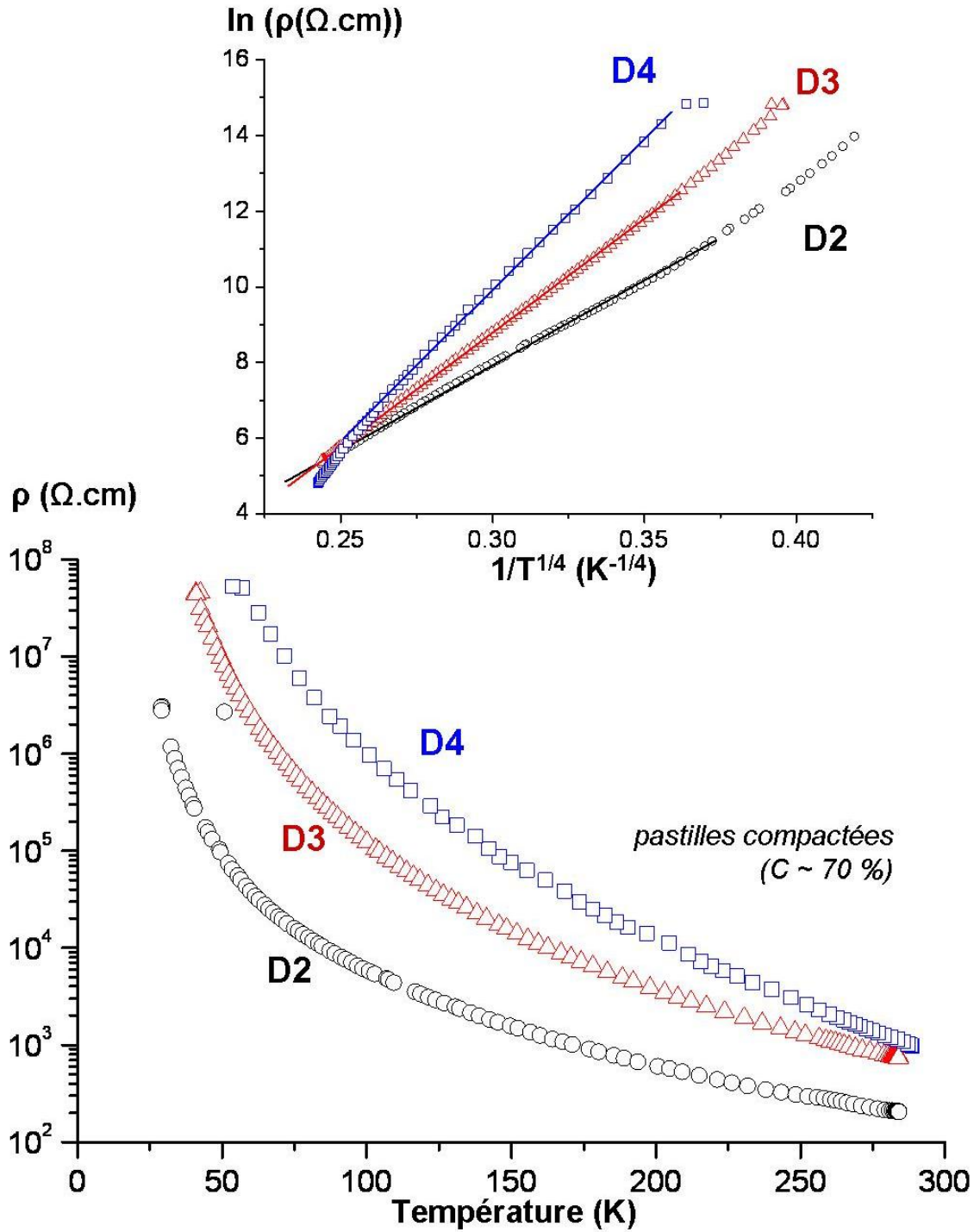
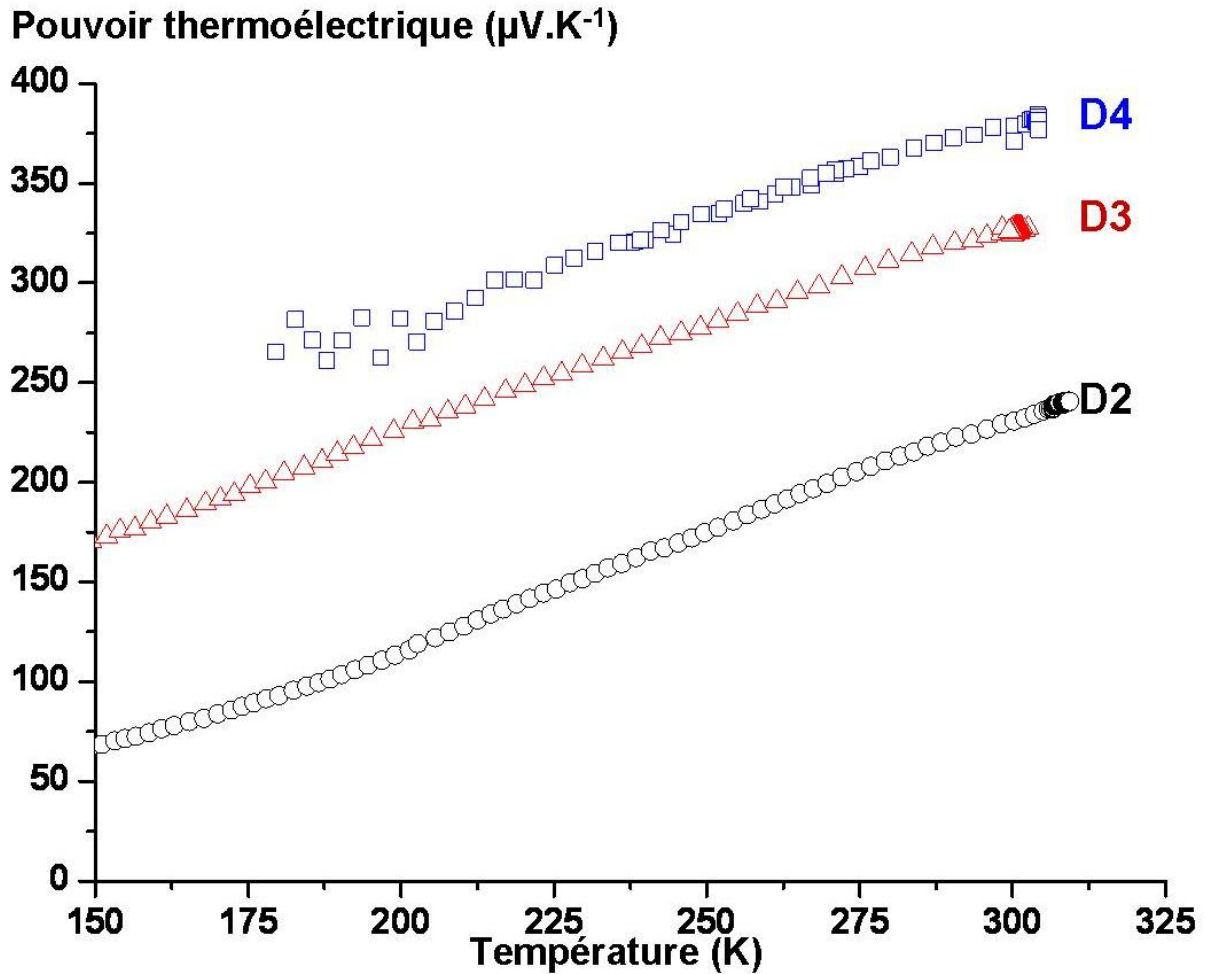


Figure 5-17 : Evolution en fonction de la température de la résistivité de pastilles compactées de delafossite AgCoO<sub>2</sub> de type D2 (cercles noirs), D3 (triangles rouges) et D4 (carrés bleus). L'insert montre la relation linéaire caractéristique d'une conduction par variable range hopping. Les incertitudes concernant les valeurs de résistivité électrique sont très faibles (de l'ordre de 5 %) et n'excèdent pas la taille des marqueurs du fait de l'échelle logarithmique.



*Figure 5-18 : Evolution en fonction de la température entre  $\sim 130$  et  $300$  K du pouvoir thermoélectrique de pastilles compactées de delafossite  $\text{AgCoO}_2$  de type D2 (cercles noirs), D3 (triangles rouges) et D4 (carrés bleus). En dessous de  $\sim 130$  K, la trop grande résistivité des échantillons rend impossible les mesures. Les incertitudes de mesures (barres d'erreur) sont de l'ordre de 5 %.*

## F. Propriétés physiques du mélange OD4 + D4

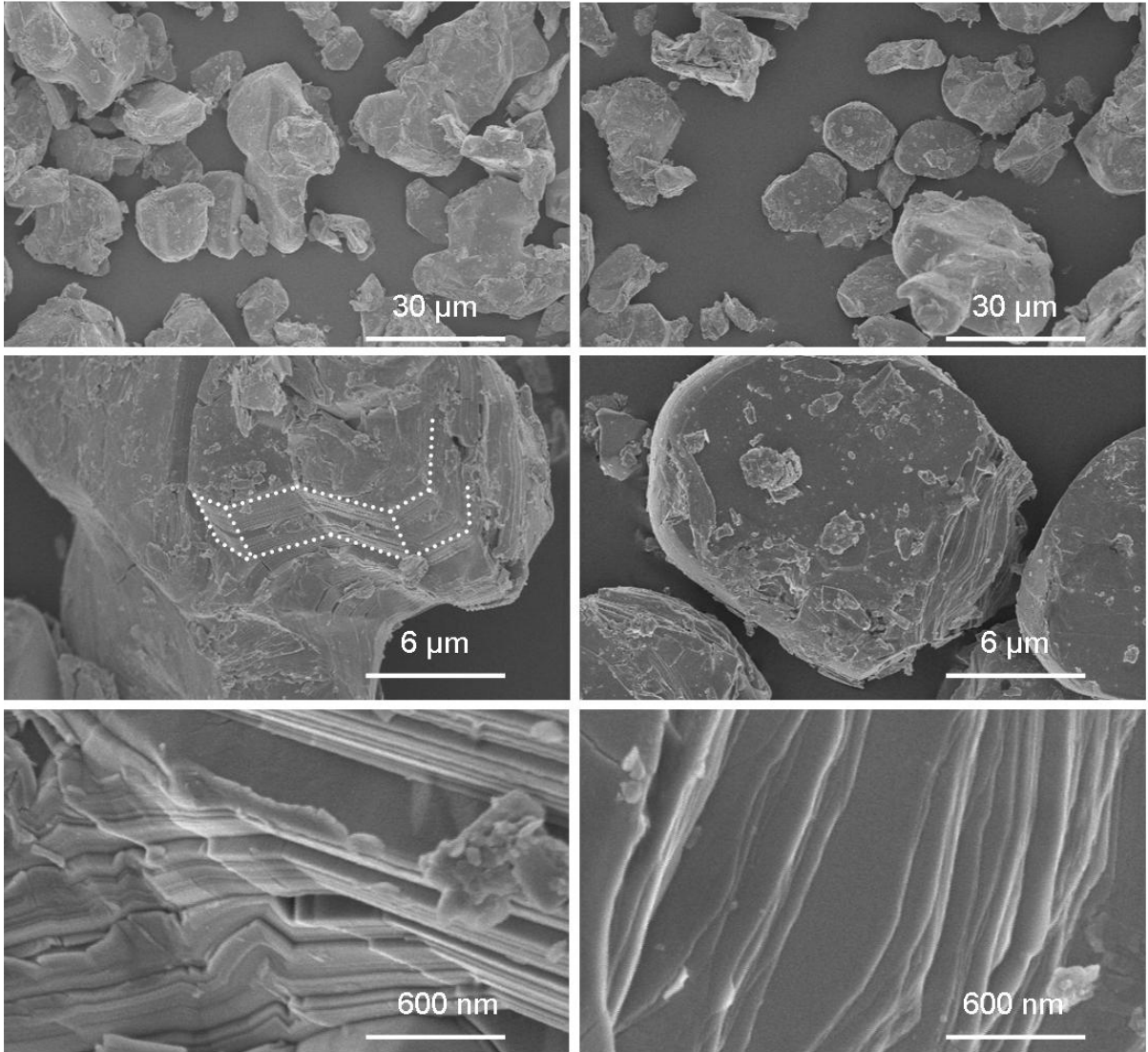
Les modifications du protocole d'échange ionique n'ayant pas permis d'isoler totalement la phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>, il est délicat d'obtenir ses propriétés intrinsèques. Cependant, cette nouvelle intercroissance paraissant prometteuse (possibilité de jouer sur le taux de porteurs dans une *pseudo*-delafossite), il nous a paru pertinent de réaliser des observations morphologiques et des mesures préliminaires de propriétés de transport sur un mélange OD4 + D4. L'échantillon choisi contient ~ 80 % de la phase OD4 (le diffractogramme correspondant est à la Figure 5-12b).

### 1. Morphologie \*

Les clichés de microscopie présentés à la Figure 5-19 ne permettent pas de différencier les grains de la phase OD4 des grains de la delafossite D4, puisque la morphologie générale est assez homogène. En comparaison avec les clichés obtenus à partir de la delafossite D4 pure, qui a nécessité une étape de broyage du précurseur OP4 (Figure 5-15), la taille des grains est nettement plus importante (supérieure à 10 µm). Cette observation est logique et résulte de l'utilisation du précurseur OP4 intact, c'est-à-dire sans étape de broyage préalable. On retrouve d'ailleurs une taille de grains semblable à celle observée sur des échantillons de la phase OP4 pure (*cf.* Figure 3-9). L'organisation lamellaire est bien visible, notamment sur des clichés de tranches. La forme hexagonale est par contre nettement moins bien définie, avec des arêtes de grains souvent arrondies.

---

\* Etude réalisée en collaboration avec C. Denage.



**Figure 5-19 :** Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus sur un mélange contenant la phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> (~ 80 %) et la delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> (DRX correspondant Figure 5-12b).

## 2. Stabilité thermique

La stabilité thermique d'un mélange des phases OD4 et D4 est tout d'abord étudiée par diffraction RX *in-situ* en température jusqu'à 700 °C (Figure 5-20). Comme le souligne l'insert focalisé sur le pic (006) de la phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> à ~ 28,7 ° en 2θ, l'élévation de la température provoque un amincissement des pics de diffraction pouvant être relié à une amélioration de la cristallinité des deux phases. L'intensité des pics (00ℓ) de la phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> commence à décroître après 400 °C alors que des pics caractéristiques d'un phase lamellaire type O3-LiCoO<sub>2</sub>, de l'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et de l'argent métallique croissent dans la même gamme de températures. A 550 °C, tous les pics (00ℓ) de la phase

OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> ont disparu : la phase OD4 n'est pas stable et se décompose selon l'Equation 5-4. A ces températures les produits formés (*i.e.* l'argent et l'oxyde de cobalt) ne permettent pas de reformer une delafossite AgCoO<sub>2</sub>. La phase D4 initialement présente dans le mélange initial, identifiée par les pics de diffraction (004) et (008), se décompose légèrement après la phase OD4 en donnant également l'oxyde de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et l'argent métallique, en accord avec les précédentes mesures d'ATG (Figure 5-16).



Afin de compléter ces observations des expériences d'ATG sont réalisées sous flux d'oxygène (Figure 5-21) ou d'argon à partir d'un mélange similaire comprenant la phase OD4 en majorité et la phase D4. La perte de masse régulière d'environ 0,5 % jusqu'à ~ 600 °C n'est pas expliquée. L'importante première perte de masse autour de 600 °C est due à la décomposition des phases OD4 et D4. Les températures de décomposition étant assez proches, il n'est pas possible de séparer les deux contributions à la perte de masse mesurée en dynamique lors de l'ATG. La seconde perte de masse, observée entre 860 et 900 °C, est due à la réduction du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en CoO ; le phénomène réversible est d'ailleurs observé lors du refroidissement sous O<sub>2</sub>. Ces transformations sont confirmées par DRX en fin d'expérience, puisque l'on retrouve LiCoO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Ag.

La valeur de la première perte de masse, environ 3 % quelque soit le gaz employé, est nettement inférieure aux valeurs observées lors des décompositions des delafossites (Figure 5-16). La décomposition d'une phase OD4 donnant une phase O3 stable (*i.e.* ne se décomposant pas), la perte de masse attendue est plus faible que dans le cas des delafossites (théoriquement - 4,3 % pour une composition Li<sub>0,4</sub>Ag<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> contre - 5,4 % pour AgCoO<sub>2</sub>). Cependant la décomposition d'un mélange OD4 + D4 devrait entraîner une perte de masse située entre ces deux valeurs théoriques, ce qui n'est pas le cas observé expérimentalement. Il est difficile d'expliquer cet écart, même en tenant compte des résidus de précurseur OP4.



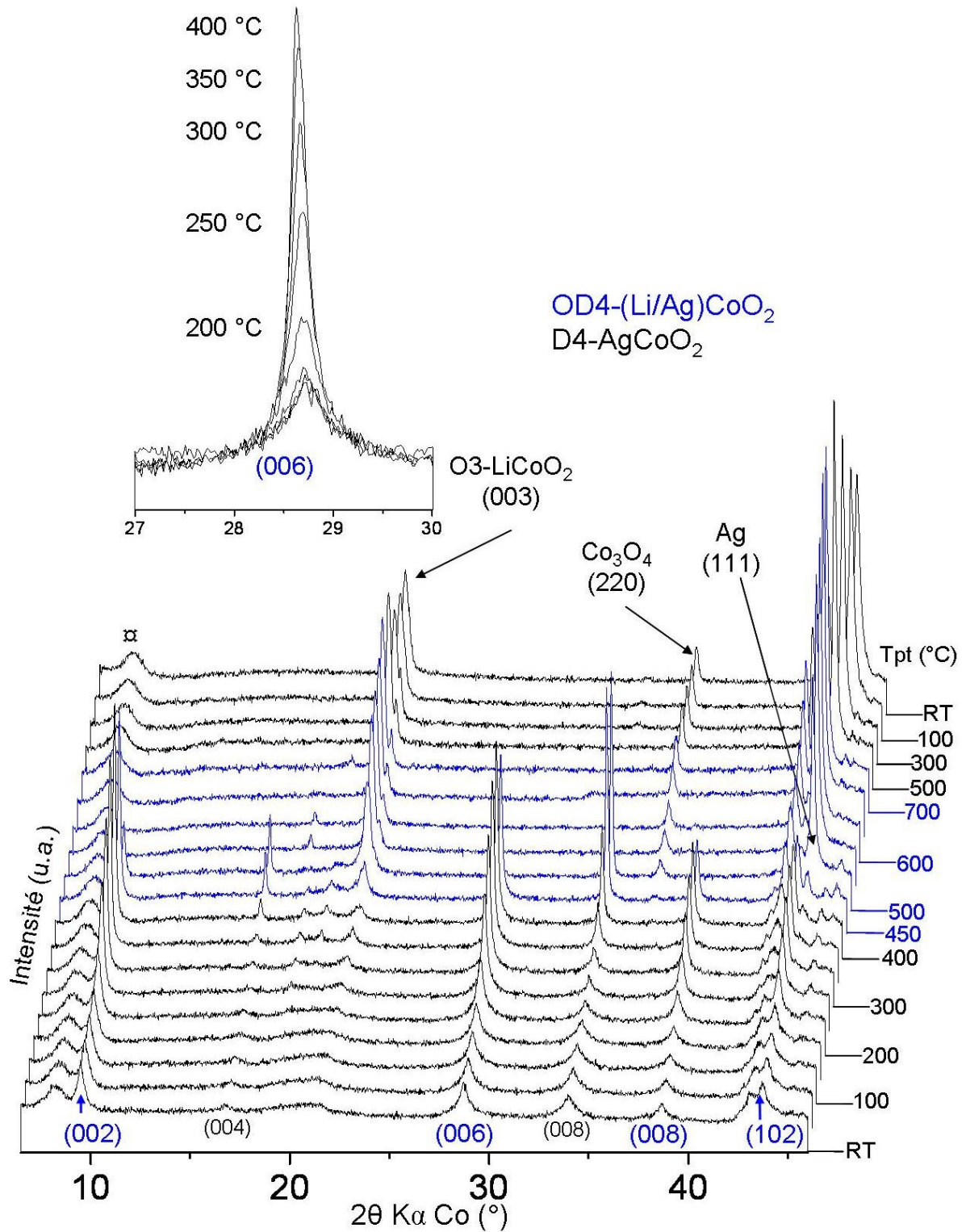
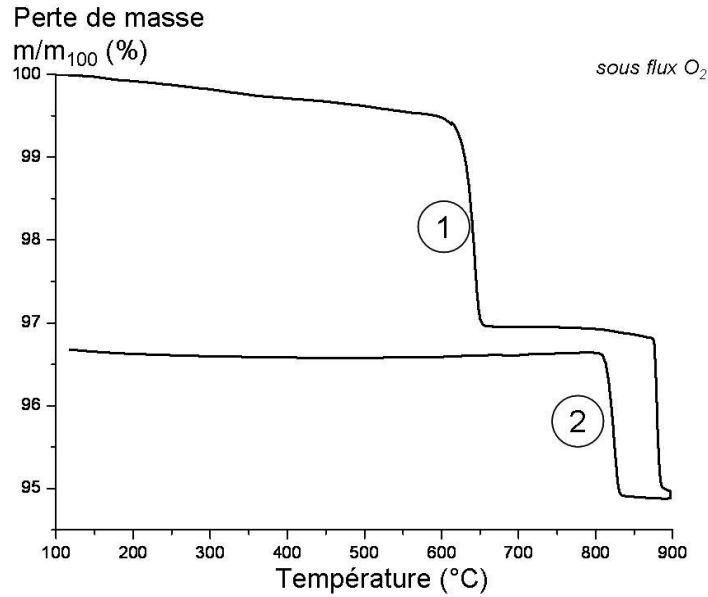


Figure 5-20 : Evolution en fonction de la température (jusqu'à 700 °C) d'un mélange des phases OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> et D4-AgCoO<sub>2</sub> dont les pics de diffraction respectifs (006) et (008) (en bleu) et (008) (en noir) sont identifiés à température ambiante. Ces phases se décomposent à haute température, ce qui est confirmé par l'apparition des pics caractéristiques de O3-LiCoO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Ag. En insert, la superposition des diffractogrammes focalisée sur le pic (006) de la phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> met en évidence l'influence de l'augmentation de température sur l'intensité et la largeur du pic. Après 400 °C, l'intensité diminue, signe du début de la décomposition.





**Figure 5-21 :** Analyse thermogravimétrique d'un mélange OD4 + D4 (caractérisé par DRX à la Figure 5-12c) réalisée dans les mêmes conditions que précédemment (Figure 5-16) excepté le flux employé. Des analyses réalisées sous flux d'argon donnent le même résultat. Les pertes de masse n° 1 et 2 correspondent aux mêmes réactions qu'à la Figure 5-16.

### 3. Propriétés de transport\*

Il est impossible ici aussi d'obtenir des pastilles denses et de mesurer les propriétés de transport intrinsèques au mélange\*\*. Les mesures sont donc effectuées sur des pastilles compactées dans les mêmes conditions que précédemment.

*Remarque :* La présence de phases minoritaires, comme le léger résidu de précurseur OP4, peut influencer les comportements physiques mesurés. Il est cependant très difficile de pouvoir séparer les différentes contributions au sein du mélange compacté. En première approximation, le matériau étudié est considéré comme un mélange OD4 + D4 seulement.

L'évolution globale de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température (Figure 5-22) met en évidence le caractère semi-conducteur de l'échantillon avec une baisse de la résistivité sur presque toute la gamme de températures observée. Cependant, en comparaison avec les delafossites AgCoO<sub>2</sub>, le mélange OD4 + D4 est moins résistif (~ 40 Ω.cm à température ambiante contre plusieurs centaines de Ω.cm pour les polytypes AgCoO<sub>2</sub>). A basse température (T < 15 K), la résistivité semble chuter brutalement

\* Etude réalisée en collaboration avec R. Decourt.

\*\* L'acquisition récente un appareil de frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) pourrait peut être donner des possibilités de fritter ces matériaux dans le futur.

et des études à très basse température seraient nécessaires pour caractériser clairement ce changement de comportement. L'insert de la Figure 5-22 souligne une évolution suivant globalement une loi de la forme  $A \cdot \exp\left(\sqrt[4]{T_0/T}\right)$  dans la gamme de températures 50 – 300 K, caractéristique d'un phénomène de *variable range hopping* [20]. On retrouve donc un comportement similaire à celui observé dans les delafossites pures (Figure 5-17). L'augmentation quasi linéaire du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température est proche du comportement observé précédemment pour les delafossites AgCoO<sub>2</sub> (Figure 5-18). Néanmoins, la valeur à température ambiante est nettement plus faible (~ 125 contre de 225 à 400  $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Le matériau devenant très résistif à basse température, les mesures de pouvoir thermoélectrique deviennent impossibles et aucun changement de comportement comme observé lors des mesures de résistivité n'a pu être détecté. Notons encore que les mesures d'aimantation jusqu'à 5 K n'ont elles non plus rien révélé.

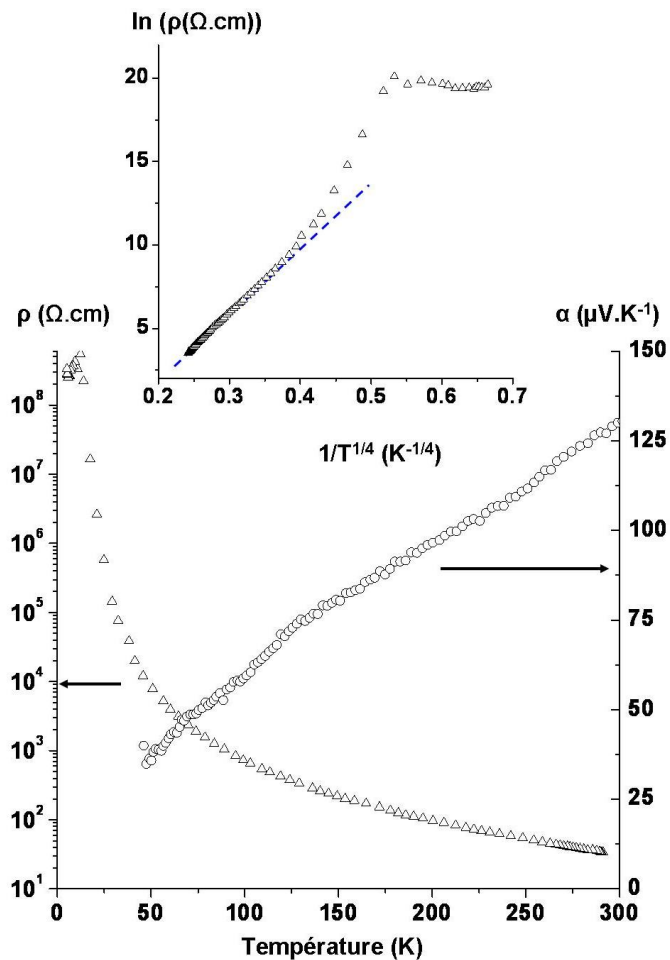


Figure 5-22 : Evolution en fonction de la température de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique d'une pastille compactée contenant un mélange OD4 + D4 (phase OD4 majoritaire à ~ 80 %). Les mesures de coefficient Seebeck en-dessous de 50 K n'ont pas pu être réalisées, l'échantillon étant beaucoup trop résistif. Les incertitudes de mesures sont de l'ordre de 5 %.

## G. Conclusion et Perspectives

L'échange ionique alcalins/Ag<sup>+</sup> réalisé par la méthode des sels fondus a permis de mettre en évidence de nouveaux empilements lamellaires mixtes : D4-AgCoO<sub>2</sub> et OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>. Le premier empilement est un nouveau polytype de delafossite AgCoO<sub>2</sub> qui combine de manière alternée selon l'axe  $c_{hex}$  une superposition des couches de polytypes D2 et D3-AgCoO<sub>2</sub>. Il en résulte une structure se décrivant dans le groupe d'espace hexagonal P6<sub>3</sub>/mmc, avec un paramètre  $a_{hex}$  proche de ceux observés pour les polytypes D2 et D3, et avec un paramètre  $c_{hex}$  plus grand puisque quatre couches sont nécessaires pour décrire cette structure. Les comportements physiques de ce nouveau polytype (stabilité thermique, résistivité électrique et pouvoir thermoélectrique) sont globalement similaires à celles des polytypes D2 et D3-AgCoO<sub>2</sub> ce qui s'explique par une organisation structurale extrêmement proche, avec des épaisseurs de feuillets CoO<sub>2</sub> et d'interfeuillets AgO<sub>2</sub> proches. Si le comportement global est le même, les valeurs sont différentes, et une étude approfondie doit être menée pour comprendre l'influence de l'empilement oxygéné sur les propriétés physiques (par exemple par des calculs *ab-initio*).

Le second empilement, OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub>, est un intermédiaire dans la réaction d'échange ionique globale entre le précurseur OP4-(Li/Na)CoO<sub>2</sub> et la delafossite mixte D4-AgCoO<sub>2</sub> qui résulte de la différence de faisabilité des échanges Na<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> et Li<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup>. De part la nécessité d'un glissement de bloc et d'une augmentation conséquente de l'épaisseur des interfeuillets, le processus d'échange Li<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> requiert d'avantage d'énergie : les ions sodium sont plus rapidement échangés ce qui implique la formation d'un empilement combinant des couches lithium (type O3) et des couches argent (type D2). Il s'agit du premier cas observé d'alternance de feuillets de type NaCl et de type delafossite au sein d'une même structure. Il n'a pas été possible d'isoler cette phase de la delafossite D4-AgCoO<sub>2</sub> qui tend à se former même dans des conditions défavorables à l'échange ionique. La composition exacte de la phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> n'a pas pu être déterminée malgré la multiplication des techniques d'analyses (ICP – AES, DRX *in situ*, ATG), La difficulté étant le nombre de paramètres inconnus ou difficilement contrôlables (*e.g.* la composition initiale du précurseur OP4). Néanmoins, en supposant un taux de lithium constant, la composition de la phase OD4 doit être proche de Li<sub>0,4</sub>Ag<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub>.

Ces résultats offrent de nombreuses perspectives d'études présentées de manière schématique à la Figure 5-23.

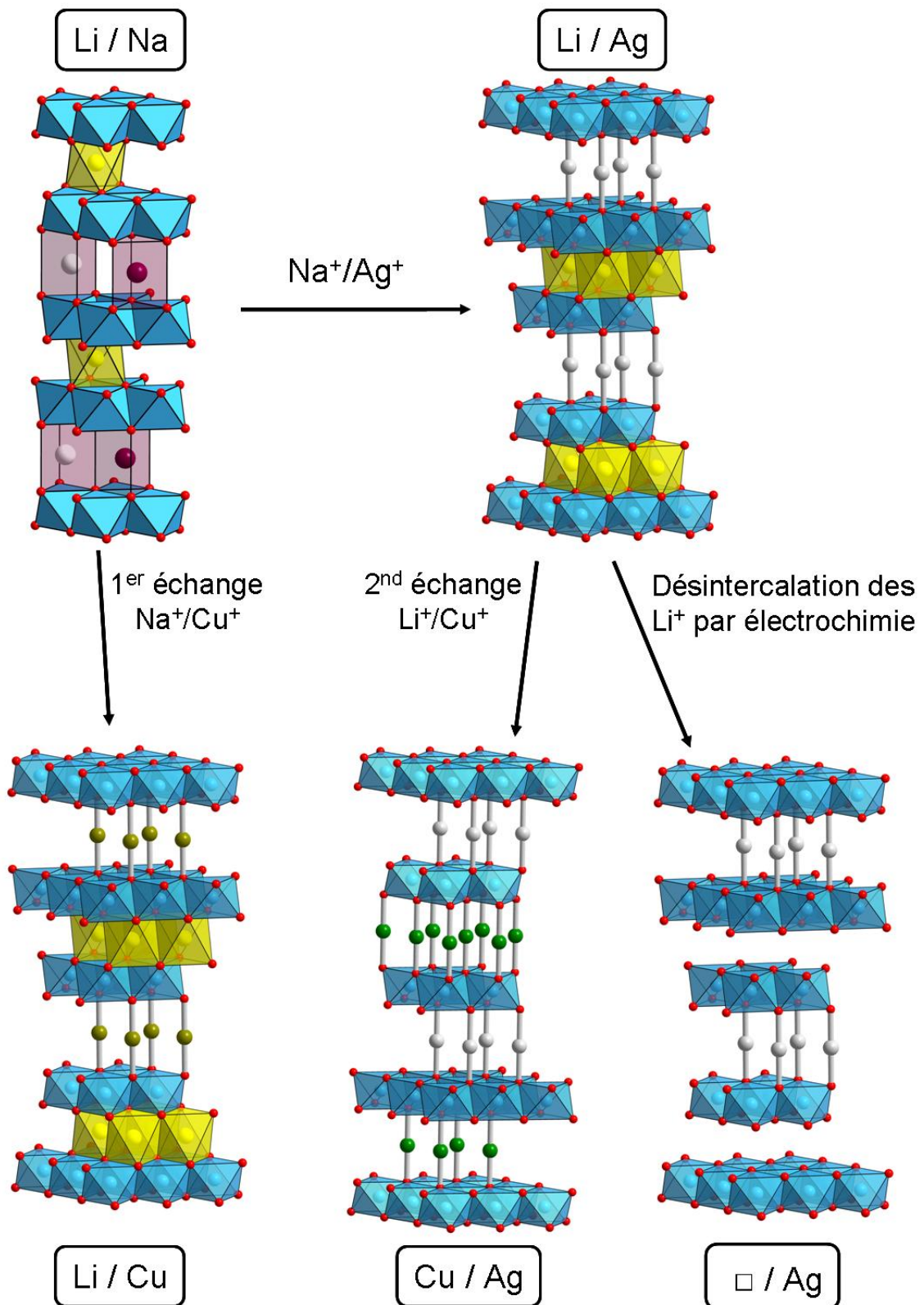


Figure 5-23 : Vue d'ensemble des empilements pouvant être obtenus théoriquement par extension des échanges ioniques alcalins/argent à d'autres éléments (cuivre, voire platine ou palladium).

Le composé OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> tout d'abord, de part la présence d'ions lithium intercalés dans la structure lamellaire, doit être étudié d'un point de vue électrochimique. Les premiers tests réalisés au cours de cette thèse montrent que la stabilité du matériau vis-à-vis de l'électrolyte liquide LiPF<sub>6</sub> (dissous dans un mélange EC/PC/DMC) n'est pas excellente pendant le cyclage électrochimique. Un travail d'optimisation de l'électrolyte est donc à effectuer. La désintercalation électrochimique du composé OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> peut être un moyen d'obtenir des *pseudo*-delafossites lacunaires Li<sub>x</sub>Ag<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> avec des propriétés électroniques intéressantes. Des études électrochimiques sur les delafossites AgCoO<sub>2</sub> doivent également être réalisées, en s'inspirant par exemple de la récente étude d'intercalation électrochimique de lithium dans AgCuO<sub>2</sub> et AgCu<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> [21]) ou des travaux effectués sur Ag<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> ou Ag<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub> en tant que matériaux de cathode de défibrillateurs implantables [22, 23, 24, 25].

Dans la littérature, il existe d'autres exemples de synthèse de delafossites par échange ionique. Par exemple CuFeO<sub>2</sub> s'obtient à partir du précurseur lamellaire LiFeO<sub>2</sub> par action du chlorure de cuivre CuCl [1, 26]. En se focalisant sur les delafossites ACoO<sub>2</sub>, les composés PdCoO<sub>2</sub> et PtCoO<sub>2</sub> peuvent également se préparer par échanges [1, 27, 28]. Le comportement métallique des delafossites au palladium et au platine (éléments d<sup>9</sup>) diffèrent de celles au cuivre et à l'argent [19, 29, 30, 31]. La phase OD4-(Li/Ag)CoO<sub>2</sub> pourrait alors être utilisée en tant que précurseur d'un second échange ionique dans le but de préparer des composés delafossites alternés (Cu/Ag)CoO<sub>2</sub>, (Pd/Ag)CoO<sub>2</sub> ou (Pt/Ag)CoO<sub>2</sub>. Enfin les ions sodium étant échangés plus facilement que les ions lithium, le précurseur OP4 pourrait permettre l'obtention d'empilements (Li/Cu)CoO<sub>2</sub>, (Li/Pd)CoO<sub>2</sub> ou (Li/Pt)CoO<sub>2</sub>. Tous ces empilements inédits offriraient alors de nombreuses perspectives d'études, avec des propriétés de transport difficiles à prévoir.

## H. Références

- [1] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt. *Inorg. Chem.*, 1971. **10**(4), 713
- [2] Y. Shin, J.-P. Doumerc, P. Dordor, M. Pouchard, P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, 1993. **107**(1), 194
- [3] W. Von Stählin, H.-R. Oswald. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969. **367**, 206
- [4] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau, P. Hagenmuller. *J. Solid State Chem.*, 1973. **6**(4), 532
- [5] A. Ammar. *Contribution à l'étude des oxydes de type delafossite: Corrélations entre propriétés cristallochimiques et électroniques*. Ph.D. thesis, Université Marrakech, 1988
- [6] A. Ussow. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1904. **38**(1), 419
- [7] Y. Ono, R. Ishikawa, Y. Miyazaki, Y. Ishii, Y. Morii, T. Kajitani. *J. Solid State Chem.*, 2002. **166**(1), 177
- [8] M. Blangero. *Cobaltites lamellaires d'alcalins: Cristallochimie et Thermoélectricité*. Ph.D. thesis, University of Bordeaux 1, 2008
- [9] Y.-J. Shin, J.-H. Kwak, S. Yoon. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1997. **18**(7), 775
- [10] H. Muguerra, C. Colin, M. Anne, M.-H. Julien, P. Strobel. *J. Solid State Chem.*, 2008. **181**(11), 2883
- [11] D. S. Kim, C. K. Lee, H. Kim. *Solid State Sci.*, 2010. **12**(1), 45
- [12] A. Le Bail, H. Duroy, J. Fourquet. *Mater Res Bull*, 1988. **23**(3), 447
- [13] R. Seshadri, C. Felser, K. Thieme, W. Tremel. *Chem. Mater.*, 1998. **10**(8), 2189
- [14] Q. Huang, M. Foo, R. Pascal Jr., J. Lynn, B. Toby, T. He, H. Zandbergen, R. Cava. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004. **70**(18), 184110
- [15] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas. *Solid State Ionics*, 2000. **128**(1-4), 11
- [16] Y. Takahashi, Y. Gotoh, J. Akimoto. *J. Solid State Chem.*, 2003. **172**(1), 22
- [17] R. Balsys, R. Lindsay Davis. *Solid State Ionics*, 1994. **69**(1), 69
- [18] D. Carlier, I. Saadoune, L. Croguennec, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas. *Solid State Ionics*, 2001. **144**(3-4), 263
- [19] D. Rogers, R. Shannon, C. Prewitt, J. Gillson. *Inorg. Chem.*, 1971. **10**(4), 723
- [20] P. Cox. *Transition metal oxides: an introduction to their electronic structure and properties*. Clarendon Press, Oxford, 1995

- [21] F. Sauvage, D. Muñoz-Rojas, K. Poeppelmeier, N. Casañ-Pastor. *J. Solid State Chem.*, 2009. **182**(2), 374
- [22] K. Takeuchi, A. Marschilok, S. Davis, R. Leising, E. Takeuchi. *Coord. Chem. Rev.*, 2001. **219-221**, 283
- [23] E. Sorensen, H. Izumi, J. Vaughey, C. Stern, K. Poeppelmeier. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005. **127**(17), 6347
- [24] F. Sauvage, V. Bodenez, H. Vezin, T. Albrecht, J.-M. Tarascon, K. Poeppelmeier. *Inorg. Chem.*, 2008. **47**(19), 8464
- [25] T. Albrecht, F. Sauvage, V. Bodenez, J.-M. Tarascon, K. Poeppelmeier. *Chem. Mater.*, 2009. **21**(13), 3017
- [26] M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G. Nolas, J. Yang. *J. Alloys Compd.*, 2010. **489**(2), 336
- [27] M. Tanaka, M. Hasegawa, T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, S. Shin, H. Takei. *Phys. B Condens. Matter*, 1998. **245**(2), 157
- [28] M. Itoh, M. Mori, M. Tanaka, H. Takei. *Phys. B Condens. Matter*, 1999. **259-261**, 999
- [29] M. Tanaka, M. Hasegawa, H. Takei. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1996. **65**(12), 3973
- [30] M. Hasegawa, T. Higuchi, M. Tanaka, T. Tsukamoto, S. Shin, H. Takei. *Mater. Trans.*, 2001. **42**(6), 961
- [31] K. P. Ong, D. J. Singh, P. Wu. *Phys. Rev. Lett.*, 2010. **104**(17), 176601



## Conclusion générale et Perspectives

---

Les oxydes lamellaires de formule  $AMo_2$  représentent une classe de matériaux aux propriétés physiques et chimiques très variées. Ce travail de thèse s'est focalisé sur certains oxydes lamellaires  $ACoO_2$ , en particulier sur les systèmes  $P2-Na_xCoO_2$  et  $OP4-(Li/Na)CoO_2$  dont les propriétés thermoélectriques s'avèrent prometteuses.

La complexité du système  $P2-Na_{\sim 0,7}CoO_2$ , caractérisé par un diagramme de phases extrêmement riche, rend difficile les corrélations entre les diverses propriétés physiques remarquables, la structure, le taux et la mise en ordre des ions sodium. L'utilisation de processus électrochimiques dans des batteries au sodium permet d'intercaler ou de désintercaler de manière précise les ions sodium et a ainsi permis de dresser la première vision continue du diagramme de phases dans le domaine  $x \geq 0,5$ , avec neuf domaines monophasés clairement distincts à température ambiante. Le potentiel électrochimique devient par la même occasion un outil de caractérisation du système  $P2-Na_xCoO_2$  : (i) son évolution met en évidence des domaines monophasés ou biphasés, (ii) certaines valeurs sont caractéristiques de compositions précises. L'apport de la diffraction des rayons X pour suivre *in situ* une décharge électrochimique confirme et complète les résultats obtenus par électrochimie. De plus, des cyclages électrochimiques réalisés à différentes températures mettent clairement en évidence le rôle important de la température sur le diagramme de phases. Enfin, l'étude des propriétés physiques sur des matériaux à la composition contrôlée devient possible avec cette technique des batteries au sodium en utilisant directement des pastilles frittées en tant qu'électrodes positives. Par potentiométrie, les compositions  $Na_{1/2}CoO_2$  et  $Na_{2/3}CoO_2$  ont ainsi pu être isolées, nos caractérisations structurales étant en accord avec les mises en ordre présentées dans la littérature.

Avec ces premiers résultats, l'électrochimie prouve qu'elle est une technique de choix pour finement caractériser des systèmes complexes. Les travaux présentés au chapitre 2 sont loin d'être exhaustifs et les efforts doivent être poursuivis. Une première voie est l'extension du domaine étudié aux compositions  $x \leq 0,5$ . Cependant, les potentiels électrochimiques atteints étant cette fois élevés, l'optimisation de l'électrolyte liquide est une étape nécessaire. L'étude de l'influence de la température doit être approfondie et étendue afin de pouvoir dresser un diagramme de phases complet en composition et en température. L'obtention d'échantillons adéquats pour réaliser des mesures physiques devrait être généralisée afin de proprement

corrélés les comportements physiques aux structures cristallographiques. D'autres systèmes se prêtent également à ce type d'étude, comme par exemple les phases  $\text{Na}_x\text{VO}_2$ .

L'étude de la phase mixte  $\text{OP4}-(\text{Li}/\text{Na})\text{CoO}_2$  au chapitre 3 a mis en évidence son caractère instable en température, ce qui est un inconvénient majeur dans l'optique d'applications thermoélectriques. Un protocole a été optimisé pour améliorer la pureté des synthèses. Si la structure générale de la phase mixte n'est pas remise en question, de nombreuses questions restent en suspens, notamment la possibilité d'ordres alcalins / lacunes dans les espaces interfeuillettes. L'intercroissance de feuillets d'ions lithium dans des sites octaédriques et des feuillets d'ions sodium dans des sites prismatiques au sein d'une même structure lamellaire s'avère cependant particulièrement intéressante et de simples processus d'échange ionique ont permis de mettre en évidence trois nouveaux empilements lamellaires ordonnés : les nouveaux polytypes  $\text{O4-LiCoO}_2$  et  $\text{D4-AgCoO}_2$ , et l'empilement  $\text{OD4}-(\text{Li}/\text{Ag})\text{CoO}_2$ .

L'existence de ces trois empilements, initialement imaginés à partir de considérations structurales élémentaires, a été confirmée et détaillée dans les chapitres 4 et 5.

Le polytype  $\text{O4-LiCoO}_2$ , dont la structure combine de manière alternée deux types différents de feuillets d'ions lithium, offre un intérêt fondamental en électrochimie puisqu'une étude détaillée de désintercalation électrochimique pourrait apporter de nouvelles informations sur le comportement électrochimique des ions lithium.

De même les comparaisons entre les polytypes  $\text{D2}$ ,  $\text{D2}$  et  $\text{D4}$  doivent être approfondies pour clairement identifier le degré d'influence de l'empilement oxygéné sur les propriétés physiques de ces oxydes lamellaires.

La phase  $\text{OD4}-(\text{Li}/\text{Ag})\text{CoO}_2$  est le premier cas observé d'une structure lamellaire comprenant de manière alternée des empilements type  $\text{NaCl}$  (les feuillets  $\text{LiCoO}_2$ ) et des empilements type delafossite (les feuillets  $\text{AgCoO}_2$ ). Cette phase, dont la synthèse et l'obtention pure sont encore à optimiser, offre de nombreuses perspectives de travail. Par électrochimie, la désintercalation des ions lithium pourrait entraîner l'obtention de *pseudo*-delafossites  $\text{Li}_x\text{Ag}_{0,5}\text{CoO}_2$  avec des propriétés électroniques totalement inconnues. Par un second échange ionique focalisé sur les ions lithium, de nouvelles delafossites mixtes  $(\text{Ag}/\text{Cu})\text{CoO}_2$ ,  $(\text{Ag}/\text{Pd})\text{CoO}_2$  ou  $(\text{Ag}/\text{Pt})\text{CoO}_2$  sont aussi envisageables. Enfin l'échange ionique  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$  doit être étendu à d'autres éléments de transition, pour former de nouveaux empilements  $(\text{Li}/\text{Cu})\text{CoO}_2$ ,  $(\text{Li}/\text{Pd})\text{CoO}_2$  ou  $(\text{Li}/\text{Pt})\text{CoO}_2$ .

## Remerciements

---

La conduite d'un travail de thèse est avant tout une expérience intellectuelle individuelle mais elle ne peut se réaliser sans l'apport d'une équipe d'encadrement et d'autres collaborateurs. Je profite de cette page pour adresser mes remerciements aux personnes ayant participé à ce projet.

Je tiens à remercier en premier lieu les membres du jury qui ont accepté de juger l'intérêt de ce travail : Anke Weidenkaff et Florent Boucher (rapporteurs), Antoine Maignan (examinateur) et Michel Pouchard (président).

Je tiens ensuite à remercier l'équipe qui m'a encadré pendant ces trois années.

Claude Delmas, initiateur de ce projet de recherche, pour m'avoir fait confiance dès le début et tout au long de cette thèse qu'il a suivie avec particulièrement d'attention malgré son activité de directeur de l'ICMCB, et pour les nombreux conseils scientifiques qu'il m'a apportés.

Michael Pollet, chargé de recherche au CNRS, et Dany Carlier, maître de conférence à l'Université de Bordeaux, qui se sont profondément investis dans ce travail et qui m'ont énormément aidé, que ce soit en science, mais aussi dans la préparation de conférences ou la rédaction d'articles.

Jean-Pierre Doumerc, directeur de recherche au CNRS, et Maxime Blangero, ancien doctorant de l'ICMCB, qui ont accompagné le début de ce projet de recherche.

Je remercie également Marc Plissonnier et Christelle Navone, du laboratoire LITEN au CEA de Grenoble, pour avoir suivi ce travail avec intérêt.

Je remercie ensuite les personnes qui m'ont apporté leurs compétences pour mener à bien cette étude des oxydes lamellaires et ce projet de recherche en général : Eric Lebraud et Stanislav Pechev pour les mesures de diffraction RX et pour les nombreux conseils qu'ils m'ont apportés, Cathy Denage pour les manipulations effectuées dans les locaux de l'ENSCP et pour la formation à l'utilisation du diffractomètre en particulier, Sébastien Fourcade pour l'assistance technique quotidienne à l'ICMCB, Joël Villot pour le travail des tubes en or, Laetitia Etienne pour les analyses ICP-AES et pour les mesures de granulométrie, Rodolphe Decourt pour les mesures électriques et de diffusivité thermique, Laurence

Croguennec et surtout Mike Treacy (Arizona State University) pour les discussions et la correspondance au sujet du programme de simulation DIFFaX, Dominique Denux pour l'ensemble des mesures thermiques qu'il a réalisées, Philippe Dagault pour les mesures d'ATG, François Guillen pour le travail des tubes de verres, Stéphane Toulin pour les recherches bibliographiques, Michel Lahaye pour les caractérisations par microsonde, Florence Porcher du laboratoire Léon Brillouin pour les acquisitions de neutrons, C. Ju-Hsiang et B.J. Hwang (National Taiwan University of Science and Technology) pour les mesures effectuées au synchrotron, Carole Malburet pour la gestion des missions, Sylvie Létard pour l'aspect administratif.

Je tiens à remercier enfin l'ensemble des membres du Groupe 1, l'ensemble des membres du Groupe 2 et l'ensemble du personnel de l'ICMCB pour ces trois années de vie commune.