



HAL
open science

**Les matériaux d'électrodes positives
 $A_xNi_{1-y}Co_yO_2$ ($A=Li, Na$): étude des relations :
structure, propriétés physiques et comportement
électrochimique**

Ismaël Saadoune

► **To cite this version:**

Ismaël Saadoune. Les matériaux d'électrodes positives $A_xNi_{1-y}Co_yO_2$ ($A=Li, Na$): étude des relations : structure, propriétés physiques et comportement électrochimique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1992. Français. NNT : 1992BOR10605 . tel-00876921

HAL Id: tel-00876921

<https://theses.hal.science/tel-00876921>

Submitted on 25 Oct 2013

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

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

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

Ismael SAADOUNE
Maître ès-Sciences

LES MATERIAUX D'ELECTRODES POSITIVES $A_xNi_{1-y}Co_yO_2$ (A = Li, Na).
ETUDE DES RELATIONS : STRUCTURE, PROPRIETES PHYSIQUES ET
COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE.

Soutenue le 1er Avril 1992 devant la Commission d'Examen :

MM. HAGENMULLER P.	} <i>Président</i> <i>Examineurs</i>
ETOURNEAU J.	
RAO K.J.	
BREC R.	
EL JAZOULI A.	
LE FLEM G.	
DELMAS C.	

Le présent travail a été réalisé au sein du Groupe "Ionique du Solide", interface entre le Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux (Université Bordeaux I).

Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, a bien voulu juger ce travail. Qu'il veuille agréer l'expression de mes respectueuses considérations pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à ce Jury.

Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER me fait l'honneur de présider ce Jury de Thèse. Je lui en sais gré.

Monsieur R. BREC, Professeur à l'Université de Nantes, a bien voulu mobiliser son temps et sa compétence pour juger ce travail en tant que rapporteur ; qu'il en soit vivement remercié.

Je remercie le Professeur K.J. RAO du Laboratoire "Solid State and Structural Chemistry Unit" (Bangalore) d'avoir accepté de participer à mon Jury de Thèse.

Monsieur G. LE FLEM, Directeur de Recherche au CNRS, a bien voulu accepter de juger ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur A. EL JAZOULI, Professeur à la Faculté des Sciences de Casablanca II (Maroc) d'avoir accepté de faire partie de ce Jury.

Monsieur C. DELMAS, Directeur de Recherche au CNRS, a dirigé et suivi mes travaux avec beaucoup de dynamisme, d'efficacité et de rigueur. Je tiens à lui exprimer mes sincères sentiments de respect et mon immense gratitude.

Je remercie également Monsieur A. LEVASSEUR, co-responsable de l'Equipe "Ionique du Solide" pour ses conseils amicaux.

Monsieur M. MENETRIER, Ingénieur de Recherche au CNRS, m'a aidé tout particulièrement au niveau informatique. Qu'il en soit vivement remercié.

Je tiens à remercier Messieurs J.B. GOODENOUGH et J.P. DOUMERC pour les fructueuses discussions sur les propriétés électriques.

Qu'il me soit permis de remercier tous les chercheurs et les techniciens du Laboratoire pour leur soutien scientifique et amical et en particulier :

J.P. CAZORLA, P. DORDOR, M. DUPEYRON, P. GRAVEREAU, B. GUILLAUME, E. MARQUESTAUT et L. TRUT.

M. DAVID a réalisé ce mémoire avec beaucoup de disponibilité et de gentillesse. Qu'elle en soit sincèrement remerciée.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier tous mes collègues du Laboratoire et tout particulièrement ceux de l'Equipe "Ionique du Solide" :

H. AURADOU, S. BRETHERS, C. DENAGE, H. DUJARRIC, C. ESTOURNES, L. GAUTIER, L. GUERLOU-DEMOURGUES, K.S. HAN, A. ROUGIER, E. SCHMIDT et P. VINATIER.

SOMMAIRE

page

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
------------------------------	---

PARTIE A

LES NICKELATES COBALTES AU LITHIUM : $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

<u>INTRODUCTION</u>	5
---------------------	---

<u>CHAPITRE I : ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$</u>	8
---	---

I.1. Préparation	8
------------------	---

I.2. Etude cristalochimique	9
-----------------------------	---

I.2.1. Evolution des paramètres de maille	9
---	---

I.2.2. Rappels sur les données cristallographiques du système $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$	11
--	----

I.2.3. Etude par la méthode de Rietveld	12
---	----

I.2.3.1. Les oxydes LiNiO_2 et $\text{LiNi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$	13
--	----

I.2.3.2. L'oxyde $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$	24
---	----

Conclusion	28
------------	----

CHAPITRE II : PROPRIETES PHYSIQUES DES OXYDES $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 30

Introduction 30

II.1. Etudes antérieures des propriétés physiques
du système $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$ ($0 \leq z \leq 0,5$) 30

II.2. Propriétés magnétiques des oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 31

II.3. Propriétés électriques des oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 44

Conclusion 47

**CHAPITRE III : COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE
DES OXYDES $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$** 49

Introduction 49

III.1. Généralités sur les tests électrochimiques 50

III.1.1. Cyclage intensiostatique 50

III.1.2. Cyclage à balayage en potentiel 52

III.2. Comportement général des générateurs $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 54

III.2.1. Les phases riches en nickel ($0 \leq y \leq 0,5$) 54

III.2.2. Les phases riches en cobalt ($0,6 \leq y \leq 1$) 59

III.2.3. Test de cyclage à haute densité de courant 62

III.3. Relation entre le comportement électrochimique
et la distribution cationique 64

<u>CHAPITRE IV : ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES</u>	
<u>SYSTEMES $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$</u>	68
Introduction	68
IV.1. Le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	69
IV.1.1. Comportement électrochimique	69
IV.1.2. Etude cristallochimique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	71
IV.1.2.1. Résultats	71
IV.1.2.2. Discussion	74
IV.1.3. Propriétés magnétiques des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	75
IV.1.4. Propriétés électriques des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	80
IV.1.4.1. Conductivité électrique	80
IV.1.4.2. Pouvoir thermoélectronique	83
IV.2. Le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$	87
IV.2.1. Comportement électrochimique	87
IV.2.1.1. Cyclage intensiostatique	87
IV.2.1.2. Etude par voltamétrie cyclique	89
IV.2.2. Evolution cristallochimique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$	92
IV.2.3. Propriétés électriques des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$	97
IV.2.3.1. Conductivité électrique	97
IV.2.3.2. Pouvoir thermoélectronique	102
Conclusion	104
<u>BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE A</u>	107

PARTIE B

LES NICKELATES COBALTES AU SODIUM : $\text{Na}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

<u>INTRODUCTION</u>	114
<u>CHAPITRE I : DESCRIPTION DES DIFFERENTS TYPES STRUCTURAUX DES OXYDES A_xMO_2</u>	115
<u>CHAPITRE II : ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU SYSTEME <u>$\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$</u></u>	119
Introduction	119
II.1. Préparation	119
II.2. Caractérisation structurale	120
II.2.1. L'oxyde NaNiO_2	120
II.2.2. La solution solide $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$	122
II.3. Caractérisation physico-chimique de la transition $\text{M} \rightarrow \text{R}$	125
II.3.1. Etude thermique	125
II.3.2. Etude cristallographique en fonction de la température	128
II.3.2.1. Résultats	128
II.3.2.2. Discussion	132
II.3.3. Etude électrique	136
II.3.4. Etude magnétique	140
Conclusion	143

<u>CHAPITRE III : COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE</u>	
<u>DES OXYDES $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$</u>	144
Introduction	144
III.1. Etude électrochimique des générateurs $\text{Na}/\text{Na}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$	145
III.1.1. Cyclage intensiostatique	145
III.1.2. Etude par voltamétrie cyclique	147
III.1.3. Désintercalation chimique	151
III.2. Caractéristion cristallographique	153
III.2.1. Résultats	153
III.2.2. Discussion	156
III.3. Cinétique de diffusion du sodium dans $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$	160
III.3.1. Description de la méthode	160
III.3.2. Résultats et discussion	163
III.4. Caractérisation physique des phases $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$	166
III.4.1. Etude magnétique	166
III.4.2. Etude électrique	169
Conclusion	171
<u>BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE B</u>	172
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	176
<u>LEGENDE DES FIGURES DE LA PARTIE A</u>	180
<u>LEGENDE DES TABLEAUX DE LA PARTIE A</u>	184
<u>LEGENDE DES FIGURES DE LA PARTIE B</u>	186
<u>LEGENDE DES TABLEAUX DE LA PARTIE B</u>	189

INTRODUCTION GENERALE

Nul ne doute des problèmes actuels de stockage et de conversion de l'énergie électrique et de leurs conséquences sur le plan économique.

De nombreux chercheurs en général, et des électrochimistes en particulier, se sont mobilisés pour résoudre ces problèmes énergétiques. Ces dernières décennies, la recherche s'est surtout orientée vers l'utilisation des composés d'intercalation comme matériaux d'électrode positive dans des batteries à très haute densité d'énergie ayant un métal alcalin (principalement du lithium) comme électrode négative. En effet, l'intercalation d'une quantité d'ions positifs dans un matériau hôte nécessite l'intercalation d'une quantité équivalente d'électrons et permet, ainsi, le stockage d'énergie électrique dans le système électrochimique : métal alcalin / électrolyte / matériau d'intercalation.

Bien que les premiers accumulateurs au lithium aient été à base de sulfures (TiS_2) (1), les oxydes lamellaires conduisant à des batteries ayant des tensions thermodynamiques plus élevées, ont suscité de nombreux travaux, que ce soit sur le plan de la recherche fondamentale ou des applications. Les systèmes utilisant des métaux alcalins de petite taille, tels que le lithium et le sodium, comme espèces intercalées, conduisent à des tensions comprises entre 2 V et 4 V pour le générateur complet.

Les phénomènes électrochimiques associés à l'intercalation (désintercalation) des éléments alcalins dans les oxydes lamellaires sont intéressants à comparer à ceux qui se produisent à l'électrode positive des générateurs Ni / Cd ou Ni / H_2 . Dans ces systèmes, la réaction à l'électrode positive est une intercalation de protons H^+ . Etant donné la grande cinétique de diffusion de ces derniers, ce type de générateurs peut être cyclé sous très forte densité de courant sans diminution notable de la capacité.

(1) M.S. WHITTINGHAM, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 315 (1976).

Ce travail a été réalisé dans le cadre plus général de l'étude des processus d'intercalation / désintercalation qui est menée au laboratoire depuis de nombreuses années. Récemment, une étude fondamentale des relations : structures - propriétés physiques - propriétés électrochimiques a été réalisée sur des hydroxydes et oxyhydroxydes comportant des feuillets ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$) (2, 3). Nous avons entrepris une étude analogue sur des phases homologues au lithium et au sodium présentant le même type de feuillets.

Ce mémoire est articulé autour de deux parties principales :

- ⇒ La première est consacrée à l'étude générale des oxydes lamellaires $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. L'étude structurale de ces matériaux, suivie d'une caractérisation physico-chimique, s'est avérée indispensable pour comprendre leur comportement dans des batteries au lithium ; les résultats obtenus sont très prometteurs sur le plan appliqué.
- ⇒ La seconde partie traite des nickelates cobaltés $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$: ces oxydes sont les précurseurs de phases hydratées utilisées comme matière active des générateurs Ni / Cd dont les performances électrochimiques ont été présentées antérieurement. Nous nous sommes intéressés à caractériser les phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ par une étude fondamentale des propriétés physico-chimiques et à présenter, d'une façon globale, leur comportement dans des batteries au sodium.

Cet ensemble de matériaux d'électrodes présente la particularité d'utiliser pratiquement les mêmes couples redox :

- $\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$, $\text{Co}^{4+} / \text{Co}^{3+}$ et $\text{Ni}^{3+} / \text{Ni}^{2+}$ pour les oxyhydroxydes
- $\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$ et $\text{Co}^{4+} / \text{Co}^{3+}$ pour les oxydes alcalins

de telle sorte que leurs performances électrochimiques sont étroitement corrélées.

(2) Y. BORTHOMIEU, *Thèse Université Bordeaux I (1990)*.

(3) C. FAURE, *Thèse Université Bordeaux I (1990)*.

PARTIE A

LES NICKELATES COBALTES AU LITHIUM :



INTRODUCTION

Les oxydes lamellaires AMo_2 (A : Li, Na... ; M : métal de transition) offrent un grand domaine d'étude fondamentale, étant donné la grande anisotropie de leurs propriétés physiques due essentiellement à leur caractère bidimensionnel.

La présence dans ces matériaux d'éléments de transition, aptes à présenter plusieurs états de valence, a conduit à de nombreuses caractérisations de leurs propriétés physiques (magnétiques, électriques, ...) (1, 2, 3).

Parmi ces matériaux, $LiNiO_2$ a été particulièrement étudié par de nombreux auteurs étant donné qu'il présente des propriétés physiques complexes et intéressantes résultant des problèmes de distribution des deux cations et de non stoechiométrie.

P. BONGERS (4) a montré que $LiNiO_2$ présentait un caractère ferrimagnétique alors F. KERN et al. (5) ont signalé un comportement ferromagnétique de ce matériau. L'étude des propriétés électriques montre qu'il a un caractère semi-conducteur (6).

Par ailleurs, S. KIKKAWA et al. (7) ont montré que la susceptibilité magnétique de $LiCoO_2$ était très faible et restait indépendante de la température. Ce type de comportement est dû au paramagnétisme de Van Vleck de l'ion Co^{III} de configuration électronique $t_2^6e^0$.

Les deux phases ($LiNiO_2$ et $LiCoO_2$) sont de type α - $NaFeO_2$. Alors que $LiCoO_2$ est parfaitement ordonné (8), $LiNiO_2$ présente un certain désordre résultant d'un écart à la stoechiométrie (9). Ce point sera particulièrement discuté dans le premier chapitre.

L'intérêt accordé à ces deux matériaux s'est encore accru lorsqu'ils ont été proposés comme matériaux d'électrode positive dans des batteries au lithium par de nombreux auteurs (10-14) qui ont montré que le lithium pouvait être désintercalé réversiblement à partir de ces deux oxydes pour des valeurs de potentiels qui excèdent 3,5 V.

Historiquement, LiCoO_2 a attiré plus l'attention des scientifiques et celle des industriels que LiNiO_2 , car en plus de la facilité de préparation du matériau de départ, les batteries secondaires $\text{Li} // \text{Li}_x\text{CoO}_2$ conduisent à des potentiels plus élevés étant donné le pouvoir très oxydant du couple $\text{Co}^{4+} / \text{Co}^{3+}$. Si ce dernier point constitue un grand avantage du point de vue énergétique, il limite du point de vue appliqué l'utilisation de LiCoO_2 dans des batteries à électrolytes liquides à cause de l'instabilité de ces derniers au-delà de 4 V.

Par ailleurs, M. THOMAS et al. (10) ont montré que la désintercalation électrochimique du lithium à partir de LiNiO_2 aboutissait, pour $x < 0,6$, à la formation de phases très métastables. Cette métastabilité des solutions solides Li_xNiO_2 est mise en évidence par la transformation de la phase rhomboédrique $\text{Li}_{0,5}\text{NiO}_2$ à 250°C , vers la phase LiNi_2O_4 , de type spinelle.

L'utilisation d'une solution solide entre LiNiO_2 et LiCoO_2 dans des batteries au lithium semblait pouvoir permettre de faire un compromis entre les performances de ces deux systèmes et réduire ainsi les problèmes précédemment mentionnés.

Du point de vue appliqué, le problème essentiel des batteries au lithium à électrolyte liquide résulte de la réactivité du lithium redéposé vis-à-vis de l'électrolyte qui limite aujourd'hui la durée de vie de ces systèmes à une centaine de cycles.

Une alternative intéressante consiste à utiliser un matériau d'intercalation à bas potentiel par rapport au lithium comme électrode négative, conduisant ainsi à une batterie "rocking chair" (15-17).

Le carbone, préparé dans des conditions particulières, semble aujourd'hui pouvoir résoudre ce problème (18, 19). Une telle solution, en améliorant la durée de vie du système, conduit à une réduction significative de la tension du générateur, donc de l'énergie spécifique du système. Il est donc indispensable de disposer d'un matériau d'électrode positive ayant un potentiel très élevé (par rapport au lithium) et modulable afin d'éviter les problèmes de décomposition de l'électrolyte.

Dans cette optique, l'utilisation des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ comme matériau d'électrode positive semble particulièrement prometteuse (20-22).

Néanmoins, l'utilisation des générateurs "classiques" au lithium reste l'élément de base pour l'étude du comportement électrochimique des matériaux à intercalation et l'obtention de nouvelles phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, inaccessibles par chimie classique à haute température.

Dans cette partie du mémoire, nous avons tout d'abord concentré notre attention sur l'aspect structural des matériaux $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, et plus particulièrement sur les compositions LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0,70}\text{Co}_{0,30}\text{O}_2$ afin d'essayer de déterminer la répartition des différents cations dans leurs sites respectifs et de mettre en évidence l'influence de la substitution du cobalt au nickel sur cette distribution.

A partir des résultats de cette étude structurale, une caractérisation physico-chimique de la solution solide $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ a été réalisée.

Nous avons testé par la suite ces oxydes dans des batteries au lithium afin de déterminer l'influence du cobalt sur les performances électrochimiques de ces matériaux.

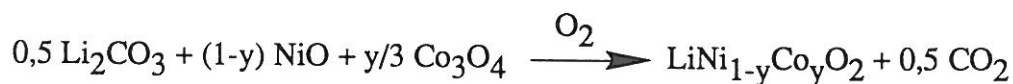
Nous finirons cette partie par un examen de l'évolution des propriétés structurales, physiques et électrochimiques en fonction de la teneur en lithium, sur deux systèmes sélectionnés : $\text{LiNi}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0,10}\text{Co}_{0,90}\text{O}_2$ qui semblent avoir un comportement qui reflète celui de l'ensemble du système.

Chapitre I

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

I.1. PREPARATION

Les oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ont été préparés par réaction directe de Li_2CO_3 sur les oxydes NiO et Co_3O_4 selon la réaction :



Le mélange d'oxydes et du carbonate est broyé en boîte sèche sous argon puis pressé sous forme de pastilles avant de subir les traitements thermiques suivants :

- 10 heures à 500°C
- 10 heures à 600°C
- 48 heures à 800°C

Après réaction, les produits sont refroidis graduellement jusqu'à température ambiante à raison de 1°C / mn. Un recuit supplémentaire à 900°C a été nécessaire pour les phases les plus riches en cobalt afin d'obtenir des matériaux purs.

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

Il est cependant très important de mentionner la très grande sensibilité de la stoechiométrie et de l'ordre (lithium / élément de transition) aux conditions expérimentales et tout particulièrement à la température, à la durée de la réaction ainsi qu'à la vitesse de refroidissement.

I.2. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE

I.2.1. Evolution des paramètres de maille

Les diffractogrammes X sont enregistrés avec la longueur d'onde K_{α} du cobalt sur un spectromètre à compteur courbe INEL CPS 120.

L'analyse radiocristallographique de ces matériaux a montré qu'ils cristallisent dans le système rhomboédrique (structure type α -NaFeO₂, groupe d'espace $R\bar{3}m$). La figure I.1 montre la variation, avec le taux de cobalt, des paramètres a_{hex} , c_{hex} , ainsi que du rapport c/a . Elle met en évidence une diminution continue de la distance M - M intracouche ($M = \text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y$) égale à a_{hex} , avec le taux de substitution y . Au contraire, la distance interfeuillelet ($c_{\text{hex}}/3$) reste pratiquement constante dans le domaine $0 \leq y \leq 0,2$ puis diminue progressivement avec y pour des taux de cobalt supérieurs à 0,2.

La diminution continue du paramètre a_{hex} avec y résulte de la différence de taille des ions Ni^{III} et Co^{III} : à l'état de spin faible, le cobalt a un rayon ionique plus petit que celui du nickel (0,53 Å contre 0,60 Å) (23) et accroît donc la covalence des feuillets ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$) au cours de sa substitution au nickel. Pour $y > 0,2$, la décroissance du paramètre c_{hex} peut être attribuée à la diminution de l'épaisseur du feuillet ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$) résultant de la différence des rayons ioniques des ions cobalt et nickel.

Ainsi que le montre l'évolution du rapport c/a avec y , la substitution du cobalt au nickel tend à écarter ce rapport de la valeur critique $2\sqrt{6}$ (= 4,90) pour laquelle le spectre de diffraction X pourrait être indexé dans le système cubique (structure type NaCl).

Si la distance intrafeuillelet est gouvernée par la nature du métal de transition M dans le feuillet (MO_2), la distance interfeuillelet dépend essentiellement du taux d'occupation de l'espace de Van der Waals et de la nature des espèces insérées.

Toutes les études antérieures concernant LiNiO_2 rapportent que cet oxyde peut être formulé $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$, l'espace interfeuillelet est alors simultanément occupé par le lithium et une fraction des ions nickel (4, 9).



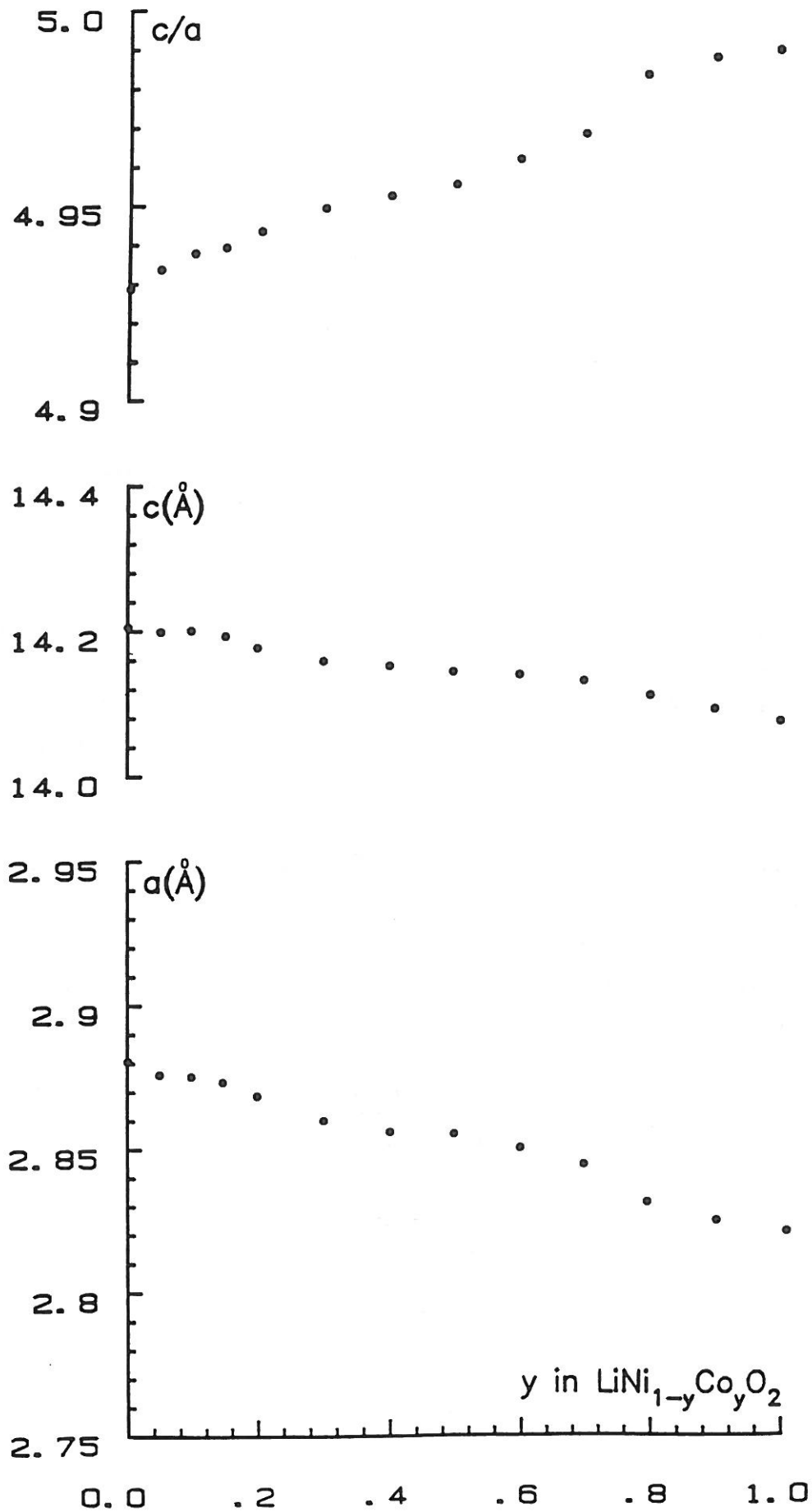


Figure I.1 Evolution des paramètres de maille des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ avec le taux de cobalt.

Afin de mettre en évidence une telle distribution et l'influence du cobalt sur la répartition des cations entre feuillets ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$) et (LiO_2), nous avons étudié ces matériaux par la méthode de Rietveld. Cette étude a concerné tout particulièrement les oxydes LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$.

I.2.2. Rappels sur les données cristallographiques du système $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$

L'oxyde de nickel NiO, comme la plupart des oxydes d'élément de transition MO, cristallise dans la structure type NaCl. La substitution du lithium au nickel dans cet oxyde et les conséquences sur ses comportements électriques et magnétiques, constituent depuis des années, un problème scientifique très intéressant (24-26). En effet, la substitution du lithium au nickel est couplée à l'apparition d'ions nickel trivalents et induit donc des modifications des propriétés physico-chimiques de ce système.

Du point de vue structural, la solution solide $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$ est continue dans le domaine de composition $0 \leq z \leq 0,5$.

Pour des taux de substitution $z \leq 0,3$, les matériaux cristallisent dans le système cubique (structure type NaCl) ; les sites octaédriques sont statistiquement occupés par les deux cations. Une distorsion rhomboédrique, marquant l'établissement de l'ordre entre le lithium et le nickel suivant l'axe ternaire $[111]_{\text{cub.}}$, a été mise en évidence dès que le taux de substitution z excède 0,3 (27).

Récemment, I. PECKERING et al. (28) ont signalé, en étudiant la phase $\text{Li}_{0,27}\text{Ni}_{0,73}\text{O}$ par diffraction neutronique, l'existence de raies de surstructure qui reflètent l'apparition de l'ordre lithium / nickel, même si ce matériau présente a priori, une structure type NaCl.

Par ailleurs, J. MORALES et al. (29) ont réalisé une étude structurale, par la méthode de Rietveld, des deux compositions suivantes : $\text{Li}_{0,46}\text{Ni}_{0,54}\text{O}$ et $\text{Li}_{0,34}\text{Ni}_{0,66}\text{O}$. Si l'affinement de la structure du premier matériau a été aisément effectué en considérant qu'il cristallise dans une structure type $\alpha\text{-NaFeO}_2$, où l'espace interfeuille est simultanément occupé par le lithium et le nickel

[formulation : $(\text{Li}_{0,92}\text{Ni}_{0,08})\text{NiO}_2$], un bon affinement de la structure de la phase $\text{Li}_{0,34}\text{Ni}_{0,66}\text{O}$ (ou $\text{Li}_{0,68}\text{Ni}_{1,32}\text{O}_2$) a nécessité de considérer, en plus, l'échange d'une fraction d'ions lithium par la même quantité d'ions nickel [formulation : $(\text{Li}_{0,60}\text{Ni}_{0,40})(\text{Li}_{0,08}\text{Ni}_{0,92})\text{O}_2$].

Sur la base de tous ces travaux concernant le système $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$, nous avons entrepris l'affinement de la structure du matériau homologue $\text{LiNiO}_2(\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O})$, ainsi que de quelques phases substituées au cobalt.

I.2.3. Etude par la méthode de Rietveld

L'affinement des structures des oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0 ; 0,05 ; 0,3$) a été effectué par la méthode de Rietveld (30) à l'aide du programme DBW3.25 (31), en collaboration avec P. GRAVEREAU.

Le caractère bidimensionnel des matériaux étudiés est un cas propice à l'existence du phénomène d'orientations préférentielles nuisible à un bon affinement des paramètres structuraux et au calcul des facteurs d'agitation thermique. Dans le but de minimiser ce problème, la partie supérieure du porte-échantillon a été remplie par tamisage afin de désorienter autant que possible les cristallites.

L'acquisition des données est réalisée par un diffractomètre Philips PW1050 de 10° à 110° (2θ). La radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre a été utilisée ($I_{\text{K}\alpha 1} / I_{\text{K}\alpha 2} \sim 0,5$). Le fond continu a été déterminé par interpolation linéaire à partir d'un fichier "points de fond". En effet, le petit nombre de réflexions présentes dans l'intervalle angulaire analysé ne permet pas d'utiliser l'option "polynôme de fond" (6 variables supplémentaires).

La qualité de l'affinement est communément indiquée par les facteurs de désaccord suivants :

- le résidu du spectre :

$$R_p = \frac{\sum |Y_i(\text{obs.}) - Y_i(\text{calc.})|}{\sum Y_i(\text{obs.})}$$

- le résidu pondéré du spectre :

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (Y_i(\text{obs.}) - Y_i(\text{calc.}))^2}{\sum w_i (Y_i(\text{obs.}))^2} \right]^{1/2}$$

- le résidu de Braag :

$$R_I = \frac{\sum |I_j(\text{obs.}) - I_j(\text{calc.})|}{\sum I_j(\text{obs.})}$$

où :

I_j l'intensité intégrée de la réflexion j

$Y_i(\text{obs.})$ l'ordonnée d'un point du profil expérimental (nombre de coups observés pour l'angle $2\theta_i$)

$Y_i(\text{calc.})$ le nombre de coups calculé en tenant compte de toutes les réflexions qui peuvent contribuer pour l'angle $2\theta_i$

$$w_i = 1 / Y_i$$

1.2.3.1. Les oxydes LiNiO_2 et $\text{LiNi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$

Les résultats de l'affinement des structures de ces deux oxydes sont très similaires. Ainsi, nous ne présenterons que ceux relatifs à LiNiO_2 . Toutefois, la discussion proposée restera valable pour l'oxyde faiblement substitué au cobalt : $\text{LiNi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$.

□ Résultats et discussion

Le spectre enregistré pour LiNiO_2 est analogue à ceux publiés auparavant par L. DYER et al. (9) et F. KERN et al. (5). Au cours de l'affinement de la structure de cet oxyde, nous nous sommes intéressés tout particulièrement aux taux d'occupation de chaque site et aux coefficients d'agitation thermique. Etant donné les fortes corrélations existant entre ces deux paramètres, tous les affinements ont nécessité la fixation de l'un d'eux.

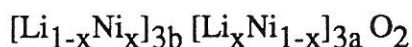
Nous avons considéré dans un premier temps que LiNiO_2 cristallisait dans la structure type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale (fig. I.2a) : le lithium et le nickel occupent respectivement les positions particulières 3b et 3a du groupe spatial $R\bar{3}m$, alors que l'oxygène occupe la position 6c (Fig. I.3).

Une très bonne concordance entre les spectres, calculé et observé, a été obtenue, mais le calcul des facteurs d'agitation thermique isotrope conduit à une valeur négative pour le site occupé par le lithium. Un tel résultat suggère un déficit électronique sur ce site (pour l'hypothèse considérée) qui ne peut être comblé que par un positionnement d'une fraction d'atome de nickel dans le même site.

Deux hypothèses extrêmes ont été alors avancées :

➔ Hypothèse ①

Si l'on considère que LiNiO_2 est stoechiométrique, un déplacement des ions nickel vers le site du lithium reviendrait à considérer l'échange lithium / nickel entre sites 3a et 3b (Fig. I.2b). La formulation de " LiNiO_2 " serait alors :



Ce comportement est intermédiaire entre une structure bidimensionnelle idéale (type $\alpha\text{-NaFeO}_2$) adoptée par de nombreux oxydes LiMO_2 (4, 32) et celle de type $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-2}\text{O}$ de type NaCl (27).

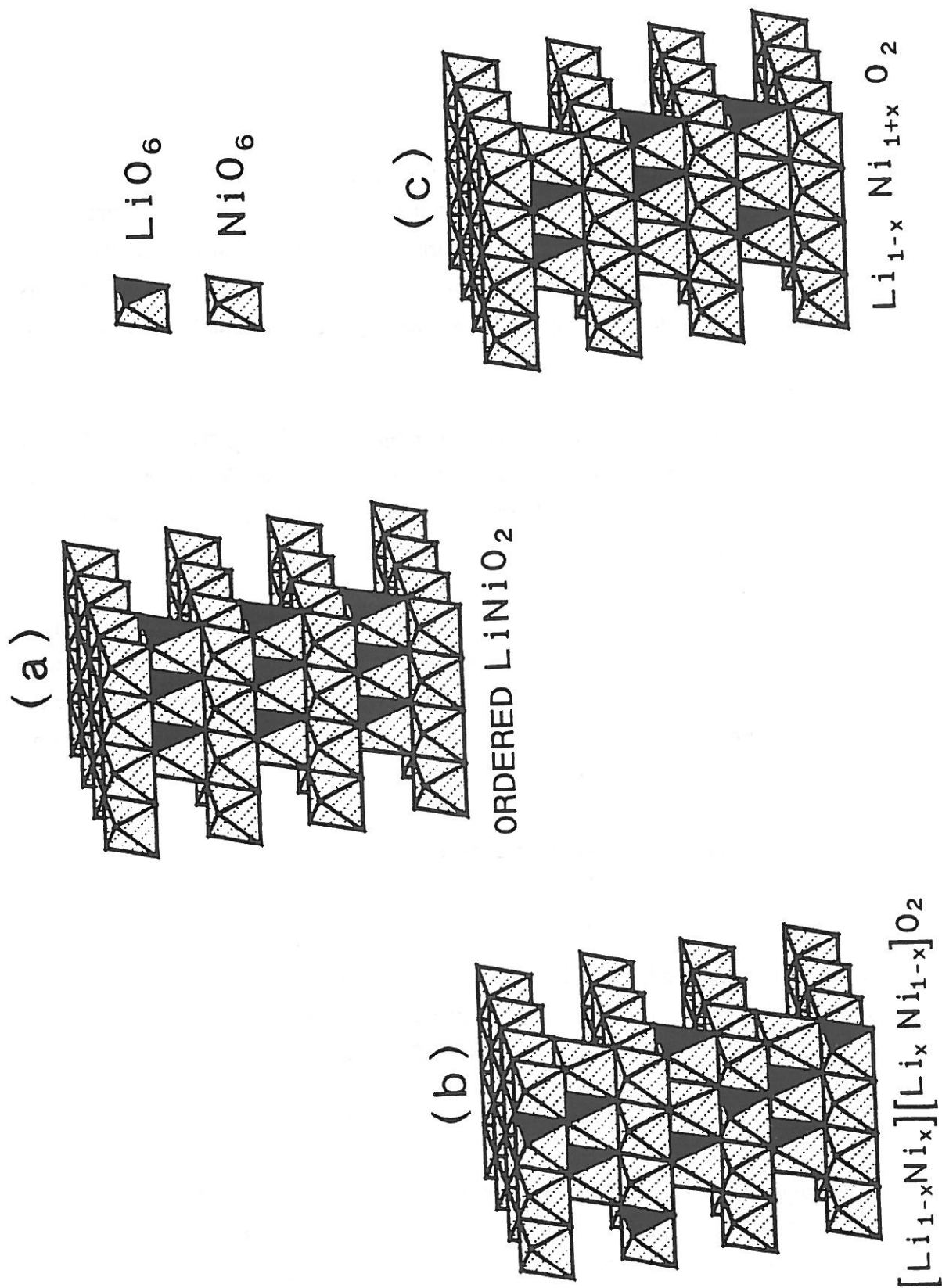


Figure 1.2 Représentation schématique de la structure de "LiNiO₂" selon les diverses hypothèses de distribution cationique.

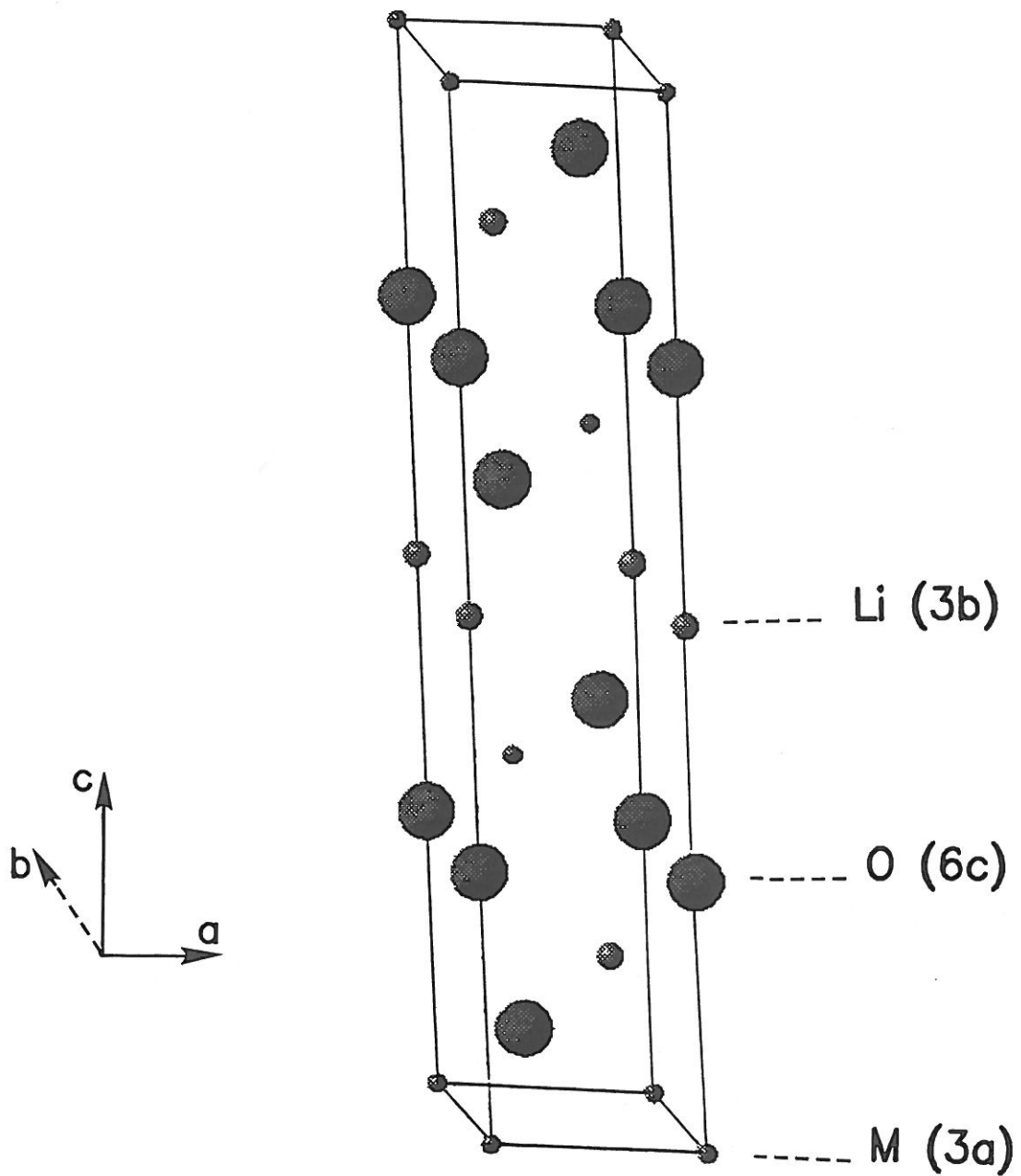


Figure I.3 Positions atomiques de la maille de LiNiO_2 (type $\alpha\text{-NaFeO}_2$, SG : $R\bar{3}m$).

Si LiNiO_2 ($\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}$) cristallisait dans ce dernier type structural, son spectre de diffraction X pourrait être indexé dans le système cubique. Les paramètres cubiques sont liés aux paramètres hexagonaux par :

$$\begin{cases} a_{\text{hex.}} = a_{\text{cub.}} (\sqrt{2} / 2) \\ c_{\text{hex.}} = a_{\text{cub.}} (\sqrt{3}) \end{cases}$$

Mais l'existence d'un ordre entre le lithium et le nickel pour $z > 0,3$ dans les phases $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$, nécessite de considérer une maille cubique double ($2 \times 2 \times 2$) de telle sorte que :

$$\begin{cases} a_{\text{hex.}} = a_{\text{cub.}} (\sqrt{2} / 2) \\ c_{\text{hex.}} = 2a_{\text{cub.}} (\sqrt{3}) \end{cases} \quad (c_{\text{hex.}} / a_{\text{hex.}} = 2\sqrt{6})$$

Dans ce cas, la maille hexagonale obtenue satisfait à la symétrie rhomboédrique ; c'est elle qui est généralement utilisée pour décrire les phases type $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

➔ **Hypothèse ②**

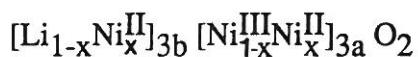
LiNiO_2 n'est pas stoechiométrique. Le rapport Li / Ni est inférieur à 1, ce qui revient à supposer que LiNiO_2 adopte la formulation :



Cette hypothèse a été avancée par de nombreux auteurs (6, 14).

La présence de l'élément de transition dans l'espace interfeuillelet a été déjà mise en évidence pour quelques oxydes lamellaires A_xMO_2 (33, 34) lorsque le taux de l'élément alcalin devient inférieur à 0,5 : la diminution du nombre d'ions alcalins provoque une augmentation de l'énergie de répulsion entre couches oxygénées, le matériau devient alors instable. Afin de stabiliser la structure, un certain nombre d'ions d'élément de transition migrent du feuillet vers l'espace interfeuillelet. Ainsi, la concentration du métal de transition dans les couches (MO_2) devient inférieure à 1, alors que dans le cas présent, les sites octaédriques dans les feuilletts (NiO_2) sont totalement occupés.

L'existence d'un déficit de lithium dans "LiNiO₂" implique l'existence du nickel divalent dans ce matériau de telle sorte qu'explicitement la formule Li_{1-x}Ni_{1-x}O₂ s'écrit :



Nous ne disposons d'aucune technique qui permettrait de déterminer l'état de valence du nickel se trouvant dans l'espace interfeuillet ; mais la différence de taille des ions Ni^{II} et Ni^{III} ($r_{\text{Ni}^{\text{II}}} = 0,68 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ni}^{\text{III}}} = 0,60 \text{ \AA}$) (23), semble plutôt favoriser l'existence du nickel divalent dans le site du lithium ($r_{\text{Li}^+} = 0,74 \text{ \AA}$) (ainsi que nous le montrerons par la suite, le nickel trivalent est essentiellement à l'état low spin (LS) dans ce type de structure).

Les résultats de l'affinement selon les deux hypothèses sont rassemblés dans les tableaux I.1, I.2 et I.3, tandis que les spectres comparatifs de Rietveld sont illustrés sur la figure I.4.

On note dans les deux cas le très bon accord entre le spectre calculé et celui observé et des valeurs d'agitation thermique cohérentes, de sorte qu'on ne peut trancher entre ces deux hypothèses rien qu'en se basant sur les résultats de l'affinement. Par contre, la présence de 0,033(2) atome de nickel dans l'espace de Van der Waals est bien mise en évidence dans les deux hypothèses.

Nous avons fait effectuer, en parallèle, une analyse quantitative de "LiNiO₂" au Laboratoire Central d'Analyse du CNRS à Vernaison. Le rapport atomique Li / Ni est égal à 0,92 et confirme donc l'existence d'une distribution selon la deuxième hypothèse. Ceci a conduit à la composition Li_{0,96}Ni_{1,04}O₂.

Remarques

Divers auteurs ont suggéré de relier de façon approximative la composition des solutions solides Li_{1-x}Ni_{1+x}O₂ à des paramètres structuraux tels que le volume de maille ou le rapport des intensités des raies de diffraction (14, 35).

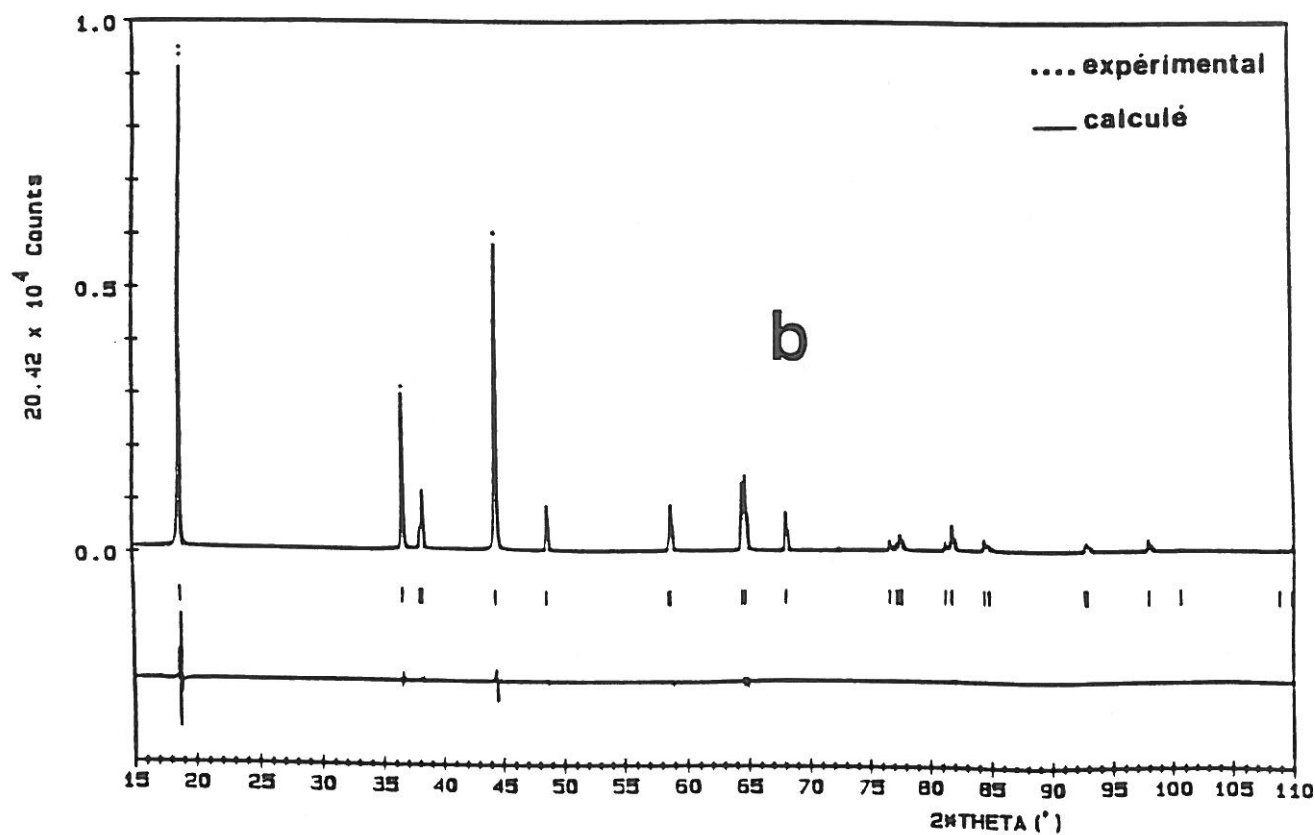
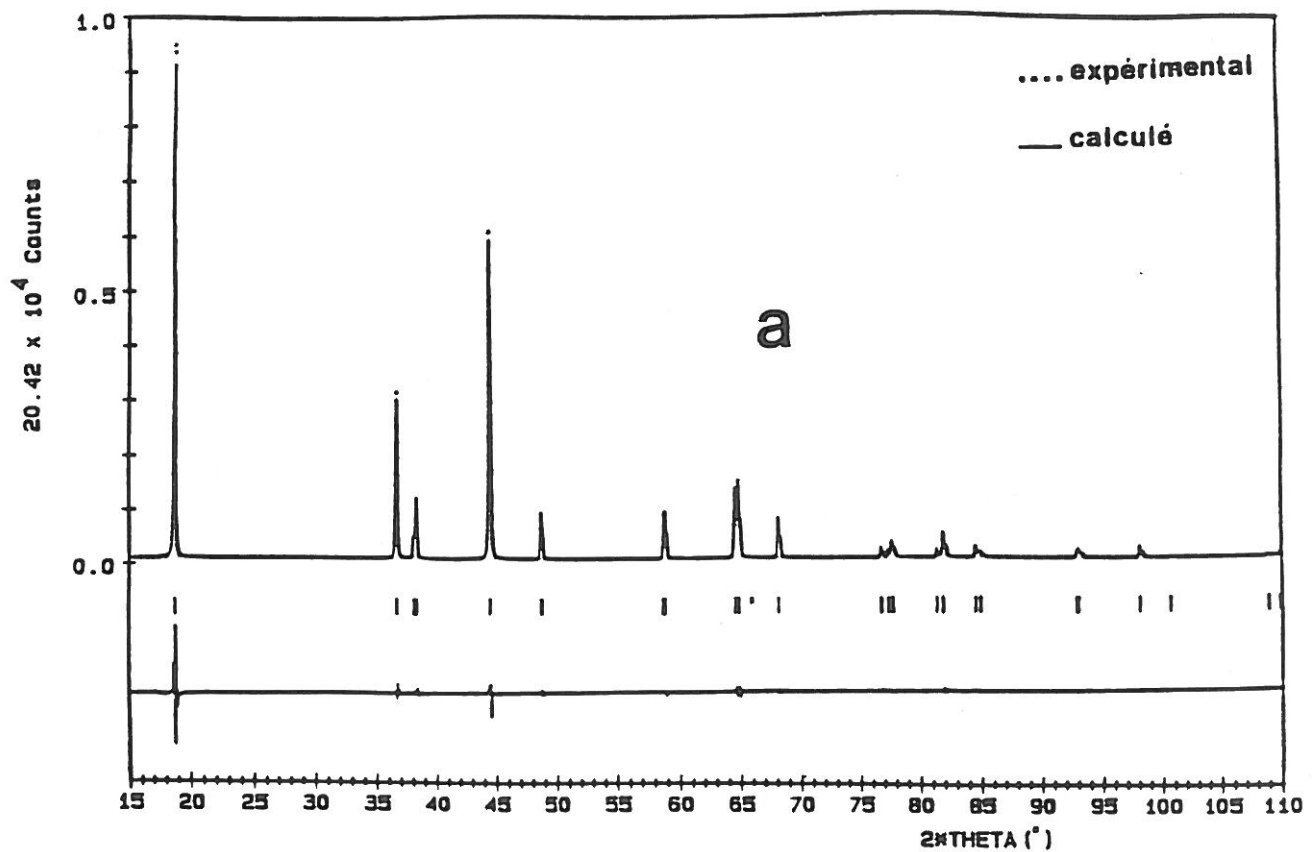


Figure I.4 Spectres de diffraction X, expérimentaux et calculés, de LiNiO_2 :
a) hypothèse ① : $(\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x)(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$
b) hypothèse ② : $(\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiO}_2$.

h	k	l	$d_{obs.} (\text{Å})$	$d_{calc.} (\text{Å})$	$I_{obs.}$	$I_{calc.} (hyp. I)$	$I_{calc.} (hyp. II)$
0	0	3	4,7238	4,7349	100	100	100
1	0	1	2,4562	2,4579	39	40	40
0	0	6	2,3669	2,3675	5	5	5
0	1	2	2,3532	2,3545	14	14	14
1	0	4	2,0415	2,0418	87	87	86
0	1	5	1,8748	1,8749	13	12	13
0	0	9	1,5780	1,5783	2	2	2
1	0	7	1,5741	1,5745	13	13	13
0	1	8	1,4466	1,4468	22	21	21
1	1	0	1,4405	1,4408	22	21	21
1	1	3	1,3782	1,3784	14	13	13
0	2	1	1,2427	1,2430	4	3	3
1	0	10	1,2343	1,2345	3	2	2
1	1	6	1,2307	1,2308	4	4	4
2	0	2	1,2279	1,2290	2	2	2
0	0	12	1,1835	1,1837	3	3	3
0	2	4	1,1770	1,1772	9	8	9
0	1	11	1,1467	1,1469	4	4	4
2	0	5	1,1421	1,1425	2	2	2
1	1	9	1,0640	1,0641	2	2	2
0	2	7	1,0627	1,0629	3	3	3
2	0	8	1,0207	1,0209	5	5	5
1	0	13	1,0007	1,0001	1	1	1
0	0	15	0,9467	0,9470	1	1	1
2	1	1	0,9410	0,9412	3	2	2

Tableau I.1 Comparaison des distances réticulaires et des intensités expérimentales et calculées de "LiNiO₂" selon les deux hypothèses structurales.

Atome	Site	x	y	z	Taux d'occupation	B (Å ²)
Li	3b	0	0	0,5	0,967(1)	1,34(14)
	3a	0	0	0	0,033(1)	0,75(3)
Ni	3b	0	0	0,5	0,033(1)	1,34(14)
	3a	0	0	0	0,967(1)	0,75(3)
O	6c	0	0	0,2586(2)	2	1,53(6)

Tableau I.2 Positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique isotrope de LiNiO₂ (selon l'hypothèse ①)
(R_p = 6,2 % ; R_{wp} = 9,1 % ; R_I = 3,4 %).

Atome	Site	x	y	z	Taux d'occupation	B (Å ²)
Li	3b	0	0	0,5	0,967(2)	1,10(7)
	3a	0	0	0	0	0,75(3)
Ni	3b	0	0	0,5	0,033(2)	1,10(7)
	3a	0	0	0	1	0,75(3)
O	6c	0	0	0,2586(2)	2	1,53(6)

Tableau I.3 Positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique isotrope de LiNiO₂ (selon l'hypothèse ②)
(R_p = 6,1 % ; R_{wp} = 9,1 % ; R_I = 3,3 %).

Atome	Site	x	y	z	Taux d'occupation	B (Å ²)
Li	3b	0	0	0,5	0,967(1)	1,34(14)
	3a	0	0	0	0,033(1)	0,75(3)
Ni	3b	0	0	0,5	0,033(1)	1,34(14)
	3a	0	0	0	0,967(1)	0,75(3)
O	6c	0	0	0,2586(2)	2	1,53(6)

Tableau I.2 Positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique isotrope de LiNiO₂ (selon l'hypothèse ①)
(R_p = 6,2 % ; R_{wp} = 9,1 % ; R_I = 3,4 %).

Atome	Site	x	y	z	Taux d'occupation	B (Å ²)
Li	3b	0	0	0,5	0,967(2)	1,10(7)
	3a	0	0	0	0	0,75(3)
Ni	3b	0	0	0,5	0,033(2)	1,10(7)
	3a	0	0	0	1	0,75(3)
O	6c	0	0	0,2586(2)	2	1,53(6)

Tableau I.3 Positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique isotrope de LiNiO₂ (selon l'hypothèse ②)
(R_p = 6,1 % ; R_{wp} = 9,1 % ; R_I = 3,3 %).

- Etudiant le système $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$ (qui peut être écrit $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ avec $x = 1-2z$) par diffraction des rayons X, V. BRONGER et al. (27) d'une part, et J. GOODENOUGH et al. (26) d'autre part, ont calculé le volume de la maille rhomboédrique pour chaque composition x . Cette évolution est représentée sur la figure I.5. Nous avons reporté sur cette même figure le volume de la maille rhomboédrique de la phase " LiNiO_2 ", objet de notre étude ($V = 34,05 \text{ \AA}^3$) ; on peut déduire que la composition est voisine de $\text{Li}_{0,95}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$: cette valeur est comparable à celle trouvée lors de notre affinement.
- Etant donné la sensibilité de l'intensité de certaines raies de diffraction à la présence du nickel dans le site du lithium, J. DAHN et al. (14) ont montré qu'il était possible de déduire la composition du matériau $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ à partir du calcul du rapport :

$$R = \frac{m_{012} |F_{012}|^2 + m_{006} |F_{006}|^2}{m_{101} |F_{101}|^2}$$

où :

- m_{hkl} désigne la multiplicité de la raie (hkl)
- F_{hkl} étant le facteur de structure.

Le choix des réflexions (006), (101) et (012) est dû à la proximité de leurs angles de Bragg, ce qui réduit la dépendance de leurs intensités des caractéristiques géométriques du diffractomètre.

Le calcul des facteurs de structure dans l'hypothèse d'un déficit en lithium (x désignant le taux de nickel présent dans l'espace interfeuillet) a fourni :

$$R = 4/3 \cdot [(0,6+x) / (1-x)]^2$$

ou encore :

$$x \sim \frac{0,75R + 1 - (1 + 1,88R)^{1/2}}{0,75R - 1}$$

- Etudiant le système $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$ (qui peut être écrit $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ avec $x = 1-2z$) par diffraction des rayons X, V. BRONGER et al. (27) d'une part, et J. GOODENOUGH et al. (26) d'autre part, ont calculé le volume de la maille rhomboédrique pour chaque composition x . Cette évolution est représentée sur la figure I.5. Nous avons reporté sur cette même figure le volume de la maille rhomboédrique de la phase " LiNiO_2 ", objet de notre étude ($V = 34,05 \text{ \AA}^3$) ; on peut déduire que la composition est voisine de $\text{Li}_{0,95}\text{Ni}_{1,05}\text{O}_2$: cette valeur est comparable à celle trouvée lors de notre affinement.
- Etant donné la sensibilité de l'intensité de certaines raies de diffraction à la présence du nickel dans le site du lithium, J. DAHN et al. (14) ont montré qu'il était possible de déduire la composition du matériau $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ à partir du calcul du rapport :

$$R = \frac{m_{012} |F_{012}|^2 + m_{006} |F_{006}|^2}{m_{101} |F_{101}|^2}$$

où :

- m_{hkl} désigne la multiplicité de la raie (hkl)
- F_{hkl} étant le facteur de structure.

Le choix des réflexions (006), (101) et (012) est dû à la proximité de leurs angles de Bragg, ce qui réduit la dépendance de leurs intensités des caractéristiques géométriques du diffractomètre.

Le calcul des facteurs de structure dans l'hypothèse d'un déficit en lithium (x désignant le taux de nickel présent dans l'espace interfeuillet) a fourni :

$$R = 4/3 \cdot [(0,6+x) / (1-x)]^2$$

ou encore :

$$x \sim \frac{0,75R + 1 - (1 + 1,88R)^{1/2}}{0,75R - 1}$$

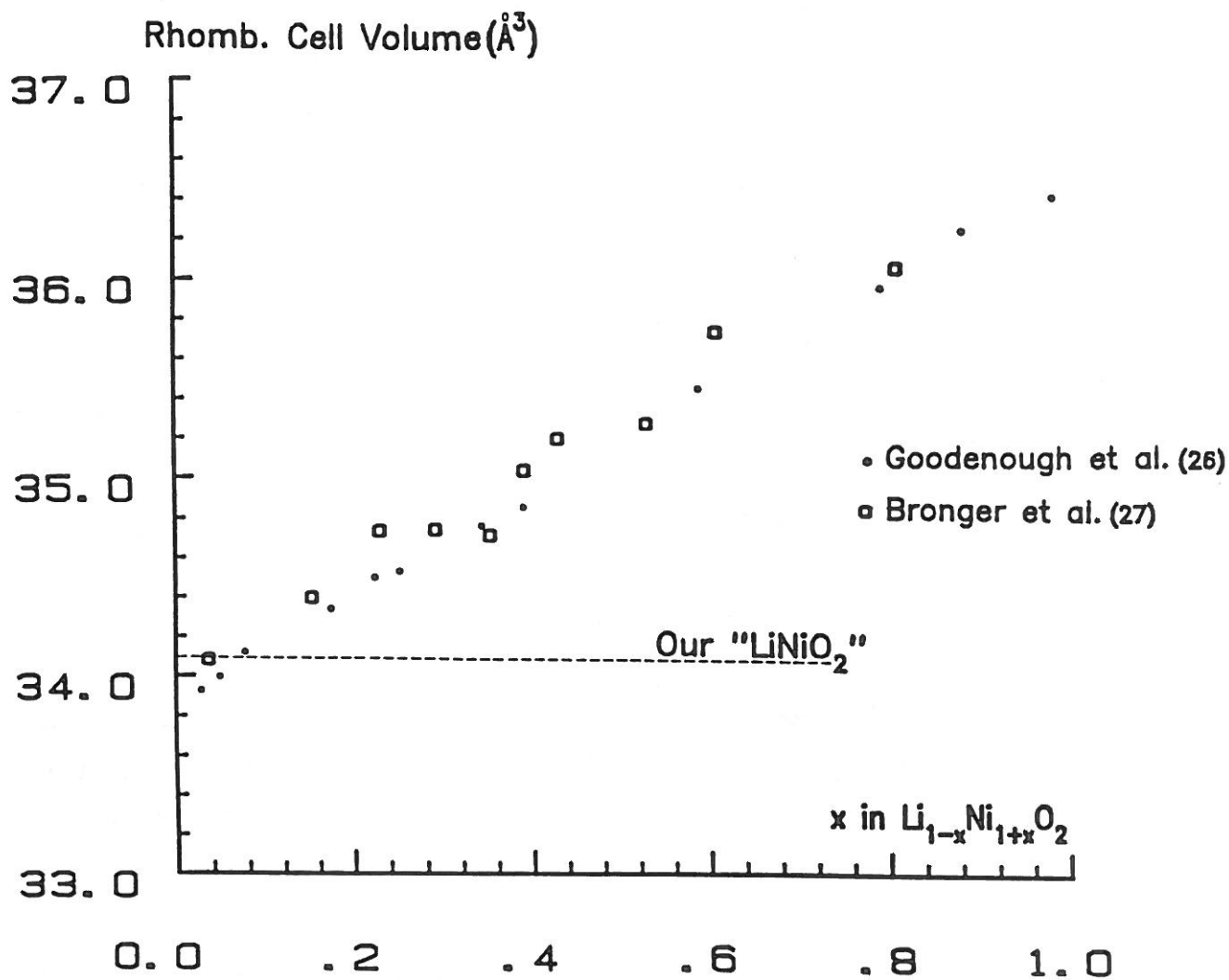


Figure I.5 Variation du volume de la maille rhomboédrique du système $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$, avec x.

Le rapport des intensités observées est de 0,487 (tableau I.1), il conduit à la formulation : $\text{Li}_{0,97}\text{Ni}_{1,03}\text{O}_2$ qui est très voisine de celle déduite de notre affinement selon l'hypothèse ②.

I.2.3.2. L'oxyde $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$

L'affinement de la structure de cet oxyde a été effectué en considérant que le site 3b du groupe d'espace $R\bar{3}m$ est entièrement occupé par le lithium et que le site 3a est statistiquement occupé par 0,3 ion cobalt et 0,7 ion nickel alors que l'oxygène occupe la position particulière 6c.

Si dans le cas de LiNiO_2 , l'affinement selon la même hypothèse de distribution cationique, aboutit à une valeur négative du facteur d'agitation thermique du site occupé par le lithium, il n'en est pas de même pour $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ où ce site a un coefficient d'agitation thermique $B_{\text{iso}} = 0,75 \text{ \AA}^2$. Ce résultat est très important puisqu'il montre que, dans ce matériau, le lithium d'une part et le cobalt et le nickel d'autre part, sont répartis d'une façon complètement ordonnée. Les résultats de cet affinement, ainsi que les spectres, expérimental et calculé, sont représentés respectivement aux tableaux I.4 et I.5 et à la figure I.6.

Toutefois, cette valeur du coefficient d'agitation thermique est inférieure à celle obtenue lors de l'affinement de LiNiO_2 et de $\text{LiNi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$. La valeur du coefficient d'agitation thermique étant fortement corrélée au taux d'occupation, un deuxième affinement a été réalisé en prenant $B_{\text{iso}} = 1,5 \text{ \AA}^2$ comme facteur d'agitation thermique isotrope du site du lithium afin d'introduire artificiellement un excès de densité électronique sur ce site. Le calcul des taux d'occupation des deux sites 3a et 3b montre que la probabilité d'avoir des ions nickel dans le site du lithium est faible (inférieure à 0,8 %), d'autant plus que les facteurs de reliabilité atteignent des valeurs plus élevées ($R_p = 8 \%$; $R_{\text{wp}} = 12 \%$; $R_I = 3,5 \%$).

Nous avons rassemblé au tableau I.6 les différents paramètres structuraux de la maille hexagonale, ainsi que les longueurs et les angles de liaison des octaèdres (AO_6) et (BO_6) pour les trois oxydes. Les angles de liaison O - A - O et O - B - O (A étant le site riche en nickel et B celui riche en lithium) sont différents de la valeur idéale 90°

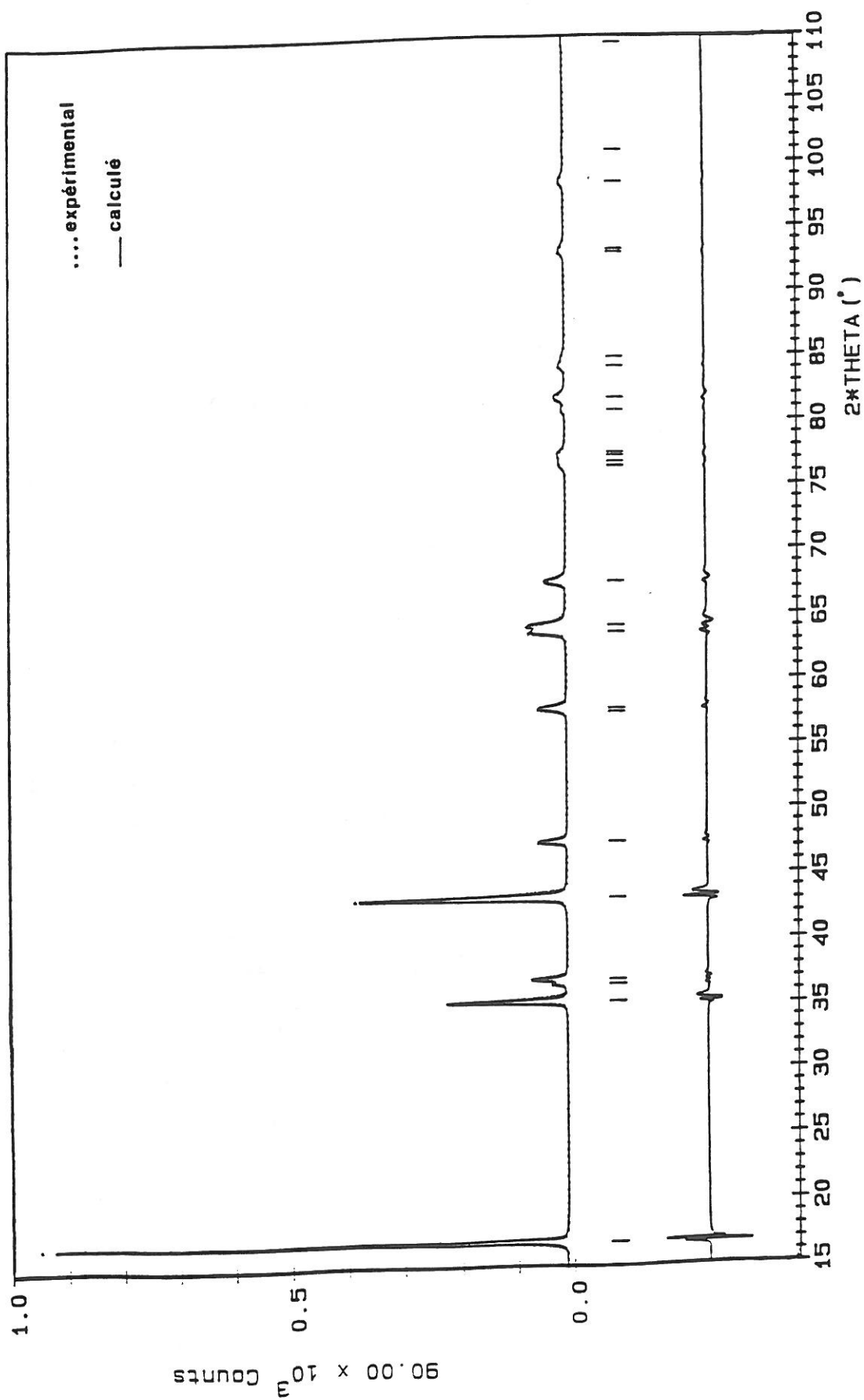


Figure I.6 Spectres de diffraction X, expérimental et calculé, de la phase $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$.

h	k	l	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
0	0	3	4,7027	4,7184	100	100
1	0	1	2,4391	2,4393	38	39
0	0	6	2,3571	2,3592	4	4
0	1	2	2,3364	2,3374	11	12
1	0	4	2,0272	2,0289	80	79
0	1	5	1,8638	1,8639	13	12
0	0	9	-	1,5728	2	2
1	0	7	1,5672	1,5663	14	14
0	1	8	1,4404	1,4397	19	19
1	1	0	1,4299	1,4297	19	20
1	1	3	1,3684	1,3683	12	13
0	2	1	1,2350	1,2334	4	3
1	0	10	-	1,2289	2	2
1	1	6	1,2217	1,2227	4	4
2	0	2	-	1,2196	2	2
0	0	12	1,1801	1,1796	3	3
0	2	4	1,1667	1,1687	9	8
0	1	11	1,1422	1,1419	5	5
2	0	5	-	1,1344	2	2
1	1	9	1,0569	1,0579	3	2
0	2	7	1,0569	1,0559	3	3
2	0	8	1,0135	1,0145	5	5
1	0	13	0,9966	0,9968	1	1

Tableau I.4 Comparaison des distances réticulaires et des intensités expérimentales et calculées de la phase $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$.

Atome	Site	x	y	z	Taux d'occupation	B (Å ²)
Li	3b	0	0	0,5	1	0,75(20)
Ni	3a	0	0	0	0,7	0,50(3)
Co	3a	0	0	0	0,3	0,50(3)
O	6c	0	0	0,2594(2)	2	0,72(6)

Tableau I.5 Positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique isotrope de $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$
 ($R_p = 7,3 \%$; $R_{wp} = 10,3 \%$; $R_I = 3,1 \%$).

pour un site octaédrique régulier. Ceci met en évidence la distorsion trigonale des octaèdres ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_6$) et (LiO_6) dans ces oxydes.

La distance interatomique A - O diminue quand le taux de cobalt augmente étant donné l'augmentation de la covalence des feuillettes ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$). D'autre part, les longueurs des liaisons B - O sont plus grandes que celles des liaisons A - O. Ainsi, dans les oxydes LiNiO_2 et $\text{LiNi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$, les ions nickel présents dans l'espace interfeuillett subissent l'action d'un champ cristallin plus faible que ceux des feuillettes ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$). Cette différence de longueurs de liaisons confirme aussi qu'étant donné sa taille, le nickel divalent est plus compatible avec le site B que le nickel trivalent.

CONCLUSION

L'étude structurale de quelques oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ par la méthode de Rietveld a permis de mettre en évidence l'existence d'un excès de nickel dans les espaces interfeuillett normalement occupés par le lithium, dans LiNiO_2 et $\text{LiNi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$. Cet écart à la stoechiométrie disparaît avec la substitution du cobalt au nickel puisque l'affinement structural de la phase $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ montre qu'elle cristallise dans une structure type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale sans ions nickel dans l'espace interfeuillett.

Ces résultats sont très importants puisqu'ils constituent des données essentielles pour aborder, d'une part, les problèmes de caractérisation physique de ces matériaux et pour essayer, d'autre part, de mieux corréler les performances électrochimiques des générateurs $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ à la substitution du cobalt au nickel.

	LiNiO ₂	LiNi _{0,95} Co _{0,05} O ₂	LiNi _{0,70} Co _{0,30} O ₂
a _{hex.} (Å)	2,8817 (1)	2,8762 (1)	2,8594 (1)
c _{hex.} (Å)	14,2049 (3)	14,1907 (3)	14,1550 (7)
volume de la maille hexagonale (Å ³)	102,16 (1)	101,17 (1)	100,23 (2)
c/a	4,929	4,934	4,950
<u>Longueurs de liaisons : (Å)</u>			
A – O	1,974 (1)	1,973 (1)	1,955 (1)
B – O	2,115 (1)	2,108 (1)	2,109 (1)
A – A ; B – B	2,882 (1)	2,876 (1)	2,859 (1)
A – B	2,894 (1)	2,890 (1)	2,879 (1)
<u>Angles de liaisons : (°)</u>			
O – A – O	86,21 (3)	86,44 (3)	95,98 (3)
O – A – O ; A – O – A	93,79 (3)	93,56 (3)	94,02 (3)
O – B – O ; B – O – B	85,88 (3)	86,02 (3)	85,36 (3)
O – B – O	94,12 (3)	93,98 (3)	94,64 (3)

Tableau I.6 Paramètres structuraux des phases LiNi_{1-y}Co_yO₂ (y = 0 ; 0,05 ; 0,30).

Chapitre II

PROPRIETES PHYSIQUES DES OXYDES $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

INTRODUCTION

La non stoechiométrie du nickelate " LiNiO_2 " impose l'existence de deux états d'oxydation des ions nickel +II et +III. L'analyse radiocristallographique des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ a montré que l'inclusion du cobalt trivalent dans le réseau " LiNiO_2 " permettait de réduire cet écart à la stoechiométrie, donc de conduire vers un matériau dans lequel les ions nickel seraient tous à l'état trivalent.

Ce comportement est comparable à celui de la solution solide $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$. Dans ce système le degré d'oxydation du nickel passe progressivement de l'état divalent vers l'état trivalent lors de l'accroissement de la concentration en lithium en entraînant des modifications spectaculaires au niveau des propriétés électriques et magnétiques.

Ainsi, une étude des propriétés physiques des nickelates cobaltés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ a été entreprise. Elle a été discutée en fonction des résultats de l'étude structurale de ces matériaux et en analogie avec les propriétés physico-chimiques des phases $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$.

II.1. ETUDES ANTERIEURES DES PROPRIETES PHYSIQUES DU SYSTEME $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$ ($0 \leq z \leq 0,5$)

Les oxydes $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$ ont fait l'objet de plusieurs études magnétiques et électriques. L'interprétation de leurs propriétés physico-chimiques diffère d'un auteur à l'autre. Mais, l'essentiel de ces études rapporte que NiO , ainsi que les phases (désordonnées) à faibles taux de lithium ($z < 0,3$), présentent un caractère antiferromagnétique très marqué résultant des fortes interactions $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Ni}^{\text{II}}$. Les courbes de susceptibilité magnétique des solutions solides $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-2z}^{\text{II}}\text{Ni}_z^{\text{III}}\text{O}$ ($z \geq 0,3$) ont, à haute température, une allure hyperbolique caractéristique d'un comportement

ferrimagnétique qui résulte de la tendance du lithium et du nickel, au-delà de cette composition, à s'ordonner suivant l'axe ternaire (structure type α -NaFeO₂) (27).

Du point de vue électrique, la résistivité électrique chute considérablement avec la substitution du lithium au nickel : le dopage du monoxyde du nickel par le lithium crée des trous dont la mobilité résulte du saut des électrons entre les ions Ni^{II} et Ni^{III} (mécanisme de "hopping") (25, 36).

Mais le grand désaccord des chercheurs est à propos du comportement magnétique du nickelate "Li_{0,5}Ni_{0,5}O" (LiNiO₂). D'après F. KERN et al. (5) ainsi que J. KEMP et al. (37), ce matériau est ferromagnétique alors que d'autres auteurs ont signalé qu'il est indiscutablement ferrimagnétique (4, 6).

Cette différence de comportement dépend probablement des conditions de préparation de LiNiO₂ qui influent directement sur le rapport Li / Ni : plus ce rapport est proche de l'unité, plus le matériau est ordonné. Ainsi son comportement magnétique serait essentiellement dû aux couplages intrafeuillet Ni-O-Ni, de nature ferromagnétique. Au contraire, si la phase présente des ions nickel dans le site du lithium, la tendance serait plutôt vers un comportement ferrimagnétique.

II.2. PROPRIETES MAGNETIQUES DES OXYDES LiNi_{1-y}Co_yO₂

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées à l'aide d'un susceptomètre DSM5 (Manics). Pour les mesures à basse température, un creuset de téflon a été utilisé comme porte-échantillon tandis qu'un creuset d'or a été utilisé à haute température.

Selon le comportement magnétique de ces matériaux, trois domaines de composition ont pu être distingués. Dans la suite du texte, les résultats ne seront pas présentés pour des valeurs croissantes de y, mais par ordre de complexité du comportement.

■ $0,3 \leq y \leq 0,7$

Les variations thermiques de la susceptibilité molaire réciproque sont représentées à la figure II.1. Dans ce domaine de composition, les courbes de susceptibilité magnétique ne présentant à haute température aucune cassure (qui puisse être attribuée à un changement de l'état de spin des ions nickel ou cobalt), seules les mesures magnétiques à basse température ont été représentées.

Pour les oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0,3 \leq y \leq 0,7$), la variation thermique de la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss et peut être décrite par l'équation :

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta_p}$$

Les valeurs des constantes de Curie expérimentales ont été consignées au tableau II.1. Elles sont comparées aux constantes théoriques, calculées dans les deux hypothèses extrêmes de spin des deux ions nickel et cobalt trivalents. L'examen de ce tableau montre l'existence des ions Ni^{III} et Co^{III} dans des configurations à spin faible. Notons que le rapport entre la constante de Curie expérimentale et celle calculée, dans l'hypothèse de spin faible, est généralement compris entre 1,30 et 1,50 pour chaque valeur de y . Cette remarque sera discutée dans la suite de ce travail lors de l'étude des phases désintercalées.

Les valeurs positives des températures de Curie (θ_p) reflètent la prédominance des couplages ferromagnétiques. En effet, le bilan des interactions escomptées pour deux ions d^7 ($t_2^6e^1$) appartenant à deux octaèdres (NiO_6) ayant une arête commune conduit à :

- ◆ L'interaction à 90° par double corrélation ($e_g\text{-}p\sigma\text{-}p\sigma'\text{-}e_g$), de nature ferromagnétique.
- ◆ L'interaction par délocalisation $e_g\text{-}p\text{-}t_{2g}$ (ferromagnétique).
- ◆ la faible interaction antiferromagnétique $e_g\text{-}s\text{-}e_g$.

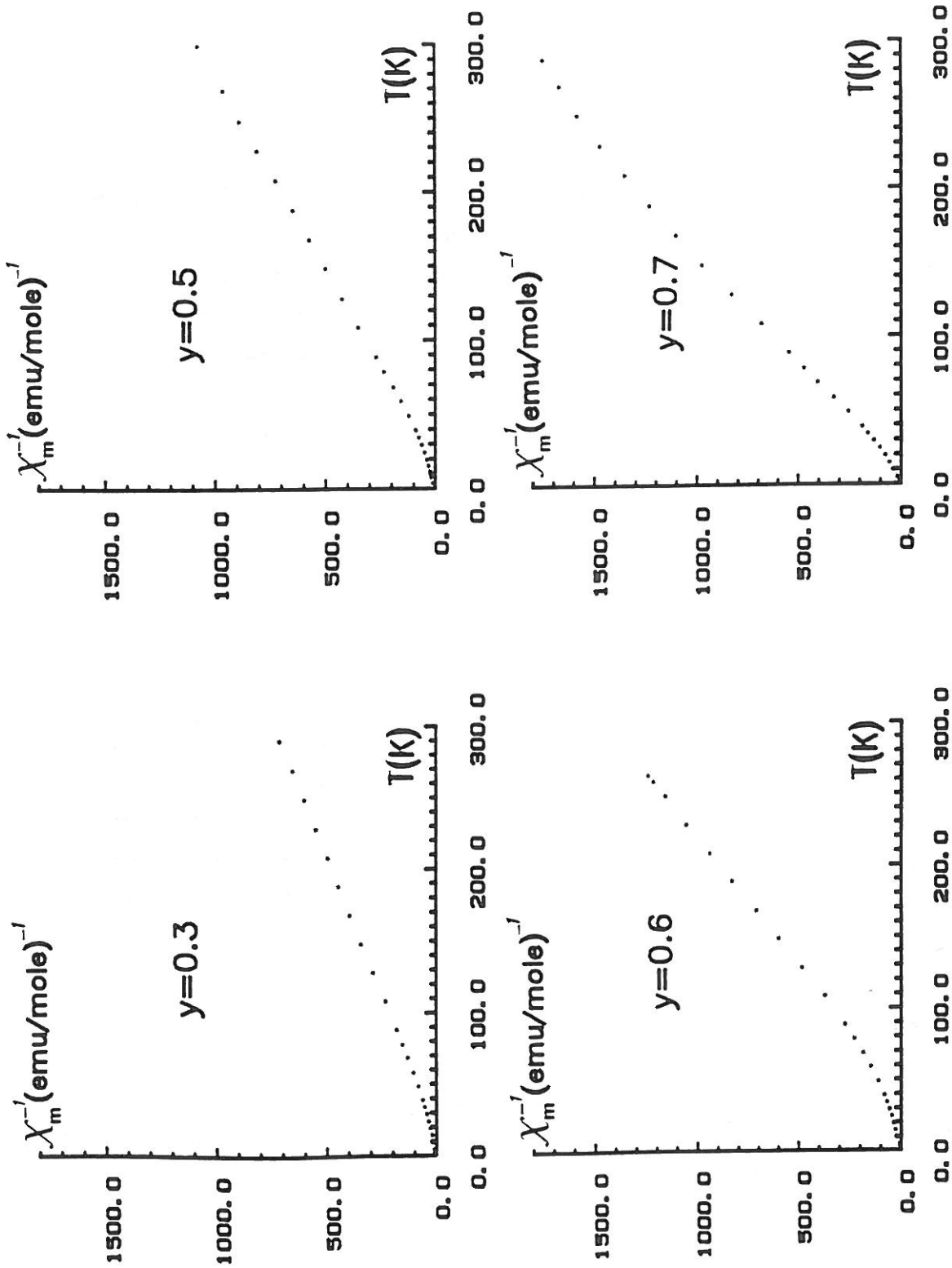


Figure II.1 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,3 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7$).

y	$C_{exp.}$	$C_{calc.} (Ni_{1-y}^{III}Co_y^{III}; LS)$	$C_{calc.} (Ni_{1-y}^{3+}Co_y^{3+}; HS)$
0,3	0,39	0,26	2,21
0,4	0,32	0,23	2,33
0,5	0,26	0,19	2,44
0,6	0,18	0,15	2,55
0,7	0,14	0,11	2,66

Tableau II.1 Comparaison des constantes de Curie expérimentales des phases $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ ($0,3 \leq y \leq 0,7$) avec les constantes de Curie théoriques, calculées pour des ions nickel et cobalt dans des configurations à spin faible et à spin fort.

Les valeurs positives de θ_p montrent que les deux premières interactions dominent largement, celle par double corrélation joue un rôle essentiel dans le comportement magnétique de ces matériaux. La figure II.2 schématise une telle interaction. Il faut noter que la nature de ces couplages n'est pas affectée par les interactions entre ions Ni^{III} appartenant à deux feuillets différents ($Ni_{1-y}Co_yO_2$), étant donné la grande distance interfeuille.

La diminution progressive du moment magnétique global de ces matériaux avec la substitution du cobalt au nickel est la conséquence directe de la diminution de la concentration des ions nickel trivalents qui sont les seuls ions magnétiquement actifs dans ces matériaux. L'écart à la linéarité, qui apparaît à haute température, de la courbe $1/\chi_m = f(T)$ de l'oxyde $LiNi_{0,3}Co_{0,7}O_2$ est dû à la contribution du paramagnétisme indépendant de la température.

■ $0 \leq y \leq 0,2$

La susceptibilité magnétique du nickelate " $LiNiO_2$ " suit une loi de Curie-Weiss à haute température ($C = 0,53$; $\theta_p = -70$ K), alors qu'elle devient infinie à température ambiante (Fig. II.3).

L'évolution des propriétés magnétiques de ce matériau sera discutée dans la suite de ce paragraphe. Toutefois, il est intéressant de comparer les résultats obtenus pour cette phase non cobaltée avec ceux antérieurement publiés par P. BONGERS (4) et K. HIRAKAWA et al. (38) qui trouvent des évolutions comparables de la susceptibilité magnétique de " $LiNiO_2$ " avec la température. Les constantes de Curie et les températures de Curie paramagnétiques données par ces auteurs sont égales respectivement à : ($C = 0,62$, $\theta_p = -25$ K) (4) et ($C = 0,74$, $\theta_p = -65$ K) (38). Cette différence entre les constantes expérimentales et théoriques peut être attribuée à des fluctuations de stoechiométrie qui diffère d'un échantillon à l'autre.

Pour les phases faiblement substituées $LiNi_{1-y}Co_yO_2$, le même phénomène est observé à basse température. Cependant, la température pour laquelle la susceptibilité prend une valeur infinie diminue quand le taux de cobalt augmente et devient presque nulle pour l'oxyde $LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$ (Fig. II.4).

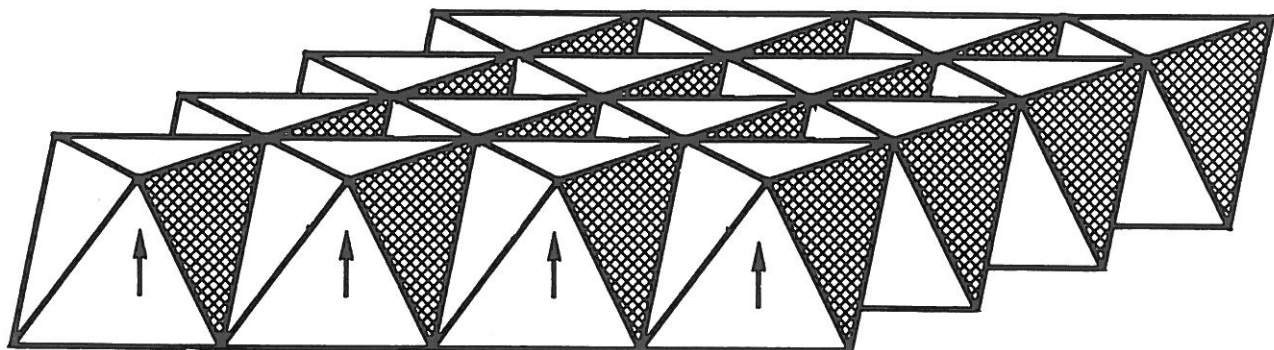


Figure II.2 Représentation schématique des interactions Ni-O-Ni intrafeuillet.

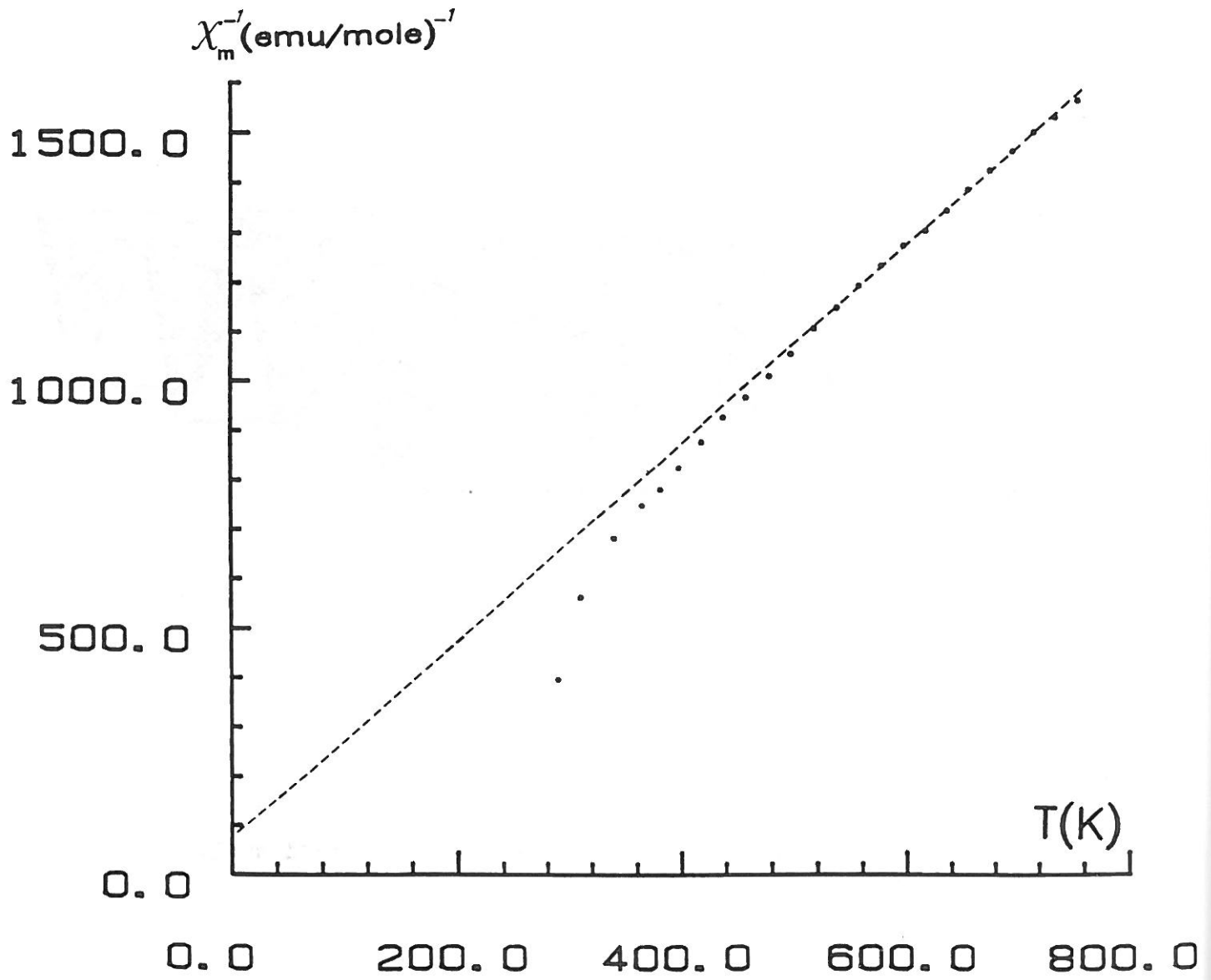


Figure II.3 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de "LiNiO₂".

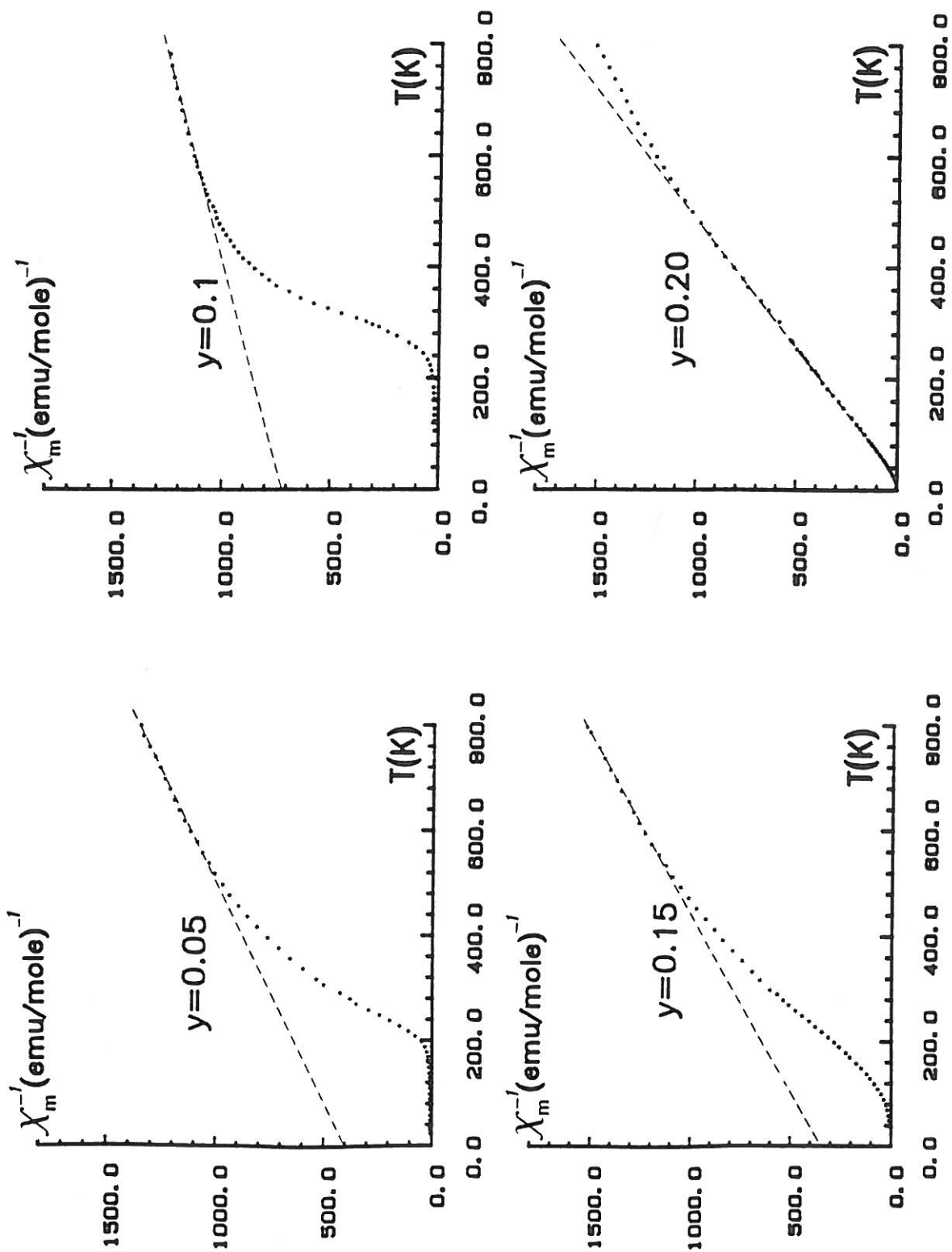


Figure II.4 Variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque des oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20$).

Nous avons montré lors de l'étude cristallographique de quelques nickelates $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ qu'une partie des ions nickel occupe l'espace interfeuillelet pour les faibles taux de cobalt.

Si LiNiO_2 (ainsi que les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0,2$)) présentait un ordre complet entre les deux cations Li^+ et Ni^{III} (structure type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale), le comportement magnétique de ce matériau serait dû, en grande partie, aux interactions intrafeuillelets $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ de nature ferromagnétique et un comportement analogue aux phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0,3 \leq y \leq 0,7$) serait escompté. Mais, la présence de quelques ions nickel dans l'espace interfeuillelet offre une possibilité de superéchange entre ces ions et ceux qui appartiennent à deux couches (NiO_2) consécutives.

La figure II.5 représente l'interaction d'un ion nickel (présent dans le site du lithium) avec les six ions nickel (d'une seule couche (NiO_2)). Le nickel central, occupant le site du lithium, est couplé antiferromagnétiquement aux trois ions nickel du feuillelet (NiO_2) (l'angle Ni-O-Ni est proche de 180°) et ferromagnétiquement aux trois autres ions nickel du même feuillelet (NiO_2) (interaction $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ à 90°).

Le caractère antiferromagnétique des interactions à 180° : Ni-O-Ni est indépendant de l'état d'oxydation des ions nickel occupant l'espace interfeuillelet, cependant la force de ces couplages sera plus importante dans le cas du nickel divalent (6). Le caractère ferrimagnétique des matériaux $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 0,2$) sera d'autant plus accentué que la concentration des ions nickel présents dans l'espace interfeuillelet sera grande. La substitution du cobalt au nickel, en réduisant cette concentration, minimise donc ce phénomène qui disparaît complètement pour l'oxyde $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.

Par ailleurs, nous avons consigné sur le tableau II.2 les constantes de Curie expérimentales, déduites par calcul de la pente de la droite $1/\chi_m = f(T)$ dans le domaine paramagnétique, et celles calculées dans les hypothèses de spin faible et spin fort des ions nickel et cobalt. Les constantes de Curie expérimentales, bien que nettement supérieures aux constantes théoriques dans l'hypothèse d'une

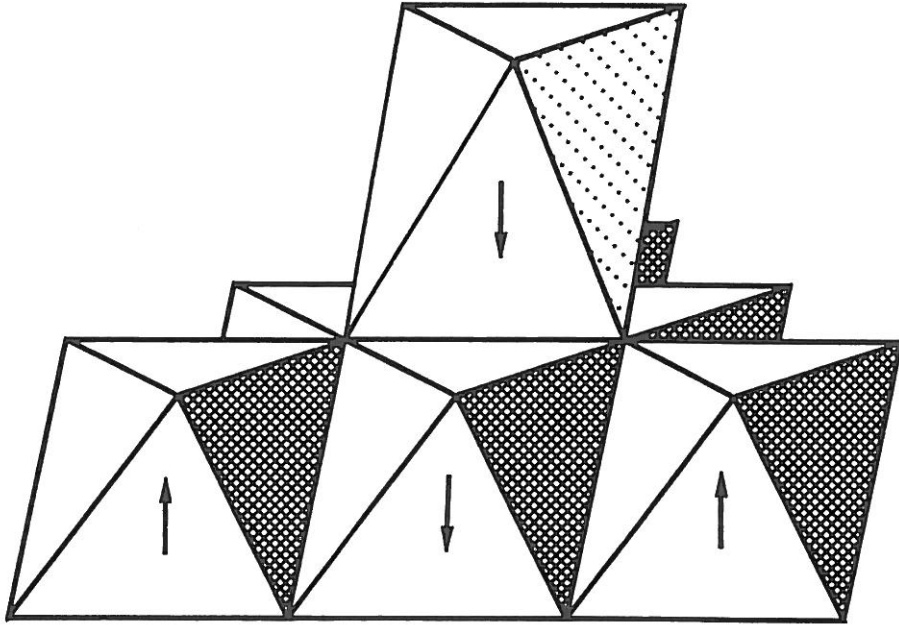


Figure II.5 Représentation schématique des interactions escomptées entre un ion nickel occupant l'espace interfeuillelet et les autres ions nickel d'un feuillet (NiO_2).

y	C _{exp.}	C _{calc.} (Ni ^{III} _{1-y} Co ^{III} _y ; LS)*	C _{calc.} (Ni ³⁺ _{1-y} Co ³⁺ _y ; HS)*
0**	0,53	0,37	1,88
0,05**	0,85	0,36	1,93
0,10	0,84	0,34	1,99
0,15	0,68	0,32	2,04
0,20	0,46	0,30	2,10

Tableau II.2 Comparaison des constantes de Curie expérimentales des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0,2$) avec les constantes de Curie théoriques, calculées pour des ions nickel et cobalt dans des configurations à spin faible et à spin fort.

* Calculées pour les formules $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

** Pour ces 2 compositions les constantes de Curie ont été déterminées en tenant compte de la stoechiométrie réelle déterminée par affinement structural.

configuration à spin faible des deux ions Ni^{III} et Co^{III} , excluent la configuration à spin fort. Cette différence a été également signalé par les divers auteurs qui ont étudié les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}$ (26, 27).

Pour la composition $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ pour laquelle le comportement ferrimagnétique disparaît, la concordance entre les constantes de Curie expérimentale et théorique semble la meilleure. Il faut remarquer qu'à haute température, une légère contribution du TIP apparaît pour cette phase ; le calcul des constantes de Curie des phases telles que $0 \leq y \leq 0,15$, utilisant des domaines de température étroits où la contribution du TIP n'est pas négligeable, aboutit à des valeurs de constante de Curie supérieures aux valeurs réelles. Une autre contribution importante doit résulter de la présence d'ions Ni^{2+} entre les feuillets. Les constantes de Curie calculées en tenant compte des ions Ni^{2+} dans les phases " LiNiO_2 " et " $\text{LiNi}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ " sont respectivement égales à 0,43 et 0,41, dans l'hypothèse où les ions Ni^{III} et Co^{III} ont des configurations à spin faible.

Il faut donc noter, dans ce domaine de composition ($0 \leq y \leq 0,2$), la très grande sensibilité des propriétés physiques aux conditions expérimentales qui ont une influence directe sur la stoechiométrie et la distribution des cations dans ces phases.

■ $0,8 \leq y \leq 0,9$

Les oxydes $\text{LiNi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ont un comportement magnétique curieux (Fig. II.6). Au-delà de 200 K, les courbes $1 / \chi_m = f(T)$ sont linéaires, le calcul des constantes de Curie dans ce domaine de température reflète l'existence des ions Ni^{III} et Co^{III} à spin faible, ainsi que le montre le tableau II.3. A basse température, les courbes de susceptibilité magnétique réciproque de ces deux matériaux s'incurvent vers l'axe des températures.

L'allure de ces courbes ne peut pas être interprétée à partir de la seule contribution du paramagnétisme indépendant de la température. Cependant, pour des compositions relativement pauvres en ions paramagnétiques, des fluctuations locales de composition peuvent exister. L'existence de fortes valeurs des

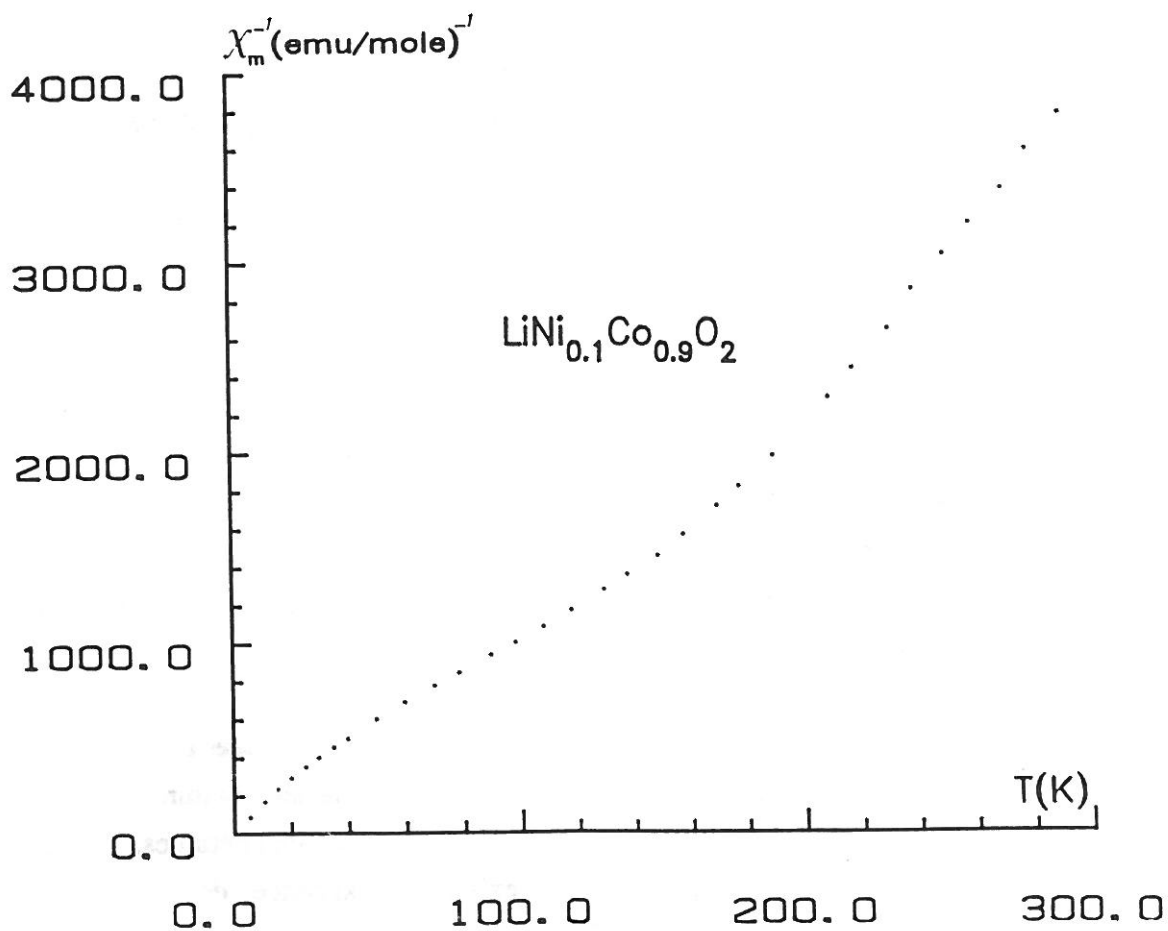
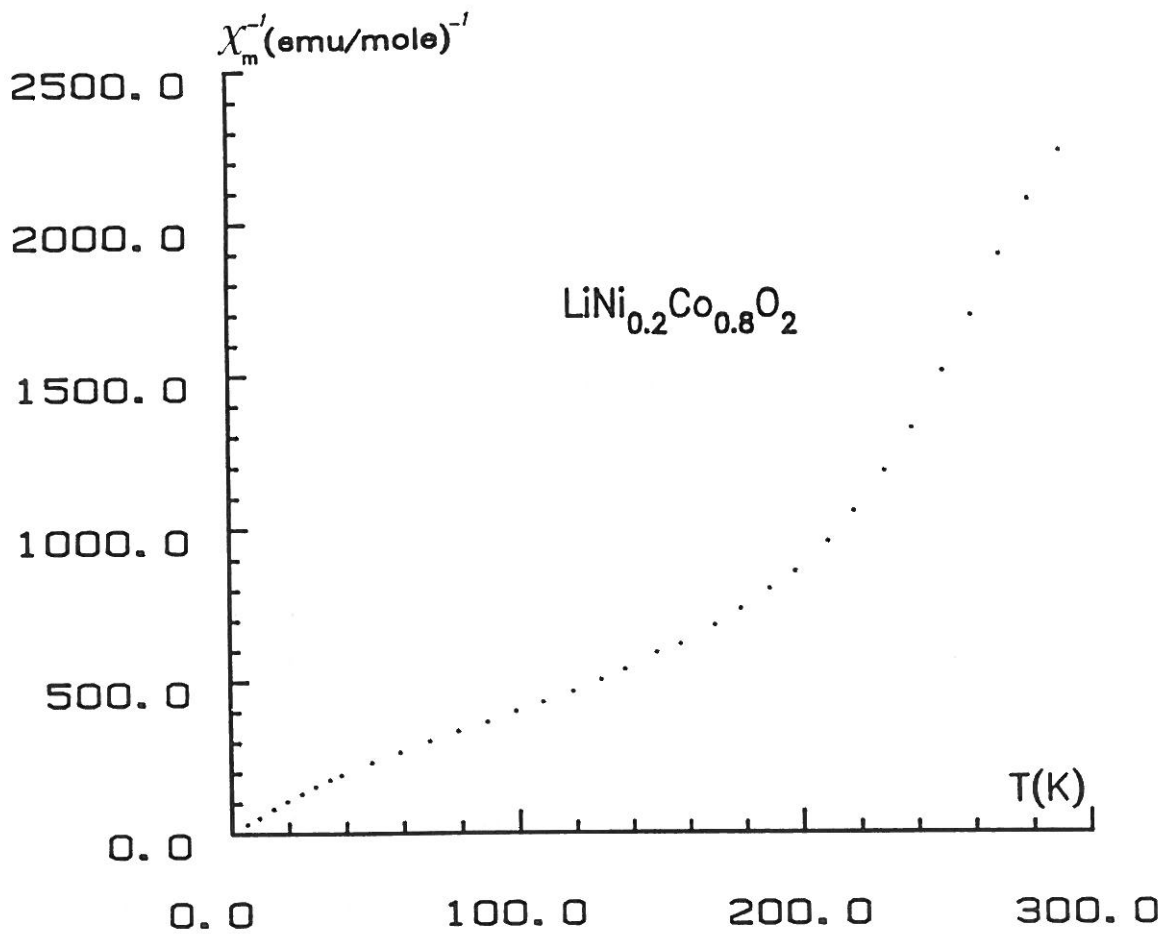


Figure II.6 Variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque des oxydes $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$.

températures de Curie paramagnétiques, même pour la phase $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$, implique de fortes interactions Ni - Ni intrafeuillet.

y	$C_{\text{exp.}}$	$C_{\text{calc.}} (\text{Ni}_{1-y}^{\text{III}}\text{Co}_y^{\text{III}}; \text{LS})$	$C_{\text{calc.}} (\text{Ni}_{1-y}^{3+}\text{Co}_y^{3+}; \text{HS})$
0,8	0,06	0,08	2,78
0,9	0,05	0,04	2,85

Tableau II.3 Comparaison des constantes de Curie expérimentales des deux oxydes $\text{LiNi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ avec les constantes de Curie théoriques, calculées pour des ions nickel et cobalt dans des configurations à spin faible et à spin fort.

II.3. PROPRIETES ELECTRIQUES DES OXYDES $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées sur des pastilles frittées dans des conditions expérimentales identiques à celles de la synthèse. Ces mesures reposent sur la méthode des quatre pointes développée par L. LAPLUME (39). Deux de ces quatre pointes, disposées sur la surface de la pastille, permettent d'imposer un courant I, les deux autres servent à mesurer la tension V. La valeur de la conductivité électrique est déduite par : $\sigma = KI / V$ où K est un facteur géométrique dépendant des dimensions de la pastille.

Les variations thermiques du logarithme de la conductivité de quelques phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ sont illustrées sur les figures II.7 et II.8. Dans tout le domaine de composition, le phénomène de conduction est thermiquement activé, en accord avec le caractère semi-conducteur de ces matériaux. Il faut noter que pour des faibles teneurs en cobalt ($0 \leq y \leq 0,15$), la conductivité électrique de ces oxydes décroît légèrement quand

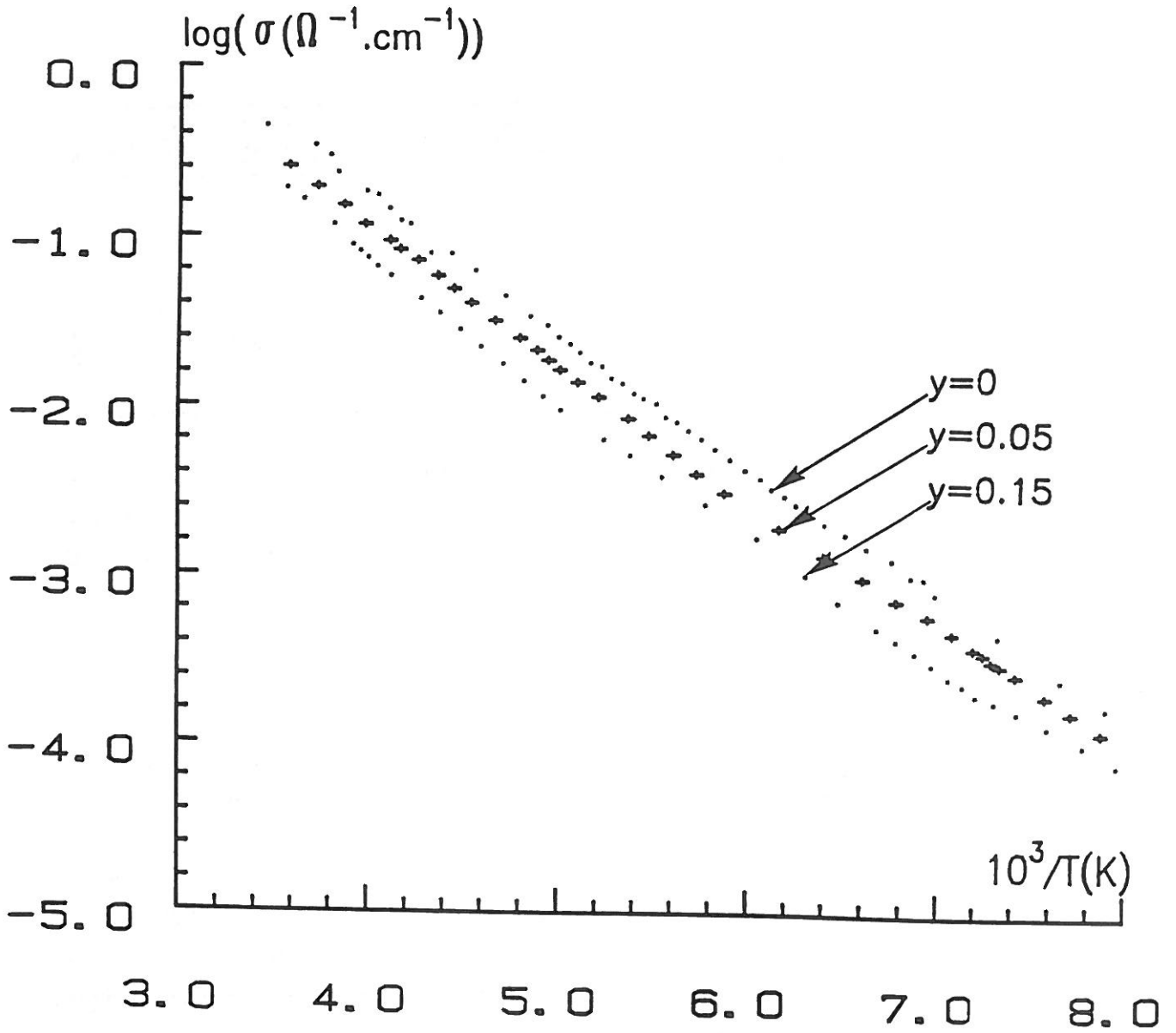


Figure II.7 Evolution du logarithme de la conductivité électronique avec l'inverse de la température des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0 ; 0,05 ; 0,15$).

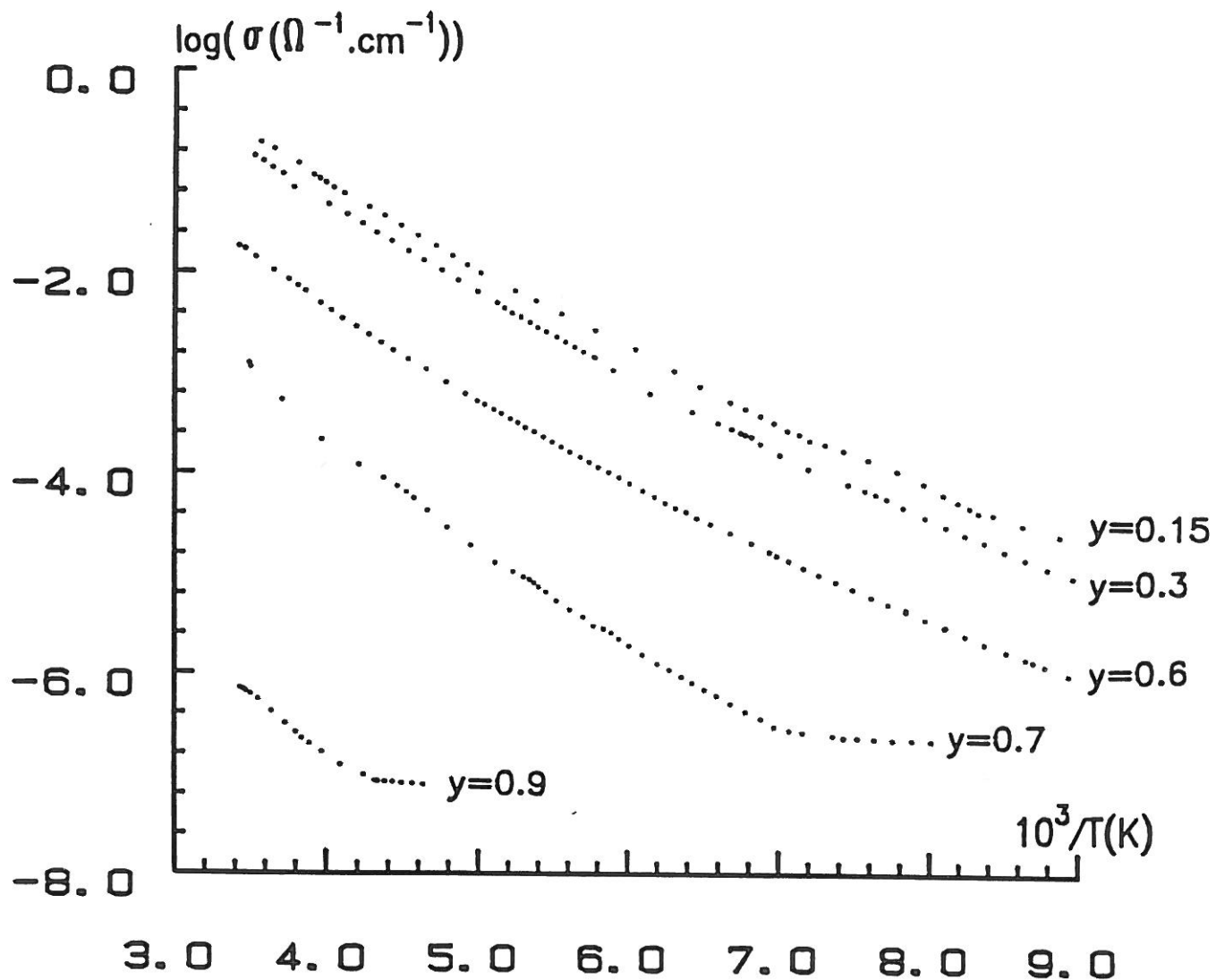


Figure II.8 Evolution du logarithme de la conductivité électronique avec l'inverse de la température des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,15 ; 0,3 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,9$).

le taux de cobalt augmente, alors qu'elle chute brutalement pour les phases plus riches en cobalt qui deviennent de plus en plus isolantes.

Pour des taux de substitution $y < 0,15$, les énergies d'activation varient entre 0,12 eV et 0,14 eV à basse température. Ces valeurs sont typiques d'une conduction par petits polarons dans des systèmes à valence mixte : en effet, l'étude structurale de ces matériaux a montré l'existence simultanée des deux ions Ni^{III} et Ni^{II} , le phénomène de conduction résulte donc du transfert d'électrons entre ces deux ions (hopping). La conductivité électronique de ces matériaux ($0 \leq y \leq 0,15$) est même favorisée par l'existence d'ions nickel dans l'espace interfeuillelet, ce qui offre une possibilité d'une conduction tridimensionnelle et minimise donc le problème d'anisotropie des propriétés physiques généralement rencontré dans les structures lamellaires.

La diminution de la conductivité électrique quand le taux de cobalt croît est accompagnée d'une augmentation de l'énergie d'activation. Les valeurs des énergies d'activation, à basse température, sont comprises entre 0,14 eV et 0,18 eV pour $0,3 \leq y \leq 0,7$. Cette chute est due, d'une part, à la diminution de la concentration des ions nickel dans les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ quand le taux de cobalt augmente et, d'autre part, à la seule existence d'ions nickel trivalents dans ces phases, ce qui défavorise le processus de "hopping".

CONCLUSION

L'étude des propriétés physiques des oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ nous a permis de confirmer l'existence des ions nickel dans l'espace interfeuillelet pour les phases à faible taux de cobalt ($y \leq 0,15$). L'étude des propriétés de transport a montré que la conductivité électronique de ces matériaux diminuait fortement lors de la substitution du cobalt au nickel.

Cette caractérisation physico-chimique sera indispensable pour comprendre les mécanismes électrochimiques mis en jeu lors de l'utilisation de ces oxydes comme matériaux d'électrode positive dans des batteries au lithium. En effet, l'existence des ions Ni^{II} et Ni^{III} dans les phases partiellement substituées au cobalt ($0 \leq y \leq 0,2$) est susceptible de modifier le comportement électrochimique de ces matériaux.

Par ailleurs, le régime de charge (densité de courant appliquée au générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$) est conditionné d'une façon quasi totale par la conductivité mixte (ionique et électronique) du matériau d'électrode positive. Les limitations, inhérentes à l'électrode négative et à l'électrolyte liquide, n'interviennent que pour les très fortes densités de courant.

Les phases à faible taux de cobalt ont une conductivité électrique élevée à température ambiante, mais l'existence d'ions nickel dans l'espace interfeuillet constitue un obstacle à la diffusion du lithium. Au contraire, pour les phases plus riches en cobalt, la grande covalence des feuillets ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$) et l'absence d'ions nickel dans l'espace interfeuillet devraient conduire à une meilleure diffusion ionique du lithium, bien que la conductivité électronique de ces matériaux diminue quand le taux de cobalt augmente.

A partir de toutes ces données physico-chimiques, nous avons entrepris une étude du comportement électrochimique des générateurs $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ dans le but de corrélérer les performances électrochimiques de ces matériaux à leurs propriétés physico-chimiques et structurales.

Chapitre III

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES OXYDES

$\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents nous avons étudié les propriétés cristallochimiques, électriques et magnétiques des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ qui résultent de la nature des feuillets ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$).

La désintercalation du lithium des oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ est couplée à des transformations structurales et/ou électroniques qui gouvernent d'une façon quasi totale les performances électrochimiques de ces matériaux.

D'une façon générale, les réactions de désintercalation (intercalation) des métaux alcalins peuvent être effectuées de diverses manières, parmi lesquelles, les voies chimique et électrochimique constituent un intérêt particulier, étant donné qu'elles ne mettent en jeu que des liaisons faibles puisqu'elles sont réalisées à température ambiante (chimie douce). Elles permettent ainsi la synthèse de nouvelles phases métastables inaccessibles par chimie classique.

La désintercalation chimique des métaux alcalins à partir des oxydes lamellaires AMO_2 peut être réalisée par utilisation d'agents oxydants tels que l'iode ou le brome, dans une solution d'acétonitrile, dans le cas où les phases A_xMO_2 ne présentent pas des potentiels thermodynamiques très hauts (c'est notamment le cas de la plupart des phases au sodium Na_xMO_2) (40), ou encore à l'aide des systèmes NO_2PF_6 , MoF_6 , PtF_6 ... dans le cas des phases au lithium (41).

Au cours de ce travail, l'oxydation de nos matériaux a été surtout étudiée via le générateur électrochimique qui permet le parfait contrôle de la réaction électrochimique par pilotage du circuit électrique extérieur. Cette méthode permet en plus de mieux rendre compte des performances électrochimiques des matériaux $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ en vue

d'une éventuelle utilisation de ces matériaux dans des batteries réelles. Nous présenterons dans ce chapitre une vue globale sur le comportement électrochimique des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ en fonction du taux de cobalt.

III.1. GENERALITES SUR LES TESTS ELECTROCHIMIQUES

III.1.1. Cyclage intensiostatique

Le générateur utilisé pour tous nos tests électrochimiques est une chaîne électrochimique constituée de deux couples oxydoréducteurs de potentiels thermodynamiques différents reliés par un électrolyte liquide (Fig. III.1). L'électrode négative est constituée de lithium métallique, alors que le matériau d'intercalation $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, objet de l'étude, constitue l'électrode positive.

Une certaine quantité de graphite fortement divisé (Ketjenblack) est ajoutée au matériau cathodique pour améliorer la conductivité électronique macroscopique de l'électrode. Cet ajout est impératif lorsque le matériau d'intercalation est faiblement conducteur ou isolant.

Le générateur, ainsi réalisé, est cyclé galvanostatiquement à l'aide d'un système informatisé conçu au Laboratoire (42).

Pendant la charge, il y a désintercalation du lithium, et donc oxydation du matériau d'électrode positive. Cette désintercalation couplée : électron - ion nécessite donc une bonne conductivité mixte des matériaux $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

Alors que les ions lithium traversent l'électrolyte, conducteur ionique et isolant électronique, les électrons traversent le circuit extérieur de sorte qu'à l'électrode négative, il y a dépôt du lithium métallique par réduction des ions lithium. Le phénomène inverse est observé pendant la décharge.

Les performances d'un générateur sont caractérisées généralement par :

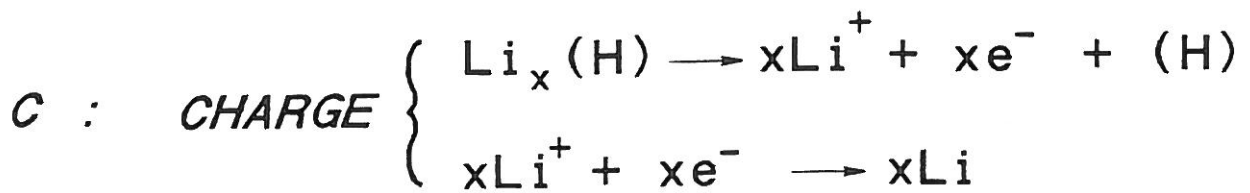
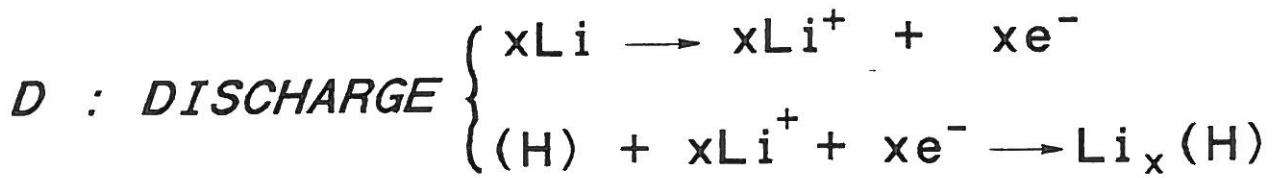
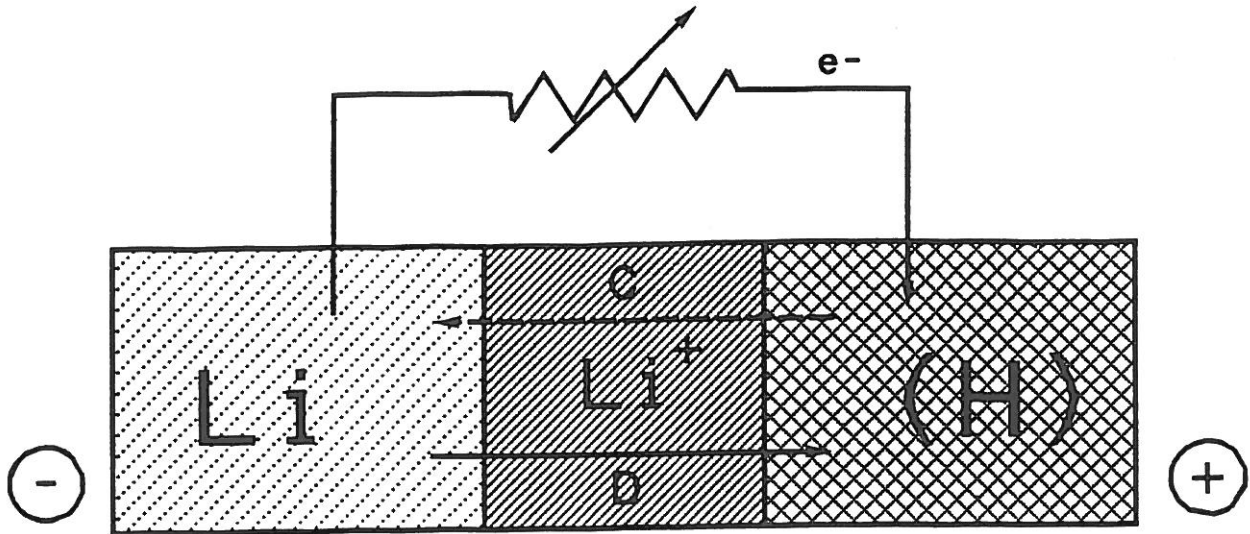


Figure III.1 Représentation schématique d'une batterie au lithium.

⇒ sa capacité Q en (Ah) donnée par :

$$Q = It = \frac{F.m.\Delta x}{3600 M} \quad (1)$$

- I : courant traversant le générateur (A)
- t : durée de passage du courant (h)
- m : masse du matériau actif électrochimiquement (g)
- M : masse molaire du matériau actif
- F : nombre de Faraday (96500C)

Cette relation permet de déterminer la quantité de lithium intercalé, Δx , par simple coulométrie.

⇒ son énergie massique théorique W (en Wh/kg) définie par la relation :

$$W = 1/m \int VI dt = F/3600 M \int V dx$$

V : tension du générateur (Volt).

III.1.2. Cyclage à balayage en potentiel

La cellule électrochimique conçue pour ce genre de cyclages est identique à celle utilisée pour les cyclages intensiostatiques. Le générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, initialement en équilibre, a un potentiel thermodynamique V_0 . Pendant la charge, un balayage en potentiel croissant, linéaire avec le temps $V = at + V_0$ ($a = \text{constante}$), est appliqué entre l'électrode positive (électrode de travail) et celle de référence (le lithium métallique). A chaque instant t , le générateur subit donc une surtension ΔV qui le met hors équilibre. En vue de rétablir à nouveau l'état d'équilibre, le matériau d'électrode positive s'oxyde, un courant I s'établit entre l'électrode de travail et la contre électrode. Dans le montage utilisé, l'électrode de lithium est simultanément utilisée comme référence et contre électrode.

Ainsi, des deux variations $I = f(t)$ et $V = f(t)$, la courbe intensité - potentiel est aisément déduite.

Par convention, le courant anodique (enregistré pendant la charge) est positif alors que le courant cathodique est négatif.

Cependant, les cyclages à balayage de potentiel et intensiostatiques sont étroitement liés. En effet :

$$\left\{ \begin{array}{l} I = dQ / dt \quad (2) \\ dQ = (Fm / 3600M) dx \quad (3) \end{array} \right.$$

Ainsi, l'égalité des relations (2) et (3) mène à :

$$dx / dt = 3600 I.M / F.m \quad (4)$$

D'autre part :

$$dx / dt = (dx / dV) . (dV / dt)$$

(dV / dt) est la vitesse de balayage en potentiel. Elle est maintenue constante pendant le cyclage à balayage en potentiel :

$$(dx / dt) = a.(dx / dV)$$

ou encore, en tenant compte de la relation (4) :

$$dx / dV = K'I \quad \text{avec } K' = 3600 M / Fma$$

Ainsi, la variation $I = f(V)$ enregistrée pendant les cyclages à balayage de potentiel est proportionnelle à celle $dx / dV = f(V)$ obtenue par dérivation de la courbe

$V = f(x)$. dx / dV est appelée capacité incrémentale. Afin de satisfaire aux conventions prises pour le signe du courant, la capacité incrémentale est prise égale à $-dx / |dV|$.

III.2. COMPORTEMENT GENERAL DES GENERATEURS

Li//Li_xNi_{1-y}Co_yO₂

Les générateurs Li//Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ ont été réalisés et cyclés dans les mêmes conditions (10 % en masse de ketjenblack pour 60 mg de matériau actif, seuil haut = 4 V, seuil bas = 3 V, densité de courant : 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Afin de faire une comparaison entre les courbes $V = f(x)$ des différents générateurs Li//Li_xNi_{1-y}Co_yO₂, nous avons assimilé le taux de lithium à l'unité dans LiNiO₂ bien que les résultats de l'étude structurale maintiennent un déficit de lithium pour les faibles taux de cobalt.

Selon le comportement électrochimique de ces générateurs deux domaines de compositions ont pu être distingués.

III.2.1. Les phases riches en nickel ($0 \leq y \leq 0,5$)

Nous avons représenté sur la figure III.2 les courbes de cyclage électrochimique des batteries Li//Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ ($0 \leq y \leq 0,5$).

Quelle que soit la teneur en cobalt, la différence de tension entre les courbes de charge et de décharge est très faible (quelques dizaines de millivolts), mettant ainsi en évidence une très faible polarisation. La forme des courbes de charge - décharge, durant le premier cycle, montre la très bonne réversibilité du processus d'intercalation / désintercalation. Afin de vérifier ce comportement, une deuxième charge a été réalisée dans le cas du générateur Li//Li_xNi_{0,8}Co_{0,2}O₂. Ainsi que le montre la figure III.3, la deuxième charge est pratiquement confondue avec la première. Ce comportement suggère que ces matériaux sont susceptibles de subir des cyclages de longue durée sans diminution importante de la capacité des batteries Li//Li_xNi_{1-y}Co_yO₂. Cette étude est actuellement en cours.

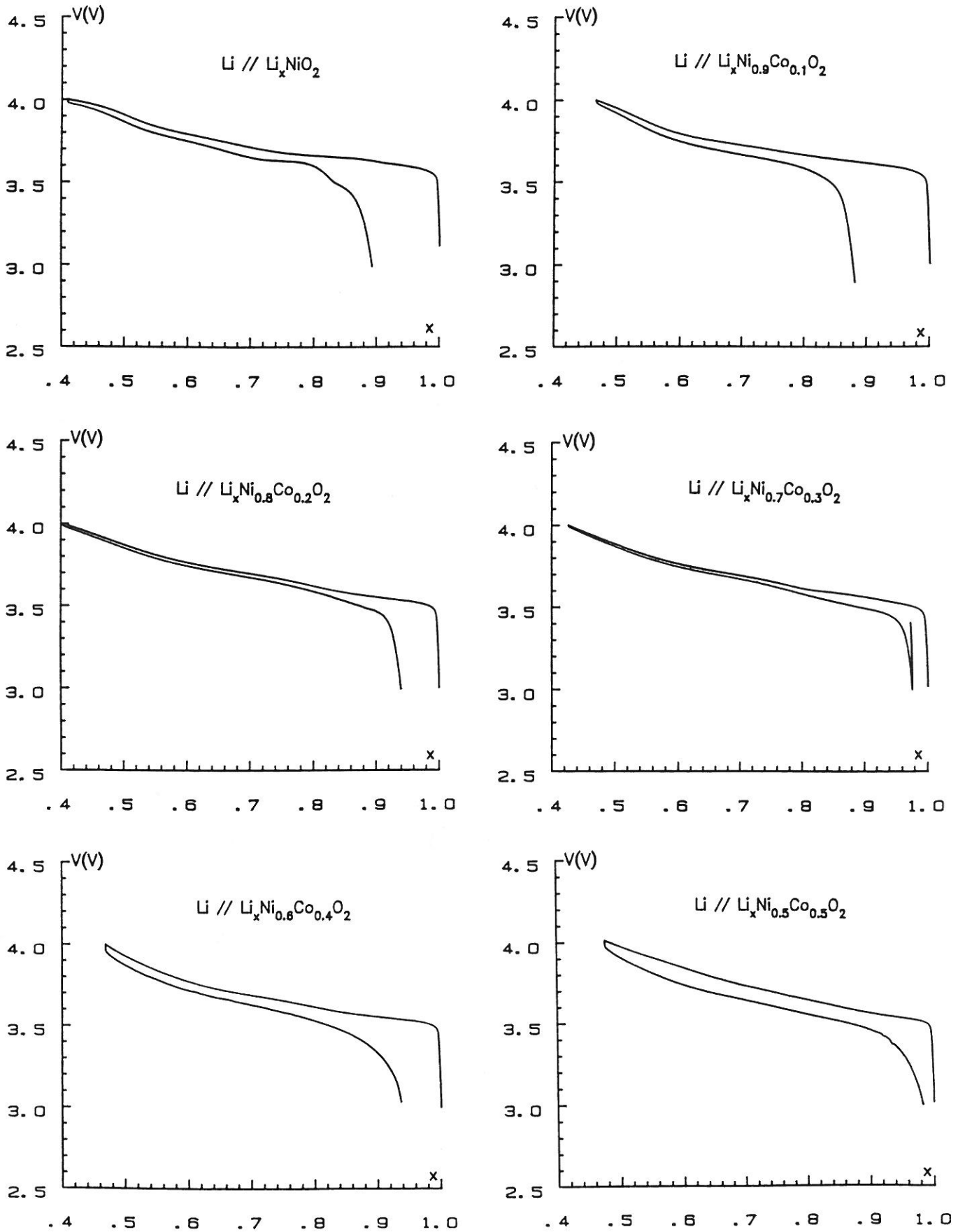


Figure III.2 Courbes de cyclage électrochimique (1er cycle) des batteries $\text{Li}/\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0,5$) ($J = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

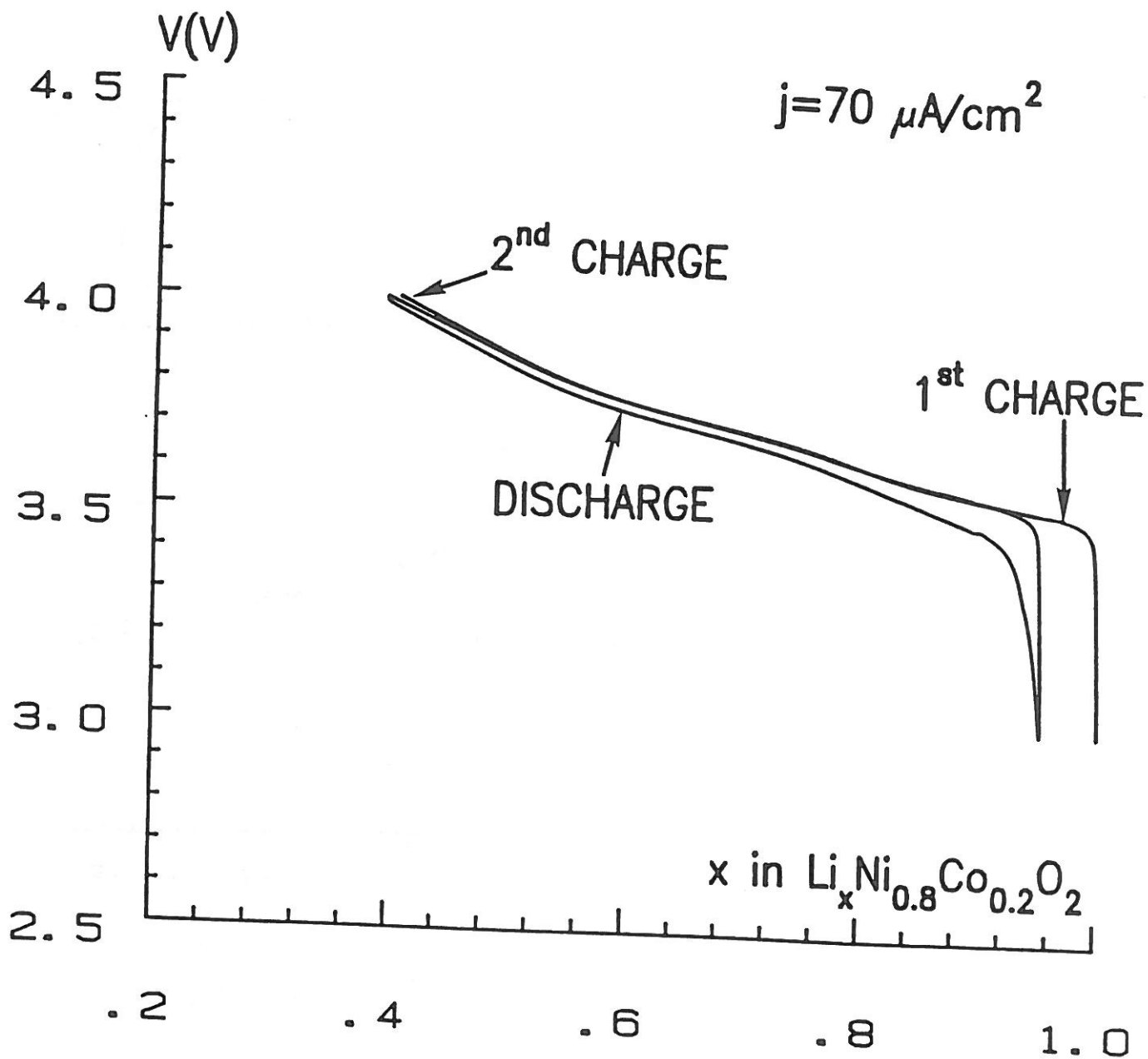


Figure III.3 Comparaison des courbes de première et de deuxième charge lors du cyclage de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$.

Le cyclage de ces générateurs a lieu dans un grand domaine de composition, ceci conduit à une énergie massique comprise entre 500 et 550 Wh/kg selon les valeurs de y . Ces performances classent ce type de matériaux parmi les meilleurs matériaux d'électrode positive et justifient leur utilisation dans des batteries réelles. Divers fabricants d'accumulateurs (SAFT, MOLI ENERGY, ...) étudient individuellement ces matériaux du point de vue appliqué. Par ailleurs, la variation de potentiel est faible pendant la décharge (4,0 V - 3,5 V). Ceci est également un atout important du point de vue des applications.

Il faut toutefois remarquer que la capacité récupérée au cours de la décharge est inférieure à celle de la première charge. Ce comportement est général car il est très difficile de revenir à la composition initiale ($x = 1$) étant donné la difficulté de diffusion des ions lithium au voisinage de cette composition. Ce phénomène est sensible pour les taux de cobalt les plus faibles lorsque des ions nickel sont situés, entre les feuillets ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), dans les sites du lithium.

D'autre part, il est très important de noter que le comportement électrochimique de toutes ces phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0,5$) est similaire à celui de LiNiO_2 avec toutefois une diminution progressive du potentiel de charge lorsque le taux de cobalt augmente. L'évolution est significative entre les batteries réalisées à partir de LiNiO_2 et de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. Pour les taux de cobalt supérieurs, les courbes de charges des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0,2 \leq y \leq 0,5$) sont presque superposables (Fig. III.4).

Cette évolution rappelle celle observée pour le potentiel à mi-décharge des batteries Ni / Cd utilisant des phases α substituées au cobalt, de formule générale $[\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y(\text{OH})_2, z\text{H}_2\text{O}]$, comme matériau d'électrode positive (43). Elle peut être expliquée par une augmentation de l'énergie de Madelung du réseau provoquant une augmentation du niveau de Fermi du couple électroactif dans ces matériaux.

La similarité des courbes de charge suggère que même lors de la substitution du cobalt au nickel, le nickel est préférentiellement oxydé pendant la désintercalation du lithium.

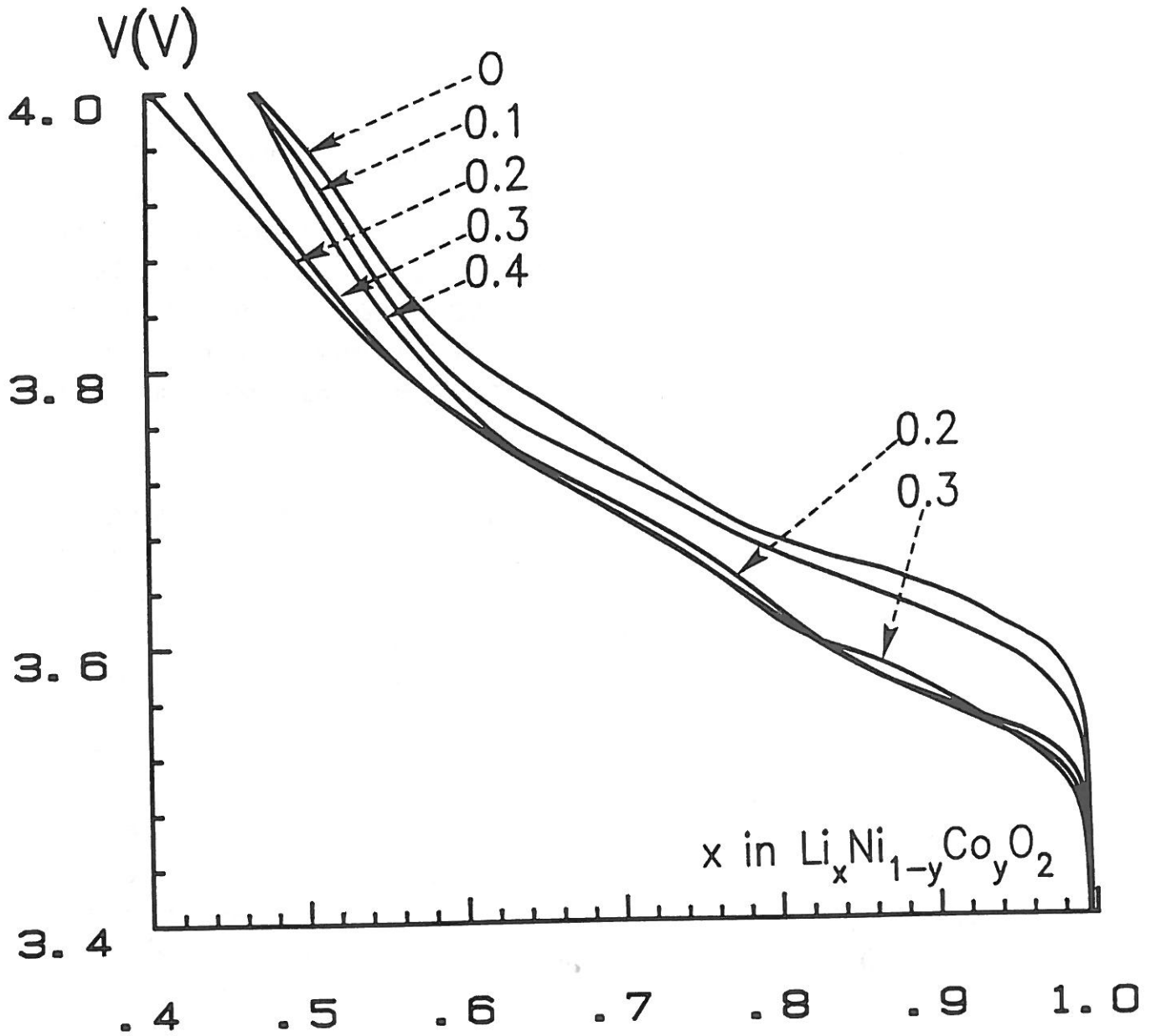


Figure III.4 Evolution du potentiel de charge des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0,4$).

III.2.2. Les phases riches en cobalt ($0,6 \leq y \leq 1$)

Dans ce domaine de composition, le potentiel des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ augmente quand le taux de cobalt augmente (Fig. III.5). Il s'ensuit une diminution de la capacité car le seuil haut en potentiel fixé pour nos expériences (4 V) est plus vite atteint. Ainsi, le taux minimum de désintercalation est plus élevé. Cette perte de capacité est accentuée par la difficulté croissante de réatteindre la composition limite $x = 1$ dans les phases riches en cobalt due, entre autres, à leur mauvaise conductivité électronique. Ce point sera discuté ultérieurement en détail. Cette limitation disparaît dans le cas du système Li_xCoO_2 dont la structure très ordonnée, ainsi que la très bonne conductivité mixte des phases Li_xCoO_2 , permettent une grande facilité de diffusion du lithium (12).

La désintercalation du lithium à partir de LiCoO_2 nécessite un potentiel qui excède 3,9 V (par rapport au couple Li^+/Li) et reflète ainsi le pouvoir très oxydant du couple $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$. Nous avons regroupé sur la figure III.6 les courbes de charge de quelques batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y \geq 0,5$).

Pour les phases $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$, on assiste à un saut de potentiel pour des taux de lithium égaux respectivement à 0,9 et 0,8, qui correspondent exactement aux taux de cobalt dans ces deux oxydes. Ce même saut de potentiel se produit d'une façon moins brutale pour la phase $\text{LiNi}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}_2$ et est presque imperceptible pour la phase $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$.

Il semble donc, en se basant sur ces données électrochimiques, que le potentiel d'oxydation du nickel trivalent soit inférieur à celui du cobalt trivalent et que dans le cas d'une compétition entre les deux couples redox $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ et $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ pendant la charge, il y ait d'abord oxydation du nickel et ensuite celle du cobalt. Ce point sera discuté d'une façon plus détaillée dans le paragraphe traitant de l'étude physico-chimique des bronzes $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$.

L'utilisation des matériaux riches en cobalt permet, dans une certaine mesure, de choisir le domaine de potentiel rien qu'en se basant sur la composition du matériau de départ $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

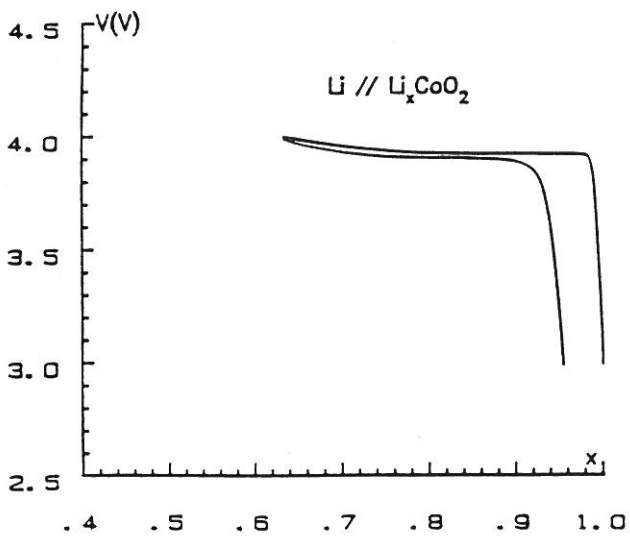
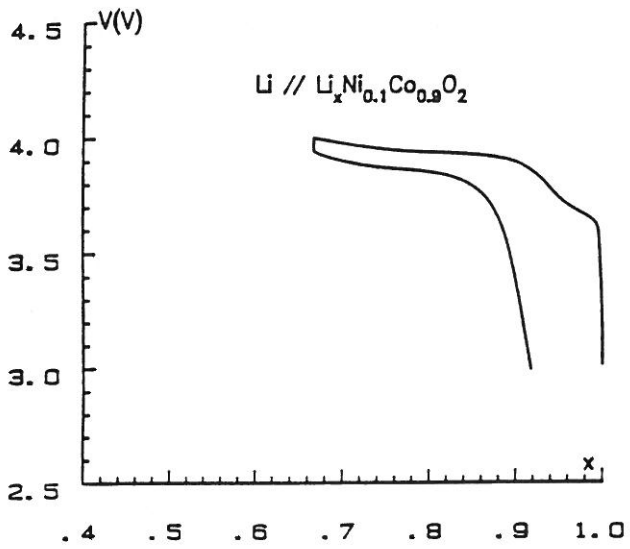
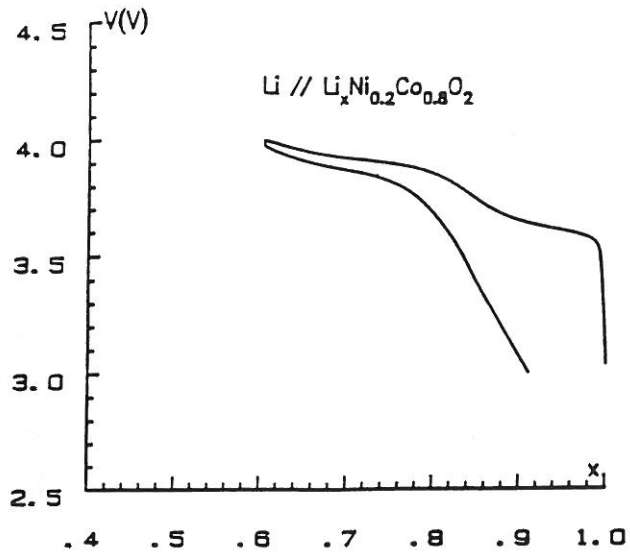


Figure III.5 Courbes de cyclage électrochimique (1er cycle) des batteries $\text{Li}/\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0,8 \leq y \leq 1$) ($J = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

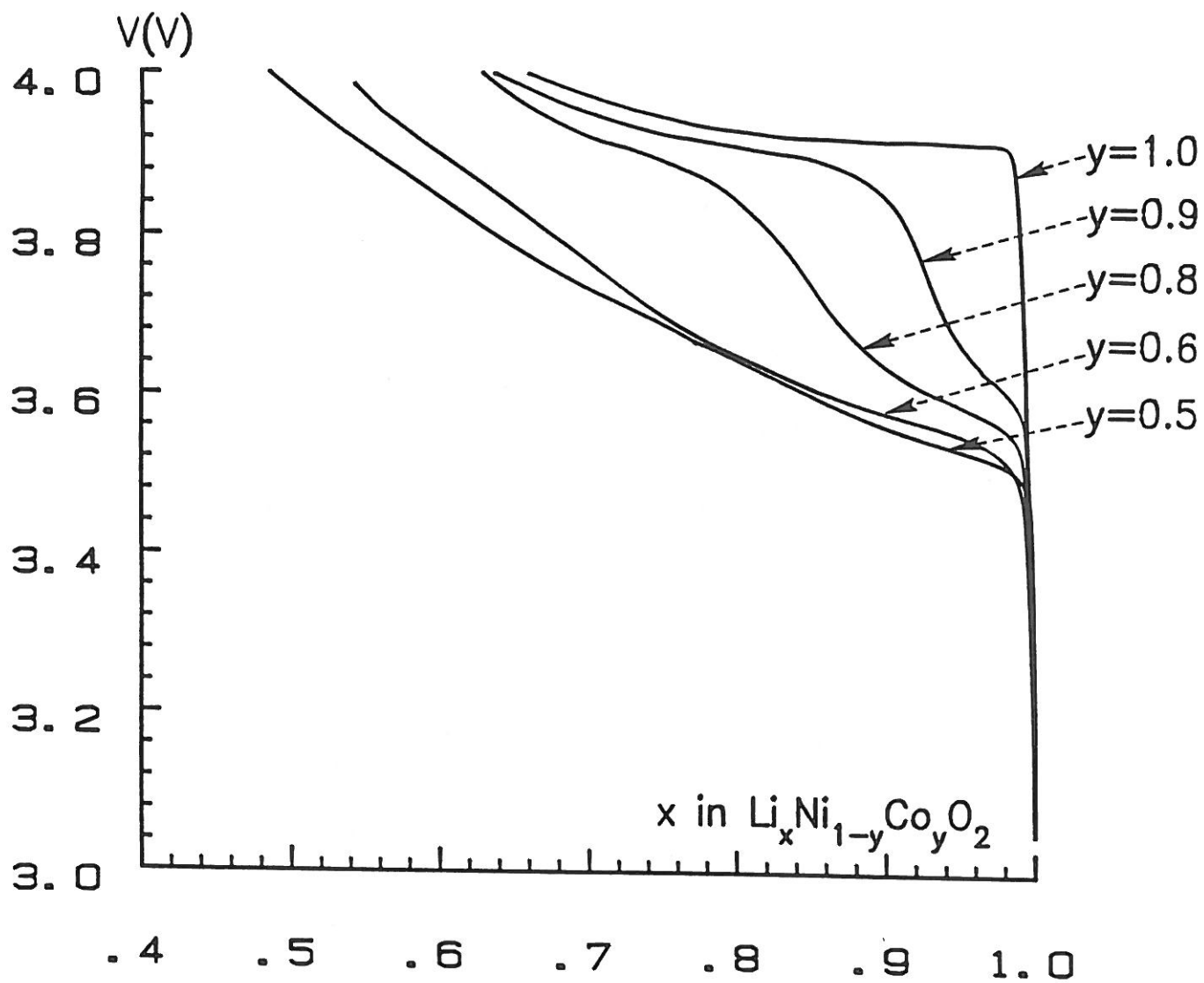


Figure III.6 Evolution du potentiel de charge des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0,5 \leq y \leq 1$).

III.2.3. Test de cyclage à haute densité de courant

Il apparaît à partir de l'étude globale du comportement électrochimique des générateurs $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ que l'oxyde $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ présente les meilleures performances électrochimiques.

Ainsi, le générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ a-t-il été sélectionné pour subir des cyclages électrochimiques sous hautes densités de courant. Les courbes intensité-potentiel obtenues sous $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sont rassemblées sur la figure III.7. Nous avons regroupé au tableau III.1 les énergies massiques, déduites par intégration des courbes $V = f(x)$, en fonction de la densité de courant.

$j(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	70	300	400	550
$W(\text{Wh}/\text{kg})$	500	430	420	350

Tableau III.1 Valeurs de l'énergie massique (en Wh/kg de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$) du générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ en fonction de la densité de courant.

Bien que la capacité de ce générateur, ainsi que son énergie massique diminuent sensiblement quand la densité de courant augmente, la réversibilité du processus d'intercalation / désintercalation est conservée au cours du cyclage électrochimique. Ceci prouve que ces matériaux sont aptes à subir des cyclages sous haute densité de courant et sont très prometteurs au niveau de la recherche appliquée.

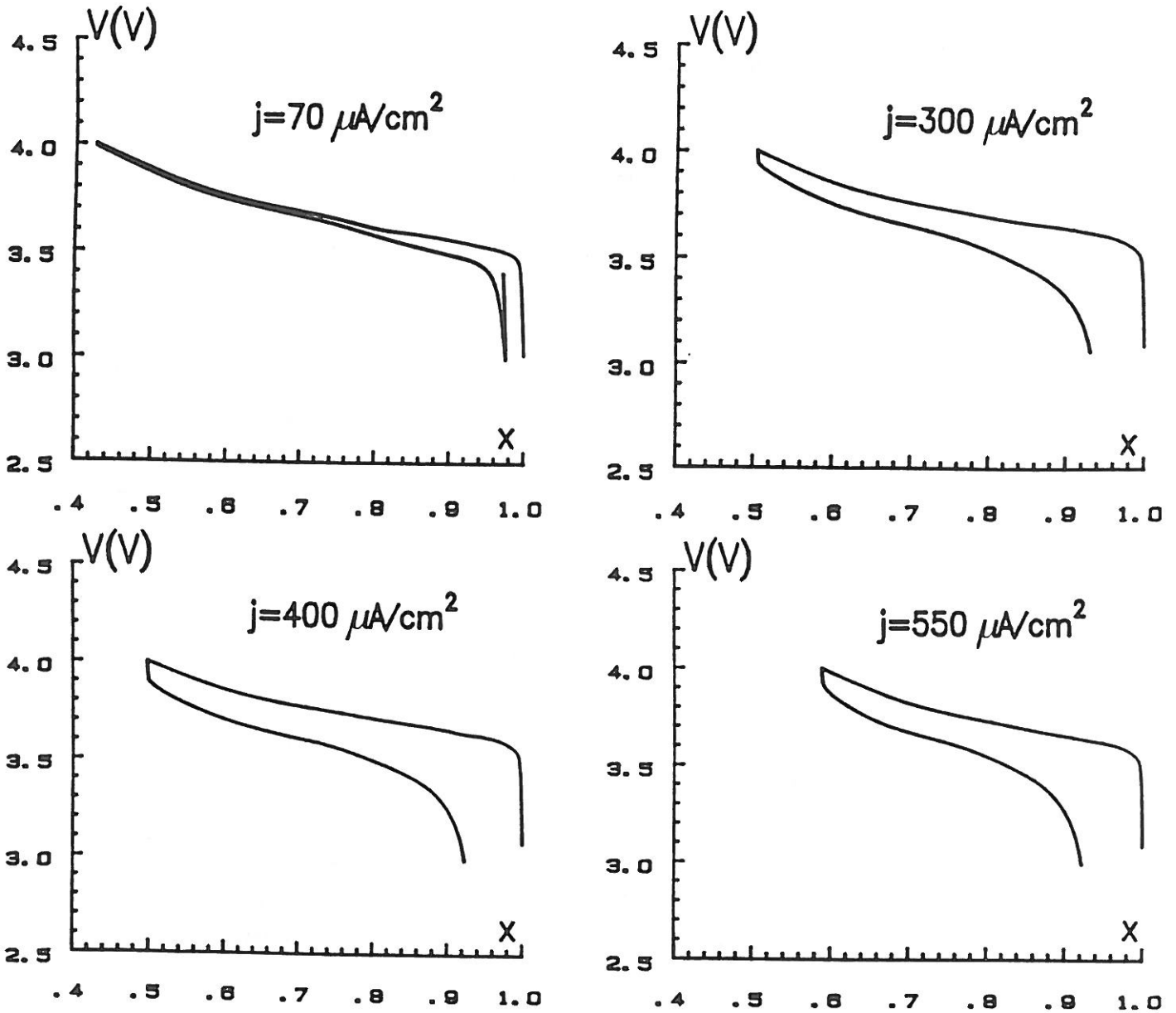


Figure III.7 Courbes de cyclage électrochimique (1er cycle), sous différentes densités de courant, du générateur $Li/Li_xNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$.

III.3. RELATION ENTRE LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE ET LA DISTRIBUTION CATIONIQUE

La facilité de diffusion d'une espèce chimique dans une structure hôte constitue un des facteurs primordiaux pour la réalisation d'une réaction d'intercalation et reflète l'aptitude du générateur utilisant cette structure comme électrode à intercalation à délivrer de fortes densités de courant.

La faible polarisation (égale à la différence de tension entre les courbes de charge et de décharge) mise en évidence durant le cyclage électrochimique de nos générateurs laisse prévoir qu'au cours de la désintercalation du lithium à partir des oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, le gradient de concentration en lithium entre la périphérie et le cœur des grains est très faible.

Par ailleurs, au cours de la caractérisation cristallochimique de quelques phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, nous avons montré la présence d'une faible concentration d'ions nickel dans l'espace interfeuillet, pour $y = 0,0$ et $y = 0,05$, dont la présence peut accroître l'énergie d'activation nécessaire pour qu'un ion lithium migre d'un site à un autre, étant donné les répulsions électrostatiques escomptées.

Afin de mettre en évidence la dépendance du comportement électrochimique des générateurs $\text{Li}/\text{Li}_x\text{NiO}_2$, $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ et $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ de l'existence des ions nickel dans l'espace interfeuillet, ces trois générateurs ont subi les tests électrochimiques suivants :

- ① Une charge continue jusqu'à la composition $\text{Li}_{0,6}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ sous une densité de courant de $70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- ② Des décharges, sous la même densité de courant, entrecoupées de périodes de relaxation interrompues lorsque la variation du potentiel devient inférieure à $0,1 \text{ mV}/\text{h}$.

Les courbes potentiel - composition des trois générateurs sont regroupées sur la figure III.8.

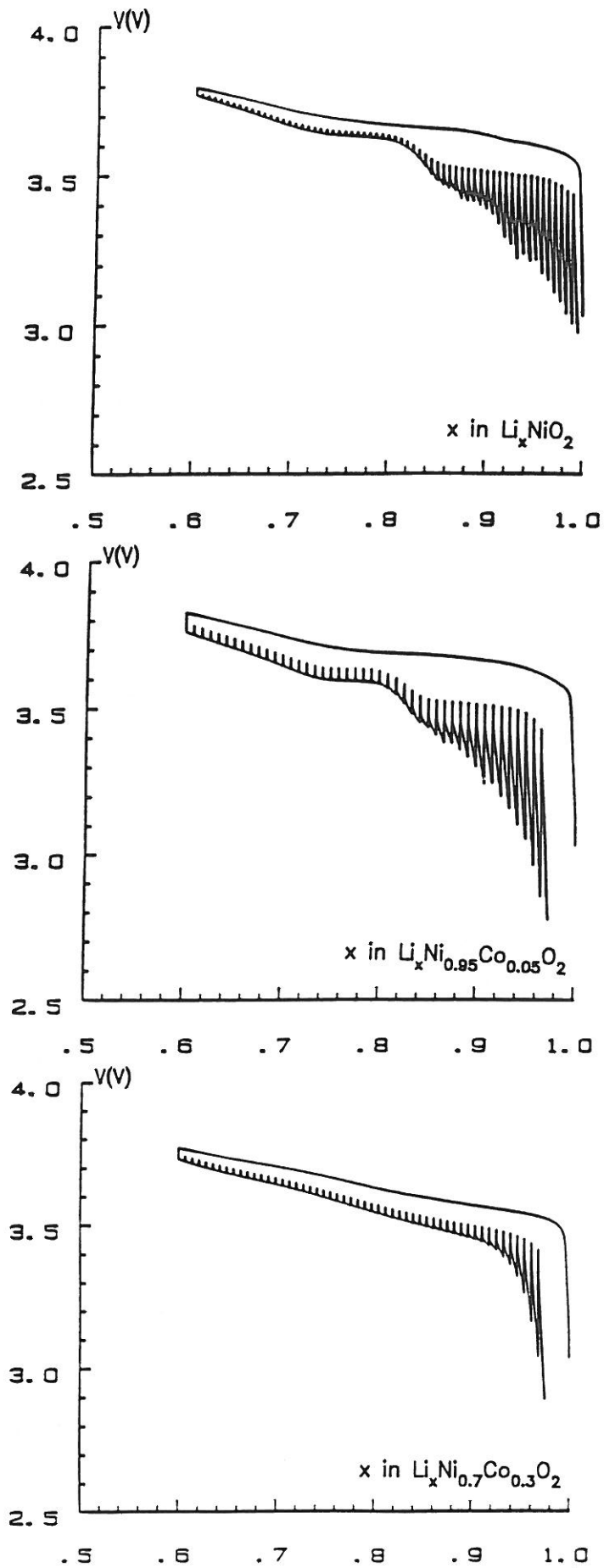
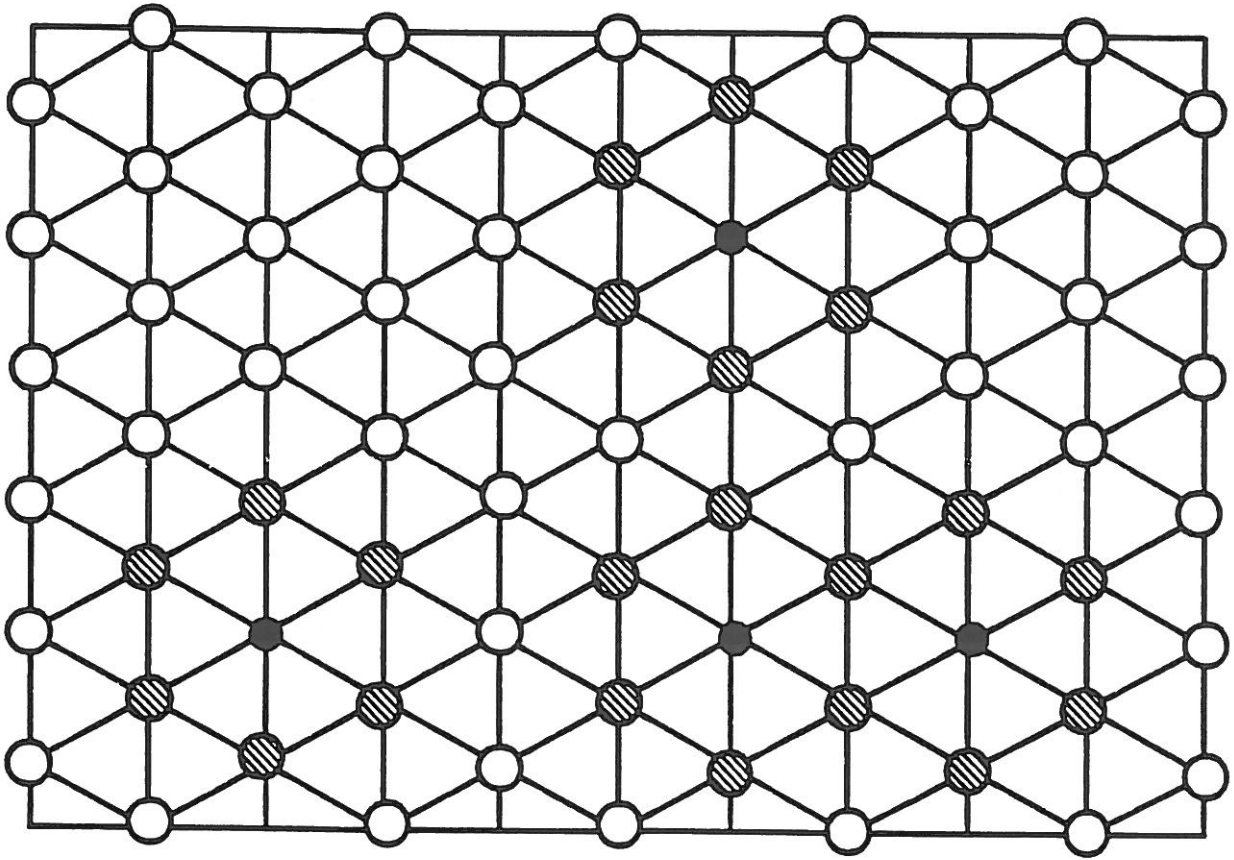


Figure III.8 Courbes potentiel-composition des générateurs $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0 ; 0,05 ; 0,3$) (charge continue, décharge en OCV).

L'examen de ces courbes révèle l'existence d'un point d'inflexion pendant la décharge pour les batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{NiO}_2$ et $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$, marquant le début d'un domaine "pseudo-biphasé" ($0,8 \leq x \leq 1$) où le potentiel thermodynamique reste pratiquement constant. Au contraire, la courbe potentiel - composition du générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ présente une variation monotone traduisant l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition.

La différence de comportement électrochimique de ces trois matériaux peut être discutée en fonction de leurs caractéristiques cristallographiques. Pour les phases déficitaires en lithium $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,00 ; 0,05 ; 0,30$), le nombre élevé de sites vacants et l'existence d'une plus grande distance interfeuillet (due à la diminution de la cohésion du réseau oxygéné) sont très favorables à une bonne diffusion du lithium dans l'espace interfeuillet. Ainsi pour $x < 0,8$, la polarisation des trois batteries étudiées reste très faible.

Au fur et à mesure que l'on s'approche du taux maximum du lithium dans ces matériaux ($x = 1$), la concentration des sites disponibles pour les ions lithium diminue. Ainsi, pour les phases Li_xNiO_2 et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ ($0,8 \leq x \leq 1$), la probabilité pour qu'un ion lithium se place dans un site cristallographique environnant un ion nickel, présent dans l'espace interfeuillet, augmente. Les fortes interactions électrostatiques résultant de la proximité des ions lithium et nickel auront tendance à augmenter la résistance interne de ces deux générateurs. Les systèmes Li_xNiO_2 et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$ ($0,8 \leq x \leq 1$) se comporteront donc comme des systèmes biphasés au sein desquels le lithium aura deux environnements cationiques (Fig. III.9) : un, constitué uniquement d'ions lithium, tandis que l'autre est formé d'ions lithium et nickel. Ceci explique la pseudo-constance du potentiel (OCV) des générateurs $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,0$ et $y = 0,05$) dans le domaine de composition $0,8 \leq x \leq 1$. L'analyse cristallographique de la phase $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ montre l'absence d'ions nickel dans l'espace interfeuillet, d'où l'absence d'un tel phénomène lors de la décharge du générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$.



- Li surrounded by Li
- ◐ Li surrounded by Li and Ni
- Ni

Figure III.9 Représentation schématique d'un espace interfeuillet comportant quelques ions nickel excédentaires pour une composition proche de la limite supérieure d'intercalation.

Chapitre IV

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SYSTEMES



INTRODUCTION

Dans la partie qui précède, nous avons réalisé une étude générale des systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. L'étude cristalochimique et physique pour tous les couples (x, y) étant impossible, nous avons sélectionné deux valeurs de y ($y = 0,20$ et $y = 0,90$) qui semblent représentatives du comportement général du système. Dans la suite de ce mémoire, nous présenterons une étude détaillée de la relation entre la réaction d'intercalation (déintercalation) et les propriétés cristalochimiques et physiques de ces matériaux.

Nous avons montré lors de l'étude électrochimique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ que l'oxydation de tels matériaux se faisait dans une gamme de potentiel comprise entre 3,5 V et 4,0 V. La déintercalation chimique du lithium à partir de ces matériaux offrant une quantité importante de phases déintercalées pour une caractérisation physique, nécessiterait l'utilisation d'agents très oxydants.

Récemment, les oxydes LiNiO_2 et LiCoO_2 ont été oxydés chimiquement en utilisant NO_2PF_6 et MoF_6 (6, 44). Mais, l'impossibilité de fritter les matériaux ainsi obtenus Li_xNiO_2 et Li_xCoO_2 , à cause de leur métastabilité, reste un inconvénient de la méthode de déintercalation chimique de ces oxydes.

C'est ainsi qu'en vue de caractériser physiquement les solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (et par la suite $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$), nous avons opté pour la méthode électrochimique. Dans ce cas, le matériau cathodique de départ est une pastille frittée au préalable à 800°C , imbibée d'électrolyte. Le générateur ainsi réalisé est chargé galvanostatiquement sous faible densité de courant ($j = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) afin d'éviter toute

polarisation de cette pastille. La charge de la batterie est ensuite arrêtée à différents points de la courbe potentiel - composition.

Le matériau cathodique obtenu est analysé par diffraction des RX avant d'être caractérisé par mesures physiques.

IV.1. LE SYSTEME $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$

IV.1.1. Comportement électrochimique

La courbe représentant l'évolution du potentiel avec la composition du générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, cyclé continuellement, a déjà été donnée au chapitre précédent (Fig. III.3).

La variation monotone du potentiel avec le taux de lithium révèle l'existence d'une solution solide continue dans tout le domaine de composition, tandis que la légère différence entre les courbes de charge et de décharge montre la faible polarisation de la batterie.

Afin de mettre en évidence l'évolution de la polarisation du générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (et une éventuelle évaluation de la cinétique de diffusion du lithium dans ce matériau), une mesure du potentiel thermodynamique (OCV) a été effectuée : les charges (ou décharges) de la batterie sont interrompues par des périodes de relaxation pendant lesquelles le circuit électrique est ouvert ; le système est alors abandonné à lui-même jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint (pente de la courbe $V = f(t)$ égale à 0,1 mV/h).

La variation du potentiel thermodynamique (OCV) en fonction du taux de lithium est représentée sur la figure IV.1. On note une très bonne réversibilité du processus d'intercalation / désintercalation dans un large domaine de composition.

Pour les phases déficitaires en lithium $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, l'équilibre est vite atteint (Fig. IV.1a), la polarisation de la batterie reste faible (~ 10 mV), tandis que pour les phases riches en lithium, plusieurs heures sont nécessaires pour atteindre l'équilibre

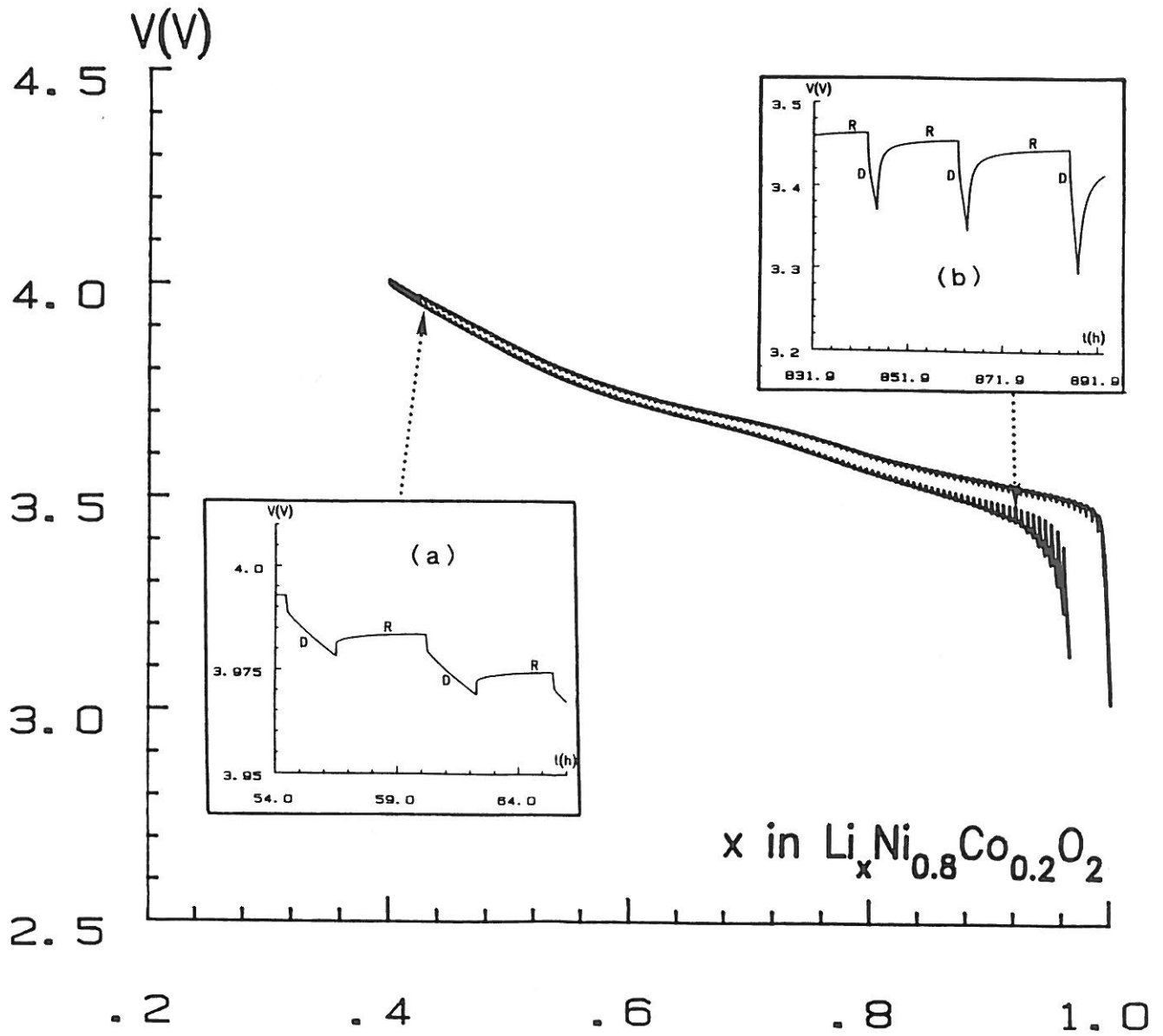


Figure IV.1 Variation du potentiel en fonction du taux de lithium lors du cyclage avec relaxation du générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$.

(Fig. IV.1b). Ceci témoigne d'une cinétique de diffusion très lente dès que le taux de lithium devient maximum dans la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. Ce phénomène est très souvent rencontré dans les matériaux d'intercalation où les considérations stériques restent la cause primordiale pour atteindre la composition initiale ($x = 1$) après désintercalation.

IV.1.2. Etude cristallographique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$

La charge électrochimique des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ a été arrêtée à différents points de la courbe $V = f(x)$. Les matériaux cathodiques sont récupérés en boîte sèche, lavés à l'acétonitrile puis analysés par diffraction des rayons X.

IV.1.2.1. Résultats

L'analyse radiocristallographique des différentes compositions $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ a montré que ces matériaux cristallisent dans le système rhomboédrique. La similitude des spectres de diffraction X montre que dans tout le domaine de composition, une solution solide $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($0,5 \leq x \leq 1$) a été obtenue. La désintercalation du lithium à partir de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ se fait sans changement du groupe spatial $R\bar{3}m$. Tous ces faits ne font que confirmer le caractère topotactique des réactions d'intercalation / désintercalation dans ces oxydes.

La variation des paramètres de la maille hexagonale en fonction du taux de lithium est représentée sur la figure IV.2, alors que la figure IV.3 illustre l'évolution des spectres de diffraction X des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.

Au cours de la désintercalation électrochimique du lithium, une augmentation de la distance interfeuille ($c_{\text{hex.}} / 3$ augmente et $2\theta_{(018)}$ diminue) et une diminution de la distance intrafeuille métal - métal ($a_{\text{hex.}}$ diminue et $2\theta_{(110)}$ augmente) sont mises en évidence, tandis que le volume de la maille hexagonale ne varie que de 2 % dans le domaine de composition étudié. Ce dernier point est extrêmement important du point de vue des applications, car ce sont généralement les variations de volume qui contribuent

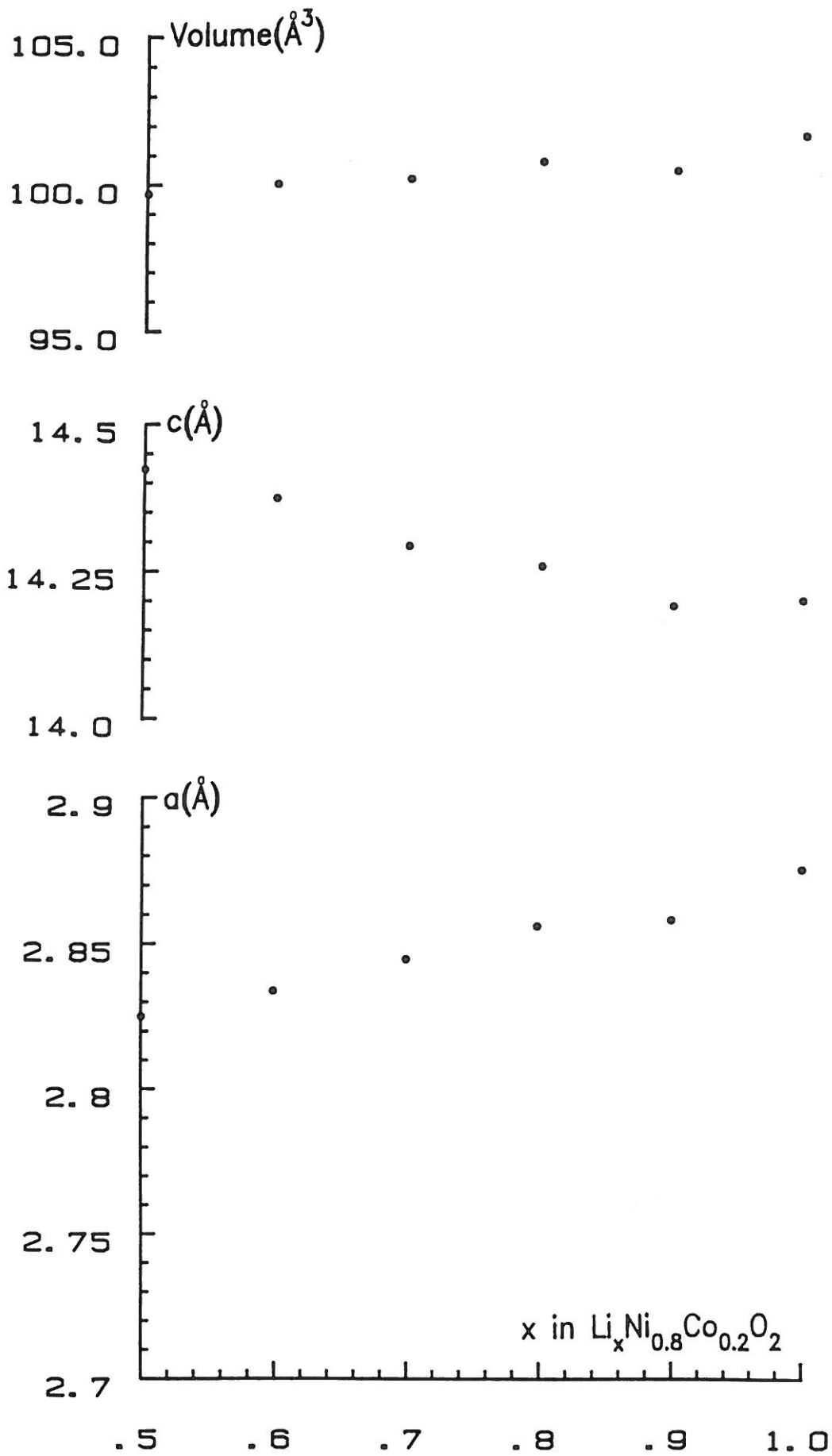


Figure IV.2 Variations des paramètres de maille du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ en fonction du taux de lithium.

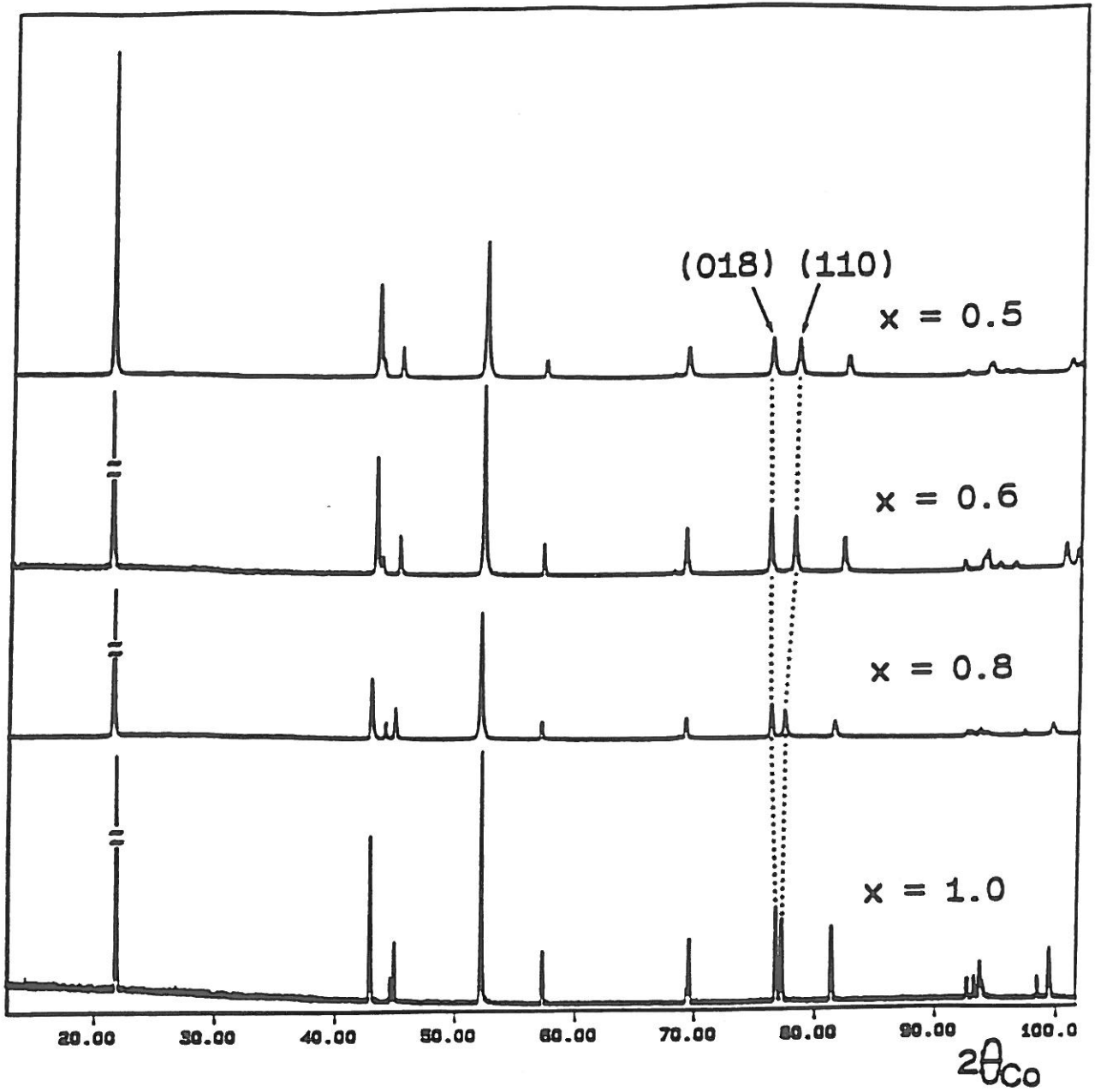


Figure IV.3 Spectres de diffraction X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,5$).

à la décroissance de la capacité du générateur lors du cyclage. A titre d'exemple, lors de l'insertion du lithium dans TiS_2 , le volume varie de 11 % pour $0 \leq x \leq 1$ (45).

IV.1.2.2. Discussion

Les variations paramétriques des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ sont en accord avec celles observées pour la plupart des oxydes lamellaires A_xMO_2 (6, 46).

La variation de la distance intercouche est la conséquence de deux effets antagonistes :

- Un facteur géométrique d'encombrement, lié à la taille et au taux d'ion alcalin, qui provoque une exaltation du paramètre c_{hex} . à mesure que sa concentration augmente.
- Un facteur électrique d'attraction entre feuillets $(\text{MO}_2)^{\delta-}$ et couches d'ions alcalins.

Dans les sulfures A_xMS_2 , la charge formelle du feuillet $(\text{MS}_2)^{\delta-}$ est faible étant donné la forte covalence de la liaison M-S par rapport à la liaison M-O, ce qui amoindrit la répulsion électrostatique entre feuillets $(\text{MS}_2)^{\delta-}$ et rend donc le facteur électrique, mentionné ci-dessus, négligeable devant l'effet stérique. C'est pour cette raison que dans la plupart des chalcogénures lamellaires, on observe une augmentation de la distance interfeuillet avec le taux d'intercalation (47-49).

Dans les oxydes, le caractère ionique de la liaison M-O accroît la charge formelle des feuillets $(\text{MO}_2)^{\delta-}$ et en l'absence d'une couche de lithium entre ces feuillets, la répulsion électrostatique tendrait à augmenter le paramètre c_{hex} . Ceci explique bien l'évolution de la distance interfeuillet en fonction du taux de lithium.

Par ailleurs, la désintercalation du lithium à partir de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ s'accompagne de l'apparition d'ions tétravalents de tailles plus petites, provoquant ainsi une augmentation de la covalence des feuillets $(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2)$ et aboutit donc à une diminution de la distance M-M intrafeuillet liée directement au paramètre a_{hex} .

IV.1.3. Propriétés magnétiques des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$

L'évolution thermique de la susceptibilité magnétique inverse χ_m^{-1} (corrigée de la susceptibilité diamagnétique des divers ions) des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ est représentée aux figures IV.4 et IV.5.

On observe une augmentation continue de $(\Delta\chi_m^{-1} / \Delta T)$ quand le taux de lithium diminue, ce qui reflète une diminution progressive du moment magnétique effectif μ_{eff} lors de la désintercalation.

Le tableau IV.1 regroupe les constantes de Curie expérimentales des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. Elles sont comparées à celles calculées en tenant compte de la seule contribution du spin, selon les deux hypothèses suivantes :

- ① Oxydation seule des ions nickel trivalents : C_1
- ② Oxydation préférentielle des ions cobalt trivalents : C_2

x	$C_{\text{exp.}}$	C_1	C_2
1	0,47	0,30	0,30
0,9	0,33	0,26	0,34
0,8	0,32	0,22	0,38
0,65	0,23	0,17	0,32
0,5	0,06	0,11	0,26

Tableau IV.1 Comparaison des constantes de Curie expérimentales des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($0,5 \leq x \leq 1$) avec les constantes de Curie théoriques calculées suivant les hypothèses ① et ②.

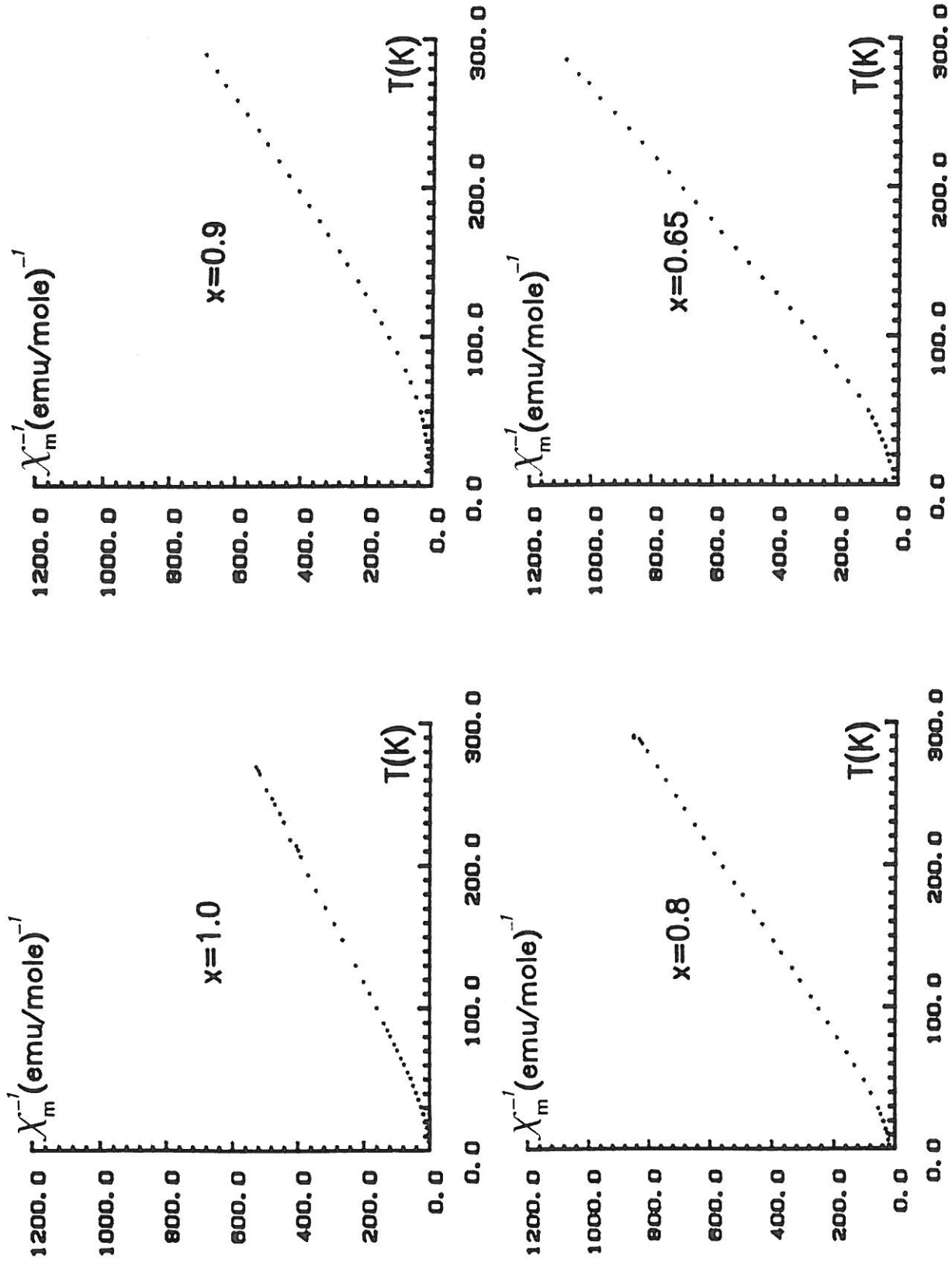


Figure IV.4 Evolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,65$).

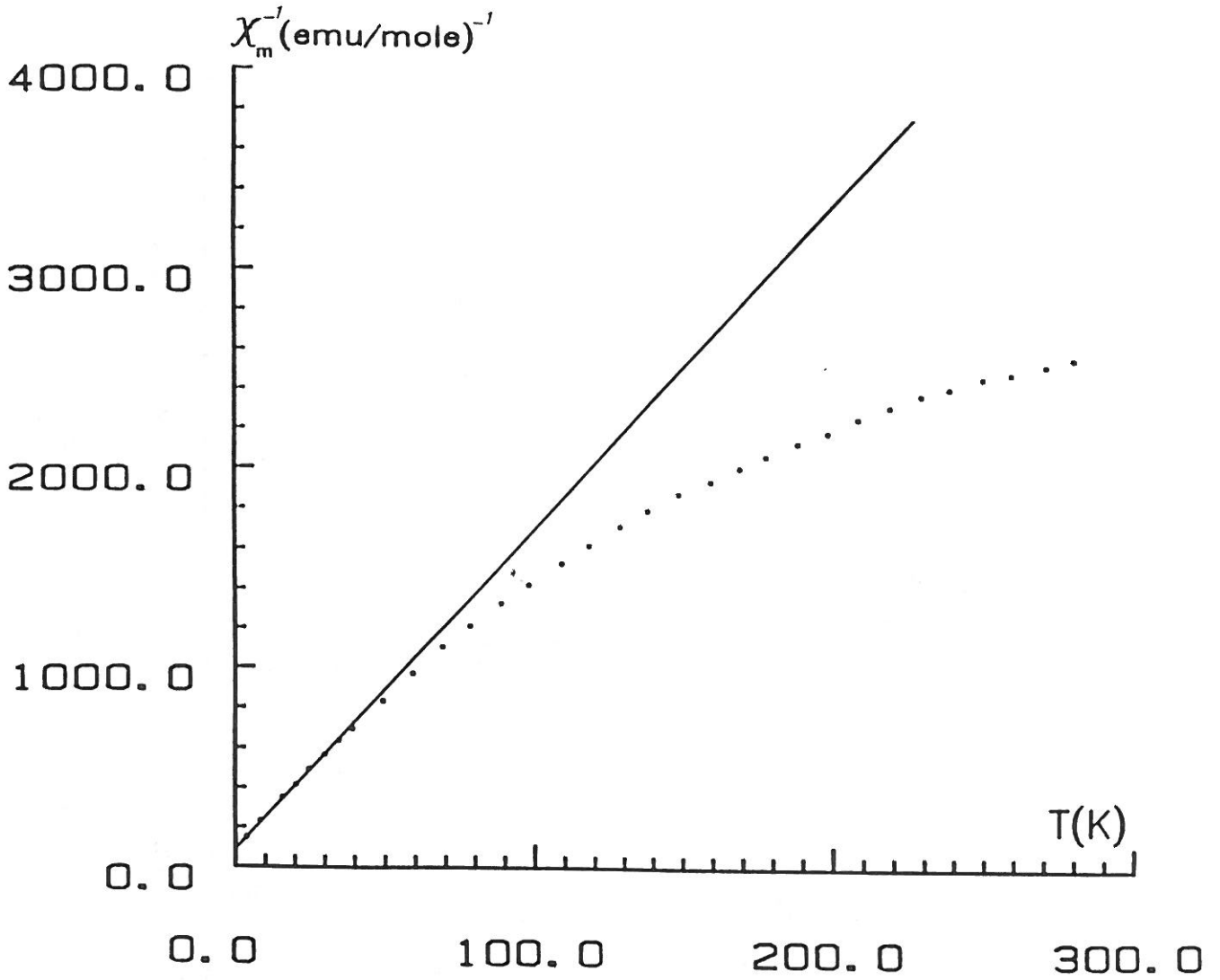


Figure IV.5 Evolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque de la phase $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.

Ces deux hypothèses conduisent à des évolutions différentes des constantes de Curie. Selon la première hypothèse, C_1 décroît continuellement au cours de la désintercalation du lithium alors que selon la deuxième hypothèse, on assiste à une augmentation de C_2 pour $0,8 \leq x < 1$, puis à une diminution en-deçà de $x = 0,8$. L'évolution de la constante de Curie expérimentale avec x semble plutôt favoriser la première hypothèse. Il faut remarquer que dans tous les travaux antérieurs sur LiNiO_2 (38) et sur la solution solide $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (cf. Chapitre II), les constantes de Curie expérimentales sont notablement supérieures à celles calculées. Le rapport $C_{\text{exp.}} / C_1$ calculé pour ces matériaux est sensiblement le même que celui obtenu lors de l'étude des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

Cette oxydation préférentielle des ions nickel trivalents par rapport aux ions cobalt trivalents semble justifiée si l'on tient compte des configurations électroniques de ces deux ions. En effet, dans leur état de spin faible, le nickel et le cobalt trivalents présentent respectivement les configurations électroniques $t_2^6e^1$ et $t_2^6e^0$. Etant donné l'instabilité de l'électron "e¹" de l'ion Ni^{III} (engagé dans une orbitale moléculaire antiliante $\sigma^*_{\text{Ni-O}}$) par rapport à un électron " t_2^6 " de l'ion Co^{III} , il est énergétiquement plus facile d'oxyder le nickel que le cobalt.

Ce résultat sera confirmé ultérieurement lors de l'étude électrochimique du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$.

La courbe $1/\chi_m = f(T)$ de l'oxyde $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ présente à basse température une variation typique d'un paramagnétisme de Curie-Weiss tandis qu'à haute température, une variation hyperbolique de cette courbe est mise en évidence.

Dans sa formule la plus générale, la susceptibilité magnétique d'un matériau présentant un paramagnétisme type Curie-Weiss est due à la contribution de plusieurs facteurs :

➔ La contribution paramagnétique des ions présentant des électrons célibataires :

$$\chi_{\text{par.}} = C / T - \theta_p \quad (\text{emu.mole}^{-1})$$

➔ La contribution du paramagnétisme de Van Vleck (TIP) :

$$N\alpha = (8Nk^2\beta^2) / \Delta \quad (\text{emu.mole}^{-1})$$

où :

k est le facteur de liaison égal à 1 pour une liaison purement ionique et inférieur à 1 pour une liaison partiellement covalente.

β le magnéton de Bohr

Δ l'éclatement dû au champ cristallin.

La contribution diamagnétique des différents ions étant corrigée de toutes les valeurs χ_m , de telle sorte que :

$$\chi_m = [C / (T - \theta_p)] + N\alpha$$

Le terme correctif $N\alpha$ est généralement très faible de telle sorte que pour des valeurs élevées de $\chi_{par.}$, comme dans le cas des solutions solides $Li_xNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$ ($0,65 \leq x < 1$), la contribution de $N\alpha$ reste négligeable, ainsi, la courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ peut être décrite tout simplement par une loi de Curie-Weiss. Par contre, dans le cas de $Li_{0,5}Ni_{0,8}Co_{0,2}O_2$, les valeurs de la susceptibilité magnétique sont très faibles. Il est donc nécessaire d'introduire le terme $N\alpha$, indépendant de la température, pour expliquer l'allure de la courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ de $Li_{0,5}Ni_{0,8}Co_{0,2}O_2$. Le paramétrage de cette courbe conduit aux valeurs suivantes :

$$C = 0,06$$

$$\theta_p = -6K$$

$$N\alpha = +190.10^{-6} \text{ emu.mole}^{-1}$$

La valeur du coefficient $N\alpha$ paraît très élevée, il faut noter cependant que ce matériau contient 0,7 ion de configuration électronique d^6 (de terme fondamental $^1A_{1g}$) dont la contribution de l'effet Zeeman du second ordre, responsable du TIP, est très importante et 0,3 ion d^7 (de terme fondamental 2E_g) qui présente un TIP significatif (50). A titre de comparaison, le terme $N\alpha$ déduit de la courbe de susceptibilité magnétique de $LiCoO_2$ est égale à $160 \text{ emu.mole}^{-1}$ (7).

IV.1.4. Propriétés électriques des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$

Les propriétés électroniques des bronzes $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ont été étudiées par mesures de conductivité électrique et par détermination du pouvoir thermoélectronique.

IV.1.4.1. Conductivité électrique

La variation thermique du logarithme de la conductivité électrique pour diverses compositions $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ est représentée à la figure IV.6, alors que le tableau IV.2 regroupe les valeurs de la conductivité électrique à température ambiante en fonction du taux de lithium.

Une très forte croissance de la conductivité électronique est observée lorsque la concentration du lithium dans ces matériaux diminue. Toutefois, le phénomène de conduction reste thermiquement activé. Le tableau IV.3 rassemble les valeurs extrêmes de l'énergie d'activation, calculées par application de la loi d'Arrhénius aux deux extrémités de la courbe $\log \sigma = f(1000/T)$, pour les diverses compositions $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. Ces valeurs d'énergie d'activation sont typiques d'une conduction par petits polarons dûs à la relaxation du réseau autour du porteur de charge.

Les ions Ni^{III} , Ni^{IV} et Co^{III} présentent des orbitales t_2 pleines, ainsi, aucune interaction $t_2 - t_2$ à travers les arêtes communes des octaèdres ($\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_6$), pouvant mener à une éventuelle délocalisation électronique, n'est à prendre en considération dans le processus de conduction.

Il est légitime de considérer que, dans une première approche, le mécanisme de conduction dans les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ soit étroitement lié à la facilité du saut électronique, via un atome d'oxygène, entre les ions Ni^{III} et Ni^{IV} (phénomène de "hopping"). L'augmentation de la conductivité électrique dans le domaine de composition $0,65 \leq x \leq 1$ est due d'une part, à l'augmentation du nombre de porteurs (Ni^{IV}) et d'autre part, à l'augmentation de la covalence du feuillet ($\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$) au fur et à mesure que le taux de lithium diminue.

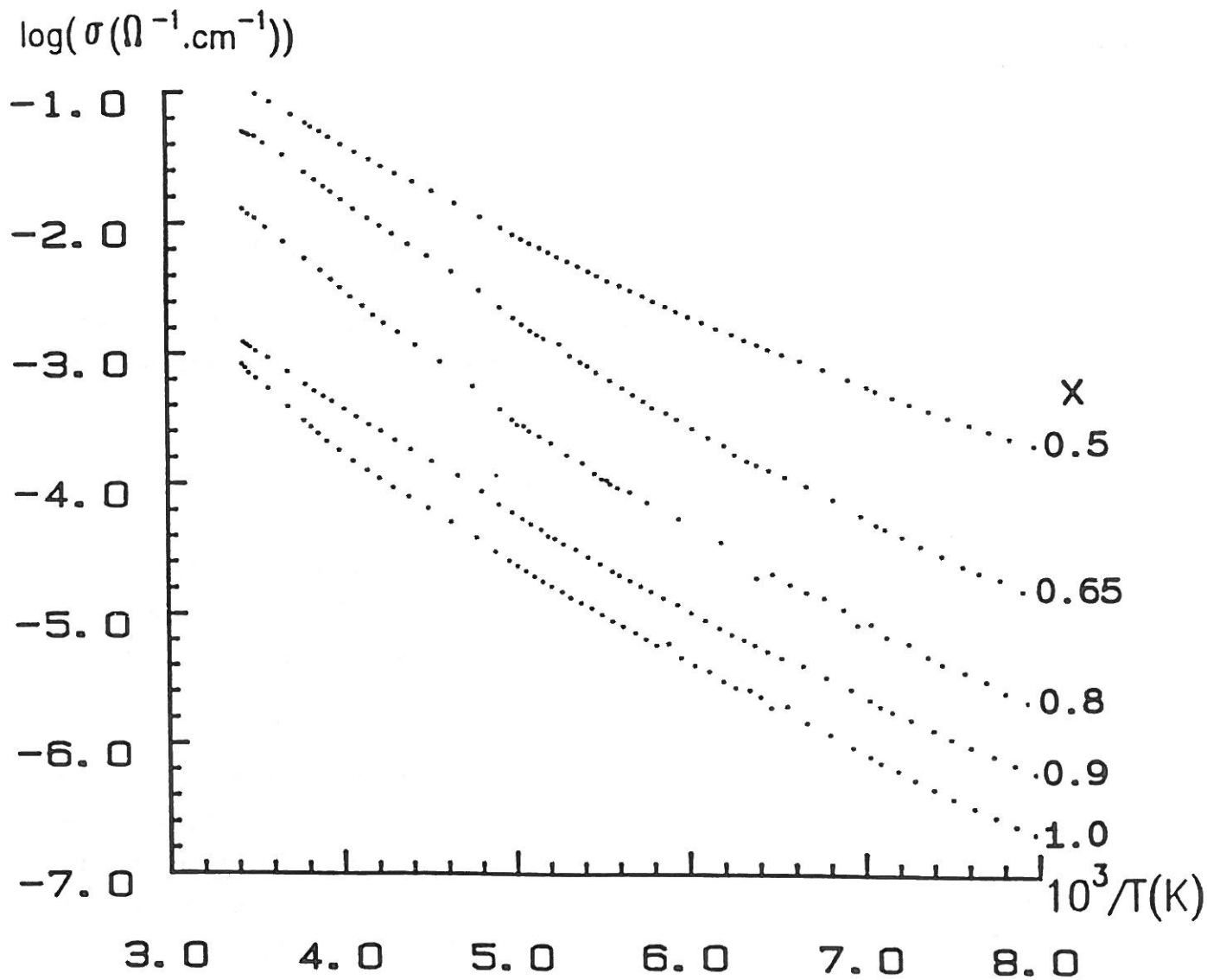


Figure IV.6 Evolution du logarithme de la conductivité électronique, en fonction de l'inverse de la température, des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,65 ; 0,5$).

x	$\sigma_{25^\circ} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
1	0,9 10^{-3}
0,9	1,5 10^{-3}
0,8	13,5 10^{-3}
0,65	54 10^{-3}
0,5	130 10^{-3}

Tableau IV.2 Valeurs de la conductivité électronique à température ambiante des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($0,5 \leq x \leq 1$).

x	Energie d'Activation (eV)	
	Basse Température	Haute Température
1	0,11	0,22
0,9	0,11	0,18
0,8	0,13	0,20
0,65	0,11	0,17
0,5	0,08	0,16

Tableau IV.3 Valeurs de l'énergie d'activation, à basse et à haute températures, des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($0,5 \leq x \leq 1$).

Au contraire, le nombre de porteurs de charge diminue entre les compositions $\text{Li}_{0,65}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. L'augmentation de la conductivité résulte donc essentiellement de l'accentuation de la covalence du feuillet ($\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$), qui semble dominer dans ce cas.

L'évolution de la conductivité électrique en fonction du taux de lithium est similaire à celle de la polarisation de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (voir figure IV.1). En effet, le phénomène d'intercalation / désintercalation est d'autant plus facile que la structure hôte possède une conductivité mixte importante. Comme nous venons de le mettre en évidence, la conductivité électronique augmente continuellement lors de la désintercalation (Tableau IV.2). On peut penser qu'il en est de même de la conductivité ionique. Les divers facteurs qui y contribuent évoluent, en effet, dans le même sens :

- Augmentation du nombre de lacunes de lithium
- Accroissement de la distance interfeuillet
- Accroissement de la covalence du réseau lors de l'oxydation.

IV.1.4.2. Pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique α des échantillons a été mesuré à l'aide d'un appareillage mis au point au Laboratoire par P. DORDOR (51). Ces mesures ont été restreintes à un domaine de température compris entre 100 K et 300 K, étant donné la grande résistance des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ en deçà de 100 K, qui nuit à une détermination correcte du pouvoir thermoélectronique.

La variation thermique du pouvoir thermoélectrique de quelques phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ est illustrée sur la figure IV.7.

Le coefficient de Seebeck est positif pour les phases telles que le taux de lithium est supérieur à $x = 0,65$ et change de signe pour la composition $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ indiquant un passage d'un mécanisme de conduction régi majoritairement par des trous vers un mécanisme dans lequel les porteurs majoritaires sont des électrons.

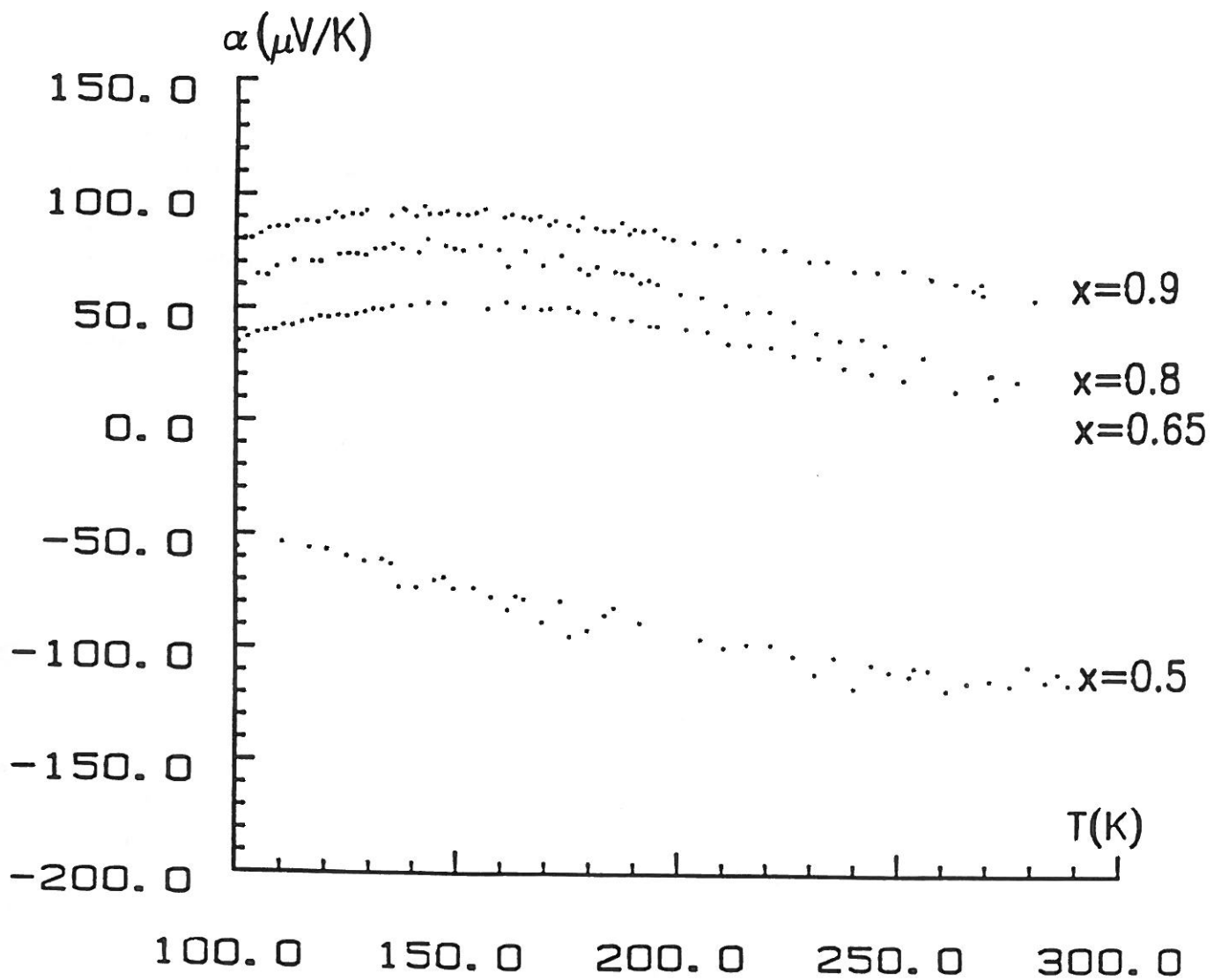


Figure IV.7 Variation du pouvoir thermoélectronique en fonction de la température pour les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($x = 0,9 ; 0,8 ; 0,65 ; 0,5$).

L'évolution du signe du coefficient de Seebeck avec le taux de lithium peut être expliquée en se basant sur le schéma énergétique simplifié représenté sur la figure IV.8. Le matériau de départ $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ possède une "bande" pleine relative au couple $\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$. L'extraction du lithium à partir de ce matériau revient à déplacer le niveau de Fermi du "haut" vers le "bas" de cette "bande". Au cours de l'oxydation des ions Ni^{III} , il y a apparition de trous dans la "bande" ($\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$) dont la concentration c augmente avec l'avancement de la réaction de désintercalation :

$$c = \frac{[\text{Ni}^{\text{IV}}]}{[\text{Ni}^{\text{III}}] + [\text{Ni}^{\text{IV}}]}$$

Donc, pour $0,5 < c \leq 1$ (bande plus qu'à moitié pleine), le coefficient de Seebeck reste positif, mais diminue quand c augmente (Fig. IV.8b). Pour une concentration $c = 0,5$ (qui correspondrait à la phase $\text{Li}_{0,6}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$), il y aurait autant de trous que d'électrons dans la "bande" relative au couple $\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$. Le pouvoir thermoélectronique serait donc nul, puisque celui-ci correspond à une mesure globale des porteurs de charge (Fig. IV.8c). En deçà de cette composition ($x < 0,6$), la "bande" $\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$ serait moins qu'à moitié pleine ; les porteurs majoritaires sont des électrons dont la concentration est égale à celle des ions Ni^{III} dans le matériau $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (Fig. IV.8d).

Remarque :

Le diagramme énergétique schématiquement représenté à la figure IV.8 considère que les niveaux énergétiques n'évoluent pas au cours de la désintercalation (modèle de bande rigide), ce qui n'est évidemment pas le cas.

En conclusion, cette étude a montré que la désintercalation du lithium à partir de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ s'accompagne d'une oxydation préférentielle des ions nickel, qui ne provoque aucune délocalisation électronique susceptible d'entraîner une transition isolant - métal. On peut penser qu'une éventuelle oxydation des ions cobalt pourrait induire une délocalisation électronique pour des distances Co - Co inférieures à la

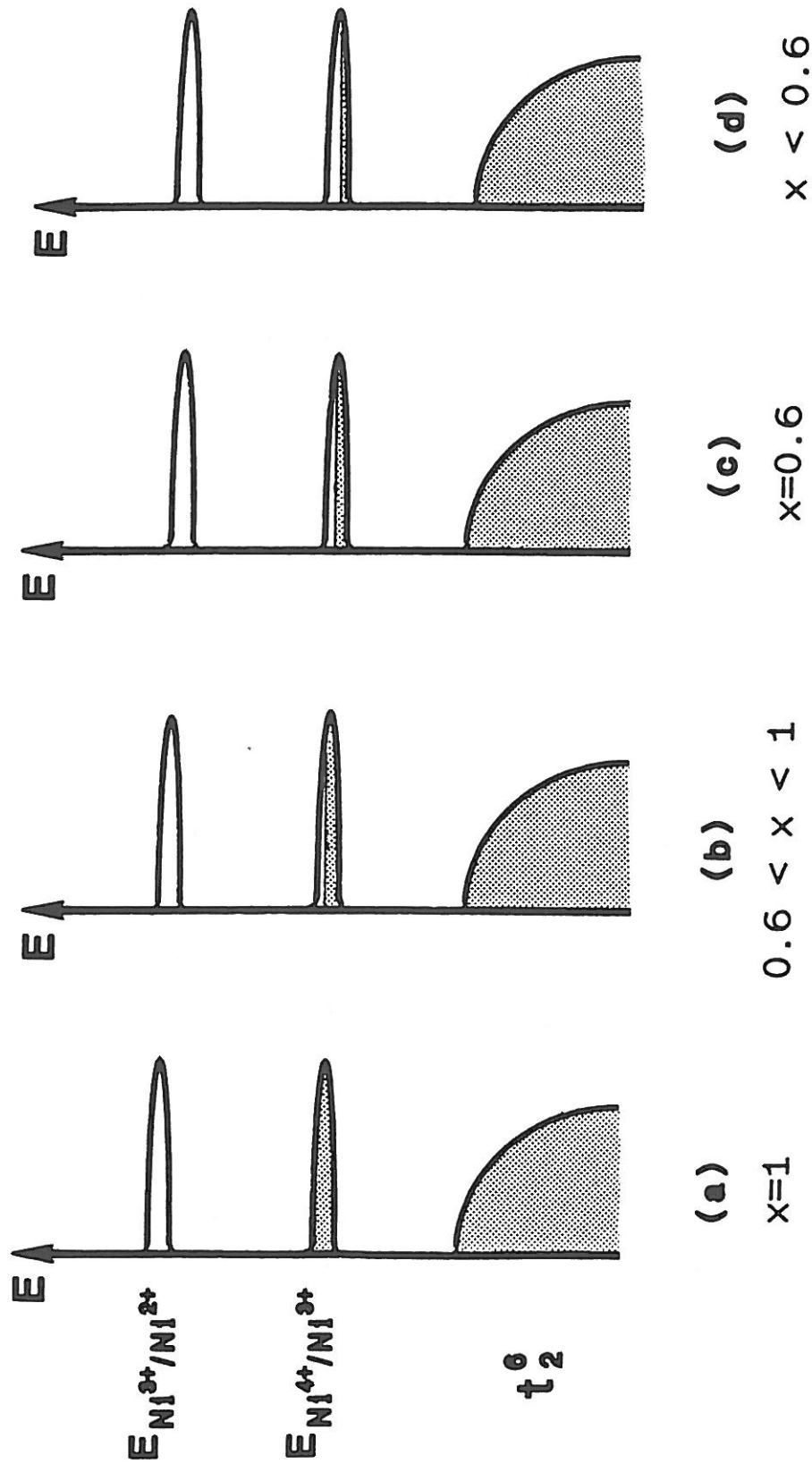


Figure IV.8 Schéma énergétique (simplifié) montrant l'évolution du taux de remplissage du niveau d'énergie $E_{\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}}$, qui conditionne le signe du pouvoir thermoélectronique, des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($0,5 \leq x \leq 1$), avec le taux de lithium.

distance critique calculée à partir de la formule de GOODENOUGH. Cependant, la formation d'ions cobalt tétravalents nécessiterait une désintercalation presque totale du lithium de ce système, incompatible avec la stabilité de ce type de matériaux.

Par contre, une telle possibilité est escomptée pour des phases riches en cobalt, dans lesquelles l'oxydation électrochimique imposerait la présence, au moins formelle, du cobalt tétravalent lorsque le nickel aura été entièrement oxydé.

Ainsi, une étude physico-chimique du système $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$, similaire à celle faite pour le système $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, a été entreprise.

IV.2. LE SYSTEME $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$

IV.2.1. Comportement électrochimique

IV.2.1.1. Cyclage intensiostatique

La courbe représentative de la variation du potentiel de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ est donnée à la figure IV.9.

Pendant la charge, deux régimes d'oxydation sont mis en évidence. Afin de montrer que cette évolution du potentiel est d'origine thermodynamique et non cinétique, une charge entrecoupée de périodes de relaxation a été réalisée (Fig. IV.10). Elle montre bien l'existence de deux phénomènes et ceci sans changement notable de la polarisation de la batterie (donnée par les traits verticaux de la courbe $V = f(x)$). Dans le premier domaine de composition $0,94 \leq x \leq 1$, la courbe $V = f(x)$ est similaire à celle de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{NiO}_2$, alors que dans le deuxième domaine ($x \leq 0,86$), le comportement électrochimique rappelle celui de LiCoO_2 .

L'évolution du comportement électrochimique du générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ peut être discutée en relation avec la composition du matériau de départ et en tenant compte de l'oxydation préférentielle des ions Ni^{III} par rapport aux ions Co^{III} mise en évidence lors de l'étude physico-chimique du système $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.

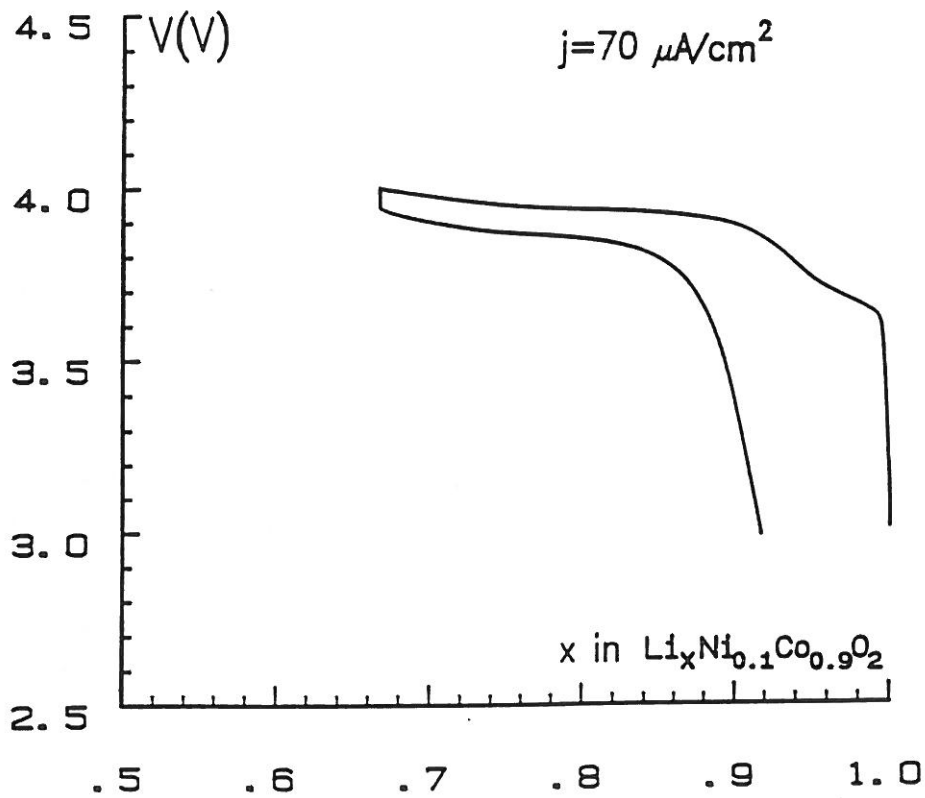


Figure IV.9 Courbe de cyclage électrochimique de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$.

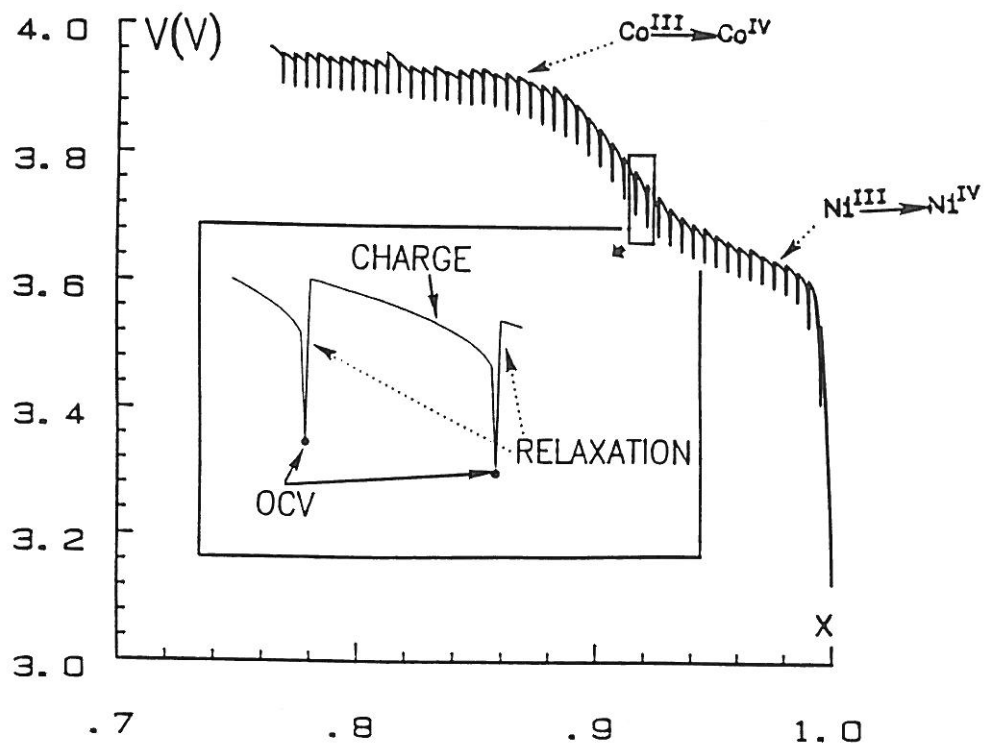


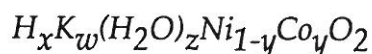
Figure IV.10 Evolution du potentiel, durant la charge avec relaxation, de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$.

Ainsi, au cours de la désintercalation du lithium de la phase $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$, il y a d'abord oxydation des ions nickel trivalents, alors que pour $x < 0,86$, le générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ se comporte comme si l'électrode positive était LiCoO_2 .

La partie de la charge correspondant au domaine de composition $0,86 \leq x \leq 0,94$ constitue une étape intermédiaire entre les deux régimes d'oxydo-réduction. Ce comportement laisse supposer qu'une fraction des ions Co^{III} commence à s'oxyder avant que l'oxydation du nickel soit totale. Cela montre que le niveau de Fermi du couple $\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$ se déplace vers celui du couple $\text{Co}^{4+} / \text{Co}^{3+}$ au fur et à mesure que le taux de lithium dans le matériau diminue. Dans ce domaine intermédiaire, l'évolution continue du potentiel avec x montre que les niveaux d'énergie relatifs aux deux couples redox sont superposés.

Remarque :

L'oxydation préférentielle des ions nickel trivalents par rapport aux ions cobalt trivalents a été également observée dans les phases γ substituées au cobalt, formulées comme suit :



dans lesquelles le degré d'oxydation moyen du nickel et du cobalt est de 3,5.

Pour des taux de substitution $y < 0,4$, seul le nickel tétravalent existe alors que le cobalt reste à l'état trivalent, par contre pour $y > 0,4$, les deux ions Ni^{IV} et Co^{IV} ont été mis en évidence (52).

IV.2.1.2. Etude par voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique permettant de réaliser un processus redox à potentiel contrôlé pouvait donc permettre de séparer les deux phénomènes d'oxydo-réduction. La figure IV.11 représente la courbe de cyclage à balayage de potentiel $I = f(V)$, obtenue pendant le premier cycle charge - décharge, avec une vitesse de balayage de 10 mV/h.

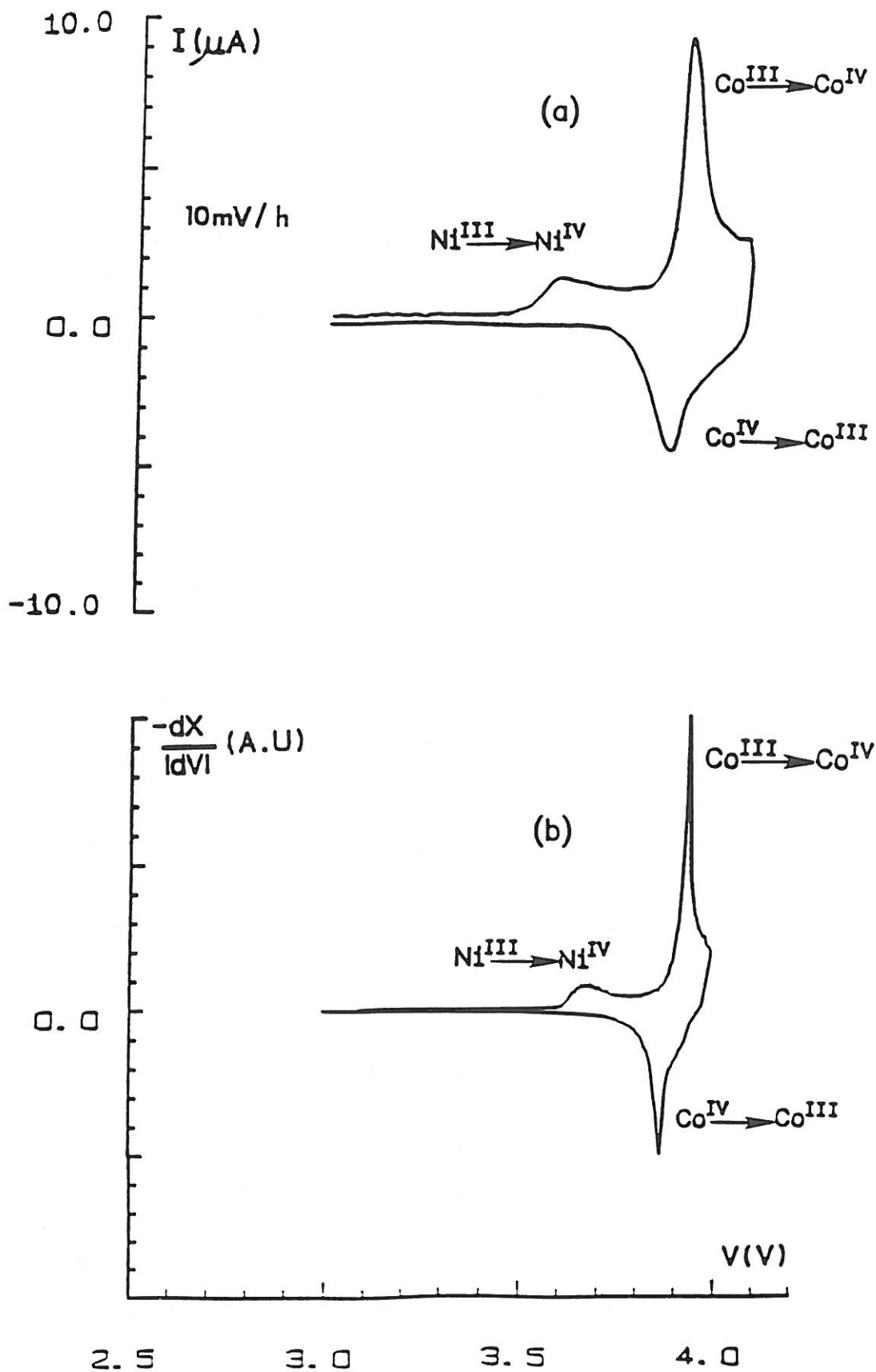


Figure IV.11 Comparaison de la courbe de voltamétrie cyclique (a) avec la variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel (b), de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$.

Au cours de la charge, deux pics sont observés : le premier de faible intensité aux environs de 3,6 V correspondant à l'oxydation des ions Ni^{III} en Ni^{IV} , le deuxième intense vers 3,9 V correspond à l'oxydation du cobalt trivalent.

Lors d'un processus d'oxydo-réduction, le courant mis en jeu est proportionnel à la concentration de l'ion électroactif. La différence d'intensité des deux pics résulte donc de la différence de concentration du cobalt et du nickel dans la phase $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$.

Nous avons représenté, sur la même figure, la courbe $-dx/|dV| = f(V)$, obtenue par dérivation de la courbe potentiel - composition résultant du cyclage intensiostatique. On note un très bon accord entre les deux techniques de cyclage.

Lors de la décharge, le pic correspondant à la réduction du nickel tétravalent n'est pas observé. Deux explications peuvent être alors avancées :

- 1) Pendant la décharge, le courant détecté en voltamétrie cyclique n'est pas nul en deçà de 3,6 V, ceci laisse penser que dans cette zone de potentiel, il y a réduction des ions Ni^{IV} , mais leur faible concentration d'une part et, la trop forte vitesse de balayage en potentiel d'autre part, ne permettent pas d'avoir un pic bien résolu (la vitesse de balayage utilisée, 10 mV/h, est la vitesse minimale permise par notre potentiostat).
- 2) L'analyse de la courbe de cyclage intensiostatique montre que la réintercalation du lithium dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ n'excède pas la composition $\text{Li}_{0,92}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ (Fig. IV.9). Ainsi que nous le discuterons dans la suite du chapitre, la conductivité électronique devient très faible pour les taux d'intercalation les plus élevés. Les ions nickel étant isolés dans les feuillets ($\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$), leur réduction devient donc de plus en plus difficile lorsque le taux d'intercalation croît. Afin d'essayer de s'affranchir expérimentalement de ce problème, le générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ a été chargé galvanostatiquement jusqu'à un taux de lithium $x = 0,8$ puis déchargé sous faible courant tout en entrecoupant cette décharge par des périodes de relaxation afin d'intercaler à chaque instant une très faible quantité d'ions lithium et permettre ainsi une bonne diffusion du couple ion - électron dans le matériau.

La courbe potentiel - composition, ainsi que la variation avec le potentiel de la capacité incrémentale $-dx / |dV|$ sont illustrées sur la figure IV.12. Elles mettent bien en évidence la réduction des ions nickel tétravalents pendant la décharge.

Ce résultat montre qu'au point de vue cinétique, l'intercalation et donc le processus d'oxydo-réduction qui l'accompagne, nécessite une bonne conductivité mixte de la structure d'accueil.

IV.2.2. Evolution cristallographique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$

Les matériaux $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ obtenus par désintercalation électrochimique cristallisent, comme leurs homologues $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, dans le système rhomboédrique et adoptent le même groupe spatial que leur phase-mère $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ (S.G. : $R\bar{3}m$).

La variation des paramètres cristallins de la maille hexagonale avec le taux d'intercalation est représentée sur la figure IV.13, alors que la figure IV.14 donne la série de spectre de diffraction X des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,9 ; 0,7 ; 0,5$).

L'évolution des données cristallographiques est similaire à celle mise en évidence pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ et peut donc être interprétée de la même manière. Cependant, les distances M - M intracouches (a_{hex}) obtenues sont inférieures à celles des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. Ceci résulte certainement de la différence des tailles des ions Ni^{III} et Co^{III} d'une part et Ni^{IV} et Co^{IV} d'autre part.

Il faut toutefois noter que le paramètre a_{hex} reste pratiquement constant dans le domaine $0,5 \leq x \leq 0,7$ ($a_{\text{hex}} \sim 2,805 \text{ \AA}$) : valeur pour laquelle le réseau oxygéné est très compact dans les feuillets ($\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$) ($a_{\text{hex}} \sim 2 r_{\text{O}^{2-}} ; r_{\text{O}^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$) (23).

A titre de comparaison, nous avons rassemblé sur le tableau IV.4 les paramètres de maille de certaines phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Les volumes des mailles hexagonales ont été également donnés.

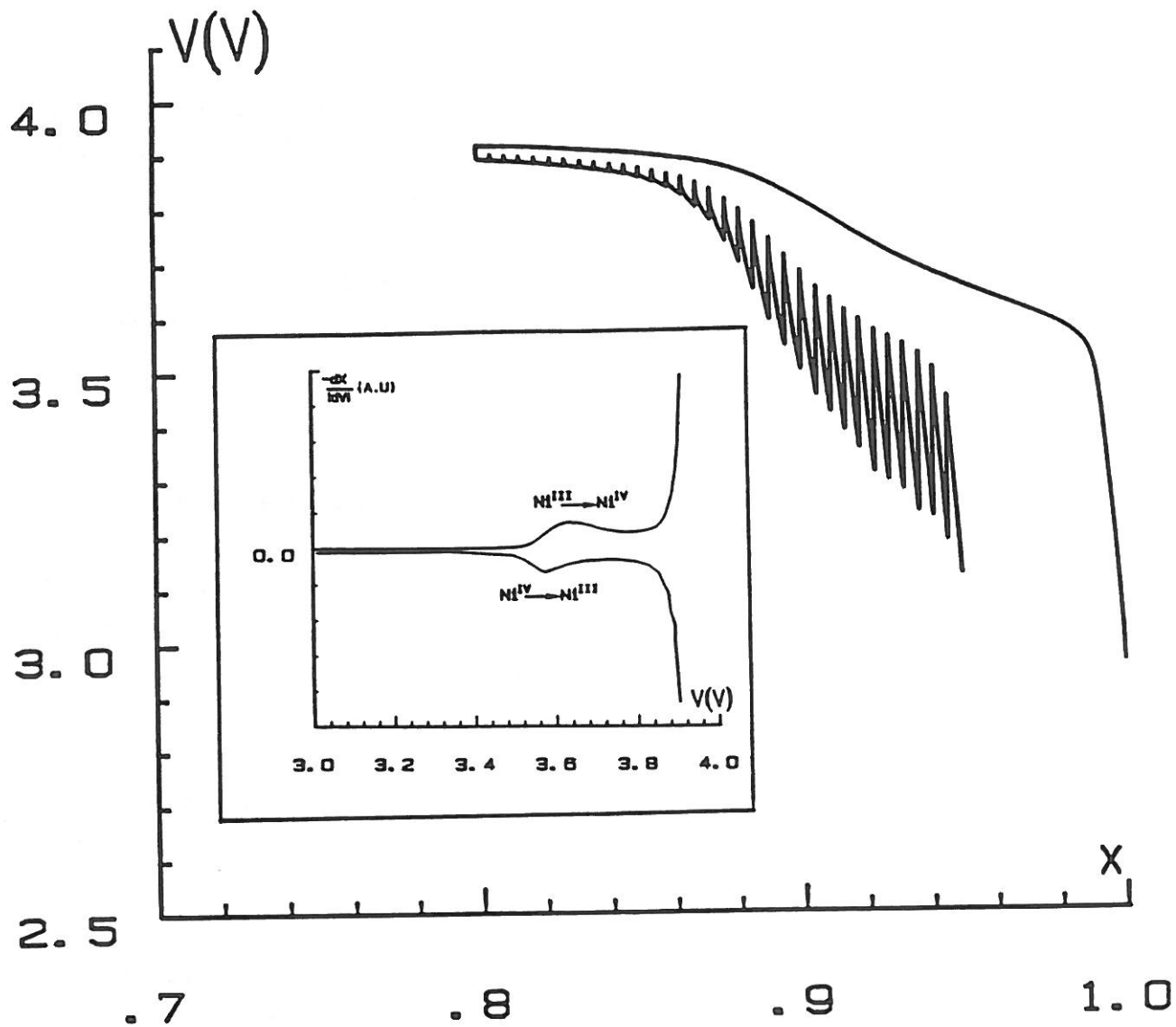


Figure IV.12 Courbe potentiel-composition de la batterie $Li//Li_xNi_{0,1}Co_{0,9}O_2$. La décharge a été faite avec des relaxations afin d'obtenir la réduction du nickel tétravalent.
(en encart : variation de la capacité incrémentale avec le potentiel).

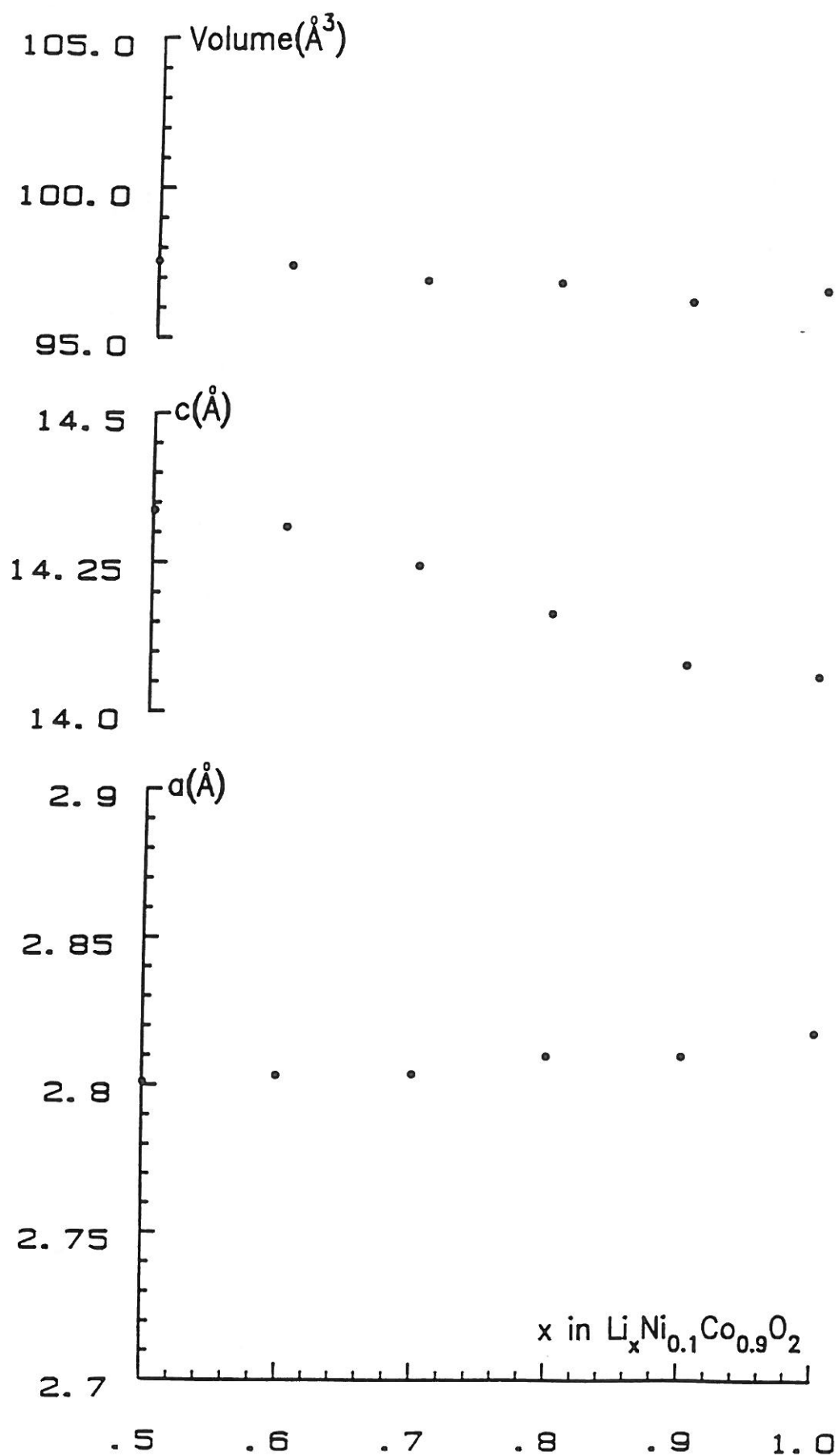


Figure IV.13 Variation des paramètres de maille des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$ en fonction du taux de lithium.

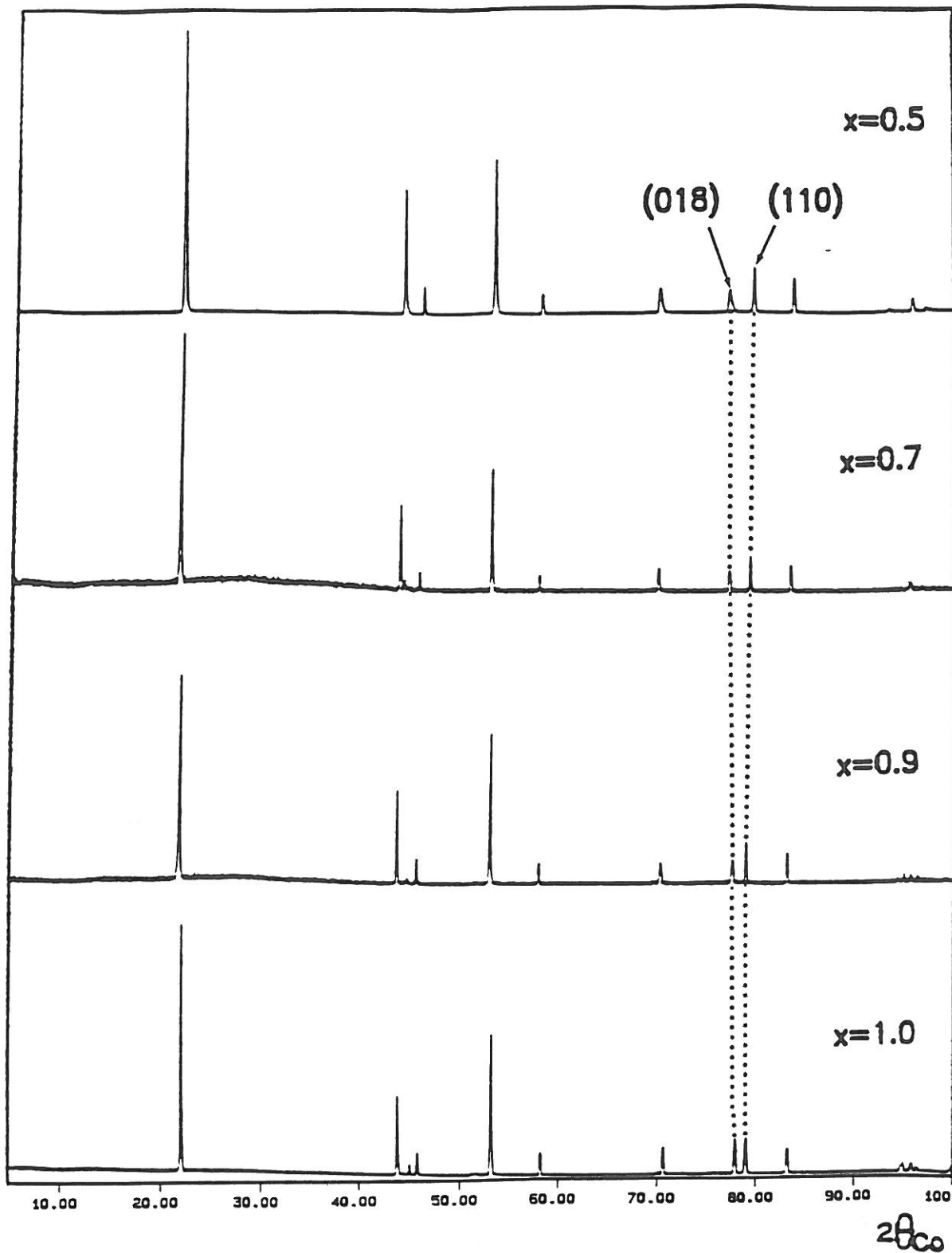


Figure IV.14 Spectres de diffraction X des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,9 ; 0,7 ; 0,5$).

Composition	a (Å)	c (Å)	Volume (Å) ³	Réf.
LiNiO ₂	2,881	14,19	101,9	14
Li _{0,8} NiO ₂	2,875	14,25	102,0	14
Li _{0,5} NiO ₂	2,822	14,32	98,8	10
LiNi _{0,8} Co _{0,2} O ₂	2,875	14,20	101,6	*
Li _{0,8} Ni _{0,8} Co _{0,2} O ₂	2,855	14,27	100,7	*
Li _{0,5} Ni _{0,8} Co _{0,2} O ₂	2,825	14,34	99,1	*
LiNi _{0,1} Co _{0,9} O ₂	2,818	14,06	96,7	*
Li _{0,8} Ni _{0,1} Co _{0,9} O ₂	2,810	14,17	96,9	*
Li _{0,5} Ni _{0,1} Co _{0,9} O ₂	2,801	14,34	97,4	*
LiCoO ₂	2,816	14,08	96,7	12
Li _{0,74} CoO ₂	2,812	14,22	97,4	12
Li _{0,5} CoO ₂	2,807	14,42	98,4	12

* *Ce travail*

Tableau IV.4 Paramètres de maille et volumes de la maille hexagonale de différentes phases Li_xNi_{1-y}Co_yO₂.

Comme dans le cas de la solution solide $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, le volume de la maille hexagonale varie très peu avec x dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$. Il faut cependant remarquer que cette variation de volume est négative pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ et devient positive pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$. Cette remarque suggère qu'il doit exister un taux de cobalt y ($0,20 \leq y \leq 0,90$) pour lequel le volume reste pratiquement constant lorsque x varie. Ce point est extrêmement important du point de vue appliqué. Il mériterait d'être approfondi par les groupes de recherche intéressés par une application de ces matériaux dans des générateurs électrochimiques ayant une longue durée de cyclage.

IV.2.3. Propriétés électriques des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$

L'étude physico-chimique de ce système n'a pas été faite au-delà de $x = 0,6$, étant donné le risque de décomposition de l'électrolyte aux fortes valeurs du potentiel nécessaire pour réaliser une charge sur des pastilles frittées.

IV.2.3.1. Conductivité électrique

La figure IV.15 représente l'évolution du logarithme de la conductivité électrique avec l'inverse de la température pour les différentes compositions $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,95 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,7$ et $0,6$).

La linéarité des courbes $\log \sigma = f(1000 / T)$ indique que le phénomène de conduction est thermiquement activé dans tout le domaine de composition. La conductivité électrique peut être décrite par une simple loi d'Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp (- \Delta E / kT)$$

La figure IV.16 représente la variation de l'énergie d'activation et de la valeur de la conductivité électrique à température ambiante en fonction du taux de lithium. Elle met en évidence une nette augmentation de la conductivité électrique (à 25°C) accompagnée d'une diminution progressive de l'énergie d'activation dans le domaine de composition $0,8 \leq x \leq 1$ alors que pour les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ telles que

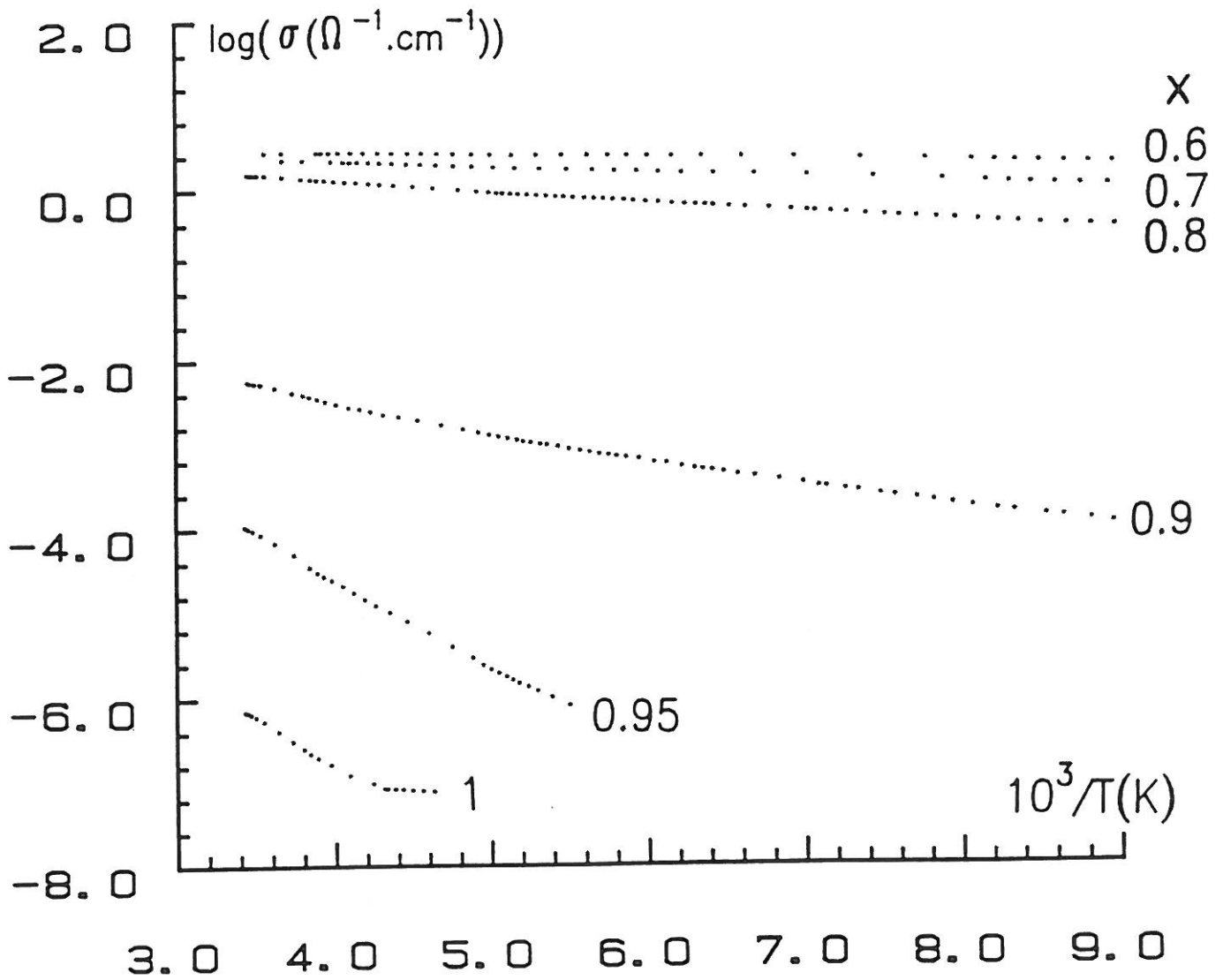


Figure IV.15 Evolution du logarithme de la conductivité électronique, avec l'inverse de la température, des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ($0,6 \leq x \leq 1$).

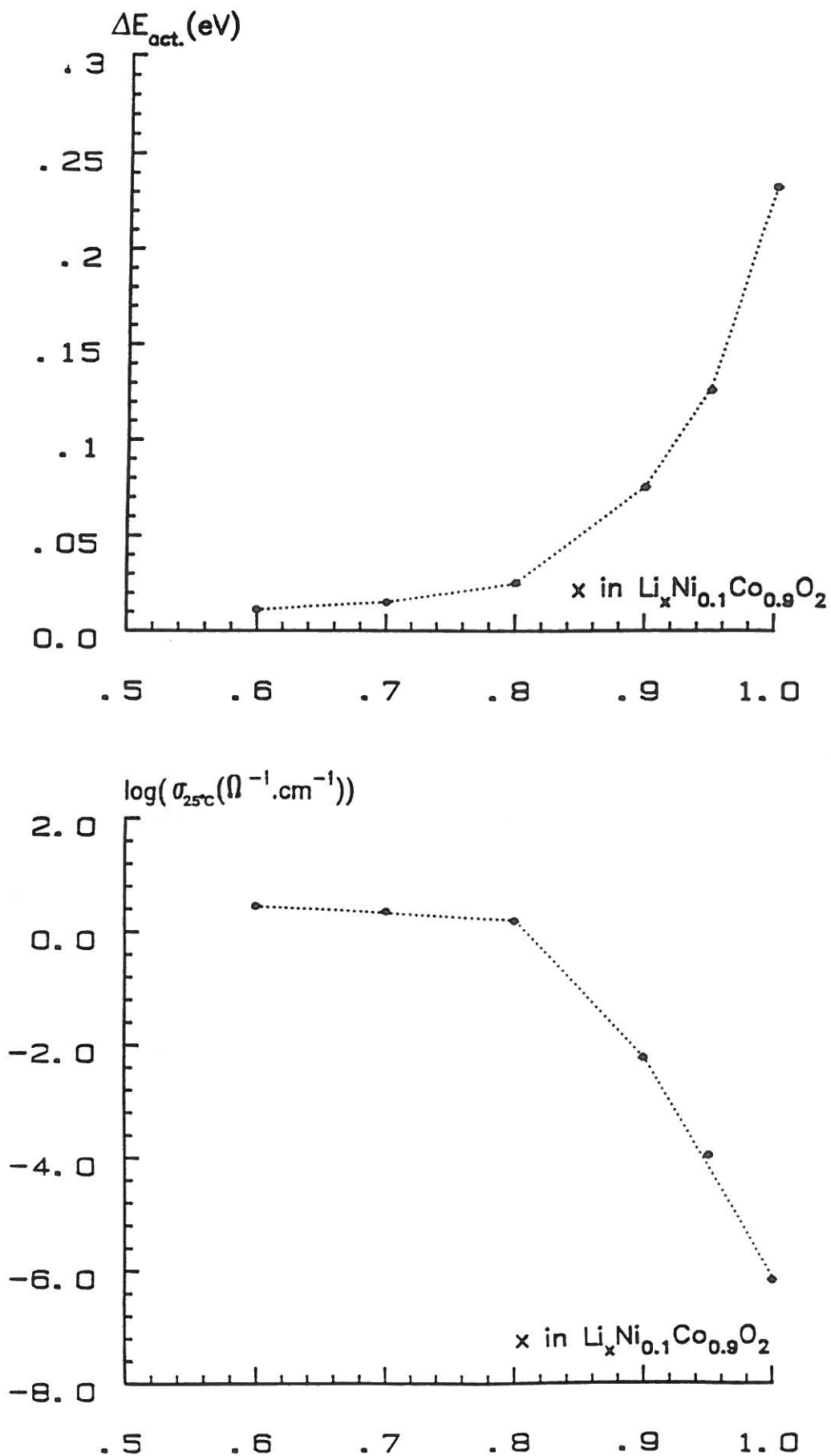


Figure IV.16 Variations de l'énergie d'activation et du logarithme de la conductivité électronique à température ambiante, avec le taux de lithium dans les phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$.



$0,6 \leq x \leq 0,8$, ces deux grandeurs sont pratiquement constantes, même si le taux de lithium varie.

La nature isolante du matériau de départ $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ est due à la faible concentration en ions Ni^{III} ($0,1 e^-$ par unité formulaire). Si pour $0,9 \leq x < 1$ il y avait simple oxydation du nickel sans intervention du cobalt dans le processus électronique, le matériau $\text{Li}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ serait isolant diamagnétique. Or, d'une part, les mesures de conductivité électrique montrent qu'au contraire $\text{Li}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ est plus conducteur que $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ (le rapport entre les valeurs de conductivité à température ambiante est de 10^4) et, d'autre part, la courbe $1/\chi_m = f(T)$ relative à la composition $\text{Li}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ (Fig. IV.17) montre que ce matériau n'est pas diamagnétique et que les ions Ni^{III} ne sont pas totalement oxydés. Ces résultats confirment celui obtenu lors de la caractérisation électrochimique de ce système et montrent que l'oxyde $\text{Li}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ contient simultanément les ions Ni^{III} , Ni^{IV} et Co^{III} , Co^{IV} .

La forte augmentation de la conductivité dans ce domaine ($0,8 < x \leq 1$) résulte à la fois de l'augmentation de la concentration des ions Ni^{IV} (surtout sensible pour $0,95 \leq x \leq 1$) et de l'apparition des ions Co^{IV} (pour $x \leq 0,90$) ; donc de trous ayant une forte mobilité dans la "bande" t_2 du cobalt.

Par ailleurs J. GOODENOUGH a montré que pour des oxydes de la première série des métaux de transition M occupant un site octaédrique et ayant une "bande" t_2 incomplète, le changement de comportement électronique (transition : électrons localisés \leftrightarrow électrons délocalisés) est directement lié à la distance M - M et qu'une délocalisation est envisageable lorsque $d_{\text{M-M}}$ est inférieure à une distance critique R_c donnée par l'équation suivante :

$$R_c = 3,05 - 0,03 (Z - Z_{\text{Ti}}) - 0,04 S (S + 1) \quad (53)$$

où :

Z numéro atomique du métal M

Z_{Ti} numéro atomique du titane

S spin électronique de l'élément de transition M

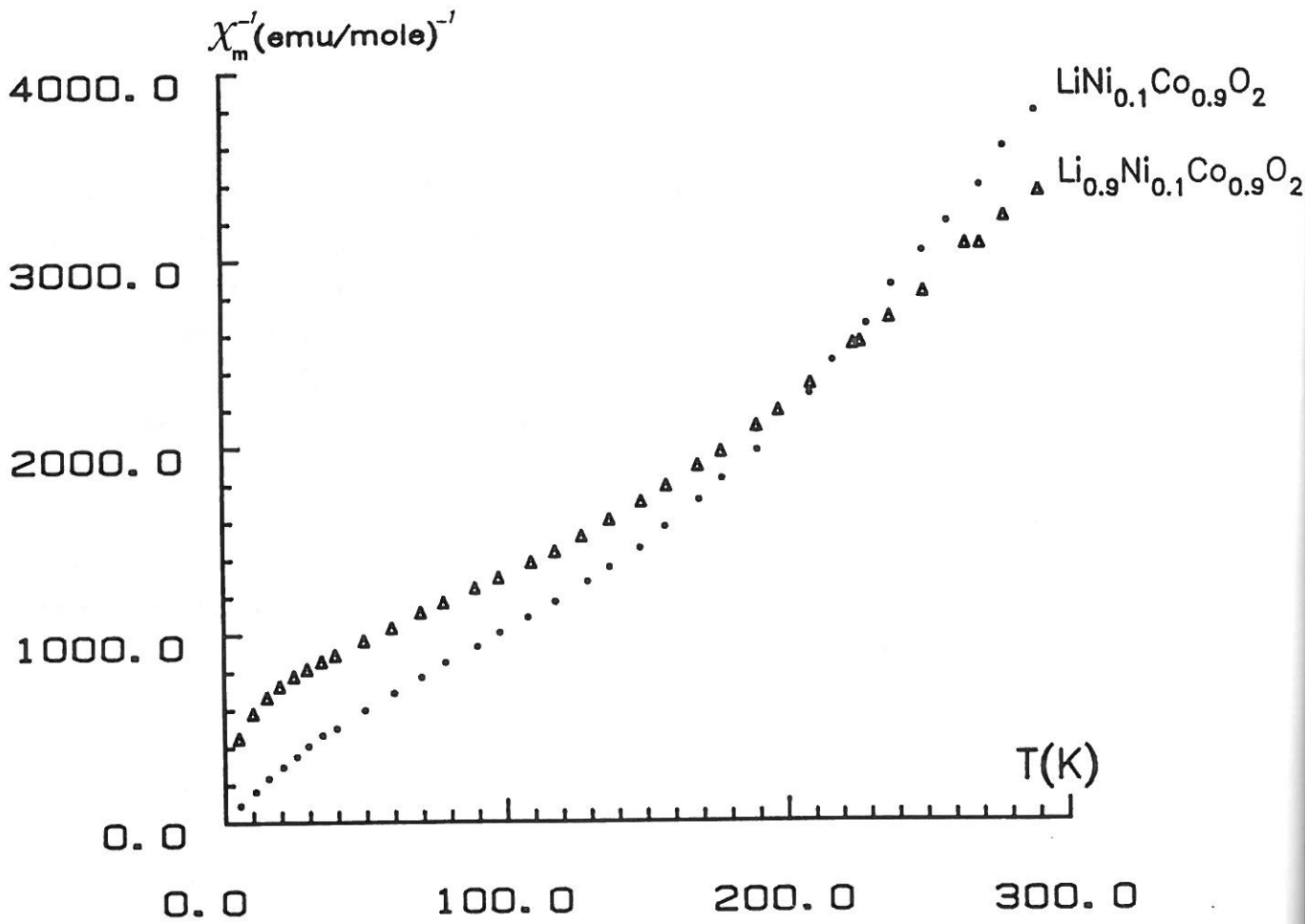


Figure IV.17 Evolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque des phases $\text{LiNi}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$.

Quel que soit le taux de lithium dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$, la condition $d_{\text{M-M}} < R_c$ ($R_c = 2,90 \text{ \AA}$) est satisfaite, un comportement métallique est donc escompté lors de l'oxydation du cobalt. Mais l'existence des ions Ni^{IV} au sein des feuillets ($\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$) des phases oxydées $x < 0,8$ ainsi que la présence de lacunes de lithium dans l'espace de Van der Waals ont tendance à perturber le potentiel périodique de ce matériau et empêchent donc une délocalisation complète des électrons. Il en résulte que le phénomène de conduction reste thermiquement activé ($\Delta E \sim 0,01 \text{ eV}$), même si $d_{\text{M-M}} < R_c$.

Il faut remarquer, en plus, que la constance de la conductivité électronique à température ambiante et de l'énergie d'activation observée pour $x < 0,8$ peut être rapprochée de la constance de la distance cation - cation intrafeuille (a_{hex}) directement liée à l'intégrale d'échange électronique entre orbitales t_2 des ions cobalt.

Une étude analogue menée par J. MOLENDI (54) sur LiCoO_2 a montré que la conductivité électrique des phases désintercalées Li_xCoO_2 ($0,47 < x < 1,0$) augmente d'une façon continue avec la diminution de la concentration en lithium dans ces matériaux sans qu'une transition isolant - métal ait lieu, même si le critère de GOODENOUGH ($d_{\text{M-M}} < R_c$) est vérifié dans le domaine d'intercalation étudié.

Il faut noter que l'anisotropie des propriétés physiques de ces matériaux bidimensionnels introduit une limitation supplémentaire à leur conductivité électronique.

IV.2.3.2. Pouvoir thermoélectrique

La variation thermique du coefficient de Seebeck des solutions solides $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ($x = 0,9 ; 0,8 ; 0,7 ; 0,6$) est représentée sur la figure IV.18. Etant donné la grande résistance du matériau de départ $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$, la mesure du pouvoir thermoélectronique de celui-ci s'est avérée impossible.

Dans tout le domaine de composition étudié $0,6 \leq x \leq 0,9$, les valeurs du coefficient α sont positives et montrent que le processus de transfert est régi d'une façon majoritaire par des trous.

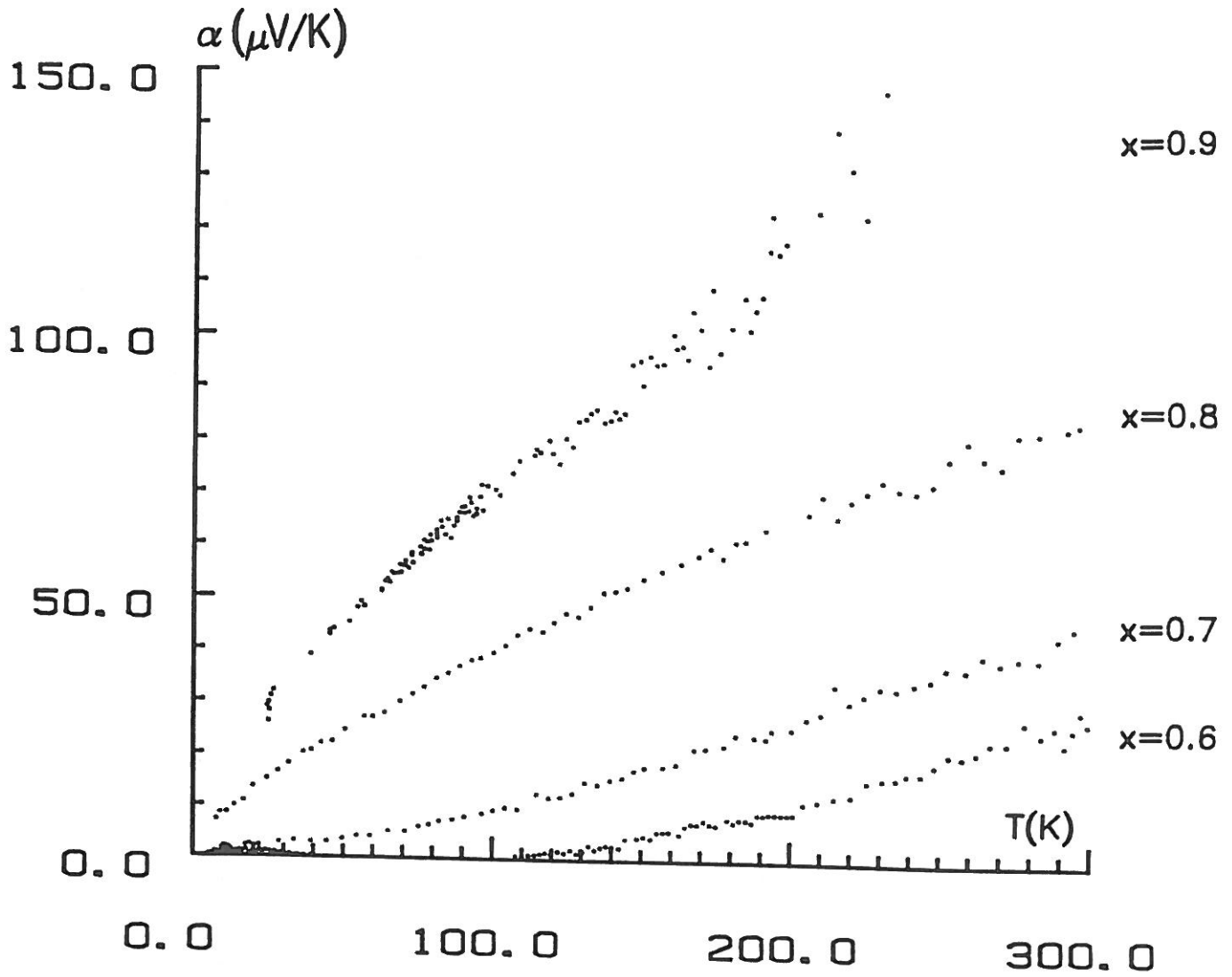


Figure IV.18 Variation thermique du pouvoir thermoélectronique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ($x = 0,9 ; 0,8 ; 0,7 ; 0,6$).

L'oxydation du cobalt pour $x \leq 0,9$ accroît le nombre de porteurs dans ces matériaux (proportionnel à la concentration d'ions Co^{IV}) et provoque donc une diminution du coefficient de Seebeck qui traduit le passage d'un état localisé ($x \geq 0,8$) vers un état plus délocalisé ($x < 0,8$) au cours de la désintercalation du lithium. Par ailleurs, la variation relativement linéaire du coefficient α avec la température témoigne d'un comportement métallique et peut être décrite par la formule classiquement utilisée pour décrire la variation thermique du pouvoir thermoélectronique des métaux (55) :

$$\alpha = (\pi^2 k^2 / 3e) T [\text{dln } \sigma(E) / \text{dE}]_{E = E_F}$$

Cependant, les valeurs élevées du pouvoir thermoélectronique α et le caractère légèrement activé du mécanisme de conduction suggèrent que le comportement de ces bronzes diffère de celui des métaux classiques.

CONCLUSION

L'étude de la relation : réaction d'intercalation / désintercalation - propriétés physiques dans le système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ nous a permis de caractériser l'évolution des propriétés structurales, électriques et magnétiques engendrées par l'oxydation électrochimique du feuillet ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$) préparé à haute température.

Sur la base des résultats obtenus en étudiant l'évolution systématique des propriétés physiques des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ qui semblent décrire le comportement général du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ et en tenant compte des travaux antérieurs réalisés sur des oxyhydroxydes comportant le même type de feuillet ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), un schéma énergétique très simplifié permettant de rendre compte de tous les processus d'oxydo-réduction mis en évidence durant cette étude a été établi. La figure IV.19 représente ce schéma énergétique pour $y = 0,2$ et $y = 0,9$ construit sur la base d'une forte localisation électronique (confirmée par étude magnétique et électrique).

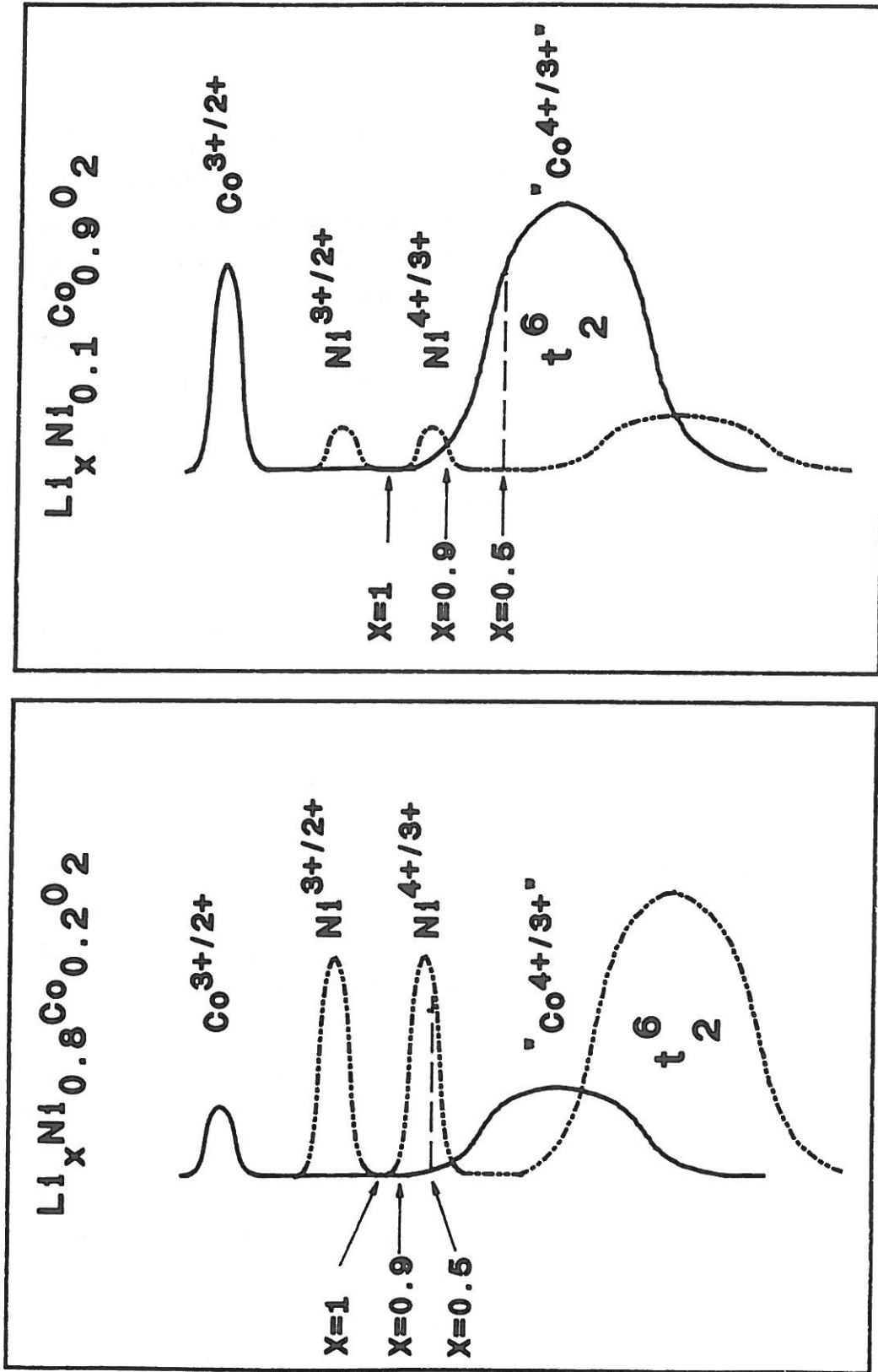


Figure IV.19 Schéma énergétique simplifié rendant compte des propriétés électroniques et électrochimiques des nickelates $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$:
(a) $y = 0,2$
(b) $y = 0,9$.

Si l'on admet l'approche qui consiste à considérer que la tension du générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ est égale à la différence de niveau de Fermi des électrons entre l'électrode négative (ayant un niveau de Fermi constant) et le matériau d'électrode positive $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, l'oxydation préférentielle des ions Ni^{III} suggère de positionner le niveau d'énergie relatif au couple redox $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ plus haut que celui du couple $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$. Ainsi, pour la phase riche en nickel ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$), l'oxydation du nickel trivalent revient à déplacer le niveau de Fermi dans la "bande" $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$.

De plus, la coexistence des ions Ni^{III} , Ni^{IV} , Co^{III} et Co^{IV} dans la phase $\text{Li}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ montre le chevauchement des niveaux d'énergie de ces deux couples redox (Fig. IV.19). L'oxydation des ions Co^{III} crée des trous de très forte mobilité dans la bande $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ (t_2) puisque la conductivité électronique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ croît d'une façon spectaculaire avec l'avancement de la désintercalation du lithium. Cependant, la délocalisation électronique escomptée pour les phases les plus oxydées est inhibée par la présence des atomes de nickel et des lacunes de lithium qui perturbent le potentiel périodique.

*BIBLIOGRAPHIE
DE LA PARTIE A*

1. C. DELMAS, G. LE FLEM, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER
J. Phys. Chem. Solids, **39**, 55 (1978).
2. T.A. HEWSTON et B.L. CHAMBERLAND
J. Phys. Chem. Solids, **48**, 97 (1987).
3. J.P. KEMP et P.A. COX
J. Phys. : Condens. Matter, **2**, 9653 (1990).
4. P.F. BONGERS
Ph.D. Dissertation, The University of Leiden, Leiden, The Netherlands (1957).
5. F. KERN et N. PERAKIS
C.R. Acad. Sc. Paris, **279**, 143 (1974).
6. G. DUTTA, A. MANTHIRAM, J.C. GRENIER et J.B. GOODENOUGH
J. Solid State Chem., (soumis pour publication).
7. S. KIKKAWA, S. MIYAZAKI et M. KOIZUMI
J. Solid State Chem., **62**, 35 (1986).
8. H.J. ORMAN et P.C. WISEMAN
Acta Cryst., **C40**, 12 (1984).
9. L.D. DYER, B.S. BORIE, J.R. et G.P. SMITH
J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1499 (1954).
10. M.G.S.R. THOMAS, W.I.F. DAVID, J.B. GOODENOUGH et P. GROVES
Mat. Res. Bull., **20**, 1137 (1985).
11. J.B. GOODENOUGH, K. MIZUSHIMA et T. TAKEDA
Japan. J. Appl. Phys., **19**, 305 (1980) (Supplément 19-3).

12. K. MIZUSHIMA, P.C. JONES, P.J. WISEMAN et J.B. GOODENOUGH
Mat. Res. Bull., **15**, 783 (1980).
13. E. PLICHTA, M. SALOMON, S. SLANE, M. UCHIYAMA, D. CHUA,
W.B. EBNER et H.W. LIN
J. Power Sources, **21**, 25 (1987).
14. J.R. DAHN, U. VON SACKEN et C.A. MICHAEL
Solid State Ionics, **44**, 87 (1990).
15. J.R. DAHN, U. VON SACKEN, M.W. JUSKOW et H. AL-JANABI
J. Electrochem. Soc., **138**, 2207 (1991).
16. J.M. TARASCON
J. Electrochem. Soc., **132**, 2089 (1985).
17. M. LAZZARI et B. SCROSATI
J. Electrochem. Soc., **127**, 773 (1980).
18. R. KANNO, Y. TAKEDA, T. ICHIKAWA, K. NAKANISHI et O. YAMAMOTO
J. Power Sources, **26**, 535 (1989).
19. J.R. DAHN, R. FONG, M.J. SPOON
Phys. Rev. B, **42**, 6424 (1990).
20. Y. NISHI, H. AZUMA et A. OMARU
U.S. Patent, 4, 959, 281, Sept. 25 (1990).
21. A. LECERF, M. BROUSSELY et J.P. GABANO
European Patent Application : EP 89110158 (1989).
22. T. NAGAURA, M. YOKOKAWA et T. HASHIMOTO
U.K. Patent Application : GB 2, 196, 785 (1988).

23. R.D. SHANNON et G.T. PREWITT
Acta Cryst., **B25**, 925 (1969).
24. H. TAGUSHI et Y. TAKAHASHI
J. Mater. Sci., **19**, 3347 (1984).
25. A.J. BOSMAN et G. CREVECOEUR
Phys. Rev., **144** (2), 763 (1966).
26. J.B. GOODENOUGH, D.G. WICKHAM et W.J. CROFT
J. Phys. Chem. Solids, **5**, 107 (1958).
27. V.W. BRONGER, H. BADE et W. KLEMM
Z. Anorg. Allg. Chem., **333**, 188 (1964).
28. I.J. PICKERING, J.T. LEWANDOWSKI et A.J. JACOBSON
Communication orale.
29. J. MORALES, C. PEREZ-VICENTE et J.L. TIRADO
Mat. Res. Bull., **25**, 623 (1990).
30. H.M. RIETVELD
J. Appl. Cryst., **2**, 65 (1969).
31. D.B. WILES et R.A. YOUNG
J. Appl. Cryst., **14**, 149 (1981).
32. C. DELMAS, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER
Physica B, **99**, 81 (1980).
33. A.MAAZAZ, C.DELMAS et P. HAGENMULLER
J. Incl. Phenom., **1**, 45 (1983).
34. K. VIDYASAGAR et J. GOPALAKRISHNAN
J. Solid State Chem., **42**, 217 (1982).

35. S. PASSERINI, B. SCROSATI et A. GORENSTEIN
J. Electrochem. Soc., **137**, 3207 (1990).
36. J.H. DE BOER et E.J.W. VERWEY
Proc. Phys. Soc., **49**, 59 (1937).
37. J.P. KEMP, P.A. COX et J.W. HODBY
J. Phys. : Condens. Matter, **2**, 6699 (1990).
38. K. HIRAKAWA, H. KADOWAKI et K. UBUKOSHI
J. Phys. Soc. Jpn, **54** (9), 3526 (1985).
39. L. LAPLUME
L'Onde Electrique, **335**, 113 (1955).
40. S. MIYAZAKI, S. KIKKAWA et M. KOIZUMI
Synthetic Metals, **6**, 211 (1983).
41. G.M. ANDERSON, J. IQBAL, D.W.A. SHARP, J.M. WINFIELD,
J.H. CAMERON et A.G. Mc LEOD
J. Fluorine Chem., **24**, 303 (1984).
42. A. MENDIBOURE et C. DELMAS
Comput. Chem., **11** (3), 153 (1987).
43. C. FAURE
Thèse de l'Université Bordeaux I (1991).
44. A.R. WIZANSKI, P.E. RANCH et F.J. DISALVO
J. Solid State Chem., **81**, 203 (1989).
45. M.S. WHITTINGHAM
Science, **192**, 1126 (1976).

46. J.J. BRACONNIER
Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux (1983).
47. M.S. WHITTINGHAM et A.H. THOMPSON
J. Chem. Phys., **62** (4), 1588 (1975).
48. D.W. MURPHY, C. CROS, F.J. DISALVO et J.V. WASZCZAK
Inorg. Chem., **16** (12), 3028 (1977).
49. P. DENIART, P. CHEVALIER, L. TRICHET et J. ROUXEL
Synthetic Metals, **5**, 141 (1983).
50. B.N. FIGGIS
Introduction to ligand Field, Wiley Interscience, New York (1973).
51. P. DORDOR, E. MARQUESTAUT et G. VILLENEUVE
Rev. Phys. Appl., **15**, 1607 (1980).
52. Y. BORTHOMIEU
Thèse de l'Université Bordeaux I (1990).
53. J.B. GOODENOUGH
"Progress in Solid State Chemistry" (H. Reiss, Ed.), Vol. 5, p. 195, Pergamon,
Elmsford, N.Y. (1971).
54. J. MOLENDI, A. STOKLOSA et T. BAK
Solid State Ionics, **36**, 53 (1989).
55. N.F. MOTT et H. JONES
"The Theory of the Properties of Metals and Alloys", Clarendon Press, Oxford
(1936).

PARTIE B

LES NICKELATES COBALTES AU SODIUM :



INTRODUCTION

L'étude physico-chimique des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ fait suite à celle réalisée sur les oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ présentant le même feuillet ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$). Cependant, le remplacement du lithium par le sodium, en entraînant un changement de la covalence de ce feuillet, peut provoquer une divergence entre les propriétés de ces deux systèmes ainsi que le laisse prévoir la différence des propriétés physico-chimiques des deux oxydes LiNiO_2 et NaNiO_2 .

Outre l'intérêt de leur étude sur le plan fondamental, les oxydes $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ constituent des précurseurs d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de nickel, utilisés comme matière active des générateurs Ni / Cd ou Ni / H_2 dont les performances électrochimiques sont étroitement corrélées aux propriétés physiques des phases mères : $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

Par ailleurs, la désintercalation du sodium à partir des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ est susceptible d'engendrer des transformations structurales similaires à celles généralement observées dans les phases Na_xMO_2 , étant donné le changement du caractère de la liaison Na-O avec le taux de sodium.

Ainsi, après une description des différents types d'empilements des oxydes lamellaires A_xMO_2 , essentiellement rencontrés au cours de cette étude, une caractérisation des propriétés physico-chimiques des oxydes $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ sera présentée. Nous finirons cette partie par une étude du comportement électrochimique de ces matériaux dans des batteries au sodium.

Chapitre I

DESCRIPTION DES DIFFERENTS TYPES STRUCTURAUX DES OXYDES A_xMO_2

La structure de la plupart des oxydes ternaires A_xMO_2 (A : Li, Na, K, ... ; M : métal de transition) peut être considérée comme une variante de la structure type NaCl. Elle peut être décrite comme un empilement de feuillets bidimensionnels (MO_2) formés de polyèdres (MO_6) qui sont généralement des octaèdres. L'ionicité de la liaison M-O rend la charge formelle des couches oxygénées très élevée, en conséquence une couche d'ions alcalins est nécessaire pour stabiliser ce type de matériaux en écrantant les atomes d'oxygène.

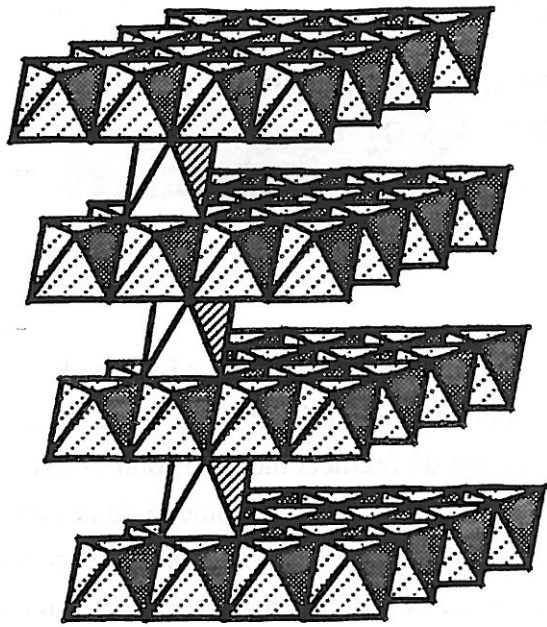
La disposition des feuillets (MO_2) les uns par rapport aux autres, largement corrélée à la taille et aux taux d'élément alcalin, détermine les types structuraux.

Conventionnellement, les lettres P ou O sont utilisées pour désigner respectivement le site prismatique ou octaédrique de l'élément alcalin. Cette lettre est suivie d'un chiffre indiquant le nombre de couches (MO_2) par maille ; elle est affectée du symbole "prime" dans le cas où ce site est distordu (1).

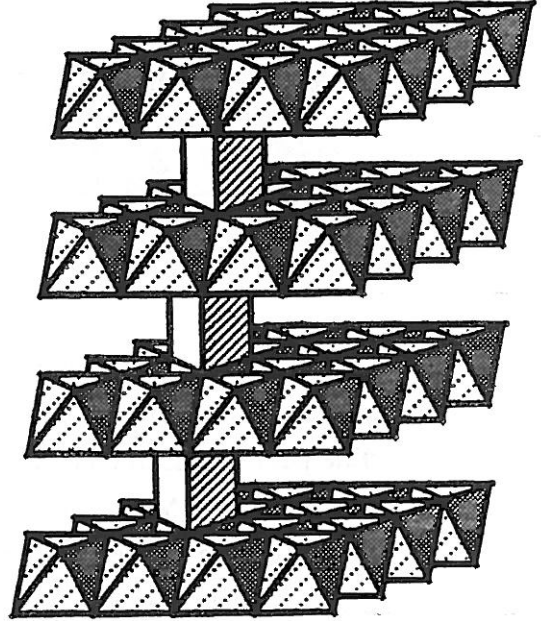
Les types structuraux les plus fréquents sont :

➔ Structure type O3

L'empilement oxygéné est de type ABCABC ; les cations occupent des sites octaédriques trigonalement distordus. La structure est alors de type α -NaFeO₂ où les octaèdres (MO_6) et (AO_6) partagent des arêtes (Fig. I.1). Cette structure de symétrie rhomboédrique qui caractérise LiNiO₂ a été amplement discutée dans la Partie A de ce mémoire.



O3



P3

Figure I.1 Représentation schématique des structures type O3 et P3.

Si la plupart des oxydes ternaires au lithium Li_xMO_2 présentent cette structure (2, 3), ceux au sodium ne l'adoptent que pour des taux élevés d'alcalins (4, 5). La différence de covalence des deux liaisons Li-O et Na-O en est principalement la cause.

Dans certains cas, une distorsion monoclinique de la maille apparaît, elle peut résulter de deux facteurs :

- ♦ Le premier, dû à une distorsion des octaèdres (MO_6) par effet Jahn-Teller des ions M^{III} : c'est notamment le cas de NaNiO_2 (6) et NaMnO_2 (7).
- ♦ Le deuxième, dû à un léger glissement des feuillets (MO_2) les uns par rapport aux autres, résultat de l'augmentation de la covalence de la liaison M-O quand le taux en élément alcalin diminue (8). Dans ce cas, le polyèdre de coordination de l'élément alcalin peut être considéré comme intermédiaire entre un octaèdre et un prisme à base triangulaire. La structure est alors conventionnellement désignée par O'3.

➔ Structure type P3

Dans ce cas, l'empilement oxygéné est de type ABCCA. L'ion alcalin occupe un prisme à base triangulaire, partageant une face avec un octaèdre (MO_6) d'un feuillet (MO_2) et trois arêtes avec trois octaèdres différents du feuillet adjacent (MO_2) (Fig. I.1).

Un site prismatique, nécessitant deux couches oxygénées superposées de part et d'autre, correspond à une coordinence "lâche" de l'ion alcalin et nécessite donc la présence de gros cations A^+ et d'une charge formelle peu élevée des couches oxygénées. Ainsi, ce type structural est-il rencontré dans de nombreux oxydes Na_xMO_2 (8) et K_xMO_2 (9) à faible taux d'élément alcalin. La diminution du nombre d'ions alcalins intercalés entre les feuillets (MO_2), en augmentant la covalence des feuillets (MO_2) et en diminuant la cohésion du réseau, permet la formation de l'environnement trigonal prismatique. Comme dans le cas de

l'empilement type O3, il existe une variante de la structure type P3, notée P'3, résultant d'une légère distorsion monoclinique de celle-ci.

Ces quatre types d'empilements constituent les principales structures rencontrées au cours de ce travail. D'autres types structuraux existent, ils diffèrent des précédents par le type d'empilement des feuillets (MO_2) ou par la nature même du polyèdre de coordination autour de l'élément trivalent (tétravalent). C'est notamment le cas des phases ANbO_2 qui comportent un environnement trigonal prismatique du niobium (10).

Chapitre II

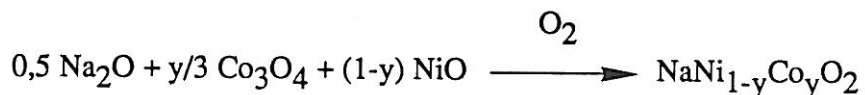
ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU SYSTEME $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

INTRODUCTION

La solution solide $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ a été préalablement mise en évidence par J.J. BRACONNIER (8) qui a utilisé ces matériaux comme précurseurs de phases hydratées dont les performances électrochimiques, dans des générateurs Ni/Cd, sont très sensibles à la présence du cobalt (11, 12). Cependant, à l'exception de NaNiO_2 , aucune caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques n'a été réalisée bien qu'il existe une étroite corrélation entre les propriétés de ces nickelates cobaltés et le comportement électrochimique des phases hydratées engendrées lors de leur hydrolyse par chimie douce. C'est ainsi qu'une étude générale des oxydes lamellaires $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ a été entreprise.

II.1. PREPARATION

Les nickelates de sodium substitués au cobalt ont été obtenus, comme leurs homologues au lithium, par réaction directe à partir du mélange d'oxydes selon (8) :



5 % en masse d'oxyde de sodium a été mis en excès afin de compenser les pertes de Na_2O qui ont lieu par évaporation lors de la réaction.

Le mélange d'oxydes est broyé en boîte sèche, pastillé puis mis dans une nacelle en or avant d'être recuit à 600°C pendant une nuit, puis à 800°C pendant 48 heures. Deux recuits successifs à 800°C sont nécessaires pour obtenir une phase pure $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

Ainsi que l'ont montré des travaux antérieurement réalisés au Laboratoire (13), la solution solide $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ est limitée à un taux de substitution $y = 0,5$, au contraire des nickelates $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ qui présentent une solution solide continue ($0 \leq y \leq 1$). Les phases obtenues $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ se présentent sous forme de poudres noires hygroscopiques et, par conséquent, toutes les manipulations visant à caractériser ces produits ont dû être réalisées en boîte sèche.

II.2. CARACTERISATION STRUCTURALE

II.2.1. L'oxyde NaNiO_2

La structure cristalline de ce nickelate a été déjà déterminée par L. DYER et al. (6). Ces auteurs ont montré qu'il cristallise dans une structure qui dérive de celle de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ par distorsion monoclinique (groupe d'espace $C2/m$) : l'effet Jahn-Teller des ions Ni^{III} , de configuration électronique ($t_2^6e^1$), provoque une déformation de l'octaèdre (NiO_6) qui présente alors quatre liaisons courtes Ni-O (1,95 Å) et deux liaisons longues Ni-O (2,17 Å) ; ainsi, la symétrie locale du polyèdre de coordination des ions Ni^{III} devient-elle D_{4h} (Fig. II.1).

D'autre part, les octaèdres (NiO_6) et (NaO_6) ayant des arêtes communes, la déformation de l'un en induit une de l'autre. L'octaèdre (NaO_6) présente en conséquence quatre liaisons courtes Na-O (2,29 Å) et deux liaisons longues Na-O (2,34 Å). Il faut cependant remarquer que l'octaèdre (NaO_6) est moins distordu que l'octaèdre (NiO_6) et semble donc jouer un rôle compensateur de la distorsion de l'environnement oxygéné du nickel trivalent.

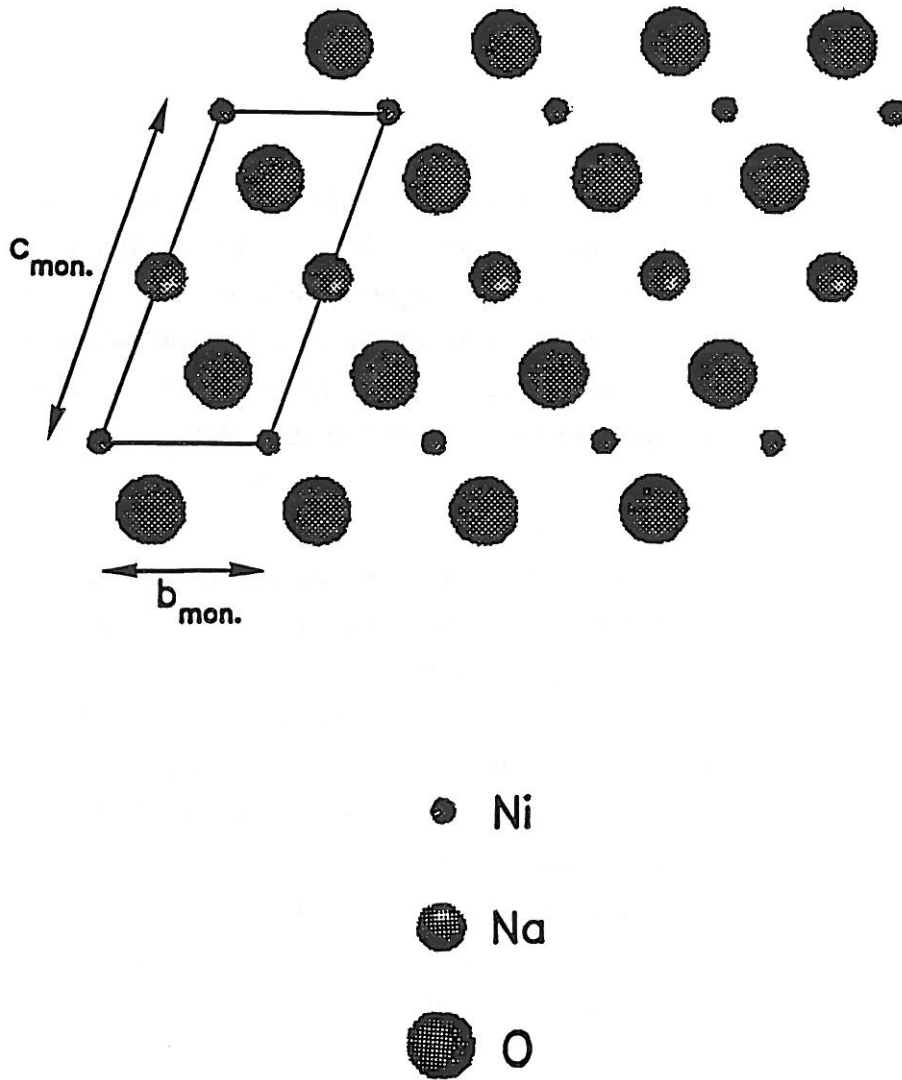


Figure II.1 Projection selon le plan $(100)_{\text{mon.}}$ de la structure monoclinique de NaNiO_2 .

Remarque :

L'absence d'une telle distorsion dans LiNiO_2 peut être expliquée d'une part par le caractère moins localisé de l'électron " e^1 " de l'ion Ni^{III} dans LiNiO_2 que dans NaNiO_2 et, d'autre part, par la plus grande covalence de la liaison Li-O par rapport à Na-O : la faible taille du lithium impose un site octaédrique régulier autour de cet ion et par effet coopératif, il contribue à empêcher une distorsion de l'octaèdre (NiO_6).

L'apparition d'une déformation des plans hexagonaux conduit au rapport $a_{\text{mon.}} / b_{\text{mon.}} = 1,86$. Cette valeur est notablement différente de la valeur idéale $\sqrt{3}$ pour laquelle la symétrie du réseau est rhomboédrique. Une telle distorsion (plus prononcée cependant $a_{\text{mon.}} / b_{\text{mon.}} = 1,97$) avait été mise en évidence pour $\text{NaMnO}_2\alpha$ (7) et pour quelques phases déficitaires en élément alcalin, telles que $\text{Na}_{0,75}\text{MnO}_2$ (7) et $\text{Na}_{0,77}\text{CoO}_2$ (8, 14). Si pour les oxydes du manganèse, l'effet Jahn-Teller des ions Mn^{3+} ($t_2^3e^1$) est la cause de cette distorsion, il n'en est pas de même pour $\text{Na}_{0,77}\text{CoO}_2$ dont la distorsion est probablement due à un glissement des feuillets (CoO_2), favorisé par la grande ionicité de la liaison Na-O. Il faut toutefois noter qu'aucune étude structurale fine n'a été réalisée à ce jour sur ces matériaux et qu'une légère distorsion des octaèdres MO_6 n'est pas exclue.

Notons qu'aucun désordre sodium / nickel, semblable à celui rencontré lors de l'étude cristallographique de LiNiO_2 , n'a été décelé dans NaNiO_2 étant donné la grande différence de taille des ions Na^+ et Ni^{III} , qui favorise une répartition complètement ordonnée de ces deux cations.

II.2.2. La solution solide $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

L'analyse radiocristallographique des oxydes lamellaires $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ a permis de distinguer trois domaines de composition :

□ **Pour des taux de substitution $y < 0,2$**

Ces matériaux adoptent la même structure que NaNiO_2 . Cependant, la distorsion monoclinique devient moins forte lorsque le taux de cobalt augmente, ainsi la valeur du rapport $a_{\text{mon.}} / b_{\text{mon.}}$ tend progressivement vers la valeur idéale $\sqrt{3}$ (Fig. II.2).

Comme le laissait prévoir sa configuration électronique ($t_2^6 e^0$, spin faible), l'ion Co^{III} est un ion "sphérique" et donc très stable en site octaédrique régulier. Son inclusion dans le réseau de NaNiO_2 a pour effet de minimiser la distorsion des feuillets ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$) par effet coopératif, puisque les octaèdres (NiO_6) et (CoO_6) ont des arêtes communes, d'où la diminution du rapport $a_{\text{mon.}} / b_{\text{mon.}}$ avec y .

□ **Pour $0,2 \leq y \leq 0,5$**

Les phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cristallisent dans le système hexagonal. Leurs spectres de diffraction X sont caractéristiques de la structure type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (S.G. : $R\bar{3}m$).

□ **Pour $y > 0,5$**

Une lacune de miscibilité a été mise en évidence entre $\text{NaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ et NaCoO_2 , bien que ces deux matériaux aient des paramètres de maille très voisins de telle sorte que cette lacune ne semble pas avoir une origine cristallographique.

Les variations des distances M-M intracouches et intercouches avec le taux de cobalt sont représentées à la figure II.2. Comme dans le cas de la solution solide $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, une diminution progressive de la distance M-M intrafeuillelet, lors de la substitution du cobalt au nickel, est mise en évidence : la différence des rayons ioniques des ions Ni^{III} et Co^{III} en est principalement la cause. L'augmentation continue de la distance interfeuillelet entre $y = 0,2$ et $y = 0,5$, où la symétrie reste rhomboédrique, peut être expliquée en terme de liaisons concurrentielles. En effet, l'augmentation de la covalence de la liaison M-O ($M = \text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y$) par substitution du cobalt au nickel entraîne une diminution de la charge portée par les atomes d'oxygène, ce qui provoque

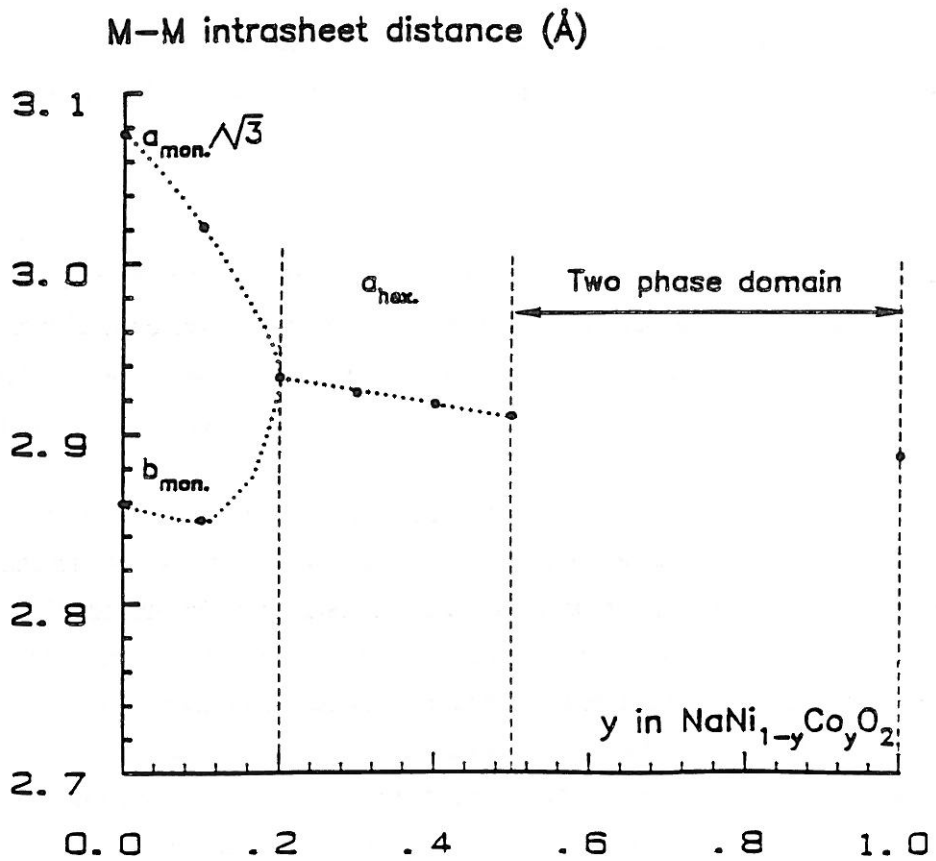
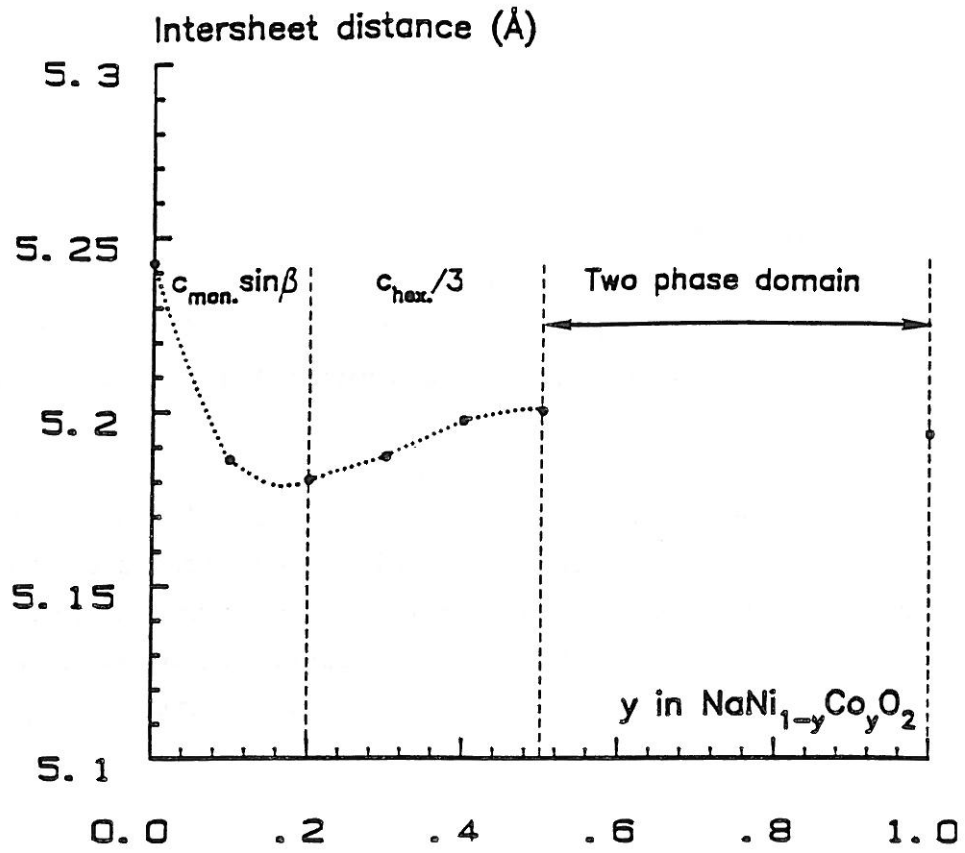


Figure II.2 Variations des distances inter- et intrafeuillet des oxydes $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ avec le taux de cobalt.

une diminution de la cohésion du réseau et donc une augmentation de la distance intercouche.

La substitution du cobalt au nickel, à température ambiante, permet donc de supprimer, pour $y \geq 0,2$, la distorsion monoclinique de NaNiO_2 . Il a été montré auparavant qu'une telle transition (monoclinique \leftrightarrow rhomboédrique) pourrait avoir lieu pour NaNiO_2 par élévation de la température (6). Dans le but de caractériser cette transition ($M \rightarrow R$) pour les phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ présentant ou susceptibles de présenter une distorsion monoclinique, nous avons entrepris une étude physico-chimique de ces matériaux, notamment par diffraction X et par mesures thermique, magnétique et électrique.

II.3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA TRANSITION **M \rightarrow R**

II.3.1. Etude thermique

La caractérisation thermique à haute température a été réalisée à l'aide d'un calorimètre SETARAM DSC 92, alors que l'étude calorimétrique à basse température (210 K - 330 K) a été effectuée avec un microcalorimètre fluxmétrique différentiel. Dans les deux cas, la vitesse de balayage en température a été fixée à 1°C/mn.

Nous avons représenté, à titre d'exemple, sur la figure II.3 les profils des courbes thermiques obtenues pour les oxydes NaNiO_2 et $\text{NaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$. Au cours de la montée en température, un pic endothermique attribuable à la transition $M \rightarrow R$ est mis en évidence. On note une bonne réversibilité de cette transformation structurale pendant la descente en température accompagnée d'un faible phénomène d'hystérésis. La phase $\text{NaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ étant rhomboédrique à température ambiante, une distorsion monoclinique de sa maille hexagonale apparaît au-dessous de 275 K.

Les résultats de cette étude thermique sont rassemblés au tableau II.1. Toutes ces données ont été enregistrées pendant la montée en température ; T_1 et T_2 désignent respectivement les températures du début et de la fin de la transition. Une diminution

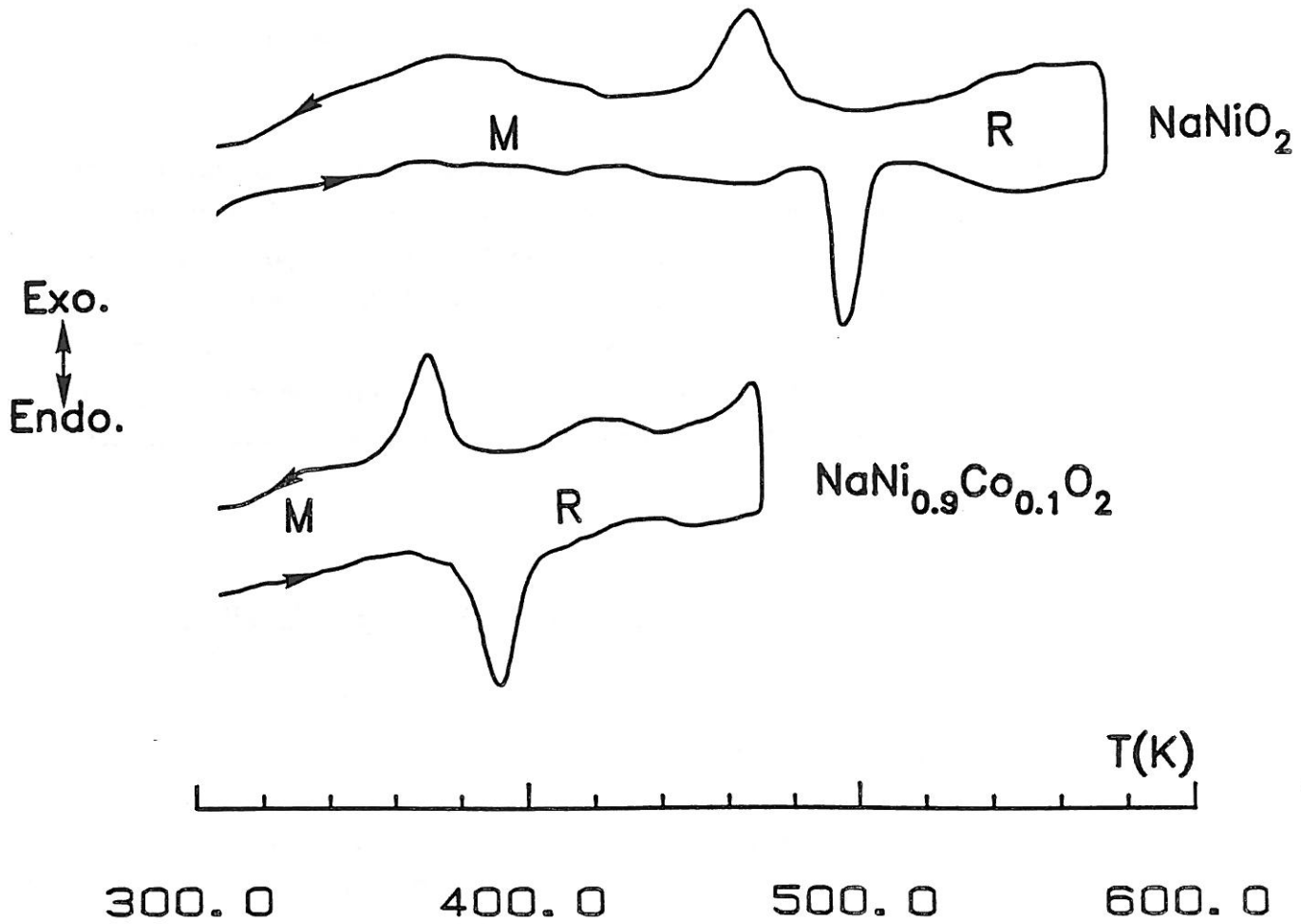


Figure II.3 Profils des courbes thermiques, obtenues par ATD, des oxydes NaNiO_2 et $\text{NaNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$.

y	Symétrie cristalline à $T = 300$ K	T_1 (K)	T_2 (K)	$-\Delta H$ (kcal/mole)
0	monoclinique	490	510	0,95
0,10	monoclinique	370	405	0,54
0,20	rhomboédrique	275	300	0,13
$0,22 \leq y \leq 0,5$	rhomboédrique	< 77 (?)	-	-

Tableau II.1 Paramètres thermiques relatifs à la transition (monoclinique \rightarrow rhomboédrique) des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

progressive et simultanée de la température et de la variation d'enthalpie avec le taux de cobalt est mise en évidence.

L'énergie mise en jeu pendant la transformation $M \rightarrow R$ est celle nécessaire pour annuler macroscopiquement la distorsion des sites oxygénés ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_6$). L'analyse radiocristallographique, à température ambiante, des nickelates cobaltés $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ nous a permis de déduire que l'introduction du cobalt dans le réseau du nickel contribue à la minimisation de cette distorsion. Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, il y a en fait une compensation entre l'énergie stabilisatrice de la distorsion Jahn-Teller autour d'un ion nickel trivalent et l'énergie perdue en distordant un octaèdre CoO_6 . La transformation $M \rightarrow R$ nécessite donc moins d'énergie quand le taux de cobalt augmente.

Nous avons illustré sur la figure II.4 la variation de $(-\Delta H)$ en fonction du taux de cobalt. L'extrapolation de la droite $-\Delta H = f(y)$ au-delà de $y = 0,22$ aboutit à une variation enthalpique ΔH positive et une éventuelle transition rhomboédrique \rightarrow monoclinique impliquerait une destabilisation du système ; ceci explique l'absence de telle transformation, même à très basse température, pour les phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y > 0,20$).

II.3.2. Etude cristallographique en fonction de la température

II.3.2.1. Résultats

L'évolution cristallographique des phases NaNiO_2 et $\text{NaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ en fonction de la température a été étudiée à l'aide d'une chambre ENRAF NONIUS couplée à un diffractomètre INEL à compteur courbe CPS 120.

Les figures II.5 et II.6 représentent les évolutions des spectres de diffraction X, à différentes températures, des deux oxydes. Trois domaines de température sont mis en évidence :

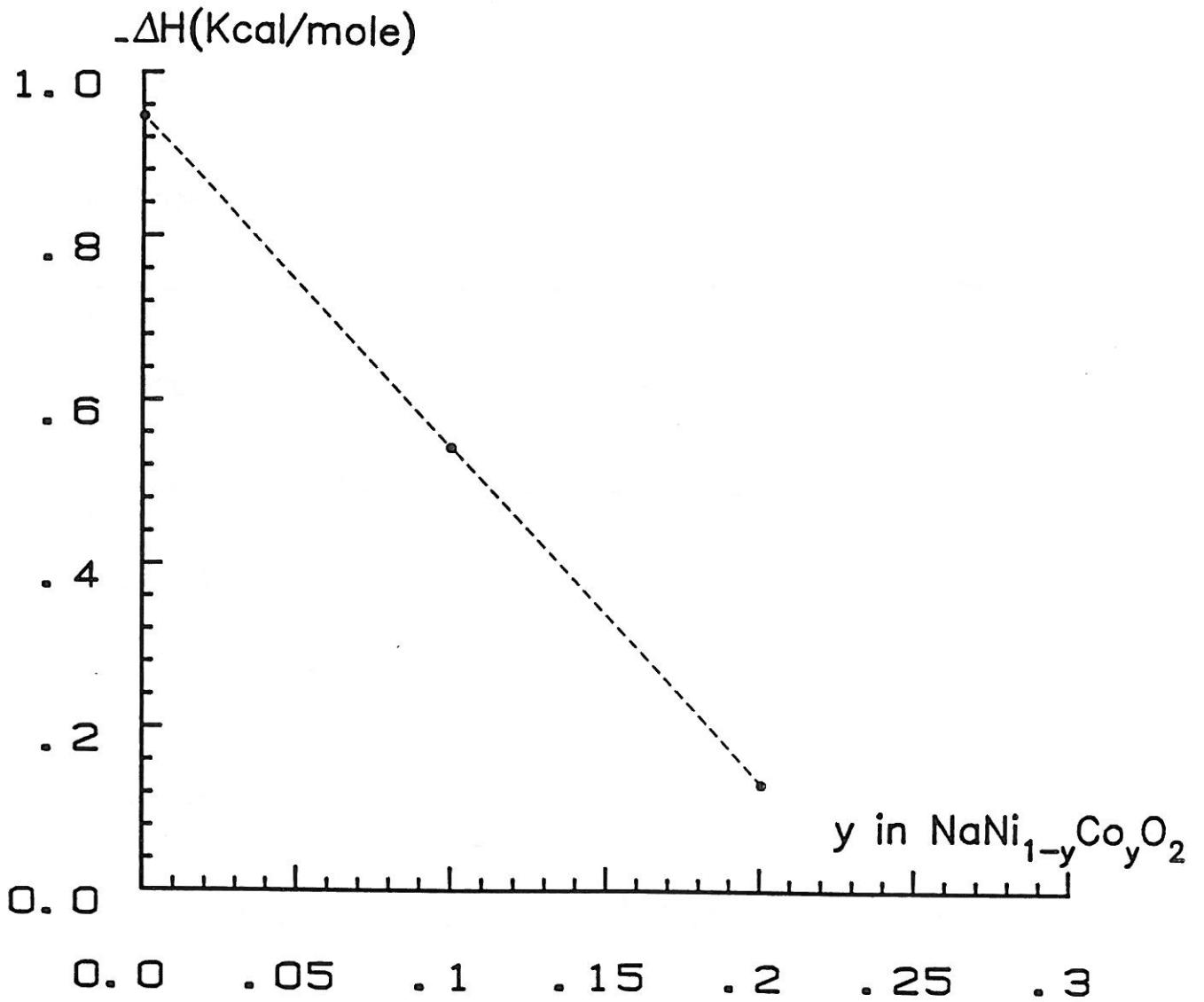


Figure II.4 Variations de l'enthalpie de la transformation rhomboédrique \rightarrow monoclinique avec le taux de cobalt dans les phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

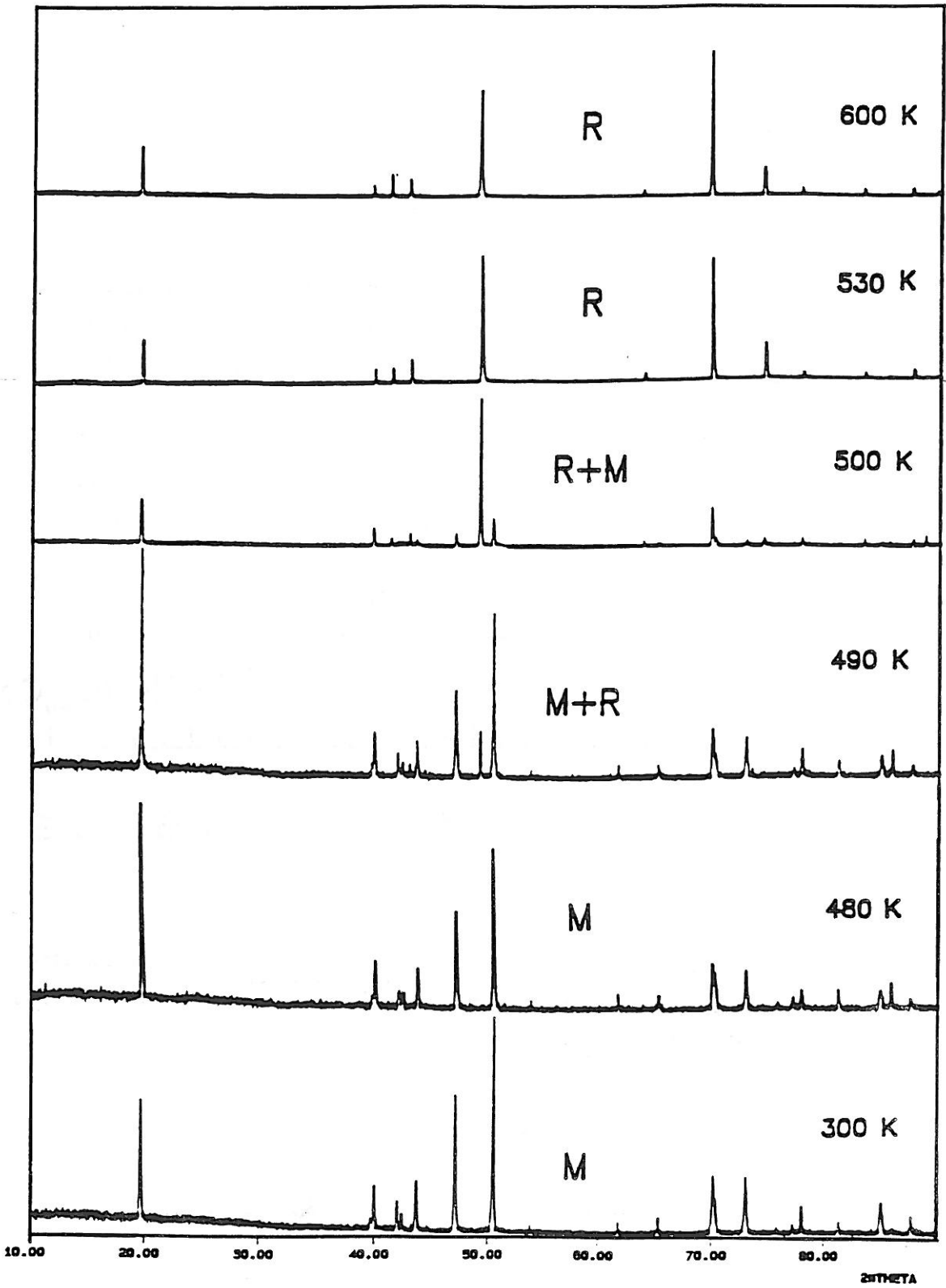


Figure II.5 Evolution des spectres de diffraction X de NaNiO_2 en fonction de la température.

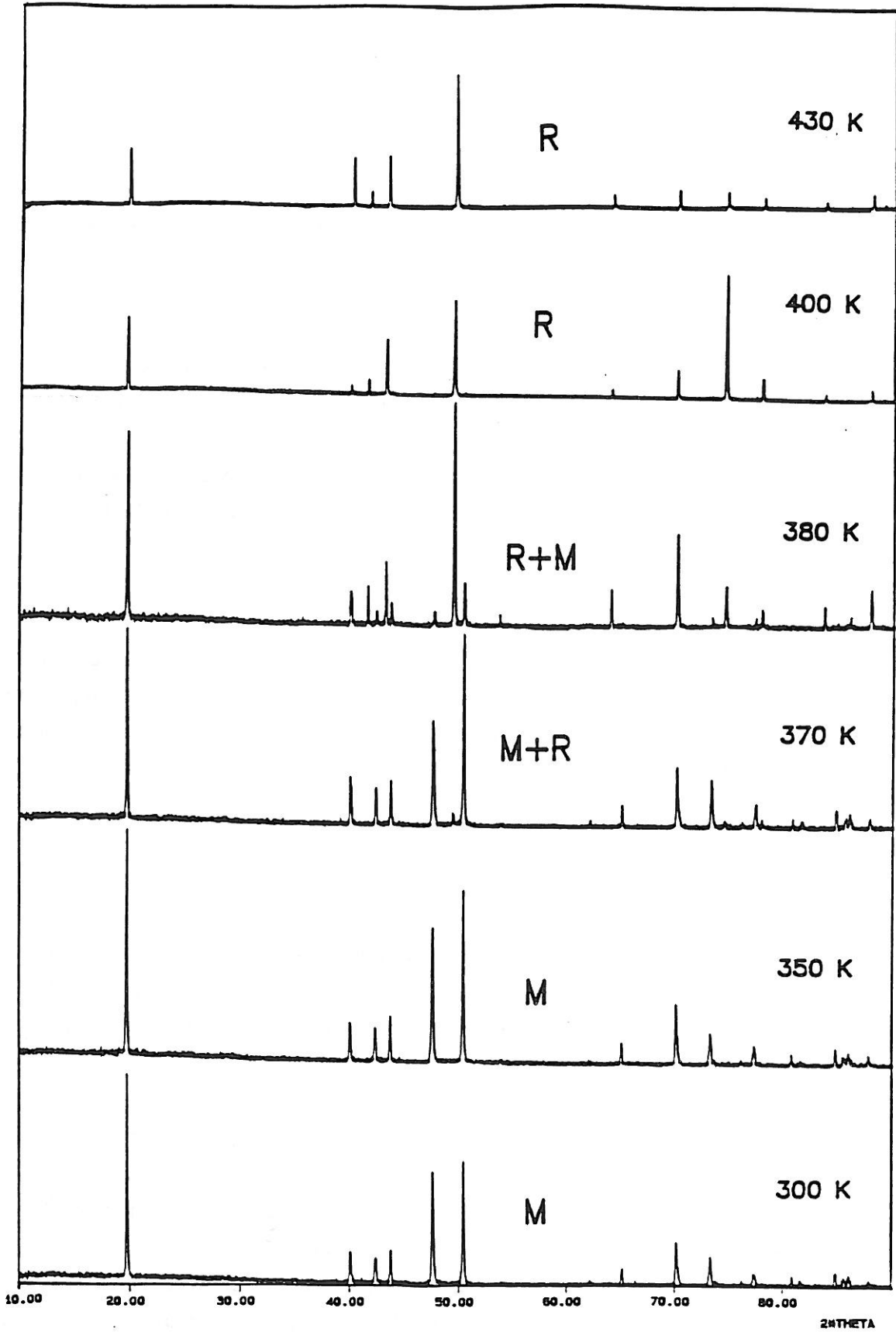


Figure II.6 Evolution des spectres de diffraction X de $\text{NaNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ en fonction de la température.

- Pour $T < T_1$ (T_1 : température du début de la transition), la symétrie cristalline de ces deux oxydes reste monoclinique avec une très faible variation thermique des paramètres de maille.
- Pour $T > T_2$ (T_2 : température pour laquelle il y a disparition complète de la phase monoclinique), les matériaux cristallisent dans le système rhomboédrique.
- Pour $T_1 < T < T_2$, les deux formes coexistent ; la phase monoclinique est dominante au voisinage de T_1 , alors que dès que l'on s'approche de T_2 , la phase rhomboédrique devient majoritaire.

Ainsi que le montrent les figures II.7 et II.8, les variations avec la température des distances Ni-Ni inter- et intrafeuillelet subissent des discontinuités aux températures de transition tandis que le volume de la maille monoclinique varie de façon monotone avec la température.

II.3.2.2. Discussion

Le mécanisme de la transition structurale présentée par les deux nickelates NaNiO_2 et $\text{NaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ étant certainement identique, cette discussion a été limitée à NaNiO_2 , tout en restant valable pour les autres phases présentant la même distorsion monoclinique.

La figure II.9 montre la projection dans le plan $(001)_{\text{mon}}$ d'un feuillet (NiO_2) de la variété basse température de NaNiO_2 . Comme nous l'avons déjà mentionné, les octaèdres (NiO_6) sont déformés à cause de l'effet Jahn-Teller des ions Ni^{III} . La transition structurale $\text{M} \rightarrow \text{R}$, menant à une augmentation de la symétrie de ces octaèdres, est traduite par un réarrangement du squelette oxygéné autour du nickel (et du sodium) afin d'aboutir à un environnement octaédrique plus régulier autour de ces deux cations. Cette augmentation de la symétrie du site du nickel est le résultat du glissement relatif des deux couches oxygénées autour du nickel (Fig. II.9).

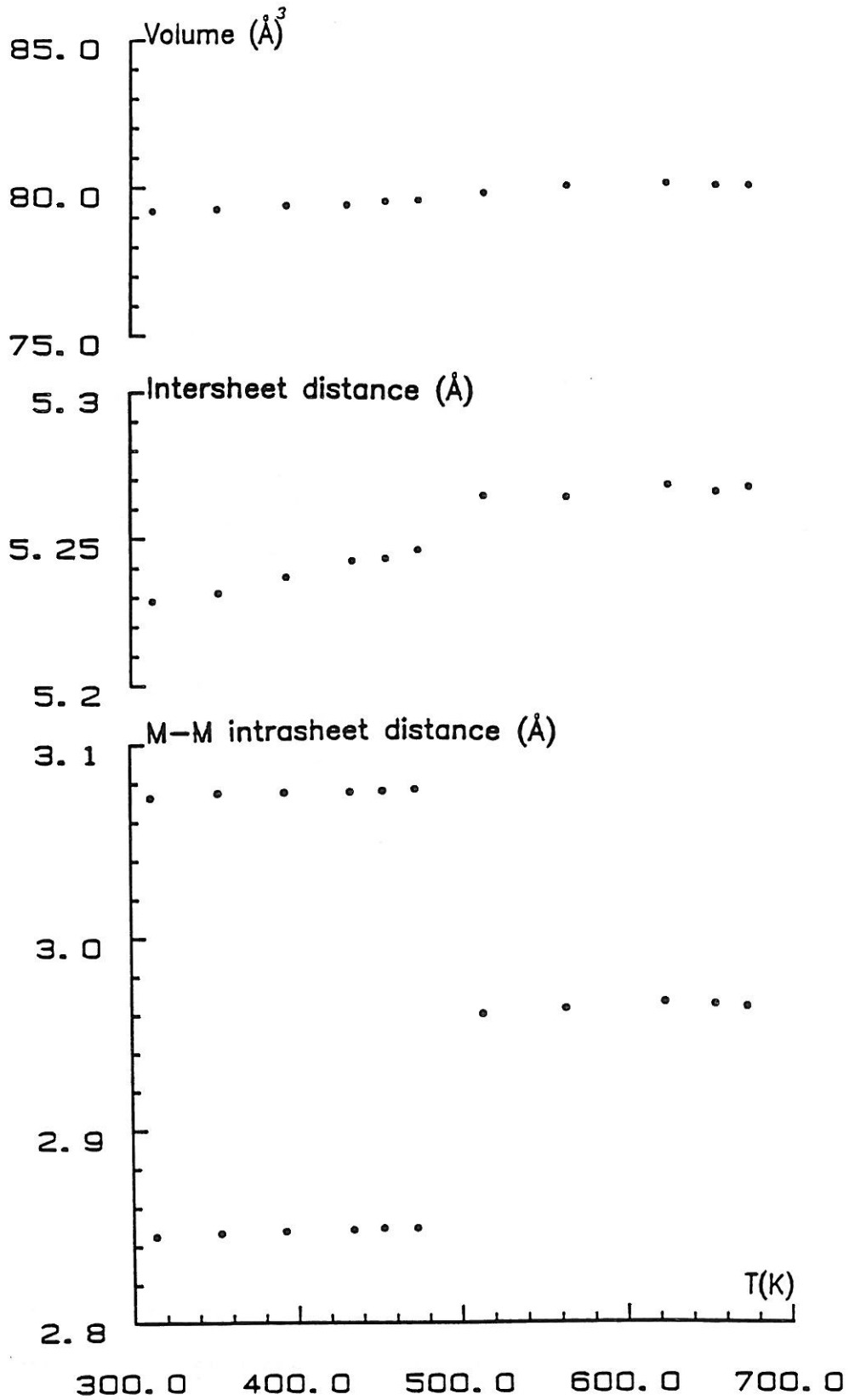


Figure II.7 Evolution thermique des distances, intra- et interfeuillet, ainsi que du volume de la maille monoclinique de l'oxyde NaNiO_2 .

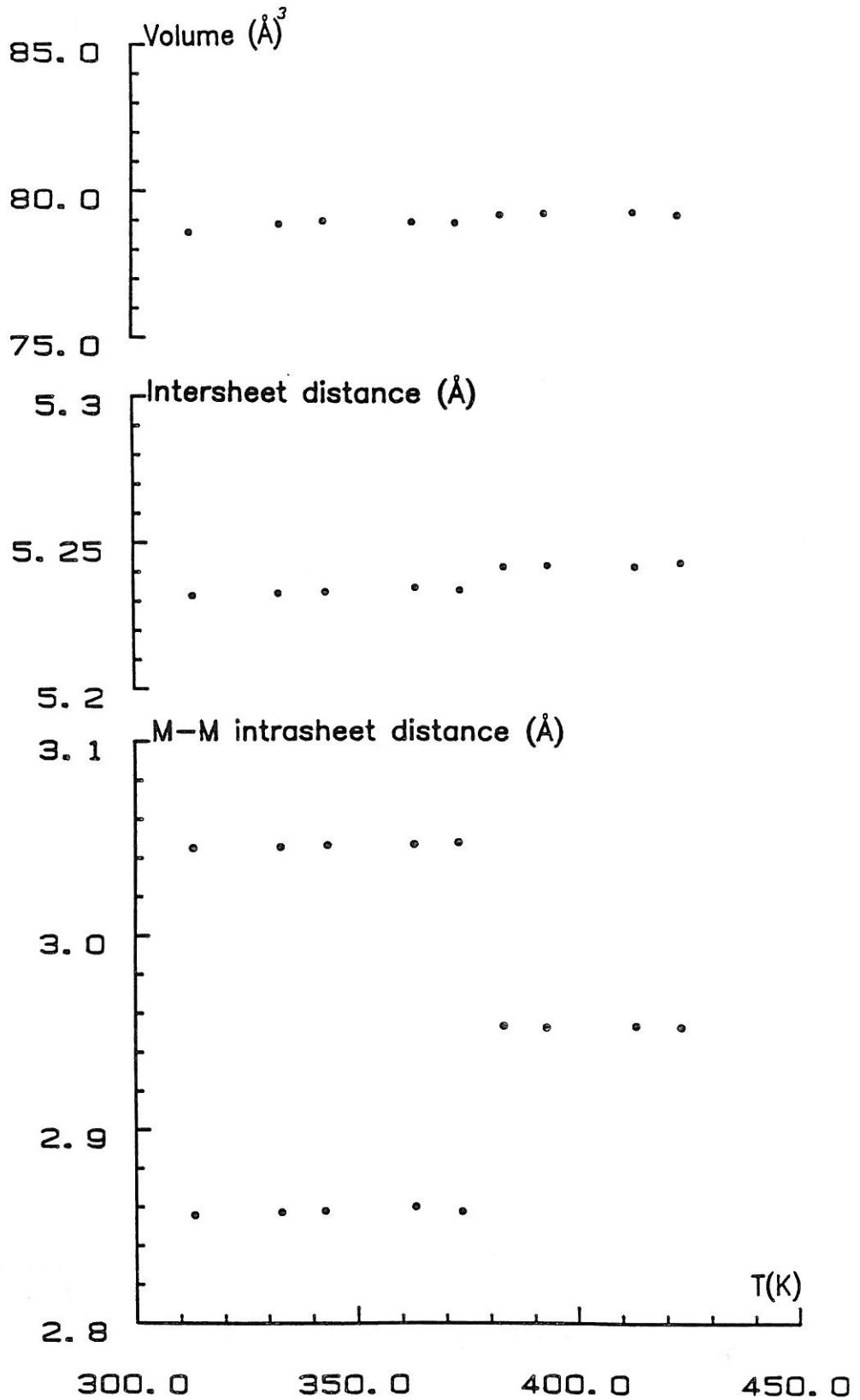


Figure II.8 Evolution thermique des distances, intra- et interfeuillelet, ainsi que du volume de la maille monoclinique de la phase $\text{NaNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$.

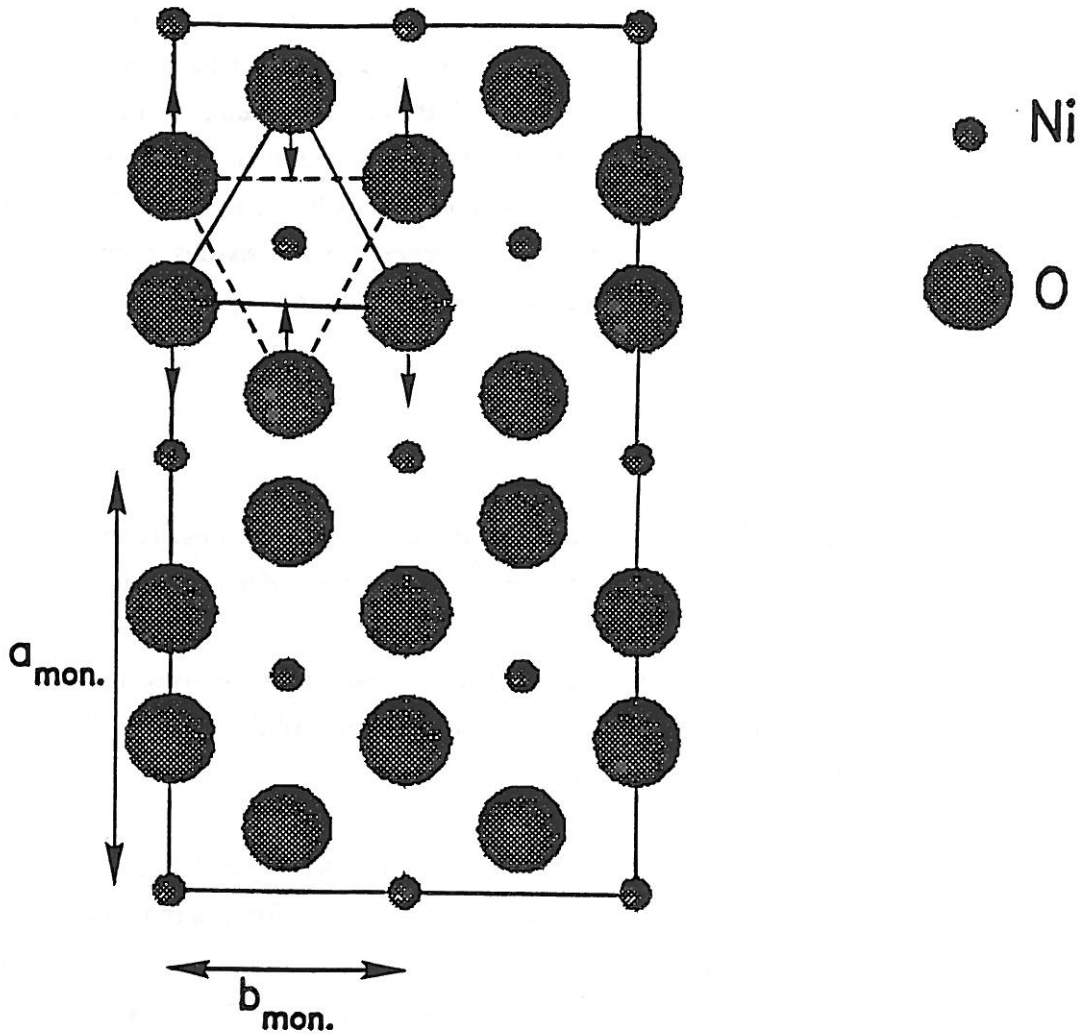


Figure II.9 Projection dans le plan xOy d'un feuillet (NiO_2) montrant le réarrangement du squelette oxygéné au cours de la transition monoclinique \rightarrow rhomboédrique.

La discontinuité mise en évidence dans la variation thermique des paramètres de maille montre que ce glissement se fait d'une façon brutale à la température de transition. Ceci montre que thermodynamiquement, la transformation monoclinique \rightarrow rhomboédrique de NaNiO_2 (et des phases homologues) est une transition du premier ordre. L'existence d'un petit domaine de température, où les deux formes structurales coexistent, peut résulter d'une inhomogénéité de la température lors de l'étude thermique par diffraction X qui peut se superposer, dans le cas des phases cobaltées, à des fluctuations de composition, généralement rencontrées dans des solutions solides mettant en jeu des ions présentant des caractéristiques physico-chimiques voisines.

II.3.3. Etude électrique

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées sous argon entre 200 K et 700 K sur des pastilles frittées à la température de synthèse des matériaux.

Les variations du logarithme de la conductivité électrique avec l'inverse de la température de quelques compositions de la solution solide $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ sont représentées sur les figures II.10 et II.11.

Pour les phases présentant une distorsion monoclinique à basse température ($y \leq 0,2$), la transformation $M \rightarrow R$ s'accompagne d'une forte augmentation de la conductivité électrique à la température de transition, pour NaNiO_2 et $\text{NaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$, et d'un changement de pente de la droite $\log \sigma = f(1/T)$ pour l'oxyde $\text{NaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.

La linéarité des courbes $\log \sigma = f(1/T)$ montre que le phénomène de conduction reste thermiquement activé, même si l'énergie d'activation décroît fortement lors de la transition structurale. Ce résultat est en désaccord avec celui publié antérieurement par J. MOLENDI (15), qui rapporte qu'à haute température, NaNiO_2 devient métallique. L'étude magnétique, présentée dans la suite de ce mémoire, confirme la localisation électronique dans ce matériau. Notons, en outre, que la conductivité électrique augmente avec le taux de cobalt pour $0 \leq y \leq 0,2$ et chute pour des taux de substitution $y > 0,2$.

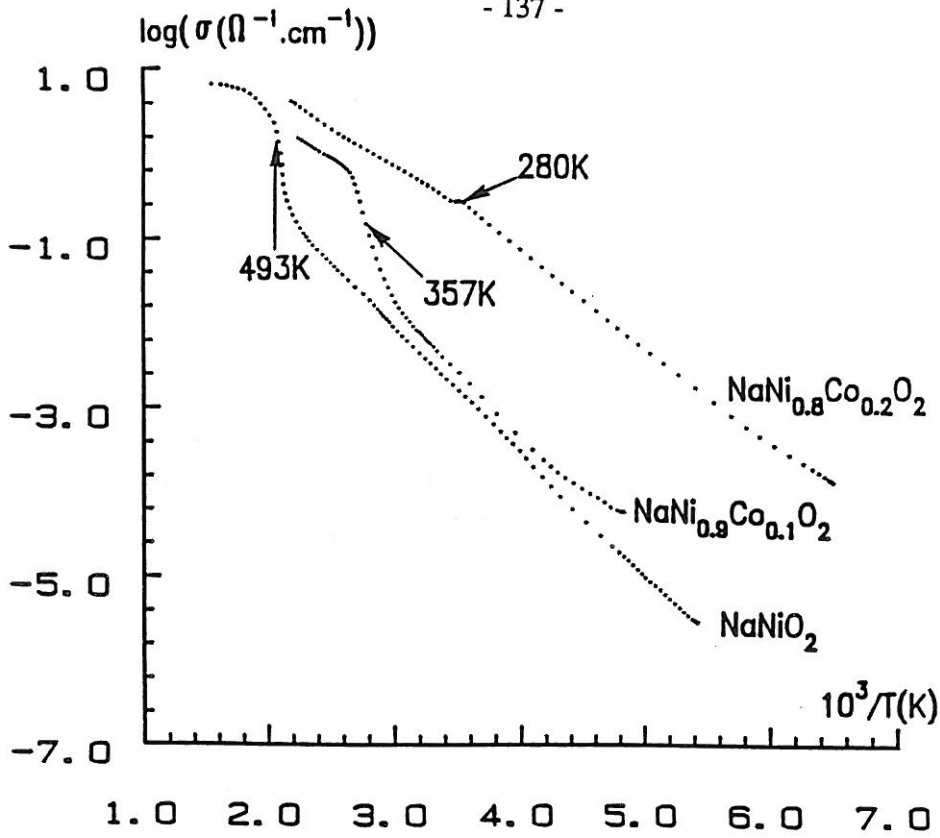


Figure II.10 Variations du logarithme de la conductivité électronique avec l'inverse de la température des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0 ; 0,1 ; 0,2$).

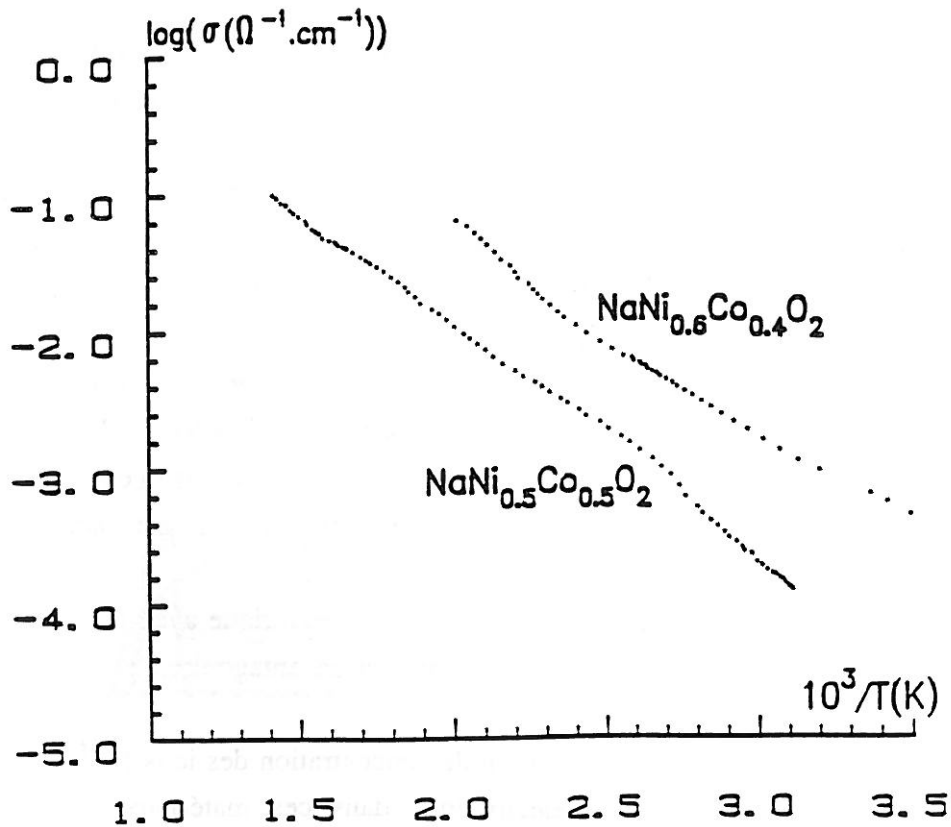


Figure II.11 Variations du logarithme de la conductivité électronique avec l'inverse de la température des phases $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ et $\text{NaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$.

Le tableau II.2 rassemble les énergies d'activation, avant et après la transition, par différents taux de cobalt.

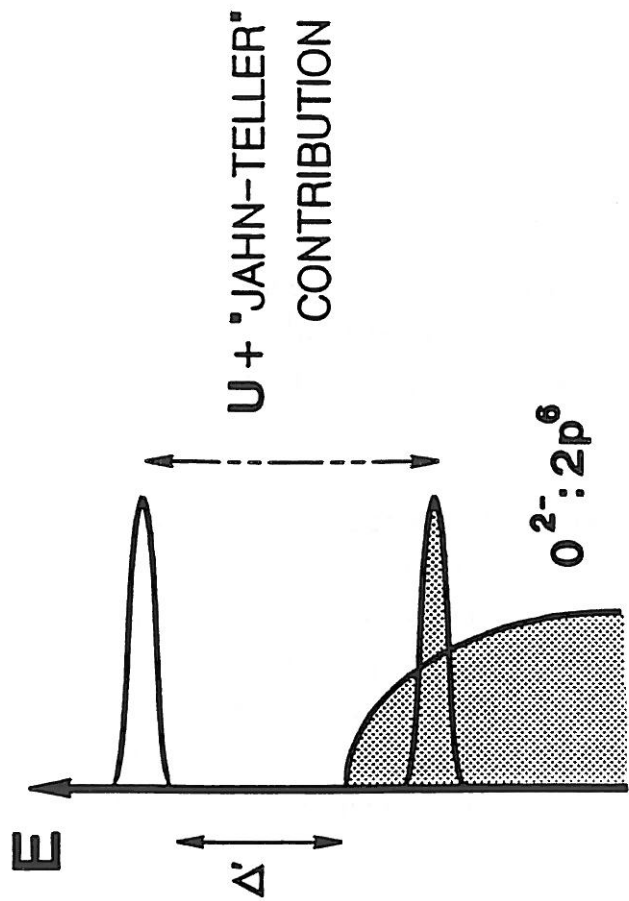
y	$\Delta E_{B.T.}$ (eV)	$\Delta E_{H.T.}$ (eV)
0	0,29	0,08
0,1	0,28	0,18
0,2	0,23	0,17

Tableau II.2 Valeurs de l'énergie d'activation de la conduction électronique, avant et après la transition ($M \rightarrow R$), des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0 ; 0,1 ; 0,2$).

Afin d'expliquer le comportement électrique de ces matériaux ($0 \leq y \leq 0,2$) aux voisinages de la température de transition, le diagramme énergétique représenté à la figure II.12 peut être proposé. Les électrons étant très fortement localisés, on peut considérer un modèle ionique constitué d'une succession de "niveaux" $\text{Ni}^{3+} / \text{Ni}^{2+}$ ($d^8 : t_2^6 e^2$) et $\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$ ($d^7 : t_2^6 e^1$), séparés par l'énergie d'interaction intra-atomique U . Selon J. GOODENOUGH, dans ces matériaux fortement oxydés, le niveau " $\text{O}^{2-} : 2p^6$ " de l'oxygène se situerait légèrement au-dessus du couple redox $\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$ (Fig. II.12a). L'énergie d'activation E_a correspondrait alors à la différence, Δ , entre le niveau de l'oxygène et le premier niveau inoccupé ($\text{Ni}^{3+} / \text{Ni}^{2+}$). La distorsion Jahn-Teller stabilise le niveau occupé à l'état trivalent et déstabilise celui relatif au couple $\text{Ni}^{3+} / \text{Ni}^{2+}$ (Fig. II.12b). Il s'ensuit une augmentation de l'énergie d'activation.

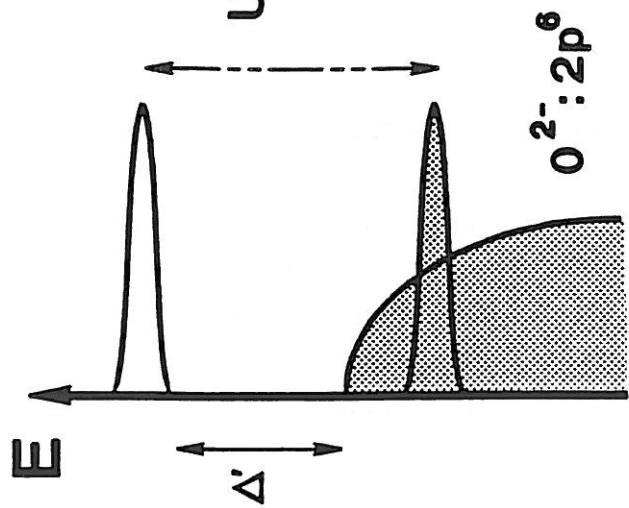
Par ailleurs, l'évolution de la conductivité électrique avec le taux de cobalt est, en première approximation, le résultat de deux effets antagonistes :

- ☆ Le premier, relatif à la diminution de concentration des ions Ni^{III} responsables du processus de conduction électronique dans ces matériaux, aurait tendance à diminuer la conductivité électronique quand le taux de substitution y augmente.



HIGH TEMPERATURE
 RHOMBOHEDRAL SYSTEM

(a)



LOW TEMPERATURE
 MONOCLINIC SYSTEM

(b)

Figure II.12 Schéma énergétique relatif à NaNiO2 expliquant la diminution de l'énergie d'activation au cours de la transition (M → R).

- ☆ Le deuxième est relatif à la variation de l'angle Ni—O—Ni dans les feuillets ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), avec le taux de cobalt : plus cet angle s'approche de la valeur idéale 90° , plus le recouvrement entre les orbitales "e" des deux ions Ni^{III} voisins et les orbitales "p σ " et "p σ' " de l'oxygène, qui les joint, est important et plus le transfert électronique entre ions Ni^{III} sera facilité.

Comme nous l'avons déjà montré lors de l'étude structurale des oxydes $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, la distorsion de l'octaèdre (NiO_6) diminue lors de la substitution du cobalt au nickel. Cette diminution de la distorsion rapproche les angles Ni—O—Ni de la valeur idéale (90°), ainsi, la croissance de la conductivité électrique dans le domaine de composition $0 \leq y \leq 0,2$ montre-t-elle que le deuxième effet l'emporte sur le premier. Au-delà de $y = 0,2$, la symétrie de ces matériaux demeure rhomboédrique. La forte décroissance de la conductivité électrique résulte de la diminution de la concentration des ions Ni^{III} .

II.3.4. Etude magnétique

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un susceptomètre automatique DSM5 (Manics).

Etant donné leur sensibilité vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité, les échantillons ont été placés soit dans des creusets étanches de téflon, pour les mesures magnétiques à basse température, soit dans des tubes de silice scellés sous vide dans le cas où une étude magnétique à haute température a été nécessaire. Dans chaque cas, la susceptibilité magnétique expérimentale est corrigée de la contribution magnétique du porte-échantillon, ainsi que de la contribution diamagnétique des différents ions.

Les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des différentes compositions $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, sont représentées sur les figures II.13 et II.14.

Les courbes $1/\chi_m = f(T)$ des oxydes NaNiO_2 et $\text{NaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ montrent l'existence d'un phénomène d'hystérésis aux températures de transitions structurales

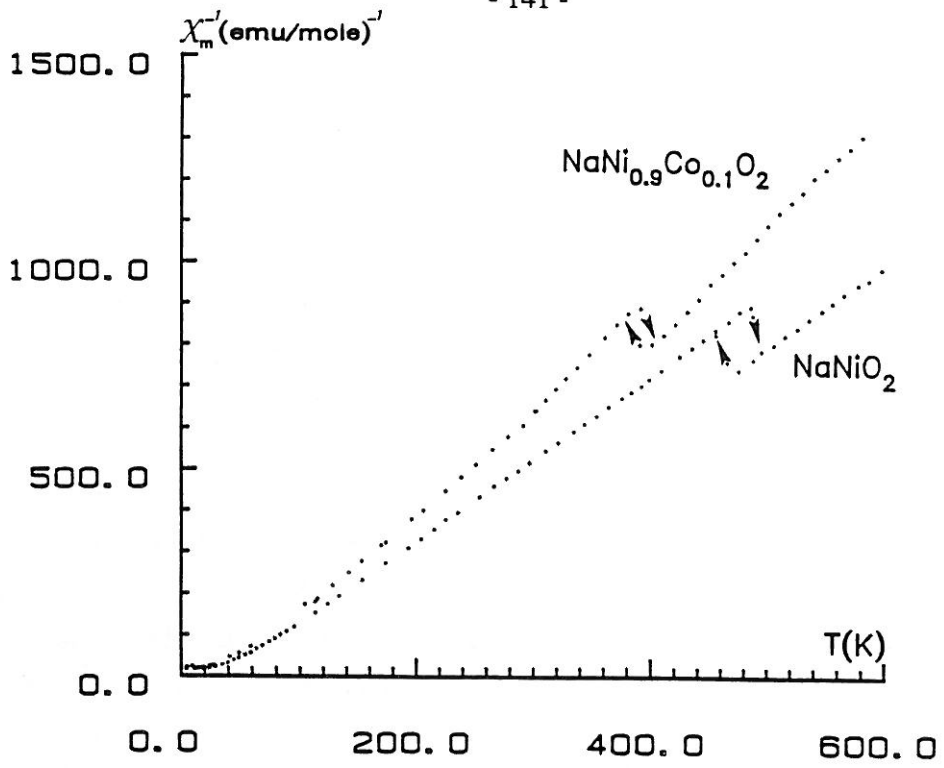


Figure II.13 Variations thermiques de la susceptibilité magnétique molaire réciproque des oxydes NaNiO_2 et $\text{NaNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$.

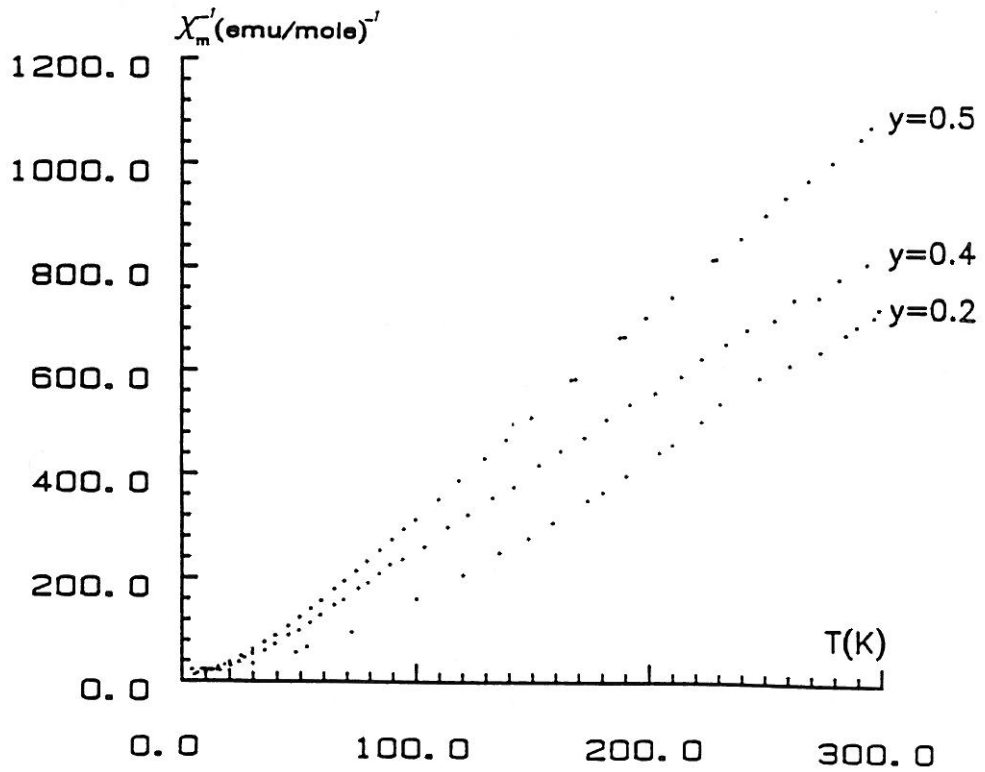


Figure II.14 Variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,2 ; 0,4 ; 0,5$).

ainsi que nous l'avons déjà montré lors de l'étude thermique. Dans tout le domaine de température, la linéarité des courbes $1/\chi_m = f(T)$ montre l'existence d'un paramagnétisme de type Curie-Weiss et d'une localisation des moments magnétiques.

Le calcul des constantes de Curie avant et après la transition montre que la transformation structurale monoclinique \leftrightarrow rhomboédrique se manifeste sans changement de l'état de spin du nickel (et du cobalt). Le tableau II.3 rassemble les constantes de Curie expérimentales et calculées dans l'hypothèse de la seule contribution du spin et d'un état de spin faible des ions Ni^{III} et Co^{III} . Il faut remarquer, ainsi que nous l'avons noté pour les phases au lithium, que les constantes de Curie expérimentales sont sensiblement supérieures aux valeurs théoriques. Nous avons consigné, dans le même tableau, les températures de Curie paramagnétiques. Dans tout le domaine de composition, les valeurs positives de la température de Curie reflètent la prédominance des couplages ferromagnétiques.

y	$C_{exp.}$	$C_{théor.}$	θ_p (K)
0	0,49	0,38	45
0,1	0,41	0,34	33
0,2	0,35	0,30	40
0,4	0,33	0,23	20
0,5	0,25	0,19	20

Tableau II.3 Comparaison des constantes de Curie expérimentales et théoriques (calculées pour un état de spin faible des ions nickel et cobalt) des phases $NaNi_{1-y}Co_yO_2$.

Le comportement magnétique des oxydes lamellaires $NaMO_2$ (M : métal de transition) est largement dominé par les interactions intracouches, étant donné le caractère bidimensionnel très marqué de leur structure (8, 16). Dans une étude de la structure magnétique de $NaNiO_2$, P. BONGERS et al. (17) ont montré par mesure d'aimantation sur monocristal que ce matériau présente un caractère métamagnétique :

au sein des feuillets (NiO_2), les moments magnétiques sont parallèles alors qu'ils sont antiparallèles entre deux feuillets (NiO_2) adjacents. Les couplages interfeuillets étant faibles, une augmentation du champ magnétique extérieur permet de faire basculer les spins pour une valeur critique du champ appliqué.

Etant donné l'analogie des structures des phases substituées au cobalt avec celle de NaNiO_2 , on peut généraliser ce comportement magnétique aux oxydes $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Le couplage prépondérant au sein des feuillets ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), ainsi que nous l'avons déjà mentionné pour les phases au lithium, est celui à 90° mettant en jeu les orbitales e du nickel et p de l'oxygène (couplage par corrélation $e-p\sigma-p\sigma'-e$), de nature ferromagnétique ($\theta_p > 0$). La tendance des températures de Curie θ_p à diminuer avec y est probablement le résultat de la diminution de la concentration des ions Ni^{III} . Notons que l'augmentation de θ_p au cours de la transition structurale ($M \rightarrow R$) des oxydes NaNiO_2 et $\text{NaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ peut être liée à l'augmentation de la symétrie locale des ions Ni^{III} , et tout particulièrement, à la tendance de l'angle $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ à s'approcher de la valeur idéale 90° ; une telle hypothèse ne pourra être justifiée d'une façon absolue qu'en faisant une étude structurale affinée à haute température.

CONCLUSION

La caractérisation cristallographique de la solution solide $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ a permis de mettre en évidence une lacune de miscibilité au-delà de $y = 0,5$. La distorsion monoclinique de l'environnement oxygéné autour de l'ion "Jahn-Teller" Ni^{III} est contrecarrée par la substitution du cobalt au nickel, ainsi que par élévation de la température.

Nous avons suivi cette transformation structurale notamment par analyse radiocristallographique à haute température et l'avons caractérisée par mesures thermique, électrique et magnétique : la transition ($M \rightarrow R$) s'accompagne d'une variation enthalpique négative, alors qu'elle provoque une augmentation brutale de la conductivité électrique et un renforcement des couplages ferromagnétiques sans changement de l'état de spin des ions nickel et cobalt.

Chapitre III

COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES OXYDES

$\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

INTRODUCTION

A part quelques oxydes lamellaires Na_xMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) (7, 14), la littérature dispose de peu d'exemples de systèmes Na_xMO_2 préparés à haute température. Si les phases Na_xCoO_2 ont été préparées, à haute température, sans difficulté majeure, les bronzes Na_xNiO_2 n'ont jamais été mis en évidence par la même méthode.

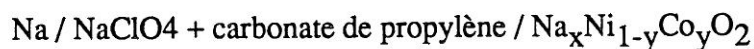
Par ailleurs, des études antérieures réalisées au Laboratoire ont montré qu'il est possible de désintercaler électrochimiquement du sodium des oxydes NaCoO_2 (1) et NaNiO_2 (18). Ainsi, une étude du comportement électrochimique des nickelates cobaltés $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ dans des batteries au sodium a-t-elle été entreprise. Elle a été complétée par une caractérisation physico-chimique du système $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$. Tous les résultats obtenus ont été comparés à ceux déduits de l'étude du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Dans ce dernier cas, la désintercalation du lithium s'accompagne d'une oxydation préférentielle des ions Ni^{III} sans modification de l'empilement oxygéné.

Etant donné l'ionocité de la liaison Na-O (par rapport à Li-O) et la plus faible cohésion du réseau dans le cas des phases au sodium, la désintercalation du sodium des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ est susceptible d'entraîner, en plus d'une compétition entre les couples redox $\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$ et $\text{Co}^{4+} / \text{Co}^{3+}$, des transformations structurales dues à des glissements relatifs des feuillets ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$) comme cela a été observé lors de l'étude électrochimique du système NaCoO_2 (1).

III.1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES GENERATEURS

Na // Na_xNi_{1-y}Co_yO₂

Le comportement électrochimique des oxydes lamellaires NaNi_{1-y}Co_yO₂ a été étudié en utilisant ces matériaux comme électrodes positives dans des cellules fonctionnant selon la chaîne électrochimique suivante :



Comme dans le cas du système homologue au lithium, du katjenblack a été ajouté au matériau d'électrode positive afin d'accroître la conductivité électronique à l'échelle macroscopique.

III.1.1. Cyclage intensiostatique

Ces générateurs ont été cyclés galvanostatiquement sous une densité de courant égale à 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La figure III.1 présente l'évolution du potentiel en fonction de la composition durant la première charge, pour différents taux de cobalt.

On note plusieurs sauts de potentiels durant la charge, dûs à des transformations structurales et/ou électroniques, ayant lieu au sein des matériaux Na_xNi_{1-y}Co_yO₂. Le potentiel thermodynamique des matériaux de départ NaNi_{1-y}Co_yO₂ diminue avec le taux du cobalt, traduisant un caractère de plus en plus réducteur de ces phases.

Nous avons représenté sur la figure III.2 la courbe de cyclage électrochimique du générateur Na//NaNi_{0,6}Co_{0,4}O₂ sous une densité de courant de 70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Elle met en évidence une nette diminution de la capacité, restituée en décharge, par rapport à celle de la charge précédente. Ceci montre que dans le domaine de potentiel considéré, il y a compétition entre les réactions d'oxydation / réduction des matériaux Na_xNi_{1-y}Co_yO₂ et celles de l'électrolyte utilisé (NaClO₄ + carbonate de propylène). En vue de confirmer cette dégradation de l'électrolyte, des études par voltamétrie cyclique à balayage linéaire de potentiel ont été effectuées sur des générateurs identiques à ceux utilisés pour les cyclages intensiostatiques.

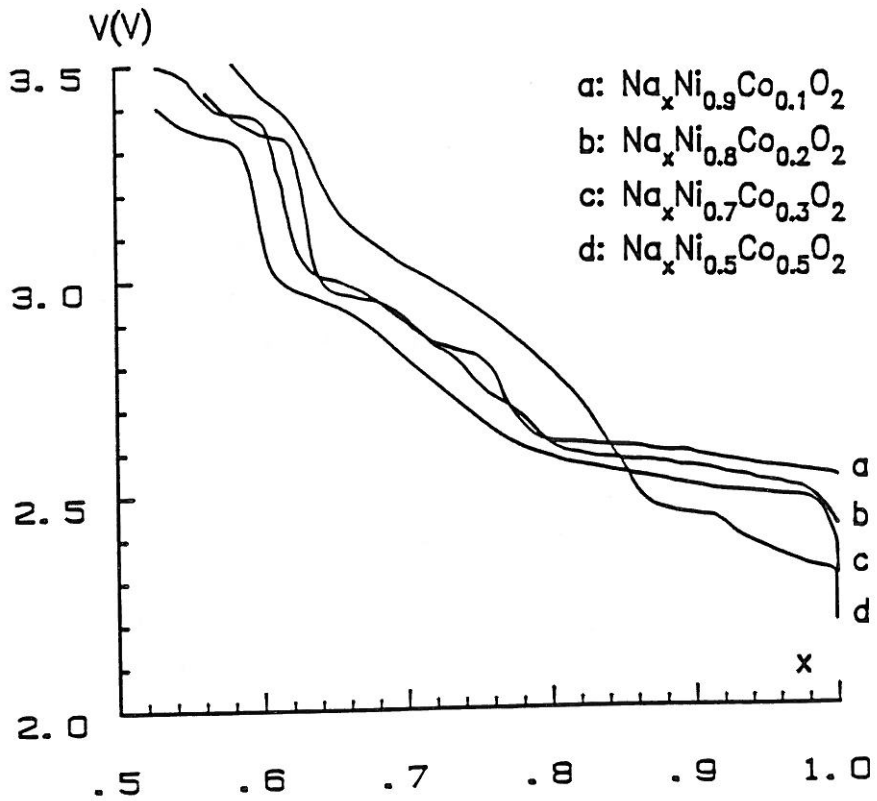


Figure III.1 Evolution du potentiel de charge des batteries $\text{Na}/\text{Na}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5$) ($j = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

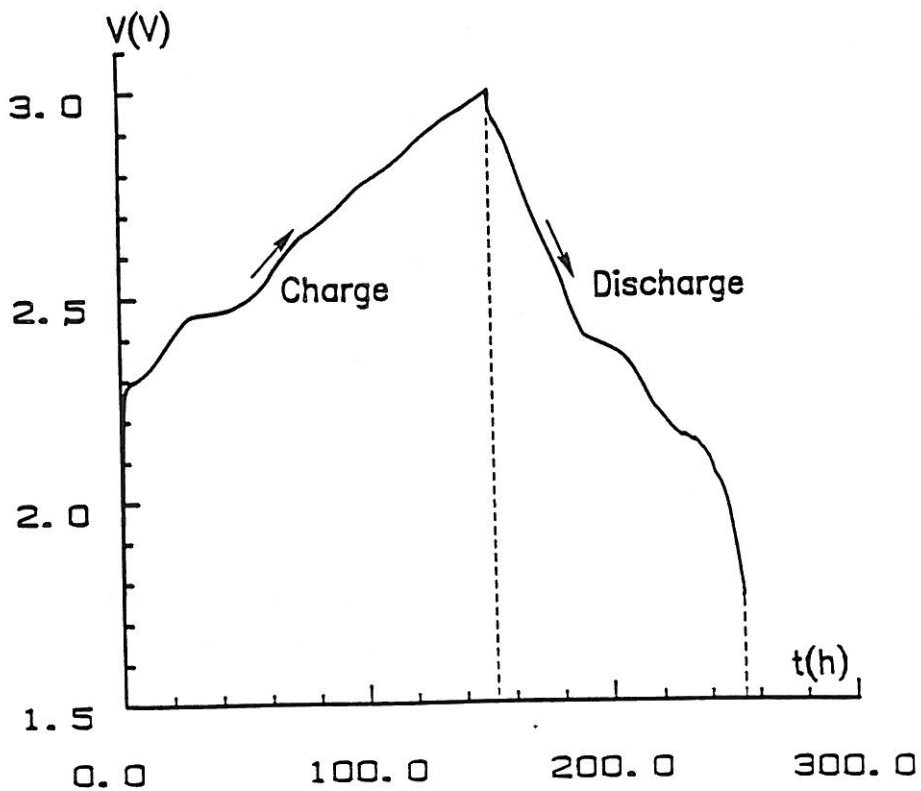


Figure III.2 Courbe potentiel - temps montrant la différence apparente de la capacité du générateur $\text{Na}/\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ lors d'un cycle charge - décharge.

Etant donné la similitude du problème de décomposition de l'électrolyte observée dans toutes les batteries $\text{Na} // \text{Na}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (quel que soit y), nous ne présenterons que les résultats déduits de l'étude électrochimique du générateur $\text{Na} // \text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$.

III.1.2. Etude par voltamétrie cyclique

La courbe de voltamétrie cyclique du générateur $\text{Na} // \text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$, obtenue lors du cycle décharge - charge - décharge, est illustrée sur la figure III.3 (la vitesse de balayage en potentiel a été fixée à 10 mV/h).

Durant la charge, deux pics sont observés : le premier vers 2,26 V, le deuxième aux environs de 2,45 V. Ils correspondent à des tensions pour lesquelles le matériau d'électrode positive subit des transformations structurales. Ce point sera abordé en détail dans la suite de ce chapitre. Notons, par ailleurs, la bonne réversibilité de ces transformations traduite par la parfaite superposition du pic à 2,40 V lors de la deuxième décharge. Ainsi que nous l'avons mis en encart sur la figure III.3, le potentiel caractéristique d'un pic est déduit de l'intersection du front de montée avec la ligne de base traversant le générateur.

Cependant, pour des potentiels supérieurs à 2,6 V, on assiste pendant la charge à une croissance continue de l'intensité du courant. Si cette variation du courant était due seulement à des transformations structurales ou électroniques du matériau cathodique, on aurait enregistré une inversion de signe du courant pendant la décharge. Ceci montre bien que dans cette gamme de potentiels, l'électrolyte s'oxyde progressivement avec la croissance du potentiel.

Par ailleurs, comme on en a déjà discuté précédemment, la valeur du taux d'intercalation Δx par heure, lors d'un cyclage intensiostatique, est directement liée à la quantité du courant mis en jeu :

$$I_t = \Delta x \cdot \frac{F \cdot m}{3600 \cdot M}$$

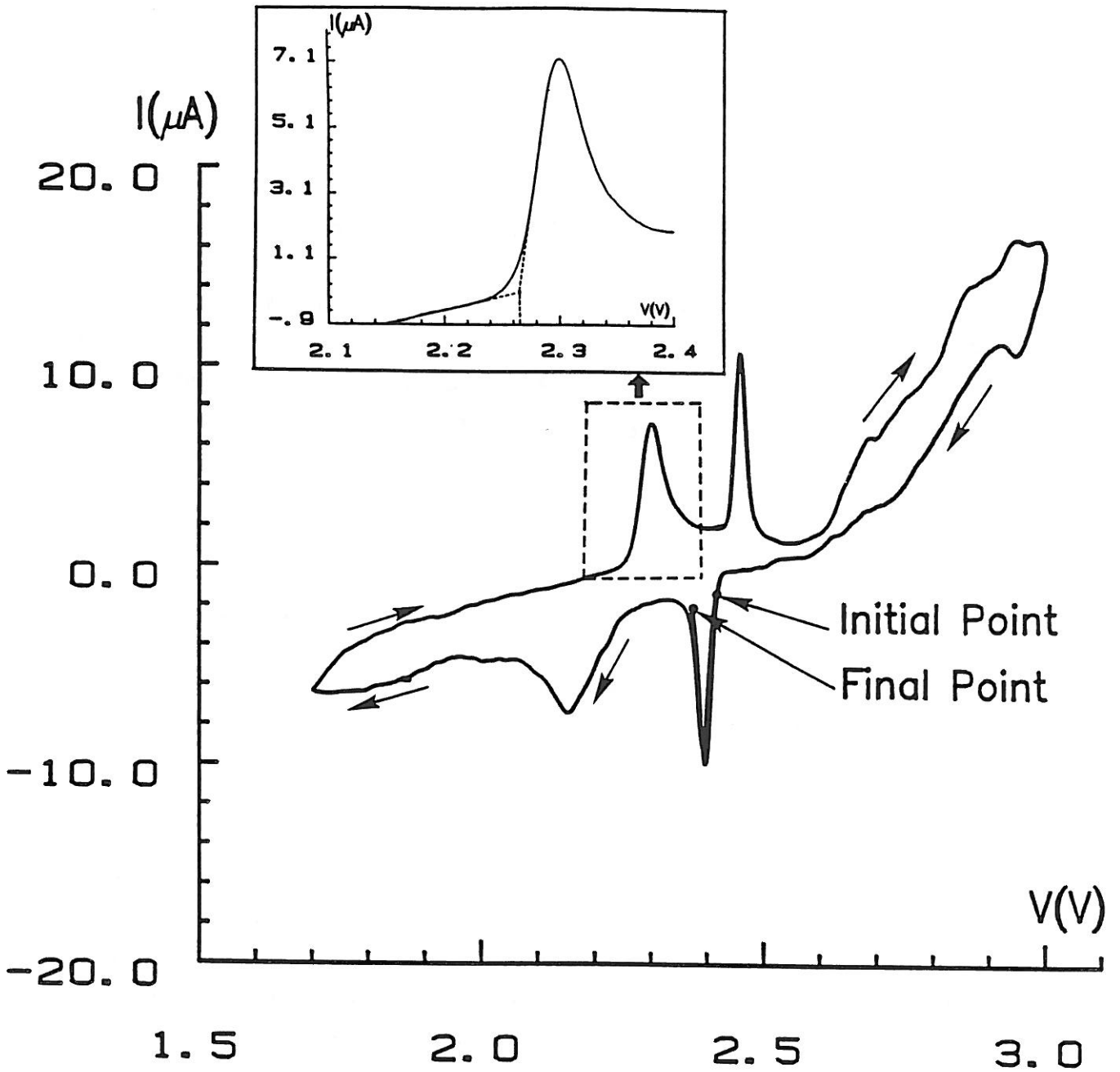


Figure III.3 Courbe de voltamétrie cyclique du générateur $\text{Na}/\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ durant le cycle : décharge-charge-décharge.
(en encart : méthode d'évaluation du potentiel relatif à un pic).

où :

I est l'intensité du courant traversant le générateur et servant à oxyder (ou réduire) le composé hôte pendant la charge (ou décharge).

Or, on vient de montrer que pour des tensions supérieures à 2,6 V, on assiste pendant la charge à une oxydation de l'électrolyte. Autrement dit, le courant I globalement imposé au système sert, en même temps, à oxyder le matériau d'électrode positive ($I_{\text{mat.}}$) et l'électrolyte ($I_{\text{élect.}}$) de telle sorte que :

$$I = I_{\text{mat.}} + I_{\text{élect.}}$$

Ainsi, le taux de désintercalation en charge est-il inférieur à la valeur déduite directement de l'expérience chronopotentiométrique (charge galvanostatique). L'erreur sur la détermination du taux de sodium x des bronzes $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ est donc significative. Ce phénomène est particulièrement important pendant les périodes de charge, compte tenu des valeurs plus élevées du potentiel. Pour des potentiels inférieurs à 1,9 V, on assiste également à un phénomène de dégradation de l'électrolyte mais d'une façon moins importante.

Ainsi que le montre la figure III.4, la courbe de voltamétrie cyclique d'une cellule dépourvue du matériau cathodique présente une altération de l'électrolyte négligeable par rapport au cas précédent. Dans la même gamme de potentiel (1,6 V - 3 V), le courant traversant la cellule : INOX / Na / NaClO_4 + carbonate de propylène / INOX, est pratiquement nul. Le matériau d'électrode positive catalyse donc la décomposition de l'électrolyte dans les zones de potentiel mentionnées ci-dessus.

Ce phénomène semble général pour les phases Na_xMO_2 , puisqu'il a été déjà mentionné lors de l'étude électrochimique des systèmes Na_xCoO_2 et Na_xNiO_2 (8). Au contraire, la stabilité de l'électrolyte est excellente vis-à-vis des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ pour des potentiels pouvant atteindre 4,2 V par rapport au lithium.

Cette différence de comportement semble pouvoir résulter de la différence des distances interfeuillettes entre les deux familles de matériaux. En effet, étant donné la très grande compacité du réseau oxygéné dans le cas des phases au lithium, l'interaction avec l'électrolyte est très difficile. Au contraire, dans les phases au sodium (surtout de

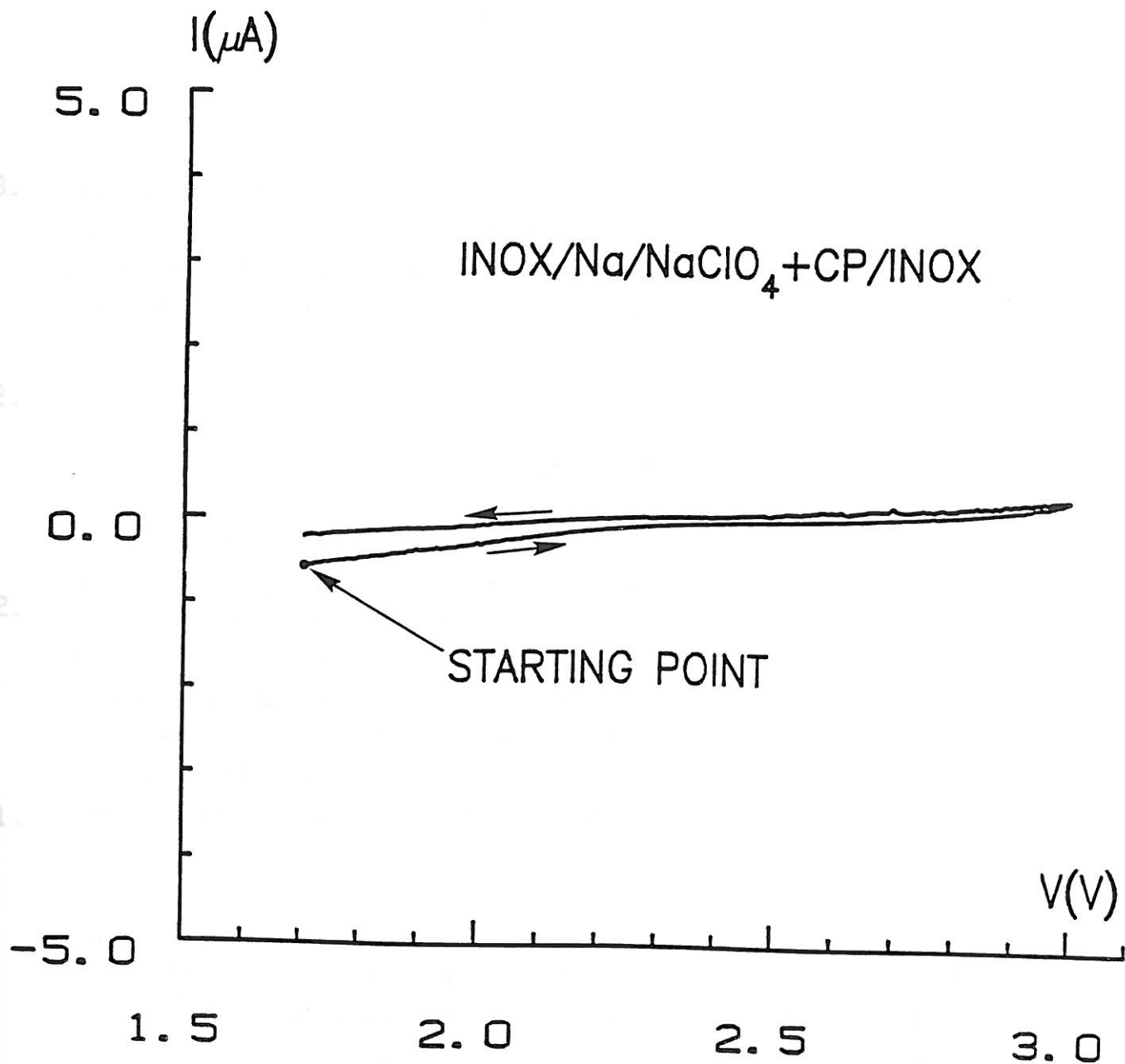


Figure III.4 Courbe de voltamétrie cyclique de la cellule :
INOX / Na / NaClO₄ + carbonate de propylène / INOX.

type P3), le réseau est beaucoup plus ouvert étant donné la grande taille du sodium et son environnement prismatique. On peut penser que les molécules de carbonate de propylène s'adsorbent, aux bords des grains, sur l'espace interfeuillet. Cette interaction modifie la distribution de charge au sein de l'espèce adsorbée et facilite donc son oxydation.

III.1.3. Désintercalation chimique

Etant donné les valeurs relativement faibles de la tension enregistrée au cours du cyclage électrochimique du générateur $\text{Na} // \text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ (ainsi que ses homologues $\text{Na} // \text{Na}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), la désintercalation du sodium à partir de la phase-mère $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ a pu être simulée pour des réactions chimiques utilisant l'iode, dans une solution d'acétonitrile, comme agent oxydant. La réaction a été réalisée, à température ambiante, en présence d'un excès d'iode afin d'obtenir la composition limite dans nos conditions expérimentales. Une phase pure de composition $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$, dont le spectre de diffraction X s'indexe dans le système hexagonal, a été obtenue.

Nous avons utilisé cette phase déficitaire en sodium $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ comme matériau d'électrode positive dans une batterie au sodium afin de réaliser une décharge avec des périodes de relaxation et déterminer, ainsi, la courbe thermodynamique du générateur $\text{Na} // \text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$. La courbe potentiel - composition est illustrée sur la figure III.5.

La tension initiale est de 2,94 V, elle correspond au potentiel d'oxydo-réduction du couple I^+ / I^- par rapport au couple Na^+ / Na (19). La courbe potentiel - composition met en évidence deux paliers susceptibles de correspondre à des domaines biphasés, pour $0,72 \leq x \leq 0,8$ et $0,87 \leq x \leq 0,95$, séparés par un petit domaine de solutions solides. Il faut noter que les cassures présentées par la courbe $V = f(x)$, aux extrémités des paliers, ne sont pas très nettes surtout pour le palier situé au voisinage de 2,2 V. En conséquence, ce seul résultat ne permet pas de trancher entre un système réellement biphasé et un "pseudo-biphasage", d'autant plus que le pic à 2,20 V obtenu par voltamétrie cyclique, est considérablement plus large que celui obtenu aux alentours de 2,4 V. Pour $x < 0,7$, la variation monotone de la tension avec x montre l'existence d'un

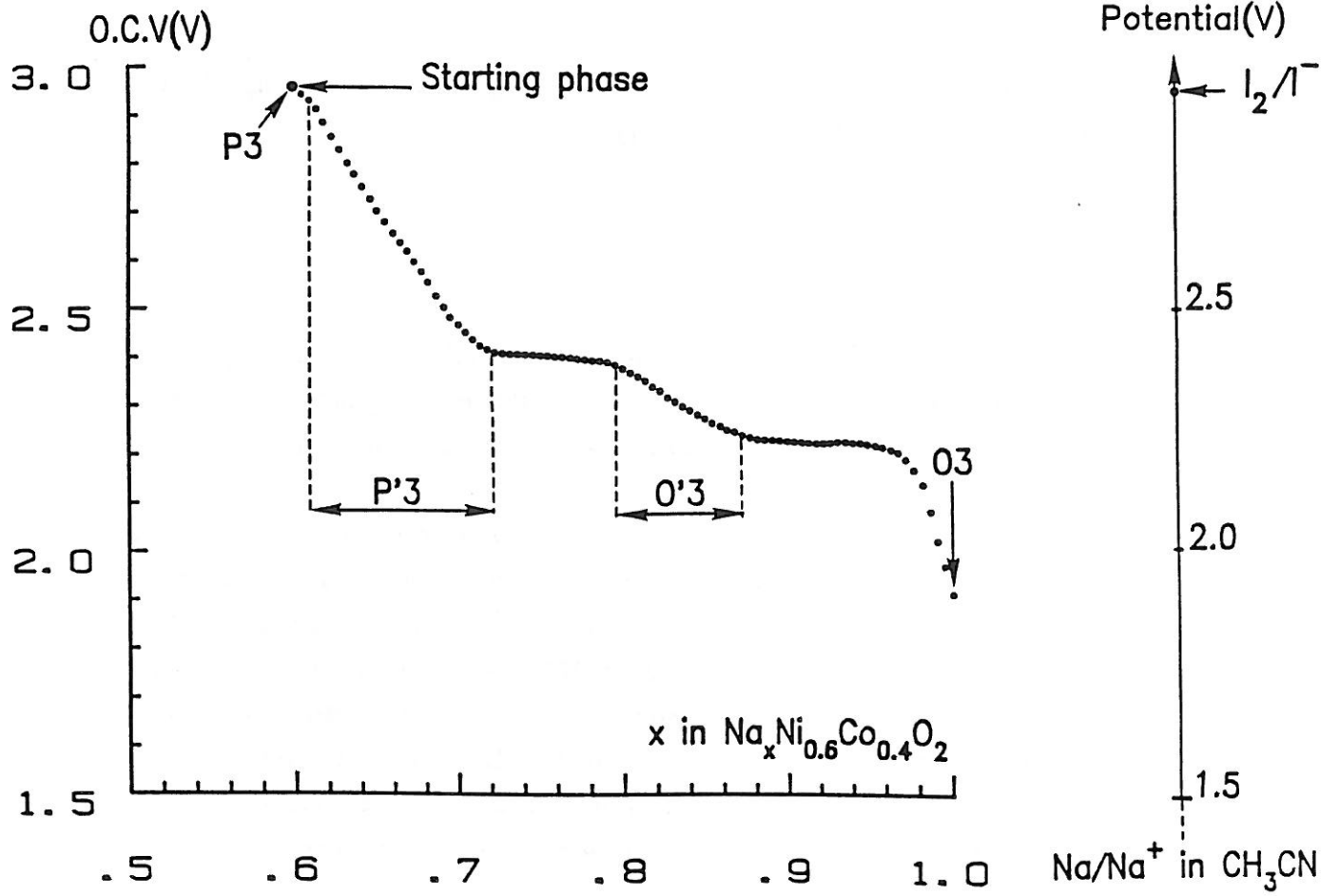


Figure III.5 Courbe de décharge thermodynamique du générateur $\text{Na}/\text{Na}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ ($j = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

domaine monophasé. Notons que la forme de la courbe $OCV = f(x)$ rappelle celle obtenue pour le générateur $Na // Na_xCoO_2$ (1).

Remarque :

Les potentiels thermodynamiques de la cellule $Na // Na_xNi_{0,6}Co_{0,4}O_2$ sont inférieurs à ceux de son homologue au lithium. Ce phénomène est général pour tous les oxydes lamellaires ainsi que le montre le tableau III.1.

Ceci résulte, d'une part, de la différence de potentiel des électrodes négatives (0,3 V), mais aussi d'une contribution importante des électrodes positives (0,7 à 1 V) bien que les matériaux d'électrode positive AMo_2 (A : Li, Na) aient le même couple électroactif (M^{4+} / M^{3+}). En effet, la présence de gros ions alcalins dans l'espace interfeuillelet accroît le caractère bidimensionnel de la structure de ces oxydes et augmente donc la covalence des feuillettes (MO_2). Ainsi, la densité de charge sur l'élément de transition diminue-t-elle, ce qui provoque une diminution du potentiel thermodynamique des batteries $A // A_xMO_2$.

III.2. CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE

III.2.1. Résultats

Les matériaux cathodiques ont été récupérés à différents stades de la courbe potentiel - composition du générateur $Na // Na_xNi_{0,6}Co_{0,4}O_2$, puis analysés par diffraction des rayons X.

La figure III.6 représente une série de spectres de diffraction X de différentes compositions $Na_xNi_{0,6}Co_{0,4}O_2$ ($x = 1 ; 0,80 ; 0,65$ et $0,60$). Une variation importante des intensités et des positions des raies, due à des transformations structurales, est mise en évidence.

Générateur	Domaine de Composition	Zone de potentiels (V)	Réf.
Na//Na _x CoO ₂	1,0 - 0,50	2,40 - 3,13	(1)
Li//Li _x CoO ₂	1,0 - 0,65	3,80 - 4,0	(* , 20)
Na//Na _x Ni _{0,6} Co _{0,4} O ₂	1,0 - 0,60	1,90 - 2,94	(*)
Li//Li _x Ni _{0,6} Co _{0,4} O ₂	1,0 - 0,50	3,50 - 3,85	(*)
Na//Na _x NiO ₂	1,0 - 0,50	2,47 - 3,30	(*)
Li//Li _x NiO ₂	1,0 - 0,50	3,50 - 3,90	(* , 21)
Na//Na _x CrO ₂	1,0 - 0,50	2,60 - 3,24	(16)
Li//Li _x CrO ₂	1,0 - 0,80	3,65 - 3,94	(16)

* *Ce travail*

Tableau III.1 Comparaison des potentiels thermodynamiques de différents générateurs A//A_xMO₂ (A : Li, Na).

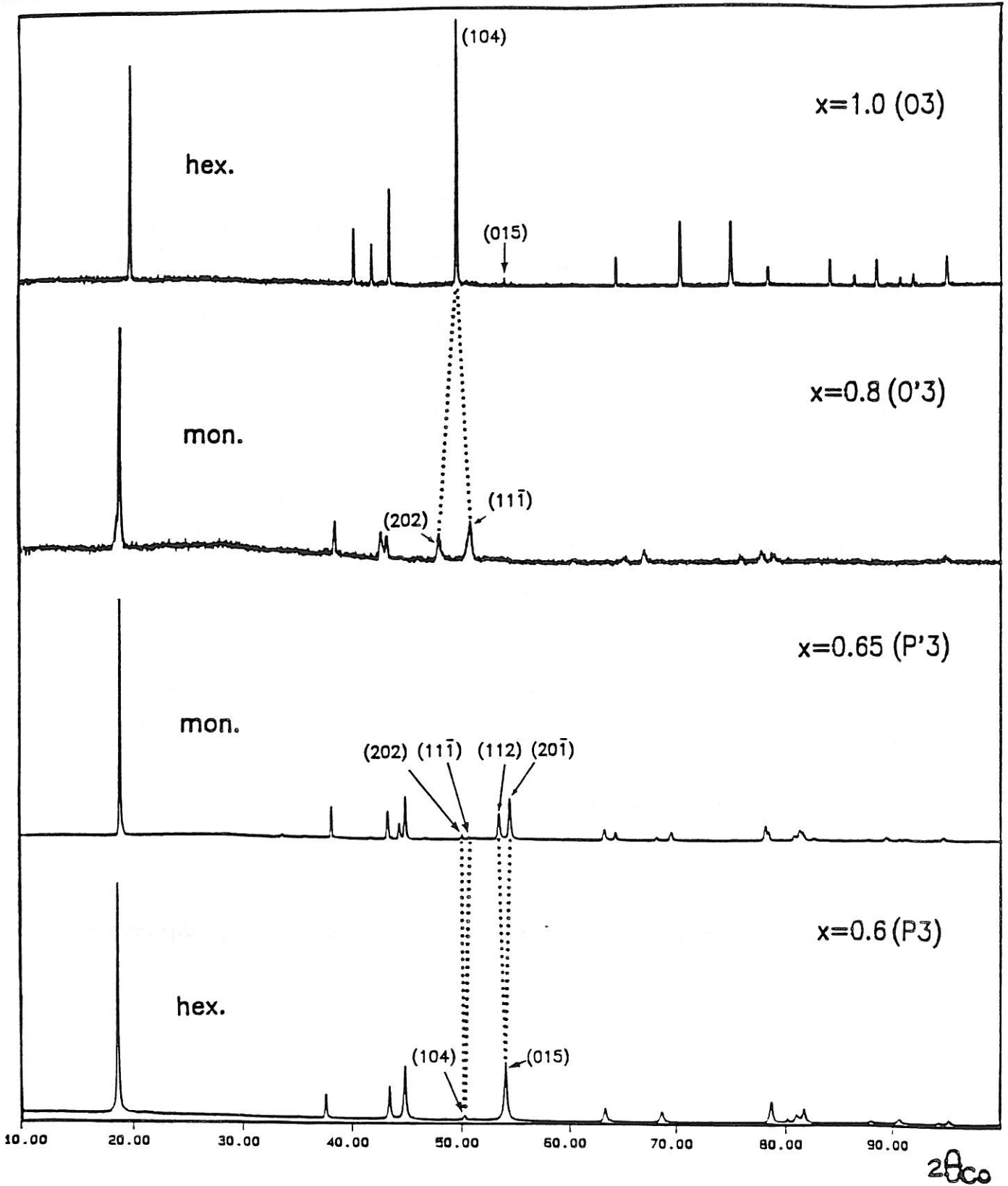


Figure III.6 Evolution des spectres de diffraction X au cours de la désintercalation du sodium de la phase $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$.

III.2.2. Discussion

Afin de discuter l'évolution structurale pendant la désintercalation du sodium, nous avons indexé les spectres de diffraction X des bronzes $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ dans le système monoclinique.

Pour des phases présentant une symétrie rhomboédrique, la matrice de passage permettant de relier l'indexation dans le système hexagonal à celle relative au système monoclinique est la suivante :

$$\begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2/3 & 1/3 & 1/3 \end{bmatrix}$$

Les paramètres des deux mailles sont liés par les relations :

$$\begin{cases} a_{\text{hex.}} = b_{\text{mon.}} = a_{\text{mon.}} / \sqrt{3} \\ c_{\text{hex.}} / 3 = c_{\text{mon.}} \sin \beta \end{cases}$$

Il est très important de noter que selon que la maille rhomboédrique est "obverse" ou "reverse", deux mailles monocliniques ayant des valeurs de β différentes ($\beta_{\text{obv.}}$ et $\beta_{\text{rev.}}$) peuvent être choisies ($\beta_{\text{obv.}} = 120^\circ - \beta_{\text{rev.}}$). Si les paramètres cristallins $a_{\text{mon.}}$, $b_{\text{mon.}}$ et $c_{\text{mon.}}$ sont identiques pour les deux mailles, le choix de l'angle β a une influence directe sur l'indexation du spectre RX.

Nous avons consigné sur le tableau III.2 les paramètres de mailles "obverse" de différentes compositions $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$.

La phase de départ $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ est de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (O3), de groupe spatial R3m, tandis que la phase dont le taux de sodium est minimum ($\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$) est de type P3 où le sodium a un environnement prismatique triangulaire (groupe d'espace : R3m). La distinction entre la structure type O3 et celle type P3 se fait en comparant les intensités des raies $(104)_{\text{hex.}}$ et $(015)_{\text{hex.}}$ (ou les deux couples de raies $(202)_{\text{mon.}}$, $(111)_{\text{mon.}}$ et $(112)_{\text{mon.}}$, $(201)_{\text{mon.}}$ résultant respectivement des raies $(104)_{\text{hex.}}$ et $(015)_{\text{hex.}}$ par distorsion monoclinique) qui sont

x_{Na}	$a \pm 0,001 (\text{Å})$	$b \pm 0,001 (\text{Å})$	$c \pm 0,01 (\text{Å})$	$\beta \pm 0,01 (^\circ)$	$c \sin \beta \pm 0,01 (\text{Å})$	Symétrie Réelle
0,96	5,105	2,945	6,26	122,08	5,30	Rhomboédrique
0,80	4,902	2,890	5,81	111,89	5,39	Monoclinique
0,65	4,890	2,826	5,70	106,44	5,47	Monoclinique
0,60	4,886	2,825	5,792	106,31	5,56	Rhomboédrique

Tableau III.2 Paramètres de la maille monoclinique des différentes phases désintercalées $Na_xNi_{0,6}Co_{0,4}O_2$ ($x = 0,96 ; 0,80 ; 0,65 ; 0,60$).

très sensibles à la nature de l'empilement. Dans une structure type O3, la raie $(104)_{\text{hex}}$ est plus intense que la raie $(015)_{\text{hex}}$; l'inverse est observé pour une structure type P3. Ces variations des intensités des raies de diffraction X avec la nature du site de l'élément alcalin ont été également observées dans les systèmes Na_xTiS_2 (22) et Na_xCoO_2 (14).

Les phases de compositions intermédiaires ont des spectres de diffraction X qui ne peuvent être indexés que dans le système monoclinique. La discussion précédente sur les valeurs relatives des intensités des raies montre que la phase $\text{Na}_{0,65}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ est de type P'3, alors que la phase $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,80}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ est de type O'3. Ces résultats ont été confirmés par des calculs de spectres de diffraction X théoriques.

Comme l'avaient montré J.J. BRACONNIER et al. (8) lors de l'étude du système Na_xCoO_2 , le passage de la structure O3 vers celle de type P3 se fait par simple glissement du deuxième et troisième feuillets ($\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$) par rapport au premier, perpendiculairement à la direction $[001]_{\text{hex}}$ (Fig. III.7). L'évolution de l'angle β_{mon} au cours des transformations $\text{O3} \rightarrow \text{O}'3 \rightarrow \text{P}'3 \rightarrow \text{P3}$ traduit, d'une part, ce glissement et montre, d'autre part, que la structure O'3 constitue une étape intermédiaire de la transformation $\text{O3} \rightarrow \text{P3}$.

Si les phases de type P3 et O3 ont été signalées lors de l'étude du système Na_xTiS_2 par J. ROUXEL et al. (22), la phase intermédiaire O'3 n'a jamais été mise en évidence dans les chalcogénures (23, 24).

L'évolution des distances M-M inter- et intracouche en fonction du taux de sodium, est similaire à celle observée pour les bronzes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (cf. Partie A, paragraphe IV.1.2.). La diminution de la distance M-M intracouche ($a_{\text{mon}} / \sqrt{3}$) résulte de l'apparition, au moins formelle, d'élément de transition tétravalent de taille plus petite lors de la désintercalation du sodium, tandis que l'augmentation de la distance interfeuillelet ($c \sin \beta$) est la conséquence de la diminution de la cohésion du réseau des phases déficitaires en sodium.

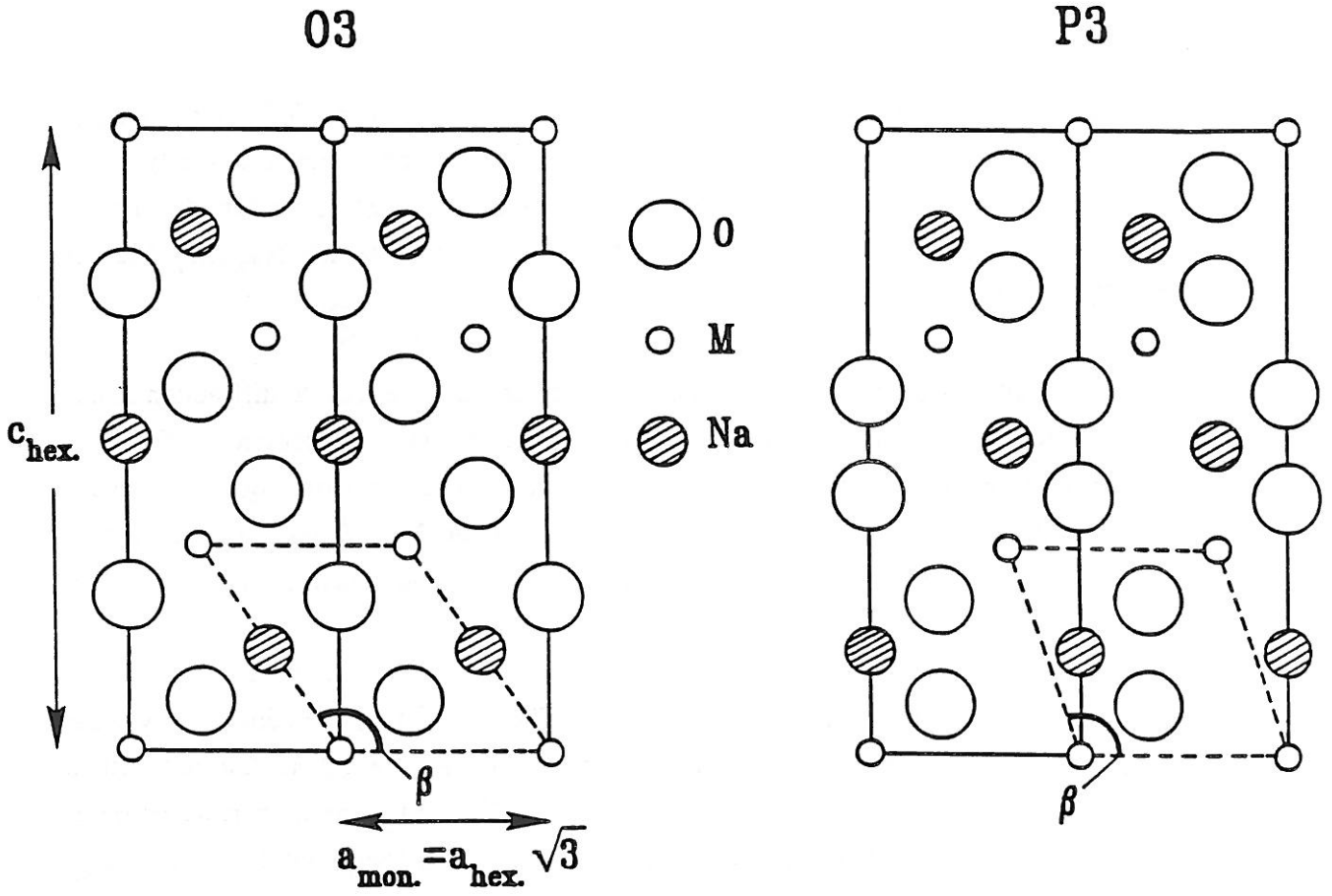


Figure III.7 Evolution de l'angle β "obverse" durant la transformation O3 \rightarrow P3 (extrait de la Réf. 8).

III.3. CINETIQUE DE DIFFUSION DU SODIUM DANS $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$

Dans le but de quantifier la cinétique d'intercalation du sodium dans les phases $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$, nous avons effectué un calcul du coefficient de diffusion, par la méthode proposée par A. HONDERS (24, 25), dans les domaines de solutions solides ($0,60 < x < 0,72$) et ($0,8 < x < 0,87$) sur un même générateur $\text{Na} // \text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$. Dans ce cas, la variation du coefficient de diffusion du sodium doit résulter essentiellement de l'évolution de l'empilement oxygéné.

III.3.1. Description de la méthode

Cette méthode nécessite de réaliser des décharges (ou des charges) entrecoupées de périodes de relaxation. Pendant la relaxation, la variation du potentiel ΔE (égale à la différence entre le potentiel $E(t)$ à un instant t de la période de relaxation et le potentiel E_0 enregistré à la fin de la décharge) est due seulement à une homogénéisation de la concentration du sodium dans tout le grain. Elle peut être décrite à partir de la deuxième loi de Fick :

$$\Delta E = (A k_t / S) (2\sqrt{t/\pi D} - t/\delta)$$

où :

- A est une constante
- S la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte
- $k_t = \frac{d \ln a}{d \ln c}$ a : activité de l'ion inséré
c : sa concentration
- δ l'épaisseur de l'électrode
- D coefficient de diffusion chimique de l'ion inséré.

Afin de décrire la méthode de façon concrète, nous avons rassemblé sur la figure III.8 les courbes représentant les différentes étapes du calcul pour deux compositions particulières prises dans les deux domaines étudiés (P'3 et O'3). La figure III.8a représente la courbe de décharge - relaxation à partir de laquelle a été effectué le calcul.

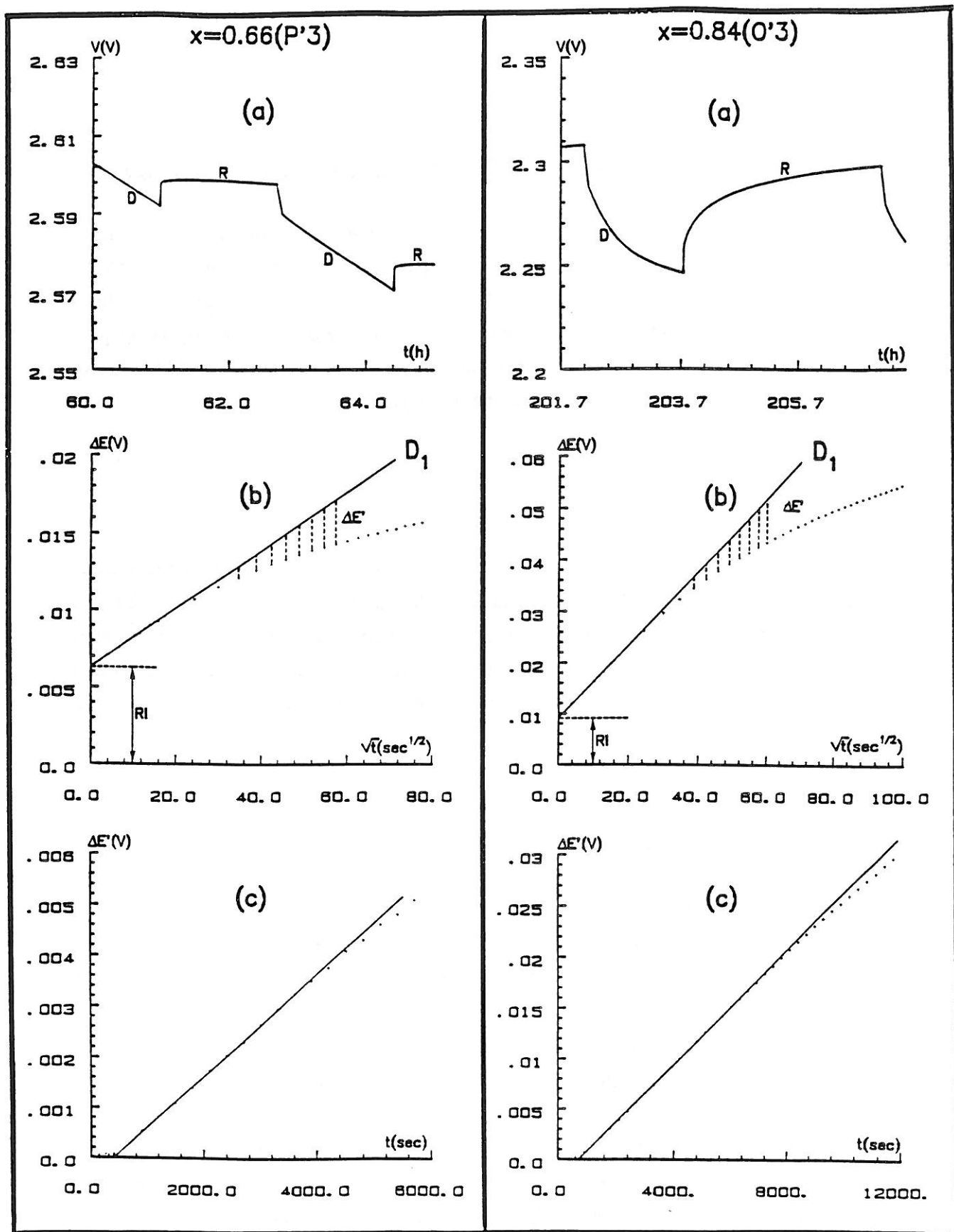


Figure III.8 Illustration des différentes étapes du calcul du coefficient de diffusion chimique D pour deux compositions particulières.

Pour des valeurs de temps très petites, t/δ est négligeable devant $2\sqrt{t/\pi D}$, de telle sorte que la variation de ΔE avec \sqrt{t} peut être assimilée à une droite D_1 , de pente :

$$p_1 = (Ak_t / S) 2\sqrt{1/\pi D} \quad (1)$$

La figure III.8b représente la variation $\Delta E = f(\sqrt{t})$ ainsi que la droite D_1 , dans les deux domaines de solutions solides P'3 et O'3. Notons que l'extrapolation de la droite D_1 à $t = 0$ permet de déduire la chute ohmique RI , qui dépend de la résistivité du matériau d'électrode positive.

L'expression de la pente p_1 contient d'autres inconnues que le coefficient de diffusion chimique D . Cependant, l'écart entre la droite D_1 et la courbe donnant la variation de ΔE en fonction de \sqrt{t} (Fig. III.8c) est une fonction linéaire du temps, $\Delta E' = (Ak_t/S\delta) t$, de pente :

$$p_2 = Ak_t / S\delta \quad (2)$$

Le coefficient de diffusion chimique peut être aisément déduit des égalités (1) et (2) par :

$$D = [(2p_2\delta) / (\sqrt{\pi} \cdot p_1)]^2$$

Il faut noter que la surface et l'épaisseur des particules actives ne sont pas connues d'une façon précise. L'assimilation de ces deux grandeurs aux caractéristiques géométriques de l'électrode est très approximative. Elle ne serait vraie que si l'électrolyte liquide ne pénétrait pas dans le disque du matériau d'électrode. Il est en toute rigueur nécessaire d'utiliser les caractéristiques géométriques réelles des particules du matériau actif. Ces paramètres étant très difficiles à évaluer, nous avons préféré considérer globalement l'électrode. La valeur du coefficient de diffusion n'a ainsi pas de signification absolue. Cependant, sa variation en fonction du taux d'intercalation pourra être discutée. Par ailleurs, une comparaison pourra être faite entre divers systèmes ayant des caractéristiques d'électrode et des morphologies de matériaux comparables.

III.3.2. Résultats et discussion

Ainsi que le montre la figure III.8a, l'équilibre thermodynamique est plus vite atteint dans le domaine de solution solide de type P'3 que dans celle de type O'3. La figure III.9 représente la variation du logarithme du coefficient de diffusion chimique, calculé pour quelques compositions $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$, en fonction du taux de sodium. Une nette diminution du coefficient D, lors du changement de la symétrie du polyèdre de coordination du sodium, est mise en évidence.

Cette évolution montre qu'un espace interfeuillet constitué uniquement de prismes à bases triangulaires s'adapte mieux à une cinétique de diffusion rapide de l'élément alcalin qu'un espace constitué d'octaèdres. Ce type de comportement a été mentionné par A. MAAZAZ (27) en étudiant l'influence de l'environnement de l'ion alcalin sur la conductivité ionique de quelques oxydes lamellaires, ainsi que par L. TRICHET et al. lors de l'étude de la conductivité ionique des chalcogénures $\text{Na}_x\text{In}_x\text{Zr}_{1-x}\text{S}_2$ (28).

La migration d'un ion d'une position d'équilibre vers une position équivalente nécessite le passage de cet ion par un ou plusieurs états intermédiaires ayant une influence directe sur l'énergie d'activation du processus.

La figure III.10 montre que le passage du sodium d'un prisme à un autre se fait directement à travers une face rectangulaire alors que dans le cas où le sodium occupe un site octaédrique, le "transit" se fait via un tétraèdre et, donc, via deux faces triangulaires. Il est donc évident que, dans le deuxième cas, les répulsions stériques s'opposent plus fortement à la diffusion du sodium. Elles conduisent à une valeur plus faible du coefficient de diffusion chimique du sodium pour le domaine O'3.

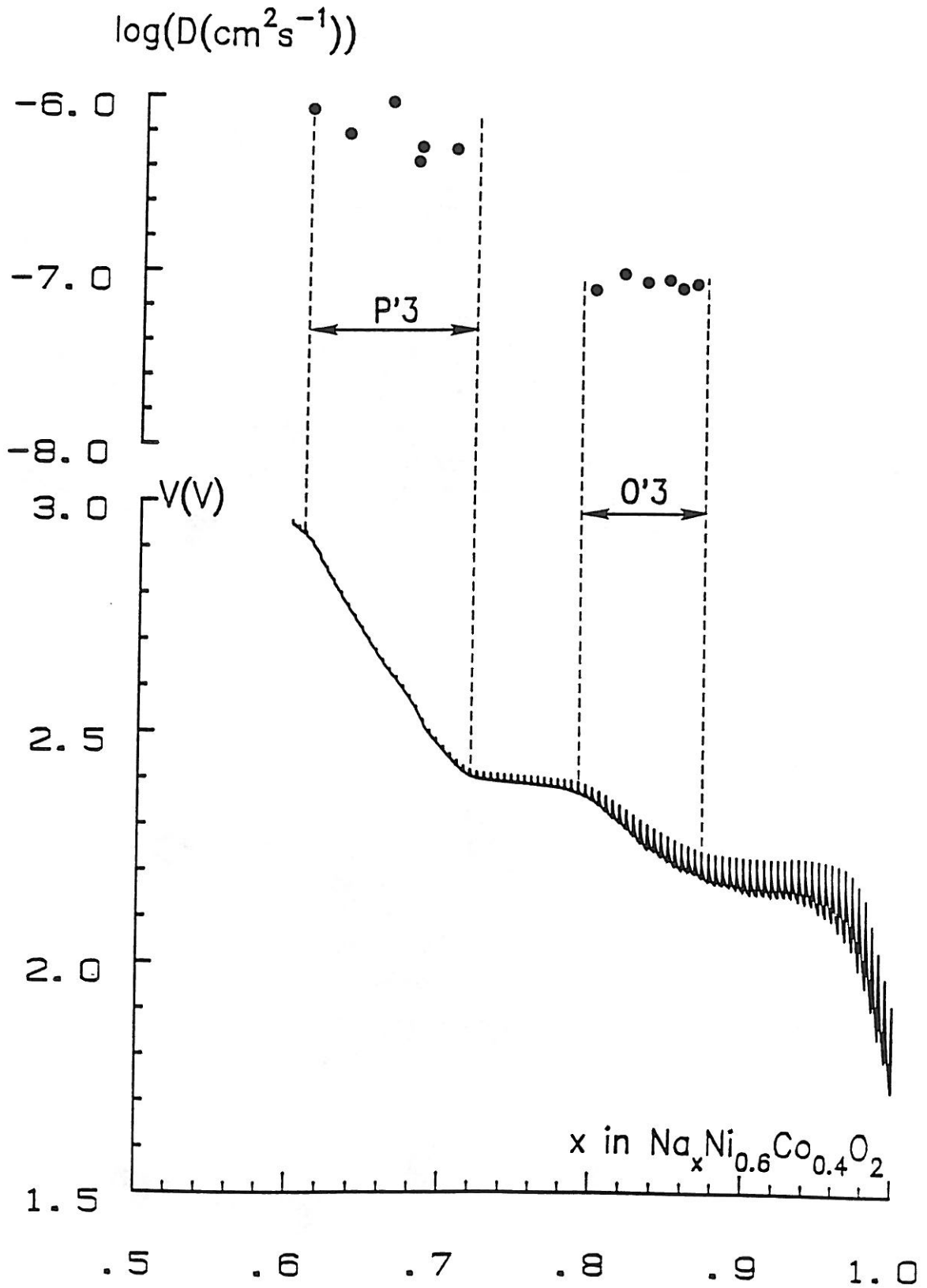
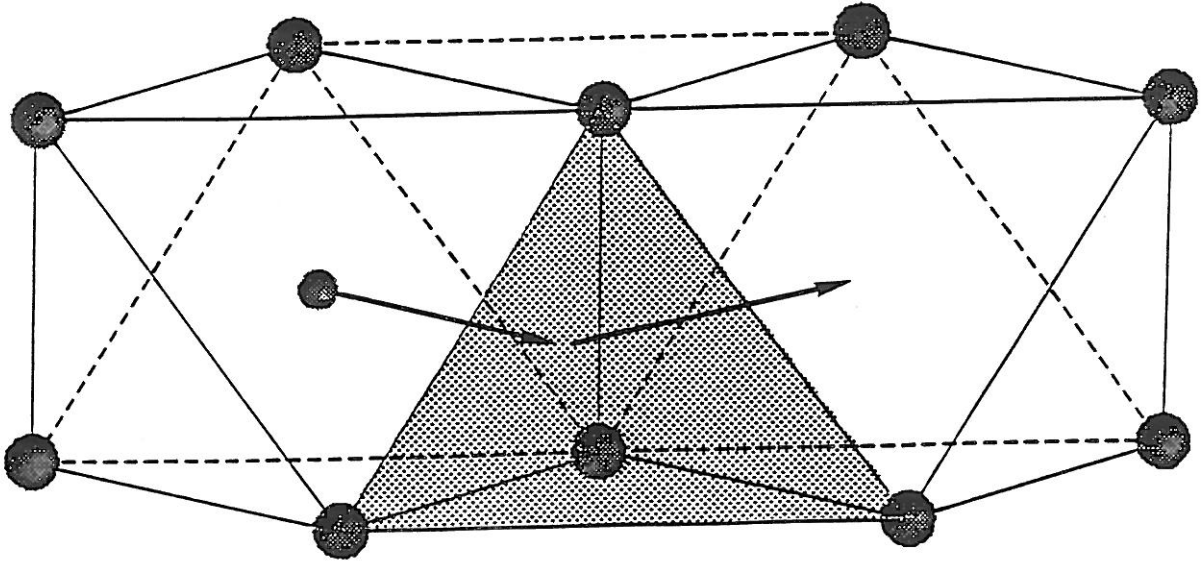


Figure III.9 Evolution du logarithme du coefficient de diffusion chimique des phases $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ avec le taux de sodium.

(a)



● Na

● O

(b)

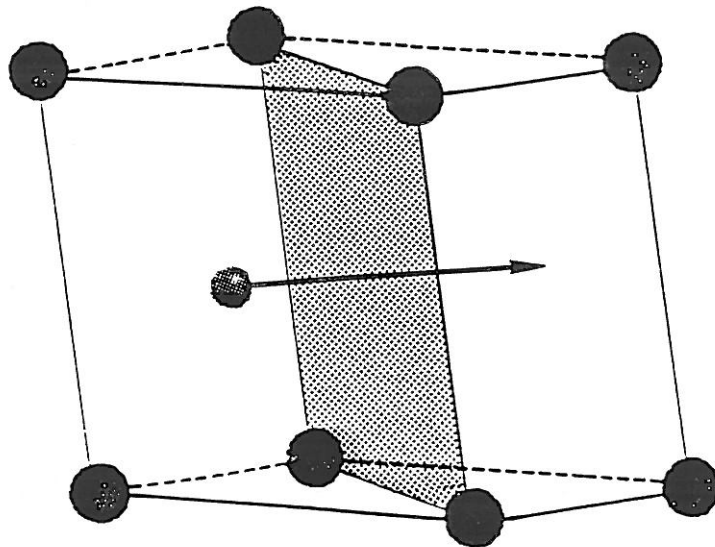


Figure III.10 Représentation du chemin de diffusion du sodium dans une structure type O3 (a) et P3 (b).

III.4. CARACTERISATION PHYSIQUE DES PHASES $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$

La désintercalation chimique du sodium de la phase $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ permet d'obtenir une quantité suffisante de produits pour réaliser une étude des propriétés physiques. Si la phase limite $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ a été aisément obtenue, les essais d'obtention des phases $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ ($0,6 < x < 1$) se sont avérés infructueux et aboutissent à un mélange de phases. C'est ainsi que l'étude physique a été limitée aux deux phases extrêmes : $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ et $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$. Très récemment, la phase $\text{Na}_{0,8}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ (de type O'3) a été obtenue au Laboratoire par A. ROUGIER via la méthode du court circuit chimique (29), à partir des phases $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ et $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$.

III.4.1. Etude magnétique

L'évolution thermique des susceptibilités magnétiques inverses des deux phases $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ et $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ est représentée sur la figure III.11.

Les variations linéaires des courbes $1/\chi_m = f(T)$ sont typiques d'un paramagnétisme de Curie-Weiss et reflètent la localisation des moments magnétiques. L'écart à la linéarité observé pour la phase oxydée $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ à haute température, résulte de la contribution du paramagnétisme indépendant de la température. Le paramétrage de la courbe $1/\chi_m = f(T)$ de cette phase conduit à : $C = 0,13$; $N\alpha = 100.10^{-6} \text{ emu.mole}^{-1}$.

Cette valeur du terme $N\alpha$ (égale à $(8 Nk^2\beta^2 / \Delta)$) est plus faible que celle obtenue lors de l'étude magnétique de l'oxyde $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (cf. Partie A). Une telle différence a été également mise en évidence entre NaCoO_2 et LiCoO_2 (30) et peut être justifiée en tenant compte du facteur de liaison k . En effet, l'ionicité de la liaison Na-O, par rapport à celle Li-O, accroît la covalence de la liaison antagoniste Co-O dans NaCoO_2 et provoque ainsi une diminution du facteur k , et par suite celle de $N\alpha$.

Le tableau III.3 rassemble les constantes de Curie expérimentales et calculées en tenant compte de la seule contribution du spin. Il en découle que lors de la désintercalation du sodium, le nickel s'oxyde à l'état tétravalent alors que le cobalt reste

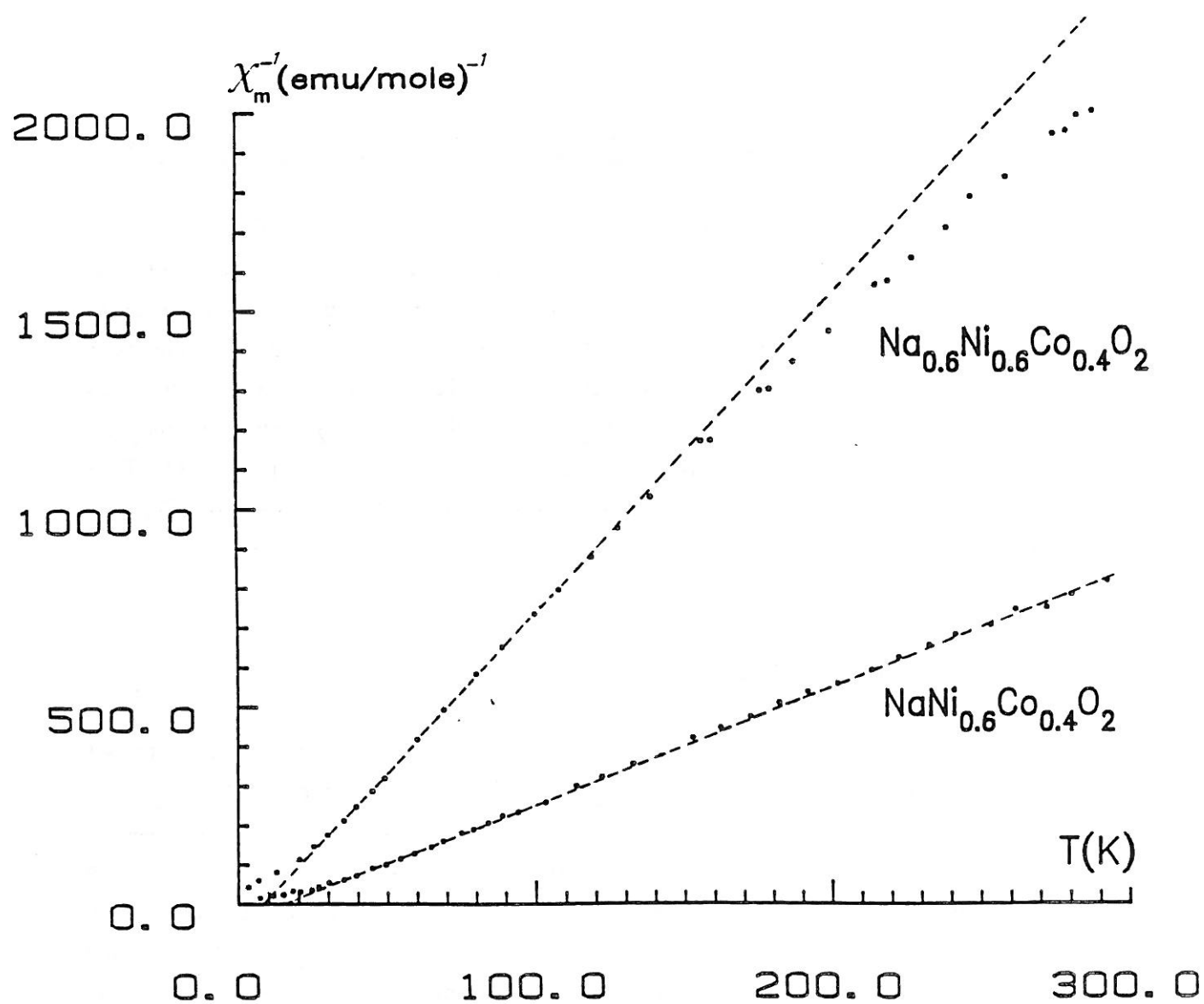


Figure III.11 Variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire inverse des phases $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ et $\text{Na}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$.

trivalent. Ce résultat confirme celui obtenu lors de la caractérisation physico-chimique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

	$\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$	$\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$	
$C_{\text{exp.}}$	0,30	0,13	
$C_{\text{théor.}}$	0,225	Hypothèse : $\text{Ni}^{\text{III}}, \text{Ni}^{\text{IV}}, \text{Co}^{\text{III}}$	0,075
		Hypothèse : $\text{Ni}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{IV}}$	0,375
θ_p	17	10	

Tableau III.3 Comparaison des constantes de Curie expérimentales et théoriques (calculées selon les différentes hypothèses d'oxydation des ions Ni^{III} ou Co^{III}) dans les phases $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,6$).

Comme dans le cas des phases au lithium, les couplages ferromagnétiques observées ($\theta_p > 0$) sont la conséquence des interactions $\text{Ni}^{\text{III}} \text{O} \text{Ni}^{\text{III}}$ intrafeuillet. L'oxydation du nickel minimise la force de ces couplages, d'où la diminution de la température de Curie induite par la désintercalation du sodium.

III.4.2. Etude électrique

Les courbes traduisant l'évolution thermique de la conductivité électronique et du pouvoir thermoélectronique sont illustrées respectivement sur les figures III.12 et III.13.

La forme des courbes montre l'existence d'un phénomène de conduction thermiquement activé, qui confirme la localisation électronique mise en évidence par mesures magnétiques. Les courbes $\log \sigma = f(1/T)$ présentent une légère variation de pente avec la température. L'énergie d'activation varie de 0,17 eV (B.T.) à 0,23 eV (H.T.) pour la phase $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ et de 0,14 eV (B.T.) à 0,18 eV (H.T.) pour la phase $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$.

L'augmentation de la covalence des feuillets ($\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$), d'une part, et de la concentration en ions Ni^{IV} , d'autre part, favorisent le mécanisme de conduction (hopping) et expliquent donc la croissance de la conductivité électrique avec la désintercalation du sodium.

Ainsi que le montre la figure III.13, la constance du coefficient de Seebeck avec la température confirme la localisation électronique dans ces matériaux. Les valeurs obtenues pour la phase $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ sont comprises entre $-40 \mu\text{V/K}$ et $-20 \mu\text{V/K}$, même si ce matériau ne comporte que des niveaux d'énergie complètement occupés. Ceci doit résulter probablement d'un léger écart à la stoechiométrie idéale. Pour la phase $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ qui contient 0,4 ion Ni^{IV} et 0,2 ion Ni^{III} par unité formulaire, la "bande" (étroite) du couple $\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$ est moins qu'à moitié remplie, sa contribution est donc négative dans la mesure du coefficient de Seebeck global, d'où la diminution de celui-ci au cours de la désintercalation.

Cette étude physique montre que le nickel trivalent est le seul ion électroniquement actif au cours de la désintercalation du sodium à partir de $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$. La similitude des comportements électrochimiques des générateurs $\text{Na} // \text{Na}_x\text{CoO}_2$ et $\text{Na} // \text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$, bien que les couples redox ne soient pas les mêmes dans les deux cas, montre que les variations enregistrées au cours du cyclage électrochimique de ces deux générateurs sont uniquement d'origine cristallographique.

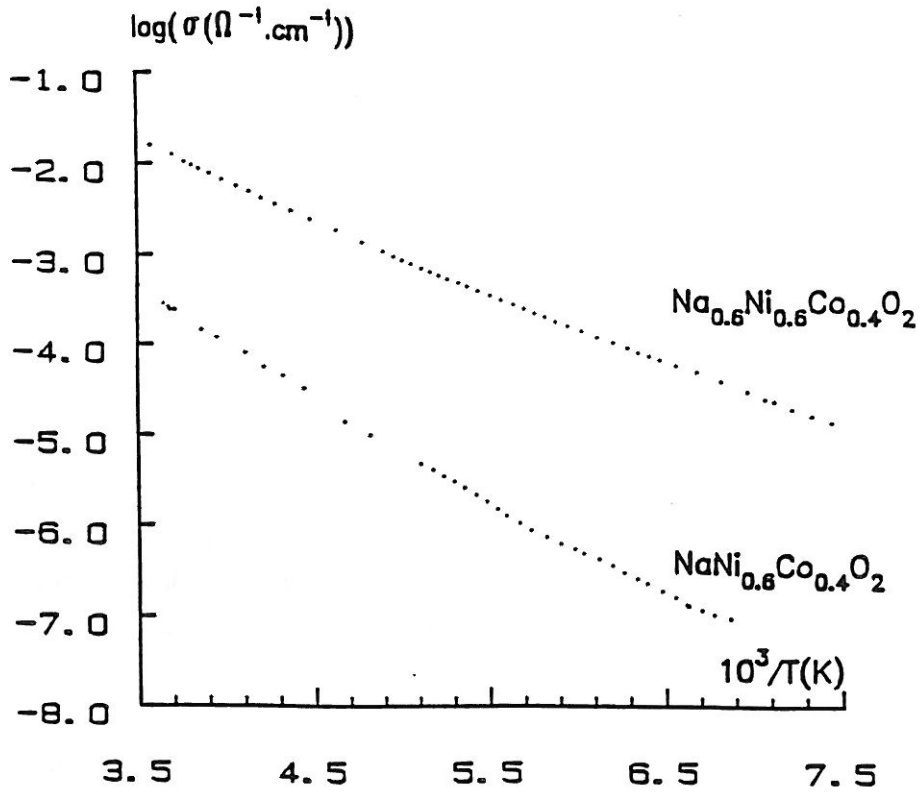


Figure III.12 Evolution du logarithme de la conductivité électronique avec l'inverse de la température des phases $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ et $\text{Na}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$.

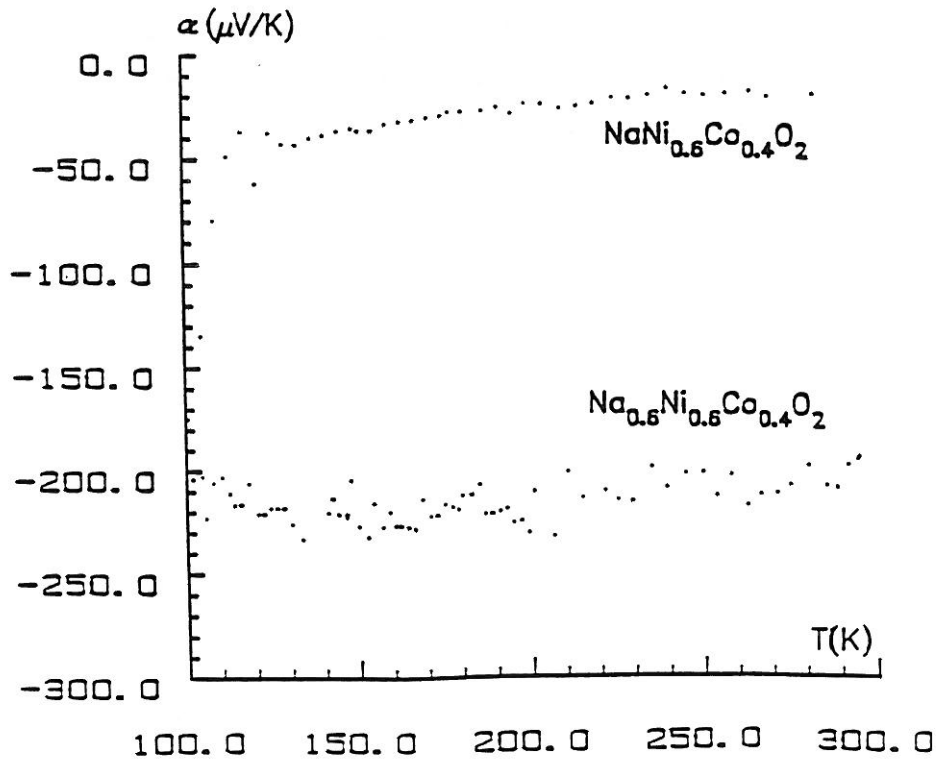


Figure III.13 Evolution thermique du pouvoir thermoélectronique des phases $\text{NaNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ et $\text{Na}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$.

CONCLUSION

L'utilisation des oxydes lamellaires $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ comme matériaux d'électrode positive des batteries au sodium a permis, d'une part, de montrer qu'il est possible de désintercaler électrochimiquement le sodium et, d'autre part, de mettre en évidence le problème de décomposition de l'électrolyte pour des potentiels très hauts. L'étude par voltamétrie cyclique a permis de cerner la zone de stabilité de cet électrolyte.

Par ailleurs, la caractérisation radiocristallographique des différents bronzes $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ a montré l'existence de plusieurs types structuraux qui diffèrent par le type d'empilement des couches oxygénées, selon le taux du sodium. L'influence des différents empilements sur la cinétique de diffusion du sodium a été également discutée.

Du point de vue électronique, la désintercalation du sodium à partir de la phase $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ permet d'augmenter la conductivité de celle-ci. Elle s'accompagne de l'oxydation des ions Ni^{III} sans changement de l'état d'oxydation du cobalt et confirme donc le résultat obtenu lors de l'étude physico-chimique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ et des oxyhydroxydes de nickel cobaltés de type γ (12).

***BIBLIOGRAPHIE
DE LA PARTIE B***

1. C. DELMAS, J.J. BRACONNIER, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER
Solid State Ionics, **3/4**, 165 (1981).
2. T.A. HEWSTON et B. CHAMBERLAND
J. Phys. Chem. Solids, **48 (2)**, 97 (1987).
3. K. MIZUSHIMA, P.C. JONES, P.J. WISEMAN et J.B. GOODENOUGH
Mat. Res. Bull., **15**, 783 (1980).
4. A. MAAZAZ, C. DELMAS et P. HAGENMULLER
J. Incl. Phenom., **1**, 45 (1983).
5. S. MIYAZAKI, S. KIKKAWA et M. KOIZUMI
Rev. Chim. Min., **19**, 301 (1982).
6. L.D. DYER, B.S. BORIE, J.R. et G.P. SMITH
J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1499 (1954).
7. C. PARENT, R. OLAZCUAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER et
P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., **3**, 1 (1971).
8. J.J. BRACONNIER
Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux (1983).
9. C. DELMAS
Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux (1975).
10. S.H. CHANG, H.H. PARK, A. MAAZAZ et C. DELMAS
C.R. Acad. Sci. Paris, **308**, 475 (1989).
11. C. FAURE
Thèse de l'Université Bordeaux I (1990).

12. Y. BORTHOMIEU
Thèse de l'Université Bordeaux I (1990).
13. C. DELMAS, Y. BORTHOMIEU, C. FAURE, A. DELAHAYE et M. FIGLARZ
Solid State Ionics, **32/33**, 104 (1989).
14. C. FOUASSIER, G. MATEJKA, J.M. REAU et P. HAGENMULLER
J. Solid State Chem., **60**, 532 (1973).
15. J.MOLENDA et A. STOKLOSA
Solid State Ionics, **38**, 1 (1990).
16. S. MIYAZAKI, S. KIKKAWA et M. KOIZUMI
Synthetic Metals, **6**, 211 (1983).
17. P.F. BONGERS et U. ENZ
J. Solid State Commun., **4**, 153 (1966).
18. J.J. BRACONNIER, C. DELMAS et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., **17**, 993 (1982).
19. G. MILLAZZO
"Electrochemistry, theoretical principles and practical applications", Elsevier,
Amsterdam (1962).
20. J.B. GOODENOUGH, K. MIZUSHIMA et T. TAKEDA
Japan. J. Appl. Phys., **19**, 305 (1980) (Supplément 19-3).
21. M.G.S.R. THOMAS, W.I.F. DAVID, J.B. GOODENOUGH et P. GROVES
Mat. Res. Bull., **20**, 1137 (1985).
22. J. ROUXEL, M. DANOT et J. BICHON
Bull. Soc. Chim. Fr., 3930 (1971).

23. D.A. WINN, J.M. SHEMILT et B.C.H. STEELE
Mat. Res. Bull., **11**, 559 (1976).
24. A.S. NAGELBERG et W.L. WORRELL
J. Solid State Chem., **29**, 345 (1979).
25. A. HONDERS, E.W.A. JOUNG, A.H. VAN HEEREN, J.H.W. DE WIT et
G.H.J. BROERS
Solid State Ionics, **9/10**, 375 (1983).
26. A. HONDERS, J.M. DER KINDEREN, A.H. VAN HEEREN, J.H.W. DE WIT et
G.H.J. BROERS
Solid State Ionics, **15**, 265 (1985).
27. A. MAAZAZ
Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux (1983).
28. L. TRICHET et J. ROUXEL
Mat. Res. Bull., **12**, 345 (1977)
29. A. NADIRI
Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux (1986).
30. S. KIKKAWA, S. MIYAZAKI et M. KOIZUMI
J. Solid State Chem., **62**, 35 (1986).

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études des réactions d'intercalation - désintercalation dans les oxydes lamellaires, menées au Laboratoire depuis des années. Il visait essentiellement à caractériser physico-chimiquement et électrochimiquement des matériaux d'électrodes comportant des feuillets ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$).

La première partie a été consacrée aux oxydes lamellaires $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. L'étude structurale, réalisée par la méthode de Rietveld, de quelques compositions ($y = 0 ; 0,05 ; 0,30$) nous a permis de montrer qu'une faible fraction des ions nickel occupait le site de lithium pour les faibles taux de cobalt ($y \leq 0,15$). Ce phénomène disparaît pour des taux de substitution supérieurs. Les résultats de cette étude structurale nous ont permis d'expliquer le comportement ferrimagnétique des phases faiblement substituées ($0 \leq y \leq 0,15$), ainsi que les propriétés électroniques de tous ces matériaux.

Ces différents oxydes, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, ont été utilisés comme matériaux d'électrodes positives dans des batteries au lithium. L'étude a été arbitrairement limitée à une tension maximale de 4,0 V afin d'éviter les problèmes de dégradation de l'électrolyte. Pour les phases riches en nickel ($y \leq 0,5$), la désintercalation du lithium est réversible pour $0,4 \leq x \leq 1$ et $3,5 \text{ V} < V < 4,0 \text{ V}$. La forte valeur de l'énergie massique ($\sim 550 \text{ Wh/kg}$ de matériau d'électrode) explique la raison pour laquelle plusieurs producteurs d'accumulateurs utilisent ces oxydes comme électrodes à intercalation des batteries à anode de lithium ou "rocking chair".

Pour les phases riches en cobalt ($y \geq 0,8$), le potentiel étant plus élevé, le domaine d'intercalation accessible est donc plus restreint. Deux processus électroniques sont mis en évidence : l'un correspond à l'oxydation du nickel trivalent, l'autre, observé à plus haut potentiel, résulte de l'oxydation des ions cobalt. Cette évolution, également étudiée par voltamétrie cyclique, montre donc le pouvoir très oxydant du couple redox $\text{Co}^{4+} / \text{Co}^{3+}$ par rapport au couple $\text{Ni}^{4+} / \text{Ni}^{3+}$.

Les propriétés physiques des bronzes $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ont été étudiées en détail. L'étude du premier système ($\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$) a montré que la conductivité électronique de ces phases augmente lors de la désintercalation du lithium. Les porteurs majoritaires sont des trous pour $x \geq 0,6$ et des électrons pour des teneurs inférieures. La désintercalation du lithium à partir de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ induit une augmentation brutale de la conductivité électrique due à l'apparition des ions cobalt "tétravalents", donc de trous - de forte mobilité - dans la bande t_2 du cobalt trivalent. L'énergie d'activation du processus de conduction pour les phases très oxydées reste inférieure à 0,02 eV, mais aucune délocalisation électronique n'a été décelée.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à la caractérisation physico-chimique des phases homologues au sodium $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Ces oxydes sont des précurseurs d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes utilisés comme matière active dans les générateurs Ni / Cd. Les mécanismes électrochimiques mis en jeu dans ces divers systèmes sont très fortement corrélés.

Contrairement aux phases au lithium, la solution solide $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ est limitée ($y \leq 0,5$). La distorsion monoclinique mise en évidence pour NaNiO_2 subsiste pour les phases $\text{NaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ et $\text{NaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. Elle disparaît soit par substitution du cobalt au nickel ($y \geq 0,2$), soit par élévation de température.

L'évolution de la conductivité électronique avec le taux de cobalt résulte de la compétition entre l'effet de dilution des ions Ni^{III} et l'effet de la distorsion "JAHN-TELLER" qui a tendance à accroître la localisation. Cette localisation électronique a été confirmée par le comportement paramagnétique (type Curie - Weiss) dans tout le domaine de composition.

L'utilisation de ces matériaux comme électrodes positives dans des batteries au sodium a permis de mettre en évidence une décomposition de l'électrolyte catalysé par le matériau d'électrode positive. Au cours de la désintercalation du sodium, plusieurs transformations structurales réversibles, semblables à celles présentées par les bronzes Na_xCoO_2 , sont observées.

La conservation du feuillet ($\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), responsable des propriétés physico-chimiques, dans les oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ et $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, et les oxyhydroxydes de formule générale $\text{K}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_z(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$ conduit à de très fortes similitudes des propriétés physico-chimiques de ces trois systèmes.

LEGENDE DES FIGURES DE LA PARTIE A

- Figure I.1 Evolution des paramètres de maille des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ avec le taux de cobalt.
- Figure I.2 Représentation schématique de la structure de "LiNiO₂" selon les diverses hypothèses de distribution cationique.
- Figure I.3 Positions atomiques de la maille de LiNiO₂ (type $\alpha\text{-NaFeO}_2$, SG : $R\bar{3}m$).
- Figure I.4 Spectres de diffraction X, expérimentaux et calculés, de LiNiO₂ :
a) hypothèse ① : $(\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x)(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$
b) hypothèse ② : $(\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{NiO}_2$.
- Figure I.5 Variation du volume de la maille rhomboédrique du système $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$, avec x.
- Figure I.6 Spectres de diffraction X, expérimental et calculé, de la phase $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$.
- Figure II.1 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,3 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7$).
- Figure II.2 Représentation schématique des interactions Ni—O—Ni intrafeuillet.
- Figure II.3 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de "LiNiO₂".
- Figure II.4 Variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque des oxydes $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,05 ; 0,10 ; 0,15 ; 0,20$).
- Figure II.5 Représentation schématique des interactions escomptées entre un ion nickel occupant l'espace interfeuillet et les autres ions nickel d'un feuillet (NiO₂).

- Figure II.6 Variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque des oxydes $\text{LiNi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$.
- Figure II.7 Evolution du logarithme de la conductivité électronique avec l'inverse de la température des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0 ; 0,05 ; 0,15$).
- Figure II.8 Evolution du logarithme de la conductivité électronique avec l'inverse de la température des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,15 ; 0,3 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,9$).
- Figure III.1 Représentation schématique d'une batterie au lithium.
- Figure III.2 Courbes de cyclage électrochimique (1er cycle) des batteries $\text{Li}/\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0,5$) ($j = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).
- Figure III.3 Comparaison des courbes de première et de deuxième charge lors du cyclage de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.
- Figure III.4 Evolution du potentiel de charge des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0,4$).
- Figure III.5 Courbes de cyclage électrochimique (1er cycle) des batteries $\text{Li}/\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0,8 \leq y \leq 1$) ($j = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).
- Figure III.6 Evolution du potentiel de charge des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0,5 \leq y \leq 1$).
- Figure III.7 Courbes de cyclage électrochimique (1er cycle), sous différentes densités de courant, du générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$.
- Figure III.8 Courbes potentiel-composition des générateurs $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0 ; 0,05 ; 0,3$) (charge continue, décharge en OCV).

- Figure III.9 Représentation schématique d'un espace interfeuillet comportant quelques ions nickel excédentaires pour une composition proche de la limite supérieure d'intercalation.
- Figure IV.1 Variation du potentiel en fonction du taux de lithium lors du cyclage avec relaxation du générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.
- Figure IV.2 Variations des paramètres de maille du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ en fonction du taux de lithium.
- Figure IV.3 Spectres de diffraction X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,5$).
- Figure IV.4 Evolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,65$).
- Figure IV.5 Evolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque de la phase $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.
- Figure IV.6 Evolution du logarithme de la conductivité électronique, en fonction de l'inverse de la température, des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,65 ; 0,5$).
- Figure IV.7 Variation du pouvoir thermoélectronique en fonction de la température pour les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($x = 0,9 ; 0,8 ; 0,65 ; 0,5$).
- Figure IV.8 Schéma énergétique (simplifié) montrant l'évolution du taux de remplissage du niveau d'énergie $E_{\text{Ni}^{4+}} / \text{Ni}^{3+}$, qui conditionne le signe du pouvoir thermoélectronique, des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($0,5 \leq x \leq 1$), avec le taux de lithium.
- Figure IV.9 Courbe de cyclage électrochimique de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$.
- Figure IV.10 Evolution du potentiel, durant la charge avec relaxation, de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$.

- Figure IV.11 Comparaison de la courbe de voltamétrie cyclique (a) avec la variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel (b), de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$.
- Figure IV.12 Courbe potentiel-composition de la batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$. La décharge a été faite avec des relaxations afin d'obtenir la réduction du nickel tétravalent.
(en encart : variation de la capacité incrémentale avec le potentiel).
- Figure IV.13 Variation des paramètres de maille des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ en fonction du taux de lithium.
- Figure IV.14 Spectres de diffraction X des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,9 ; 0,7 ; 0,5$).
- Figure IV.15 Evolution du logarithme de la conductivité électronique, avec l'inverse de la température, des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ($0,6 \leq x \leq 1$).
- Figure IV.16 Variations de l'énergie d'activation et du logarithme de la conductivité électronique à température ambiante, avec le taux de lithium dans les phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$.
- Figure IV.17 Evolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire réciproque des phases $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$.
- Figure IV.18 Variation thermique du pouvoir thermoélectronique des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ($x = 0,9 ; 0,8 ; 0,7 ; 0,6$).
- Figure IV.19 Schéma énergétique simplifié rendant compte des propriétés électroniques et électrochimiques des nickelates $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$:
(a) $y = 0,2$
(b) $y = 0,9$.

LISTE DES TABLEAUX DE LA PARTIE A

- Tableau I.1 Comparaison des distances réticulaires et des intensités expérimentales et calculées de "LiNiO₂" selon les deux hypothèses structurales.
- Tableau I.2 Positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique isotrope de LiNiO₂ (selon l'hypothèse ①)
(R_p = 6,2 % ; R_{wp} = 9,1 % ; R_I = 3,4 %).
- Tableau I.3 Positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique isotrope de LiNiO₂ (selon l'hypothèse ②)
(R_p = 6,1 % ; R_{wp} = 9,1 % ; R_I = 3,3 %).
- Tableau I.4 Comparaison des distances réticulaires et des intensités expérimentales et calculées de la phase LiNi_{0,7}Co_{0,3}O₂.
- Tableau I.5 Positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique isotrope de LiNi_{0,7}Co_{0,3}O₂
(R_p = 7,3 % ; R_{wp} = 10,3 % ; R_I = 3,1 %).
- Tableau I.6 Paramètres structuraux des phases LiNi_{1-y}Co_yO₂ (y = 0 ; 0,05 ; 0,30).
- Tableau II.1 Comparaison des constantes de Curie expérimentales des phases LiNi_{1-y}Co_yO₂ (0,3 ≤ y ≤ 0,7) avec les constantes de Curie théoriques, calculées pour des ions nickel et cobalt dans des configurations à spin faible et à spin fort.
- Tableau II.2 Comparaison des constantes de Curie expérimentales des phases LiNi_{1-y}Co_yO₂ (0 ≤ y ≤ 0,2) avec les constantes de Curie théoriques, calculées pour des ions nickel et cobalt dans des configurations à spin faible et à spin fort.

- Tableau II.3 Comparaison des constantes de Curie expérimentales des deux oxydes $\text{LiNi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ avec les constantes de Curie théoriques, calculées pour des ions nickel et cobalt dans des configurations à spin faible et à spin fort.
- Tableau III.1 Valeurs de l'énergie massique (en Wh/kg de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$) du générateur $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_2$ en fonction de la densité de courant.
- Tableau IV.1 Comparaison des constantes de Curie expérimentales des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($0,5 \leq x \leq 1$) avec les constantes de Curie théoriques calculées suivant les hypothèses ① et ②.
- Tableau IV.2 Valeurs de la conductivité électronique à température ambiante des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($0,5 \leq x \leq 1$).
- Tableau IV.3 Valeurs de l'énergie d'activation, à basse et à haute températures, des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ($0,5 \leq x \leq 1$).
- Tableau IV.4 Paramètres de maille et volumes de la maille hexagonale de différentes phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

LEGENDE DES FIGURES DE LA PARTIE B

- Figure I.1 Représentation schématique des structures type O3 et P3.
- Figure II.1 Projection selon le plan $(100)_{\text{mon.}}$ de la structure monoclinique de NaNiO_2 .
- Figure II.2 Variations des distances inter- et intrafeuillelet des oxydes $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ avec le taux de cobalt.
- Figure II.3 Profils des courbes thermiques, obtenues par ATD, des oxydes NaNiO_2 et $\text{NaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$.
- Figure II.4 Variations de l'enthalpie de la transformation rhomboédrique \rightarrow monoclinique avec le taux de cobalt dans les phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.
- Figure II.5 Evolution des spectres de diffraction X de NaNiO_2 en fonction de la température.
- Figure II.6 Evolution des spectres de diffraction X de $\text{NaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ en fonction de la température.
- Figure II.7 Evolution thermique des distances, intra- et interfeuillelet, ainsi que du volume de la maille monoclinique de l'oxyde NaNiO_2 .
- Figure II.8 Evolution thermique des distances, intra- et interfeuillelet, ainsi que du volume de la maille monoclinique de la phase $\text{NaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$.
- Figure II.9 Projection dans le plan xOy d'un feuillelet (NiO_2) montrant le réarrangement du squelette oxygéné au cours de la transition monoclinique \rightarrow rhomboédrique.
- Figure II.10 Variations du logarithme de la conductivité électronique avec l'inverse de la température des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0 ; 0,1 ; 0,2$).

- Figure II.11 Variations du logarithme de la conductivité électronique avec l'inverse de la température des phases $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ et $\text{NaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$.
- Figure II.12 Schéma énergétique relatif à NaNiO_2 expliquant la diminution de l'énergie d'activation au cours de la transition (M \rightarrow R).
- Figure II.13 Variations thermiques de la susceptibilité magnétique molaire réciproque des oxydes NaNiO_2 et $\text{NaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$.
- Figure II.14 Variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,2 ; 0,4 ; 0,5$).
- Figure III.1 Evolution du potentiel de charge des batteries $\text{Na}/\text{Na}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5$) ($j = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).
- Figure III.2 Courbe potentiel - temps montrant la différence apparente de la capacité du générateur $\text{Na}/\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ lors d'un cycle charge - décharge.
- Figure III.3 Courbe de voltamétrie cyclique du générateur $\text{Na}/\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ durant le cycle : décharge-charge-décharge.
(en encart : méthode d'évaluation du potentiel relatif à un pic).
- Figure III.4 Courbe de voltamétrie cyclique de la cellule :
 $\text{INOX} / \text{Na} / \text{NaClO}_4 + \text{carbonate de propylène} / \text{INOX}$.
- Figure III.5 Courbe de décharge thermodynamique du générateur $\text{Na}/\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ ($j = 70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).
- Figure III.6 Evolution des spectres de diffraction X au cours de la désintercalation du sodium de la phase $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$.

- Figure III.7 Evolution de l'angle β "obverse" durant la transformation O3 \rightarrow P3 (extrait de la Réf. 8).
- Figure III.8 Illustration des différentes étapes du calcul du coefficient de diffusion chimique D pour deux compositions particulières.
- Figure III.9 Evolution du logarithme du coefficient de diffusion chimique des phases $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ avec le taux de sodium.
- Figure III.10 Représentation du chemin de diffusion du sodium dans une structure type O3 (a) et P3 (b).
- Figure III.11 Variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire inverse des phases $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ et $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$.
- Figure III.12 Evolution du logarithme de la conductivité électronique avec l'inverse de la température des phases $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ et $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$.
- Figure III.13 Evolution thermique du pouvoir thermoélectronique des phases $\text{NaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ et $\text{Na}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$.

LISTE DES TABLEAUX DE LA PARTIE B

- Tableau II.1 Paramètres thermiques relatifs à la transition (monoclinique \rightarrow rhomboédrique) des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.
- Tableau II.2 Valeurs de l'énergie d'activation de la conduction électronique, avant et après la transition (M \rightarrow R), des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0 ; 0,1 ; 0,2$).
- Tableau II.3 Comparaison des constantes de Curie expérimentales et théoriques (calculées pour un état de spin faible des ions nickel et cobalt) des phases $\text{NaNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.
- Tableau III.1 Comparaison des potentiels thermodynamiques de différents générateurs $A//A_x\text{MO}_2$ ($A : \text{Li}, \text{Na}$).
- Tableau III.2 Paramètres de la maille monoclinique des différentes phases désintercalées $\text{Na}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($x = 0,96 ; 0,80 ; 0,65 ; 0,60$).
- Tableau III.3 Comparaison des constantes de Curie expérimentales et théoriques (calculées selon les différentes hypothèses d'oxydation des ions Ni^{III} ou Co^{III}) dans les phases $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ ($x = 1 ; 0,6$).