



HAL
open science

Contribution à l'étude des phases Li_xNiO_2 utilisées comme matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion

Caroline Louchet-Pouillierie

► **To cite this version:**

Caroline Louchet-Pouillierie. Contribution à l'étude des phases Li_xNiO_2 utilisées comme matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion : Effet de la substitution du magnésium au nickel. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2000. Français. NNT : 2000BOR10516 . tel-01187727

HAL Id: tel-01187727

<https://theses.hal.science/tel-01187727>

Submitted on 27 Aug 2015

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

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



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

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR **Caroline LOUCHET - POUILLERIE**

Ingénieur ISMRA - ENSI CAEN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : **CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX**

TITRE : Contribution à l'étude des phases Li_xNiO_2 utilisées comme matériaux
d'électrode positive pour batteries lithium-ion.
Effet de la substitution du magnésium au nickel.

Soutenue le : 25 janvier 2000

Après avis de :	MM. R. BREC	Professeur	Rapporteur
	A. ROUSSET	Professeur	Rapporteur

Devant la commission d'Examen formée de :

MM.	J. ETOURNEAU	Professeur	Président
	Ph. BIENSAN	SAFT	Examineur
	P. WILLMANN	CNES	Examineur
	L. CROGUENNEC	Chargé de recherche	Examineur
	C. DELMAS	Directeur de recherche	Examineur

*A Fabrice,
à mes parents,
à ma petite sœur et mon grand frère,
à tous ceux qui me sont chers.*

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du groupe Ionique du Solide, interface entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dirigé par Monsieur le Professeur Jean Etourneau, et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Physique de Bordeaux dirigée par Monsieur le Professeur Bernard Clin. Qu'ils veuillent agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

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

Qu'il me soit permis de remercier sincèrement Messieurs Raymond Brec, Professeur à l'Institut des Matériaux de Nantes et Abel Rousset, Professeur à l'Université de Toulouse, pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail en tant que rapporteurs. Qu'ils veuillent agréer l'expression de mes respectueuses considérations.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur Patrick Willmann, Responsable du groupe Batteries du Centre National d'Etudes Spatiales pour avoir accepté de faire partie de ce jury. Je lui prie d'accepter mes sincères remerciements.

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années de travail en collaboration avec l'entreprise SAFT. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Philippe Biensan, Chef du groupe lithium-ion de la division SAFT Recherche, pour avoir encadré cette thèse avec intérêt, enthousiasme et gentillesse et avoir accepté de juger ce travail. Cette collaboration a été pour moi une expérience formatrice et très enrichissante. Je tiens à l'assurer de ma sincère amitié.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Madame Anne de Guibert, directeur de la division SAFT Recherche, à Monsieur Michel Broussely, Conseiller scientifique à SAFT, à Madame Françoise Pertou et Monsieur Jean-Paul Pérès, Ingénieurs à SAFT, avec qui j'ai eu grand plaisir à travailler.

Je voudrais remercier sincèrement Monsieur Claude Delmas, Directeur de Recherche au CNRS, qui a dirigé ce travail de thèse avec dynamisme, rigueur et efficacité et avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de ces trois années. Je lui suis très reconnaissante pour la confiance qu'il m'a toujours accordée, pour les compétences scientifiques qu'il a mises à ma disposition et pour les opportunités offertes durant cette thèse. Son enthousiasme et sa rigueur scientifique ont contribué à enrichir cette expérience et m'ont amené à partager son goût pour la recherche. Je tiens à lui exprimer tout mon respect et à l'assurer de ma sincère amitié.

Madame Laurence Croguennec, Chargée de Recherche au CNRS, a co-encadré ma thèse et largement participé à sa réalisation. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements

pour m'avoir fait profiter de son expérience et de ses compétences scientifiques et pour m'avoir apporté par ses nombreux conseils, sa grande disponibilité et sa bonne humeur, une aide efficace et précieuse. Qu'elle soit assurée de ma profonde reconnaissance et de ma sincère amitié.

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

Je remercie chaleureusement Bruno Delatouche et Catherine Denage qui ont participé à ce travail avec beaucoup de sérieux et de disponibilité. Mes remerciements s'adressent également à Muriel Alrivie du LCTS qui a participé avec beaucoup de patience et de gentillesse aux études par microscopie à émission de champ, à Véronique Prévost et Nathalie Héricourt de l'ENSCP pour les nombreuses expériences qu'elles ont réalisées afin de mener à bien ce travail de recherche.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Michel Ménétrier pour s'être acquitté avec beaucoup de gentillesse des fastidieuses relectures des publications, Mademoiselle Emmanuelle Suard, de l'ILL de Grenoble, Messieurs François Weill et Pierre Graverau de l'ICMCB, pour leurs précieuses collaborations scientifiques. Je remercie également tous les techniciens du laboratoire pour leur aide et en particulier Sabine Goma, Hervé Dujarric, Eric Lebraud, Jean-Pierre Cazorla et Emile Marquestaut.

Je n'oublierai pas enfin de remercier tous mes collègues qui ont contribué par leur sympathie à la très bonne ambiance durant ces trois années : en particulier Gwenola et Stéphane, complices de tout instant dans "notre bureau du bonheur", Dany dont les talents de cuisinière ne sont plus à démontrer, Christophe à qui je conseille vivement d'apprendre à faire des crêpes (met plus attractif que le chou-fleur !), Maïté et sa bonne humeur extraordinaire, Sabine qui m'a toujours aidée avec beaucoup de gentillesse et de disponibilité, Isabelle qui a su avec patience et bonne humeur répondre à toutes nos taquineries, Marianne D. avec qui j'ai partagé des moments pleins d'humour. Bien sûr, j'exprime également ma plus vive sympathie à Bruno, Cathy, Cécile, Christine, Eric, Hervé, Ismaël, Karine, Liliane, Madeleine, Marianne G., Michel, Reddy, Vanessa et Virginie.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE co-financée par l'ANRT et par la SAFT. J'adresse mes vifs remerciements à ces deux partenaires.

PARTIE A

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES PHASES $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$

PARTIE B

*ETUDE STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE DES PHASES
 $Li_xNi_{1+z}O_2$ TRES OXYDEES ($x \leq 0.30$)*

PARTIE C

*ETUDE STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE DU SYSTEME
 $Li_xNi_{1-y}Mg_yO_2$*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

PARTIE A

INTRODUCTION 8

A. I. DESCRIPTION STRUCTURALE DE LA PHASE LiNiO_2

A. I. 1. LA STRUCTURE IDEALE 11

A. I. 2. LA STRUCTURE REELLE 13

A. II. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES SUR LA SOLUTION SOLIDE

$\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 14

A. III. ETUDE STRUCTURALE DES PHASES $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($0.02 \leq z \leq 0.25$) PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS

A. III. 1. INTRODUCTION 16

A. III. 2. METHODE EXPERIMENTALE 16

A. III. 2. 1. Synthèse des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 16

A. III. 2. 2. Mode d'acquisition des diagrammes de diffraction des neutrons 17

A. III. 3. AFFINEMENT STRUCTURALE PAR LA METHODE DE
RIETVELD 17

A. III. 3. 1. Description de la méthode d'affinement 17

A. III. 3. 1. a. Principe de la méthode 17

A. III. 3. 1. b. Calcul du terme correctif d'absorption 19

A. III. 3. 1. c. Description de la méthode 19

A. III. 3. 2. Etude structurale à température ambiante 20

A. III. 3. 2. a. Evolution de la distribution cationique en fonction de la
composition 25

A. III. 3. 2. b. Evolution des paramètres structuraux avec l'écart à la
stœchiométrie 26

A. III. 3. 2. c. Détermination des vibrations atomiques dans le feuillet pour les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$	28
CONCLUSION	33
BIBLIOGRAPHIE	35
 <i>PARTIE B</i>	
<hr/>	
INTRODUCTION	39
 B. I. RAPPELS SUR LES CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET ELECTROCHIMIQUES DES MATERIAUX $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$	
B. I. 1. LES BATTERIES RECHARGEABLES AU LITHIUM	43
B. I. 1. 1. Principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion	43
B. I. 1. 2. Les tests électrochimiques	44
B. I. 2. CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES ET STRUCTURALES DES PHASES $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ EN COURS DE CYCLAGE	47
B. I. 2. 1. La phase quasi-stœchiométrique $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	47
B. I. 2. 2. Influence de l'écart z à la stœchiométrie sur le comportement du matériau en cyclage	50
 B. II. ETUDE STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE DES PHASES TRES DESINTERCALEES $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($x \leq 0.30$)	
B. II. 1. INTRODUCTION	51
B. II. 2. ETUDE STRUCTURALE DES PHASES $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($x \leq 0.30$)	52
B. II. 2. 1. Mise en évidence expérimentale	52
B. II. 2. 2. Structure des phases très désintercalées	55
B. II. 2. 2. a. Etude par diffraction des rayons X	55
B. II. 2. 2. a. α . Le matériau R2 " $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ "	55
B. II. 2. 2. a. β . Les phases " $\text{Li}_\epsilon\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ "	59

⇒ La phase R3	60
⇒ La phase H4	61
⇒ Fautes d'empilement	68
B. II. 2. 2. b. Etude par spectroscopie d'absorption X (XAS)	74
B. II. 2. 3. Origine de la stabilité de la structure de type O1 pour la phase $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	78
B. II. 2. 4. Effondrement de la distance interfeuillelet	82
B. II. 2. 5. Etude par microscopie à émission de champ	87
B. II. 3. ETUDE STRUCTURALE DES PHASES TRES DESINTERCALEES	
$\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z \geq 0.07$)	89
B. II. 4. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	
A HAUT POTENTIEL ($x \leq 0.30$)	93
B. II. 4. 1. Etude en mode potentiostatique	93
B. II. 4. 2. Réversibilité de la phase H4	97
 B. III. DESCRIPTION DU PROCESSUS DE TRANSITION DE PHASE A HAUT POTENTIEL	
B. III. 1. HETEROGENITE DU MATERIAU	104
B. III. 2. ORIGINE DE L'EVOLUTION STRUCTURALE H4 → R'3 A HAUT POTENTIEL	104
B. III. 3. DESCRIPTION DU COMPORTEMENT GENERAL DES PHASES DESINTERCALEES	106
 CONCLUSION	109
 BIBLIOGRAPHIE	112
 <i>PARTIE C</i>	
<hr/>	
INTRODUCTION	117

C. I. LE SYSTEME $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$) : CARACTERISATION STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE	
C. I. 1. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE	120
C. I. 1. 1. Mode de préparation	120
C. I. 1. 1. Etude structurale	122
C. I. 1. 1. a. Caractérisation des matériaux $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ par diffraction des rayons X	122
C. I. 1. 1. b. Affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X	124
C. I. 1. 1. c. Evolution des paramètres structuraux et de la distribution cationique en fonction du taux de magnésium y	130
C. I. 1. 3. Etude du comportement magnétique	132
C. I. 1. 4. Influence de la substitution du magnésium au nickel sur la distribution cationique	137
C. I. 2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE	140
C. I. 2. 1. Evaluation des performances électrochimiques à régime C/10	140
C. I. 2. 2. Etude en O.C.V.	142
C. I. 2. 3. Charge électrochimique à haut potentiel	144
C. I. 2. 4. Description du comportement électrochimique général des phases substituées $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$)	146
C. II. MODIFICATIONS STRUCTURALES LORS DU CYCLAGE DES PHASES $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.05, 0.10$)	
C. II. 1. INTRODUCTION	149
C. II. 2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE PRELIMINAIRE	149
C. II. 3. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DES MODIFICATIONS STRUCTURALES AU COURS DE LA PREMIERE CHARGE ELECTROCHIMIQUE	150
C. II. 3. 1. Etude par diffraction des rayons X	150
C. II. 3. 2. Evolution des paramètres cristallographiques avec la composition en lithium	159

C. II. 4. DESCRIPTION DES MODIFICATIONS STRUCTURALES OBSERVEES AU COURS D'UN CYCLE	161
C. II. 5. DESCRIPTION DES MODIFICATIONS STRUCTURALES OBSERVEES AU COURS D'UN CYCLAGE DE LONGUE DUREE	170
C. II. 6. DISCUSSION	172
C. II. 6. 1. Migration du magnésium du feuillet vers l'espace interfeuillet à haut potentiel	172
C. II. 6. 2. Origine de la suppression des transitions de phase en cyclage avec la substitution partielle du magnésium au nickel	173
C. II. 6. 3. Amélioration de la durée de vie de la batterie par la substitution partielle du magnésium au nickel	175
 C. III. EFFET INDUIT PAR LA SUBSTITUTION DU MAGNESIUM AU NICKEL SUR LE COMPORTEMENT REVERSIBLE EN CYCLAGE DU SYSTEME $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.98-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.05, 0.10$)	
C. III. 1. INTRODUCTION	177
C. III. 2. TESTS DE CYCLAGE DE LONGUE DUREE	177
C. III. 2. 1. Présentation des conditions expérimentales	177
C. III. 2. 1. a. Description des accumulateurs utilisés pour les tests	177
C. III. 2. 1. b. Conditions du cyclage électrochimique	179
C. III. 2. 2. Evolution des performances électrochimiques au cours du cyclage	179
C. III. 3. ETUDE STRUCTURALE DES PHASES $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05) INITIALES ET RECUPEREES APRES 500 CYCLES ELECTROCHIMIQUES	181
C. III. 3. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X	181
C. III. 3. 2. Affinement par la méthode Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X	184
C. III. 3. 2. a. Les phases initiales	184
C. III. 3. 2. b. Les phases cyclées 500 fois	185
C. III. 3. 2. c. Evolution de la distribution cationique en cyclage	189

C. III. 3. 2. d. Evolution des paramètres structuraux	189
C. III. 4. EVOLUTIONS STRUCTURALES OBSERVEES LORSQUE LE MATERIAU D'ELECTRODE $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ EST MAINTENU LONGTEMPS A HAUT POTENTIEL	192
C. III. 5. ORIGINE DE LA STABILISATION DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE REVERSIBLE EN CYCLAGE AVEC LA SUBSTITUTION DU MAGNESIUM AU NICKEL	195
C. III. 6. ETUDE PAR MICROSCOPIE A EMISSION DE CHAMP	198
CONCLUSION	200
BIBLIOGRAPHIE	204
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	208
<i>LEGENDES DES FIGURES</i>	213
<i>LEGENDES DES TABLEAUX</i>	222

INTRODUCTION

GENERALE

Depuis quelques années, les besoins en matière d'alimentation en énergie portable n'ont cessé d'évoluer vers une demande croissante en terme d'autonomie, d'allègement et de réduction du volume des systèmes d'énergie. Pour répondre à ces exigences, de nouveaux types d'accumulateurs nickel/hydrure métallique et lithium-ion¹ sont apparus sur le marché. Ils ont pris une place prédominante dans toutes les nouvelles applications portables (télécommunication, informatique...). Si les batteries nickel/cadmium ou au plomb continuent à occuper une position importante dans les applications industrielles traditionnelles (éclairage de sécurité, démarrage ferroviaire et aviation...), le téléphone cellulaire est devenu le premier marché des batteries Ni/MH et les batteries Li-ion ont envahi le marché de la téléphonie haut de gamme et des ordinateurs portables. L'attrait de plus en plus important vers la miniaturisation de ce type d'équipements oblige les fabricants de batteries à faire évoluer leurs procédés de fabrication, la technologie batterie électrolyte polymère représentant à ce jour un des systèmes les plus prometteurs pour fabriquer des batteries ultra-plates pour les téléphones cellulaires. Le développement des systèmes Ni/MH et Li-ion a permis d'autre part de relancer les études sur l'application potentielle au véhicule électrique²⁻⁴. Les accumulateurs Li-ion autoriseraient aujourd'hui une autonomie supérieure à 200 km (contre seulement 100 km pour les batteries classiques Ni/Cd). En particulier, SAFT⁵, MATSHUSITA et SONY développent, en partenariat avec des constructeurs automobiles, des batteries prototypes pour véhicules électriques.

L'explosion du marché des équipements portables et la perspective d'un marché futur pour les véhicules électriques et surtout hybrides ont contribué à intensifier le développement des recherches dans le domaine des matériaux d'électrodes et des électrolytes, qui constituent les systèmes Ni/MH et Li-ion. Ceux-ci ont la particularité d'utiliser des matériaux d'électrodes qui peuvent désintercaler réversiblement les protons (pour Ni/MH) et les ions Li^+ (pour Li-ion), sans modification de leur structure de base. Les oxydes de métaux de transition LiCoO_2 ⁶⁻¹¹ LiNiO_2 ^{8, 12-15} ou les oxydes de manganèse LiMn_2O_4 ¹⁶⁻¹⁹ ou LiMnO_2 ²⁰⁻²⁵ sont considérés comme les matériaux les plus adaptés pour être utilisés comme matériaux d'électrode positive dans les batteries rechargeables au lithium. En effet, le potentiel de désintercalation-intercalation des ions lithium est élevé, ce qui permet d'obtenir des batteries ayant une tension supérieure à 3 V.

Cependant, pour répondre aux besoins croissants en accumulateurs de plus en plus autonomes, fiables et puissants, les recherches actuelles visent à essayer de synthétiser de nouveaux types de matériaux aux performances accrues ou à améliorer les propriétés électrochimiques des matériaux existants. Dans ce dernier cas, deux principaux axes de recherche sont particulièrement développés : l'optimisation des conditions de préparation afin de contrôler la structure et la texture des composés de départ et la synthèse des nouveaux matériaux substitués.

De nombreuses études fondamentales ont été réalisées sur le nickelate de lithium et ont permis d'améliorer notamment la stœchiométrie, la texture et en conséquence, les performances électrochimiques du matériau. En effet, LiNiO_2 stœchiométrique n'existe pas. La présence systématique d'une faible quantité d'ions nickel excédentaire dans le site du lithium conduit à la formulation réelle du matériau $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Si la synthèse d'une phase quasi-lamellaire $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ aux bonnes performances électrochimiques est désormais possible à l'échelle industrielle, d'autres problèmes importants restent encore non résolus : comment expliquer la perte de capacité progressive du matériau au cours d'un cyclage de longue durée et remédier à l'instabilité thermique des phases très désintercalées ? Pour améliorer la connaissance intrinsèque du matériau afin de comprendre notamment les mécanismes qui sont à l'origine du vieillissement électrochimique, nous avons entrepris différentes études structurales qui se sont inscrites dans la logique du thème de recherche développé depuis de nombreuses années par le groupe ionique du solide, à savoir : corréler les propriétés structurales, physiques et électrochimiques des matériaux lamellaires de type AMO_2 . Ces études font en particulier suite aux travaux de recherche qui ont été menés par I. Saadoune, A. Rougier et J.P. Pérès au cours de leur thèse ^{26, 27, 28}.

Ce mémoire s'articule en trois parties principales :

- La première est consacrée à la caractérisation structurale des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ par diffraction des neutrons, afin de déterminer précisément la répartition cationique Li/Ni dans leur structure. Une parfaite connaissance de la cristalochimie de ces matériaux est en effet indispensable à l'étude des phases délithiées issues du cyclage électrochimique de ces composés.

- Dans la seconde partie, nous avons réalisé une caractérisation structurale détaillée des phases très oxydées $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($x \leq 0.3$) obtenues au cours de la charge électrochimique des systèmes $\text{Li} // \text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Cette étude nous a permis de décrire précisément les transitions structurales mises en jeu à haut potentiel, et ainsi d'élucider les modifications structurales et texturales irréversibles qui se produisent à la fin du processus d'oxydation et qui sont probablement à l'origine du vieillissement de Li_xNiO_2 en cyclage électrochimique.
- Les nombreux travaux entrepris notamment par notre groupe sur des phases substituées $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($y = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Al}$) ont montré l'influence de la substitution partielle de différents éléments au nickel sur le comportement du matériau en cyclage. Des tests électrochimiques de cyclage de longue durée réalisés dans les laboratoires de la SAFT, ont mis en évidence la très bonne cyclabilité des phases substituées au magnésium. Ces résultats ont motivé l'étude de nouveaux matériaux d'électrode positive $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$), qui est présentée dans la troisième partie de ce manuscrit. Nous nous sommes en particulier attachés à déterminer l'influence de la substitution partielle du magnésium au nickel sur les propriétés structurales, magnétiques et électrochimiques des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$. Nous avons également entrepris une caractérisation structurale détaillée des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ obtenues en cyclage, afin de décrire les mécanismes structuraux responsables de la stabilisation du comportement électrochimique des phases substituées au cours d'un cyclage électrochimique de longue durée.

1. JEC Batt. Newsletter **2**, 31 (1994).
2. M. Broussely, J. P. Planchat, G. Rigobert, *et al.*, Journal of Power Sources **68**, 8 (1997).
3. M. Saft, G. Chagnon, T. Faugeras, *et al.*, Journal of Power Sources **80**, 180 (1999).
4. P. Van den Bossche, Journal of Power Sources **80**, 213 (1999).
5. A. De Guibert, L'actualité chimique **3**, 15 (1998).
6. M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, Solid State Ionics **17**, 13 (1985).
7. J. N. Reimers, J. R. Dahn, and U. Von Sacken, J. Electrochem. Soc. **140**, 2752 (1993).
8. M. Broussely, F. Pertont, J. Labat, *et al.*, Journal of Power Sources **43-44**, 209 (1993).
9. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, *et al.*, Materials Research Bulletin **15**, 783 (1980).
10. T. Ohzuku and A. Ueda, J. Electrochem. Soc. **141**, 2972 (1994).
11. P. G. Bruce, Chemistry Communication , 1817 (1997).
12. M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough, *et al.*, Materials Research Bulletin **20**, 1137 (1985).
13. M. Broussely, F. Pertont, P. Biensan, *et al.*, Journal of Power Sources **54**, 109 (1995).
14. J. R. Dahn, U. Von Sacken, M. W. Juzkow, *et al.*, J. Electrochem. Soc. **138**, 2207 (1991).
15. T. Ohzuku and A. Ueda, Solid State Ionics **69**, 201 (1994).
16. J. M. Tarascon and D. Guyomard, Electrochimica Acta **38**, 1221 (1993).
17. M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, *et al.*, Materials Research Bulletin **19**, 179 (1984).
18. T. Takada, H. Hayakawa, E. Akiba, *et al.*, Journal of Power Sources **68**, 613 (1997).
19. D. Guyomard and J. M. Tarascon, Solid State Ionics **69**, 222 (1994).
20. J. N. Reimers, E. W. Fuller, E. Rossen, *et al.*, Journal of the Electrochemical Society **140**, 3396 (1993).
21. I. J. Davidson, R. S. McMillan, J. J. Murray, *et al.*, Journal of Power Sources , 232 (1995).
22. P. G. Bruce, A. R. Armstrong, and H. Huang, Journal of Power Sources **68**, 19 (1997).
23. P. G. Bruce, A. R. Armstrong, and R. L. Gitzendanner, Journal of Materials Chemistry **9**, 193 (1999).
24. T. Ohzuku, A. Ueda, T. Hirai, Chemistry Express, **7**, 193-196 (1992).
25. F. Capitaine, P. Gravereau, and C. Delmas, Solid State Ionics **89**, 197 (1996).
26. I. Saadoune, Thèse de l'université de Bordeaux I (Bordeaux, 1992).

27. A. Rougier, Thèse de l'université de Bordeaux I (Bordeaux, 1995).
28. J. P. Pérès, Thèse de l'université de Bordeaux I (Bordeaux, 1996).

PARTIE A
ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE
DES PHASES $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$

INTRODUCTION

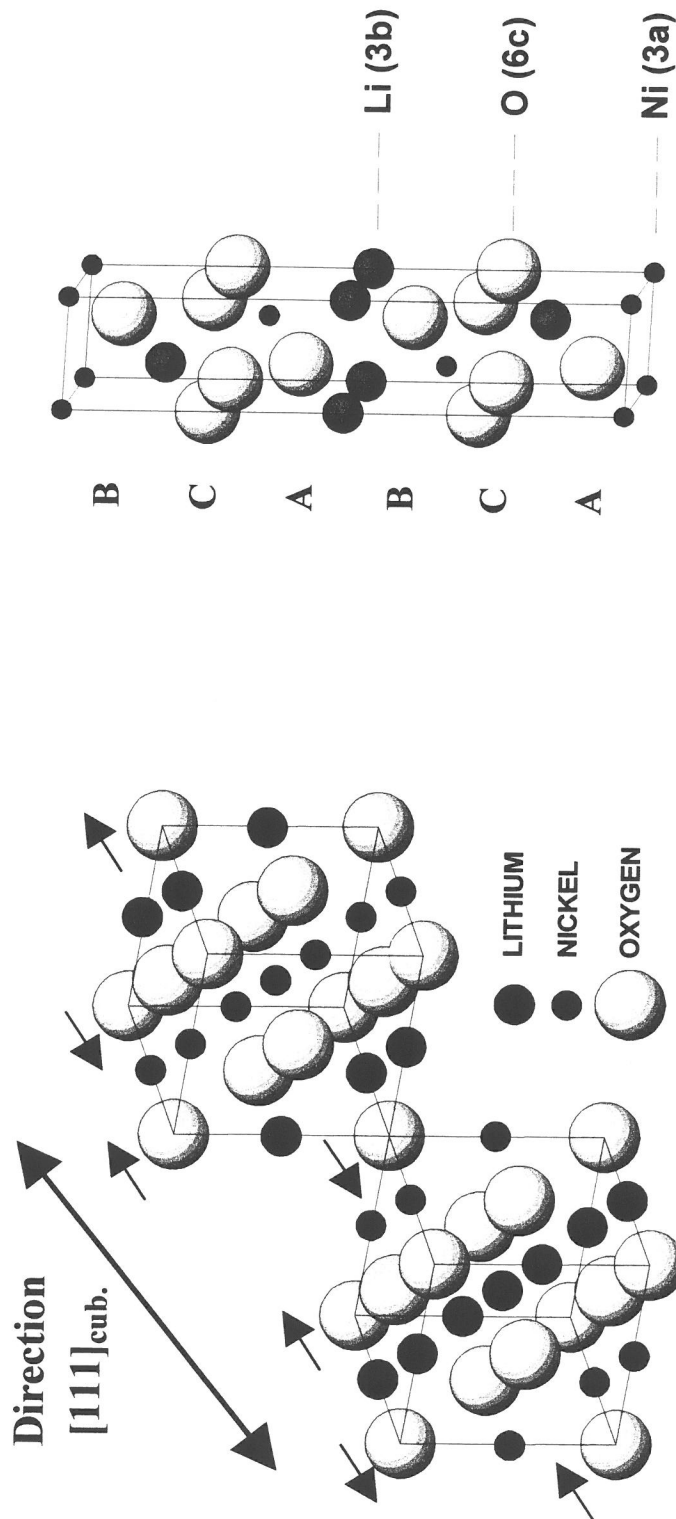
PARTIE A

L'importante bibliographie consacrée à la cristallographie et à la méthode de préparation des phases constituant la solution solide $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($0 < z \leq 1$), illustre l'intérêt scientifique accordé à ces matériaux. La recherche dans ce domaine s'est d'ailleurs intensifiée ces dernières années du fait de l'avenir très prometteur des phases de composition voisine de $z = 0$, comme matériaux d'électrode positive dans les batteries rechargeables au lithium.

Des études fondamentales particulièrement intéressantes ont ainsi été réalisées pour décrire l'évolution de la répartition cationique lithium/nickel dans la structure des composés $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, en fonction de la teneur en lithium. Les données bibliographiques indiquent que la structure de NiO est conservée pour $z > 0.4$, alors que les composés $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ plus riches en lithium cristallisent dans une structure de symétrie rhomboédrique de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$, du fait de l'ordonnement des ions lithium et nickel dans les sites octaédriques du réseau oxygéné. Cependant, certaines confusions existent encore quant à la description exacte de la distribution cationique Li/Ni dans la structure des phases proches de la stœchiométrie idéale ($0 < z \leq 0.20$).

Cette gamme de composition a déjà été étudiée dans le laboratoire par Aline Rougier, par diffraction des rayons X ^{1,2}. Comme la diffraction des neutrons est très sensible au lithium, contrairement à la diffraction des rayons X, elle constitue une technique idéale pour caractériser l'existence éventuelle d'un désordre cationique Li/Ni dans les oxydes lamellaires $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Nous avons donc réalisé une étude structurale détaillée des composés $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0.02, 0.07$ et 0.25) par diffraction des neutrons, afin d'améliorer la connaissance structurale de ces composés de départ.

Après un rappel bibliographique des travaux antérieurs relatifs à la caractérisation structurale du système $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, nous avons présenté dans ce chapitre les résultats déduits de l'étude par diffraction des neutrons, qui s'inscrit en fait dans la continuité des travaux réalisés précédemment par Jean-Paul Pères sur la phase quasi-stœchiométrique $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ³.



(a) : Distribution ordonnée des ions Li^+ et Ni^{3+} selon les plans $(111)_{cub.}$ → distorsion rhomboédrique.

(b) : Structure de type $\alpha-NaFeO_2$ (G.E. : $R-3m$) avec un empilement oxygéné de type O_3 (AB CA BC).

Figure A. 1 : Représentation schématique de la formation de la structure $LiNiO_2$ (type $\alpha-NaFeO_2$; 2D) à partir de la structure NiO (type $NaCl$; 3D) (a) ; Représentation spatiale de la maille de $LiNiO_2$ (b).

A. I. DESCRIPTION STRUCTURALE DE LA PHASE $LiNiO_2$

A. I. 1. LA STRUCTURE IDEALE

La structure de la phase " $LiNiO_2$ " idéale est décrite à partir d'un empilement oxygéné de type cfc, identique à celui de la phase cubique NiO . Cependant, les cations Li^+ et Ni^{3+} occupent les sites octaédriques de l'empilement anionique de façon ordonnée, selon les plans (111) de la maille cubique (Figure A. 1. a). Du fait de la forte différence de taille entre les deux cations ($r_{Li^+} = 0.74 \text{ \AA}$, $r_{Ni^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$) et de la nature des liaisons Ni-O et Li-O, les plans oxygène sont plus proches des plans nickel que des plans lithium (Figure A. 1. a). La symétrie cubique initiale de NiO est donc perdue et une distorsion rhomboédrique du réseau est observée⁵.

La phase idéale cristallise dans une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$, qui est en général décrite par une maille hexagonale, les ions lithium, nickel et oxygène occupant respectivement les sites 3b (0, 0, $\frac{1}{2}$), 3a (0, 0, 0) et 6c (0, 0, z_{ox}) du groupe d'espace R-3m (Figure A. 1. b). Cette structure est caractérisée par ses paramètres de maille, a_{hex} et c_{hex} , caractéristiques respectivement de la distance intrafeuillelet Ni-Ni et de la distance interfeuillelet ($c_{hex}/3$), et par la position z_{ox} de l'oxygène selon l'axe c_{hex} . Elle adopte un empilement oxygéné de type O3, c'est à dire que les plans oxygénés occupent successivement les positions A, B, C, A, B, C... du réseau triangulaire suivant la direction c_{hex} , comme nous l'avons indiqué sur la figure A. 1. b.

Du fait de son caractère bidimensionnel très prononcé, la structure de $LiNiO_2$ peut être également décrite comme un empilement de feuillelets NiO_2 entre lesquels sont insérés les ions Li^+ dans les sites octaédriques de l'espace interfeuillelet (Figure A. 2. a). Les feuillelets sont constitués d'octaèdres NiO_6 joints par des arêtes communes. La structure O3 implique que les octaèdres NiO_6 du feuillelet partagent également des arêtes communes avec les octaèdres LiO_6 de l'espace interfeuillelet. Comme nous le verrons par la suite, ce caractère lamellaire confère au nickelate de lithium une aptitude particulière à la désintercalation et à l'intercalation des ions lithium, sans modification notable de la structure de base (C.f. chapitre B. I).

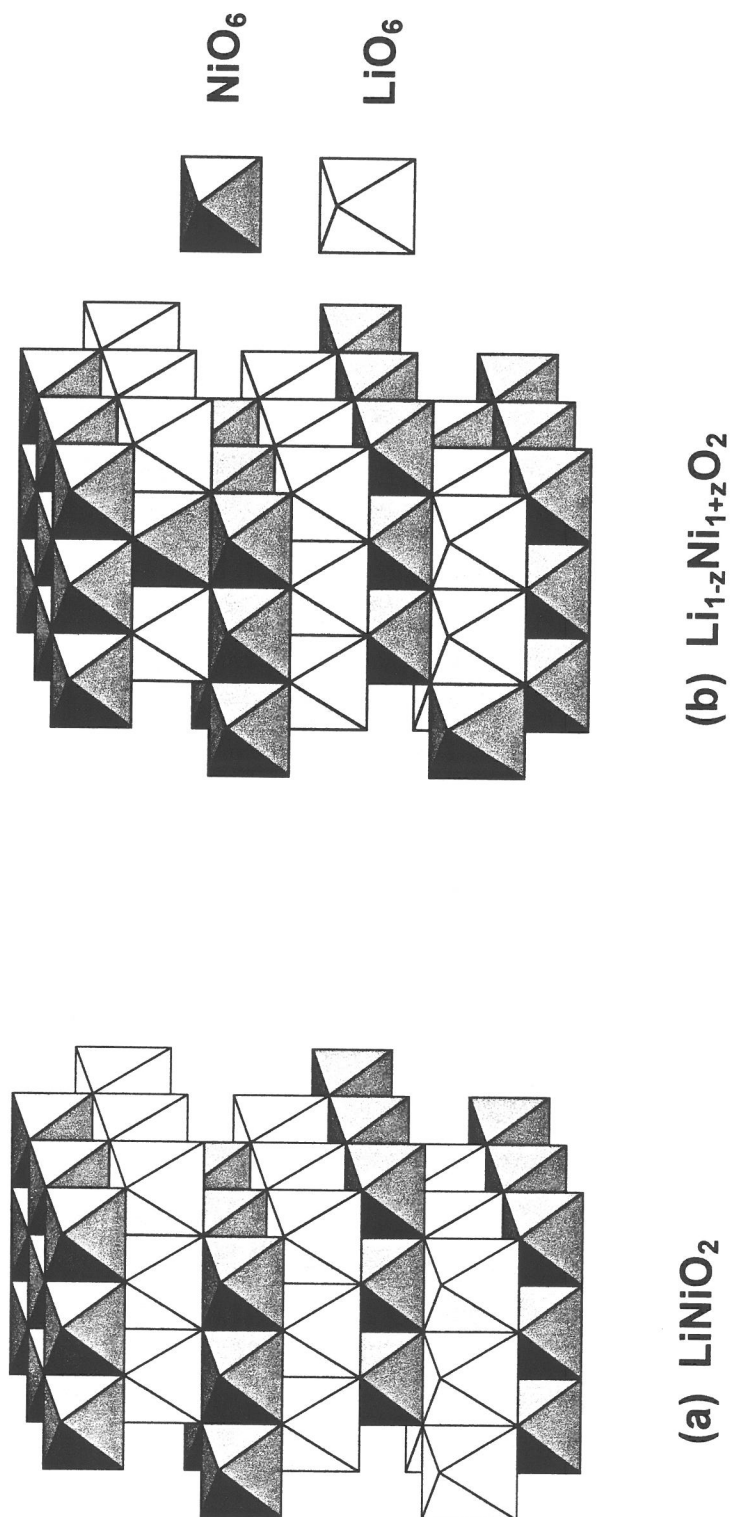


Figure A. 2 : Représentation schématique de la distribution cationique lithium/nickel dans la structure idéale LiNiO_2 (a) et dans la structure réelle $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ (b).

A. I. 2. LA STRUCTURE REELLE

De nombreuses études antérieures ont montré que LiNiO_2 stœchiométrique n'existe pas. Le rapport Li/Ni est en fait toujours inférieur à 1 et la formule réelle du nickelate de lithium est $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z > 0$)^{5, 6}. La structure est donc de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ non idéale, les sites 3b de l'espace interfeuillet étant occupés conjointement par les ions lithium et les ions nickel excédentaires (Figure A. 2. b). Cet écart à la stœchiométrie est lié à l'instabilité des ions nickel trivalent, qui implique la présence d'ions nickel divalent dans le feuillet et dans l'espace interfeuillet pour la compensation des charges électroniques. Ceci conduit à la distribution cationique suivante :



Des études antérieures ont montré que les conditions de synthèse influent fortement sur la stœchiométrie des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. En particulier, des températures de traitement thermique élevées ($> 750^\circ\text{C}$) déstabilisent les ions nickel à l'état trivalent, et favorisent ainsi l'écart à la stœchiométrie et l'échange cationique entre les ions nickel du feuillet et les ions lithium de l'espace interfeuillet^{2, 7, 8}.

Comme nous le verrons par la suite, les ions nickel présents en excès sur le site du lithium induisent une détérioration des propriétés électrochimiques du nickelate de lithium. C'est pourquoi, de nombreux travaux ont été réalisés ces dernières années afin d'optimiser les conditions de synthèse du nickelate de lithium de façon à limiter le déficit en lithium. Ce problème de non-stœchiométrie semble désormais résolu car il est aujourd'hui possible de produire à l'échelle industrielle un composé quasi-stœchiométrique qui possède seulement 2 % d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillet⁹. Néanmoins, la phase idéale n'a jamais pu être synthétisée, même sous haute pression d'oxygène⁷, et pourtant, de telles conditions tendraient à favoriser la stabilisation des ions nickel trivalent dans la structure.

A. II. DONNEES CRISTALLOCHIMIQUES SUR LA SOLUTION SOLIDE $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($0.02 \leq z \leq 1$)

De nombreuses études structurales ont été réalisées sur le système $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($0 < z \leq 1$) pour décrire l'évolution de la distribution cationique lithium/nickel lors de la substitution progressive du lithium au nickel à partir de NiO^{6, 10-13}. Il a été clairement établi que la transition de la symétrie cubique caractéristique de NiO, vers la symétrie rhomboédrique adoptée par LiNiO_2 idéale, se produit vers $z \approx 0.4$ ^{5, 10, 14}. Cela signifie que tant que le taux de substitution du lithium au nickel est faible ($0.4 \leq z \leq 1$), les ions alcalins se répartissent aléatoirement sur les sites octaédriques de l'empilement anionique. A partir de la composition $\text{Li}_{0.6}\text{Ni}_{1.4}\text{O}_2$ ($\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}$), l'ordonnement lithium/nickel commence à s'établir, impliquant la formation de plans plus riches en lithium et de plans plus riches en nickel. Quand la composition se rapproche de la stœchiométrie idéale LiNiO_2 , les ions nickel et lithium tendent à s'ordonner parfaitement sur les sites 3a et 3b respectivement.

S'il a été clairement établi que pour les phases fortement déficitaires en lithium $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($0.20 \leq z \leq 0.40$), un échange cationique Li/Ni existe entre le feuillet et l'espace interfeuillet^{11, 12, 15}, pour les composés plus proches de la stœchiométrie idéale ($z \rightarrow 0$), la répartition des cations dans la structure reste toutefois imprécise. En effet, deux hypothèses structurales différentes ont souvent été considérées pour décrire la distribution cationique des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$:

- il existe uniquement un désordre cationique sur le site du lithium, lié à la présence de z ions nickel en excès dans l'espace interfeuillet^{7, 15, 16},
- il existe un échange cationique Li/Ni entre le feuillet et l'espace interfeuillet qui se superpose à la non-stœchiométrie relative à la première hypothèse : ceci implique la présence conjointe d'ions nickel sur le site du lithium et d'ions lithium sur le site du nickel, comme pour les phases fortement déficitaires^{12, 17}.

Ainsi, de nombreux auteurs ont essayé de déterminer le taux d'ions lithium présent éventuellement sur le site du nickel. Cependant, comme la plupart des caractérisations

structurales ont été entreprises à partir des données de diffraction des rayons X, des résultats incohérents ont souvent été obtenus. Par exemple, Li *et al.* ont établi que la phase $Li_{0.98}Ni_{1.02}O_2$ était caractérisée par un échange Li/Ni entre les sites 3b et 3a d'environ 2 %, alors qu'aucun échange cationique n'a été observé pour les composés $Li_{0.95}Ni_{1.05}O_2$ et $Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$ ¹². Ces résultats ne sont pas très surprenants, car s'il est bien connu que l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X permet de déterminer précisément le taux d'ions nickel localisés dans l'espace interfeuillet^{2, 7, 12, 13, 16, 17}, cette technique n'autorise pas la détection d'un faible taux d'ions lithium présents éventuellement sur le site du nickel, du fait du faible pouvoir diffractant du lithium comparé à celui du nickel.

Pour déterminer avec précision la structure de ces matériaux, la diffraction des neutrons semble être une technique adaptée car les longueurs de Fermi du lithium et du nickel sont suffisamment différentes ($b(Li) = -0.19 \cdot 10^{-12}$ cm, $b(Ni) = 1.03 \cdot 10^{-12}$ cm) pour autoriser un positionnement précis des ions nickel et des ions lithium dans la structure et donc une détermination exacte de la répartition cationique entre le feuillet et l'espace interfeuillet. Kanno *et al.* ont en effet rapporté l'étude par diffraction des neutrons d'un nickelate de lithium très proche de la stœchiométrie idéale et ont montré qu'aucun échange cationique n'existe entre les sites 3a du nickel et 3b du lithium pour cette composition⁷. Pickering *et al.* ont également réalisé l'analyse par diffraction des neutrons de matériaux plus fortement déficitaires en lithium $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ ($0.20 \leq z \leq 0.36$) et il ont confirmé que lorsque l'écart à la stœchiométrie est important, un échange Li/Ni existe entre le feuillet et l'espace interfeuillet¹¹. Néanmoins, pour les compositions intermédiaires ($0.02 \leq z < 0.20$), aucune caractérisation structurale précise n'a été entreprise et la question suivante reste encore non résolue : les feuillets NiO_2 sont-ils occupés par un faible taux d'ions lithium ? Pour résoudre ce problème, nous avons donc entrepris de réaliser l'étude par diffraction des neutrons des composés $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ ($z = 0.02, 0.07$ et 0.25).

A. III. ETUDE STRUCTURALE DES PHASES $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($0.02 \leq z \leq 0.25$) PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS

A. III. 1. INTRODUCTION

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Emmanuelle SUARD de l'ILL (Institut Laue-Langevin) à Grenoble. Les phases étudiées ont été synthétisées par Aline Rougier et Jean-Paul Pérès au cours de leur thèse ^{1,3} et l'enregistrement des données de diffraction des neutrons a été réalisé par Jean-Paul Pérès. Un affinement structural par diffraction des neutrons de la phase quasi-stœchiométrique $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ a également été réalisé par Jean-Paul Pérès dans le cadre de sa thèse mais sans tenir compte de la correction d'absorption.

Nous avons caractérisé la structure à 300 K des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0.02, 0.07, 0.25$) par un affinement par la méthode de Rietveld de leurs diagrammes de diffraction des neutrons, dans l'objectif de décrire précisément la distribution cationique de ces composés.

D'autre part, des études structurales antérieures réalisées par spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) sur deux matériaux $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0.02$ et 0.10) ont mis en évidence la distorsion locale des octaèdres $\text{Ni}^{\text{III}}\text{O}_6$, liée à l'effet Jahn-Teller des ions Ni^{III} à l'état bas spin $t_2^6 e^1$ ¹⁸⁻²⁰. Comme la qualité des données de diffraction des neutrons permet d'évaluer le caractère isotrope ou anisotrope des facteurs de déplacement atomique relatifs aux différents sites de la structure, nous avons déterminé pour chaque composé les paramètres de déplacement atomique anisotropes relatifs au nickel (site 3a) et à l'oxygène (site 6c), dans l'objectif de déterminer les vibrations atomiques dans le feuillet et de confirmer les résultats déduits des études EXAFS.

A. III. 2. METHODE EXPERIMENTALE

A. III. 2. 1. Synthèse des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$

Les phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ont été préparées par chimie du solide à partir d'un mélange de Li_2O et de NiO . Un excès de 5 % d'oxyde de lithium a été utilisé systématiquement pour

compenser les effets de volatilisation du lithium lors du processus de calcination. Comme Li_2O est hygroscopique et tend à évoluer vers la phase Li_2CO_3 à l'air ambiant, les poudres ont été mélangées et broyées finement dans un mortier, en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le mélange a ensuite été soumis à deux traitements thermiques sous flux d'oxygène. Un broyage a été réalisé entre les deux traitements pour homogénéiser la composition.

Les phases $Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$ et $Li_{0.75}Ni_{1.25}O_2$ ont été synthétisées en réalisant les traitements thermiques suivants : 600°C pendant 15 h et 700°C pendant 24 h (vitesse de refroidissement du four 1°C.mn⁻¹). La phase $Li_{0.98}Ni_{1.02}O_2$ (de composition nominale théorique $LiNiO_2$) a été soumise aux traitements suivants : 600°C pendant 10 h et 700°C pendant 15 h (vitesse de refroidissement du four 1°C.mn⁻¹).

A. III. 2. 2. Mode d'acquisition des diagrammes de diffraction des neutrons

Les données de diffraction des neutrons ont été enregistrées à l'ILL (Institut Laue-Langevin) à Grenoble, sur le diffractomètre deux axes haute résolution D2B qui utilise la longueur d'onde 1.593 Å. Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante dans le domaine angulaire [0 -162°] (2θ) avec un pas de 0.025° et un temps total de comptage de 5 h. Toutes les structures ont été déterminées par affinement du diagramme de diffraction des neutrons par la méthode de Rietveld, à l'aide du programme Fullprof²¹.

A. III. 3. AFFINEMENT STRUCTURAL PAR LA METHODE DE RIETVELD

A. III. 3. 1. Description de la méthode d'affinement

A. III. 3. 1. a. Principe de la méthode

L'affinement structural d'un diagramme de diffraction par la méthode de Rietveld²², est un affinement de type "moindres carrés", qui correspond à une optimisation d'un ensemble de paramètres structuraux, de façon à obtenir un accord aussi bon que possible entre les

diffractogrammes observé et calculé. Cette technique permet ainsi de déterminer les paramètres structuraux caractéristiques du matériau étudié.

Pour les phases de type $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$, ces paramètres sont les paramètres de maille, la cote de l'oxygène (seule position atomique affinable), les taux d'occupation sur les différents sites du feuillet 3a et de l'espace interfeuillet 3b et les facteurs de déplacement atomique isotropes ou anisotropes relatifs aux différents sites (3a, 3b et 6c).

Le profil des raies de diffraction est généralement décrit par une fonction de type Pseudo-Voigt qui est caractérisée par les paramètres structuraux suivants :

- η qui représente la proportion Gaussienne / Lorentzienne ($PV = \eta L + (1 - \eta) G$)
- U, V et W constantes caractéristiques de l'instrumentation et du matériau. Elles sont définies par la relation de Caglioti : $H_{hk\ell}^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$ où $H_{hk\ell}$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction ($hk\ell$).

Enfin, la qualité de l'affinement est décrite par les facteurs de reliabilité :

- le résidu pondéré du diagramme de poudre :
$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum_i w_i y_i^2(\text{obs})}}$$

- le résidu de Bragg :
$$R_B = \frac{\sum_i |I_i(\text{obs}) - I_i(\text{calc})|}{\sum_i I_i(\text{obs})}$$

où w_i est le poids statistique de chaque intensité. Il est inversement proportionnel au carré de la variance de l'intensité observée,

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

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

I_i est l'intensité intégrée de la réflexion i .

Les écarts types calculés par Fullprof sont en général sous-estimés car la méthode de calcul ne tient pas compte des erreurs systématiques induites par l'appareillage et la méthode de préparation de l'échantillon. Le facteur de Bérar (ou facteur Scor) permet de corriger ces erreurs en multipliant les écarts-types par sa valeur ²³.

A. III. 3. 1. b. Calcul du terme correctif d'absorption

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

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

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

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

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

où n est le nombre d'unité par maille,

V est le volume de la maille,

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

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

A. III. 3. 1. c. Description de la méthode

Dans un premier temps, les affinements ont été réalisés en supposant que le matériau adopte une structure lamellaire de type α - $NaFeO_2$ (G.E. : R-3m), le site 3a (0, 0, 0) étant occupés par les ions Ni uniquement, le site 3b (0, 0, $\frac{1}{2}$) par un mélange d'ions Li et Ni selon le rapport molaire (1-z) : z, et le site 6c (0, 0, z_{ox}) par les ions oxygène ($z_{ox} \sim 0.25$).

Le facteur d'échelle, les paramètres de maille, le décalage du zéro, les paramètres de profil de raies et la cote z_{ox} de l'oxygène ont été affinés successivement, en contraignant les facteurs de déplacement atomique isotropes à être égaux à 0.4 \AA^2 . Une fonction de type Pseudo-Voigt a été utilisée pour l'affinement.

Dans une deuxième étape, nous avons déterminé précisément le taux z d'ions nickel localisés dans l'espace interfeuillet, en contraignant le taux d'occupation total du site 3b à rester égal à un.

Dans une troisième étape, nous avons évalué le degré de désordre cationique existant entre les sites 3a et 3b, en autorisant un échange entre une fraction δ d'ions lithium situés sur le site 3b et une fraction identique d'ions nickel présents sur le site 3a. Ceci nous a amenés à considérer la description suivante pour les taux d'occupation :

- pour le site 3b : $(1-z-\delta)$ Li et $(z+\delta)$ Ni,
- pour le site 3a : $(1-\delta)$ Ni et δ Li.

Le paramètre d'échange δ a été fixé initialement à zéro (hypothèse d'un ordre Li/Ni parfait) et à $(1-z)/2$ (hypothèse d'un désordre Li/Ni total) pour vérifier que l'affinement conduit bien à la même valeur finale pour δ , quelle que soit l'hypothèse de départ.

Dans une quatrième étape, les paramètres de déplacement atomique isotropes B_{iso} relatifs aux sites 3a, 3b et 6c ont été affinés individuellement, sans divergence des paramètres structuraux et de profils.

Finalement, nous avons réalisé l'affinement des paramètres de déplacement anisotropes relatifs aux sites 3a du nickel et 6c de l'oxygène. Les coefficients anisotropes β_{ij} ont été affinés en tenant compte des conditions structurales de symétrie et de la relation qui existe entre ces coefficients et le paramètre B_{iso} (les formules sont données dans le tableau A. II). Puis les valeurs des coefficients U_{ij} qui caractérisent le déplacement atomique anisotrope, ont été déterminées à partir des valeurs obtenues pour les β_{ij} .

A. III. 3. 2. Etude structurale à température ambiante

Nous avons réalisé l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons qui ont été enregistrés à 300 K pour les phases $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ ($z = 0.02, 0.07$ et 0.25). Les résultats sont présentés en détail pour la phase $Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$ dans les tableaux A. I et A. II. Les principaux paramètres structuraux et la distribution cationique obtenus pour les trois composés sont rassemblés dans le tableau A. III. Nous avons comparé sur la figure A. 3, les diagrammes de diffraction des neutrons expérimental et calculé de la phase $Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$: la faible différence montre la validité du modèle structural considéré. Pour les phases $Li_{0.98}Ni_{1.02}O_2$ et $Li_{0.75}Ni_{1.25}O_2$, des résultats de qualité comparable ont été obtenus, comme le montrent d'ailleurs les facteurs de fiabilité (Tableau A. III).

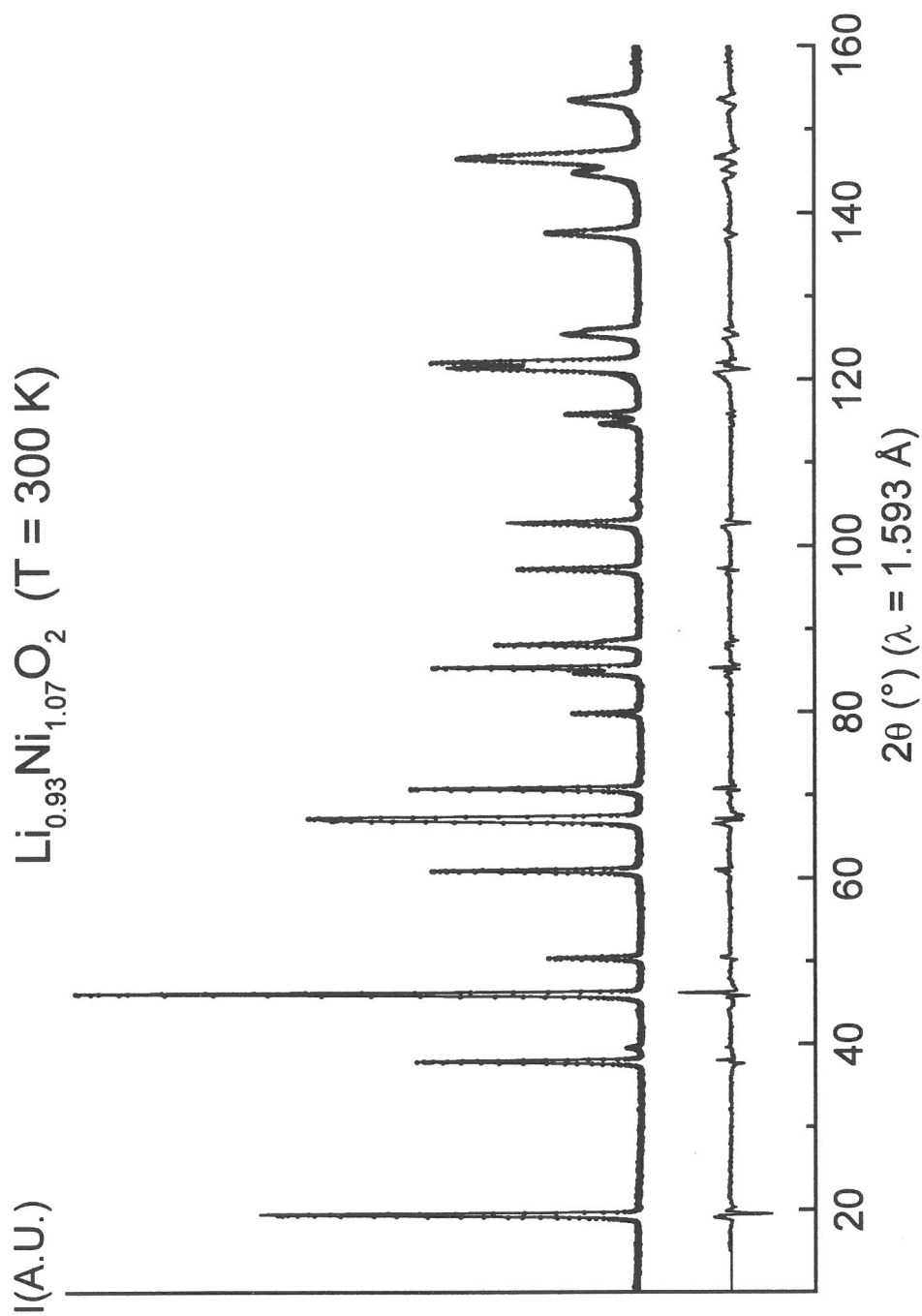


Figure A. 3 : Diagrammes de diffraction des neutrons de la phase $Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$ expérimental (pointillés) et calculé (trait continu). Le bon accord obtenu entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré (G. E. : R-3m, $[Li_{0.93}Ni_{0.07}]_{3b}[Ni_1]_{3a}O_2$).

Li _{0.93} Ni _{1.07} O ₂		Constraints				
Space Group : R-3m		$n(Li_1) + n(Ni_1) = 1$				
$a_{hex.} = 2.8803(2) \text{ \AA}$		$n(Ni_2) + n(Li_2) = 1$				
$c_{hex.} = 14.204(1) \text{ \AA}$		$B(Li_1) = B(Ni_1)$		$B(Ni_2) = B(Li_2)$		

Atoms	Site	Wyckoff positions			$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	Occupancy
Li ₁	3b	0	0	½	1(1)	0.93(1)
Ni ₁	3b	0	0	½	1(1)	0.07(1)
Ni ₂	3a	0	0	0	0.7(1)	1.00(1)
Li ₂	3a	0	0	0	0.7(1)	0.00(1)
O	6c	0	0	0.2578(5)	1.1(2)	2.000

Conditions of the run

⇒ Temperature	300 K
⇒ Angular range	$0^\circ \leq 2\theta \leq 162^\circ$
⇒ Step scan increment (2θ)	0.025°
⇒ Zero point (2θ)	0.050(5)
⇒ Absorption coefficient μ_R	0.739
⇒ Number of fitted parameters	20

Profil parameters

⇒ Profil fonction : Pseudo-Voigt	$PV = \eta L + (1 - \eta) G$
⇒ Eta	$\eta = 0.34(4)$
⇒ Halfwidth parameters	$U = 0.12(1)$
	$V = -0.16(3)$
	$W = 0.17(1)$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{wp} = 12.4 \% \quad R_B = 3.27 \%$$

Tableau A. I : Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des neutrons sur poudre de la phase $Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$ et des principaux paramètres structuraux caractéristiques de cette phase. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

Atoms	Site	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni ₂	3a	0.029(7)	0.029(7)	0.0009(3)	0.015(7)	0	0
O	6c	0.054(13)	0.054(13)	0.0007(3)	0.027(13)	0	0

Atoms	Site	$U_{11} (\text{Å}^2)$	$U_{22} (\text{Å}^2)$	$U_{33} (\text{Å}^2)$	$U_{12} (\text{Å}^2)$	$U_{13} (\text{Å}^2)$	$U_{23} (\text{Å}^2)$
Ni ₂	3a	0.009(2)	0.009(2)	0.009(3)	0.004(2)	0	0
O	6c	0.017(4)	0.017(4)	0.007(3)	0.008(4)	0	0

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{wp} = 12.0 \% \quad R_B = 3.17 \%$$

Tableau A. II : Paramètres de déplacement atomique anisotropes associés à l'oxygène (site 6c) et au nickel (site 3a), déduits de l'affinement du diagramme de diffraction des neutrons de la phase $Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques. Les paramètres U_{ij} et β_{ij} sont définis par les relations suivantes :

$$B_{iso} = 4/3 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} (\bar{a}_i \cdot \bar{a}_j) = 8/3 \pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i^* a_j^* U_{ij} (\bar{a}_i \cdot \bar{a}_j)$$

Dans le cas de symétrie rhomboédrique (G.E. : R-3m)

$$U_{11} = 3a^2/8\pi^2 \beta_{11} = U_{22} = 2U_{12} \quad U_{33} = c^2/2\pi^2 \beta_{33} \quad U_{13} = U_{23} = 0$$

Nominal Formula	$a_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}$ (Å)	$Z_{\text{ox.}}$	Z	δ	Cationic distribution	R_{wp} (%)	R_B (%)
$LiNiO_2$	2.8768(1)	14.1892(5)	0.2582(2)	0.022(4)	0.002(4)	$[Li_{0.98}Ni_{0.02}]_{3b}[Ni_1]_{3a}O_2$	10.2	2.74
$Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$	2.8803(2)	14.204(1)	0.2578(5)	0.07(1)	0.00(1)	$[Li_{0.93}Ni_{0.07}]_{3b}[Ni_1]_{3a}O_2$	12.0	3.17
$Li_{0.75}Ni_{1.25}O_2$	2.8958(1)	14.245(5)	0.2561(4)	0.250(5)	0.021(5)	$[Li_{0.73}Ni_{0.27}]_{3b}[Ni_{0.98}Li_{0.02}]_{3a}O_2$	12.4	2.75

Tableau A. III : Principaux paramètres structuraux et distributions cationiques déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons des phases $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur $Scor$ pour corriger les erreurs systématiques.

A. III. 3. 2. a. Evolution de la distribution cationique en fonction de la composition

Cette étude structurale a montré que les compositions déduites de l'affinement des données neutrons par la méthode de Rietveld, sont en bon accord avec les formules nominales des trois composés. Par exemple, pour la phase de formule nominale $LiNiO_2$, l'étude a montré qu'il existe environ 2 % d'ions nickel localisés sur le site du lithium. Ce résultat confirme complètement la distribution cationique proposée précédemment à partir des données issues de la diffraction des rayons X ².

Aucun ion lithium n'est détecté sur le site du nickel pour les composés $Li_{0.98}Ni_{1.02}O_2$ et $Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$, puisque la valeur du paramètre d'échange δ est égal à zéro dans les deux cas. Pour la phase $Li_{0.75}Ni_{1.25}O_2$, un très faible échange cationique Li/Ni d'environ 2 % est par contre observé entre les sites 3b de l'espace interfeuillet et les sites 3a du feuillet.

Cette étude montre sans ambiguïté que les phases faiblement déficitaires en lithium $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ ($z \leq 0.07$) ne présentent pas d'échange cationique Li/Ni entre le feuillet et l'espace interfeuillet, mais seulement une distribution statistique des ions nickel excédentaires sur les sites du lithium. Par contre la répartition Li/Ni dans la structure du composé plus déficitaire en lithium $Li_{0.75}Ni_{1.25}O_2$ n'est pas parfaitement ordonnée puisqu'un très faible échange cationique existe entre les sites 3a et 3b. Ces résultats sont en bon accord avec ceux qui ont été rapportés précédemment par Kanno *et al.* pour une phase quasi-stœchiométrique $Li_{0.99}Ni_{1.01}O_2$ ⁷ et par Pickering *et al.* pour des matériaux plus fortement déficitaires en lithium $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ ($0.20 \leq z \leq 0.36$) ¹¹. En effet, selon ces divers auteurs, aucun ion lithium n'a été détecté sur le site du nickel pour la phase quasi-2D ⁷, de très faibles échanges Li/Ni d'environ 1 et 4 % seulement ont été respectivement mis en évidence pour les composés $Li_{0.80}Ni_{1.20}O_2$ et $Li_{0.694}Ni_{1.306}O_2$ et, par contre, un taux important d'ions lithium (11 %) a été détecté dans le feuillet pour la phase $Li_{0.64}Ni_{1.36}O_2$ ¹¹. Gummow *et al.* ont également rapporté l'étude par diffraction des neutrons d'une phase $Li_{0.90}Ni_{1.10}O_2$ synthétisée à 800°C pendant 3 h ²⁴. Ils ont montré que la distribution cationique de ce matériau est caractérisée par la formulation suivante : $[Li_{0.87}Ni_{0.13}]_{3b}[Ni_{0.97}Li_{0.03}]_{3a}O_2$. Pour une composition équivalente ($Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$), nous n'avons pas mis en évidence de désordre cationique Li/Ni entre l'espace interfeuillet et le

feuille. Cependant, le résultat de Gummow *et al.* est en parfait accord avec l'existence d'un plus fort taux d'échange Li/Ni entre les sites 3b et 3a lorsque les traitements thermiques utilisés lors de la synthèse sont réalisés à des températures très élevées ($> 750^\circ\text{C}$). En effet, Rougier *et al.* ont montré à partir des données de diffraction des rayons X, qu'une phase de composition $Li_{0.76}Ni_{1.24}O_2$ synthétisée à 950°C sous O_2 est caractérisée par la distribution cationique suivante : $[Li_{0.66}Ni_{0.34}]_{3b}[Ni_{0.90}Li_{0.10}]_{3a}O_2$ et donc par un fort taux d'échange Li/Ni entre les sites 3a et 3b². La comparaison de nos résultats avec ceux de Gummow confirme donc que les conditions de synthèse influent fortement sur la composition et sur la distribution cationique des phases $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$.

A. III. 3. 2. b. Evolution des paramètres structuraux avec l'écart à la stœchiométrie

Sur la figure A. 4, nous avons reporté l'évolution des paramètres de maille et des distances interatomiques des phases $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ ($z = 0.02, 0.07, 0.25$), avec le taux d'ions nickel en excès (z). Les épaisseurs du feuillet $S_{(NiO_2)}$ et de l'espace interfeuille $I_{((Li,Ni)_{3b}O_2)}$ correspondent aux distances séparant, le long de l'axe $c_{hex.}$, les couches d'oxygènes délimitant respectivement le feuillet et l'espace interfeuille. Ces paramètres sont définis par les relations suivantes : $S_{(NiO_2)} = (2/3 - 2z_{ox.}) \times c_{hex.}$ et $I_{((Li,Ni)_{3b}O_2)} = (c_{hex.}/3) - S_{(NiO_2)}$ ². Nous avons également reporté sur cette figure, les résultats obtenus par Pickering *et al.* pour les phases $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ ($z = 0.20, 0.306, 0.36$)¹¹.

Comme nous l'avons rappelé précédemment (C.f. au chapitre A. I. 2), l'existence d'un taux z d'ions nickel présents en excès sur le site du lithium conduit à la présence de $2z$ ions nickel divalent et de $(1-z)$ ions nickel trivalent dans la structure. Les considérations stériques ($r_{Ni^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$, $r_{Ni^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$, $r_{Li^+} = 0.74 \text{ \AA}$ ⁴) impliquent que les ions nickel présents dans l'espace interfeuille sont à l'état divalent. Ces différents points ainsi que l'existence possible d'un échange Li/Ni entre les sites 3a et 3b permettent de proposer la distribution cationique suivante pour les phases $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$:



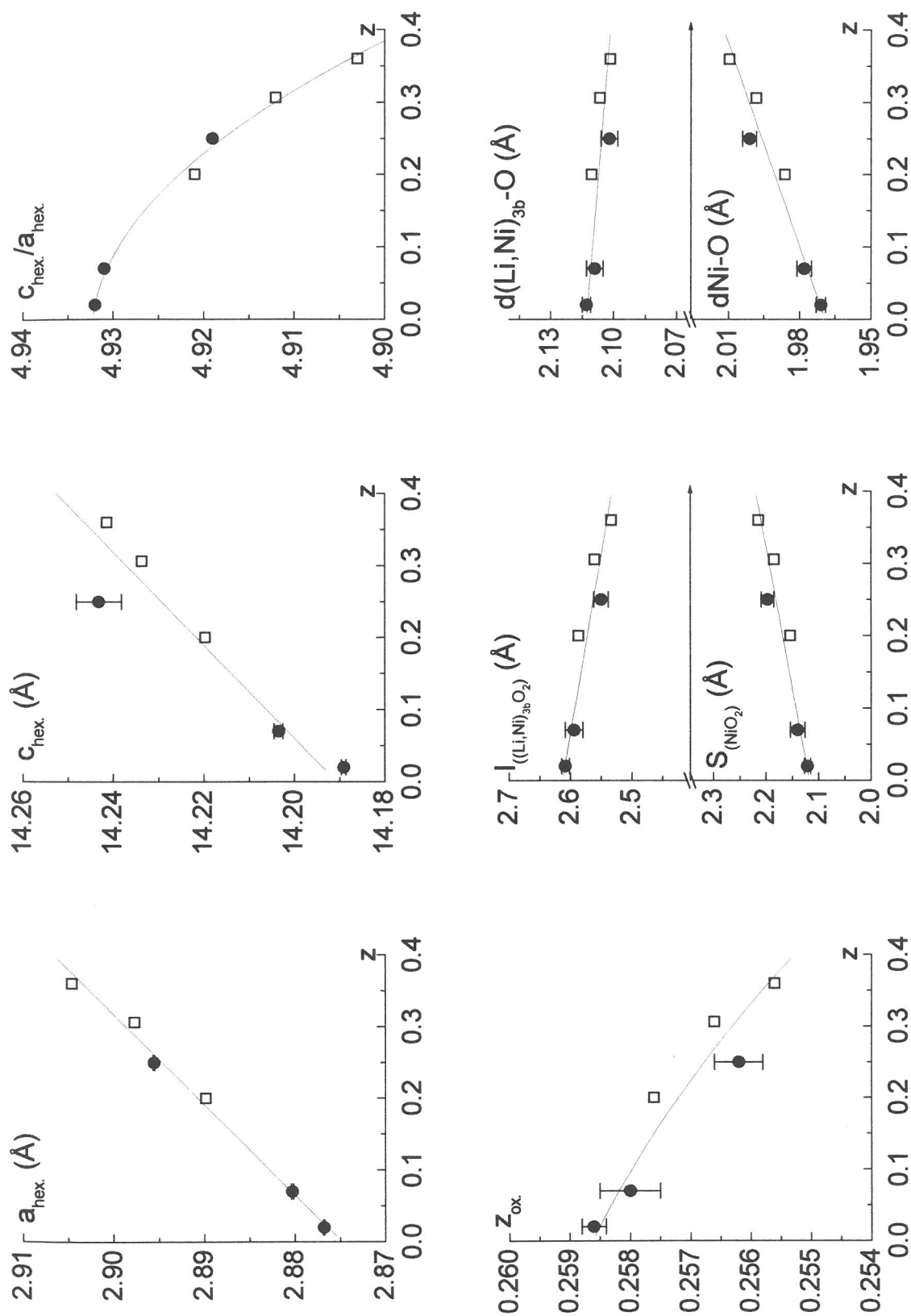


Figure A.4 : Evolution des paramètres structuraux des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ en fonction de z . Les valeurs déduites de notre étude sont représentées par les symboles ● et celles obtenues par Pickering et al. [11] par les symboles □. Les écarts-types associés à nos valeurs expérimentales ont également été reportés.

L'évolution des paramètres structuraux avec z est en bonne adéquation avec les résultats rapportés précédemment ^{2, 7, 11}. Elle est fortement corrélée à la distribution cationique observée dans ces matériaux. En effet, quand z augmente, la présence d'un taux croissant d'ions nickel divalent dans les feuillets NiO_2 conduit à une augmentation de la distance intrafeuillelet $a_{hex.}$ (Ni-Ni), de la distance moyenne d_{Ni-O} et de l'épaisseur du feuillelet $S_{(NiO_2)}$. Les mêmes effets stériques associés aux fortes interactions électrostatiques qui existent entre les ions nickel divalent localisés sur les sites du lithium et les ions oxygène qui délimitent l'espace interfeuillelet, impliquent la diminution de la distance moyenne $d_{(Li,Ni)_{3b}-O}$ et de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet $I_{((Li,Ni)_{3b}O_2)}$ quand z augmente. L'augmentation de la distance $c_{hex.}$ avec z montre que l'évolution de l'épaisseur du feuillelet est l'effet prédominant.

L'existence d'un échange Li/Ni entre les sites 3a et 3b doit conduire probablement à des distances moyennes $d_{(Li,Ni)_{3b}-O}$ plus petites et d_{Ni-O} plus grandes. En fait, comme nous pouvons le constater sur la figure A. 4, l'augmentation de l'épaisseur du feuillelet et la diminution de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet avec z , induit une diminution du caractère lamellaire et permet donc d'expliquer pourquoi un échange Li/Ni entre les sites 3a et 3b est favorisé lorsque $z \geq 0.20$. D'ailleurs, l'augmentation du désordre cationique δ avec z est en accord avec la diminution des valeurs obtenues pour le paramètre $z_{ox.}$ et pour le rapport $c_{hex.}/a_{hex.}$. En effet, celles-ci tendent respectivement vers les valeurs 0.25 et 4.90 qui sont caractéristiques d'une symétrie cubique décrite par une distribution aléatoire des ions Li et Ni sur les sites octaédriques de l'empilement oxygéné de type cfc (Figure A. 4).

A. III. 3. 2. c. Détermination des vibrations atomiques dans le feuillelet pour les phases $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$

Nous avons reporté dans les tableaux A. II et A. IV les valeurs affinées des coefficients anisotropes β_{ij} et U_{ij} associés aux atomes de nickel (3a) et d'oxygène (6c) pour les phases $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$ ($z = 0.02, 0.07$ et 0.25).

Dans le cas d'une symétrie rhomboédrique, seuls les paramètres U_{11} et U_{33} peuvent être considérés (Tableau A. II). Le paramètre $U_{11}(O)$ (ou $U_{11}(Ni)$) décrit la probabilité de

déplacement des atomes d'oxygène (ou des atomes de nickel) autour de leur position cristallographique, dans le plan $(a, b)_{\text{hex}}$ parallèle au feuillet. Le paramètre $U_{33}(\text{O})$ (ou $U_{33}(\text{Ni})$) correspond quant à lui à la probabilité de déplacement des atomes dans la direction c_{hex} perpendiculaire au feuillet. Dans le tableau A. IV, nous avons également reporté le rapport U_{11}/U_{33} de façon à décrire plus facilement le caractère anisotrope ou isotrope du déplacement des atomes.

Formula from Rietveld refinement	$Li_{0.98}Ni_{1.02}O_2$	$Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$	$Li_{0.75}Ni_{1.25}O_2$
$\beta_{11}(\text{Ni})$	0.019(4)	0.029(7)	0.026(7)
$\beta_{33}(\text{Ni})$	0.0006(1)	0.0009(3)	0.0010(4)
$\beta_{11}(\text{O})$	0.038(7)	0.054(13)	0.056(12)
$\beta_{33}(\text{O})$	0.0008(1)	0.0007(3)	0.0005(5)
$U_{11}(\text{Ni}) (\text{\AA}^2)$	0.006(1)	0.009(2)	0.008(2)
$U_{33}(\text{Ni}) (\text{\AA}^2)$	0.006(1)	0.009(3)	0.011(3)
$U_{11}(\text{O}) (\text{\AA}^2)$	0.012(2)	0.017(4)	0.018(5)
$U_{33}(\text{O}) (\text{\AA}^2)$	0.008(1)	0.007(3)	0.005(5)
$U_{11}(\text{Ni}) / U_{33}(\text{Ni})$	1	1	0.73
$U_{11}(\text{O}) / U_{33}(\text{O})$	1.5	2.43	3.6

Tableau A. IV : Paramètres de déplacement atomique anisotropes associés à l'oxygène (site 6c) et au nickel (site 3a), déduits de l'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons des phases $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur $Scor$ pour corriger les erreurs systématiques.

L'affinement de ces nouvelles variables n'a pas conduit à une amélioration nette des facteurs de reliabilité R_{wp} et R_B , montrant ainsi que les vibrations atomiques dans la structure sont globalement isotropes. Néanmoins, certaines tendances peuvent être dégagées de ces résultats.

Les structures des trois phases semblent en effet caractérisées par :

- un déplacement quasi-isotrope des ions nickel, puisque le rapport $U_{11}(\text{Ni})/U_{33}(\text{Ni})$ est proche de 1 pour $Li_{0.98}Ni_{1.02}O_2$ et $Li_{0.93}Ni_{1.07}O_2$ et légèrement inférieur à 1 pour $Li_{0.75}Ni_{1.25}O_2$,
- un déplacement préférentiel des ions oxygène dans le plan $(a, b)_{\text{hex}}$ parallèle au feuillet plutôt que dans la direction c_{hex} perpendiculaire au feuillet, puisque le rapport $U_{11}(\text{O})/U_{33}(\text{O})$ est largement supérieur à 1 dans tous les cas. De plus, nous pouvons constater que l'anisotropie de déplacement de l'oxygène semble augmenter avec l'écart à la stoechiométrie en lithium z .

Comme nous l'avons rappelé précédemment, une étude EXAFS réalisée par Rougier *et al.* sur le composé $Li_{0.98}Ni_{1.02}O_2$, a mis en évidence pour la première fois la distorsion locale des octaèdres $Ni^{III}O_6$ induite par l'effet Jahn-Teller dynamique des ions nickel trivalent à l'état bas spin $t_2^6 e^1$ ¹⁸. Cette distorsion se caractérise par un déplacement exclusif des ions oxygène des feuillets NiO_2 , préférentiellement dans le plan $(a, b)_{\text{hex}}$ parallèle au feuillet, qui implique pour chaque octaèdre NiO_6 , la formation de deux liaisons Ni-O longues (2.08 Å) et de quatre liaisons courtes (1.92 Å). Comme le montre la figure A. 5. a, le déplacement préférentiel des ions oxygène dans le plan $(a, b)_{\text{hex}}$ se réalise indifféremment dans les trois directions du réseau triangulaire. Nous pouvons donc constater que les résultats structuraux obtenus à partir de la diffraction des neutrons sont en accord avec ceux déduits de l'étude EXAFS pour $Li_{0.98}Ni_{1.02}O_2$, puisqu'un déplacement anisotrope des ions oxygène est observé, en relation avec l'effet Jahn-Teller des ions Ni^{III} .

D'autre part, une étude EXAFS réalisée précédemment sur la phase $Li_{0.90}Ni_{1.10}O_2$, a montré que tous les octaèdres $Ni^{III}O_6$ sont distordus malgré la présence d'un fort taux d'ions nickel divalent. En effet, la localisation des ions nickel divalent du feuillet au voisinage direct des ions nickel trivalent de l'espace interfeuillet, pour compenser les charges, évite le hopping entre les ions Ni^{3+} et Ni^{2+} et autorise donc la distorsion Jahn-Teller de tous les ions nickel trivalent²⁰. Cependant, nous pouvons supposer que la présence d'un taux important d'ions

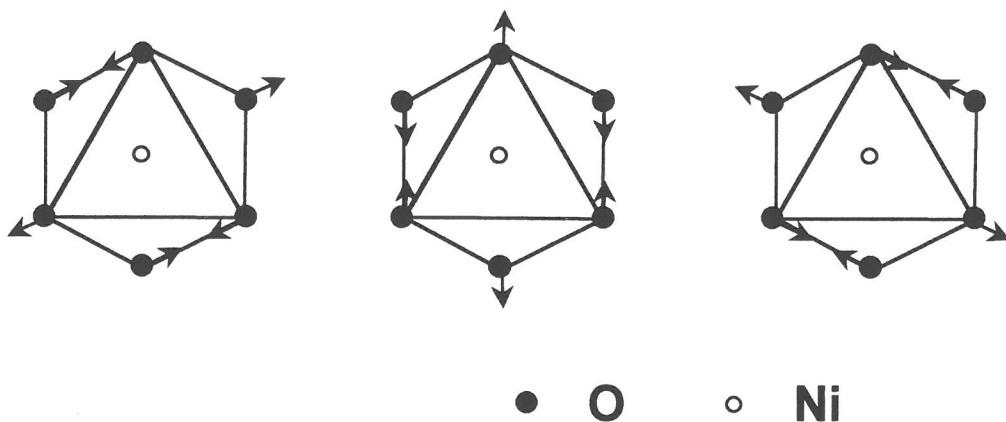


Figure A. 5. a : Représentation schématique du déplacement des oxygènes dans le plan $(a, b)_{\text{hex}}$ parallèle au feuillet, induit par la distorsion Jahn-Teller des octaèdres $Ni^{III}O_6$.

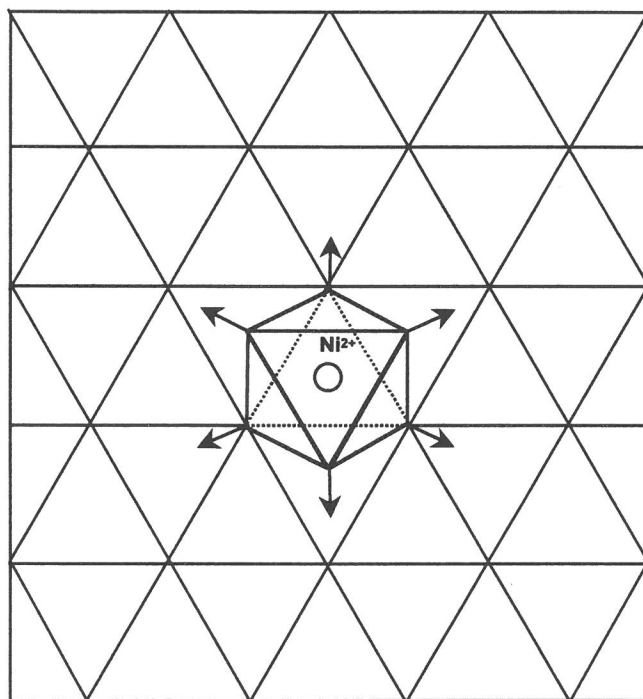


Figure A. 5. b : Représentation schématique du déplacement des oxygènes dans le plan $(a, b)_{\text{hex}}$ parallèle au feuillet, autour des ions Ni^{2+} , en raison de la plus grande taille de ces derniers.

nickel divalent dans le feuillet accentue la distorsion locale du réseau, car tous les ions oxygène localisés autour des ions Ni^{2+} , de grande taille, sont déplacés de leur position idéale, comme le montre la figure A. 5. b. L'effet de cette distorsion locale sur les octaèdres $Ni^{III}O_6$ proches voisins est difficile à analyser, mais nous pouvons estimer qualitativement que la présence d'un taux croissant d'ions nickel divalent dans le feuillet entraîne le déplacement d'un taux de plus en plus important d'ions oxygène de leur position cristallographique idéale et conduit donc à un rapport $U_{11}(O)/U_{33}(O)$ de plus en plus grand, comme cela est observé expérimentalement pour les composés $Li_{0,93}Ni_{1,07}O_2$ et $Li_{0,75}Ni_{1,25}O_2$ (Tableau A. IV).

CONCLUSION

PARTIE A

Dans cette partie, nous avons présenté les résultats déduits de l'étude structurale par diffraction des neutrons des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0.02, 0.07, 0.24, 0.25$) à température ambiante, afin de compléter les données cristallographiques relatives à ces composés et de décrire la nature exacte de la distribution cationique Li/Ni dans leur structure.

Cette étude a ainsi permis d'établir que les phases faiblement déficitaires en lithium $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z \leq 0.07$) ne présentent pas d'échange cationique Li/Ni entre le feuillet et l'espace interfeuillet, mais seulement une distribution statistique des ions nickel excédentaires sur les sites du lithium. Par contre, un faible désordre cationique Li/Ni existe dans la structure de l'oxyde lamellaire $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$, conduisant à la présence d'un taux d'environ 2 % d'ions lithium dans les feuillets NiO_2 .

Les valeurs affinées pour les paramètres de déplacement atomique anisotropes associés aux atomes de nickel (site 3a) et d'oxygène (site 6c), démontrent que le déplacement du nickel autour de sa position cristallographique est quasi-isotrope, alors que les atomes d'oxygène se déplaceraient préférentiellement dans le plan $(a, b)_{\text{hex}}$ parallèle au feuillet. Ces résultats ont été corrélés à l'étude EXAFS des phases $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.90}\text{Ni}_{1.10}\text{O}_2$, qui a mis en évidence l'existence d'une distorsion locale des octaèdres $\text{Ni}^{\text{III}}\text{O}_6$ liée à l'effet Jahn-Teller non coopératif des ions nickel trivalent à l'état bas spin (spin $t_2^6 e^1$). En effet, ce phénomène induit un déplacement exclusif de l'oxygène dans le feuillet NiO_2 . D'autre part, l'anisotropie de déplacement de l'oxygène semble augmenter avec l'écart à la stœchiométrie en lithium z , du fait des distorsions locales induites par les ions nickel divalents du feuillet, de taille plus grande que celle des ions nickel trivalent.

La détermination précise de la formule globale des matériaux sera particulièrement importante lorsque nous considérerons la distribution des degrés d'oxydation du nickel au sein du matériau complètement délithié (Partie B).

BIBLIOGRAPHIE
DE LA PARTIE A

1. A. Rougier, Thèse de l'université de Bordeaux I, (Bordeaux, 1995).
2. A. Rougier, P. Gravereau, and C. Delmas, *Journal of the Electrochemical Society* **143**, 1168 (1996).
3. J. P. Pérès, Thèse de l'université de Bordeaux I, (Bordeaux, 1996).
4. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica* **B25**, 925 (1969).
5. J. B. Goodenough, D. G. Wickham, and W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 107 (1958).
6. L. D. Dyer, B. S. Borie, and G. P. Smith, *Journal of the American Chemical Society*, 1499 (1954).
7. R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, *Journal of Solid State Chemistry* **110**, 216 (1994).
8. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura and J. Yamaki, *Solid State Ionics* **80**, 261 (1995).
9. A. Lecerf, M. Broussely, and J. P. Gabano, EP Patent N°0345 707 US Patent N°4980 080, (1989).
10. J. B. Goodenough, D. G. Wickahm, and W. J. Croft, *Journal of Applied Physics* **29**, 382 (1958).
11. I. J. Pickering, J. T. Lewandowski, A. J. Jacobson and J. Goldstone, *Solid State Ionics* **405**, 53 (1992).
12. W. Li, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, *Physical Review B* **46**, 3236 (1992).
13. J. Morales, C. Pérez-Vicente, and J. L. Tirado, *Materials Research Bulletin* **25**, 623 (1990).
14. W. Bronger, H. Bade, and W. Klemm, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **333**, 188 (1964).
15. K. M. Abraham, D. M. Pasquariello and E. B. Willstaedt, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 482 (1998).
16. A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamaura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohashi and Y. Yamaguchi, *Solid State Ionics* **78**, 123 (1995).
17. J. N. Reimers, J. R. Dahn, J. E. Greedan, C.V. Stager, G. Liu, I. Davidson and U. Von Sacken, *Journal of Solid State Chemistry* **102**, 542 (1993).
18. A. Rougier, C. Delmas, and A. V. Chadwick, *Solid State Communications* **94**, 123 (1995).
19. I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome, F. Izumi, Y. Ishii, F. Nishikawa and T. Konishi, *Journal of Power Sources* **68**, 536 (1997).

20. J. P. Pérès, A. Demourgues, and C. Delmas, *Solid State Ionics* **111**, 135 (1998).
21. J. Rodriguez-Carvajal, in *Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, France, 1990), p. 127.
22. H. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65 (1969).
23. J. F. Berar and Lelann, *Journal of Applied Crystallography* **24**, 1 (1991).
24. R. J. Gummow and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics* **53-56**, 681 (1992).

PARTIE B
ETUDE STRUCTURALE ET
ELECTROCHIMIQUE
DES PHASES $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$
TRES OXYDEES ($x \leq 0.30$)

INTRODUCTION

PARTIE B

" LiNiO_2 " est considéré comme l'un des candidats les plus adaptés pour être utilisé comme matériau d'électrode positive dans les batteries rechargeables au lithium, compte tenu de son prix modéré et de ses bonnes performances électrochimiques ¹⁻⁵. Depuis la découverte de la technologie lithium-ion, qui améliore considérablement la durée de fonctionnement des appareils électroniques portables, une intense activité de recherche s'est développée pour optimiser les performances électrochimiques des oxydes lamellaires. La cristallographie et les propriétés physiques des matériaux de départ $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ont été largement étudiées. Les méthodes de préparation ont également été optimisées afin d'améliorer la stœchiométrie et la texture des phases initiales, puisque le niveau de performance électrochimique du matériau $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ au sein de l'accumulateur rechargeable est étroitement corrélé à ses caractéristiques cristallographiques intrinsèques ⁶⁻¹⁰.

Des travaux de recherche ont également été consacrés à l'étude structurale des phases délithiées " Li_xNiO_2 " obtenues au cours de la charge et de la décharge du nickelate de lithium. En effet, la structure de base du matériau de départ ne conserve pas sa symétrie rhomboédrique dans le domaine complet de composition en lithium. Plusieurs transitions de phase se produisent réversiblement au cours du processus d'oxydo-réduction de " Li_xNiO_2 ", dans le domaine de composition $0.30 \leq x \leq 1$ ¹⁰⁻¹⁴. Une distorsion monoclinique macroscopique du réseau rhomboédrique est en particulier observée dans un large domaine de composition ($0.40 \leq x < 0.75$). Les investigations réalisées par Pérès *et al.* sur la base de la diffraction des rayons X ¹⁵, de la diffraction électronique ^{16, 17} et de la spectroscopie EXAFS ¹⁵, ont permis de comprendre précisément l'origine de cette évolution structurale. Cependant, très peu d'études ont été consacrées à ce jour à la cristallographie des phases très délithiées $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($x < 0.30$).

Comme il apparaît que les performances électrochimiques du composé " LiNiO_2 " se dégradent après une surcharge de la batterie à haut potentiel ¹⁰ et qu'un vieillissement électrochimique continu du matériau d'électrode positive se produit au cours d'un cyclage de longue durée ³, il est fort probable que des modifications structurales ou texturales irréversibles se produisent à haut potentiel et induisent la détérioration du comportement électrochimique du nickelate de lithium. La connaissance approfondie des évolutions structurales mises en jeu au cours de la désintercalation-intercalation électrochimique des ions lithium de la structure est

donc indispensable pour comprendre le comportement électrochimique du matériau au sein de l'accumulateur. C'est la raison pour laquelle, nous avons entrepris de réaliser une étude structurale et électrochimique détaillée des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($x \leq 0.30$) très oxydées, afin de décrire l'origine de ces phénomènes irréversibles.

Après avoir rappelé, dans un premier temps, les caractéristiques électrochimiques des matériaux $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ et les principales données bibliographiques relatives aux évolutions structurales observées au cours du cyclage dans le domaine de composition ($0.30 \leq x \leq 1-z$), nous avons donc présenté dans cette partie les résultats déduits de l'étude structurale et électrochimique des phases très désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($x \leq 0.30$).

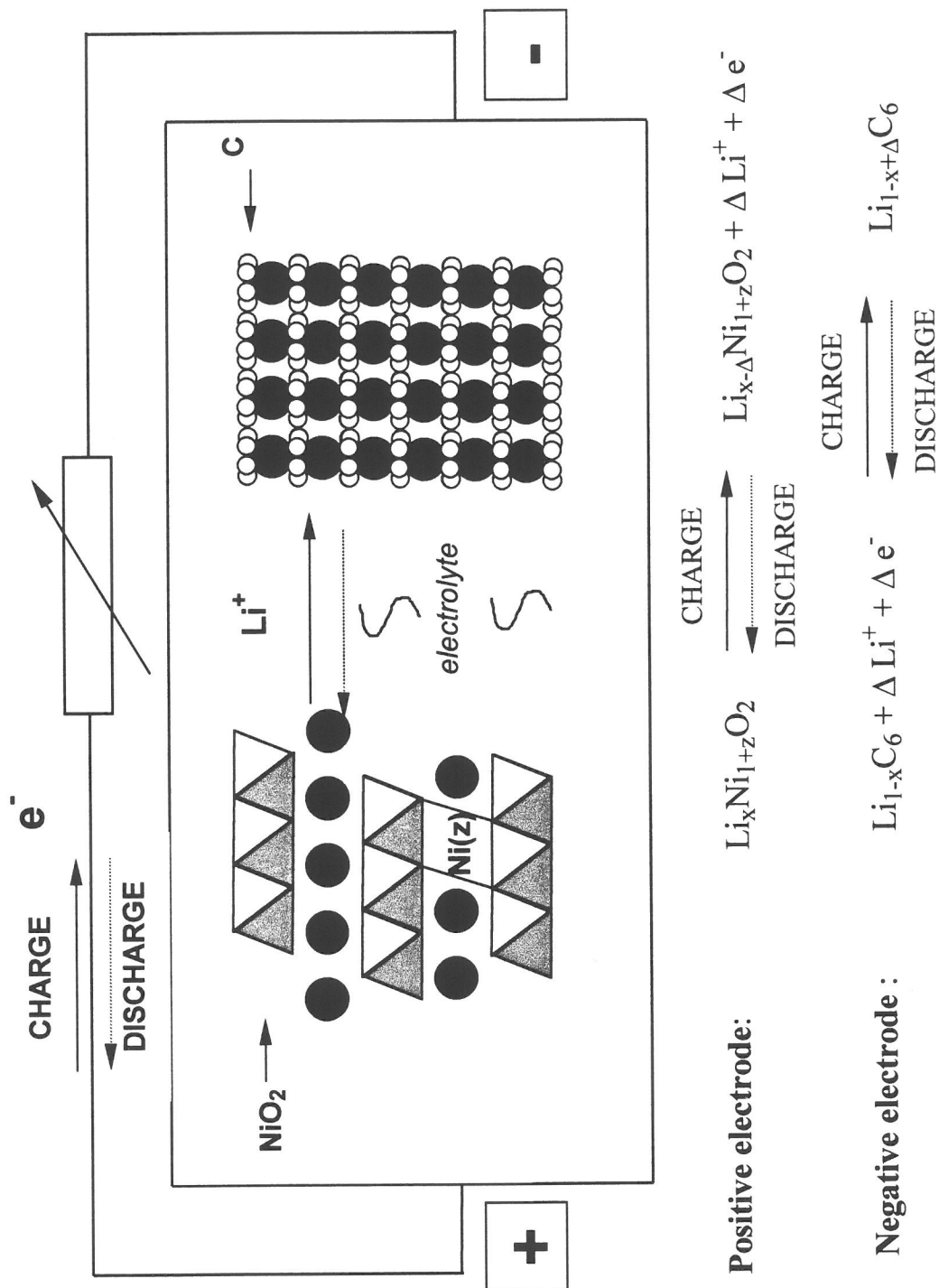


Figure B. 1 : Représentation schématique de la batterie lithium-ion $\text{Li}_{1-x}\text{C}_y$ / électrolyte liquide / $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$.

B. I. RAPPELS SUR LES CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET ELECTROCHIMIQUES DES MATERIAUX $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$

B. I. 1. LES BATTERIES RECHARGEABLES AU LITHIUM

B. I. 1. 1. Principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion

Le concept d'une anode de carbone a été proposé en 1980 par Armand ¹⁸ et la commercialisation des batteries lithium-ion a été annoncée pour la première fois par Sony en 1990 ¹⁹. Le caractère novateur de la batterie lithium-ion repose sur le remplacement au niveau de l'électrode négative, du lithium métal par un composé d'intercalation lithium-carbone. Celui-ci possède, comme le nickelate de lithium, un caractère lamellaire qui lui confère la capacité de pouvoir désintercaler et réintercaler réversiblement les ions lithium de sa structure de base.

Cette technologie permet d'augmenter très significativement la durée de fonctionnement des batteries, car elle supprime le problème de la formation de dendrites à la surface de l'électrode négative de lithium métallique et améliore ainsi la sécurité en fonctionnement de l'accumulateur. D'autre part, il faut noter qu'aujourd'hui, le carbone reste un matériau d'électrode négative de choix car son potentiel vis à vis du couple Li^+/Li est très attractif.

Le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion est reporté sur la figure B. 1. Au cours de la charge électrochimique, il se produit simultanément à l'électrode positive la désintercalation des ions lithium de la structure hôte de $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ et l'oxydation des ions nickel situés dans le feuillet et dans l'espace interfeuillet. Les ions lithium traversent l'électrolyte qui est un conducteur ionique et un isolant électronique, alors qu'une quantité molaire équivalente d'électrons traverse le circuit extérieur. Ceci permet l'intercalation du lithium à l'électrode négative et la réduction du réseau hôte carboné. Le phénomène inverse s'opère en décharge.

L'intérêt d'un tel système est lié à la possibilité de stockage d'une énergie électrique lors de la charge, qui peut être restituée à tout moment lors de la décharge de l'accumulateur.

La grande réversibilité du processus de charge-décharge de la batterie repose sur le caractère topotactique des réactions d'intercalation-désintercalation des ions lithium. En effet, la structure de base des matériaux d'électrode est conservée puisque le processus n'induit que des ruptures de liaisons faibles avec le lithium et n'affectent pas les liaisons fortes par exemple Ni-O pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ et C-C pour $\text{Li}_{1-x}\text{C}_y$.

Néanmoins, comme nous le verrons par la suite, une évolution structurale en cyclage est souvent observée. Des phénomènes irréversibles peuvent également se produire et induire une détérioration du comportement électrochimique des matériaux. De ce fait, une étude approfondie des propriétés structurales, électrochimiques et physico-chimiques des matériaux d'électrode est nécessaire pour comprendre l'origine des évolutions structurales en cyclage et pour essayer de trouver des solutions qui permettront d'améliorer les performances des batteries.

Les performances électrochimiques d'une batterie lithium rechargeable sont évaluées en considérant la durée de vie de fonctionnement de l'accumulateur, la capacité massique Q (A.h.kg^{-1}) qui représente le nombre d'électrons échangé avec le circuit extérieur en fonction de la masse de matériau actif et l'énergie massique (W.h.kg^{-1}) qui dépend de la gamme de potentiel dans laquelle s'opèrent les cycles de charge-décharge. Ces performances sont fortement dépendantes du régime de cyclage utilisé. Un régime C/10 signifie que le processus de charge ou de décharge électrochimique est réalisé en 10 h et il permet, dans notre convention, l'échange réversible de 0.5 mole d'électrons. Au niveau industriel, les régimes de fonctionnement des accumulateurs sont assez élevés (C en général). Au laboratoire, nous utilisons des régimes beaucoup plus faibles (C/100 en général) de façon à se placer dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique, qui permettent d'obtenir des matériaux d'électrode adaptés à une étude structurale en cyclage.

B. I. 1. 2. Les tests électrochimiques

Les générateurs que nous utilisons sont décrits par la chaîne électrochimique suivante : lithium métal / électrolyte liquide / électrode positive (matériau actif d'oxyde de lithium). Cette technologie est adaptée aux conditions expérimentales utilisées (régime

relativement lent, test de courte durée). En effet, l'électrochimie, à l'échelle du laboratoire, est utilisée pour synthétiser ou caractériser des matériaux métastables, plutôt que pour réaliser des tests de performances longue durée. L'utilisation du lithium métal comme électrode négative ne constitue donc pas un problème pour nos tests électrochimiques. De plus, comme le lithium métal constitue l'électrode de référence de la batterie, l'évolution du potentiel de la batterie correspond à celle de l'électrode positive, ce qui permet d'étudier directement le comportement électrochimique du matériau d'électrode positive en cyclage.

Les électrodes positives sont constituées du matériau actif (88 % en masse), d'un mélange de suie + graphite (1 : 1) (10 % en masse) qui permet de créer un réseau percolant électronique, et de polytétrafluoroéthylène solide (PTFE) (2 % en masse) qui assure la tenue mécanique de l'électrode. L'électrolyte liquide est en général un sel de perchlorate de lithium ($LiClO_4$) dissous dans du carbonate de propylène (PC) (1 M) et les séparateurs sont des feuilles de fibres de verre. Lorsque les batteries sont chargées à des potentiels supérieurs à 4.2 V, nous utilisons un électrolyte stable à haut potentiel : $LiPF_6$ dans un mélange de carbonate de propylène (PC), de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) (dans les proportions volumiques 1 : 1 : 3) et des séparateurs adaptés à cet électrolyte : feutres de polypropylène (mousses de Viledon) sont alors utilisés comme réservoirs pour électrolyte et des films de polyéthylène microporeux (Celgard) comme séparateurs.

La cellule électrochimique est constituée d'un tube de téflon fileté pour recevoir deux collecteurs de courant en acier inoxydable. La préparation des batteries se fait en boîte à gants sous atmosphère d'argon, compte tenu de la grande sensibilité des matériaux étudiés à l'eau.

De même, pour les caractérisations ex-situ des matériaux d'électrode positive, les électrodes sont récupérées en boîte à gants, lavées au DMC afin d'éliminer toute trace de sel de l'électrolyte et séchées sous vide, pour éviter tout risque d'évolution de ces phases métastables.

Les tests électrochimiques sont réalisés en mode galvanostatique (intensité de la batterie imposée) à l'aide d'un système informatisé conçu au laboratoire²⁰ ou en mode potentiostatique (potentiel de la batterie imposée) à l'aide d'un système Mac-Pile²¹.

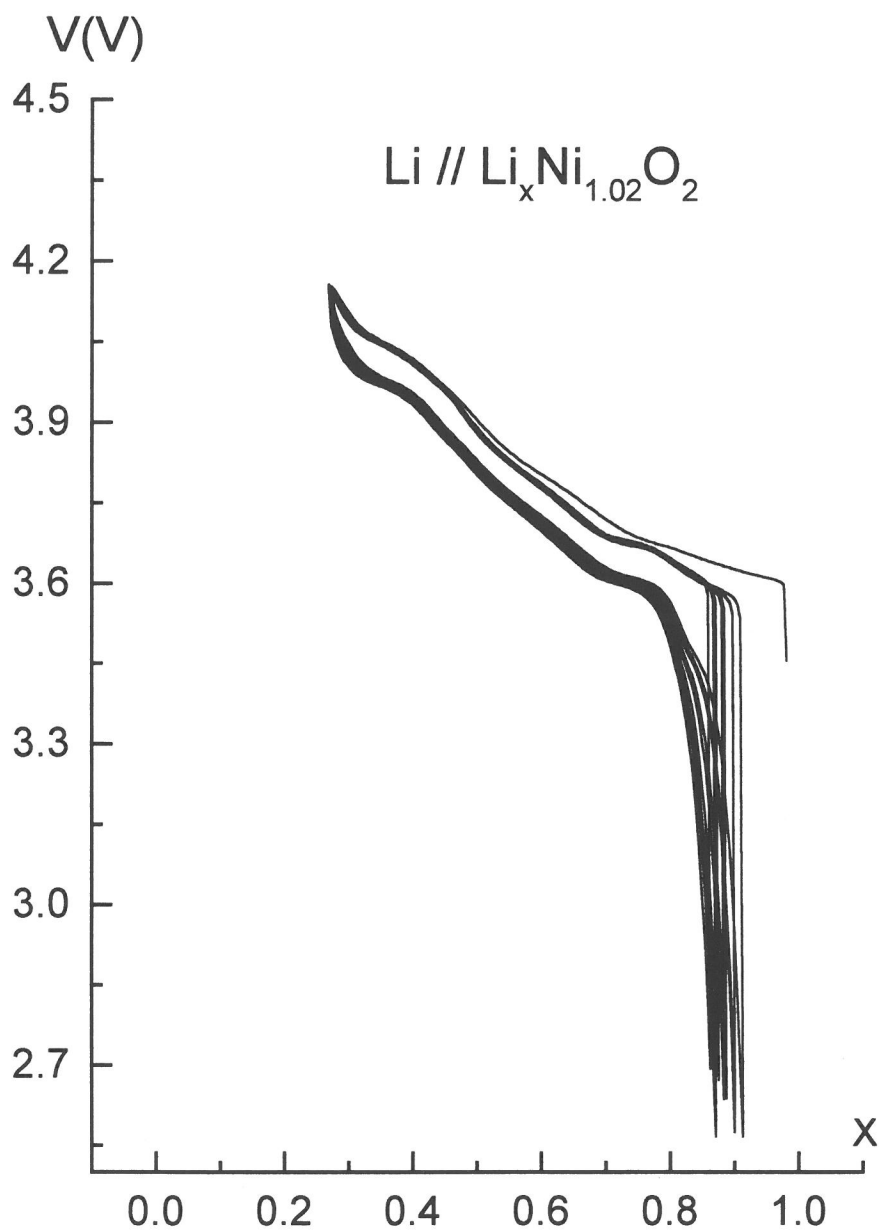


Figure B. 2 : Courbe de cyclage électrochimique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ à régime C/10, dans le domaine de potentiel $2.6 \text{ V} < V < 4.15 \text{ V}$.

B. I. 2. CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES ET STRUCTURALES DES PHASES $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ EN COURS DE CYCLAGE

Les résultats que nous allons rappeler dans cette partie sont principalement issus des études menées par Aline Rougier et Jean-Paul Pères au cours de leur thèse ^{9, 10}.

B. I. 2. 1. La phase quasi-stœchiométrique $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$

Caractéristiques électrochimiques : Sur la figure B. 2, nous avons représenté la courbe d'évolution du potentiel d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, en fonction de la teneur en lithium (x) dans le matériau d'électrode positive. Les cycles de charge-décharge ont été réalisés dans la gamme de potentiel $2.6 \text{ V} < V < 4.15 \text{ V}$, à régime relativement élevé $C/10$. Le matériau quasi-stœchiométrique $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ possède un très bon comportement réversible en cyclage. La polarisation de la batterie est faible et la capacité réversible est égale à 167 A.h.kg^{-1} sur les dix premiers cycles. Une faible capacité irréversible est néanmoins observée en fin de première décharge ($\sim 0.1 \text{ Li}$).

Même si de nombreux travaux de recherche ont permis de comprendre le comportement électrochimique du système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, certains points sont encore non résolus :

- une chute dramatique de la capacité réversible de la batterie est rapidement observée en cyclage dès qu'un taux trop important d'ions lithium est désintercalé de la structure ($x < 0.30$) ¹⁰.
- des tests électrochimiques de longue durée réalisés sur des accumulateurs lithium-ion $\text{Li}_{1-x}\text{C}_y // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$ dans les laboratoires de la SAFT ont montrés que les performances électrochimiques de l'électrode cyclée 1200 fois à régime C sont inférieures de 40 % aux performances obtenues au deuxième cycle ³. Les études menées sur le matériau d'électrode positive récupéré après le test électrochimique n'ont mis en évidence aucune évolution structurale ou texturale, qui pourrait expliquer l'origine de cette baisse progressive de la capacité réversible du nickelate de lithium au cours du cyclage ^{10, 22}.

Le matériau $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ possède donc un bon comportement électrochimique tout au moins dans la gamme de potentiel $3 \text{ V} < V < 4.15 \text{ V}$. Cependant, la chute dramatique des

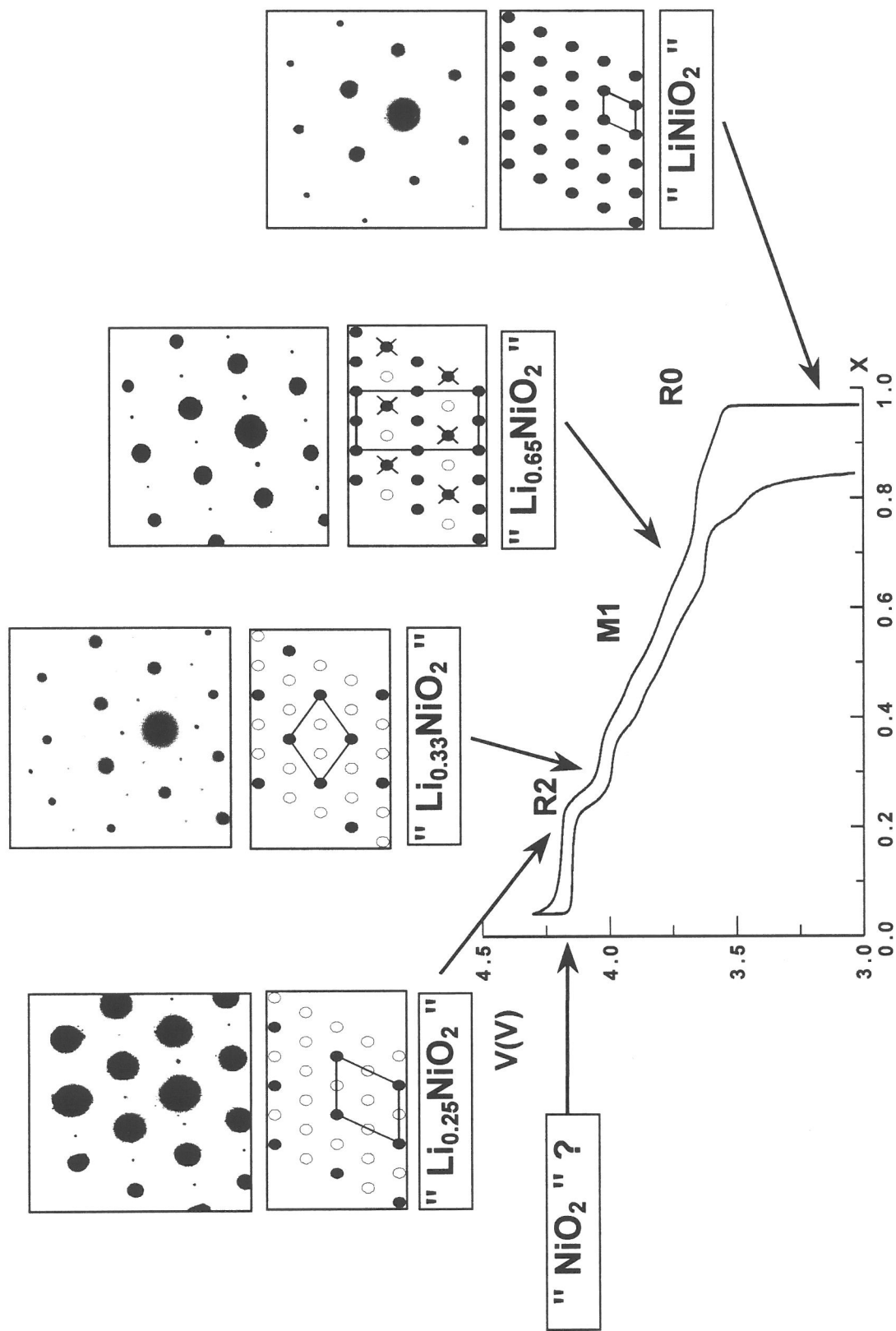


Figure B. 3 : Représentation schématique des transitions de phase observées au cours du cyclage du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Les évolutions structurales sont associées à des ordres lithium/lacune dans l'espace interfeuillet.

performances électrochimiques observée après une surcharge et l'altération continue de la capacité réversible au cours d'un test électrochimique de longue durée montrent que des modifications structurales irréversibles se produisent probablement en cyclage. Ces phénomènes sont encore mal connus. Dans l'optique d'une application commerciale, il convient donc d'essayer de les élucider pour pouvoir apporter des solutions qui amélioreront les performances électrochimiques du système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{NiO}_2$.

Description du processus de transition de phase dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$: L'allure de la courbe électrochimique présentée sur la figure B. 2 n'est pas monotone puisque des plateaux de potentiel sont observés au voisinage des compositions $x \approx 0.75$ et $x \approx 0.30$. Ce phénomène traduit l'existence de transitions de phase qui se produisent réversiblement au cours du processus d'oxydo-réduction de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ dans le domaine de composition $\varepsilon \leq x \leq 0.98$ ¹⁰⁻¹³. En effet, comme le montre la figure B. 3, au cours de la charge électrochimique du système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, il se produit trois principales transitions de phase : symétrie rhomboédrique R0 \leftrightarrow symétrie monoclinique M1 \leftrightarrow symétrie rhomboédrique R2 \leftrightarrow symétrie rhomboédrique R3. Des modifications structurales sont également observées au cours de la désintercalation des ions lithium dans chaque domaine de solution solide. Elles se traduisent essentiellement par une évolution des paramètres de maille, que nous décrirons plus en détail par la suite. Néanmoins, il faut rappeler que lorsque x diminue, le paramètre de maille a_{hex} diminue, du fait de l'oxydation des ions Ni^{3+} en Ni^{4+} de rayon ionique plus petit ($r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{4+}} = 0.48 \text{ \AA}$ ²³). Par contre, le paramètre c_{hex} augmente, en raison de l'augmentation des répulsions électrostatiques entre les feuillets NiO_2 qui est induite par la création progressive de lacunes dans l'espace interfeuillelet. Cependant, une diminution très brutale du paramètre c_{hex} est observée avec la formation de la phase R3. L'origine de cette chute dramatique de la distance interfeuillelet est encore inexpliquée.

Les transitions structurales réversibles ont été attribuées à l'existence d'ordres lithium-lacune qui se produisent successivement au sein de l'espace interfeuillelet en fonction du taux de lithium inséré (ou d'ordres $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ dans le feuillet), afin de minimiser les répulsions électrostatiques entre les ions lithium de l'espace interfeuillelet (ou entre les ions $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ du feuillet) ^{10, 16, 17}. Ce modèle structural a été proposé en accord avec les résultats déduits de la microscopie électronique à transmission réalisée sur différents composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($x = 0.98$,

0.63, 0.30) qui ont en effet permis de mettre en évidence l'existence de surstructures associées à des ordres lithium/lacune bien spécifiques pour chacune de ces phases (Figure B. 3). En particulier, l'existence d'une distorsion monoclinique sur le large domaine de composition $0.50 \leq x < 0.75$, a été expliquée en considérant un système semi-ordonné entre les deux compositions limites $x = 0.50$ et $x = 0.75$ caractérisées par des ordres lithium/lacune ^{10, 24, 25} et par une occupation partielle du site du lithium 2c (ou 2d) ¹⁰.

B. I. 2. 2. Influence de l'écart z à la stœchiométrie sur le comportement du matériau en cyclage

Le comportement électrochimique d'une batterie est fortement influencé par la structure "fine" des matériaux d'électrode. Pour les oxydes de nickel $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, il a été établi que la présence d'ions nickel en excès sur le site du lithium affecte considérablement les performances électrochimiques du matériau puisqu'elle tend à augmenter la polarisation de la batterie et la capacité irréversible en fin de première décharge ^{6, 7, 8, 9, 10}.

La présence des ions nickel dans l'espace interfeuillet gêne en effet la diffusion des ions lithium au cours du processus de désintercalation-intercalation électrochimique et induit une diminution de la conductivité ionique du matériau. D'autre part, Pérès *et al.* ont montré que la capacité irréversible en fin de premier cycle est fortement corrélée à l'oxydation irréversible des ions nickel divalent de l'espace interfeuillet au cours de la première charge électrochimique ^{26, 27}. La forte différence de taille entre les ions nickel et lithium ($r_{\text{Li}^+} = 0.74 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$ ²³) implique que ce phénomène d'oxydation est associé à des contractions locales de l'espace interfeuillet ("soudure par points") qui empêchent la réintercalation des ions lithium dans les sites voisins des ions nickel de l'espace interfeuillet lors de la décharge. Ces rétrécissements locaux sont également très préjudiciables à la bonne diffusion des ions lithium dans l'espace interfeuillet au cours du cyclage.

D'autre part, il a été établi que, lorsque le taux z d'ions nickel présents dans l'espace interfeuillet dans les matériaux de départ $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ est supérieur à environ 5 %, le domaine de transition monoclinique est supprimé au cours du cyclage électrochimique ^{10, 28}. Cette stabilisation structurale en cyclage a été attribuée au désordre cationique induit par les ions nickel localisés dans l'espace interfeuillet, qui empêchent en effet la formation des ordres lithium/lacune à l'origine de la distorsion monoclinique.

B. II. ETUDE STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE DES PHASES TRES DESINTERCALEES $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($x \leq 0.30$)

B. II. 1. INTRODUCTION

Comme nous l'avons rappelé précédemment, les modifications structurales observées au cours de la charge électrochimique ont bien été comprises jusqu'à la composition $\text{Li}_{0.30}\text{NiO}_2$. Mais, plusieurs études ont également été consacrées à la caractérisation structurale des phases très oxydées Li_xNiO_2 ($x < 0.30$). L'existence du domaine biphasé a été clairement mise en évidence entre $x \approx 0.30$ (R2) et $x \approx \varepsilon$ (R3) ^{10-13, 29}. Ohzuku *et al.* ont d'autre part montré que la phase la plus oxydée qu'ils aient pu obtenir ($\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$), est de symétrie rhomboédrique comme la phase initiale (G. E. : R-3m, structure de type O3 : empilement oxygéné AB CA BC) ¹¹. Amatucci *et al.* ont obtenu un résultat similaire pour la composition NiO_2 en réalisant une étude par diffraction des rayons X in-situ, à travers une batterie plastique chargée jusqu'à 5.1 V ²⁹. Ces résultats sont surprenants dans la mesure où la structure de NiO_2 apparaît être différente de celle de CoO_2 qui est de type O1 avec un empilement oxygéné AB ²⁹. Cette différence structurale a été attribuée à la possible migration à haut potentiel d'ions nickel du feuillet vers l'espace interfeuillet, qui déstabiliserait l'empilement de type O1. Très récemment, une nouvelle variété NiO_2 caractérisée par une structure de type CdI_2 (empilement oxygéné O1) a été rapportée mais sans données structurales précises ³⁰.

Il apparaît donc que toutes les investigations qui ont été menées jusqu'à présent sur les phases chargées à haut potentiel n'ont pas permis de réaliser une détermination très précise de la structure des phases très délithiées. Il serait intéressant de savoir si la phase complètement oxydée $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ peut être obtenue par désintercalation électrochimique à partir de $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, et de déterminer précisément la structure de ce composé. D'autre part, l'effondrement du paramètre c_{hex} , qui coïncide avec la formation de la phase $\text{Li}_\varepsilon\text{NiO}_2$ (R3) n'est pas encore expliqué. Cette évolution structurale peut sans doute être corrélée à la chute

dramatique de la capacité réversible de la batterie qui se produit lorsqu'on désintercale un taux trop important d'ions lithium de la structure hôte du matériau.

Nous avons réalisé une étude structurale et électrochimique détaillée des phases très désintercalées pour essayer de clarifier ces problèmes et établir un modèle qui décrit le comportement structural du nickelate de lithium à haut potentiel.

B. II. 2. ETUDE STRUCTURALE DES PHASES $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($x \leq 0.30$)

B. II. 2. 1. Mise en évidence expérimentale

Pour commencer cette étude, plusieurs batteries $\text{Li} // \text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ont été chargées galvanostatiquement à bas régime (C/200) jusqu'à 4.7 V, afin de désintercaler un maximum d'ions lithium du matériau d'électrode positive.

Les batteries ont été préparées selon les conditions précisées dans le chapitre B. I. 1. 2. Une fois chargées, les électrodes ont été lavées au DMC (solvant de l'électrolyte), de façon à supprimer toute trace de sel de l'électrolyte, séchées sous vide en boîte à gants et enfin caractérisées par diffraction des rayons X. Pour ces analyses, nous avons utilisé un porte-échantillon permettant de supprimer tout contact du matériau d'électrode positive fortement oxydé avec l'atmosphère ambiante, afin d'éviter tout risque d'évolution de ces phases métastables. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un monochromateur arrière, la radiation utilisée étant la $K\alpha$ du cuivre. L'acquisition des données a été réalisée entre 10 et 80° (2θ), par pas de 0.02° avec un temps de comptage de 10 s par pas.

Nous avons représenté respectivement sur les figures B. 4. a et B. 4. b, la courbe électrochimique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ chargée jusqu'à 4.7 V et le diagramme de diffraction des rayons X de l'électrode positive récupérée à la fin de cette charge. Nous constatons que le premier pic de diffraction, situé autour de $2\theta \approx 20^\circ$, correspond clairement à la superposition de deux raies de diffraction.

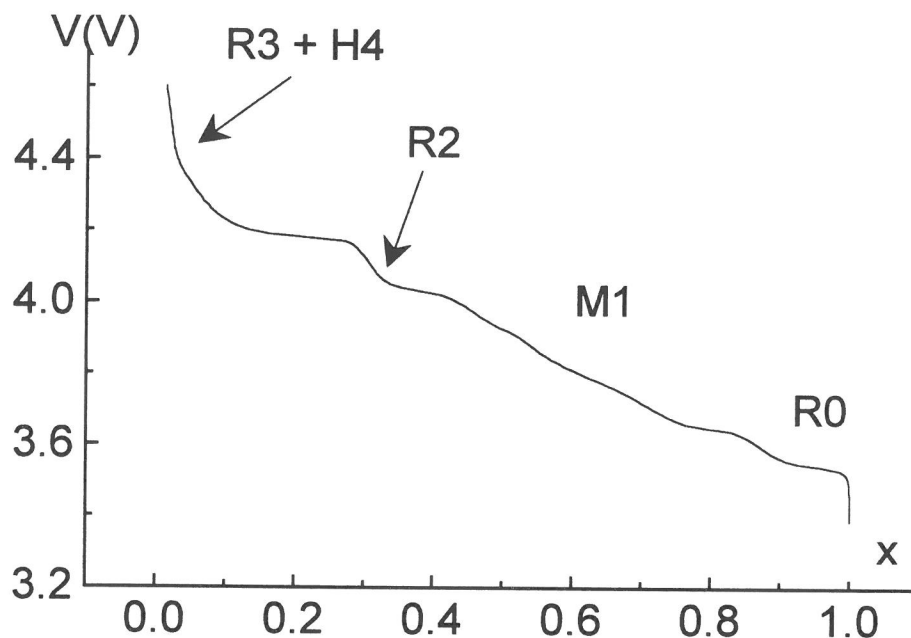


Figure B. 4. a : Courbe électrochimique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ chargée en mode galvanostatique jusqu'à 4.7 V à régime C/200.

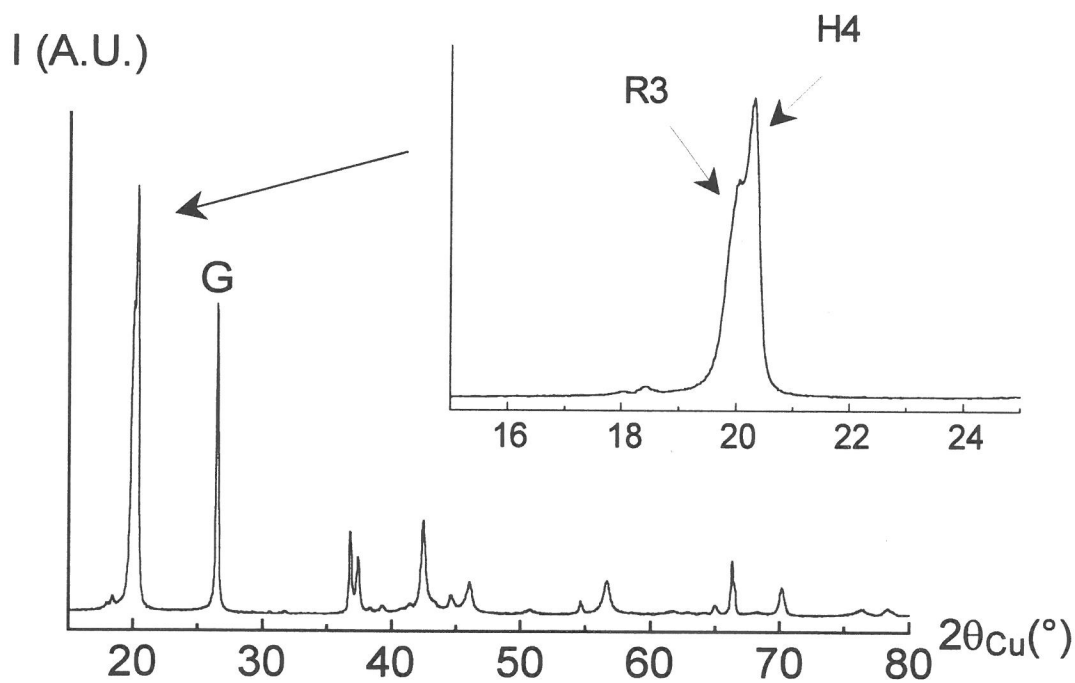


Figure B. 4. b : Diagramme de diffraction des rayons X de l'électrode $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ récupérée après la charge jusqu'à 4.7 V.

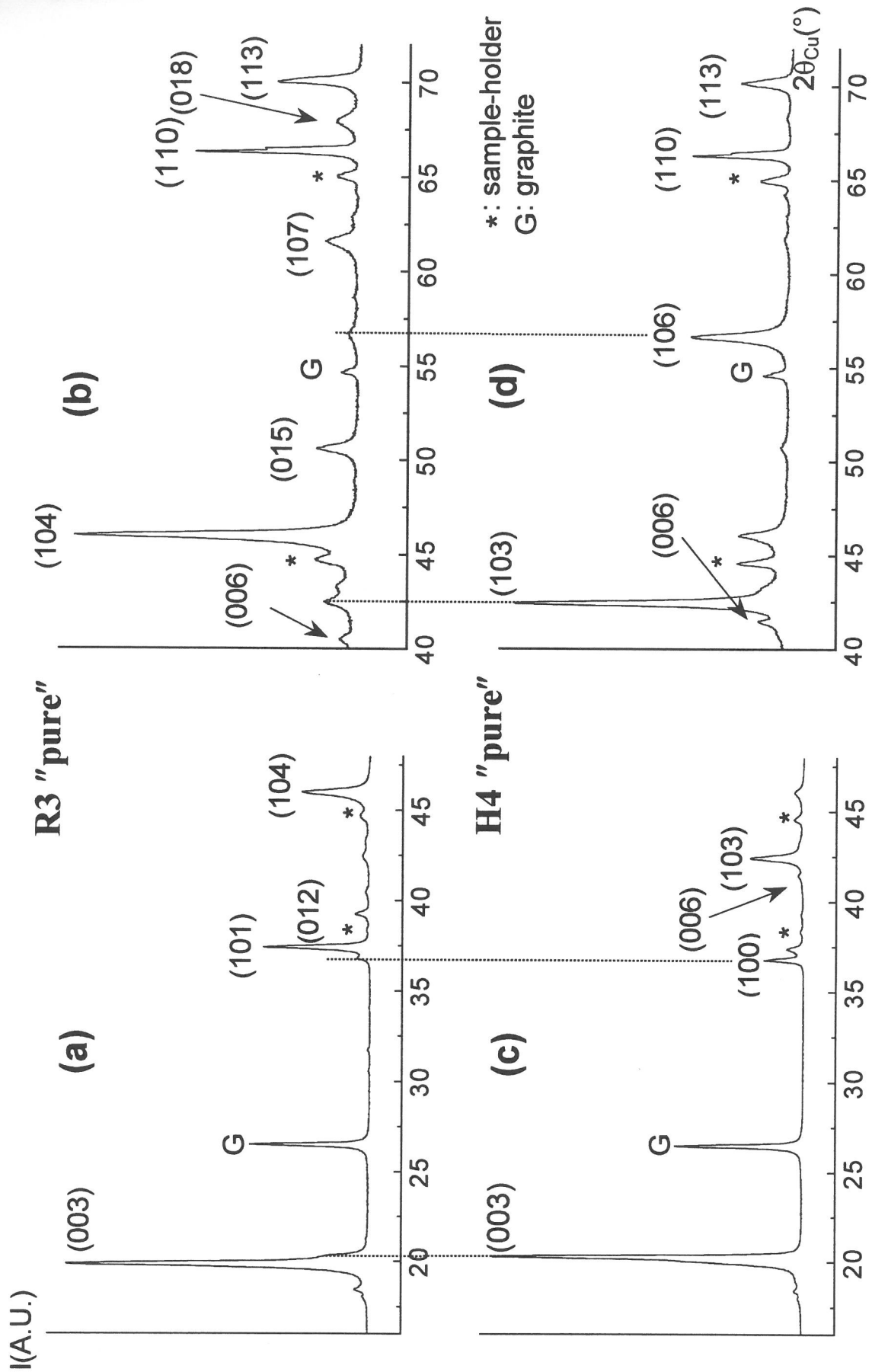


Figure B. 5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases R3 (a-b) et H4 (c-d) quasi-pures. Les figures (b) et (d) représentent des agrandissements des diagrammes le long de l'axe des ordonnées. Les principales raies de diffraction sur l'un des diagrammes sont présentées sous la forme de pics secondaires sur l'autre.

Pour ce type de structures lamellaires, le premier pic observé aux petits angles est caractéristique de la distance interfeuille, nous pouvons donc supposer que ce matériau est en fait composé de deux phases possédant des distances interfeuilles très proches. L'une d'entre elles ($2\theta \approx 19.9^\circ$, $d = 4.45 \text{ \AA}$) correspond à la phase R3 (3° phase désintercalée de symétrie rhomboédrique) que nous avons mentionnée précédemment, tandis que la seconde ($2\theta \approx 20.4^\circ$, $d = 4.35 \text{ \AA}$), que nous nommerons H4 (4° phase désintercalée de symétrie hexagonale), n'a jamais été rapportée jusqu'à présent dans la littérature. Comme le montre la figure B. 4. a, la valeur moyenne de x pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ a été déterminée comme étant proche de zéro à la fin de la charge. Ceci suppose donc que les deux phases R3 et H4 formées sont presque complètement oxydées.

Par la suite, nous avons entrepris une étude systématique du processus de désintercalation à haut potentiel. Cependant, même si un grand nombre d'expériences a été réalisé en utilisant différentes conditions expérimentales (C.f. chapitre B. II. 4. 1), nous n'avons pas réussi à synthétiser les phases R3 et H4 complètement pures. Les meilleurs diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus en chargeant galvanostatiquement le matériau $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ à haut potentiel. Ils sont présentés sur la figure B. 5. La comparaison de ces diagrammes montre sans ambiguïté que les pics de diffraction qui apparaissent les plus intenses sur l'un des diagrammes sont secondaires sur l'autre diagramme.

B. II. 2. 2. Structures des phases très désintercalées

B. II. 2. 2. a. Etude par diffraction des rayons X

B. II. 2. 2. a. α . Le matériau R2 " $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ "

Une étude par diffraction électronique réalisée dans notre laboratoire, a montré que le matériau R2 de composition $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, est constitué d'un mélange de deux phases^{10, 17}. Celles-ci possèdent des diagrammes de diffraction des rayons X "identiques", mais se distinguent par des surstructures différentes attribuables à des ordres lithium/lacune qui correspondent aux compositions idéalisées $\text{Li}_{0.25}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.33}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (Figure B. 3).

Pour compléter cette étude, nous avons réalisé l'affinement structural, par la méthode de Rietveld, du diagramme de diffraction des rayons X du matériau R2. Celui-ci cristallise comme $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ dans un système rhomboédrique (S.G. : R-3m, $a_{\text{hex.}} = 2.8221(1) \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 14.404(1) \text{ \AA}$). L'affinement a été mené en considérant une distribution cationique conforme à celle de la phase initiale, c'est à dire $[\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.02}\square_{0.68}]_{3b}[\text{Ni}_1]_{3a}\text{O}_2$.

Cependant, l'affinement des facteurs de déplacement atomique isotropes (B_{iso}) n'a pas été réalisé car cette opération est connue pour être délicate à partir de données issues de la diffraction des rayons X sur poudre, spécialement lorsque le domaine de diffraction est petit ($10\text{-}80^\circ$ pour nos expériences) et lorsque le matériau étudié est une électrode récupérée après un test électrochimique. En effet, dans ce dernier cas, une forte orientation préférentielle des cristallites est souvent observée³¹, elle empêche par conséquent une détermination précise des facteurs B_{iso} puisque ces deux paramètres sont fortement corrélés.

Dans une première étape, les facteurs de déplacement atomique ont donc été fixés aux valeurs communément observées pour le nickelate de lithium : $B_{\text{iso}}(\text{Ni}) = 0.5 \text{ \AA}^2$, $B_{\text{iso}}(\text{O}) = 0.8 \text{ \AA}^2$ et $B_{\text{iso}}(\text{Li}) = 1.2 \text{ \AA}^2$ ⁷. Les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau B. I. La comparaison des diagrammes observé et calculé est également reportée sur la figure B. 6. Comme nous pouvons le constater, une faible différence est observée entre les deux diagrammes : elle permet de valider le modèle structural. Dans une deuxième étape, les facteurs de déplacement atomique isotropes ont été autorisés à varier. L'affinement a conduit à l'obtention de valeurs négatives pour les facteurs B_{iso} avec un écart-type très élevé, montrant qu'un trop grand nombre de paramètres structuraux a été affiné pour le nombre d'informations donné par le diagramme de diffraction des rayons X³². Néanmoins, il est utile de préciser que les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques et distances) se sont avérés être indépendants des valeurs choisies pour les facteurs de déplacement atomique. Seule une très faible modification du facteur d'échelle et du paramètre d'orientation préférentielle a été observée. Le taux z d'ions nickel présents en excès dans l'espace interfeuillet a été déterminée comme proche de 2 % quelles que soient les valeurs choisies pour les facteurs B_{iso} .

$\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (R2)		Constraints				
Space Group : R-3m		$n(\text{Li}) = 0.30 \quad n(\text{Ni}_1) = 0.02 \quad n(\text{Ni}_2) = 1$				
$a_{\text{hex.}} = 2.8221(1) \text{ \AA}$		$B(\text{Li}) = B(\text{Ni}_1) = 1.2 \text{ \AA}^2$				
$c_{\text{hex.}} = 14.404(1) \text{ \AA}$		$B(\text{Ni}_2) = 0.5 \text{ \AA}^2$		$B(\text{O}) = 0.8 \text{ \AA}^2$		

Atoms	Site	Wyckoff positions			$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	Occupancy
Li	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1.2	0.30
Ni ₁	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1.2	0.024(2)
Ni ₂	3a	0	0	0	0.5	1.00
O	6c	0	0	0.2635(9)	0.8	2.00

Conditions of the run

⇒ Temperature	300 K
⇒ Angular range	$10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
⇒ Step scan increment (2θ)	0.02°
⇒ Zero point (2θ)	- 0.24(1)
⇒ Number of fitted parameters	14

Profil parameters

Profil fonction : Pseudo-Voigt $PV = \eta L + (1 - \eta) G$

⇒ $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$	$\eta_0 = 0.34(6)$
	$X = 0.003(2)$
⇒ Halfwidth parameters	$U = 0.14(9)$
	$V = - 0.05(6)$
	$W = 0.053(9)$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 13.2 \% \quad R_{\text{B}} = 6.26 \%$$

Tableau B. I : Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (R2). Les paramètres de déplacement atomique isotropes ont été fixés. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

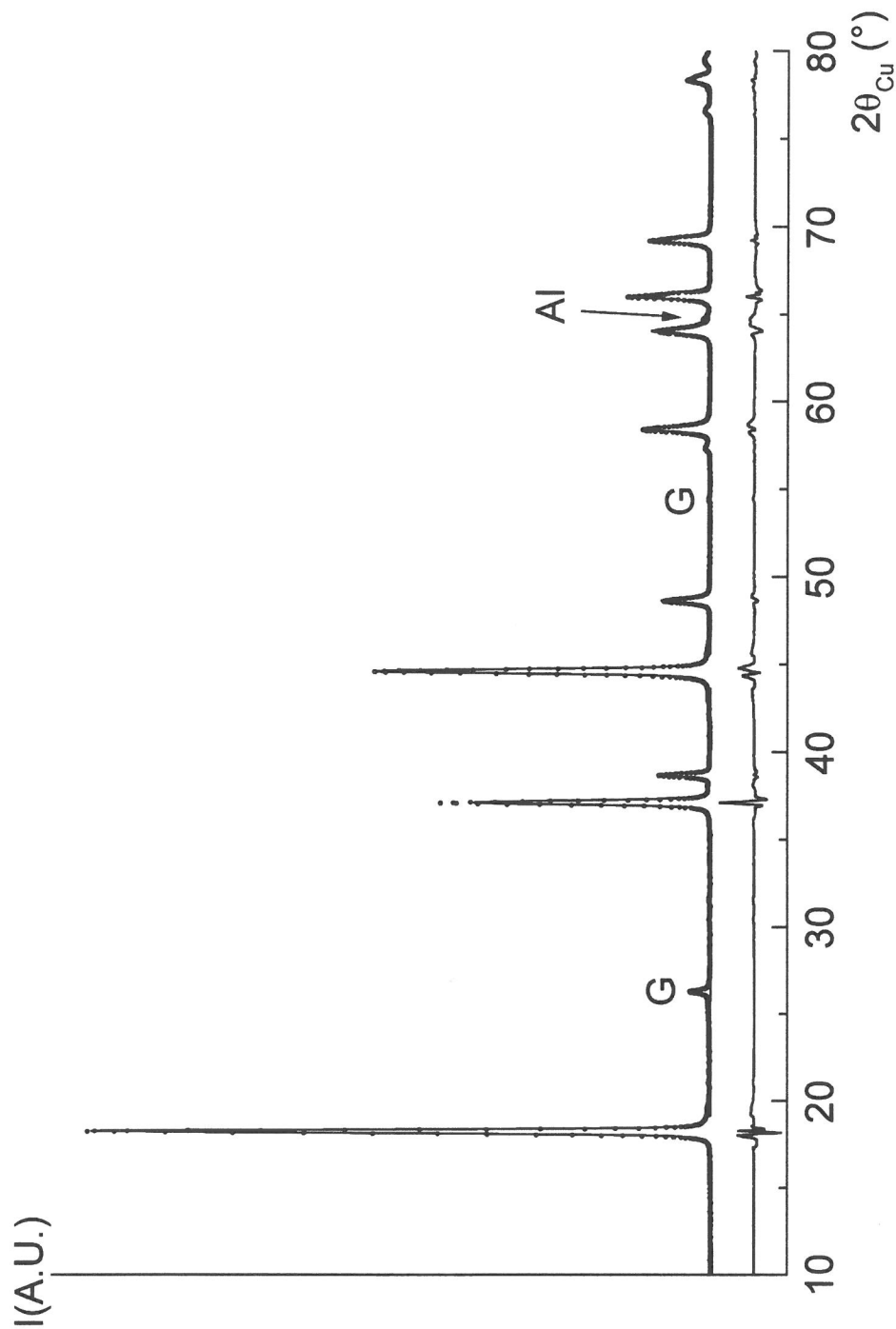


Figure B. 6 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (pointillés) et calculé (trait continu) du composé $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (R2).

Comme nous pouvons le constater dans le tableau B. II, la phase R2 est caractérisée par une longueur de liaison Ni-O égale à 1.915(6) Å. Ce résultat est en accord avec la distance Ni-O attendue (1.91 Å), si nous considérons que les distances $\text{Ni}^{4+}\text{-O}^{2-}$ et $\text{Ni}^{3+}\text{-O}^{2-}$ sont respectivement égales à 1.88 Å et à 1.96 Å (valeurs correspondant à la somme des rayons ioniques)²³. De plus, les distances O-O entre deux couches d'oxygène successives sont égales à 2.59 Å dans le feuillet et à 3.24 Å dans l'espace interfeuillet.

	R2- $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	R3- $\text{Li}_e\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	H4- $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	
			AB oxygen packing	AB AB BA oxygen packing
$d_{\text{Ni-O}}$ (Å)	1.915(6)	1.88	1.88	1.88
$d_{\text{O-O}}$ intraslab (Å)	2.59(1)	2.50	2.50	2.50
$d_{\text{O-O}}$ interslab (Å)	3.24(1)	3.03	2.93	2.44 / 2.93

Tableau B. II : Distances caractéristiques observées pour les phases R2, R3 et H4. Elles ont été affinées pour R2 et calculées à partir des simulations des diagrammes de diffraction des rayons X pour R3 et H4.

B. II. 2. 2. a. β . Les phases " $\text{Li}_e\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ "

Nous avons précisé précédemment (C.f. chapitre B. II. 2. 1) que toutes les expériences menées pour essayer d'obtenir les deux phases très désintercalées R3 et H4 complètement pures ont échoué, ces deux phases ayant des compositions très proches. L'étude structurale des phases R3 et H4 a donc été réalisée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre enregistrés pour les matériaux quasi-purs, qui sont reportés sur la figure B. 5.

⇒ **La phase R3**

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase R3 quasi-pure, présenté sur la figure B. 5. a-b a été indexé dans un système hexagonal. Toutes les raies de diffraction attribuées à la phase R3 satisfont la condition rhomboédrique ($-h + k + \ell = 3n$) et leurs intensités relatives sont caractéristiques d'un empilement oxygéné de type O3 (AB CA BC), comme pour la phase initiale $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Les paramètres de la maille hexagonale ont été affinés : $a_{\text{hex.}} = 2.8154(7) \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 13.363(6) \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en accord avec les résultats déjà publiés dans la littérature, même si le paramètre $c_{\text{hex.}}$ est inférieur d'environ 0.1 \AA aux valeurs rapportées précédemment ^{11-13, 29}. Le tableau B. III montre le bon accord obtenu entre les valeurs des distances réticulaires observées $d_{\text{obs.}}$ et calculées $d_{\text{calc.}}$.

hkℓ	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$d_{\text{calc.}}$ (Å)
003	4.451	4.454
101	2.3985	2.3986
012	2.2899	2.2905
104	1.9709	1.9695
015	1.8014	1.8013
107	1.5035	1.5031
110	1.4076	1.4077
018	1.3777	1.3780
113	1.3421	1.3423
021	1.2141	1.2141

Tableau B. III : Distances réticulaires expérimentales et calculées pour la phase R3 de symétrie rhomboédrique (G. E. : R-3m).

L'affinement complet de la structure de R3, par la méthode de Rietveld, n'a cependant pas été envisagé. En effet, un profil de type Pseudo-Voigt, caractérisé par une variation monotone de la largeur de raie en fonction de 2θ , n'a pas permis de décrire correctement le profil des raies de diffraction du diagramme, du fait de l'élargissement anormal des raies de type (01ℓ) et (10ℓ) observé sur la figure B. 5. a-b. Nous reviendrons sur ce problème ultérieurement.

Afin d'approcher plus précisément la structure de la phase R3, nous avons entrepris de simuler au mieux le diagramme de diffraction des rayons X de ce composé. Pour cela, nous avons utilisé le programme Powdercell qui permet de calculer le diagramme de diffraction pour une structure idéale (à partir des données structurales : groupe d'espace, paramètres de maille et positions atomiques), tout en donnant accès à la représentation graphique de la structure ³³. Pour la phase R3, les simulations ont été réalisées en considérant les ions nickel et oxygène respectivement en position 3a (0, 0, 0) et 6c (0, 0, z_{ox}), comme pour $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. La valeur de la cote de l'oxygène z_{ox} a été fixée à 0.2625, en accord avec une longueur de liaison Ni-O de 1.88 Å (somme des rayons ioniques de Ni^{4+} - O^{2-} ²³). Le profil de type Pseudo-Voigt utilisé a été défini à partir des raies de diffraction expérimentales non affectées par l'élargissement, qui ont été affinées à l'aide du programme Profile ³⁴. La figure B. 7 montre que si tous les raies de diffraction sont simulées, il existe néanmoins un désaccord partiel entre les largeurs des raies de diffraction (01 ℓ) et (10 ℓ) expérimentales et calculées, qui montre que la structure réelle de R3 est plus compliquée que celle que nous avons considérée dans notre hypothèse structurale. Ce point sera discuté par la suite.

Dans cette hypothèse structurale, les distances O-O à travers le feuillet et l'espace interfeuillet sont respectivement égales à 2.50 Å et à 3.03 Å (Tableau B. II). Dans le plan (a, b)_{hex.}, la distance O-O est quant à elle égale au paramètre $a_{\text{hex.}}$ (2.815 Å). Entre les phases R2 et R3, nous observons donc une diminution de 6.5 % de la distance O-O à travers l'espace interfeuillet alors qu'une réduction de seulement 3.5 % est observée pour la distance O-O à travers le feuillet.

⇒ La phase H4

Il apparaît sur le diagramme de diffraction des rayons X présenté sur la figure B. 5. c-d, que la phase R3 est toujours présente en faible quantité avec la phase H4. Toutes les raies de diffraction, autres que celles caractéristiques de la phase R3 qui apparaissent sous la forme de pics secondaires, ont donc été attribuées à la phase H4. Elles ont été indexées dans un système hexagonal en considérant les paramètres de maille suivants : $a_{\text{hex.}} = 2.8145(6)$ Å et $c_{\text{hex.}} = 13.039(5)$ Å.

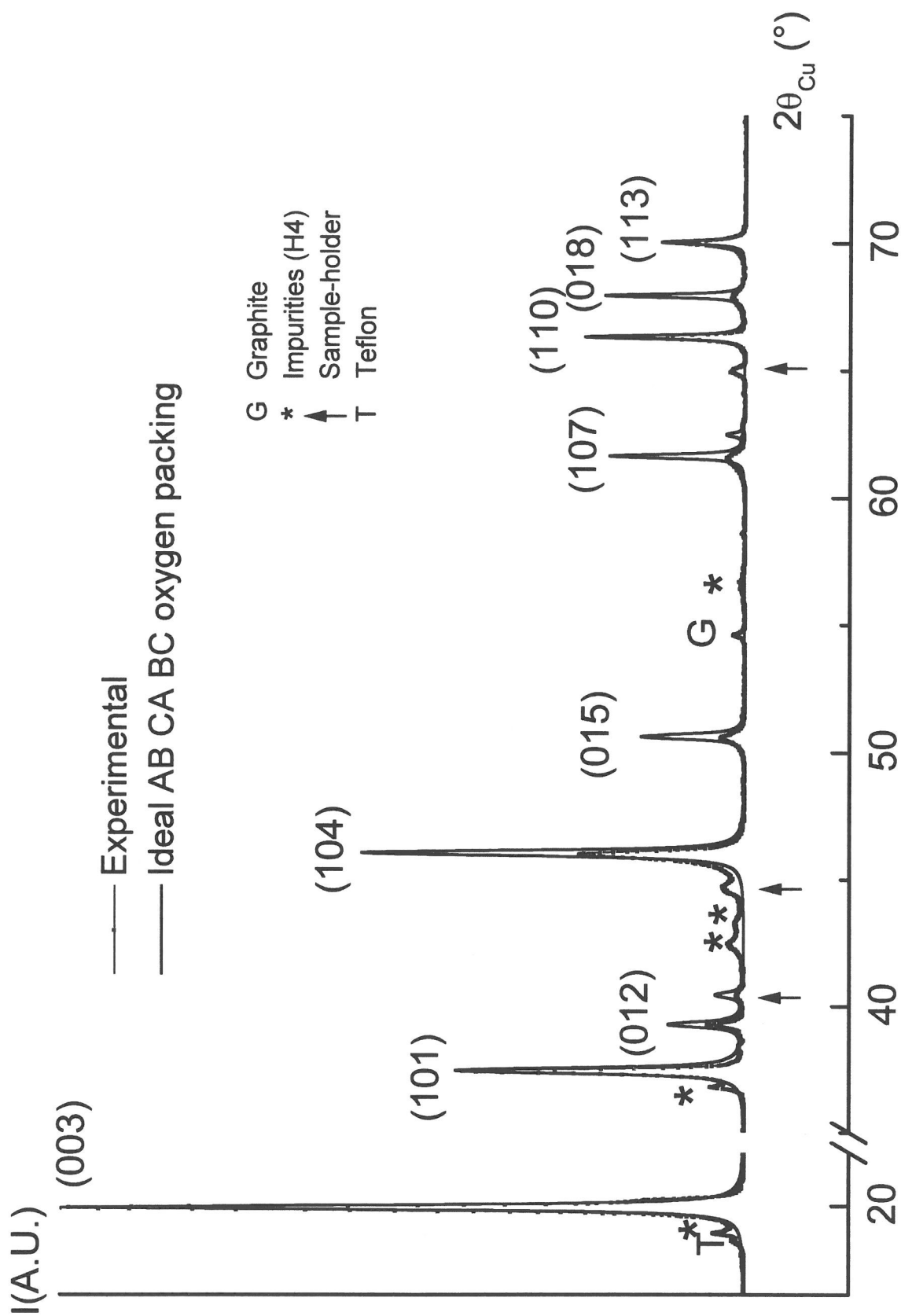


Figure B. 7 : Diagramme de diffraction des rayons X expérimental de la phase R3 comparé à celui simulé d'une structure idéale de type O3 (empilement oxygéné AB CA BC).

Un bon accord est obtenu entre les distances réticulaires expérimentales et calculées (Tableau B. IV). Mais, la condition rhomboédrique n'est plus satisfaite, un nouveau type structural est formé et doit donc être caractérisé.

hkl	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$
003	4.3481	4.3465
100	2.4365	2.4374
006	2.1743	2.1732
103	2.1254	2.1260
106	1.6222	1.6221
110	1.4072	1.4072
113	1.3393	1.3388
109	1.2453	1.2454
200	1.2186	1.2187

Tableau B. IV : Distances réticulaires expérimentales et calculées pour la phase H4 de symétrie hexagonale (G.E. : P3m1).

Les intensités intégrées ont été extraites du diagramme de diffraction des rayons X à partir d'un affinement en "full pattern matching". Cette procédure d'affinement du profil des raies est par exemple proposée par le programme Fullprof. Elle ne requiert aucun modèle structural mais contraint uniquement les positions angulaires des réflexions à être en accord avec les paramètres de maille ³⁵. Une fonction Pseudo-Voigt a été utilisée pour décrire le profil des raies, même si le diagramme de diffraction des rayons X de H4 est caractérisé, comme celui de R3 (Figure B. 5. a-b), par un élargissement anisotrope de certaines raies de diffraction (Figure B. 5. c-d). En fait, il aurait été préférable de modéliser individuellement chaque pic afin d'extraire une valeur plus précise des intensités intégrées. Mais, la présence de R3 comme impureté requiert l'utilisation d'un programme de décomposition du diagramme tel que Fullprof, de façon à "soustraire" la contribution de R3 aux intensités diffractées et à extraire les intensités intégrées les plus précises possibles pour la phase H4.

Les intensités intégrées ont ensuite été converties en facteurs de structure (F) et utilisées comme données pour le programme Sirpow qui permet par des méthodes directes de résoudre une structure à partir des données de diffraction sur poudre ³⁶. Le fichier standard nécessaire à l'utilisation de ce programme, contient les paramètres de maille ($a_{hex.} = 2.8145 \text{ \AA}$

et $c_{\text{hex.}} = 13.039 \text{ \AA}$), le groupe d'espace (P3m1, en accord avec les conditions d'extinction), le contenu de la maille (ici 3 Ni, les autres éléments étant négligés puisque le nickel est le principal élément diffractant) et un fichier contenant les caractéristiques des réflexions créé par le programme Fullprof (($h k \ell$), Multiplicité, $\text{Sin}\theta/\lambda$, 2θ , FWHM, F^2).

Les résultats ont montré que pour la phase H4, tous les ions nickel sont dans la même position cristallographique du réseau triangulaire (C par exemple). Ces positions sont (0, 0, z) avec z égal à 0, 1/3 ou 2/3. La structure peut donc être décrite dans le groupe d'espace plus symétrique P-3m1. Comme pour ce type de structures, les ions nickel sont raisonnablement attendus en site octaédrique, chaque plan d'ions nickel doit donc être entouré de deux plans d'oxygène dans les positions A et B. A partir de ces considérations structurales, il apparaît que seulement deux types d'empilements oxygénés peuvent satisfaire à ces contraintes : l'empilement AB et l'empilement AB AB BA. Nous allons maintenant considérer successivement ces deux empilements ³³.

L'empilement oxygéné de type AB : Cet empilement caractéristique de la phase CoO_2 ²⁹, a également été observé pour beaucoup d'autres composés binaires de métaux de transition ³⁷⁻³⁹. En accord avec une structure monocouche, le paramètre hexagonal $c_{\text{hex.}}$ doit être divisé par trois. Dans cette hypothèse structurale, les paramètres de maille de la phase H4 sont donc $a_{\text{hex.}} = 2.8145(6) \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 4.346(2) \text{ \AA}$ (G. E. : P-3m1), les ions oxygène et nickel occupant respectivement les sites 1a (0, 0, 0) et 2d (1/3, 2/3, $z_{\text{ox.}}$). La simulation du diagramme de diffraction des rayons X associé à cette structure a été réalisée en considérant que la distance $d_{\text{Ni-O}}$ est égale à 1.88 Å (somme des rayons ioniques Ni^{4+} - O^{2-} ²³) ce qui conduit à une cote de l'oxygène $z_{\text{ox.}}$ égale à 0.217.

Sur la figure B. 8, nous avons comparé les diagrammes de diffraction des rayons X calculé et expérimental de la phase H4. Une vue en perspective de la structure est également reportée. Nous pouvons constater que toutes les raies de diffraction observées expérimentalement sont bien simulées avec une telle hypothèse structurale. Néanmoins, comme pour la phase R3, un désaccord partiel est observé entre les largeurs des raies de diffraction (10 ℓ) expérimentales et simulées. Ceci montre que si H4 adopte ce type d'empilement oxygéné, sa structure est toutefois plus compliquée.

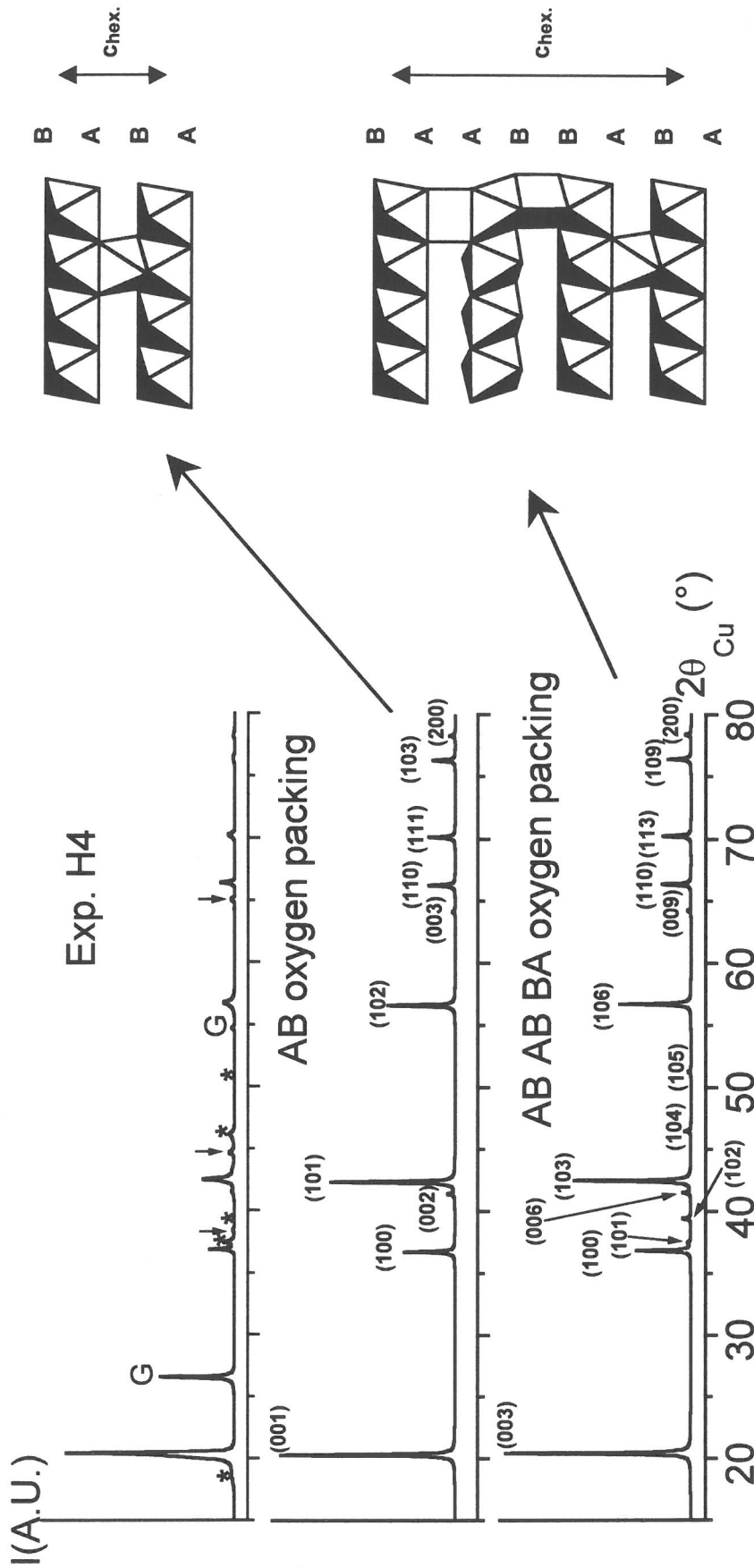


Figure B. 8 : Comparaison du diagramme de diffraction des rayons X expérimental obtenu pour la phase H4 avec ceux qui ont été simulés en considérant pour NiO_2 d'une part un empilement oxygéné trois couches de type AB BA (distances O-O à travers l'espace interfeuillet égales à 2.44 et 2.94 Å) et d'autre part, un empilement une couche de type AB. Une représentation en perspective des empilements oxygénés est donnée dans les deux cas.

Empilement oxygéné de type AB AB BA : Dans cette hypothèse, la structure est aussi définie dans le groupe d'espace P-3m1, les trois ions nickel sont en position 1a (0, 0, 0) et 2c (0, 0, 1/3) et les six ions oxygène sont en position 2d (1/3, 2/3, $z_{\text{ox.}}$) avec $z_{\text{ox.}} = 0.073, 0.2603$ ou 0.5937 . Comme pour la simulation précédente, les différentes cotes de l'oxygène ont été déterminées en considérant la distance $d_{\text{Ni-O}}$ égale à 1.88 Å. Nous avons reporté sur la figure B. 8 le diagramme de diffraction des rayons X calculé pour un tel empilement structural ainsi qu'une vue en perspective de cet empilement. Nous pouvons constater qu'il existe aussi de fortes analogies entre les diagrammes expérimental et simulé avec cette hypothèse structurale. Toutefois, une différence significative est également observée entre les profils de raies calculé et expérimental pour les indexations particulières (10 ℓ).

La figure B. 8 nous montre que les diagrammes simulés associés aux deux empilements de type AB et AB AB BA sont en fait très similaires. La seule différence observée sur la figure correspond à l'existence des raies de diffraction (101), (102), (104) et (105) de très faible intensité sur le diagramme associé à l'empilement trois couches. Elles correspondent aux raies les plus intenses observées pour une structure de symétrie rhomboédrique (comme celle de la phase R3). Ces réflexions sont observées sur le diagramme expérimental de H4 (Figure B. 5. c-d), mais comme la phase R3 est toujours présente en faible quantité avec la phase H4, il n'est pas possible d'attribuer l'existence de ces petites raies, à la phase R3 seulement, ou aux phases R3 et H4 simultanément. Théoriquement, si H4 possédait une structure trois couches de type AB AB BA, les raies (01 ℓ) et (10 ℓ) des deux phases R3 et H4 devraient pouvoir être séparées, car les paramètres de maille $c_{\text{hex.}}$ de R3 et de H4 sont très différents ($c_{\text{R3}} = 13.36$ Å ; $c_{\text{H4}} = 13.04$ Å). Toutefois, comme les raies expérimentales sont très larges et peu intenses, nous ne pouvons pas savoir si elles correspondent à une seule raie ou à la superposition de deux raies. Cette étude par la diffraction des rayons X ne nous permet donc pas de déterminer sans ambiguïté la structure caractéristique de la phase H4.

Comparaison entre les deux hypothèses structurales: De nombreux arguments sont défavorables à l'hypothèse d'une structure trois couches pour la phase H4 :

Une transition structurale de l'empilement oxygéné AB CA BC (caractéristique de R3) vers l'empilement oxygéné AB AB BA implique un réarrangement complet de la structure avec rupture de liaisons. Les structures de type O3 (AB CA BC) et O1 (AB) sont par contre très

intimement liées, puisque l'empilement oxygéné AB peut facilement être obtenu à partir de l'empilement AB CA BC par simples glissements de feuillets NiO_2 : un feuillet sur trois translate selon le vecteur $(1/3 \bar{a}_{\text{hex.}} + 2/3 \bar{b}_{\text{hex.}})$ (CA \rightarrow AB) tandis qu'un deuxième feuillet sur 3 translate selon le vecteur $(2/3 \bar{a}_{\text{hex.}} + 1/3 \bar{b}_{\text{hex.}})$ (BC \rightarrow AB). La transition AB CA BC \rightarrow AB AB BA ne semble donc pas à priori favorable puisqu'elle demanderait beaucoup plus d'énergie. Toutefois, elle ne peut pas être absolument exclue par ces simples considérations, puisque dans le système Li_xMoS_2 , la formation de LiMoS_2 à partir de MoS_2 implique également un réarrangement complet de la structure du matériau ⁴⁰.

Dans l'empilement oxygéné AB AB BA, les feuillets NiO_2 adjacents AB et BA définissent dans l'espace interfeuillelet des sites trigonaux prismatiques, alors que les feuillets AB et AB délimitent des sites octaédriques (Figure B. 8). Les distances O-O sont plus courtes dans le cas des sites prismatiques. Elles sont en effet égales à 2.44 Å, alors que celles associées aux sites octaédriques sont égales à 2.93 Å (Tableau B. II). Ces liaisons courtes doivent donc augmenter la répulsion électrostatique entre les couches d'oxygène délimitant l'espace interfeuillelet défini par les sites prismatiques et donc déstabiliser la structure de type AB AB BA, si aucun transfert électronique oxygène \rightarrow nickel n'existe pour diminuer la charge portée par les anions oxygène. Or, dans les chalcogénures lamellaires de type MX_2 (X = S, Se ou Te), le gap de Van der Waals est toujours défini par une suite d'octaèdres et de tétraèdres qui partagent des faces communes ³⁸. L'existence de sites trigonaux prismatiques vides n'a jamais été rapportée dans les dichalcogénures, bien que leur caractère fortement covalent permet de diminuer significativement les interactions électrostatiques à travers l'espace interfeuillelet. Comme les anions S, Se et Te ne peuvent pas stabiliser l'empilement AB AB BA dans les dichalcogénures, il est donc parfaitement justifier de remettre en cause la stabilité de l'empilement oxygéné AB AB BA dans les oxydes lamellaires, qui sont plus ioniques. Des simulations ont d'ailleurs été réalisées en supposant que les liaisons O-O qui délimitent la hauteur des sites prismatiques sont plus covalentes (distances O-O comprises entre 1.5 Å, caractéristique d'une liaison peroxyde O_2^{2-} et 2.44 Å). Les diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour les structures ainsi définies, sont caractérisés par des rapports entre les intensités diffractées qui sont désaccord avec ceux observés expérimentalement (les raies de diffraction les plus intenses sont les raies (101), (102), (104) et (105) si nous considérons une distance O-O égale à 1.5 Å).

Le dernier point qui discrédite l'empilement oxygéné de type AB AB BA, est relatif aux distances interfeuillettes. En effet, nous avons montré à l'aide du programme Sirpow, que les positions des ions nickel sont équivalentes dans la structure de H4 ((0, 0, z) avec $z = 0, 1/3$ et $2/3$). Ce résultat a été confirmé par la simulation du diagramme de diffraction des rayons X de la structure ainsi définie. Cependant il n'est pas conforme avec l'existence de différents types d'empilement (prismes trigonaux vides ou octaèdres vides) à l'intérieur du gap de Van der Waals, qui devrait en effet conduire à des positions indépendantes pour les ions nickel d'un site cristallographique à l'autre.

Toutes ces considérations nous amènent donc à supposer que la phase NiO_2 -H4 cristallise dans une structure de type O1, même si l'étude par diffraction des rayons X ne nous a pas permis de choisir sans ambiguïté entre l'empilement de type AB ou celui de type AB AB BA. La figure B. 8 montre d'ailleurs qu'il est nécessaire d'être prudent lorsqu'une structure est proposée uniquement à partir des données obtenues en diffraction des rayons X sur poudre (en particulier, lorsque le composé étudié n'est pas strictement pur).

⇒ Fautes d'empilement

Une étude structurale réalisée récemment dans notre laboratoire par C. Tessier a permis de montrer que des fautes d'empilements (défauts de déformations et de croissance) dans les hydroxydes de nickel pouvaient expliquer les élargissements anormaux de certaines raies de diffraction⁴¹⁻⁴⁴. Cette étude a montré qu'il est possible en augmentant le taux de défauts de déformation, de passer de l'empilement oxygéné AB (structure de type $(\text{Ni}(\text{OH})_2)$) à l'empilement AB CA BC (structure de type LiNiO_2). Une approche similaire peut être utilisée pour expliquer la transition structurale entre les phases R3 et H4 et l'allure des diagrammes expérimentaux des phases réelles.

Les élargissements anormaux de certaines raies de diffraction des rayons X, observés sur les diagrammes de R3 et de H4 (Figure B. 5), suggèrent en effet que les deux phases ne possèdent pas une structure idéale respectivement de type O3 et O1. Comme la transition de phase R3 \rightarrow H4 est obtenue par des glissements de feuillettes NiO_2 , il n'est pas surprenant que des fautes de déformation puissent se produire au cours de cette modification structurale.

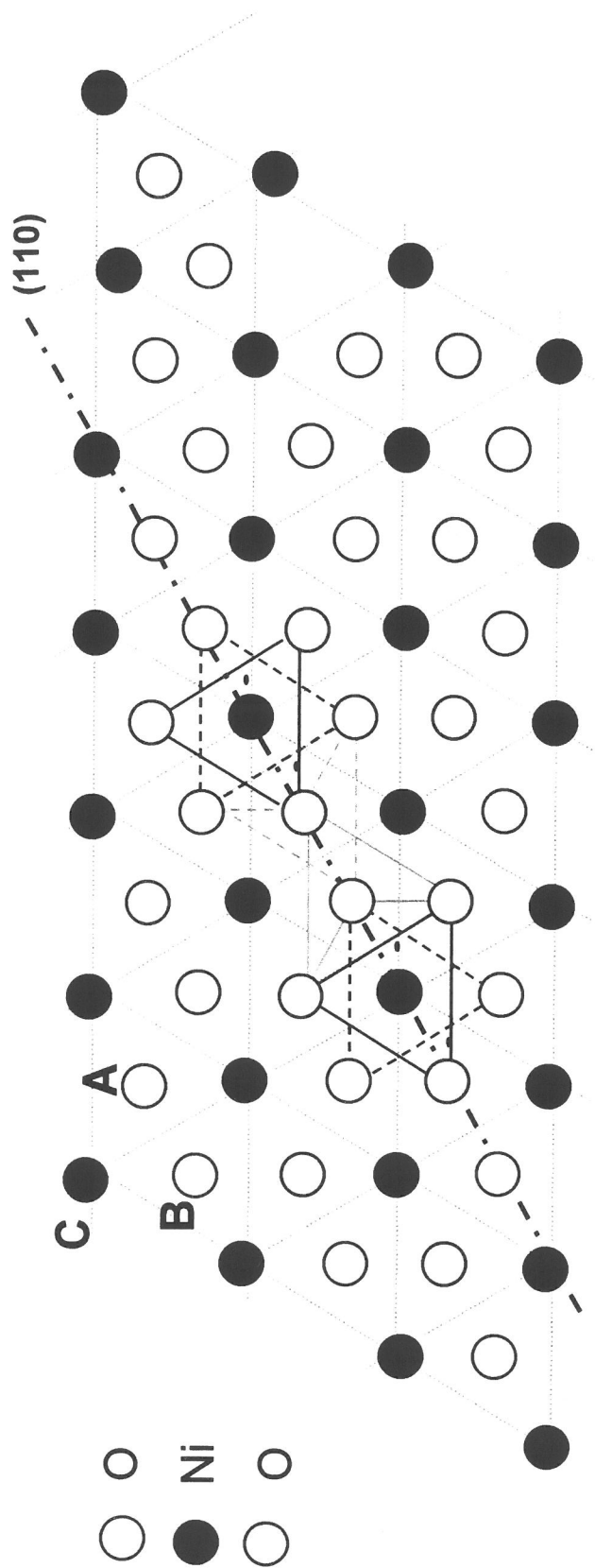


Figure B. 9. a : Projection d'une couche NiO_2 dans le plan (001).

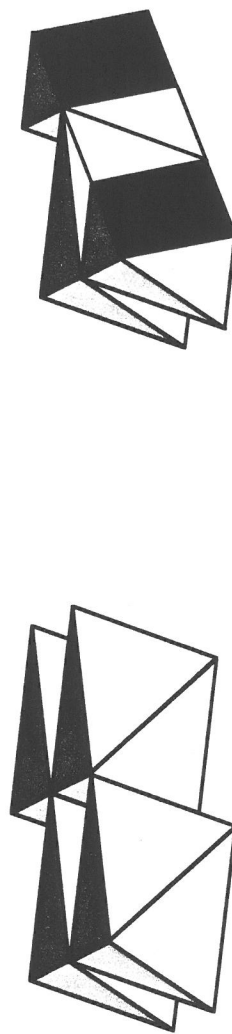


Figure B. 9. b : Section de la couche NiO_2 dans le plan (110). Les octaédres NiO_6 se présentent sous la forme de parallélogrammes et les tétraédres sous la forme de triangles.

Lors de l'étude des fautes d'empilement dans les hydroxydes de nickel, il a été montré qu'une section de la structure du matériau dans le plan (110) (couramment utilisée dans le domaine des chalcogénures ³⁹), permet de mieux visualiser les changements structuraux qui se produisent au voisinage des fautes d'empilement.

Pour décrire cette section, nous avons représenté sur la figure B. 9. a, la projection d'un feuillet NiO_2 dans la plan (001). Nous voyons que selon la direction (110), les octaèdres NiO_6 adjacents sont séparés par deux tétraèdres vides. Sur la figure B. 9. b qui représente la section d'un feuillet NiO_2 dans le plan (110), nous voyons donc les octaèdres NiO_6 sous la forme de parallélogrammes et les tétraèdres sous la forme de triangles.

A partir de cette description, nous avons ainsi représenté sur la figure B. 10 la section dans le plan (110) de :

- la structure idéale de type O3 (empilement oxygéné AB CA BC) qui serait observée pour une phase R3 idéale "non fautée",
- la structure de type O3 fautée, lorsque deux gaps de Van der Waals ont été modifiés par un glissement de feuillets (les plans fautés sont soulignés) :



- la structure de type O1 fautée, lorsque deux gaps de Van der Waals conservent un empilement cubique face centré de type ABC :



- la structure de type O1 idéale (empilement oxygéné AB) qui serait celle d'une phase H4 "non fautée".

Sur cette figure, les octaèdres NiO_6 et LiO_6 qui constituent respectivement le feuillet et l'espace interfeuillet, sont représentés par des parallélogrammes de couleur noire pour les ions nickel et de couleur grise claire pour les ions lithium. Les octaèdres NiO_6 définis par les ions nickel présents en excès dans l'espace interfeuillet sont de couleur grise foncée. Une arête partagée par deux polyèdres du feuillet ou de l'espace interfeuillet, est représentée par un point, alors qu'une face commune est représentée par une ligne. Comme le montre clairement la figure B. 10, les octaèdres partagent des arêtes communes dans la structure idéale R3 alors qu'ils partagent des faces communes dans la structure idéale H4.

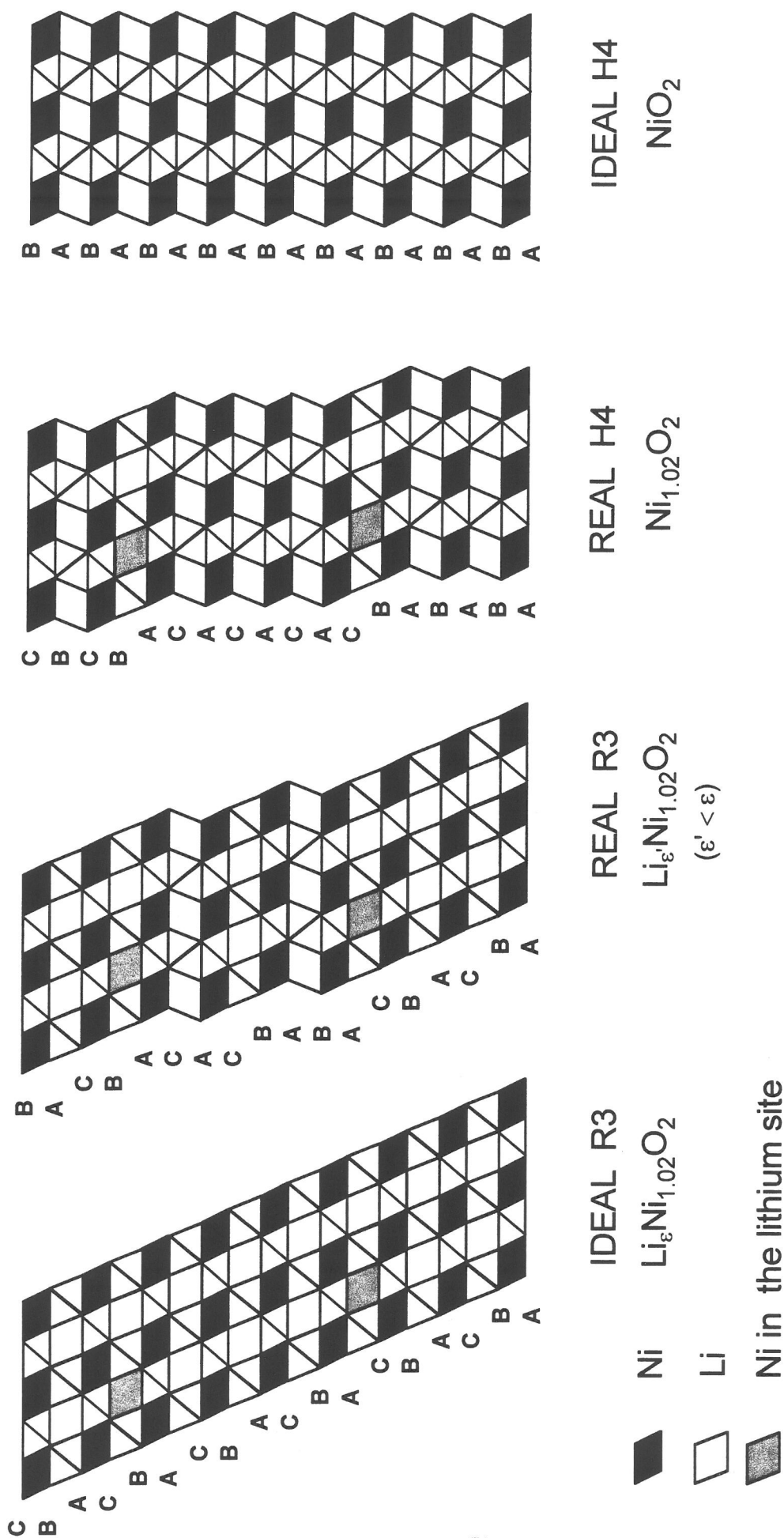


Figure B. 10 : Représentation schématique de la section dans le plan (110) des structures de type O3 et O1 idéales et fautées.

Dès que tous les ions lithium sont localement désintercalés de l'espace interfeuillet, il doit se produire des glissements de feuillets NiO_2 qui conduisent à la formation locale de fautes d'empilement de type O1 dans la phase R3 (des défauts de type AB sont alors présents dans la séquence idéale AB CA BC) (Figure B. 10).

La formation de défauts de type O3 (ABC) dans un empilement AB (phase H4 réelle) est quant à elle très certainement liée à la présence d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillet. Ces ions (2 % dans le cas de la phase $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$) ne sont probablement pas distribués statistiquement dans les sites du lithium. Il en résulte que lorsque la transition structurale $\text{R3} \rightarrow \text{H4}$ se produit, les espaces interfeuillets qui possèdent un taux négligeable d'ions nickel en excès, vont glisser les uns par rapport aux autres pour former l'empilement O1, alors que ceux qui sont caractérisés par un taux important d'ions nickel excédentaires, vont garder leur empilement initial intact O3. Ceci conduit donc à la présence de quelques sections d'empilement de type O3 dans la structure de type O1 (fautes d'empilement ABC dans l'empilement AB) (Figure B. 10).

Pour valider ces hypothèses structurales, nous avons simulé les diagrammes de diffraction des rayons X de la structure O3 en supposant la présence d'un nombre croissant de défauts d'empilement de type O1. Ces diagrammes ont été calculés en utilisant le programme DIFFaX, qui détermine les intensités diffractées pour un empilement de couches donné⁴⁵. Dans cette étude, les feuillets ont été construits en considérant les mêmes positions atomiques que celles utilisées pour la simulation des diagrammes de diffraction des rayons X des structures idéales. Les feuillets ont été empilés le long de l'axe $c_{\text{hex.}}$, en utilisant un vecteur de translation qui autorise l'introduction de fautes d'empilement. Toutes les simulations ont été réalisées en considérant une distribution statistique de ces défauts d'empilement.

Comme le montre la figure B. 11. a, l'introduction d'un taux croissant de fautes d'empilement de type O1 dans une structure O3 induit un élargissement significatif des raies de diffraction de type (01ℓ) et (10ℓ) , comme cela a été observé expérimentalement sur la figure B. 5. a-b, alors que les raies (110) et (113) ne sont pas modifiées. Un bon accord est d'ailleurs obtenu entre le diagramme expérimental de R3 et le diagramme simulé de la structure O3 avec 5 % de défauts de type O1 (Figure B. 11. b).

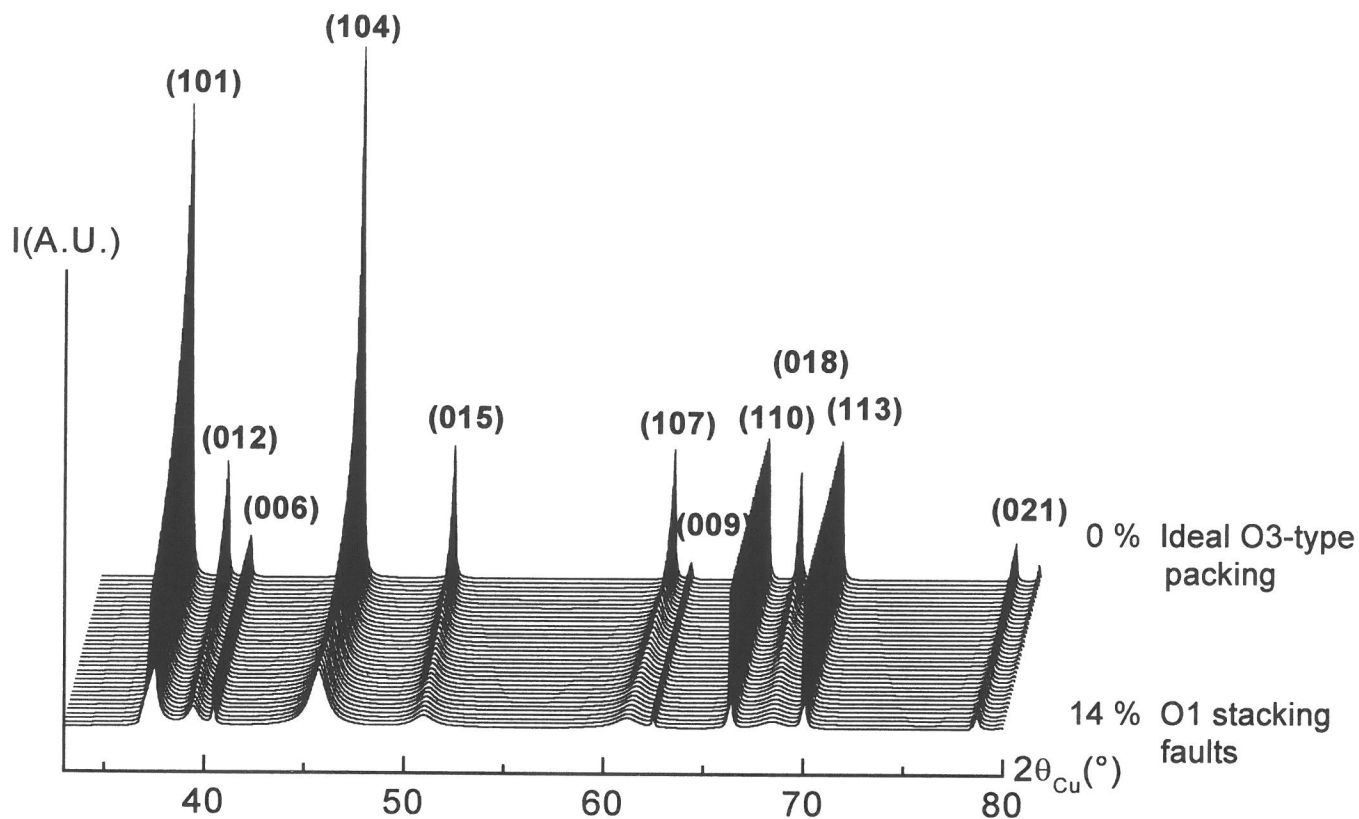


Figure B 11. a : Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour la structure de type O1 en considérant un taux croissant de défauts d'empilement de type O3.

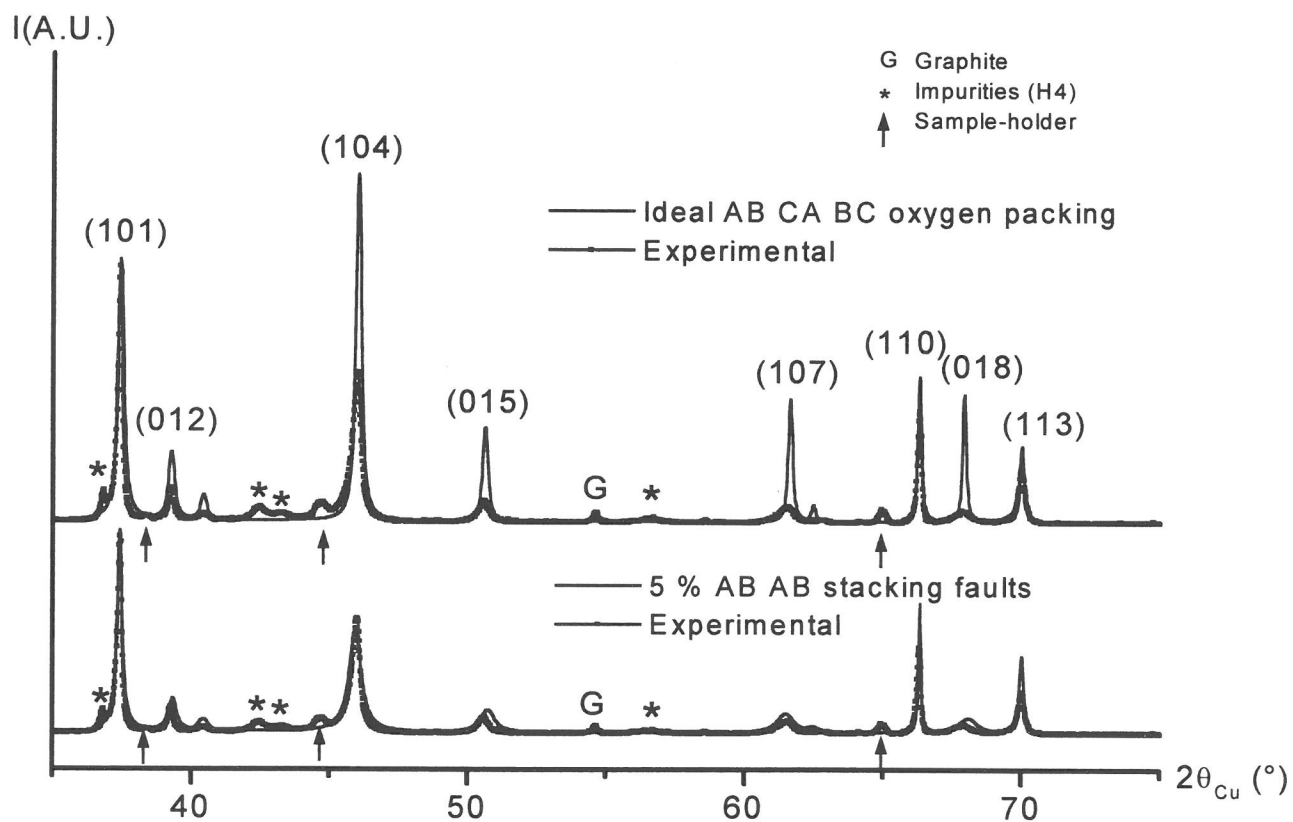


Figure B 11. b : Diagramme de diffraction des rayons X expérimental de la phase R3 comparé aux diagrammes simulés pour une structure de type O3 idéale et avec 5% de défauts d'empilement de type O1.

De la même façon, la figure B. 12. a montre les diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour une structure O1 caractérisée par la présence d'un nombre croissant de défauts d'empilement de type O3. Seules les raies de diffraction (10ℓ) sont affectées par ces défauts et l'introduction de 3 % de fautes d'empilement de type O3 dans l'empilement oxygéné idéal O1 permet de simuler convenablement le diagramme expérimental observé pour la phase H4 (Figure B. 12. b).

Il est intéressant de noter que récemment, Van der Ven *et al.* ont montré par des calculs de diagrammes de phase qu'un nouvel empilement hybride H1-3 est attendu pour la composition $\text{Li}_{0.15}\text{CoO}_2$ ^{46, 47}. Cette structure théorique est caractérisée par l'alternance (1 : 1) des séquences de type ABAB et ABCA (AB AB CA CA BC BC....). Les structures fautées que nous venons de décrire pour R3 et H4 résultent également de combinaisons d'environnements de type O1 et O3. Cependant, contrairement à la phase H1-3, ces structures sont caractérisées par une distribution statistique d'un faible taux de séquences fautées O1 ou O3 dans un empilement de type O3 ou O1 (Figure B. 10).

B. II. 2. 2. b. Etude par la spectroscopie d'absorption X (XAS)

Ce travail a été réalisé à Brookhaven aux Etats Unis dans le cadre d'une collaboration avec A. Mansour et ses collaborateurs ⁴⁸. Ces expériences réalisées in-situ (directement au cours de la charge électrochimique de la batterie) ont présenté un vif intérêt dans le cadre de notre étude structurale sur les phases très désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($x \leq 0.30$).

La technique de spectroscopie d'absorption X est en effet une sonde locale qui permet de déterminer l'état d'oxydation et l'environnement proche des atomes sondés (en l'occurrence le nickel), elle donne donc accès à des informations structurales complémentaires de celles obtenues par diffraction des rayons X.

Nous allons seulement rappeler ici les principaux résultats obtenus pour les phases très désintercalées, afin de les comparer à ceux déduits de l'étude structurale présentée précédemment.

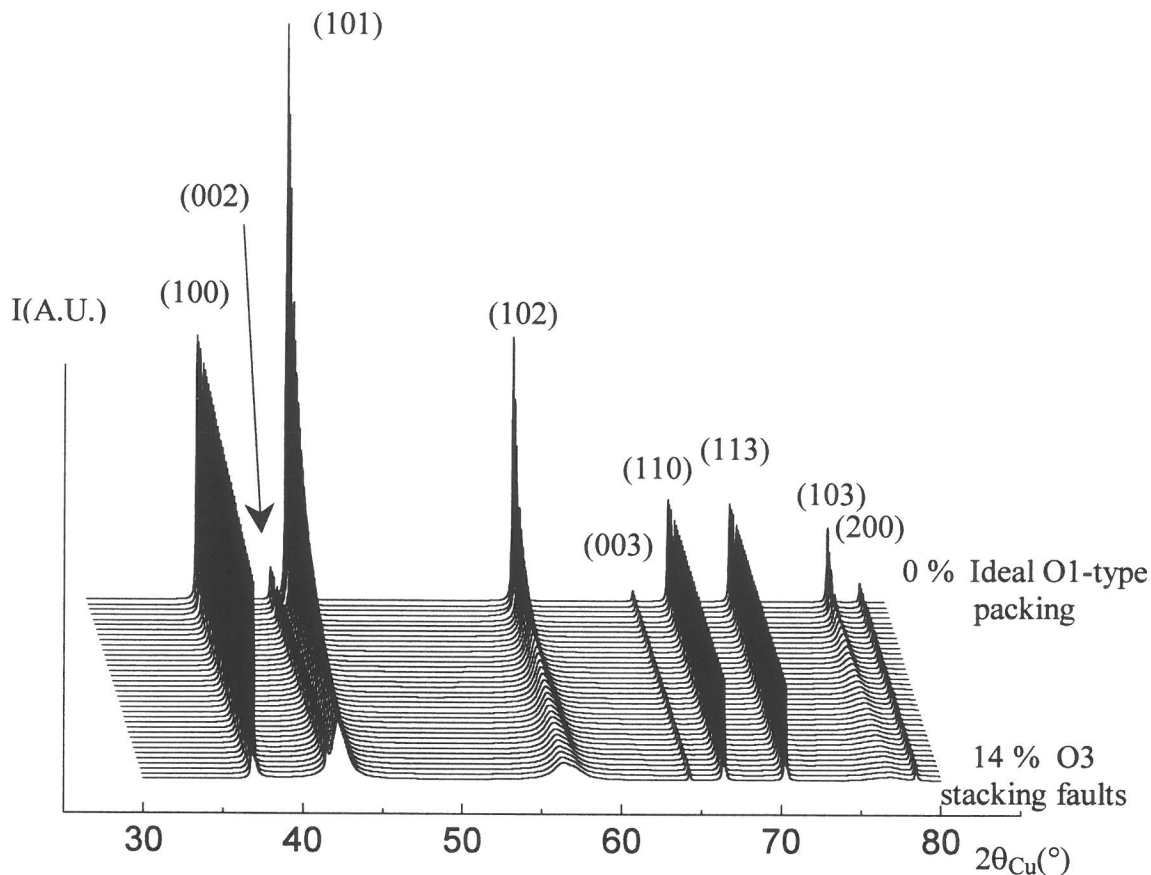


Figure B 12. a : Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour la structure de type O1 en considérant un taux croissant de défauts d'empilement de type O3.

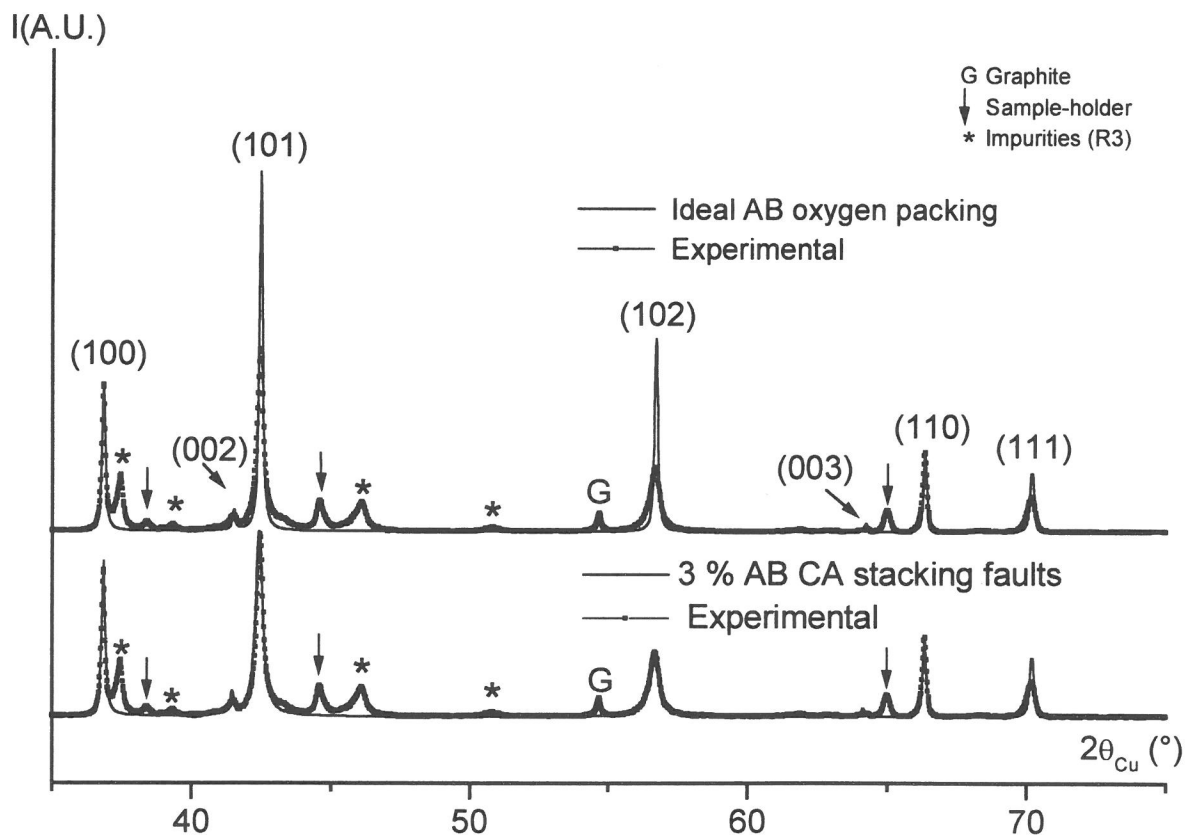


Figure B 12. b : Diagramme de diffraction des rayons X expérimental de la phase H4 comparé aux diagrammes simulés pour une structure de type O1 idéale et avec 3% de défauts d'empilement de type O3.

Sur la figure B. 13, nous avons représenté les spectres XANES au seuil K du nickel des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($x = 0.98$ (R0), et 0 (H4)), ainsi que ceux des composés références NiO (Ni^{II}) et KNiIO_6 (Ni^{IV}).

Nous pouvons constater que l'énergie du seuil associée à la phase $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est plus grande que celle relative au composé $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, en accord avec un degré d'oxydation du nickel plus élevé pour la phase complètement oxydée. La similitude observée entre les spectres associés aux composés $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et KNiIO_6 montre qu'à la fin de la charge électrochimique, le degré d'oxydation du nickel dans la phase H4 est très proche de 4, ce qui suggère que les anions oxygène ne participent pas au processus d'oxydation.

D'ailleurs, les premiers résultats déduits d'une étude réalisée au seuil K de l'oxygène sur les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, tendraient aussi à confirmer que l'oxygène est seulement spectateur dans le processus d'oxydo-réduction⁴⁹. En effet, aucune modification de l'énergie du seuil ne serait observée au cours de la désintercalation électrochimique des ions lithium de la structure hôte de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, dans le domaine de potentiel utilisé ($2.7 \text{ V} \leq V \leq 4.8 \text{ V}$).

Les résultats de cette étude XANES permettent donc de confirmer qu'à la fin du processus d'oxydation, le centre redox reste le métal de transition et non pas l'anion, comme nous l'avions suggéré lors de l'étude par diffraction des rayons X pour justifier un empilement de type AB AB BA pour la phase H4.

Nous avons présenté dans le tableau B. V, les distances moyennes Ni-O et Ni-Ni déduites de l'analyse quantitative des transformées de Fourier pour les phases R2, R3 et H4. Comme nous pouvons le constater, les paramètres structuraux locaux déduits de l'étude EXAFS sont en accord avec ceux obtenus à partir de l'affinement par la méthode de Rietveld ou de la simulation des diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux (Tableau B. V). En particulier, la distance $d_{\text{Ni-O}}$ déterminée par l'étude EXAFS pour les phases R3 et H4 est conforme à celle que nous avons considérée pour simuler leurs diagrammes de diffraction des rayons X : nous avons en effet fait l'hypothèse que la distance Ni-O était égale à la somme des rayons ioniques des ions Ni^{4+} et O^{2-} , soit égale à 1.88 Å.

Normalized μX

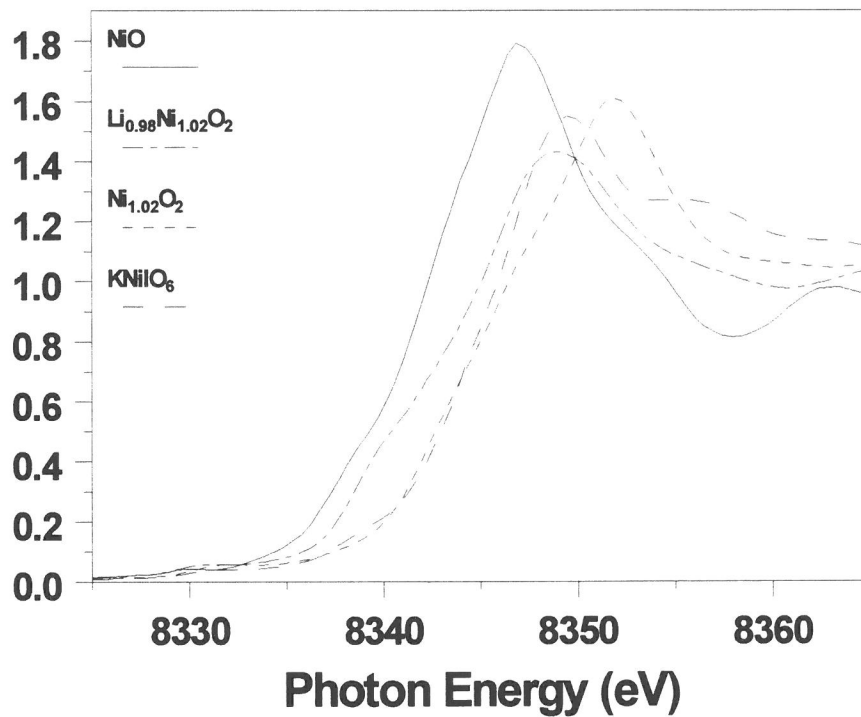


Figure. B. 13 : Comparaison des seuils d'absorption au seuil K du nickel des composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($x = 0.98$ (Ro), 0 (H4)) avec ceux des références NiO (Ni^{II}) et KNiIO_6 (Ni^{IV}).

	R2 $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	R3 $\text{Li}_\varepsilon\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	H4 $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$
$d_{(\text{Ni-O})}$ EXAFS	1.906(9)	1.885(3)	1.884(4)
$d_{(\text{Ni-O})}$ XRD	1.915(6)	1.88*	1.88*
$d_{(\text{Ni-Ni})}$ EXAFS	2.831(3)	2.825(3)	2.821(3)
$d_{(\text{Ni-Ni})}$ XRD	2.822(1)	2.8154(7)	2.8145(6)

Tableau B. V : Comparaison des distances $d_{(\text{M-X})}$ et $d_{(\text{M-M})}$ déduites de l'analyse quantitative des spectres EXAFS des phases R2, R3 et H4, avec celles obtenues par diffraction des rayons X. (* valeurs non affinées).

B. II. 2. 3. Origine de la stabilité de la structure de type O1 pour la phase $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$

Nous savons que le caractère bidimensionnel de la structure de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ confère à ce matériau une grande capacité à pouvoir désintercaler et réintercaler réversiblement les ions lithium dans le domaine de composition $0.30 \leq x \leq 0.98$. L'étude structurale que nous venons de présenter sur les phases très désintercalées ($0 \leq x \leq 0.30$), nous montre que la structure de base de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est en fait conservée dans tout le domaine de composition en lithium, puisque le processus électrochimique n'induit que des ruptures de liaisons faibles avec le lithium de l'espace interfeuillelet et n'affectent pas les liaisons fortes Ni-O du feuillelet. De plus, la structure de type O3 est préservée jusqu'à la composition $\text{Li}_\varepsilon\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (R3).

Comme nous le verrons plus en détail par la suite (C.f. chapitre B. II. 4. 2), le processus de transition de phase R3 \rightarrow H4 est réversible. Dès que ε ions lithium est réintercalé dans le matériau hôte ($\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$), l'empilement oxygéné O1 devient instable et évolue directement vers l'empilement O3. Nous pouvons comprendre intuitivement l'origine de cette transition structurale : les ions lithium préfèrent se positionner dans les sites octaédriques de la structure O3, qui partagent des arêtes communes avec les octaèdres NiO_6 du feuillelet, plutôt que dans ceux de la structure O1 qui partagent des faces communes avec les octaèdres NiO_6 .

Les répulsions électrostatiques sont en effet minimisées dans le premier type d'empilement, ce qui permet d'expliquer pourquoi la structure O3 est stabilisée par rapport à la structure O1 en décharge. Cette évolution structurale a d'ailleurs déjà été observée expérimentalement pour CoO_2 ²⁹ et elle a également été mise en évidence par des calculs théoriques réalisés par Van der Ven *et al.* dans le système Li_xCoO_2 ^{46, 47}.

Cependant, la question qui se pose maintenant est : pourquoi dès que les derniers ions lithium sont désintercalés de la structure hôte ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$), la structure de type O3 évolue vers une structure de type O1?

Van der Ven *et al.* ont établi à partir de calculs ab-initio, qu'il existe une différence d'énergie de 40 meV entre les deux variétés O1 et O3 pour CoO_2 ^{46, 47}. Il a d'autre part été rapporté que dans la structure de type O1, les distances O-O à travers le gap de Van der Waals sont maximales par rapport à celles observées dans la structure O3²⁹. Cette configuration conduirait donc à une minimisation des répulsions électrostatiques entre les couches d'oxygènes des feuillets adjacents et, par conséquent, à une stabilisation de la structure O1. Cependant, cette interprétation ne peut être envisagée, car les deux structures idéales sont définies par un empilement hexagonal compact. Elles sont donc caractérisées par des distances O-O similaires à travers le gap de Van der Waals.

Pour la composition $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, il n'y a plus de cations dans le site 3b pour écranter les répulsions électrostatiques entre les couches d'oxygène délimitant le gap de Van der Waals. Pour pouvoir expliquer la transition de phase R3 \rightarrow H4, il est nécessaire de tenir compte de la distribution spatiale des orbitales anioniques dans l'espace interfeuille. Dans les deux types de structure O1 et O3, les ions nickel sont en coordinance octaédrique oxygénée. Les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} du nickel sont donc engagées dans des liaisons σ avec les orbitales p des atomes d'oxygène pour former l'octaèdre NiO_6 . Ces dernières pointent vers les six sommets d'un octaèdre qui possède comme centre l'atome d'oxygène.

Considérons un feuillet NiO_2 caractérisé par les oxygènes en position A et B du réseau triangulaire, et les ions nickel en position C. Les orbitales p des ions oxygène en position A pointent donc d'une part vers la position C (du nickel) dans le feuillet et d'autre part vers la

position B de l'espace interfeuillelet. Les oxygènes en position B pointent aussi vers la position C dans le feuillelet et vers la position A dans le gap de Van der Waals.

Pour mieux visualiser les interactions entre les orbitales anioniques à travers le gap de Van der Waals dans les deux types d'empilement, nous avons choisi d'utiliser une section de la structure dans le plan (110) (déjà utilisée précédemment pour décrire les fautes d'empilement : Figure B. 10). Cette représentation est reportée pour les structures O3 et O1 respectivement sur les figures B. 14. a et B. 14. b.

Nous pouvons ainsi constater que pour la structure de type O3 (empilement oxygéné AB CA BC), les orbitales p des ions oxygène délimitant le gap de Van der Waals pointent vers la même position cristallographique du réseau triangulaire, par exemple la position A, si les couches d'oxygène sont en position B et C (Figure B. 14. a). Cela signifie que pour ce type d'empilement, les orbitales anioniques sont en interaction directe à travers les sites octaédriques vides de l'espace interfeuillelet.

Pour la structure de type O1 (empilement AB), comme les atomes d'oxygène qui délimitent le gap de Van der Waals sont situés en position B et A, leurs orbitales p pointent respectivement vers des positions A et B de l'espace interfeuillelet. Les orbitales p des ions oxygène ne sont donc pas en interaction directe à travers le gap de Van der Waals, puisqu'elles pointent vers deux positions différentes du réseau triangulaire, chacune étant située au centre d'un site tétraédrique (Figure B. 14. b). Les interactions entre les orbitales p sont donc minimisées dans une telle configuration structurale.

Ceci explique pourquoi la structure de type O1 est plus stable que celle de type O3, pour le matériau NiO_2 complètement oxydé, qui ne possède aucun ion alcalin dans l'espace interfeuillelet. Ce résultat est en bon accord avec l'étude théorique réalisée précédemment par Van der Ven *et al.* ^{46, 47}.

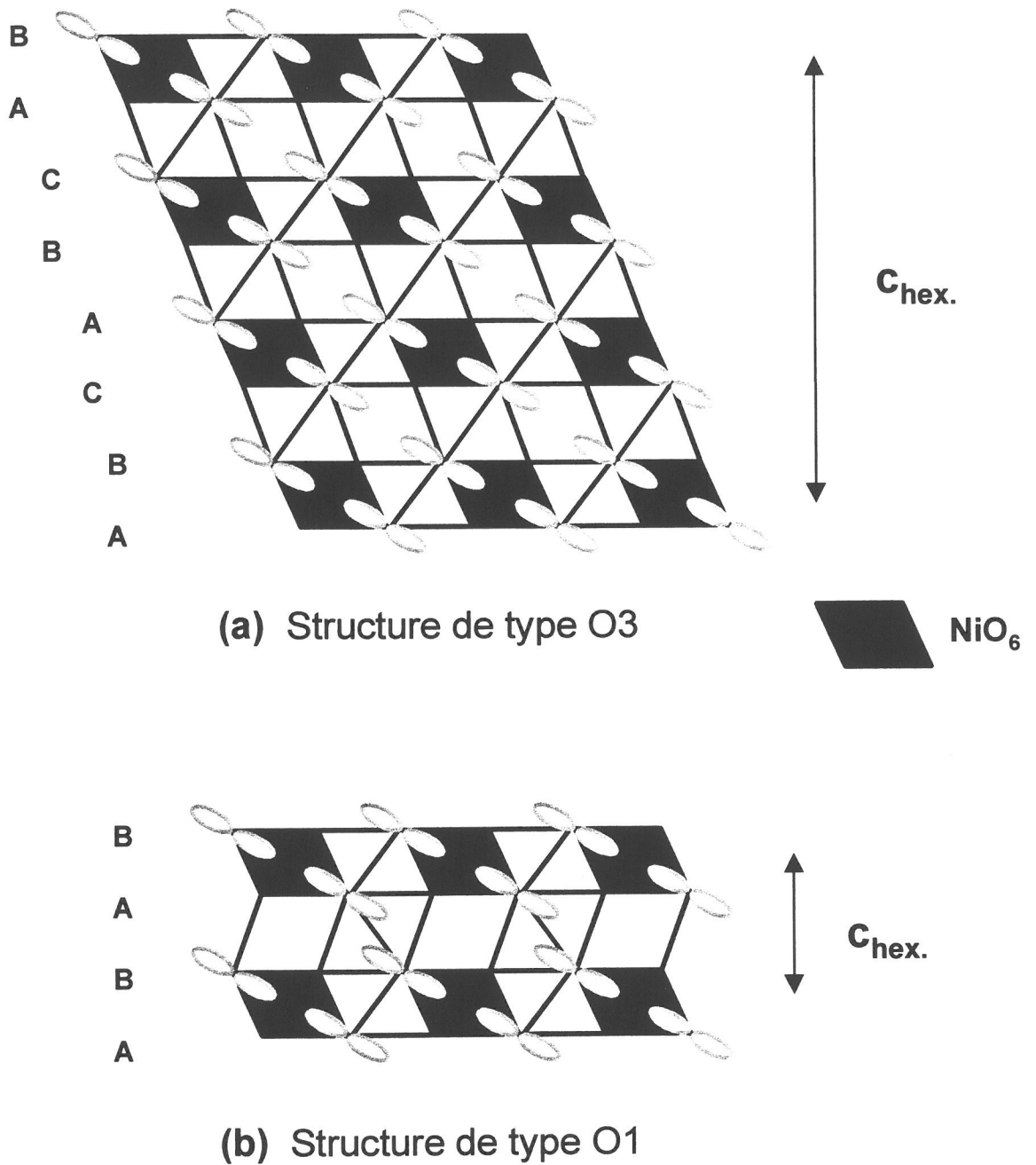


Figure B. 14 : Représentation schématique des interactions entre les orbitales p des atomes d'oxygène, à travers le gap de Van der Waals. Sections des structures de type O1 (a) et O3 (b) selon le plan (110).

B. II. 2. 4. Effondrement de la distance interfeuille

Sur les figures B. 15. a-d, nous avons représenté l'évolution des paramètres structuraux en fonction du taux de lithium dans le matériau $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.98$). Les paramètres cristallographiques de R3 ont été placés arbitrairement à la composition $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, qui est très proche de celle déterminée expérimentalement par Ohzuku *et al.* pour la phase R3 ($\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$)¹¹.

Le comportement structural de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ dans le domaine de composition $0.30 \leq x \leq 0.98$ s'explique à partir de considérations purement électrostatiques. En effet, au cours du processus de désintercalation électrochimique, la distance interfeuille ($c_{\text{hex.}}/3$) augmente presque continûment de 4.73 Å (pour $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$) à 4.81 Å (pour $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$) (Figure B. 15. a). Cette évolution est induite par l'augmentation de l'épaisseur de l'espace interfeuille $I_{(\text{LiO}_2)}$, qui résulte de l'accroissement continu des répulsions électrostatiques entre les feuillets NiO_2 au cours de la désintercalation des ions lithium de la structure (Figure B. 15. c). Le paramètre $a_{\text{hex.}}$ (correspondant à la distance intrafeuille Ni-Ni) diminue quant à lui au cours de la désintercalation des ions lithium (Figure B. 15. b), du fait de l'oxydation des ions Ni^{3+} en Ni^{4+} de rayon ionique plus petit ($r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56$ Å, $r_{\text{Ni}^{4+}} = 0.48$ Å) qui induit une diminution de l'épaisseur du feuillet avec x (Figure B. 15. d).

L'étude structurale des phases R3 et H4 montre que l'effondrement de la distance interfeuille observé au delà de la composition $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($c_{\text{hex.}}/3 = 4.45$ Å pour R3 et 4.33 Å pour H4 contre 4.81 Å pour R2) est fortement corrélé à la chute brutale de l'épaisseur de l'espace interfeuille $I_{(\text{LiO}_2)}$ (Figures B. 15. a et B. 15. c). L'épaisseur du feuillet $S_{(\text{NiO}_2)}$ ne semble en effet jouer qu'un rôle secondaire, puisqu'elle diminue presque continûment dans tout le domaine de composition en lithium, en accord avec l'oxydation des ions nickel et donc avec la diminution de la distance Ni-O (Pour toutes les compositions, la distance Ni-O correspond assez bien à la somme des rayons ioniques) (Figure B. 15. d).

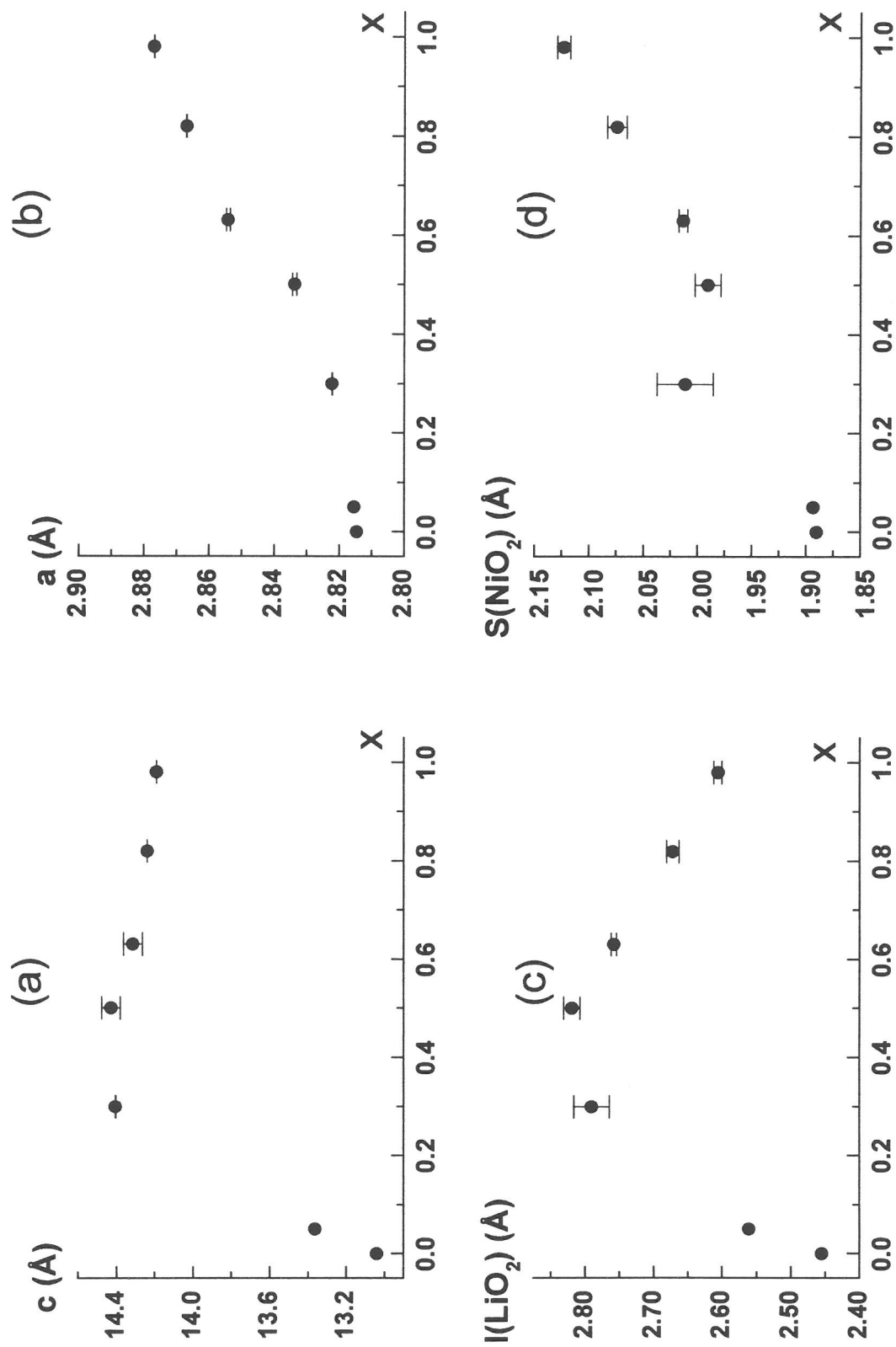


Figure B. 15 : Evolution des paramètres structuraux de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ en fonction de la teneur en lithium x .
Les écart types associés à chaque valeur ont également été reportés.

Dans les oxydes lamellaires, la distance interfeuillelet résulte donc principalement de la compétition entre les répulsions oxygène-oxygène et les attractions oxygène-lithium. En effet comme les composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($0.30 \leq x \leq 0.98$) possèdent un caractère fortement ionique, les effets électrostatiques jouent de façon générale un rôle prépondérant sur l'évolution de la structure au cours de la charge électrochimique. Dans les chalcogénures, qui sont des composés beaucoup plus covalents, c'est par contre l'effet stérique qui prédomine. C'est pourquoi, l'intercalation des ions lithium à partir de TiS_2 par exemple se traduit par une augmentation du paramètre c_{hex} . (Figure B. 16) ⁵⁰⁻⁵². Li_xTiS_2 conserve une structure de type O1 dans tout le domaine de composition en lithium ($0 \leq x \leq 1$) et le paramètre c_{hex} augmente continûment de 5.69 Å (TiS_2) à 6.18 Å (LiTiS_2).

Pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, l'évolution des paramètres structuraux dans le domaine de composition $0 \leq x < 0.30$ apparaît être similaire à celle observée pour Li_xTiS_2 . Ceci indique que les effets stériques semblent jouer un rôle prépondérant par rapport aux effets électrostatiques, à la fin du processus de charge électrochimique (Figure B. 16). En effet, lorsque la composition en lithium devient inférieure à 0.30, nous observons une diminution de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet qui est associée à la réduction du nombre d'ions lithium présents dans la structure. Pour expliquer ce phénomène, il faut rappeler que Ceder *et al.* ont montré par des calculs ab-initio, qu'au cours de l'intercalation des ions lithium dans le système $\text{Li}_x\text{Al}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$, le transfert d'électrons doit plutôt se faire vers les atomes d'oxygène ⁵³. Ce résultat peut être interprété par un changement important de la covalence de la liaison M-O au cours du processus d'intercalation-désintercalation : le caractère très covalent de la liaison M-O pour la composition MO_2 devenant de plus en plus ionique au fur et à mesure de l'intercalation. Par analogie avec ces résultats, nous pouvons donc faire l'hypothèse que la liaison Ni-O pour le composé NiO_2 est très covalente. Ainsi, dans le domaine de composition $0 \leq x < 0.30$, les effets stériques sont prépondérants par rapport aux effets électrostatiques, comme cela est observé pour le système Li-TiS₂. Ils contrôlent donc l'évolution des paramètres structuraux en imposant en particulier une diminution du paramètre c_{hex} au cours du processus d'oxydation du matériau à partir de la composition $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

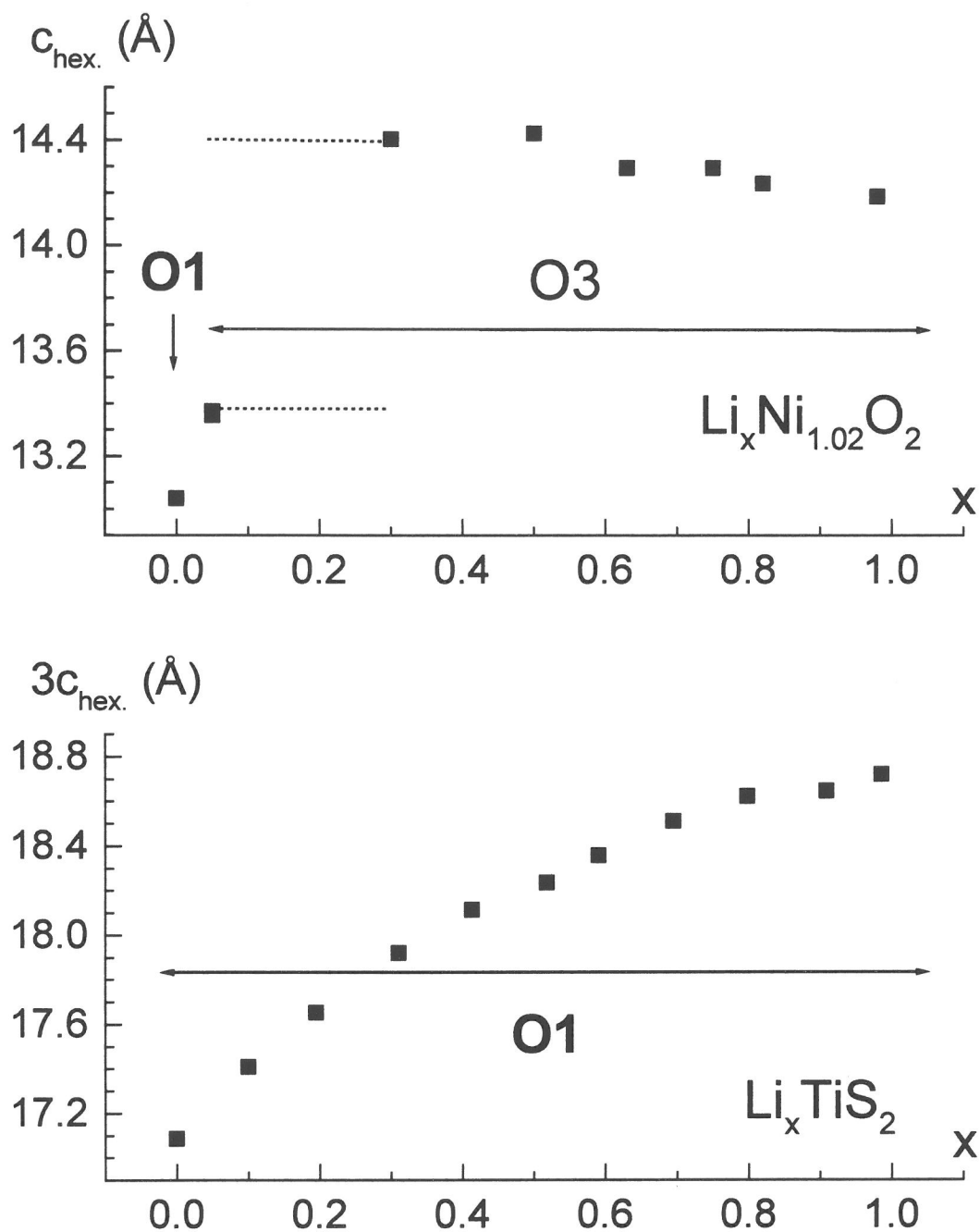


Figure B. 16 : Variation du paramètre de maille c_{hex} pour les systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et Li_xTiS_2 ⁵⁰.

Cependant, même si les paramètres structuraux évoluent de façon similaire dans les deux systèmes Li_xTiS_2 et $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ quand $0 \leq x \leq 0.30$, il n'y a pas conservation de la structure O1 au cours de l'intercalation des ions lithium à partir de $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, contrairement à ce qui est observé pour le système Li-TiS₂ dans tout le domaine de composition en lithium. Cette transition structurale est liée au fait que la structure des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($0.30 \geq x > 0$) n'est pas suffisamment covalente pour stabiliser les ions lithium dans les sites octaédriques de la structure de type O1, qui partagent des faces communes avec les octaèdres NiO_6 du feuillet. De ce fait, même si un gain en énergie est obtenu avec l'empilement de type O1, qui permet en effet de minimiser les interactions entre les orbitales p des oxygènes à travers l'espace interfeuillet, les répulsions électrostatiques lithium-nickel deviennent prépondérantes au cours de la réintercalation des ions lithium à partir de $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et la transition O1 \rightarrow O3 se produit dans le système Li-NiO₂.

Nous pouvons également remarquer que l'effondrement de la structure se produit avec la transition de phase R2 ($\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$) \rightarrow R3 ($\text{Li}_6\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$). Comme nous l'avons déjà rappelé, la phase R2 est caractérisée par deux surstructures différentes : chacune correspondant à un ordre lithium/lacune différent dans l'espace interfeuillet (ou à un ordre $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ dans le feuillet) et donc à une composition bien spécifique $\text{Li}_{0.25}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ou $\text{Li}_{0.33}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ^{10, 17}. Lorsque les ions lithium sont désintercalés de la structure à partir de la composition $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, il est probable que le taux d'ions Ni^{3+} présents dans le feuillet soit trop faible pour stabiliser encore un ordre $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ ou même une structure désordonnée. En effet, du fait de la différence de taille entre les ions Ni^{3+} et Ni^{4+} ($r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{4+}} = 0.48 \text{ \AA}$), les ions Ni^{3+} entourés par des ions Ni^{4+} induisent de fortes contraintes dans le feuillet qui déstabilisent l'existence d'une solution solide $\text{Li}_{0.30-x}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Par conséquent, une transition de phase est observée entre R2 et R3, cette dernière étant caractérisée par des ions nickel presque tous à l'état d'oxydation tétravalent.

B. II. 2. 5. Etude par microscopie à émission de champ

Au cours de la désintercalation électrochimique des ions lithium de la structure hôte de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, la distance interfeuillelet augmente dans un premier temps de façon significative ($0.30 \leq x \leq 0.98$), puis s'effondre brusquement pour $x < 0.30$. Comme une telle évolution structurale implique une variation très importante du volume de maille, elle doit donc induire des contraintes structurales et texturales considérables dans le matériau.

Nous avons donc réalisé une étude par microscopie à émission de champ sur les composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($x = 0.98$ (R0), 0.30 (R2), 0.10 (R3 fortement majoritaire) et ϵ' (R3 et H4), pour vérifier si la morphologie des cristallites évolue lors de la désintercalation du lithium à haut potentiel, parallèlement à la chute de la distance interfeuillelet.

Nous avons représenté sur les figures B. 17. a- h, les photographies les plus représentatives de la texture des différents matériaux étudiés. Nous pouvons constater que la texture des composés $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est assez similaire : les cristallites qui composent les agglomérats n'ont pas une forme vraiment spécifique et les distributions en taille observées sont relativement homogènes (autour de 1 μm environ de largeur) (Figures B. 17. a-d).

La texture des phases plus désintercalées $\text{Li}_{0.10}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_\epsilon\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est par contre assez différente (Figures B. 17. e-h). En effet, une très nette décohésion est observée entre les cristallites de ces composés, ce qui explique probablement pourquoi leur morphologie paraît être beaucoup mieux définie. Cette décohésion doit fragiliser la tenue des agglomérats, car ceux-ci sont partiellement disloqués. Une telle évolution texturale est sans aucun doute liée à des fortes contraintes subies par le matériau à la fin du processus de charge.

Cette étude montre donc clairement qu'une évolution texturale très significative se produit lorsque le nickelate de lithium est chargé à haut potentiel. La décohésion très nette du matériau d'électrode positive coïncide avec la formation de la phase R3 qui est caractérisée par un effondrement brutal du volume de maille des cristallites (R2 : $V_{\text{hex.}} = 99.35(1) \text{ \AA}^3$, R3 : $V_{\text{hex.}} = 91.73(9) \text{ \AA}^3$). Cette décohésion n'est probablement pas réversible. Elle doit donc entraîner une augmentation de l'impédance de l'électrode positive et explique donc probablement la perte de capacité en cyclage observée lorsque le système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est cyclé à haut potentiel.

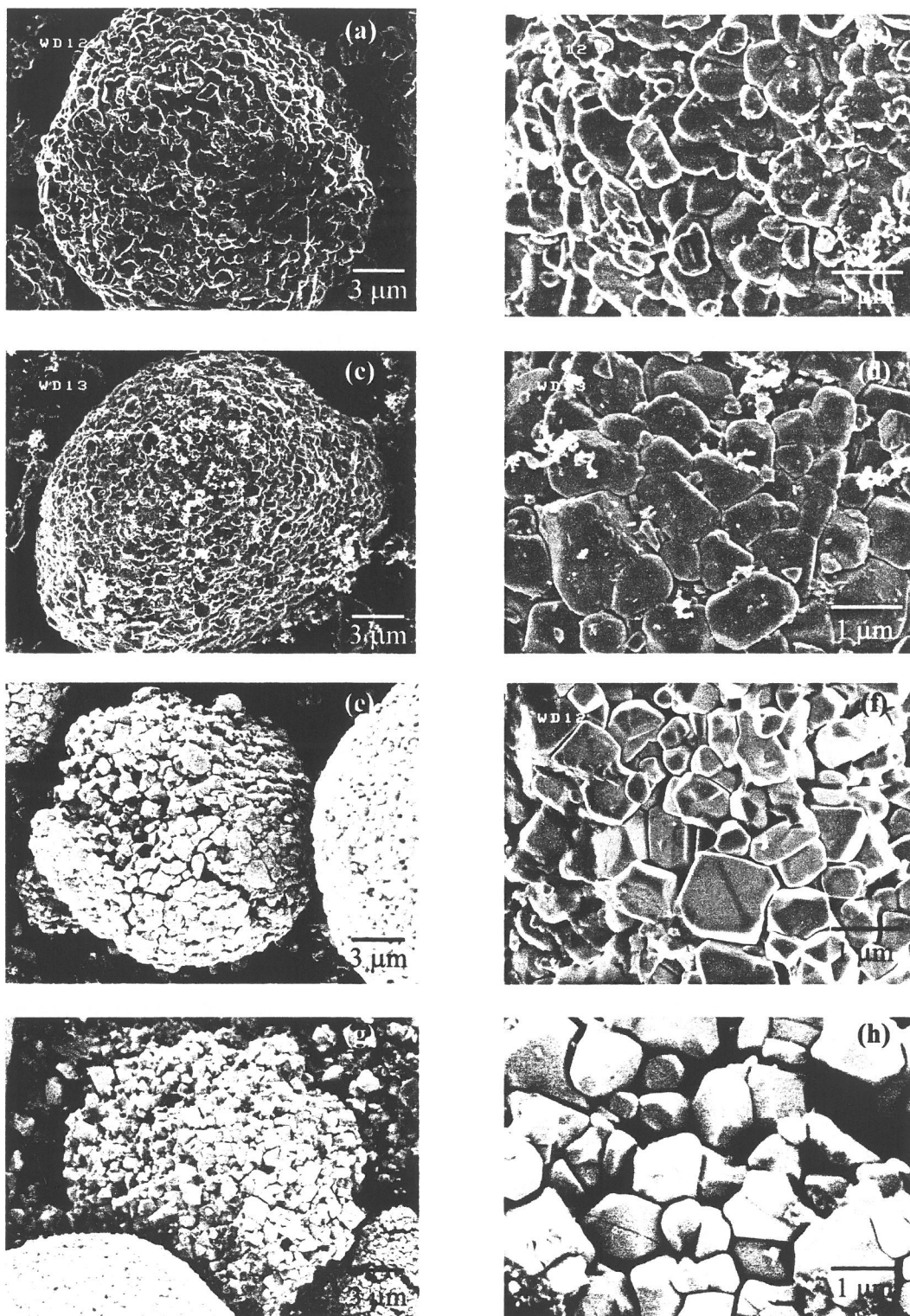


Figure B. 17 : Clichés de microscopie à émission de champ des agglomérats des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$: $x = 0.98$ (R0) (a-b), 0.30 (R2) (c-d), 0.10 (R3 fortement majoritaire) (e-f) et ϵ' (R3 + H4) (g-h). La texture des phases $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est assez similaire. Pour $\text{Li}_{0.10}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{\epsilon'}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, certains agglomérats sont partiellement disloqués et une très nette décohésion est observée entre les cristallites.

B. II. 3. ETUDE STRUCTURALE DES PHASES TRES DESINTERCALEES $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z \geq 0.07$)

Dans le cadre de l'étude structurale réalisée sur les phases Li_eNiO_2 obtenues en fin de charge, nous nous sommes également intéressés aux évolutions structurales observées à haut potentiel pour les phases déficitaires en lithium $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z \geq 0.07$). En effet, nous pouvons nous attendre à ce que la présence d'un taux non négligeable d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillelet du matériau de départ, joue un rôle important sur la structure des phases très désintercalées $\text{Li}_e\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$.

Nous avons reporté sur la figure B. 18 la courbe de charge électrochimique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ et le diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour le matériau d'électrode positive récupéré à la fin de la charge. Toutes ces expériences ont été réalisées en utilisant des conditions expérimentales identiques à celles présentées dans la partie B. II. 2. 1 pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

Comme nous pouvons l'observer sur la courbe électrochimique, la composition finale du matériau oxydé est proche de $\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$. Le diagramme de diffraction des rayons X montre clairement que la structure de type O3 est préservée à la fin de la charge électrochimique et qu'aucune phase de structure de type O1 n'a été formée. Il est fortement probable que le comportement structural de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ à haut potentiel soit lié à la présence d'un taux significatif d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillelet qui empêche le glissement des feuillets NiO_2 à la fin de la désintercalation des ions lithium de la structure et interdit par conséquent la formation de l'empilement oxygéné de type O1.

Les paramètres de maille de la phase $\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ ($a_{\text{hex.}} = 2.818(2) \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 13.456(1) \text{ \AA}$) sont très proches de ceux d'une phase de type R3. Cependant, nous pouvons constater que le paramètre $c_{\text{hex.}}$ de la phase $\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ est significativement plus grand que celui de la phase $\text{R3-Li}_e\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($c_{\text{hex.}} = 13.363(6) \text{ \AA}$). Comme la phase $\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ est

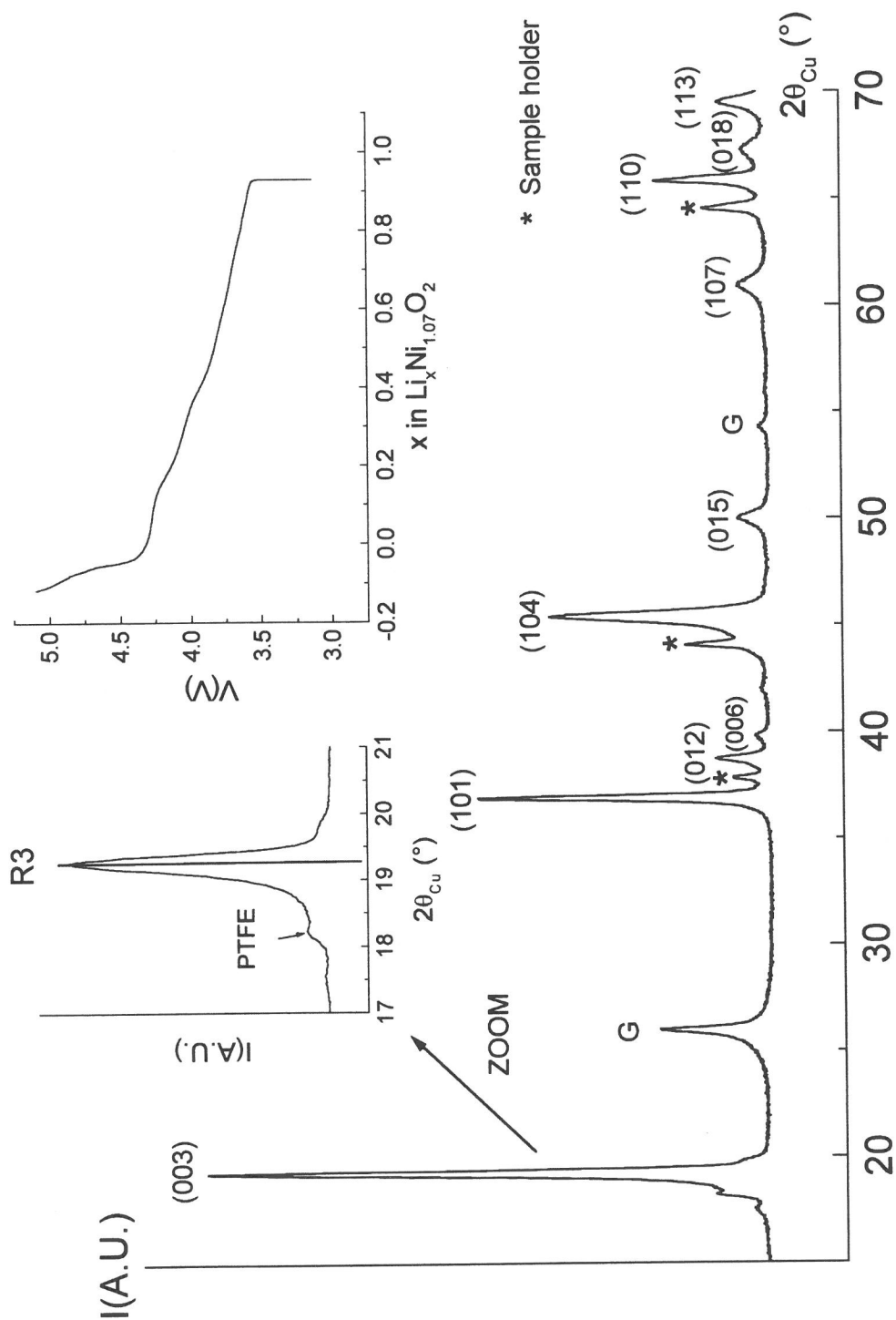


Figure B. 18 : Diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour le matériau d'électrode positive récupéré à la fin de la charge d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$. La courbe électrochimique correspondante est également présentée.

caractérisée par la distribution cationique suivante : $[\text{Ni}^{\text{III}}_{0.07}]_{3b}[\text{Ni}^{\text{III}}_{0.21}\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.79}]_{3a}\text{O}_2$, nous pouvons supposer que la présence de 0.21 ions Ni^{3+} sur le site 3a doit diminuer considérablement la covalence de la liaison Ni-O dans le feuillet NiO_2 et par conséquent limiter l'effondrement de la structure de la phase complètement délithiée. D'autre part, le taux d'ions nickel présents sur les sites du lithium, est suffisamment important pour que ces cations jouent un rôle de piliers dans la structure et limitent ainsi l'écroulement de l'espace interfeuillet et donc de la distance interfeuillet pour $\text{R3-Ni}_{1.07}\text{O}_2$.

Dans le cas des systèmes plus fortement déficitaires en lithium $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z > 0.07$), les performances électrochimiques de ces matériaux d'électrode positive ne sont pas suffisantes pour pouvoir désintercaler complètement les ions lithium de la structure au cours d'une charge électrochimique, tout au moins dans la gamme de potentiel utilisée ($2.7 \text{ V} \leq V \leq 5 \text{ V}$). Une contraction de la distance interfeuillet n'est donc pas observée pour les phases les plus délithiées. Ainsi, pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.13}\text{O}_2$, la phase limite obtenue en fin de charge correspond à la composition $\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{1.13}\text{O}_2$. Son paramètre de maille c_{hex} est égal à 14.253 Å. Il est parfaitement caractéristique d'une phase de type R2.

Dans le tableau B. VI, nous pouvons constater que les paramètres de maille de la phase complètement oxydée $\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ sont comparables à ceux déterminés par d'autres auteurs pour la composition limite " NiO_2 "^{11-13, 29}. Comme nous l'avons rappelé en introduction (C.f. chapitre B. II. 1), toutes les études antérieures avaient mentionné que la structure de la phase la plus délithiée " NiO_2 " conservait un empilement de type O3. Nous pouvons remarquer la présence des plateaux de potentiel sur la courbe de cyclage électrochimique du système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ (Figure B. 18). Ceux-ci sont caractéristiques des transitions de phases observées pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ avec la formation des ordres lithium/lacune dans l'espace interfeuillet au cours du cyclage. Cependant, la phase de structure O1 n'est pas formée à la fin du processus d'oxydation. Il semble donc que le taux d'ions nickel présents en excès dans l'espace interfeuillet soit encore suffisamment faible pour permettre la formation des ordres lithium/lacune, mais aussi trop élevé pour permettre la stabilisation de la phase de type O1.

Ces résultats montrent clairement combien il est difficile de "déterminer" la distribution cationique des matériaux, en considérant seulement l'allure d'une courbe électrochimique. De plus, nous pensons que les études précédentes n'ont pas mis en évidence la formation d'une phase de type O1 parce qu'elles ont été réalisées à partir de phases initiales $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ trop déficitaires en lithium ^{11, 12, 29}. Dans le cas du travail de Li *et al.*, la phase étudiée était pratiquement stœchiométrique, mais la désintercalation n'a pas été poursuivie jusqu'à son terme ¹³. En effet, comme le montre notre étude, 7 % d'ions nickel dans l'espace interfeuillet suffisent pour empêcher la transition structurale O3 → O1, alors que celle-ci est encore observée avec 2 % d'ions nickel en excès.

	Composition	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Ohzuku <i>et al.</i> ¹¹	$\text{Li}_{0.06}\text{NiO}_2$	2.81	13.47	92.11
Li <i>et al.</i> ¹³	$\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$	2.821	13.434	92.59
Arai <i>et al.</i> ¹²	$\text{Li}_{0.04}\text{NiO}_2$	2.82	13.47	92.77
Amatucci <i>et al.</i> ²⁹	NiO_2	2.814	13.58	93.11
This work	$\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (R3)	2.8154	13.363	91.73
	$\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (H4)	2.8145	13.039*	89.45*
	$\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ (R3)	2.818	13.456	92.54

Tableau B. VI : Comparaison des paramètres cristallographiques obtenus par différents auteurs pour les phases très oxydées Li_xNiO_2 . Pour faciliter l'analyse, les valeurs associées à un astérisque* ont été multipliées par trois.

B. II. 4. ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ A HAUT POTENTIEL ($x \leq 0.30$)

B. II. 4. 1. Etude en mode potentiostatique

Comme nous l'avons suggéré dans le chapitre B. II. 2. 1, de nombreuses expériences électrochimiques ont été réalisées afin d'essayer d'obtenir les phases R3 et H4 complètement pures. Comme le plateau de potentiel observé à 4.2 V correspond au domaine biphasé R2 / R3 et que le domaine biphasé R3 / H4 est obtenu à plus haut potentiel, nous avons en particulier tenté de synthétiser les phases R3 et H4 pures en maintenant le potentiel de l'électrode positive pendant une durée suffisamment longue, respectivement à 4.2 V et à 4.45 V. Pour cela, nous avons choisi de charger les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ à haut potentiel en mode potentiostatique.

Ces expériences ont été réalisées en utilisant le système Mac-Pile²¹. Lors de la préparation des batteries, nous avons choisi d'utiliser l'électrolyte LiPF_6 (1 M) dans un mélange EC, PC, DMC (1 : 1 : 3) afin d'éviter les problèmes de décomposition à haut potentiel. Les cellules ont été chargées par pas de 10 mV / 4 h (pour une masse active de 60 mg) jusqu'à 4.2 V ou 4.45 V, puis maintenues à ces potentiels pendant des durées variables (comprises entre 50 et 1000 h). Les électrodes positives ont ensuite été récupérées et caractérisées par diffraction des rayons X, dans les mêmes conditions que celles présentées dans le chapitre B. II. 2. 1.

Sur les figures B. 19. a-b, nous avons représenté les courbes de variation du courant d'une batterie en fonction du temps et du potentiel imposé. Pour cette expérience, la cellule électrochimique a subi une période de "floating" de 815 h à 4.45 V. A partir de ces données, l'évolution du potentiel de la batterie en fonction du taux de lithium dans le matériau d'électrode positive a été déterminée (Figure B. 19. c).

Nous pouvons remarquer la présence d'un petit plateau de potentiel situé à 4.37 V sur la courbe électrochimique $V = f(x)$. Ce plateau est d'ailleurs également visible sur la courbe de

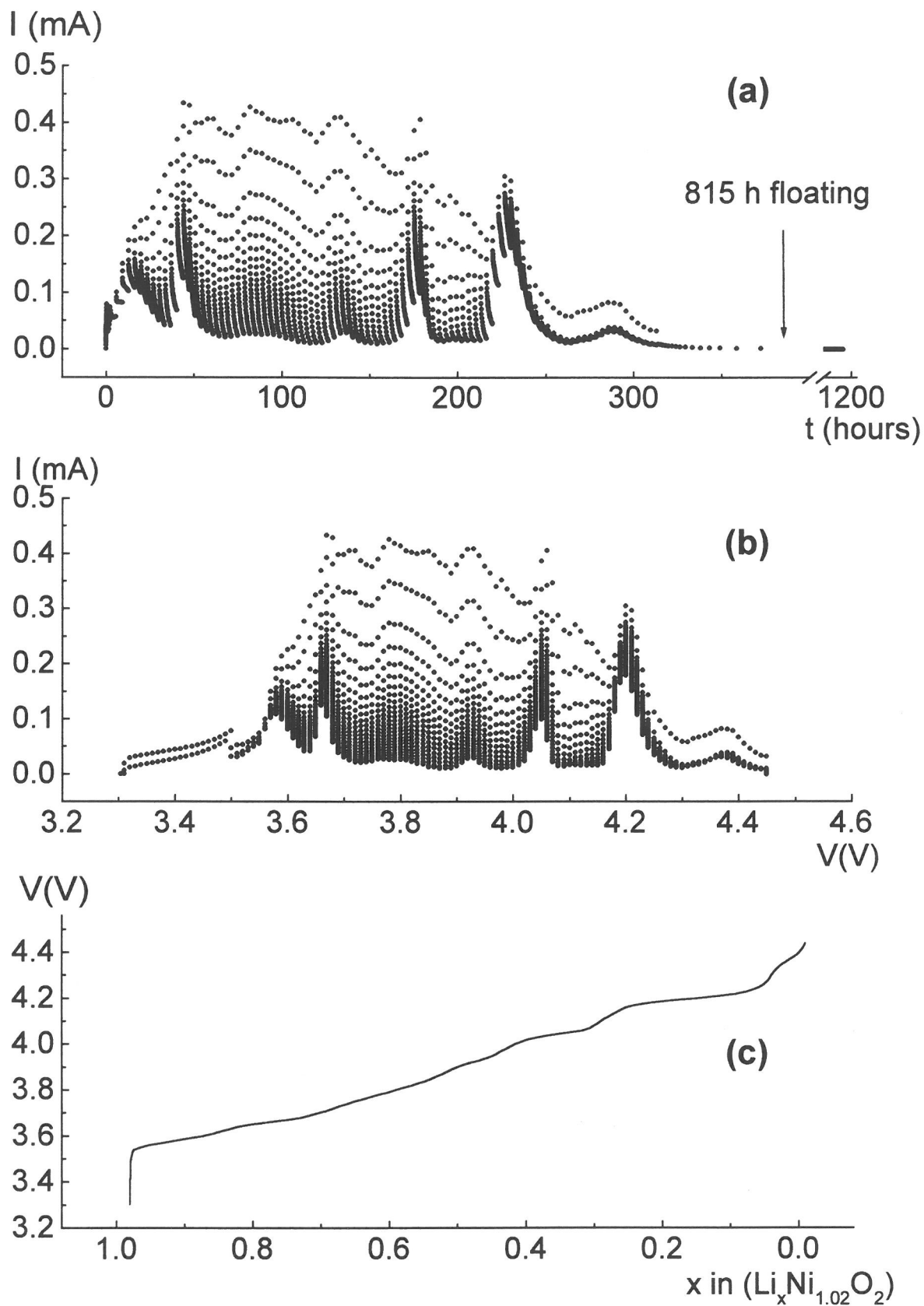


Figure B.19 : Courbe de charge potentiostatique obtenue pour une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Variation du courant en fonction du temps et du potentiel (a-b). Variation du potentiel en fonction du taux de lithium x (c).

charge galvanostatique présentée sur la figure B. 4. a. Son origine est inconnue, mais au début de notre étude, nous avons supposé qu'il pouvait être associé à l'existence d'un domaine biphasé $\text{R3} \leftrightarrow \text{H4}$. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi un critère de potentiel supérieur à 4.37 V, pour essayer de synthétiser la phase H4 pure.

Pour des raisons de clarté, nous avons représenté sur les figures B. 20. a et B. 20. b, quelques un des diagrammes de diffraction des rayons X des électrodes récupérées en fin de charge, uniquement dans le domaine angulaire $15.5\text{-}22.5^\circ$ (2θ) (relatif au premier pic de diffraction caractéristique de la distance interfeuillet).

La comparaison de ces diagrammes de diffraction des rayons X montre que :

- à 4.2 V (Figure B. 20. a), la phase R3 est d'abord formée, puis la phase H4 apparaît. Pour des durées croissantes de "floating", la quantité relative de phase H4 augmente au détriment de R3, puis diminue au profit de la formation d'une phase R'3 qui adopte une structure très proche de celle de R3. En effet, les phases R3 et R'3 possèdent le même type d'empilement oxygéné (O3) mais sont caractérisées par des distances interfeuillets légèrement différentes (4.45 Å pour R3 et 4.41 Å pour R'3). Aucune de nos expériences n'a permis d'obtenir la phase R'3 sans la présence de H4. Une transition $\text{R3} \rightarrow \text{R'3}$ n'a pas été considérée. La phase H4 semble en fait évoluer progressivement en R'3 lorsque le matériau d'électrode positive est maintenu à haut potentiel.
- à 4.45 V (Figure B. 20. b), la même évolution structurale est observée. La phase H4 prédomine pour des durées faibles de "floating" à ce potentiel puis la quantité relative de H4 diminue avec le temps au profit de la formation de R'3. Nous pouvons néanmoins remarquer qu'une fraction de la phase H4 est encore présente dans le matériau même après 1000 h de "floating" à 4.45 V.

Nous pouvons également observer la présence de la raie de diffraction (003) relative à la phase R2 à 4.2 V. Ce pic situé à $2\theta = 18.5^\circ$ correspond en effet à une distance réticulaire d égale à 4.80 Å. La quantité de cette phase diminue quand la durée du "floating" à 4.2 V augmente et elle n'est jamais observée à 4.45 V, ce qui est en bon accord avec l'existence du plateau de transition de phase $\text{R2} \rightarrow \text{R3}$ à 4.2 V. Une raie de diffraction inattendue est également

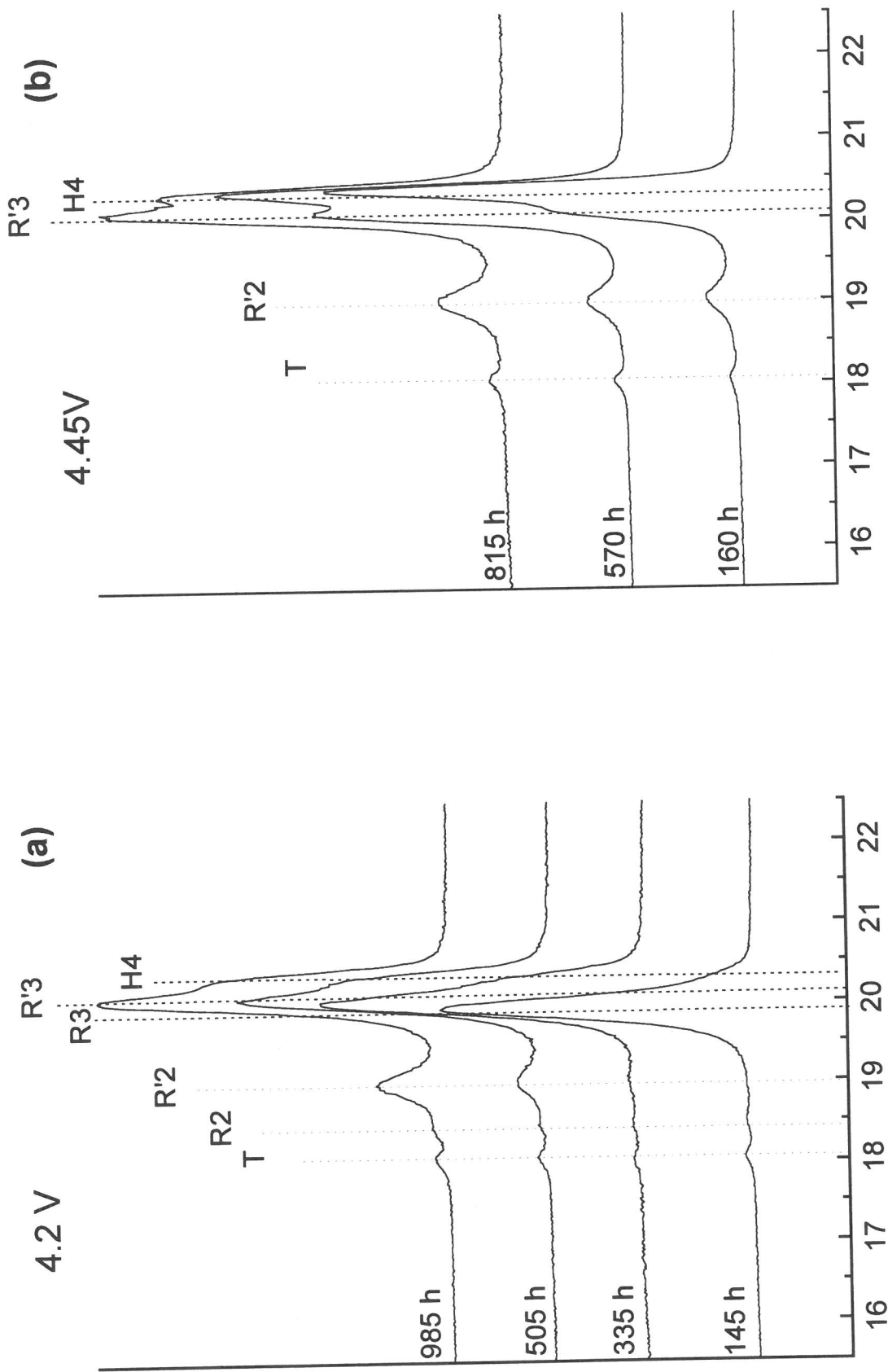


Figure B. 20 : Diagrammes de diffraction des rayons X (présentés uniquement dans le domaine angulaire $15.5-22.5^\circ$ (2θ)) des matériaux très oxydés $Li_xNi_{1.02}O_2$ récupérés après un "floating" pendant des durées variables à 4.2 V (a) et à 4.45 V (b).

observée à la position $2\theta = 19^\circ$ ($\Leftrightarrow d = 4.66 \text{ \AA}$) pour des longues durées de "floating" à 4.2 V et dès le début du "floating" à 4.45 V. Elle correspond à une phase qui possède une distance interfeuillelet intermédiaire entre celles de R2 et de R3. Elle n'a jamais été rapportée jusqu'à présent dans la littérature. Nous pensons en fait que cette phase (appelée R'2) résulte d'une réaction de l'électrode positive avec l'électrolyte à haut potentiel.

Bien évidemment, la présence simultanée de toutes ces phases lamellaires fortement oxydées montre clairement que le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est hors équilibre à haut potentiel. En d'autres mots, des réarrangements structuraux de faible énergie doivent se produire pour justifier l'existence de toutes ces phases. Nous connaissons le mécanisme structural à l'origine de la transition de phase R3 ($\text{Li}_\varepsilon\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$) \rightarrow H4 ($\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$), avec la désintercalation des derniers ε ions lithium de la structure hôte (C.f. chapitre B. II. 2. 3). Cependant, comment pouvons expliquer la formation de la phase R'3 lorsque l'électrode positive est maintenue longtemps à haut potentiel ?

B. II. 4. 2. REVERSIBILITE DE LA PHASE H4

A ce stade de l'étude, il est ainsi parfaitement justifié, de se demander si le processus de formation de la phase H4 est réversible. Car, si la phase NiO_2 est électrochimiquement inerte, comme l'ont suggéré récemment Arai *et al.*¹², nous pouvons alors comprendre que sa formation en fin de charge, induise une détérioration des performances électrochimiques du matériau au cours du cyclage ultérieur. Pour répondre à cette question, plusieurs expériences ont été réalisées.

Dans un premier temps, des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ont été cyclées galvanostatiquement à bas régime (C/100) entre 3 et 4.6 V (Figure B. 21. a). Comme nous l'avons vu précédemment (C.f. chapitre B. II. 2. 1), ces conditions expérimentales permettent de former une quantité significative de phase H4, à la fin de la première charge électrochimique (Figure B. 4. b). Comme 0.84 ion lithium est réintercalé dans la structure hôte du matériau au cours de la décharge suivante, ceci démontre sans ambiguïté la réversibilité de la phase H4 par

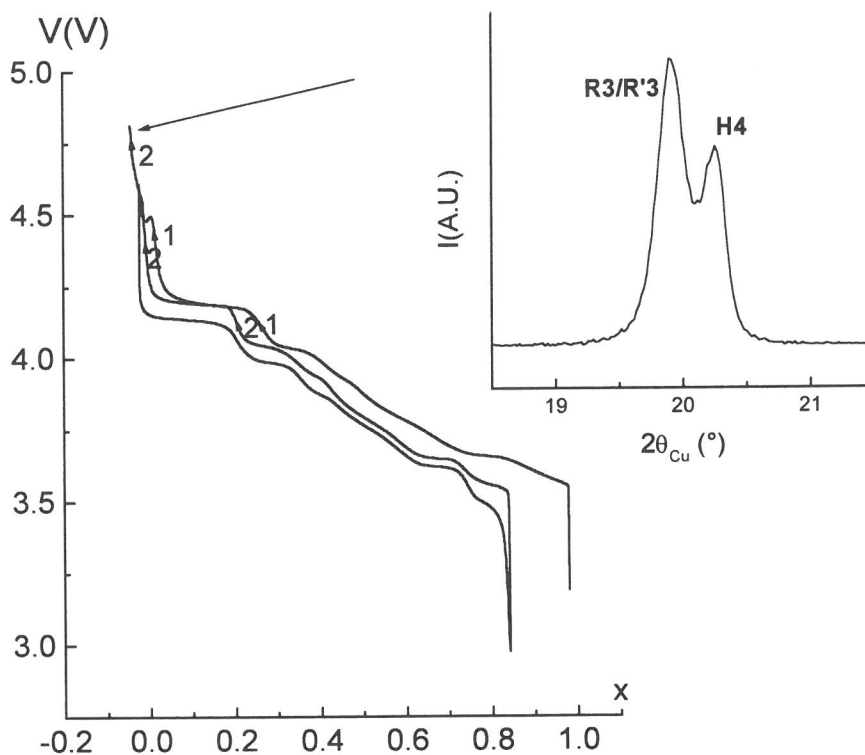


Figure B. 21. a : Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ à régime lent ($C/100$). L'agrandissement du diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour le matériau récupéré en fin de seconde charge, est également donné dans le domaine de diffraction $18.5\text{-}21.5^\circ (2\theta)$.

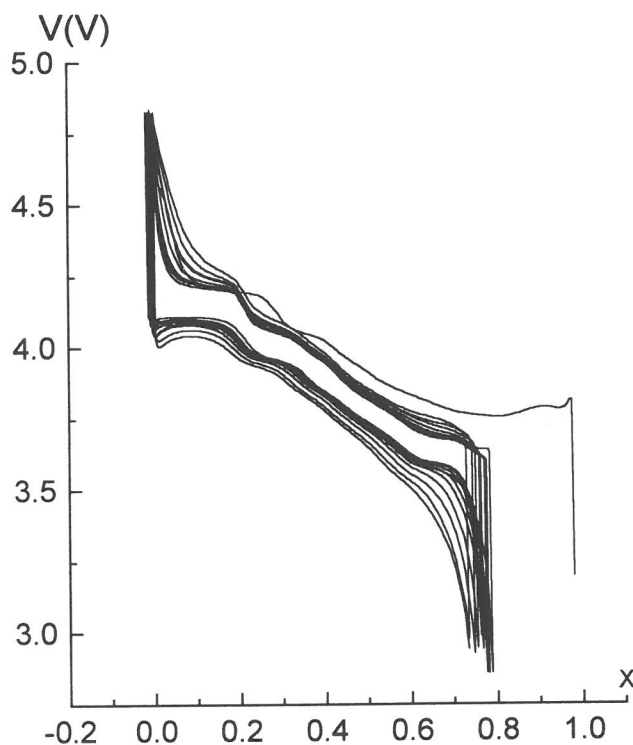


Figure B. 21. b : Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ à régime $C/10$ dans la gamme de potentiel $3 \text{ V} \leq V \leq 4.8 \text{ V}$.

rapport à l'intercalation du lithium. En effet, si la phase H4 était réellement inerte, une diminution importante de la capacité en décharge aurait été observée. D'autre part, après une première charge électrochimique, la structure hôte du matériau oxydé reste très proche de celle de la phase initiale, car les plateaux de potentiel associés aux transitions de phase sont encore parfaitement observés sur la courbe de première décharge et de seconde charge à environ 3.65, 4.05 et 4.20 V.

Le matériau d'électrode positive récupéré à la fin de la seconde charge a été caractérisé par diffraction des rayons X. Nous pouvons constater que le matériau est composé d'un mélange des phases H4, R3 et R'3 (Figure B. 21. a), en bon accord avec la réversibilité du processus de formation de H4.

Lorsque la batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est cyclée galvanostatiquement à plus haut régime (C/10) entre 3 V et 4.8 V, le matériau d'électrode positive présente encore de bonnes performances électrochimiques, mais une augmentation rapide de la polarisation de la batterie est observée avec le nombre de cycles. Ce résultat confirme la dégradation des performances électrochimiques du système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, lorsque la batterie est chargée à haut potentiel à régime relativement élevé. Néanmoins, après 10 cycles, 0.80 ion lithium est encore réintercalé dans la structure hôte, ceci permet également de confirmer la réversibilité de la phase H4 vis à vis de l'intercalation du lithium (Figure B. 21. b).

La réversibilité du processus de formation de la phase H4 doit impliquer la transition structurale $\text{H4} \rightarrow \text{R3}$ dès que ϵ ion lithium est réintercalé dans la structure hôte de H4. Pour vérifier la réversibilité du processus de transition de phase $\text{R3} \leftrightarrow \text{H4}$, deux batteries similaires $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ont donc été chargées potentiostatiquement jusqu'à 4.45 V. Leur potentiel a ensuite été maintenu à 4.45 V pendant 700 h (de telles conditions permettent d'oxyder complètement R3 en H4, comme le montre la figure B. 20. b). Seule une des batteries a ensuite été déchargée jusqu'à 4.1 V, ce qui a conduit à la réintercalation de 0.05 ion lithium dans la structure hôte.

La comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des deux électrodes récupérées à la fin des expériences, est présentée sur la figure B. 22. Nous constatons que le matériau récupéré à la fin de la charge à 4.45 V est constitué des phases H4 et R'3 mais pas de la phase R3, en accord avec le résultat reporté sur la figure B. 20. b. Le matériau faiblement

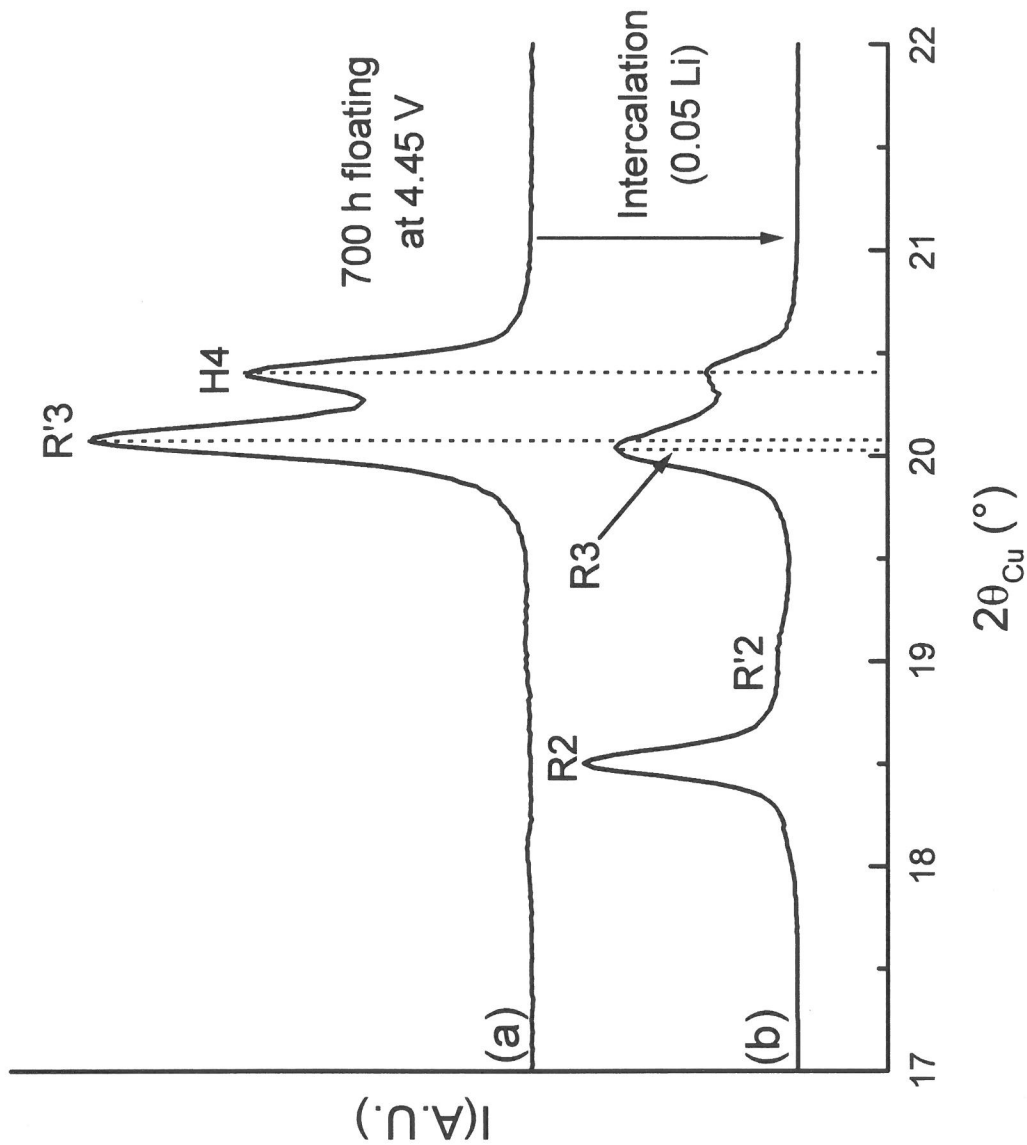


Figure B. 22 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de deux matériaux d'électrodes positives : le premier a été obtenu après une charge potentiostatique jusqu'à 4.45 V suivie d'un floating pendant 700 h (a) ; le second a subi une décharge supplémentaire jusqu'à 4.10 V (b).

déchargé est par contre composé des phases H4, R'3, R2 et R3. Sur la figure B. 22, nous observons d'ailleurs que le pic de diffraction relatif à la phase H4 est beaucoup plus faible en intensité (relative) pour ce composé que pour celui qui a été chargé à haut potentiel. Nous pouvons donc conclure que la phase R3 résulte bien de la réintercalation du lithium dans la structure de H4, alors que la formation de la phase R2 est liée à l'oxydation des deux phases R3 et R'3.

Pour mettre en évidence les évolutions structurales irréversibles qui se produisent éventuellement à haut potentiel et conduisent à une détérioration des performances électrochimiques du nickelate de lithium, une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ a été chargée galvanostatiquement à bas régime (C/100) jusqu'à 4.45 V, cyclée ensuite entre 4 V et 4.45 V (30 fois), puis déchargée jusqu'à 3.0 V (Figure B. 23). Nous avons supposé qu'une telle expérience favoriserait les évolutions structurales à haut potentiel et permettrait donc de modifier suffisamment la structure du matériau pour que cela puisse être mise en évidence par diffraction des rayons X.

La figure B. 23 nous montre qu'avec le régime de courant utilisé, le cyclage est réversible sur le plateau de potentiel à 4.2 V, même si la polarisation de la batterie qui reste constante est assez importante. De plus, les plateaux de potentiel sont clairement définis sur la courbe de dernière décharge. Le matériau d'électrode positive récupéré à la fin de l'expérience possède comme composition $\text{Li}_{0.83}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Les performances électrochimiques du matériau ne semble donc pas être considérablement détériorées lorsque le régime de cyclage imposé est faible. Dans le tableau B. VII, nous avons comparé les paramètres de maille du matériau récupéré à la fin du cyclage électrochimique, avec ceux de :

- la phase initiale $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$,
- la phase obtenue en chargeant le matériau de départ jusqu'à la composition $\text{Li}_{0.80}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, en mode galvanostatique à régime C/100.

Nous pouvons constater que pour des compositions similaires, la valeur du paramètre a_{hex} de la phase cyclée à haut potentiel est plus grande que la valeur attendue, alors que celle du paramètre c_{hex} est légèrement plus petite. Comme nous le verrons par la suite, ces résultats inattendus mettent clairement en évidence une évolution structurale irréversible du matériau à

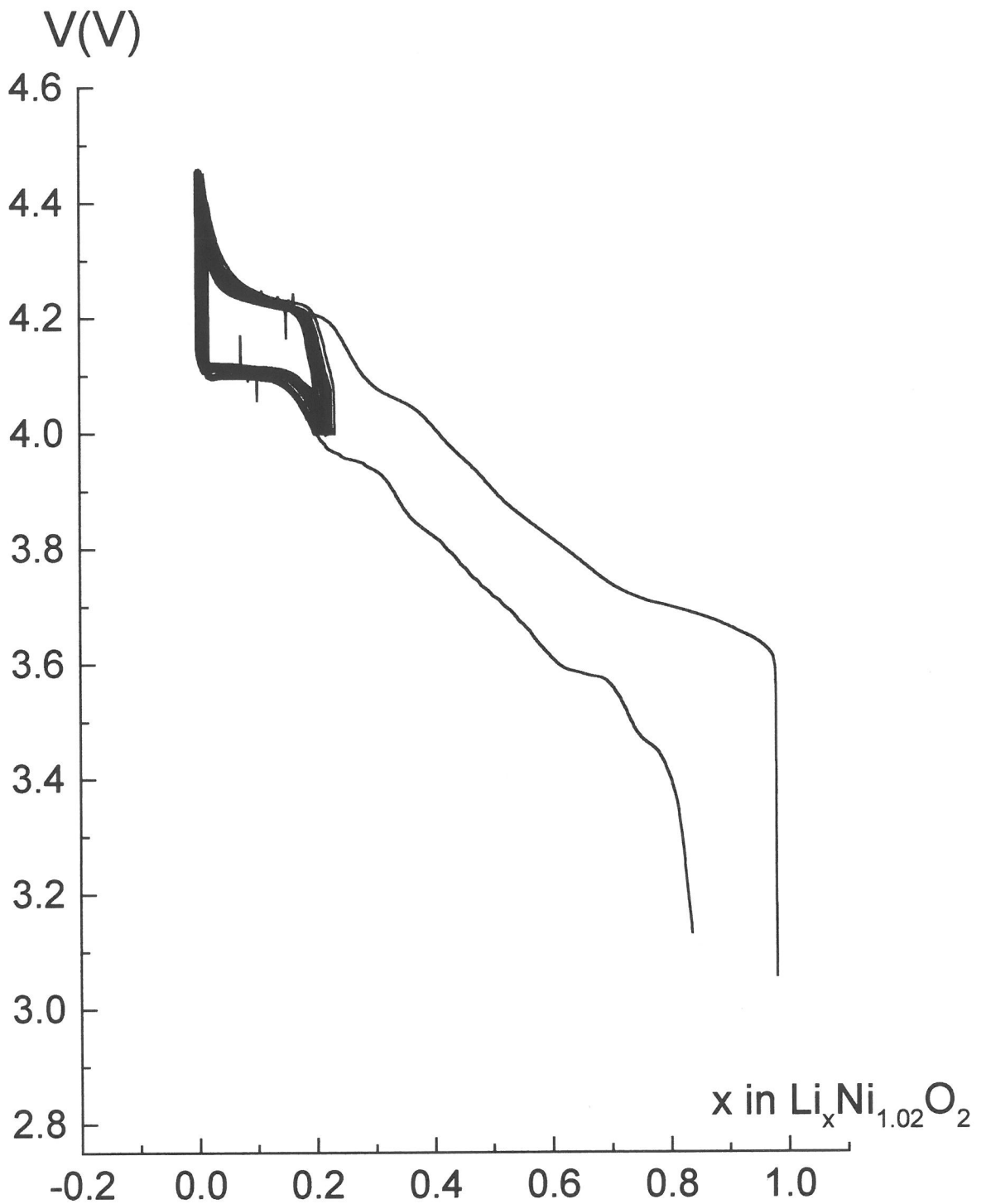


Figure B. 23 : Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ à régime C/100. 30 cycles ont été effectués entre 4 V et 4.45 V.

haut potentiel. Pour en déterminer l'origine, il aurait été nécessaire de réaliser l'affinement complet de la structure du matériau cyclé par la méthode de Rietveld. Malheureusement, nous n'avons pas pu mener à bien cette étude, en raison d'une trop forte orientation préférentielle qui résulterait de la texture des électrodes récupérées en fin d'expérience (C.f. chapitre B. II. 2. 2. a. α .).

	$\text{Li}_{0.83}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ <i>After 30 partial cycles at C/100</i>	$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ <i>Initial material</i>	$\text{Li}_{0.82}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ <i>Initial material charged up to this composition</i>
a (Å)	2.8752(2)	2.8768(1)	2.8670(1)
c (Å)	14.222(1)	14.189(1)	14.237(1)
V (Å ³)	101.8	101.7	101.3

Tableau B. VII : Comparaison des paramètres structuraux obtenus pour différentes compositions $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

B. III. DESCRIPTION DU PROCESSUS DE TRANSITION DE PHASE A HAUT POTENTIEL

B. III. 1 HETEROGENEITE DU MATERIAU

Nous avons montré la formation successive des phases R2, R3 et H4 au cours de la désintercalation électrochimique des ions lithium du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Les deux dernières phases R3 et H4 possèdent des structures non idéales qui sont caractérisées par des fautes d'empilement. Nous avons attribué l'existence de ces défauts à des fluctuations locales de la distribution des ions nickel sur le site du lithium (c'est à dire entre des espaces interfeuillet successifs), du matériau de départ $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

D'autre part, il apparaît que la phase H4 se transforme progressivement en une phase R'3 lorsque le matériau est maintenu à haut potentiel (Figure B. 20. a-b). Cependant, une partie de cette phase H4 reste stable même après plus de 1000 h à 4.45 V (Figure B. 20. b).

Les différentes évolutions structurales observées pour la phase H4 à la fin du processus d'oxydation suggèrent que la distribution des ions nickel excédentaires est également hétérogène à l'échelle macroscopique (c'est à dire au niveau des cristallites) dans le matériau de départ.

Comme nous allons le voir par la suite, cette hétérogénéité du matériau de départ est un point important à considérer, pour élucider les mécanismes qui contrôlent l'évolution structurale du nickelate de lithium à haut potentiel.

B. III. 2 ORIGINE DE L'EVOLUTION STRUCTURALE H4 → R'3 A HAUT POTENTIEL

La transition de phase H4 → R'3 est une transition d'une structure de type O1 (H4) caractérisée par des octaèdres à faces communes, vers une structure de type O3 (R'3) dans laquelle les octaèdres ne partagent que des arêtes communes. Comme elle se produit sans la

réintercalation d'ions lithium, nous avons supposé qu'elle était liée à une migration d'ions nickel trivalent du feuillet vers l'espace interfeuillet à haut potentiel.

Cette migration est tout à fait envisageable, car la formule moyenne de la phase complètement désintercalée peut s'écrire de la façon suivante : $[\square_{0.98}\text{Ni}^{3+}_{0.02}]_{3b}[\text{Ni}^{4+}_{0.94}\text{Ni}^{3+}_{0.06}]_{3a}\text{O}_2$. La présence d'un faible taux d'ions nickel divalent dans l'espace interfeuillet du matériau de départ implique que tous les ions nickel trivalent du feuillet ne sont pas oxydés au cours de la charge électrochimique. Une concentration significative d'ions Ni^{3+} est donc encore présente dans le feuillet, même lorsque tous les ions lithium ont été désinsérés de la structure hôte. Pour les matériaux très désintercalés, l'épaisseur et la taille des octaèdres NiO_6 des feuillets sont principalement déterminées par la taille des ions Ni^{4+} qui sont majoritaires dans la structure. Il en résulte que les ions Ni^{3+} qui ont un rayon ionique plus grand et qui sont situés dans des octaèdres du feuillet distordus par l'effet Jahn-Teller, vont être déstabilisés. Ceci explique sans doute pourquoi, à la fin de la désintercalation, les ions nickel trivalent vont migrer du feuillet vers l'espace interfeuillet.

L'hypothèse de cette migration est renforcée par la comparaison des paramètres de maille de la phase R3 ($a_{\text{hex.}} = 2.815 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 13.36 \text{ \AA}$) avec ceux de la phase R'3 ($a_{\text{hex.}} = 2.820 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 13.27 \text{ \AA}$). En effet, la présence d'un taux croissant d'ions nickel sur le site du lithium de la phase R'3 conduit à une contraction de l'espace interfeuillet et par conséquent à un paramètre $c_{\text{hex.}}$ plus petit que celui de la phase R3. De plus, la présence de lacunes de nickel dans les feuillets conduit à une augmentation de la distance intrafeuillet Ni-Ni ($a_{\text{hex.}}$). Nous pouvons d'ailleurs constater qu'un résultat similaire est obtenu pour le matériau d'électrode cyclé à haut potentiel et récupéré en fin de décharge (Tableau B. VII) : la valeur déterminée pour le paramètre $a_{\text{hex.}}$ du matériau d'électrode cyclé est plus élevée que celle du matériau non cyclé, en bon accord avec la présence de lacunes de nickel dans les feuillets pour le matériau cyclé. D'autre part, nous montrerons par la suite qu'une telle migration cationique se produit également en cyclage dans le système substitué au magnésium $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ et induit des évolutions structurales similaires.

B. III. 3. DESCRIPTION DU COMPORTEMENT GENERAL DES PHASES DESINTERCALEES

Les différents phénomènes structuraux qui se produisent à la fin du processus de désintercalation électrochimique ont été attribués à des fluctuations de composition à l'échelle des cristallites. En effet, le matériau complètement délithié est en fait constitué d'un mélange de phases de compositions très proches. A la fin du processus de désintercalation, l'une des compositions limites correspond à la phase idéale $[\square]_{3b}[\text{Ni}^{4+}]_{3a}\text{O}_2$, alors que l'autre composition limite est caractérisée par un taux supérieur à 2 % d'ions nickel sur le site du lithium, et donc par un taux supérieur à 6 % d'ions nickel trivalent dans les feuillets NiO_2 .

A partir de ces considérations, nous pouvons établir un mécanisme structural qui explique le comportement du nickelate de lithium à haut potentiel. Une description schématique détaillée de ce mécanisme de transition de phase est présentée sur la figure B. 24. Dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, les phases R3 et H4 sont formées successivement à la fin de la charge électrochimique. Cependant, comme dans une cristallite donnée, la distribution cationique n'est pas parfaitement homogène d'un espace interfeuillelet à l'autre, il en résulte la formation de fautes d'empilements pour les deux phases R3 et H4. A une plus grande échelle, les fluctuations de composition de la phase H4 permettent d'expliquer pourquoi une partie de H4 est stable à haut potentiel, alors que l'autre se transforme irréversiblement en une phase R'3. En effet, les domaines du matériau qui possèdent les taux les plus forts d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillelet, sont caractérisés par la présence d'un taux significatif d'ions nickel trivalent dans les feuillets NiO_2 à la fin de la désintercalation (Figure B. 24). Ces ions sont déstabilisés à haut potentiel et migrent du feuillelet vers l'espace interfeuillelet pour stabiliser le matériau. Nous pouvons supposer que le taux critique de cations sur le site du lithium, qui est nécessaire pour déstabiliser l'empilement oxygéné de type O1 peut être atteint, ce qui conduit donc à la formation de la phase R'3 avec un empilement de type O3, au détriment de la phase H4. Les domaines qui possèdent par contre des taux plus faibles d'ions nickel excédentaires dans l'espace interfeuillelet, sont caractérisés par la présence d'une faible quantité d'ions nickel trivalent dans les feuillets à la fin de la désintercalation. De ce fait, même si ces ions migrent vers l'espace interfeuillelet, la valeur critique nécessaire pour déstabiliser la

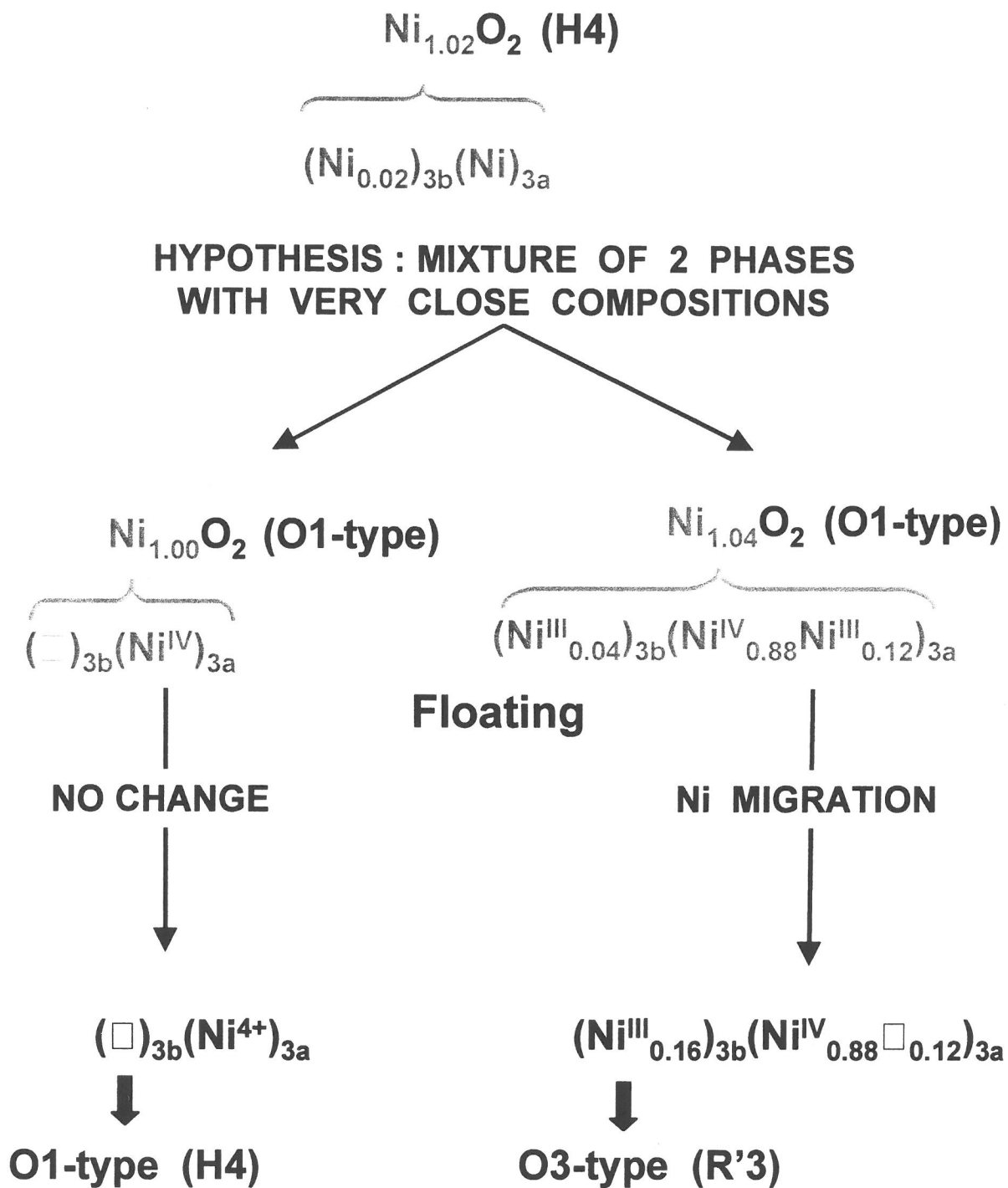


Figure B. 24 : Représentation schématique du processus de transition structurale observé à haut potentiel pour $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

structure de type O1 n'est pas atteinte ce qui explique pourquoi une partie de la phase H4 reste stable à haut potentiel ou pendant un cyclage de longue durée. Il faut souligner que la taille des domaines concernés par ces différentes évolutions structurales, doit être plus grande que la longueur de cohérence pour donner des raies aussi fines sur les diagrammes de diffraction des rayons X. La migration des ions Ni^{3+} est difficile, ce qui explique pourquoi la transition structurale irréversible $H4 \rightarrow R'3$ observée à haut potentiel est aussi lente (Figure B. 20. a-b). Les études électrochimiques ont permis également de montrer qu'au cours de la décharge électrochimique, la réintercalation des ions lithium dans la phase H4 conduit à former la phase R3 puis la phase R2, alors que la phase R'3 se réduit directement en R2.

Lorsque le matériau de départ possède un taux important z d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillet ($z = 0.07$), la formation de la phase H4 ne peut pas se produire et seule la phase R3 est formée à haut potentiel. Dans ce cas, le taux d'ions nickel sur le site du lithium est suffisamment grand pour interdire la transition de phase $R3 \rightarrow H4$. Aucune migration supplémentaire d'ions nickel vers l'espace interfeuillet n'est par conséquent nécessaire pour stabiliser le matériau.

Pour les composés qui sont caractérisés par un écart à la stoechiométrie plus important ($z = 0.13$), le taux d'ions nickel sur le site du lithium est suffisamment important pour empêcher l'effondrement de la structure à haut potentiel. Seule une phase de type R2 est donc obtenue à la fin de la désintercalation électrochimique. En effet, plus le taux d'ions nickel présent en excès dans l'espace interfeuillet augmente, plus la structure est ionique à la fin de la charge et plus la contraction de la distance interfeuillet est petite.

CONCLUSION

PARTIE B

Cette étude a été réalisée pour décrire précisément les transitions structurales mises en jeu dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ à la fin du processus d'oxydation. Au cours de la désintercalation électrochimique des ions lithium, il se produit successivement à haut potentiel, la formation des phases R2 ($\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$), R3 ($\text{Li}_\varepsilon\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$) et H4 ($\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$). Les phases R2 et R3 cristallisent dans une structure de type O3 (empilement oxygéné AB CA BC), comme la phase initiale $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, alors que la phase H4 est caractérisée par une structure de type O1 (empilement AB) identique à celle rapportée précédemment pour CoO_2 .

L'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X associés aux phases R3 et H4 n'a pas pu être réalisé du fait de l'élargissement anormal de certaines raies de diffraction d'indexation (10ℓ) et (01ℓ) . Ce résultat a permis de montrer que les structures de ces deux matériaux ne sont pas idéales, mais caractérisées par la présence de fautes d'empilement qui se forment lors de la transition de phase $\text{R3} \rightarrow \text{H4}$, obtenue par glissement des feuillets NiO_2 . Les deux structures ont donc été décrites en considérant pour R3 une distribution statistique d'espaces interfeuillets de type O1 dans la structure O3 et la configuration inverse pour H4.

La simulation des diagrammes de diffraction des rayons X réalisée à l'aide du programme DIFFaX, a permis de confirmer que la présence de fautes d'empilement induit un élargissement significatif des raies de diffraction (10ℓ) et (01ℓ) , alors que les raies (00ℓ) et (11ℓ) ne sont pas affectées. L'origine de l'existence de ces défauts a été corrélée à la fluctuation locale de la distribution des ions nickel présents en excès sur le site du lithium du composé de départ $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

Comme dans la structure de type O1, les octaèdres NiO_6 du feuillet partagent des faces communes avec les octaèdres du gap de Van der Waals, alors que dans la structure de type O3, ces octaèdres partagent des arêtes communes, la présence de cations dans l'espace de Van der Waals stabilise la structure de type O3 au détriment de celle de type O1, en accord avec la troisième loi de Pauling. De ce fait, à la fin de la désintercalation électrochimique, des séquences d'empilement de type O3 sont observées dans la structure de type O1 lorsque localement le taux d'ions nickel est important dans l'espace interfeuillet, alors que les séquences de type O1 sont observées dans la structure de type O3 lorsque les gaps de Van der

Waals sont localement complètement vides ou occupés par un taux d'ions lithium ou d'ions nickel en excès trop faible pour déstabiliser cette structure.

La transition structurale $\text{O3} \rightarrow \text{O1}$ a été expliquée en considérant que lorsque le gap de Van der Waals est vide, l'empilement de type O1 est plus stable, car il minimise les interactions entre les orbitales p de l'oxygène à travers le gap de Van der Waals. Une étude électrochimique a montré la réversibilité de la phase H4 par rapport à la réintercalation des ions lithium et la réversibilité du processus de transition de phase $\text{R3} \leftrightarrow \text{H4}$.

Nos études ont de plus mis en évidence l'hétérogénéité du matériau à l'échelle des cristallites. En effet, le matériau initial $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est composé d'un mélange de phases de compositions et de structures suffisamment proches pour ne pas être différenciées par les techniques de diffraction. Cependant, ces fluctuations de composition induisent différents comportements structuraux à haut potentiel. En effet, une partie de la phase H4 est stable, alors que l'autre partie se transforme irréversiblement en une phase $\text{R}'3$ de structure de type O3 . En effet, pour le composé complètement désintercalé, le taux d'ions nickel trivalent présents dans le feuillet dépend directement de la concentration d'ions nickel excédentaires localisés dans l'espace interfeuillet du matériau de départ. Comme ces ions nickel trivalent peuvent migrer du feuillet vers l'espace interfeuillet, un réarrangement structural $\text{O1} \rightarrow \text{O3}$ se produit dans les cristallites qui possèdent un fort taux d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillet, alors que la structure de type O1 est conservée pour les cristallites proches de la stœchiométrie idéale.

La chute brutale du paramètre c_{hex} , associée à la formation des phases R3 et H4 a été attribuée à la diminution du nombre d'ions lithium piliers de l'espace interfeuillet, et à l'augmentation simultanée de la covalence des liaisons Ni-O du feuillet, qui induit une diminution des répulsions électrostatiques entre les couches d'oxygène délimitant l'espace interfeuillet. Une décohésion entre les cristallites a été observée pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ très oxydé ($x < 0.30$) et corrélée à l'effondrement de la distance interfeuillet qui induit une chute brutale du volume de maille et donc des contraintes texturales et structurales importantes dans le matériau d'électrode. Cette évolution texturale est probablement irréversible. Elle doit donc être à l'origine de la dégradation des performances électrochimiques observées pour le système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ après une surcharge.

BIBLIOGRAPHIE
DE LA PARTIE B

1. M.G.S.R. Thomas, W. I. F. David, J.B. Goodenough, and P. Groves, *Materials Research Bulletin* **20**, 1137 (1985).
2. M. Broussely, F. Perton, J. Labat, R.J. Staniewicz and A. Romero, *Journal of Power Sources* **43-44**, 209 (1993).
3. M. Broussely, F. Perton, Ph. Biensan, J.M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier and J.P. Pérès, *Journal of Power Sources* **54**, 109 (1995).
4. J.R. Dahn, U. Von Sacken, M.W. Jozkow and H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2207 (1991).
5. T. Ohzuku and A. Ueda, *Solid State Ionics* **69**, 201 (1994).
6. J.R. Dahn, E.W. Fuller, M. Obrovac and U. Von Sacken, *Solid State Ionics* **69**, 265 (1994).
7. A. Rougier, P. Gravereau, and C. Delmas, *Journal of the Electrochemical Society* **143**, 1168 (1996).
8. R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, *Journal of Solid State Chemistry* **110**, 216 (1994).
9. A. Rougier, Thèse de l'université de Bordeaux I, (Bordeaux, 1995).
10. J. P. Pérès, Thèse de l'université de Bordeaux I, (Bordeaux, 1996).
11. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1862 (1993).
12. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *Solid State Ionics* **95**, 275 (1997).
13. W. Li, J.N. Reimers, and J.R. Dahn, *Solid State Ionics* **67**, 123 (1993).
14. J. Barker, R. Koksang, and M.Y. Saidi, *Solid State Ionics* **89**, 25 (1996).
15. J.P. Pérès, A. Demourgues, and C. Delmas, *Solid State Ionics* **111**, 135 (1998).
16. J.P. Pérès, F. Weill, and C. Delmas, *Solid State Ionics* **116**, 19 (1999).
17. C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, S. Levasseur, J.P. Pérès, C. Pouillier, G. Prado, L. Fournès and F. Weill, *International Journal of Inorganic Materials* **1**, 11 (1999).
18. M.B. Armand, in *Materials for advanced Batteries*, edited by D. W. Murphy, J. Broad Lead and B.C.H. Steele (Plenum Press, New York, 1980), p. 145.
19. *Sony lithium ion battery performance summary*, JEC Batt. Newsletter **2**, 31 (1994).
20. A. Mendiboure and C. Delmas, *Computers and Chemistry* **11**, 153 (1987).
21. C. Mouget and Y. Chabre, *McPile licensed from CNRS and UJP Grenoble to BIO-LOGIC Co., 1 av. de l'Europe, F-38640 Claix.*

22. C. Delmas, J.P. Pérès, C. Louchet, F. Weill, M. Broussely, F. Pertont, Ph. Biensan, A. De Guibert and P. Willmann, in *Extended Abstracts of the 9th International Meeting on Lithium Batteries*, Edinburgh, UK, (1998), Vol. Poster II 38.
23. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Crystallographica* **B25**, 925 (1969).
24. J. Molenda, Thèse de l'université de Bordeaux I, (Bordeaux, 1984).
25. A. Ueda and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2010 (1994).
26. J.P. Pérès, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Pertont, Ph. Biensan and P. Willmann *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1057 (1996).
27. C. Delmas, J.P. Pérès, A. Rougier, A. Demourgues, F. Weill, A. Chadwick, M. Broussely, F. Pertont, Ph. Biensan and P. Willmann, *Journal of Power Sources* **68**, 120 (1997).
28. A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, K. Oikawa, T. Kamiyama and F. Izumi, *Solid State Ionics* **86-88**, 791 (1996).
29. G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, and L.C. Klein, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1114 (1996).
30. L. Seguin, G. Amatucci, M. Anne, Y. Chabre, P. Strobel, J.M. Tarascon and G. Vaughan, in *Extended Abstracts of the 9th International Meeting on Lithium Batteries*, Edinburgh, UK, (1998), p. Poster II 71.
31. F. Capitaine and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* (submitted).
32. L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louer and P. Scardi, *Journal of Applied Crystallography* **32**, 36 (1999).
33. G. Nolze and W. Kraus, *Powder Diffraction* **13**, 256 (1998).
34. Siemens, Socabim, *Diffra-AT, V3-2* (1993).
35. J. Rodriguez-Carvajal, in *Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, France, 1990), p. 127.
36. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *Journal of Applied Crystallography* **27**, 435 (1994).
37. J. Rouxel, in *Intercalated Layered Materials*, edited by F. A. Lévy (D. Reidel publishing company, Dordrecht: Holland / Boston: USA / London: England, 1979), Vol. 6, p. 201.
38. G.V. Subba Rao and M.W. Shafer, in *Intercalated Layered Materials*, edited by F.A. Lévy (D. Reidel publishing company, Dordrecht: Holland / Boston: USA / London: England, 1979), Vol. 6, p. 99.
39. J. Rouxel, in *Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors*, edited by J.D. Claire Schlenker, Martha Greenblatt and Sander van Smaalen (Plenum Press, New York, 1996), Vol. B354, p. 1.

40. M. Py and R. Haering, *Can. J. Phys.* **61**, 76 (1983).
41. C. Lambert Tessier, Thèse de l'université de Bordeaux I, (Bordeaux, 1999).
42. C. Delmas and C. Tessier, *Journal of Materials Chemistry* **7**, 1439 (1997).
43. C. Tessier, P.H. Haumesser, P. Bernard and C. Delmas, *Journal of the Electrochemical Society* **146**, 2059 (1999 Delmas, C. Tessier, C. Léger and M. Ménétrier, in *Extended Abstract of the 194th Meeting of the Electrochemical Society*, Boston, USA, 1998), p. 33.
44. M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, and M.W. Deem, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **43**, 499 (1991).
45. A. Van der Ven, M. K. Aydinol, and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2149 (1998).
46. A. Van der Ven, M.K. Aydinol, G. Ceder, G. Cresse and J. Hafner, *Physical Review B* **58**, 2975 (1998).
47. A.N. Mansour, X.Q. Yang, X. Sun, J. McBreen, C. Delmas and L. Croguennec, in *195th Meeting of the Electrochemical Society*, Seattle, USA, 1999).
48. G. Le Caër and J.M. Dubois, *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **12**, 1083 (1979).
49. M. Danot, Thèse de l'université de Nantes, (Nantes, 1973).
50. J. Bichon, M. Danot, and J. Rouxel, *C.R. Acad. Sc. Paris* **276**, 1283 (1973).
51. A. Leblanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet and J. Rouxel, *Materials Research Bulletin* **9**, 191 (1974).
52. G. Ceder, Y. M. Chiang, D. R. Sadoway, M.K. Aydinol, Y.I. Jang and B. Huang, *Nature* **392**, 684 (1998).
53. L.A. De Picciotto, M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce and J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* **19**, 1497 (1984).
54. M.M. Thackeray, L.A. De Picciotto, W.I.F. David, P.G. Bruce and J.B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry* **67**, 285 (1987).
55. P.G. Bruce, A.R. Armstrong, and R.L. Gitzendanner, *Journal of Materials Chemistry* **9**, 193 (1999).

PARTIE C
ETUDE STRUCTURALE ET
ELECTROCHIMIQUE
DU SYSTEME $Li_xNi_{1-y}Mg_yO_2$

INTRODUCTION

PARTIE C

Pour pouvoir être utilisé commercialement dans les batteries lithium-ion, le nickelate de lithium doit être optimisé puisque :

- ses performances électrochimiques se détériorent lors d'une surcharge de la batterie à haut potentiel ¹,
- un vieillissement du matériau d'électrode est observé au cours d'un cyclage de longue durée ²,
- le composé est thermiquement instable à l'état fortement oxydé ³⁻⁵.

De ce fait, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés ces dernières années à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux matériaux substitués $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ ⁶⁻¹⁰, Al ^{4, 11-15}, Fe ¹⁶⁻¹⁹, Ti ^{20, 21}, Mn ²²⁻²⁶, Ga ²⁷, B ²⁸, Ti & Mg ²⁹, Ga & Mg ^{30...}), car la substitution partielle du nickel semble être une bonne voie pour modifier les propriétés structurales et électrochimiques du nickelate de lithium.

La substitution partielle du cobalt au nickel améliore ainsi la stœchiométrie des phases de départ : en particulier, les composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y \geq 0.30$) possèdent une structure parfaitement lamellaire ^{6, 8, 9, 31} et de très bonnes propriétés électrochimiques ^{7, 31}. Ohzuku *et al.* ont montré que la substitution de l'aluminium au nickel augmente significativement la stabilité thermique des phases très désintercalées, renforçant ainsi la sécurité des batteries en fonctionnement ^{4, 13}. La substitution partielle des ions Ni^{3+} par des cations tels que Al^{3+} ou Ga^{3+} ²⁷, qui ne participent pas au processus d'oxydo-réduction, permet également d'empêcher la surcharge du matériau d'électrode positive, en limitant le nombre d'ions lithium qui peut être désintercalé au cours de la charge électrochimique.

Plus récemment, Gao *et al.* ont étudié les propriétés de nouveaux composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_{y/2}\text{Ti}_{y/2}\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.30$) ²⁹ et rapporté que la substitution simultanée du titane et du magnésium au nickel améliore le comportement réversible en cyclage et la stabilité thermique du matériau à l'état chargé. Cependant, aucune interprétation n'a été proposée pour expliquer ces résultats. Les données bibliographiques suggèrent que d'autres systèmes substitués tel que $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_2$ ²⁷ et $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ³² possèdent également une très bonne

cyclabilité. Dans les deux cas, l'amélioration de la durée de vie du matériau d'électrode a été corrélée à la stabilisation structurale observée au cours du cyclage, induite par la substitution partielle du nickel ou du cobalt. Cependant, nous pouvons supposer que l'origine de ce comportement électrochimique est beaucoup plus spécifique, car les transitions de phases sont également supprimées pour certains systèmes substitués $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = \text{Nb}^{33}$, Ca^{33} , $\text{Al}^{12, 13}$), sans qu'aucune amélioration de la cyclabilité ne soit observée.

Récemment, des tests électrochimiques de longue durée ont été réalisés sur deux composés $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ dans les laboratoires de SAFT-Poitiers : 500 cycles ont été effectués à régime élevé (C) à 60°C ³⁴. Ces expériences ont montré que la substitution partielle du magnésium au nickel permet d'améliorer significativement la durée de vie en cyclage du matériau d'électrode positive. Pour comprendre ce phénomène, nous nous sommes intéressés au système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ afin de déterminer l'influence de la substitution partielle du magnésium au nickel sur les propriétés structurales et électrochimiques du nickelate de lithium. Nous avons dans un premier temps réalisé la synthèse et la caractérisation structurale, magnétique et électrochimique des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$). Puis, une étude détaillée des évolutions structurales qui se produisent en cyclage dans les deux systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.05$ et 0.10) a été entreprise. Nous avons enfin réalisé l'étude structurale des matériaux substitués $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05) qui ont subi un test électrochimique de longue durée dans les laboratoires de l'entreprise SAFT, afin de déterminer l'origine du vieillissement électrochimique de la phase substituée au cobalt ($y = 0$) et la très bonne cyclabilité à long terme de la phase substituée au magnésium ($y = 0.05$).

C. I. LE SYSTEME DE PHASES $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$) : CARACTERISATION STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE

C. I. 1. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE

C. I. 1. 1. Mode de préparation

Les composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.40$) ont été synthétisés par coprécipitation en solution aqueuse, selon une méthode décrite par Caurant *et al.* ³⁵. Ce mode de synthèse en solution permet de mélanger intimement les différents précurseurs, il favorise ainsi une meilleure répartition statistique des éléments, une plus grande réactivité au cours du traitement à haute température et par conséquent, une meilleure homogénéité des matériaux synthétisés.

La méthode de synthèse consiste à préparer tout d'abord une solution aqueuse 1 M de nitrate de nickel et de magnésium selon le rapport molaire $\text{Ni/Mg} = (1-y)/y$ (avec $0 \leq y \leq 0.40$). La solution est ensuite ajoutée sous agitation magnétique à une solution ammoniacale d'hydroxyde de lithium (1 M LiOH et 3 M NH_4OH) selon le rapport molaire $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mg}) = 1.05$: un coprécipité bleu-vert se forme immédiatement. Le lithium est utilisé en excès de façon à compenser une éventuelle perte par évaporation au cours de la calcination et à limiter ainsi l'écart à la stœchiométrie en lithium des phases synthétisées.

Les solvants (eau, ammoniacale..) sont ensuite éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif, sous vide primaire, à 70°C , puis le coprécipité est séché dans une étuve à 110°C pendant 20 h.

Il est ensuite broyé pour obtenir une poudre très fine, et chauffé sous flux d'oxygène pendant 5 h à 700°C ($0 \leq y \leq 0.03$) ou à 750°C ($0.05 \leq y \leq 0.20$) (montée en température à une vitesse de $1^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$ et refroidissement rapide en suivant l'inertie du four).

Pour la préparation des composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y > 0.20$), plusieurs essais de synthèse ont été réalisés entre 750°C et 850°C .

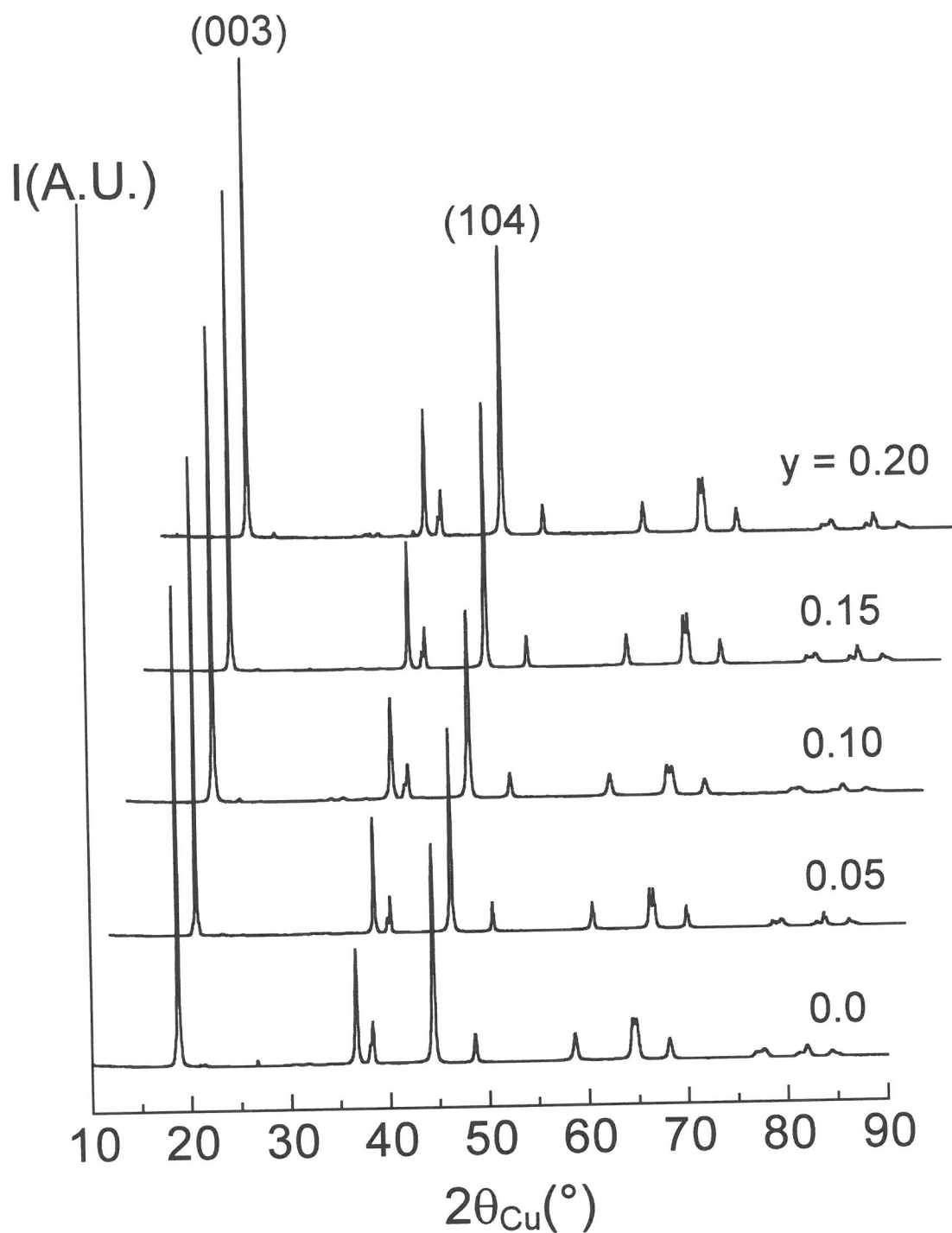


Figure C. 1. a : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases substituées au magnésium $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$). Les diagrammes ont été décalés volontairement pour une meilleure comparaison.

C. I. 1. 2. Etude structurale

C. I. 1. 2. a. Caractérisation des matériaux $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000. L'acquisition des données a été réalisée dans les conditions suivantes : entre 10 et 90° (2θ), par pas de 0.02° , avec un temps de comptage de 2 s par pas.

L'analyse des diffractogrammes montre que les composés sont monophasés dans le domaine de composition $0 \leq y \leq 0.20$ (Figure C. 1. a), même si des traces de carbonate de lithium sont observées. La présence de cette impureté est liée à l'utilisation de LiOH en excès lors de la synthèse. Les raies de diffraction sont assez fines ($\text{FWHM}_{(104)} \sim 0.20$), ceci montre que toutes les phases sont bien cristallisées. De plus, la similitude de ces diagrammes de diffraction des rayons X avec ceux observés pour le système $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, montre que $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ est isostructural à LiNiO_2 . Le rapport Ni/Mg a été confirmé par des analyses chimiques. Cependant, la présence d'un faible taux de Li_2CO_3 dans tous les échantillon ne nous a pas permis de déterminer une formule chimique pour chaque matériau substitué à partir de l'ensemble des données déduit de ces analyses.

Pour les compositions les plus riches en magnésium ($y > 0.20$), plusieurs essais ont été réalisés pour synthétiser des phases pures, en augmentant la température du traitement thermique jusqu'à 850°C afin d'améliorer la réactivité des précurseurs de départ. Cependant, la présence d'une phase du type MgO a systématiquement été détectée par diffraction des rayons X (Figure C. 1. b). Nous n'avons pas réalisé d'essais de synthèse à des températures de réaction plus élevées, puisque comme nous l'avons rappelé dans le chapitre A. I. 2, de telles conditions expérimentales favorisent la stabilisation de l'ion nickel à l'état divalent et une "forte" évaporation du lithium, conduisant ainsi pour le nickelate de lithium, à une composition qui s'éloigne significativement de la stœchiométrie idéale LiNiO_2 ^{36, 37}.

Les résultats de cette étude montrent donc qu'il est possible de synthétiser des matériaux $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ lamellaires monophasés, dans un domaine de composition en magnésium

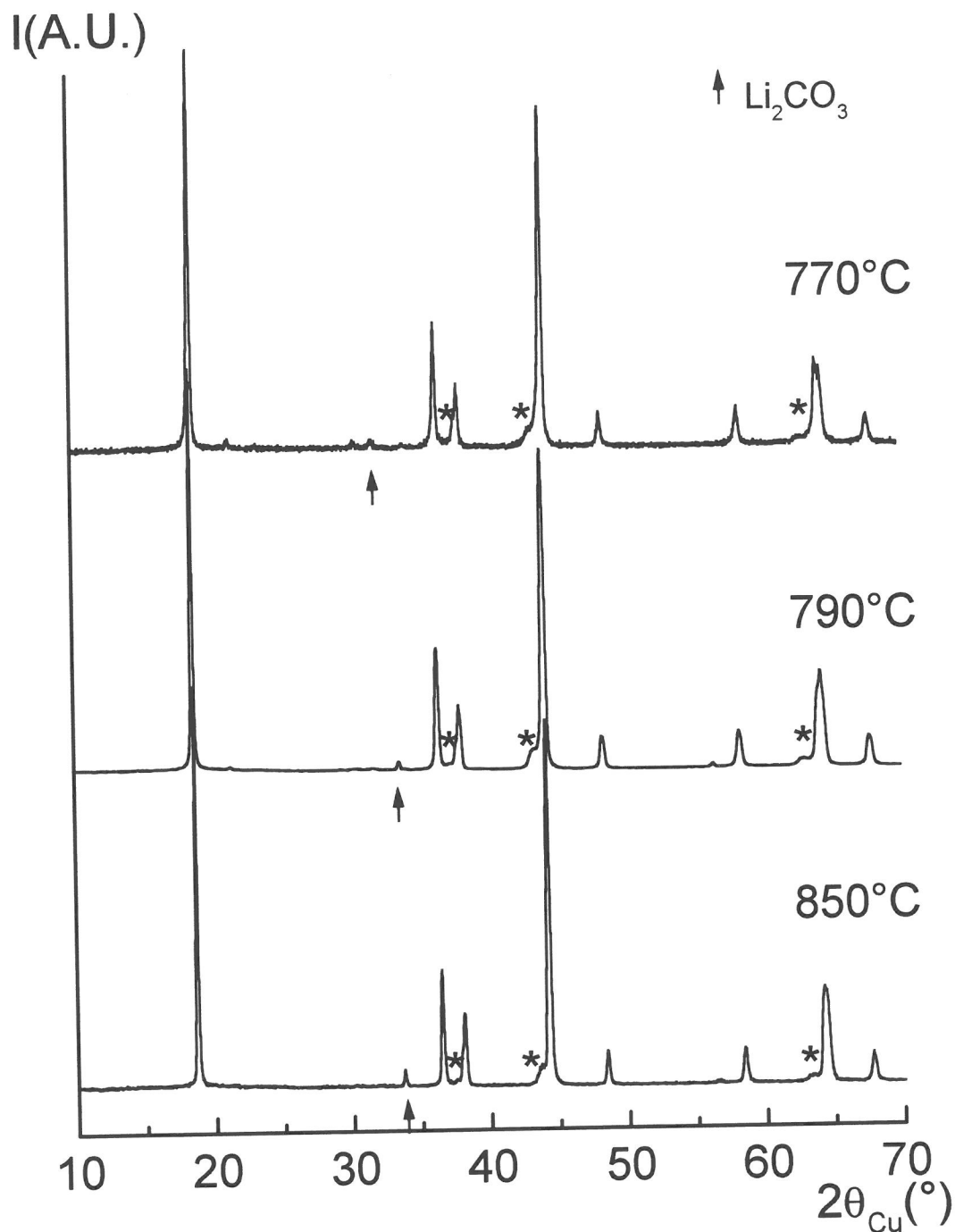


Figure C. 1. b : Diagrammes de diffraction des rayons X du composé " $\text{LiNi}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}_2$ " préparé à différentes températures. Nous pouvons noter sur chaque diffractogramme, la présence des raies de diffraction d'une phase d'impureté de type MgO (marquées par un astérisque).

relativement réduit ($y \leq 0.20$). Du fait de la forte différence de nature et de taille entre les ions nickel et magnésium ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$ ³⁸), il n'est pas très surprenant que la limite du domaine de solution solide soit rapidement atteinte.

D'un point de vue plus général, le domaine d'existence des phases lamellaires $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ dépend fortement des différences structurales observées entre les deux phases limites LiNiO_2 et LiMO_2 . C'est pourquoi, si une solution solide est obtenue dans tout le domaine de composition $0 \leq y \leq 1$ pour le système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ^{6, 9, 31, 35}, l'étendue du domaine d'existence des phases lamellaires est particulièrement réduit dans les autres cas : Fe ($0 \leq y \leq 0.30$)^{16, 18, 19, 39}, Al ($0 \leq y \leq 0.50$)^{4, 11, 15} ou Mn ($0 \leq y \leq 0.50$)²²⁻²⁴.

C. I. 1. 2. b. Affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X

Cette étude a été réalisée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés selon les conditions suivantes : entre 10 et 120° (2θ), par pas de 0.02° , avec un temps de comptage de 40 s par pas. Les affinements structuraux par la méthode de Rietveld ont été effectués à l'aide du programme Fullprof⁴⁰.

Comme nous l'avons rappelé précédemment, l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld est reconnu pour être une méthode très satisfaisante pour caractériser précisément la structure et la distribution cationique des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ^{36, 37, 41-44} et des phases substituées $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{Li}_{1-z}(\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y)_{1+z}\text{O}_2$)^{8, 16, 18, 21, 22}. En effet, l'affinement des facteurs de déplacement atomique isotropes (B_{iso}), qui sont étroitement corrélés aux taux d'occupation dans les différents sites cristallographiques, permet de déterminer précisément le taux z de cations "étrangers" (Ni ou M) présents en excès sur le site du lithium³⁷.

Dans le cas du système substitué au magnésium, si nous faisons l'hypothèse que les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$) cristallisent avec une structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale (G.E. : R-3M ; 1 Li sur le site 3b ($0, 0, \frac{1}{2}$) ; $(1-y)$ Ni et y Mg sur le site 3a ($0, 0, 0$)),

l'affinement conduit à une valeur négative pour le paramètre de déplacement atomique isotrope du lithium $B_{\text{iso}}(\text{Li})$. Ceci met en évidence l'existence d'un excès de densité électronique sur le site 3b, qui indique la présence d'ions nickel ou magnésium en excès dans l'espace interfeuillelet. Cependant, comme l'affinement par la méthode de Rietveld n'est sensible qu'au nombre d'électrons présents dans les différents sites cristallographiques de la structure, la nature des cations étrangers situés dans l'espace interfeuillelet ne peut pas être déterminée par cette méthode. C'est pourquoi, si nous faisons l'hypothèse que la densité électronique résiduelle est liée à l'occupation préférentielle de l'espace interfeuillelet par un seul type d'ions ($z \text{Ni}^{2+}$ ou $\approx 2z \text{Mg}^{2+}$) ou simultanément par les deux types d'ions ($u \text{Ni}^{2+} + v \text{Mg}^{2+}$ avec $u + v/2 \approx z$), nous obtenons des accords identiques entre les diagrammes expérimental et calculé.

Néanmoins, du fait de la différence de taille entre les ions Li^+ , Ni^{2+} , Ni^{3+} et Mg^{2+} ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$), nous pouvons raisonnablement supposer que le déficit en lithium est associé à une occupation partielle des sites de l'espace interfeuillelet par les ions Mg^{2+} plutôt que par les ions Ni^{2+} . En effet, d'un point de vue général, le caractère bidimensionnel très prononcé des structures lamellaires de type LiMO_2 est lié à la différence de taille entre les octaèdres MO_6 et LiO_6 qui constituent respectivement le feuillet et l'espace interfeuillelet. On peut donc supposer que les cations les plus gros se positionnent préférentiellement sur le site 3b lorsque le rapport $\text{Li}/\text{M} < 1$. Comme nous le verrons par la suite, cette hypothèse structurale a été confirmée lors de l'étude du comportement magnétique des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$.

Les affinements par la méthode de Rietveld ont donc été effectués en considérant la distribution cationique suivante : les ions nickel et les ions magnésium sur le site 3a, les ions lithium et un très faible taux d'ions magnésium sur le site 3b. Les taux d'occupation ont ensuite été affinés en contraignant les taux d'occupation totaux du feuillet et de l'espace interfeuillelet à être égaux à 1 et le rapport Mg/Ni à être égal à $y/(1-y)$. Dans le cas des composés faiblement substitués en magnésium, nous avons également considéré qu'un faible taux d'ions nickel pouvait occuper l'espace interfeuillelet, lorsque la présence de tous les ions magnésium sur le site 3b ne permet pas de compenser totalement le déficit en lithium.

Les résultats déduits de l'affinement sont présentés en détail dans les tableaux C. I et C. II pour les composés $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_2$. La figure C. 2 nous montre qu'un bon accord a été obtenu entre les diagrammes expérimental et calculé pour la phase $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_2$. Pour toutes les compositions étudiées, les principaux paramètres structuraux et les distributions cationiques sont reportés dans le tableau C. III. Nous avons également précisé dans ce tableau le degré d'oxydation moyen du nickel pour chaque formule cristallographique. Les facteurs de reliabilité sont corrects dans tous les cas. Ceci montre que les modèles structuraux considérés décrivent assez bien la structure des composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$. Pour des raisons de commodité, les différents composés seront associés par la suite à leur formule chimique nominale $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$.

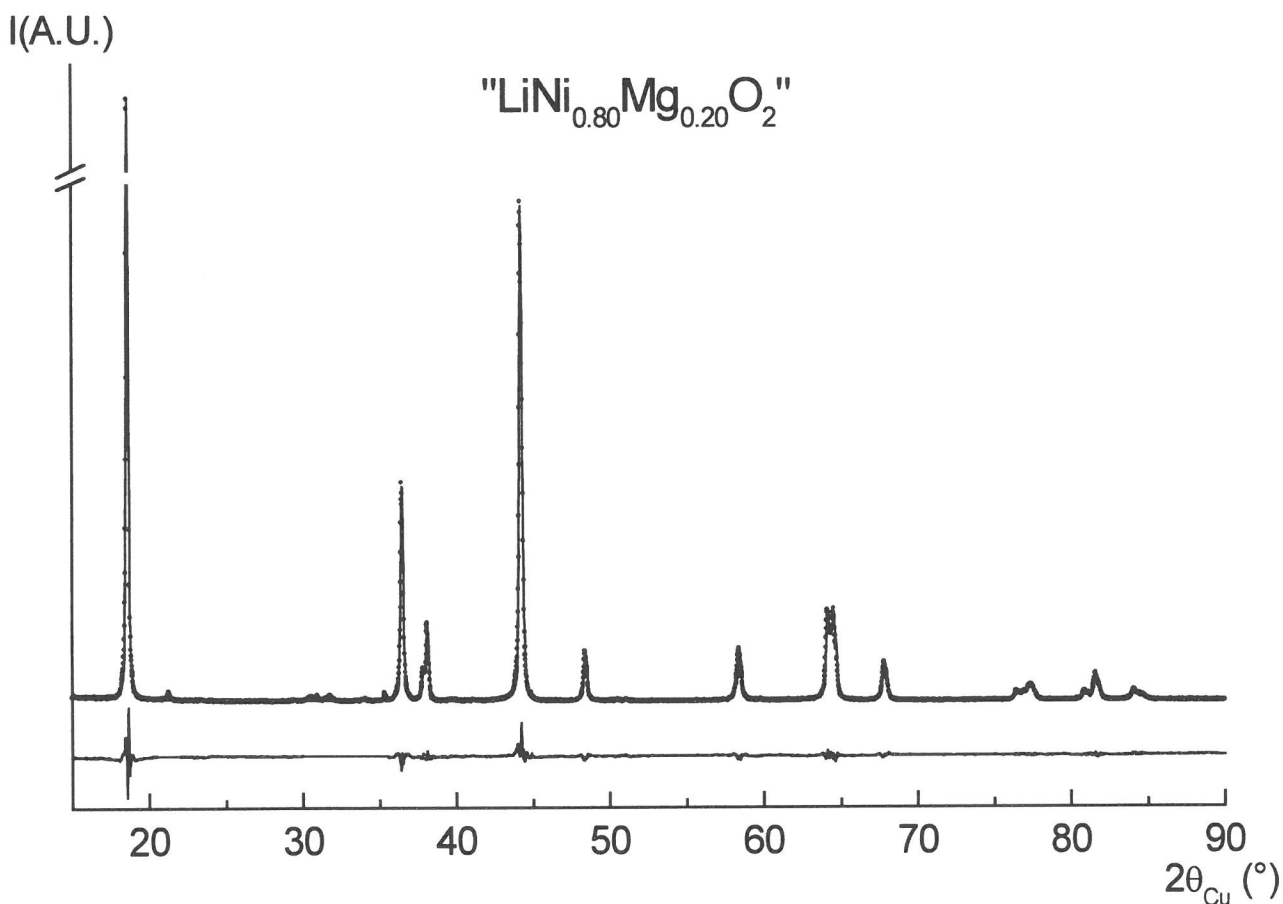


Figure C. 2 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase " $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_2$ " expérimental (pointillés) et calculé (trait continu). Le bon accord observé entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré :



LiNi_{0.95}Mg_{0.05}O₂	Constraints
Space Group : R-3m	$n(\text{Li}) + n(\text{Mg}_1) = 1$
$a_{\text{hex.}} = 2.8769(2) \text{ \AA}$	$n(\text{Ni}) + n(\text{Mg}_2) = 1$
$c_{\text{hex.}} = 14.212(2) \text{ \AA}$	$n(\text{Ni}) / ((n(\text{Mg}_1) + n(\text{Mg}_2))) = 19$
	$B(\text{Li}) = B(\text{Mg}_1) \quad B(\text{Ni}) = B(\text{Mg}_2)$

Atoms	Site	Wyckoff positions			B _{iso} (Å ²)	Occupancy
Li	3b	0	0	½	0.3(7)	0.99(2)
Mg ₁	3b	0	0	½	0.3(7)	0.01(2)
Ni	3a	0	0	0	1.03(8)	0.96(2)
Mg ₂	3a	0	0	0	1.03(8)	0.04(2)
O	6c	0	0	0.2595(6)	1.3(2)	2.000

Conditions of the run

⇒ Temperature	300 K
⇒ Angular range	$10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
⇒ Step scan increment (2θ)	0.02°
⇒ Number of fitted parameters	15

Profil parameters

Profil fonction : Pseudo-Voigt $PV = \eta L + (1 - \eta) G \quad \eta = \eta_0 + X(2\theta)$

⇒ Eta	$\eta_0 = 0.48(6)$ $X = 0.006(2)$
⇒ Halfwidth parameters	$U = -0.01(1)$ $V = 0.05(1)$ $W = 0.03(2)$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 12.3 \% \quad R_{\text{B}} = 2.65 \%$$

Tableaux C. I : Principaux résultats déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X associé à la phase "LiNi_{0.95}Mg_{0.05}O₂". Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

LiNi_{0.80}Mg_{0.20}O₂	Constraints
Space Group : R-3m	$n(\text{Li}) + n(\text{Mg}_1) = 1$
$a_{\text{hex.}} = 2.8852(2) \text{ \AA}$	$n(\text{Ni}) + n(\text{Mg}_2) = 1$
$c_{\text{hex.}} = 14.249(2) \text{ \AA}$	$n(\text{Ni}_2) / n(\text{Mg}_1) + n(\text{Mg}_2) = 4$
	$B(\text{Li}) = B(\text{Mg}_1) \quad B(\text{Ni}) = B(\text{Mg}_2)$

Atoms	Site	Wyckoff positions			$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Occupancy
Li	3b	0	0	1/2	0.6(4)	0.90(2)
Mg ₁	3b	0	0	1/2	0.6(4)	0.10(2)
Ni	3a	0	0	0	1.43(7)	0.88(2)
Mg ₂	3a	0	0	0	1.43(7)	0.12(2)
O	6c	0	0	0.2585(4)	1.54(16)	2.000

Conditions of the run

⇒ Temperature	300 K
⇒ Angular range	$10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
⇒ Step scan increment (2θ)	0.02°
⇒ Number of fitted parameters	15

Profil parameters

Profil fonction : Pseudo-Voigt $PV = \eta L + (1 - \eta) G \quad \eta = \eta_0 + X(2\theta)$

⇒ Eta	$\eta_0 = 0.70(6)$ $X = -0.003(1)$
⇒ Halfwidth parameters	$U = 0.04(1)$ $V = 0.06(1)$ $W = 0.07(2)$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 12.0 \% \quad R_{\text{B}} = 3.35 \%$$

Tableaux C. II : Principaux résultats déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X associé à la phase "LiNi_{0.80}Mg_{0.20}O₂". Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

y in " $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ "	$a_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}$ (Å)	$Z_{\text{ox.}}$	$d_{\text{Li(Mg,Ni)-O}}$ (Å)	$d_{\text{Ni(Mg)-O}}$ (Å)	Formula	$R_{\text{wp}}(\%)$	$R_{\text{B}}(\%)$
0.00	2.8766(4)	14.211(7)	0.2596(6)	2.122(6)	1.964(5)	$[\text{Li}_{0.98}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.02}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.98}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.02}]\text{O}_2$	12.1	2.17
0.01	2.8759(6)	14.205(3)	0.2597(8)	2.121(7)	1.963(6)	$[\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.01}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.98}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.02}]\text{O}_2$	16.0	4.75
0.02	2.8777(3)	14.209(2)	0.2600(6)	2.126(5)	1.961(4)	$[\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.98}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.02}]\text{O}_2$	11.8	2.85
0.05	2.8769(2)	14.211(2)	0.2595(6)	2.121(5)	1.964(4)	$[\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.93}\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}]\text{O}_2$	12.3	2.65
0.10	2.8751(2)	14.219(2)	0.2588(6)	2.114(5)	1.969(4)	$[\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.86}\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.06}\text{Mg}_{0.08}]\text{O}_2$	13.2	2.14
0.15	2.8807(2)	14.233(2)	0.2586(5)	2.116(4)	1.974(4)	$[\text{Li}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.86}\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.04}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$	10.0	2.28
0.20	2.8852(2)	14.249(2)	0.2585(4)	2.118(4)	1.978(3)	$[\text{Li}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.86}\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.02}\text{Mg}_{0.12}]\text{O}_2$	12.0	3.35

Tableau C. III : Paramètres cristallographiques, distributions cationiques et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$).

C. I. 1. 2. c. Evolution des paramètres structuraux et de la distribution cationique en fonction du taux de magnésium y

Nous avons également représenté sur la figure C. 3, l'évolution en fonction du taux de substitution y des paramètres et du volume de maille, de la variation du degré d'oxydation moyen du nickel, (calculé à partir des résultats de diffraction des rayons X (Tableau C. III)) et du taux de cations présents en excès sur le site du lithium. Deux domaines principaux doivent être considérés selon la valeur de y . Pour les faibles taux de substitution ($y \leq 0.10$), le taux de cations (Mg^{2+} et/ou Ni^{2+}) en excès dans l'espace interfeuillelet est presque constant (Figure C. 3. e). Aucune évolution significative des paramètres de maille avec y n'est observée. Pour les forts taux de substitution, le taux croissant d'ions Mg^{2+} situés soit dans le feuillelet soit dans l'espace interfeuillelet, conduit à une augmentation simultanée des paramètres a_{hex} et c_{hex} avec y (Figure C. 3. a-b).

L'analyse plus détaillée des résultats déduits des affinements Rietveld montre que :

- Le composé non substitué est caractérisé par un très faible déficit en lithium puisque seulement 2 % d'ions nickel sont présents sur le site du lithium (Tableau C. III). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus précédemment pour des matériaux synthétisés par voie solide à 700°C ³⁷. Comme nous l'avons déjà rappelé, les considérations stériques conduisent à supposer que les ions nickel en excès dans l'espace interfeuillelet sont à l'état divalent, ce qui implique qu'un taux équivalent d'ions Ni^{2+} est présent dans le feuillelet pour la compensation des charges (Tableau C. III).
- L'écart à la stœchiométrie en lithium pour les matériaux $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ faiblement substitués en magnésium ($0 < y \leq 0.02$), est caractérisé par la présence de tous les ions magnésium dans l'espace interfeuillelet. Pour le composé $\text{LiNi}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$, comme il n'y a pas assez d'ions Mg^{2+} pour compenser le déficit en lithium, un faible taux d'ions Ni^{2+} est également présent dans l'espace interfeuillelet. De telles distributions cationiques impliquent la présence d'ions Ni^{2+} dans le feuillelet pour la compensation des charges (Tableau C. III). Il en résulte que le degré d'oxydation moyen du nickel pour ces matériaux est toujours inférieur à 3 (Figure C. 3. d).

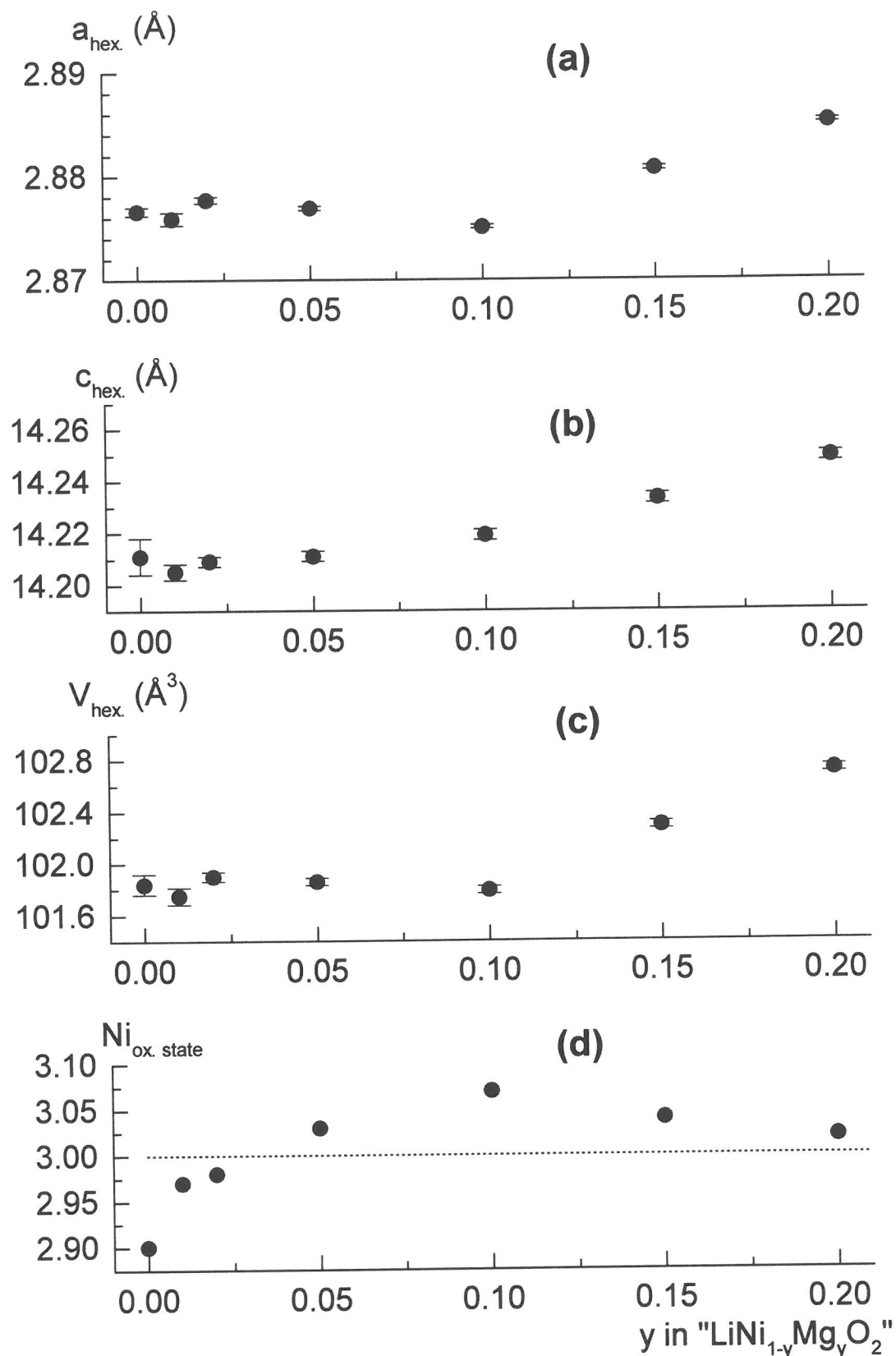


Figure C. 3 : Variation en fonction de y des paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} , du volume de la maille V_{hex} et du degré d'oxydation moyen du nickel (déduit de la distribution cationique) pour les phases " $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ". Les écarts types associés aux valeurs ont également été reportés.

- Pour les composés plus riches en magnésium ($y = 0.05, 0.10$), un faible taux d'ions magnésium est présent dans l'espace interfeuillelet. Le feuillelet est donc simultanément occupé par des ions Mg^{2+} , Ni^{3+} et par un faible taux d'ions Ni^{4+} qui permet d'équilibrer les charges. L'existence d'ions nickel tétravalent conduit à une augmentation du degré d'oxydation moyen du nickel, qui devient supérieur à 3 (Figure C. 3. d).
- Les composés $LiNi_{0.85}Mg_{0.15}O_2$ et $LiNi_{0.80}Mg_{0.20}O_2$ sont caractérisés par la présence d'un très fort taux d'ions Mg^{2+} sur le site du lithium. Ce résultat à priori surprenant conduit à une diminution du degré d'oxydation moyen du nickel (Figure C. 3. d).

C. I. 1. 3. Etude du comportement magnétique

Comme la nature des ions "étrangers" présents sur le site du lithium (ions Mg^{2+} diamagnétiques ou ions Ni^{2+} paramagnétiques) doit considérablement influencer le comportement magnétique des phases $LiNi_{1-y}Mg_yO_2$, nous avons entrepris cette étude afin de confirmer l'occupation préférentielle des ions magnésium dans l'espace interfeuillelet. L'objectif de cette étude n'était pas de réaliser une caractérisation complète du comportement magnétique de ces matériaux, mais de déterminer seulement les distributions cationiques.

Pour cette étude, toutes les expériences ont été réalisées sur un susceptomètre automatique DSM8-Manics, dans le domaine de température : $4\text{ K} < T < 300\text{ K}$, sous un champ magnétique de 1.8 T.

Dans le cas du système $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$, nous savons que la présence d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillelet affecte considérablement les propriétés magnétiques de ces composés, puisqu'elle induit de fortes interactions antiferromagnétiques Ni-O-Ni à 180° entre les ions proches voisins situés respectivement dans le feuillelet et dans l'espace interfeuillelet⁴⁵ (Figure C. 4. a). Il se crée alors des clusters ferrimagnétiques dont le nombre est directement relié au taux d'ions nickel sur le site du lithium³⁷. Pour les faibles valeurs de z, les clusters sont statistiquement distribués dans la matrice $LiNiO_2$ et n'exercent pas d'interaction

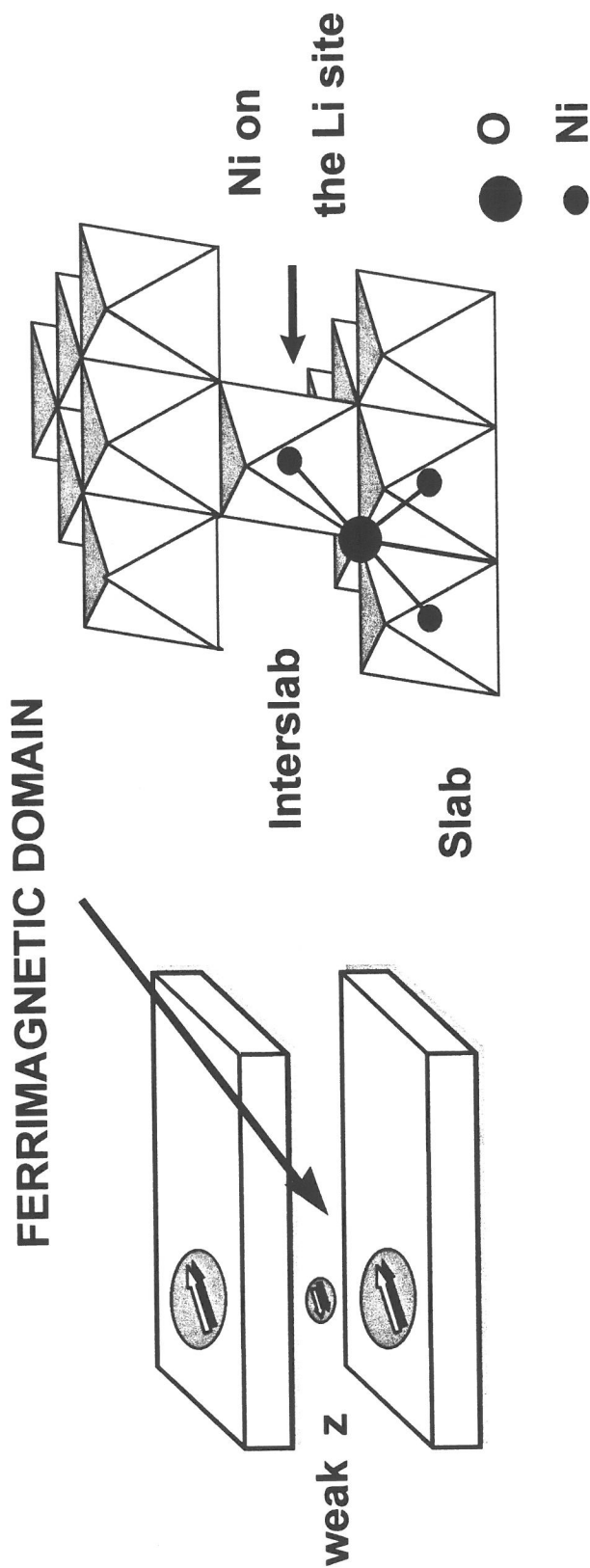


Figure C. 4. a : Représentation schématique des interactions magnétiques dans $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$, à basse température. La présence d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillet, couplés antiferromagnétiquement aux ions nickel des deux feuillets adjacents, conduit à l'existence de micro-domaines ferrimagnétiques.

magnétique entre eux. Aucun ordre magnétique ne se produit et la courbe $1/\chi = f(T)$ décrit une loi de Curie-Weiss. L'étude des propriétés magnétiques constitue alors une méthode élégante pour quantifier le taux d'ions nickel présent dans l'espace interfeuillet, comme cela a été précédemment montré par Rougier *et al.* ^{11, 37}. Quand z augmente, la susceptibilité magnétique devient infinie à basse température et la température d'ordre augmente rapidement. Les effets induits par la présence des ions nickel dans l'espace interfeuillet sont détectables quelque soit la valeur du champ magnétique. Récemment, il a été montré que lorsque le taux z est supérieur à une valeur critique $z_c \approx 0.14$, les interactions entre les clusters deviennent très importantes et une percolation se produit ⁴⁶.

Sur la figure C. 4. b, nous avons représenté la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique, pour les composés substitués $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_2$ et pour deux phases non substituées $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0.02, 0.06$). Les données expérimentales relatives à la phase $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$ sont issues d'une étude précédemment réalisée par Rougier *et al.* ³⁷. La différence observée entre les deux courbes magnétiques relatives aux deux phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z = 0.02, 0.06$) met clairement en évidence la présence de clusters ferrimagnétiques pour le matériau le plus déficitaire en lithium ⁴⁷. La forme de la courbe magnétique de $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est très proche de celle reportée par Kanno *et al.* pour la composition $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{1.01}\text{O}_2$ ⁴⁸. D'autre part, ces auteurs ont montré pour la composition $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{1.05}\text{O}_2$ un comportement similaire à celui observé pour $\text{Li}_{0.94}\text{Ni}_{1.06}\text{O}_2$. La présence de domaines ferrimagnétiques dans ce dernier matériau a été mise en évidence par l'existence d'une irréversibilité sur les cycles d'hystérésis (aimantation - champ ($M = f(H)$)), qui n'a pas été détectée pour la composition $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ⁴⁹.

Cependant, la figure C. 4. b montre aussi un comportement magnétique complètement différent entre les phases pures et les phases substituées. En effet, pour les composés $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_2$, la courbe $1/\chi = f(T)$ est caractéristique d'un comportement de type Curie-Weiss au dessus de 70 K. Une anomalie est observée autour de 175 K sur la courbe magnétique de $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_2$. Ce phénomène est probablement lié à la présence des ions diamagnétiques Mg^{2+} sur le site du nickel qui doit casser le phénomène de frustration triangulaire au sein du feuillet et donc induire un comportement magnétique

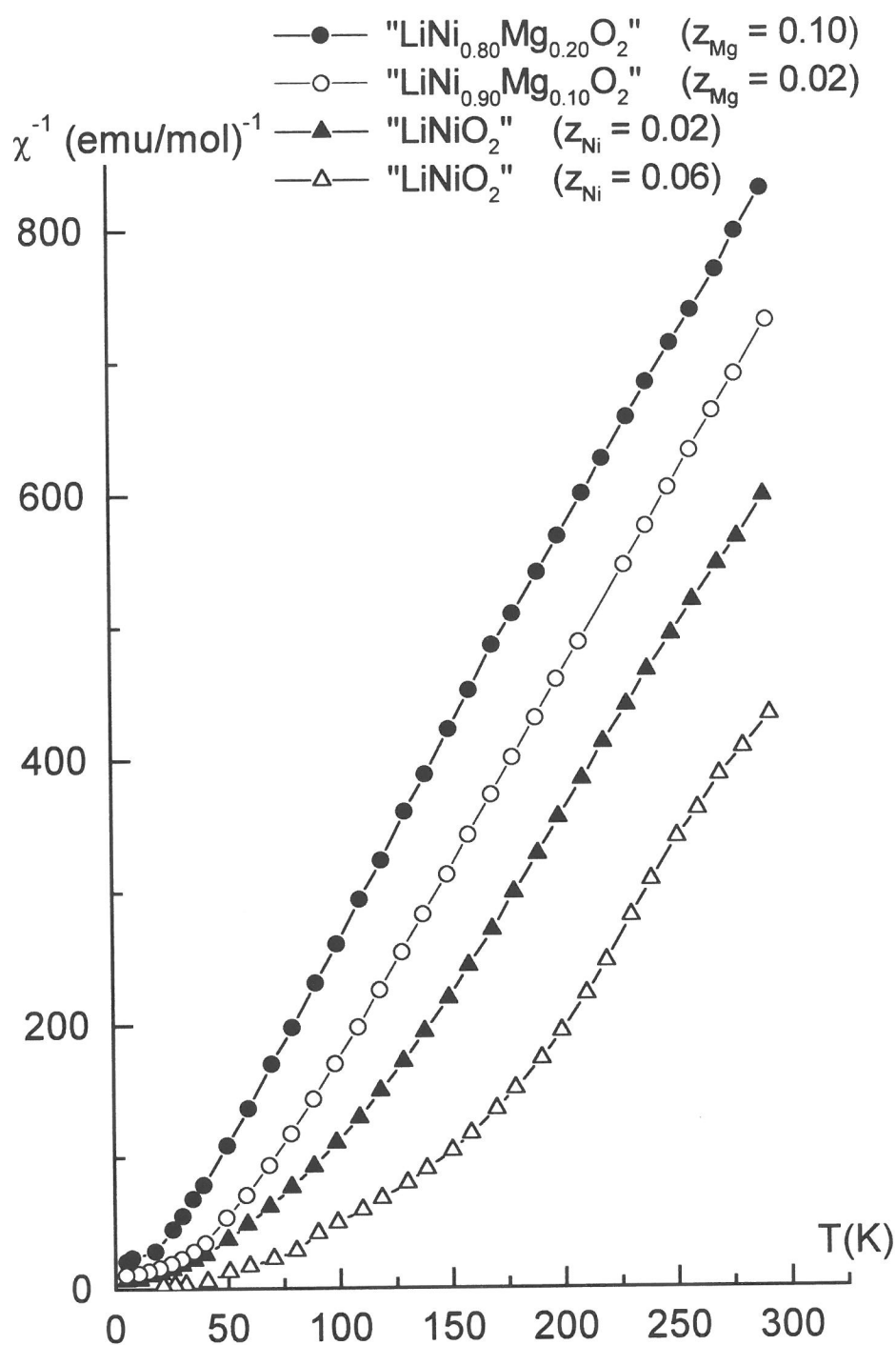


Figure C. 4. b : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire pour les phases " $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ " ($y = 0.10 ; 0.20$) et " $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ " ($z = 0.02 ; 0.06$). Les taux d'ions magnésium (z_{Mg}) ou nickel (z_{Ni}) présents dans l'espace interfeuillet ont été précisés dans la légende.

beaucoup plus compliqué. La comparaison des constantes de Curie expérimentales et théoriques reportées dans le tableau C. IV, confirme les formules chimiques déduites des affinements des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld. La différence de comportement magnétique entre $Li_{0.98}Ni_{1.02}O_2$ et les phases substituées montre donc sans ambiguïté que le taux de clusters magnétiques dans les deux composés dopés est négligeable. Comme un taux significatif d'ions Mg^{2+} (ou Ni^{2+}) a été détecté dans l'espace interfeuillelet pour la phase $LiNi_{0.80}Mg_{0.20}O_2$ lors de l'analyse par diffraction des rayons X, ceci prouve qu'aucun ion Ni^{2+} n'est présent sur le site du lithium et que seuls les ions Mg^{2+} diamagnétiques occupent l'espace interfeuillelet. Dans l'hypothèse d'une occupation partielle du site du lithium par les ions Ni^{2+} , la courbe de susceptibilité magnétique serait très proche de celle de $Li_{0.94}Ni_{1.06}O_2$, ce qui n'est pas le cas.

L'étude des propriétés magnétiques a donc permis de confirmer que pour les phases déficitaires en lithium, les ions divalents présents dans l'espace interfeuillelet pour assurer la compensation des charges sont préférentiellement les ions Mg^{2+} plutôt que les ions Ni^{2+} . Cette technique a d'ailleurs été récemment utilisée pour prouver que pour les systèmes de phases $LiNi_{1-y}Al_yO_2$, les ions Ni^{2+} paramagnétiques sont préférentiellement localisés dans l'espace interfeuillelet, au détriment des ions Al^{3+} diamagnétiques ^{11, 50}.

y in "LiNi _{1-y} Mg _y O ₂ "	Formula deduced from the Rietveld refinement	Curie constant	
		C _{theor.}	C _{exp.}
0.0	[Li _{0.98} Ni ^{II} _{0.02}][Ni ^{III} _{0.98} Ni ^{II} _{0.02}]O ₂	0.41	0.37
0.10	[Li _{0.98} Mg _{0.02}][Ni ^{III} _{0.86} Ni ^{IV} _{0.06} Mg _{0.08}]O ₂	0.32	0.34
0.20	[Li _{0.90} Mg _{0.10}][Ni ^{III} _{0.86} Ni ^{IV} _{0.02} Mg _{0.12}]O ₂	0.32	0.35

Tableau C. IV : Comparaison des constantes de Curie expérimentales et théoriques pour les phases "LiNi_{1-y}Mg_yO₂" (y = 0, 0.10, 0.20). Les constantes expérimentales ont été déterminées en affinant la section des courbes magnétiques relative au domaine paramagnétique dans le domaine de température 175 - 300 K. Les constantes théoriques ont été calculées à partir de la relation suivante : $C_{theor.} = 0.3755 \times n_{Ni^{III}} + 2 \times n_{Ni^{II}}$ (où $n_{Ni^{III}}$ et $n_{Ni^{II}}$ désignent respectivement le nombre d'ions Ni^{III} et le nombre d'ions Ni^{II} par mole).

C. I. 1. 4. Influence de la substitution du magnésium au nickel sur la distribution cationique

Nous savons que l'écart à la stœchiométrie des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ est lié à l'instabilité des ions nickel trivalent, qui implique la présence de z ions nickel divalent dans le feuillet et z ions nickel divalent dans l'espace interfeuillet pour la compensation des charges. Dans le cas des systèmes substitués $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, la taille et l'état de charge du cation M peuvent influencer sur la stabilité relative des couples redox ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$) dans le matériau et impliquer une évolution de la distribution des états d'oxydation des deux types de cations (Ni et M)⁵⁰. Ainsi, la substitution du cobalt au nickel stabilise le caractère lamellaire des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, car la différence de taille entre les ions nickel et cobalt implique une contraction du feuillet NiO_2 qui déstabilise la présence d'ions nickel divalent sur le site 3a ($r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$). Aucun ion Ni^{2+} n'est donc exigé dans l'espace interfeuillet pour la compensation des charges⁸. Les matériaux $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y \geq 0.30$) possèdent ainsi une stœchiométrie idéale^{6, 8, 9, 31}. Par contre, les phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ sont fortement déficitaires en lithium car les ions Fe^{3+} plus volumineux que les ions Ni^{3+} , induisent une augmentation de l'épaisseur du feuillet qui déstabilisent les ions nickel trivalent ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.645 \text{ \AA}$)¹⁸. Dans le système $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, la distribution cationique est par contre fortement corrélée à la différence de charge entre les ions magnésium et cobalt, puisque la substitution d'un ion cobalt par un ion magnésium dans le feuillet induit la présence d'un ion cobalt tétravalent, selon le mécanisme de compensation des charges : $2 \text{Co}^{3+} \rightarrow 1 \text{Mg}^{2+} + 1 \text{Co}^{4+}$ ³². Pour Tukamoto *et al.*, ce phénomène induit la formation de trous électroniques dans la bande de valence t_2 du cobalt qui est responsable de l'augmentation de la conductivité électrique des oxydes de cobalt substitués, observée expérimentalement lorsque le taux de magnésium augmente.

Dans le cas du système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, il faut considérer simultanément les deux effets stérique et électronique pour expliquer l'évolution de la distribution cationique avec y . En effet, nous ne pouvons pas tenir compte uniquement de l'effet stérique, car étant donné la forte différence de taille entre les ions Mg^{2+} et Ni^{3+} , la présence des ions magnésium dans le feuillet

devrait conduire à une stabilisation des ions Ni^{2+} sur le site 3a et donc à l'existence d'un fort déficit en lithium dans l'espace interfeuillet. Cependant, ce cas de figure est complètement incompatible avec la présence préférentielle des ions Mg^{2+} dans l'espace interfeuillet pour compenser le déficit en lithium. Si nous considérons exclusivement l'effet de compensation de charge ($2 \text{Ni}^{3+} \rightarrow 1 \text{Mg}^{2+} + 1 \text{Ni}^{4+}$), la présence d'ions Ni^{4+} sur le site 3a devrait déstabiliser les ions Ni^{2+} dans le feuillet et induire ainsi une augmentation du caractère lamellaire de la structure des matériaux. Comme dans le système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, l'évolution de la distribution cationique des phases avec y est beaucoup plus compliquée, ceci montre clairement que les deux phénomènes doivent être considérés simultanément (Tableau C. III) :

- Pour les faibles valeurs de y ($y = 0.01$), il n'y a pas assez d'ions magnésium pour compenser le déficit en lithium ; des ions Ni^{2+} occupent donc simultanément le feuillet et l'espace interfeuillet (Figure C. 5).
- Quand $y \geq 0.02$, les taux de substitution sont suffisamment importants pour impliquer la présence exclusive d'ions Mg^{2+} dans l'espace interfeuillet pour compenser le déficit en lithium ; une phase quasi-2D est alors obtenue pour $y = 0.02, 0.05$ et 0.10 . Pour $y = 0.02$, un faible taux d'ions nickel divalent est en fait encore présent sur le site 3a pour assurer l'équilibre des charges, car le taux de magnésium n'est pas suffisant pour compenser à la fois les charges et le déficit en lithium dans le matériau. Pour $y \geq 0.05$, un faible taux d'ions nickel tétravalent est par contre localisé sur le site 3a car les ions magnésium sont localisés majoritairement dans le feuillet (Figure C. 5). Nous pouvons supposer qu'il existe une composition intermédiaire ($0.02 < y < 0.05$) pour laquelle la phase $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ est caractérisée par la distribution cationique suivante : $[\text{Li}_{1-y/2}\text{Mg}_{y/2}]_{3b}[\text{Ni}_{1-y/2}\text{Mg}_{y/2}]_{3a}\text{O}_2$ avec la moitié des ions magnésium localisée dans le feuillet pour compenser l'excès de charge induit par la présence de l'autre moitié des ions magnésium dans l'espace interfeuillet (Figure C. 5), les ions nickel étant uniquement présents à l'état trivalent.
- Lorsque les taux de substitution deviennent importants ($y > 0.10$), il faudrait cependant un taux significatif d'ions Ni^{4+} dans le feuillet pour compenser les charges induites par les ions magnésium présents en grande quantité sur le site du nickel. Cependant la forte

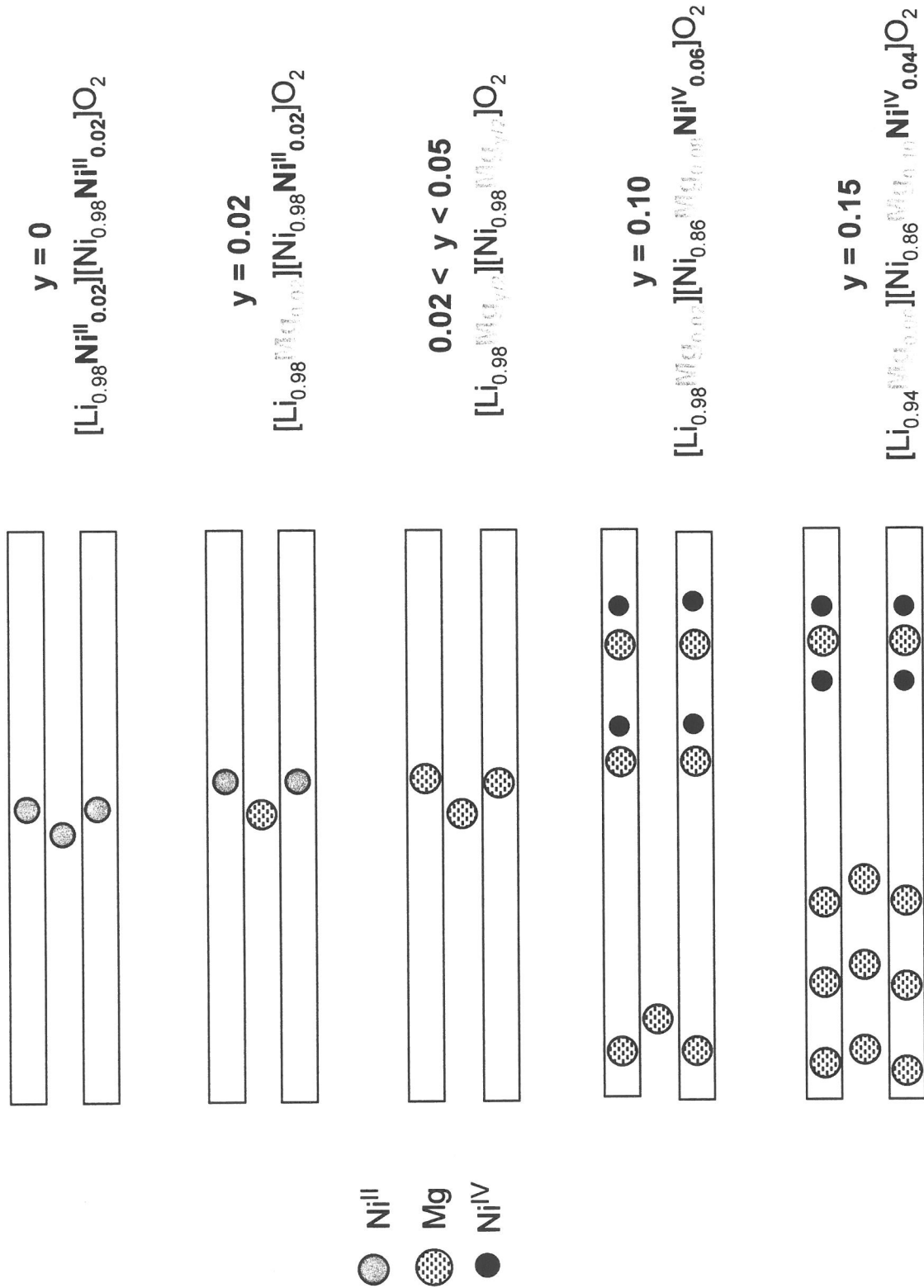


Figure C. 5 : Représentation schématique de l'évolution de la distribution cationique des phases " $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ " avec y . Seuls deux feuillets successifs ont été représentés.

différence de taille entre les ions Mg^{2+} et Ni^{4+} déstabilise la présence des ions nickel à l'état tétravalent au voisinage des ions magnésium. De ce fait, le taux d'ions Ni^{4+} du feuillet diminue quand y augmente et un taux significatif d'ions Mg^{2+} est alors nécessaire dans l'espace interfeuillet pour assurer l'électroneutralité (Figure C. 5). D'autre part, la distribution cationique observée pour les composés $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_2$ peut être également reliée aux conditions de synthèse. En effet, si les phases présentaient un faible écart à la stœchiométrie (avec un très faible taux d'ions Mg^{2+} dans l'espace interfeuillet), un fort rapport $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$ serait nécessaire pour la compensation des charges. Cependant, comme cela a déjà été rapporté précédemment ⁵⁰, au cours du traitement thermique à haute température, les conditions expérimentales ne sont probablement pas assez oxydantes pour obtenir de tels taux d'ions Ni^{4+} . Un taux significatif d'ions magnésium est par conséquent localisé dans l'espace interfeuillet pour réduire le degré d'oxydation moyen du nickel dans le matériau.

C. I. 2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE

Nous avons entrepris une étude électrochimique générale des composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$) pour déterminer l'influence de la substitution du magnésium au nickel sur le comportement du nickelate de lithium en cyclage.

Toutes les batteries ont été préparées selon le processus décrit au chapitre B. I. 1. 2. Elles ont été cyclées à température ambiante en mode galvanostatique ⁵¹.

C. I. 2. 1. Evaluation des performances électrochimiques à régime C/10

Sur la figure C. 6, nous avons représenté les courbes de cyclage électrochimique obtenues à régime C/10, dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} \leq V \leq 4.15 \text{ V}$, pour les composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.10$ et 0.15). Nous avons également précisé sur la figure, la capacité réversible moyenne de chaque électrode positive, calculée sur les dix premiers cycles.

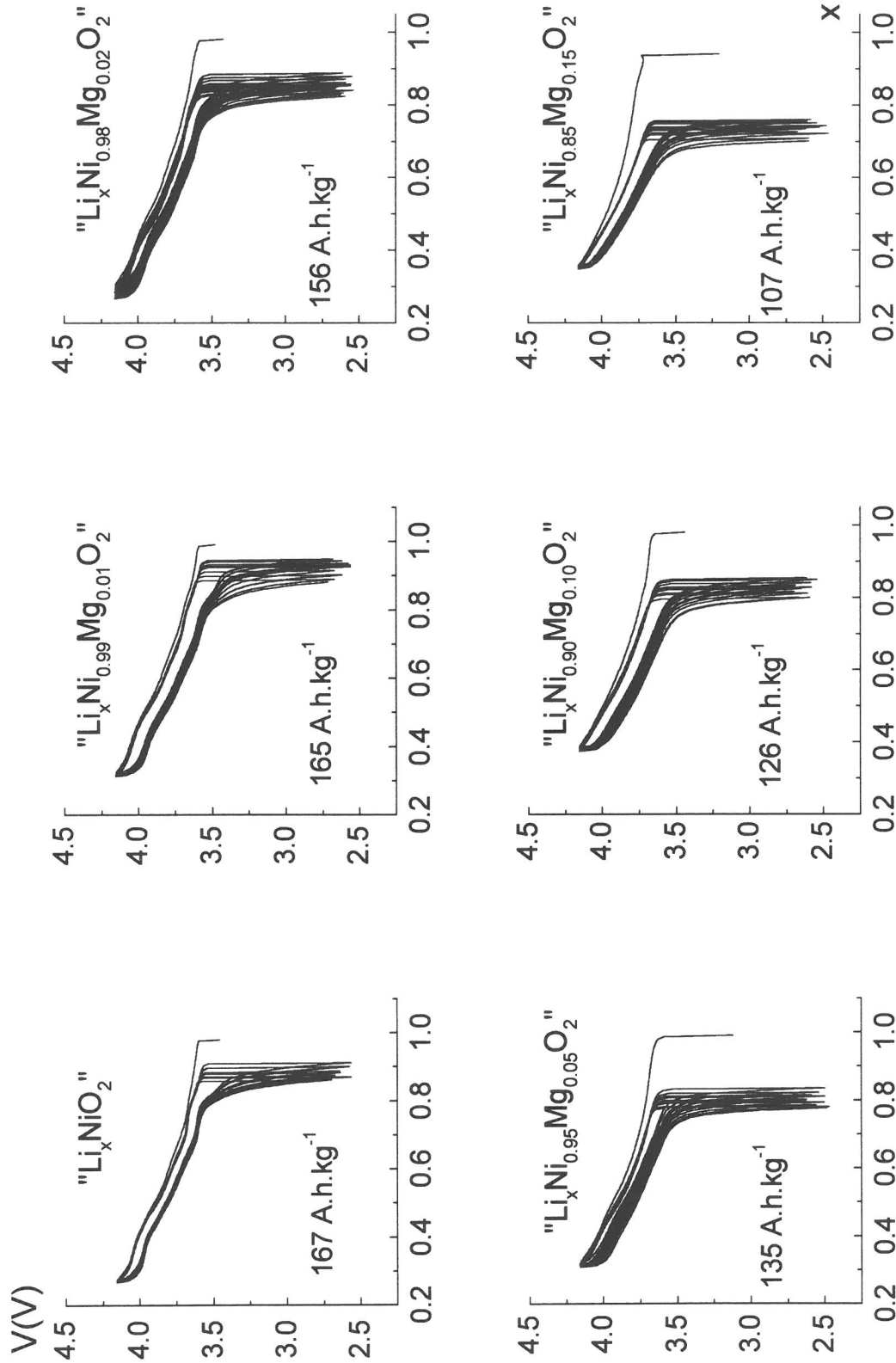


Figure C. 6 : Courbes de cyclage électrochimique des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} < V < 4.15 \text{ V}$ à régime $\text{C}/10$. La capacité réversible moyenne calculée sur les dix premiers cycles a été précisée pour chaque matériau.

L'allure des courbes électrochimiques montre que, quel que soit le taux de magnésium dans le matériau actif, la réversibilité du processus de désintercalation-intercalation des ions lithium est très satisfaisante. De plus, la polarisation des batteries est faible dans tous les cas. Les phases faiblement substituées ($y \leq 0.05$) sont caractérisées par une très bonne capacité réversible ($> 130 \text{ Ah.kg}^{-1}$). Les performances électrochimiques tendent évidemment à diminuer quand y augmente, car le magnésium reste à l'état divalent et ne participe donc pas au processus d'oxydo-réduction du matériau actif. Le nombre d'électrons échangés au cours du cyclage électrochimique diminue donc avec le taux d'ions Ni^{3+} présent dans le matériau (Tableau C. III), ce qui implique une diminution de la capacité réversible théorique quand y augmente.

C. I. 2. 2. Etude en O.C.V.

Les batteries $\text{Li} // \text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15$ et 0.20) ont été cyclées en alternant des périodes de charge (décharge) et de relaxation (Open Circuit Voltage) de manière à rester très proche de l'équilibre thermodynamique et à pouvoir ainsi mettre en évidence les évolutions structurales qui apparaissent au cours du cyclage électrochimique.

Cette méthode de cyclage consiste à alterner des périodes de charge (ou de décharge) avec des périodes de relaxation pour permettre au système de revenir spontanément vers son potentiel d'équilibre. Nous avons choisi pour cette étude d'imposer la désintercalation (ou l'intercalation) de 0.02 Li par période de charge (ou de décharge) à régime lent ($C/200$). Les périodes de relaxation ont été interrompues dès que le critère de fin de relaxation de 1 mV.h^{-1} a été atteint. L'ensemble des courbes OCV est présenté sur la figure C. 7.

Une évolution continue de l'allure des courbes électrochimiques est observée lorsque le taux de magnésium dans le matériau d'électrode positive augmente. Dans la grande majorité du domaine d'intercalation-désintercalation, la polarisation des batteries (donnée par la hauteur des lignes verticales sur les courbes $V = f(x)$) est assez faible, ce qui indique une cinétique de diffusion du lithium relativement élevée dans les matériaux, mais qui semble diminuer avec y . Cette polarisation tend à être beaucoup plus importante pour les compositions $y = 0.15$ et

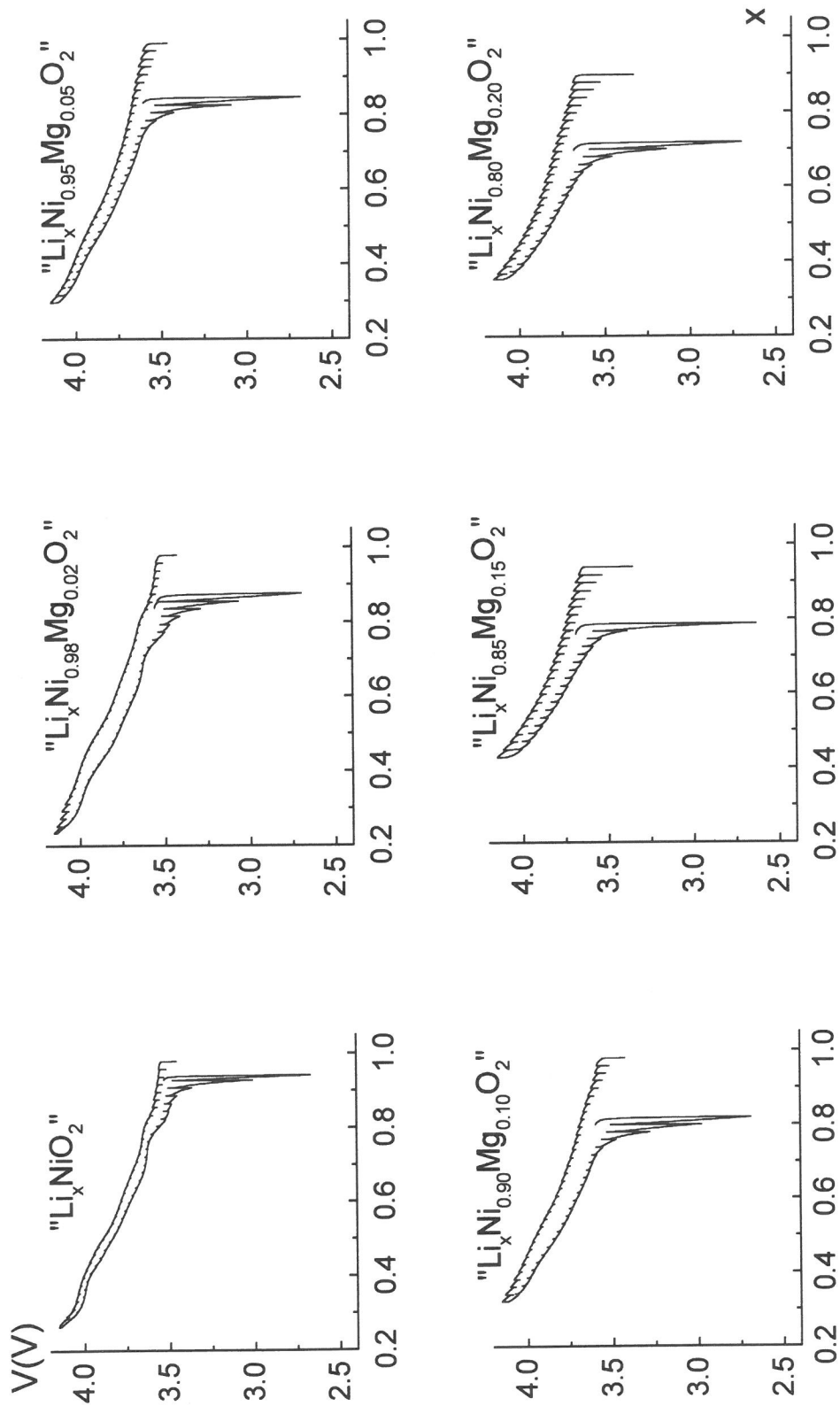


Figure C. 7 : Premier cycle électrochimique en OCV des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} < V < 4.15 \text{ V}$ (critère de fin de relaxation $dV / dt = 1 \text{ mV.h}^{-1}$).

$y = 0.20$, en accord avec la présence d'un taux important d'ions magnésium dans l'espace interfeuillet des composés de départ.

D'autre part, à la fin du processus de décharge, la polarisation de la batterie augmente fortement car lorsque les sites de l'espace interfeuillet sont presque tous occupés, la réintercalation des derniers ions lithium devient difficile et la conductivité ionique à l'intérieur du matériau diminue. Nous pouvons cependant constater que pour tous les composés, la capacité irréversible à la fin de la première décharge est assez élevée. Ce résultat est en contradiction avec le caractère quasi-lamellaire de la structure des phases $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ (pour ces composés, un très faible taux de magnésium est présent sur le site du lithium). Ce point sera discuté par la suite.

Nous pouvons constater, sur les courbes électrochimiques relatives aux composés $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0, 0.02$), l'existence des plateaux de potentiel qui sont caractéristiques des transitions de phase se produisant au cours du processus de charge-décharge électrochimique dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z < 0.05$)⁵²⁻⁵⁵. Pour $y \geq 0.05$, l'évolution des courbes de potentiel en fonction de la composition en lithium est par contre presque continue ; ceci suggère que la substitution de 5 % de magnésium au nickel est suffisante pour supprimer les transitions de phase et assurer l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition en lithium.

C. I. 2. 3. Charge électrochimique à haut potentiel

Plusieurs batteries $\text{Li} // \text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.05, 0.10, 0.15$ et 0.20) ont été chargées à bas régime ($C/100$) jusqu'à environ 4.8 V, afin de désintercaler au maximum les ions lithium des matériaux d'électrode positive. Sur la figure C. 8, nous avons représenté les courbes de charge électrochimique qui ont été ainsi obtenues.

Nous pouvons constater que le taux d'ions lithium qui peut être réellement désintercalé au cours d'une charge complète est fortement corrélé à l'état d'oxydation du nickel dans le matériau initial. En effet, 0.8 ion lithium ($= \Delta x_{\text{exp.}}$) a pu être désinséré du composé $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$. Cette valeur est très proche de la valeur théorique ($\Delta x_{\text{theor.}} = 0.86$) obtenue si nous considérons que tous les ions Ni^{3+} , présents dans le feuillet du matériau de départ, ont

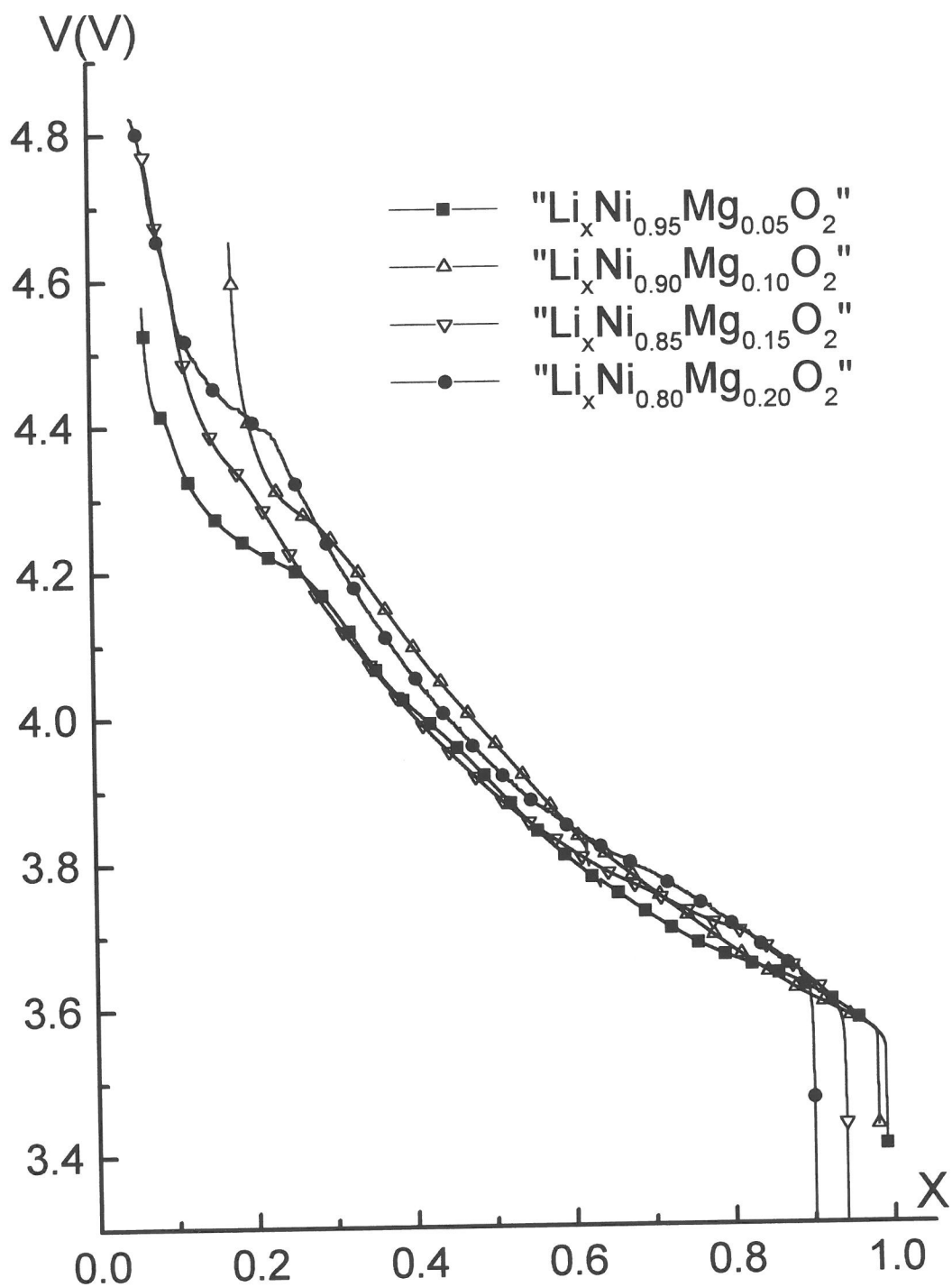


Figure C. 8 : Variation du potentiel de la batterie en fonction de la composition en lithium au cours de la charge électrochimique complète des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$. Les symboles ne correspondent pas à des points expérimentaux, ils servent à différencier les courbes.

entièrement oxydés. La même observation peut être faite pour les autres matériaux puisqu'une faible différence est obtenue entre les taux d'ions lithium que l'on peut théoriquement ($\Delta x_{\text{theor.}}$) et expérimentalement ($\Delta x_{\text{exp.}}$) désintercaler (Tableau C. V).

Ces résultats sont donc en accord avec les distributions cationiques déduites de l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld. Ils montrent que dans la gamme de potentiel considéré ($2.7 \text{ V} \leq V \leq 4.8 \text{ V}$), seuls les ions nickel participent au processus d'oxydo-réduction.

y in " $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ "	Formules déduites des affinements Rietveld	Taux de lithium	
		$\Delta x_{\text{theor.}}$	$\Delta x_{\text{exp.}}$
0.05	$[\text{Li}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.93}\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}]\text{O}_2$	0.93	0.92
0.10	$[\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.86}\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.06}\text{Mg}_{0.08}]\text{O}_2$	0.86	0.80
0.15	$[\text{Li}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.86}\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.04}\text{Mg}_{0.10}]\text{O}_2$	0.86	0.87
0.20	$[\text{Li}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}][\text{Ni}^{\text{III}}_{0.86}\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.02}\text{Mg}_{0.12}]\text{O}_2$	0.86	0.85

Tableau C. V : Comparaison des taux théoriques $\Delta x_{\text{theor.}}$ et expérimentaux $\Delta x_{\text{exp.}}$ d'ions lithium qui sont désintercalés au maximum au cours d'une charge électrochimique complète des batteries $\text{Li} // \text{"Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2\text{"}$ ($y = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$). Les valeurs expérimentales ont été déterminées à partir des courbes électrochimiques reportées sur la figure C. 8. Les valeurs théoriques ont été calculées à partir de l'étude par diffraction des rayons X.

C. I. 2. 4. Description du comportement électrochimique général des phases substituées $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$)

Cette étude électrochimique a permis de montrer que les phases substituées au magnésium présentent un très bon comportement réversible en cyclage. Dans le système $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, le taux z d'ions nickel présent en excès dans l'espace interfeuillet affecte considérablement les propriétés électrochimiques des matériaux car ces ions sont à l'origine de l'augmentation de la polarisation des batteries et de la capacité irréversible en fin de première

décharge (C.f. chapitre B. I. 2. 2). Par contre, même si le composé $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_2$ est assez fortement déficitaire en lithium et ne possède pas une très grande capacité réversible, son comportement réversible en cyclage est très stable.

La différence de comportement électrochimique entre les deux systèmes peut en fait être reliée à la différence de nature entre les cations étrangers localisés sur le site du lithium. En effet, pour Li_xNiO_2 , la détérioration des performances électrochimiques est fortement corrélée au changement d'état d'oxydation des ions nickel présents dans l'espace interfeuillet, au cours de la première charge électrochimique. Comme nous l'avons rappelé au chapitre B. I. 2. 2, ce phénomène induit la formation de rétrécissements locaux de l'espace interfeuillet qui gênent la diffusion des ions lithium et donc leur réintercalation au moins dans les six sites octaédriques situés autour des ions nickel localisés sur le site 3b (Figure C. 9. a) ^{56, 57}.

Dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, les ions magnésium, qui ont une taille très proche de celle des ions lithium, restent à l'état divalent au cours du cyclage électrochimique. Leur présence dans l'espace interfeuillet n'induit aucun effondrement de la structure au cours du cyclage et n'affecte donc pas de façon significative la réintercalation et la diffusion des ions alcalins dans l'espace interfeuillet (Figure C. 9. b). Ceci explique sans doute pourquoi les phases substituées au magnésium possèdent de bonnes propriétés électrochimiques même lorsqu'elles sont caractérisées par la présence d'un taux significatif d'ions magnésium dans l'espace interfeuillet.

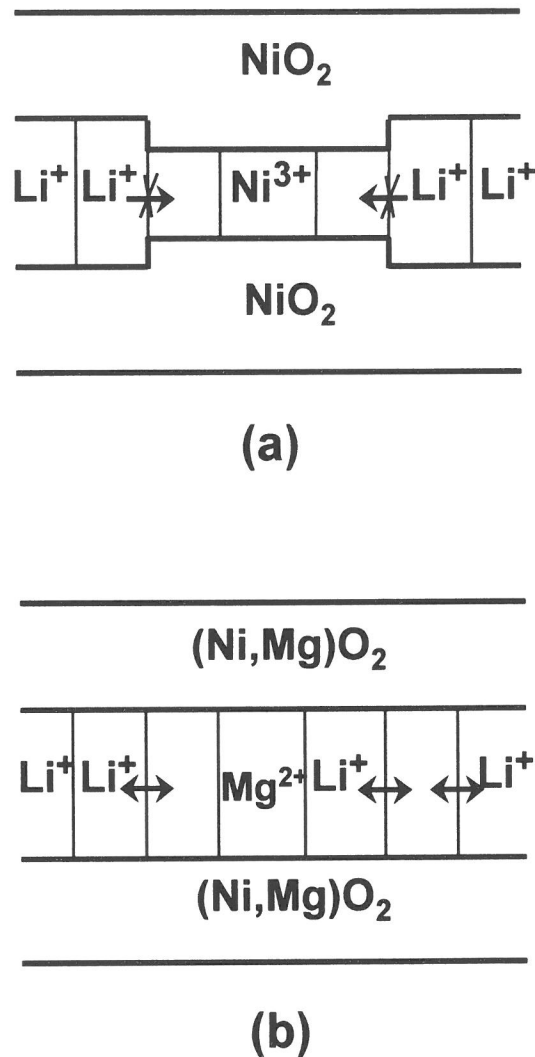


Figure C. 9 : Représentation schématique de l'espace interfeuillet après un cycle électrochimique : (a) pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, l'oxydation irréversible des ions Ni^{2+} induit des rétrécissements locaux qui gênent la diffusion des ions lithium et leur réintercalation en fin de décharge, (b) pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, les ions Mg^{2+} ne détériorent pas les performances électrochimiques en cyclage car ils ont une taille très proche de celle des ions Li^+ et restent à l'état divalent.

C. II. MODIFICATIONS STRUCTURALES LORS DU CYCLAGE DES PHASES $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.05, 0.10$)

C. II. 1. INTRODUCTION

L'étude structurale et physico-chimique du système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, a permis de montrer que ces matériaux substitués possèdent une structure quasi-lamellaire, les ions magnésium occupant préférentiellement l'espace interfeuillelet pour la compensation du déficit en lithium. Nous avons d'autre part remarqué que ces matériaux possèdent un bon comportement électrochimique en cyclage et que la substitution de 5 % de magnésium au nickel semble supprimer les transitions de phase qui se produisent au cours du processus d'oxydo-réduction pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Toutefois, les phases substituées sont caractérisées systématiquement par une capacité irréversible en fin de première décharge inattendue.

Afin de comprendre l'origine de ce phénomène et d'étudier précisément l'effet induit par la substitution partielle du magnésium au nickel sur l'évolution structurale des matériaux en cyclage, nous avons entrepris de réaliser la caractérisation structurale des systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.05$ et 0.10). Pour la suite de cette étude, nous prendrons en compte la stœchiométrie réelle en lithium des phases initiales, déduite de l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld : $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ (Tableau C. III).

C. II. 2. ETUDE ELECTROCHIMIQUE PRELIMINAIRE

L'électrochimie, surtout si elle est menée dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique, se comporte comme une sonde locale du potentiel électrochimique du matériau d'électrode positive et permet donc d'observer les changements structuraux qui s'opèrent au sein du matériau. Pour déterminer l'effet induit par la substitution partielle du magnésium au nickel sur les évolutions structurales en cyclage, des batteries constituées des matériaux d'électrode positive $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ ont été cyclées entre 2.7 V et 4.15 V, à régime C/100.

Les deux premiers cycles électrochimiques et les courbes dérivées correspondantes ($-\text{d}x/|\text{d}V| = f(V)$) sont reportés sur la figure C. 10. Nous constatons que, pour les deux systèmes substitués, le potentiel des batteries évolue de manière continue et monotone en fonction de la composition en lithium. De plus, aucun pic fin caractéristique d'une transition de phase de premier ordre n'est observé sur les courbes dérivées. Ces résultats suggèrent pour les deux systèmes substitués qu'aucune transition structurale du premier ordre ne se produit au cours du cyclage électrochimique et par conséquent qu'une solution solide existe dans tout le domaine de composition en lithium. Cependant, comme l'allure des courbes de cyclage n'est pas strictement uniforme, en accord avec la présence de pics larges sur les courbes dérivées, il n'est pas impossible que des transitions de phase du second ordre s'opèrent au cours du processus d'oxydo-réduction, comme cela a déjà été observé pour le système substitué au cobalt $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,80}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$ ^{58, 59}.

C. II. 3. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DES MODIFICATIONS STRUCTURALES AU COURS DE LA PREMIERE CHARGE ELECTROCHIMIQUE

C. II. 3. 1. Etude par diffraction des rayons X

L'étude électrochimique suggère que la substitution partielle du magnésium au nickel permet de supprimer les transitions de phases au cours du cyclage. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une caractérisation structurale par diffraction des rayons X, des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,96}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,92}\text{Mg}_{0,10}\text{O}_2$ obtenues par désintercalation électrochimique du lithium à partir des composés de départ $\text{Li}_{0,99}\text{Ni}_{0,96}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{0,92}\text{Mg}_{0,10}\text{O}_2$.

Les phases désintercalées ont été obtenues en chargeant galvanostatiquement les batteries Li / LiClO_4 + PC / électrode positive, à bas régime (C/100). Lorsque les batteries ont été chargées à des potentiels supérieurs à 4.2 V, nous avons utilisé l'électrolyte LiPF_6 (1 M) dans un mélange PC, EC et DMC (1 : 1 : 3) pour éviter les risques de décomposition à haut

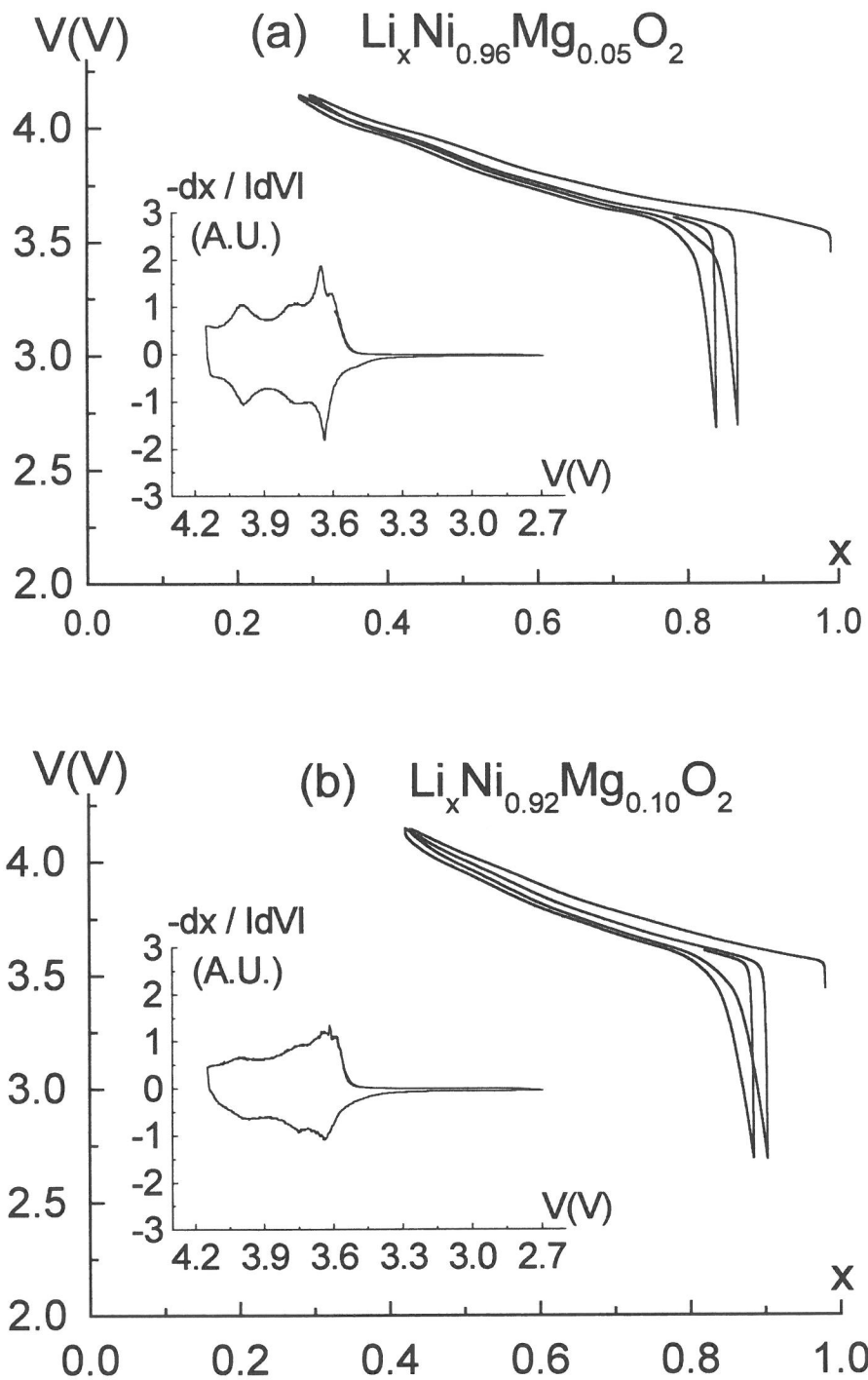


Figure C.10 : Courbes de cyclage électrochimique des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (a) et $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ (b) dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} < V < 4.15 \text{ V}$ à régime C/100. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel est représentée en encart.

potentiel. Les électrodes positives ont ensuite été récupérées en boîte à gants, lavées avec du DMC pour enlever toute trace de sel LiClO_4 ou LiPF_6 et séchées sous vide. Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux ont été enregistrés sur un diffractomètre D5000 dans les conditions suivantes : entre 10 et 120° (2θ), par pas de 0.02° , avec un temps de comptage de 10 s par pas. Pendant la durée des enregistrements, les électrodes ont été placées dans un porte-échantillon qui permet d'empêcher tout contact du matériau avec l'atmosphère ambiante et d'éviter ainsi tout risque d'évolution de ces phases métastables. Les paramètres cristallographiques ont été affinés en "full pattern matching" à l'aide du programme Fullprof⁴⁰.

Les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ ont été synthétisées tous les $\Delta x = 0.1$ pour $x \geq 0.30$ et tous les $\Delta x = 0.05$ pour $x < 0.30$, afin de couvrir tout le domaine de composition en lithium. Lors d'une charge complète, environ 0.9 et 0.8 ion lithium sont respectivement désintercalés de la structure hôte des matériaux $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$, en accord avec l'oxydation de tous les ions Ni^{3+} présents dans les phases initiales (C.f. chapitre C. I. 2. 3).

Sur la figure C. 11, nous avons superposé les courbes électrochimiques $V = f(x)$, obtenues pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ chargées à différentes compositions. Nous pouvons constater que ces courbes se superposent très bien, ce qui montre la bonne reproductibilité des résultats expérimentaux obtenus.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$, sont respectivement représentés sur les figures C. 12. a et C. 12. b. Nous pouvons observer un déplacement continu des raies de diffraction en fonction de x . Ce résultat est en accord avec l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition en lithium pour les deux systèmes substitués. Tous les diagrammes de diffraction des rayons X ont été effectivement indexés en utilisant une structure similaire à celle des phases initiales (G. E. : R-3m, empilement oxygéné de type O3 : AB CA BC).

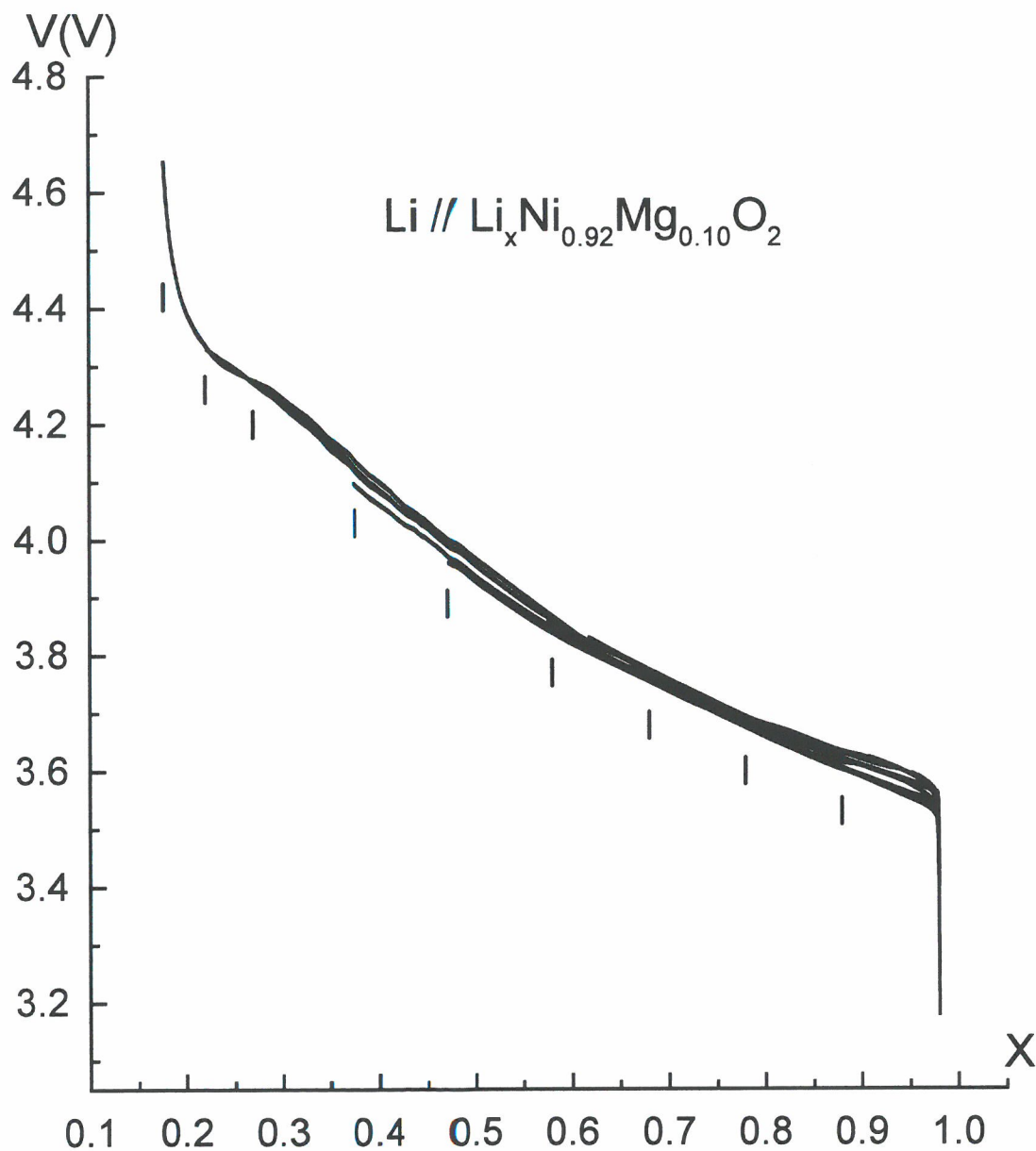


Figure C. 11 : Superposition des courbes de charge électrochimique des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$, réalisées à régime C/100 pour obtenir les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ ($0.18 < x < 0.98$). Les tirets indiquent les compositions étudiées par diffraction des rayons X.

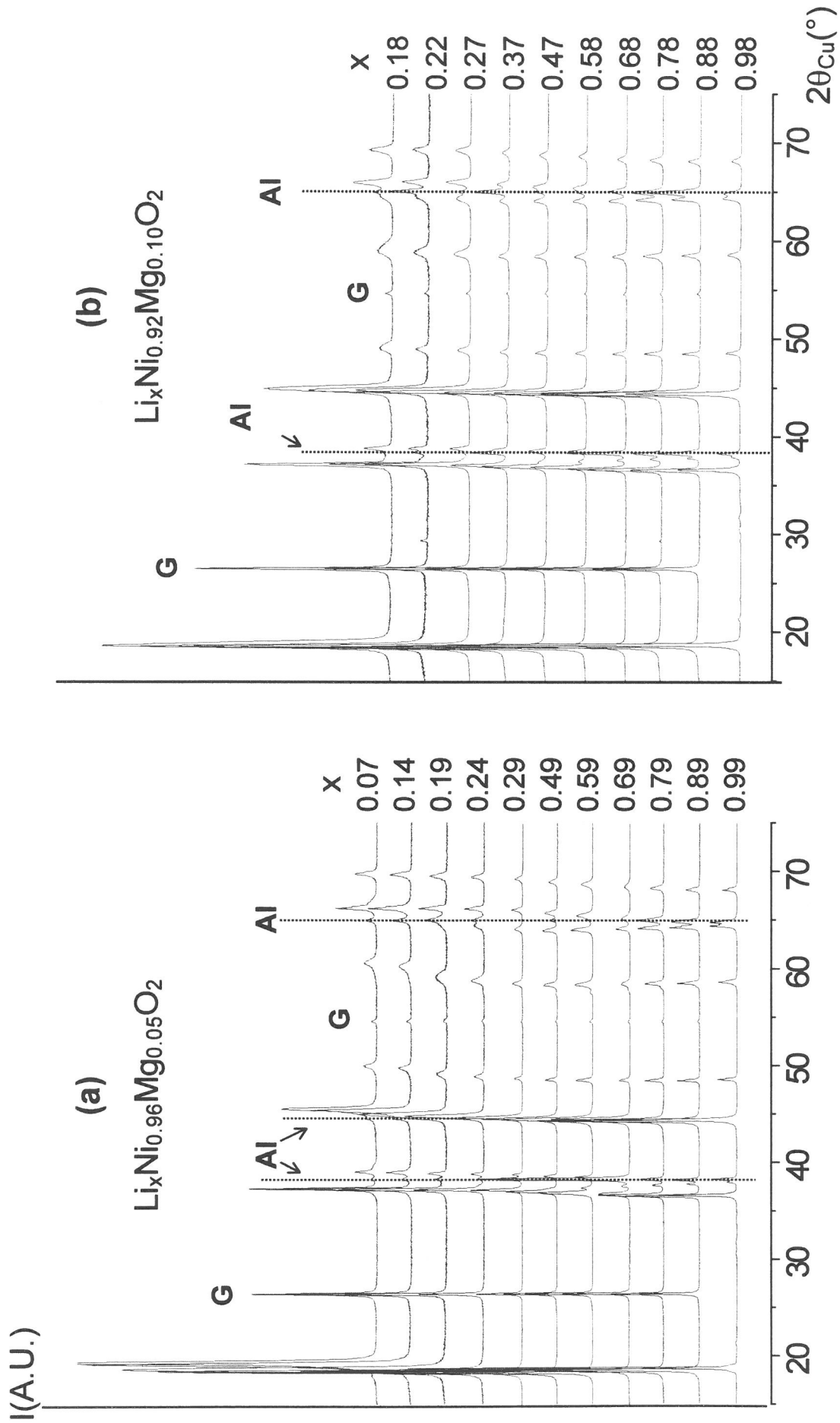


Figure C. 12 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$

Ces résultats montrent sans ambiguïté que la substitution de 5 % de magnésium au nickel est suffisante pour empêcher les transitions structurales au cours du processus de charge, comme l'étude électrochimique préliminaire le suggérait. Un tel comportement électrochimique a déjà été observé pour de nombreux systèmes substitués $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ ^{7, 58}, Al ⁴, Fe ^{39, 60}, Ga ²⁷, Mn ²⁶, Ca ³³, Nb ³³...). Cependant, selon la nature des cations substituants et selon les conditions de synthèse utilisées, les taux de substitution nécessaires pour supprimer les transitions de phase sont très variés. Dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ par exemple, un taux de cobalt de 20 % est nécessaire pour empêcher la formation de la distorsion monoclinique au cours du cyclage ^{7, 58}. Par contre, la substitution de 2 % de gallium ²⁷ ou de 1 % de niobium ³³ au nickel semble être suffisante pour obtenir une solution solide dans tout le domaine de composition en lithium. Cependant, dans ces deux derniers cas, la nature des effets structuraux qui sont à l'origine de la suppression des transitions de phase, n'a pas été déterminée. Comme aucune caractérisation structurale détaillée des phases de départ n'a été réalisée, nous pensons que le comportement structural en cyclage de ces deux systèmes substitués n'est peut être pas lié à l'effet induit par la substitution du Ga ou du Nb au Ni, mais simplement à la non-stœchiométrie en lithium des matériaux de départ. En effet, comme nous l'avons rappelé précédemment (C.f. chapitre B. I. 2. 2), la présence de 5 % d'ions nickel en excès sur le site du lithium suffit à empêcher la transition monoclinique en cyclage pour le système $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ⁶¹. Pour les systèmes substitués au magnésium, nous discuterons de la nature des effets contrôlant l'évolution structurale en cyclage dans la suite de ce chapitre.

Sur les figures C. 13. a et C. 13. b, nous avons représenté un agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées, dans les domaines angulaires correspondants aux raies de diffraction (003) ($16.5-21.5^\circ (2\theta)$) et (110) ($62.5-67.5^\circ (2\theta)$), qui sont caractéristiques respectivement des distances interfeuille et intrafeuille.

La position des raies de diffraction (003), (110) et (018) varie avec x , en accord avec l'évolution des paramètres cristallographiques au cours de la désintercalation des ions lithium. Nous observons en particulier, que les raies (003) et (018) se déplacent vers les angles de

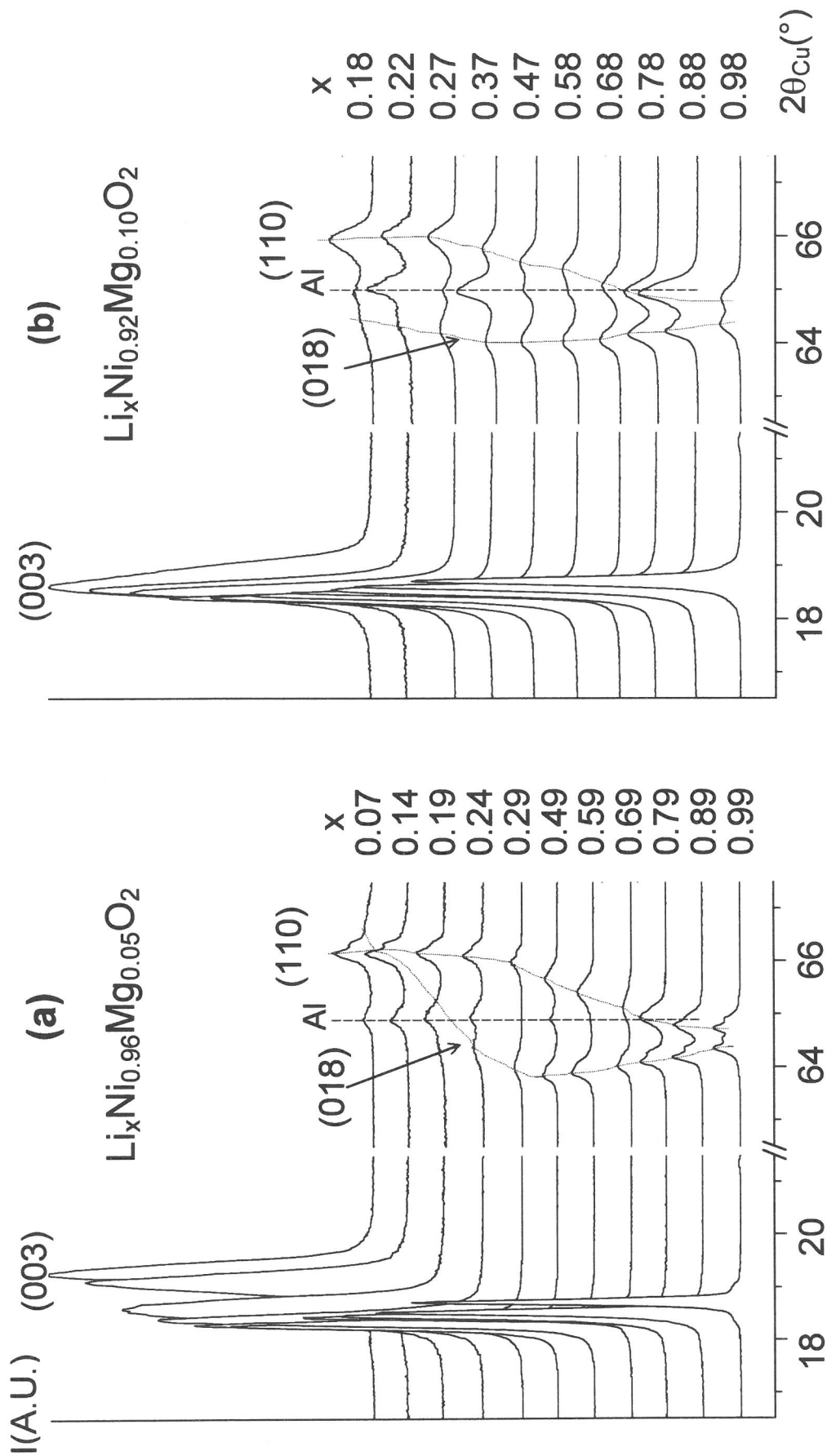


Figure C. 13 : Agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (a) et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ (b) dans les domaines angulaires (16.5-21.5°) et (62.5-67.5°) (2θ).

diffraction plus élevés, lorsque la composition en lithium x devient inférieure à 0.30. Ce résultat est en accord avec la diminution de la distance interfeuillelet à haut potentiel, comme cela est observé dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ⁵²⁻⁵⁴. Comme il est possible de désintercaler un taux plus important d'ions Li^+ de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, une chute plus importante de la distance interfeuillelet doit se produire à haut potentiel, comme le suggère la comparaison des déplacements de la raie (018) dans les deux systèmes substitués.

De plus, il apparaît que pour ces deux systèmes, la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (110) reste relativement identique dans tout le domaine de composition en lithium, alors que les raies (003) et (018) s'élargissent fortement lorsque x devient inférieur à 0.30. Ce résultat montre que des contraintes structurales se produisent probablement dans la direction c_{hex} perpendiculaire au feuillet, lorsque les matériaux sont oxydés à haut potentiel. Nous pouvons noter que des évolutions similaires des diagrammes de diffraction des rayons X avec la composition en lithium x ont été observées précédemment pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ étudié par Ohzuku *et al.* ⁴.

Afin de caractériser plus en détail les modifications structurales qui se produisent à la fin du processus de désintercalation du lithium, nous avons comparé sur la figure C. 14. a, les courbes de charge électrochimique complète des deux matériaux substitués avec celle de la phase $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Pour le système non substitué, le plateau de potentiel à 4.2 V associé au domaine biphasé $\text{R2} \leftrightarrow \text{R3}$ est clairement observé sur la courbe électrochimique. Pour les matériaux substitués au magnésium, nous voyons qu'il existe une tendance à former un pseudo-plateau de potentiel autour de 4.2 V, mais l'évolution du potentiel des batteries reste continue au cours de la désintercalation du lithium, en accord avec l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition en lithium.

Une analyse précise de la forme de la raie de diffraction (003) est reportée sur les figures C. 14. b-c, pour les matériaux substitués fortement oxydés ($x \leq 0.30$). Nous pouvons observer que la raie (003) est très large pour la composition $\text{Li}_{0.19}\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Ce résultat montre qu'il existe probablement des inhomogénéités locales (fluctuations de la distribution cationique entre les espaces interfeuillelets ou entre les feuillets successifs) qui sont responsables de déformations locales de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet ou du feuillet et donc d'une

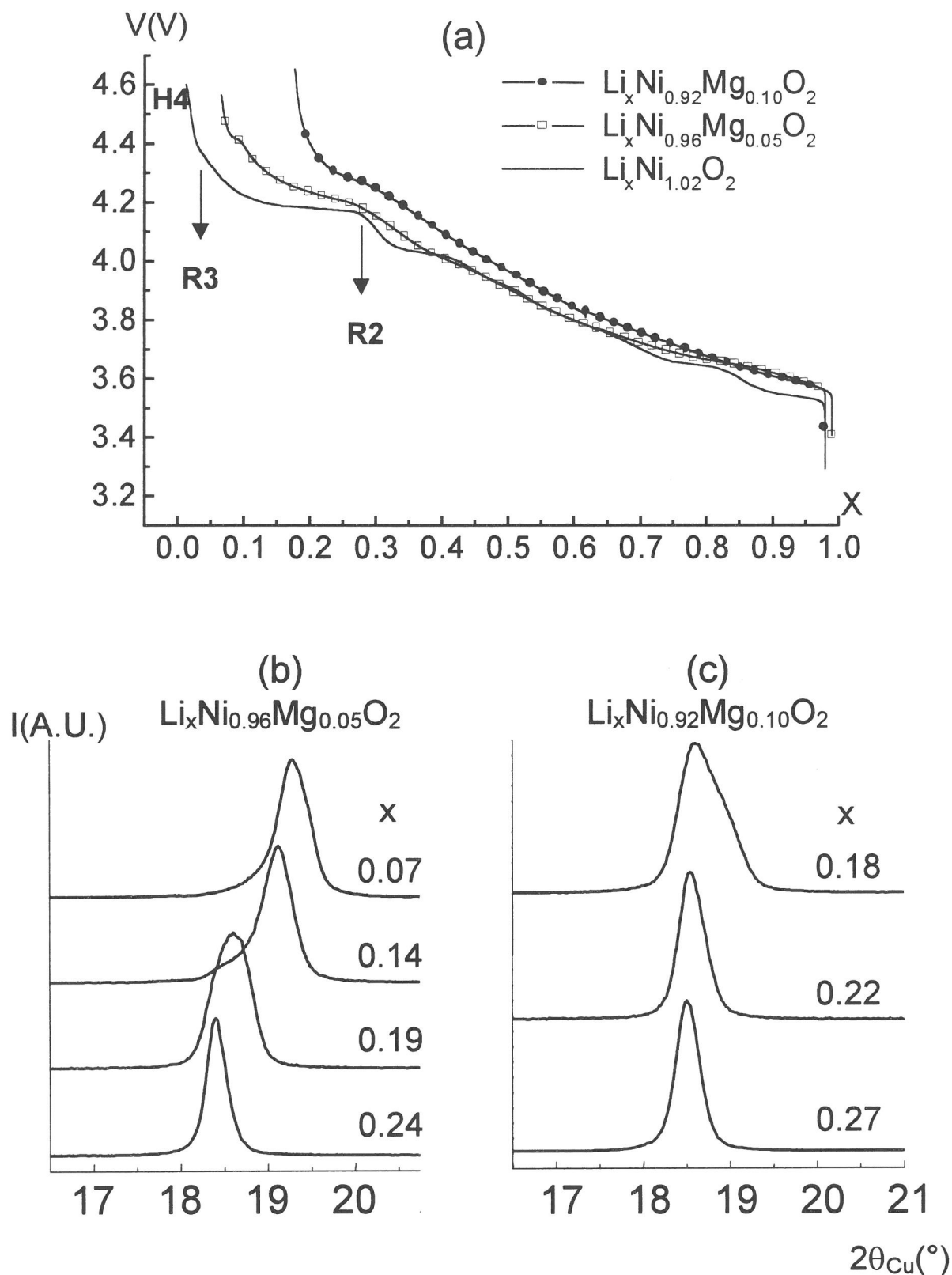


Figure C. 14 : (a) Courbes de charge électrochimique des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$; (b) et (c) Agrandissements des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux substitués très oxydés ($x < 0.30$) dans le domaine angulaire $16.5 - 21^{\circ} (2\theta)$.

distribution de distances interfeuillelet dans la structure ($c_{\text{hex.}}/3$). Ce résultat montre aussi qu'il existe probablement une faible tendance à former une démixtion de phases pour cette composition, en accord avec la présence du pseudo-plateau de potentiel à 4.2 V sur la courbe de charge de la batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Pour les composés moins riches en lithium, la raie de diffraction (003) redevient plus fine mais elle reste très marquée par un épaulement vers les bas angles, ce qui indique que les matériaux formés à plus haut potentiel ne sont pas très homogènes. Les mêmes observations peuvent être faites pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ (Figure C. 14. c). Nous observons en particulier qu'il existe une tendance à la démixtion de phases vers la même composition en lithium.

Une telle évolution structurale à haut potentiel nous amène à considérer que la distribution des ions magnésium n'est pas parfaitement homogène dans les composés de départ. En effet, comme ces cations sont électrochimiquement inactifs, les cristallites plus ou moins riches en magnésium sont plus ou moins oxydées à haut potentiel. Ceci conduit à obtenir à la fin de la charge électrochimique, des matériaux qui sont constitués d'un mélange de phases caractérisées par des distances interfeuillelet très proches. D'un point de vue général, l'homogénéité des matériaux de départ apparaît être un aspect très important à considérer pour comprendre les évolutions structurales en cyclage. Nous avons vu précédemment que $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est caractérisé par une fluctuation de distribution des ions nickel en excès dans l'espace interfeuillelet, qui induit différents comportements structuraux à la fin de la charge électrochimique (C.f. chapitre B. III. 3).

C. II. 3. 2. Evolution des paramètres cristallographiques avec la composition en lithium

Sur la figure C. 15, nous avons représenté la variation des paramètres cristallographiques des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ en fonction du taux x en lithium. Nous avons également reporté les paramètres de maille associés au système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Pour les composés les plus oxydés ($x < 0.20$), seules des valeurs moyennes ont été déduites de l'affinement, du fait de l'hétérogénéité des matériaux étudiés.

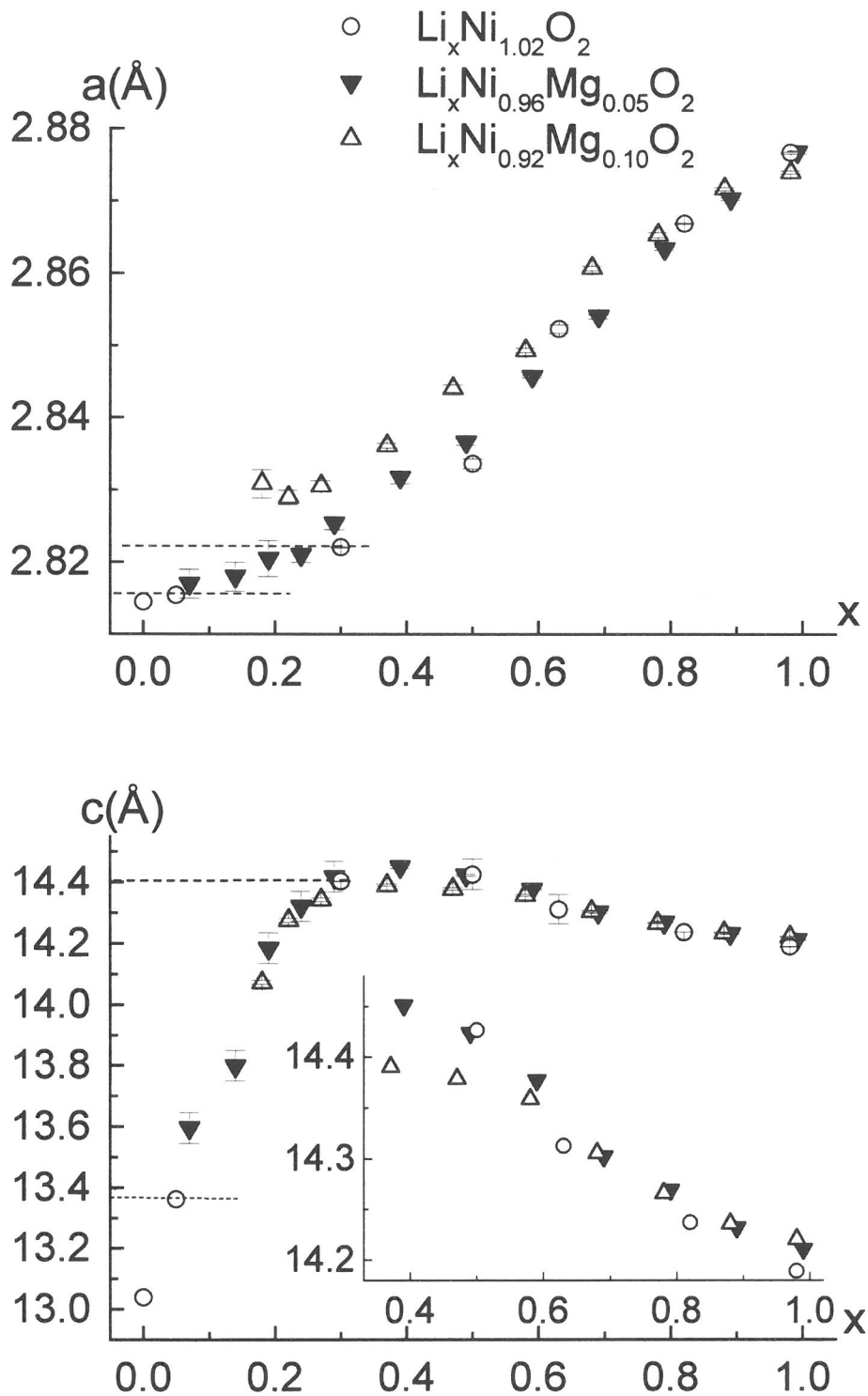


Figure C. 15 : Variation des paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} en fonction du taux de lithium dans les systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$. Les écarts types associés aux valeurs ont été également reportés.

Il apparaît que dans le domaine de composition $0.30 \leq x \leq 1$, les évolutions des paramètres de maille au cours de la charge sont très similaires pour les trois systèmes. Elles sont en accord avec les résultats reportés précédemment pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ⁵²⁻⁵⁴. Le paramètre a_{hex} , caractéristique de la distance intrafeuille, diminue au cours de la désintercalation des ions lithium, du fait de l'oxydation des ions Ni^{3+} en Ni^{4+} de taille plus petite. Le paramètre c_{hex} augmente quand x diminue, en accord avec l'augmentation des répulsions électrostatiques entre les feuillets qui résulte de la création de lacunes dans l'espace interfeuille avec la désintercalation du lithium. Nous pouvons remarquer que les paramètres cristallographiques du système de phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ évoluent plus faiblement que ceux des deux autres systèmes, dès que $x \leq 0.60$.

Lorsque la composition en lithium devient inférieure à 0.30, une diminution continue des paramètres structuraux et en particulier du paramètre c_{hex} est observée avec la désintercalation du lithium, pour les deux systèmes substitués au magnésium. Ces résultats sont bien sûr en accord avec l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de désintercalation électrochimique. Ils contrastent par contre avec ceux obtenus pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ puisque dans ce dernier cas, une chute brutale de c_{hex} est observée lors de la transition de phase R2 ($\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$) \rightarrow R3 ($\text{Li}_\epsilon\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$).

C. II. 4. DESCRIPTION DES MODIFICATIONS STRUCTURALES OBSERVEES AU COURS D'UN CYCLE

Nous avons remarqué précédemment qu'une capacité irréversible inattendue apparaît systématiquement en fin de première décharge pour tous les matériaux substitués au magnésium (C.f. chapitre C. I. 2. 2). Sur la figure C. 10, nous pouvons ainsi remarquer la présence d'une capacité irréversible sur les courbes de cyclage électrochimique relatives aux matériaux $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$. L'irréversibilité du premier cycle est étonnamment large puisque seulement 1 et 2 % d'ions magnésium sont présents dans l'espace interfeuille des phases de départ. En effet, dans le système $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, la perte de réversibilité au premier cycle est principalement liée à la présence d'ions nickel en excès sur le site du lithium.

Pour comprendre l'origine de ce phénomène, des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ ont été chargées galvanostatiquement à bas régime (C/100) jusqu'à deux potentiels limites différents : 4.05 V ($\Leftrightarrow x = 0.47$) et 4.60 V ($\Leftrightarrow x = 0.18$). Elles ont ensuite été déchargées jusqu'à 2.7 V, en imposant des périodes de relaxation intermédiaires, pour réintercaler au maximum les ions lithium dans la structure hôte des matériaux d'électrode positive.

Les courbes de cyclage sont présentées sur la figure C. 16. a-b. Il apparaît que le processus de désintercalation-intercalation électrochimique est complètement réversible lorsque seulement environ la moitié des ions lithium est désintercalée de la phase initiale $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$, au cours du processus d'oxydation. Une large capacité irréversible est par contre obtenue en fin de première décharge, lorsque tout le domaine de désintercalation a été couvert en charge. Ce résultat montre sans ambiguïté que la perte de capacité réversible en cyclage est liée à un phénomène structural qui se produit à haut potentiel (> 4 V).

Afin de caractériser cet effet, une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ a été chargée jusqu'à 4.35 V, maintenue à ce potentiel pendant 200 h puis déchargée jusqu'à 3.4 V (régime de charge-décharge potentiostatique : 10 mV/ 2 h pour une masse active de 37 mg). Nous avons considéré qu'un "floating" de longue durée à 4.35 V favoriserait l'évolution structurale irréversible qui se produit à haut potentiel et modifierait donc suffisamment la structure du matériau pour pouvoir être ensuite caractérisée par diffraction des rayons X. A la fin du cyclage électrochimique, la composition du matériau est proche de $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$.

Le diagramme de diffraction des rayons X de ce matériau a été comparé à celui de la phase complètement désintercalée $\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ et à celui de la phase initiale $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ sur la figure C. 17. Nous constatons que les profils des raies de diffraction sont comparables pour le matériau cyclé et la phase initiale. Cela signifie que l'élargissement des raies qui se produit à haut potentiel (Figures C. 12 et C. 17) n'est pas lié à une tendance à l'amorphisation du matériau, mais seulement à des contraintes qui disparaissent au cours de la réintercalation du lithium. Les paramètres de maille de la phase cyclée ont été déterminés : $a_{\text{hex.}} = 2.8815(2)$ Å et $c_{\text{hex.}} = 14.258(2)$ Å. La distance intrafeuille ($a_{\text{hex.}}$) apparaît être plus grande que celle caractéristique de la phase initiale ($a_{\text{hex.}} = 2.8751(2)$ Å). Ce résultat est en désaccord avec une composition moins riche en lithium pour le matériau cyclé.

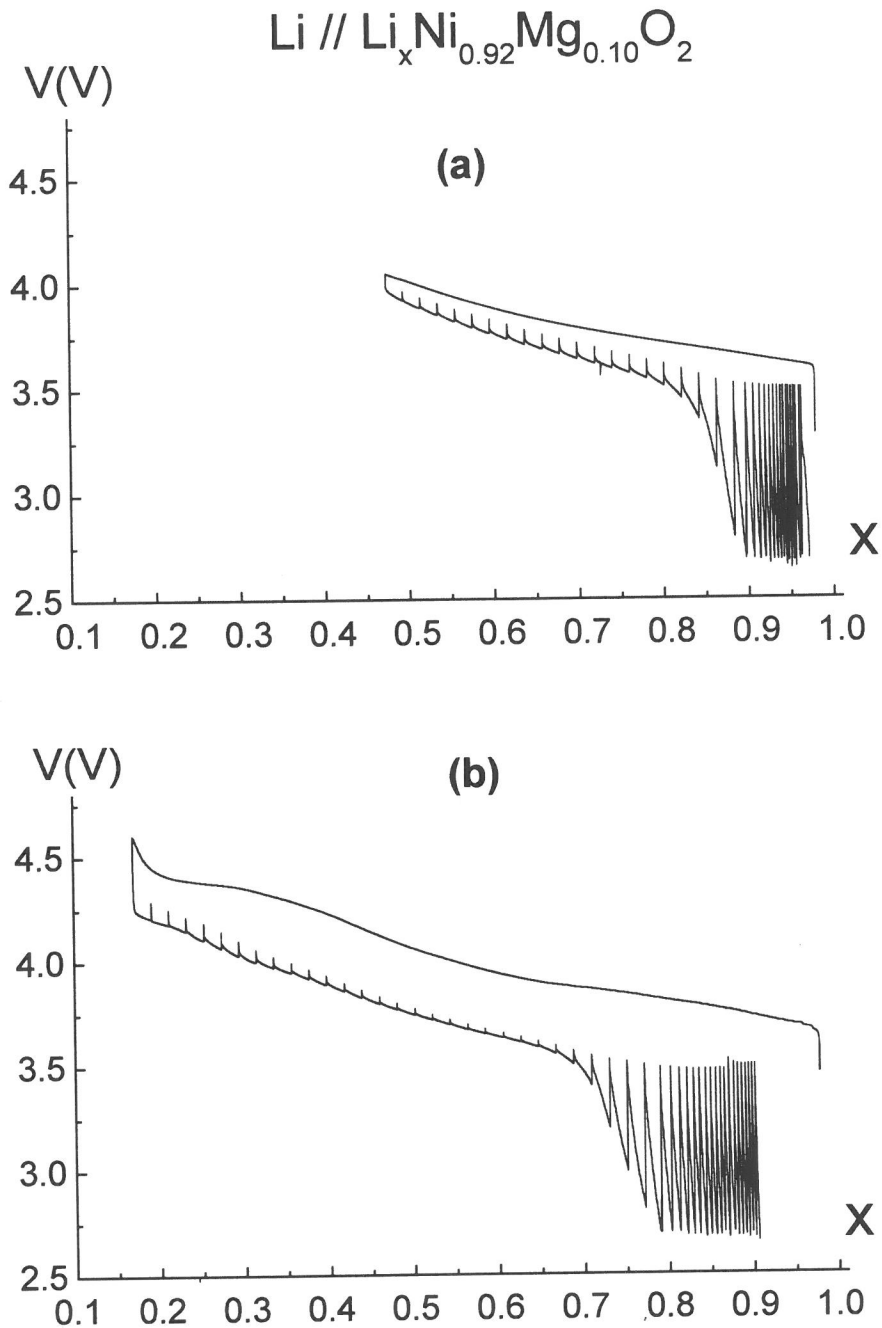


Figure C. 16 : Courbes de charge électrochimique des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ à régime C/100 jusqu'aux potentiels limites $V = 4.05 \text{ V}$ ($x = 0.47$) (a) et $V = 4.6 \text{ V}$ ($x = 0.18$) (b), suivie de la décharge "OCV" jusqu'à 2.7 V (critère de fin de relaxation $dV / dt = 1 \text{ mV.h}^{-1}$).

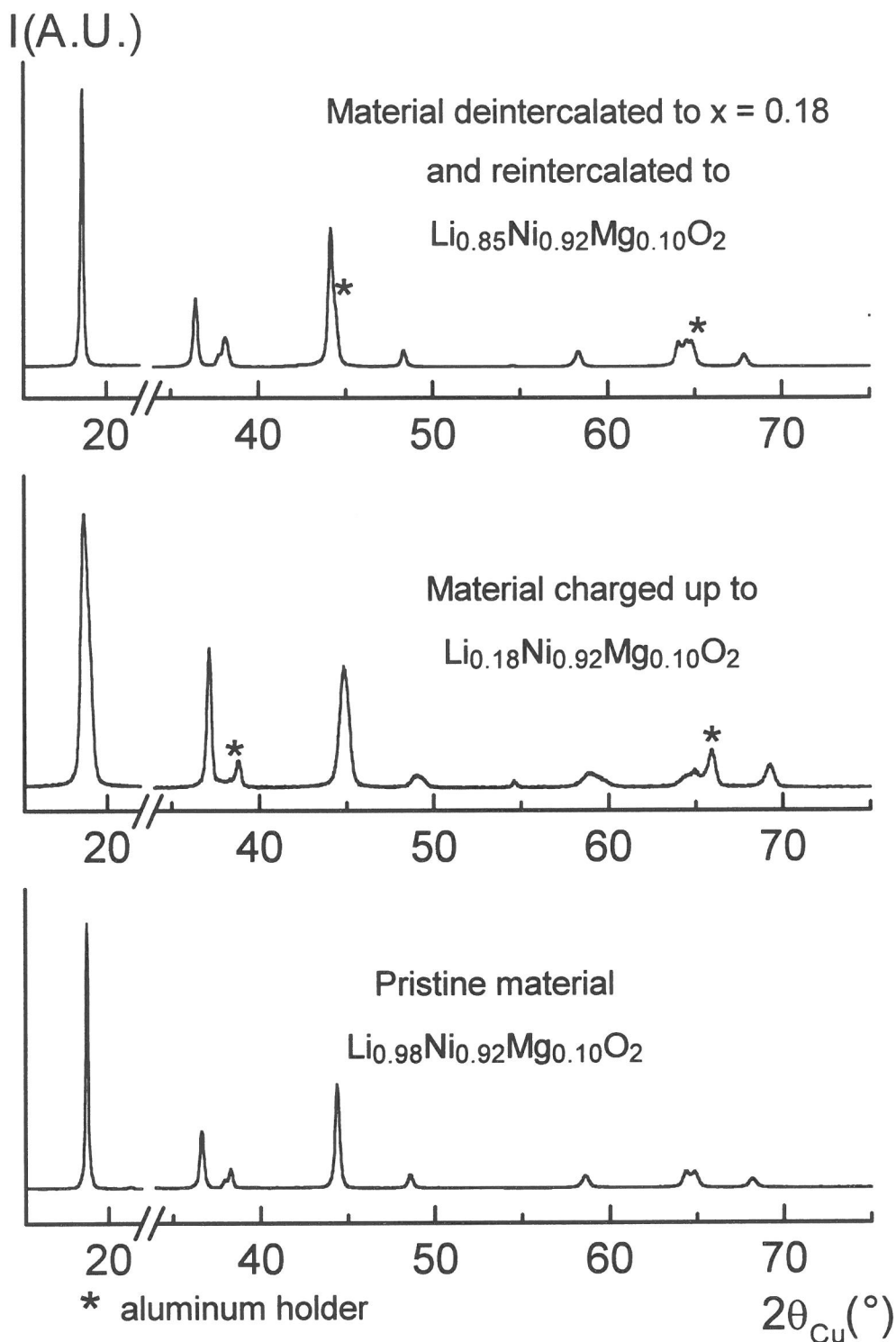


Figure C. 17 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase initiale $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$, de la phase chargée jusqu'à la composition $\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ et de la phase $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ obtenue après un cycle dans le domaine de potentiel 3.45 – 4.35 V, avec un "floating" intermédiaire à 4.35 V pendant 200 h.

Pour déterminer l'origine de cette évolution structurale inattendue, nous avons entrepris de réaliser l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X du matériau cyclé par la méthode de Rietveld. Si nous supposons que cette phase est caractérisée par une distribution cationique (Ni, Mg) similaire à celle du matériau de départ (Tableau C. III) : $[Li_{0.85}Mg_{0.02}]_{3b}[Ni_{0.92}Mg_{0.08}]_{3a}O_2$, l'affinement conduit à une valeur négative pour le facteur de déplacement atomique isotrope $B_{iso}(Li)$. Ce résultat montre qu'un excès de densité électronique est localisé sur le site du lithium³⁷. Celui-ci peut résulter d'une migration cationique du feuillet vers l'espace interfeuillet qui s'est produit pendant le cyclage à haut potentiel. Un tel déplacement cationique exige un transfert par l'intermédiaire d'un site tétraédrique intermédiaire⁶², comme nous l'avons rappelé précédemment (C.f. chapitre B. III. 2). La stabilité relative des ions Mg^{2+} , Ni^{3+} et Ni^{4+} dans les sites tétraédriques et octaédriques nous conduit à supposer que la migration du magnésium est plus facile que celle du nickel.

L'affinement par la méthode de Rietveld a donc été repris en considérant un transfert des ions magnésium du feuillet vers l'espace interfeuillet. Cependant, comme la présence de tous les ions Mg^{2+} dans l'espace interfeuillet, ne compense que partiellement l'excès de densité électronique sur le site du lithium, nous avons également considéré la migration supplémentaire d'un faible taux d'ions Ni^{3+} du feuillet vers l'espace interfeuillet.

Les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau C. VI. Comme le montre la figure C. 18, le bon accord observé entre les diagrammes de diffraction des rayons X calculé et expérimental valide l'hypothèse structurale considérée. Nous pouvons néanmoins constater que les valeurs obtenues pour les facteurs de déplacement atomique isotropes et les écarts types associés sont assez élevés. Ce résultat n'est pas très surprenant puisque l'affinement de ces paramètres est difficile surtout lorsque les données de diffraction des rayons X ont été obtenues à partir d'électrodes récupérées à la fin d'une expérience électrochimique⁶³. D'autre part, nous pouvons supposer que, suite à la migration cationique, la présence de lacunes dans le feuillet et de cations étrangers sur le site du lithium induit des désordres locaux dans la structure, qui sont également responsables des larges valeurs obtenues pour les facteurs de déplacement atomique isotropes.



Space Group : R-3m

$$a_{\text{hex.}} = 2.8815(2) \text{ \AA}$$

$$c_{\text{hex.}} = 14.258(2) \text{ \AA}$$

Constraints

$$n(\text{Li}) = 0.85 \quad n(\text{Mg}_1) = 0.10$$

$$n(\text{Ni}_1) + n(\text{Ni}_2) = 0.92$$

$$B(\text{Li}) = B(\text{Mg}_1) = B(\text{Ni}_1)$$

Atoms	Sites	Wyckoff positions			$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Occupancy
Li	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	2.5(8)	0.85
Mg ₁	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	2.5(8)	0.10
Ni ₁	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	2.5(8)	0.011(4)
Ni ₂	3a	0	0	0	1.7(1)	0.909(4)
O	6c	0	0	0.2582(6)	2.9(2)	2.000

Conditions of the run

⇒ Temperature	300 K
⇒ Angular range	$10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
⇒ Step scan increment (2θ)	0.02°
⇒ Number of fitted parameters	15

Profil parameters

 Profil fonction : Pseudo-Voigt $PV = \eta L + (1 - \eta) G \quad \eta = \eta_0 + X(2\theta)$

⇒ Eta	$\eta_0 = 0.69(5)$ $X = -0.001(1)$
⇒ Halfwidth parameters	$U = 0.10(2)$ $V = 0.06(2)$ $W = 0.014(3)$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 12.1 \% \quad R_{\text{B}} = 3.42 \%$$

Tableau C. VI : Principaux résultats déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ obtenue après un cycle dans le domaine de potentiel 3.45 – 4.35 V, avec un "floating" intermédiaire à 4.35 V pendant 200 h. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

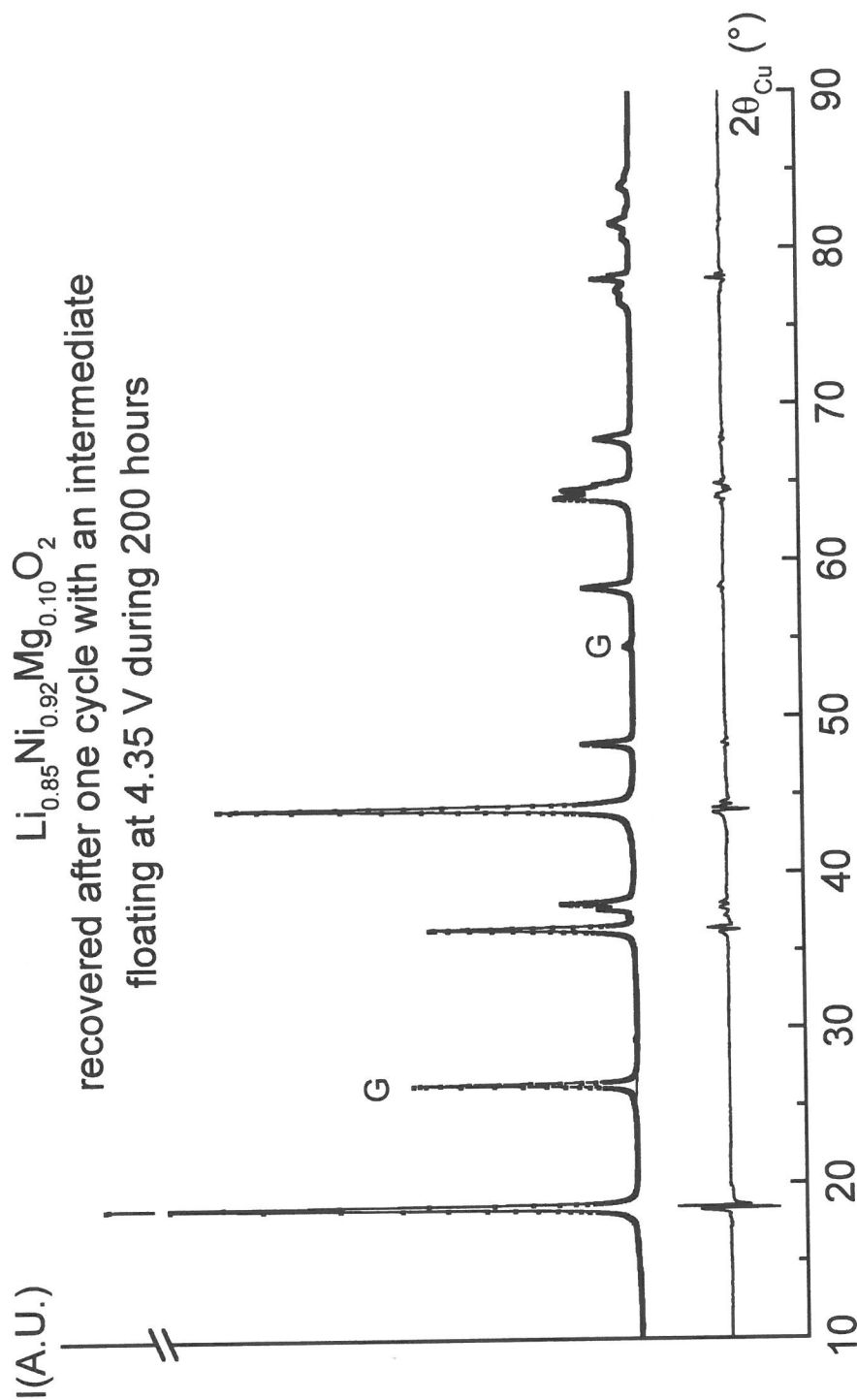


Figure C. 18 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ expérimental (pointillés) et calculé (trait continu). Le bon accord obtenu entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré (G. E. : R-3m, $[\text{Li}_{0.85}\text{Mg}_{0.10}\text{Ni}_{0.01}]_{3b}[\text{Ni}_{0.91}\square_{0.09}]_{3a}\text{O}_2$).

C'est pourquoi, même si les taux d'occupation relatifs aux sites 3a et 3b n'ont pas été déterminés avec précision, les résultats montrent sans ambiguïté la migration du magnésium du feuillet vers l'espace interfeuillet au cours du processus électrochimique. En accord avec cette analyse, la formule suivante peut être proposée pour le matériau cyclé : $[Li_{0.85}Mg_{0.10}Ni_{0.01}]_{3b}[Ni_{0.91}\square_{0.09}]_{3a}O_2$.

Pour valider la distribution cationique déduite de l'affinement par la méthode de Rietveld, nous avons comparé dans le tableau C. VII, les paramètres structuraux de la phase cyclée $Li_{0.85}Ni_{0.92}Mg_{0.10}O_2$, avec ceux des phases obtenues en chargeant le composé de départ à bas régime jusqu'aux compositions $Li_{0.88}Ni_{0.92}Mg_{0.10}O_2$ et $Li_{0.78}Ni_{0.92}Mg_{0.10}O_2$ (Figure C. 12).

Même si les trois matériaux possèdent une composition comparable en lithium, nous remarquons que la structure du matériau cyclé est caractérisée par une distance moyenne d_{Li-O} et une épaisseur d'espace interfeuillet $I_{(LiO_2)}$ plus petites que celles des phases chargées. Ce résultat est en accord avec une contraction de l'espace interfeuillet, induite par la présence d'un taux supérieur de cations étrangers (spécialement les ions magnésium) sur le site du lithium. En effet, ces cations font écran aux répulsions électrostatiques qui se produisent entre les couches d'oxygène à travers l'espace interfeuillet. De plus, la migration des ions magnésium est associée à la formation de lacunes dans le feuillet qui induit une augmentation du paramètre intrafeuillet $a_{hex.}$, de la distance moyenne d_{Ni-O} et de l'épaisseur du feuillet $S_{(NiO_2)}$, en accord avec les valeurs obtenues pour le matériau cyclé. Nous pouvons constater que les effets induits par la migration des ions magnésium, sont très similaires à ceux qui ont été observés pour le composé $Li_xNi_{1.02}O_2$ récupéré après un cyclage de longue durée à haut potentiel (C.f. chapitre B. II. 4. 2).

Ces résultats permettent de conforter l'hypothèse structurale de la migration d'un faible taux d'ions Ni^{3+} du feuillet vers l'espace interfeuillet, suggérée pour expliquer l'évolution structurale de la phase complètement oxydée H4 ($Ni_{1.02}O_2$) à haut potentiel.

En conclusion de cette étude, nous pouvons affirmer que la perte de réversibilité

$Li_xNi_{0.92}Mg_{0.10}O_2$	Formula	$a_{hex.}$ (Å)	$c_{hex.}$ (Å)	d^{Ni-O} (Å)	d^{Li-O} (Å)	S^{NiO_2} (Å)	I^{LiO_2} (Å)
initial	$[Li_{0.98}Mg_{0.02}][Ni_{0.92}Mg_{0.08}]O_2$	2.8751(2)	14.219(2)	1.964(4)	2.121(5)	2.10	2.64
after a single charge $\Delta x = 0.10$	$[Li_{0.88}Mg_{0.02}][Ni_{0.92}Mg_{0.08}]O_2$	2.8719(4)	14.232(4)	1.952(7)	2.133(9)	2.06	2.69
after a single charge $\Delta x = 0.20$	$[Li_{0.78}Mg_{0.02}][Ni_{0.92}Mg_{0.08}]O_2$	2.8665(5)	14.269(4)	1.935(11)	2.151(12)	2.02	2.74
after a cycle with a floating at 4.35 V	$[Li_{0.85}Mg_{0.10}Ni_{0.01}][Ni_{0.91}Mg_{0.09}]O_2$	2.8815(2)	14.258(2)	1.979(5)	2.114(5)	2.15	2.61
after 50 cycles between 2.7 V and 4.15 V	$[Li^{0.75}Mg_{0.10}Ni_{0.03}][Ni_{0.89}Mg_{0.11}]O_2$	2.8816(2)	14.236(2)	1.988(4)	2.102(5)	2.18	2.57

Tableau C. VII : Comparaison des paramètres structuraux de différentes phases $Li_xNi_{0.92}Mg_{0.10}O_2$.

observée à la fin du premier cycle (≈ 0.1 ion Li^+) pour le système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ (Figure C. 10), est principalement liée à la migration du magnésium vers l'espace interfeuillelet, qui conduit à l'existence d'un plus faible taux de sites disponibles pour la réintercalation du lithium. Comme le suggère la figure C. 16, la migration cationique des ions Mg^{2+} se produit principalement au cours de la première charge.

C. II. 5. DESCRIPTION DES MODIFICATIONS STRUCTURALES OBSERVEES AU COURS D'UN CYCLAGE DE LONGUE DUREE

Une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ a été cyclée entre 2.7 V et 4.15 V à régime C/10, pendant 50 cycles (Figure C. 19). Suite aux résultats déduits de l'étude précédente, nous pouvons supposer qu'au cours de ce cyclage galvanostatique classique, il y a également migration des ions magnésium du feuillelet vers l'espace interfeuillelet.

Pour vérifier cette hypothèse, le matériau d'électrode positive récupéré à la fin de la 50^{ième} décharge, a été caractérisé par un affinement de son diagramme de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld. La composition du matériau n'a pas pu être déterminée précisément à partir de la courbe électrochimique, car les cycles de charge et de décharge se sont décalés de façon continue vers les plus faibles valeurs de x, du fait d'une faible décomposition de l'électrolyte à haut potentiel (Figure C. 19). L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X a néanmoins été réalisé sans problème car la détermination précise de la composition en lithium n'est pas indispensable, étant donné le faible facteur de diffusion du lithium. Nous avons donc supposé que la phase était proche de la composition $\text{Li}^{0.75}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ déterminée en tenant compte du décalage total des courbes de charge.

Les résultats structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld, ont été reportés dans le tableau C. VII. Ils montrent que tous les ions magnésium ont effectivement migré du feuillelet vers l'espace interfeuillelet au cours du cyclage. De plus, un faible taux d'ions nickel a également été localisé sur les sites du lithium.

Nous pouvons constater que les paramètres structuraux du matériau cyclé sont très proches de ceux du matériau récupéré après un cycle avec un "floating" intermédiaire à haut potentiel (Tableau C. VII). Ceci confirme donc la distribution cationique déduite de l'affinement par la méthode de Rietveld pour le matériau cyclé. Toutefois, nous remarquons que la structure de ce composé est caractérisée par une distance moyenne $d_{\text{Ni-O}}$ et une épaisseur d'espace interfeuillelet $S_{(\text{NiO}_2)}$ plus grandes que celles du matériau qui a subi un "floating" à haut potentiel, alors que la distance moyenne $d_{\text{Li-O}}$ et l'épaisseur de l'espace interfeuillelet $I_{(\text{LiO}_2)}$ sont plus petites. Ces résultats sont en accord avec la migration d'un plus fort taux de cations (Mg et Ni) du feuillet vers l'espace interfeuillelet au cours des 50 cycles (Tableau C. VII).

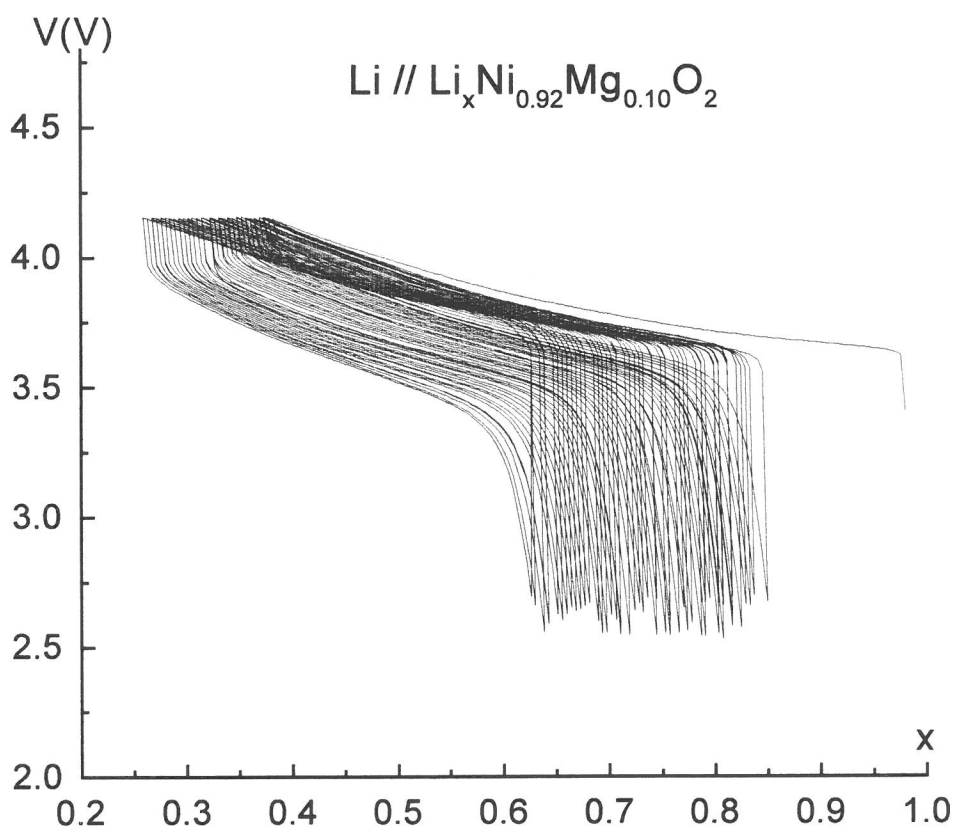


Figure C. 19 : Courbe de cyclage électrochimique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} \leq V \leq 4.15 \text{ V}$, à régime C/10.

C. II. 6. DISCUSSION

C. II. 6. 1. Migration du magnésium du feuillet vers l'espace interfeuillet à haut potentiel

L'étude structurale du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ a permis de montrer qu'une migration cationique se produit du feuillet vers l'espace interfeuillet, lorsque les matériaux sont oxydés à haut potentiel. Une telle migration exige un transfert par un site tétraédrique puisque la structure de ces composés est de type O_3 ⁶². Comme les ions Mg^{2+} sont stables dans les sites octaédriques et tétraédriques, nous avons supposé que le transfert des ions Mg^{2+} se fait plus facilement que celui des ions Ni^{3+} , qui exige une transition de la configuration bas spin vers la configuration haut spin. Nous avons ainsi établi que tous les ions magnésium migrent vers les sites du lithium au cours d'un cyclage galvanostatique de longue durée ou au cours d'un "floating" à haut potentiel (Tableau C. VII).

Pour expliquer l'origine de cette évolution structurale à haut potentiel, il faut rappeler qu'à la fin du processus de charge électrochimique, l'épaisseur du feuillet des phases très oxydées est principalement imposée par la taille des ions Ni^{4+} qui sont majoritaires en quantité. Du fait de la forte différence de taille entre les deux types de cations ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}^{4+}} = 0.48 \text{ \AA}$), les ions Mg^{2+} sont probablement très fortement comprimés dans les sites octaédriques du feuillet. Celui-ci se déforme localement autour des ions magnésium, ce qui explique pourquoi à la fin de la première charge ($x \leq 0.30$), un élargissement des raies de diffraction (003), (10 ℓ) et (01 ℓ) est observé sur les diagrammes de diffraction des rayons X (Figures C. 13-14), en accord avec l'existence d'une distribution de distances interfeuillet. D'autre part, les très fortes contraintes locales qui sont créées autour des ions magnésium du feuillet doivent déstabiliser leur présence sur le site 3a et induire leur migration vers l'espace interfeuillet, puisqu'un tel transfert est thermodynamiquement possible. Nous pouvons noter que cette migration entraîne la formation de lacunes dans le feuillet qui sont probablement également responsables de l'élargissement des raies de diffraction observé pour les matériaux substitués très oxydés (Figures C. 13-14). Ce phénomène est en fait très proche de celui qui a été proposé récemment pour expliquer la migration des ions manganèse au cours de la charge électrochimique des batteries $\text{Li} // 2\text{D-Li}_x\text{MnO}_2$ ⁶³.

C. II. 6. 2. Origine de la suppression des transitions de phase en cyclage avec la substitution partielle du magnésium au nickel

Nous avons montré qu'une solution solide existe dans le domaine complet de composition en lithium, pour les systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y \geq 0.05$), alors que plusieurs transitions structurales réversibles sont observées au cours du cyclage électrochimique du système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. La suppression des transitions de phase avec la substitution partielle du magnésium au nickel est bien évidemment liée à la présence des cations Mg^{2+} dans les sites 3a ou 3b de la structure (ils sont partiellement présents dans les sites 3a du feuillet au départ et ils sont localisés majoritairement dans les sites 3b de l'espace interfeuillet après quelques cycles électrochimiques).

Nous avons rappelé précédemment que dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, les transitions de phase $\text{R0} \leftrightarrow \text{M1} \leftrightarrow \text{R2}$ qui se produisent dans le domaine de composition $0.98 \geq x \geq 0.30$, sont associées à des ordres lithium/lacune dans l'espace interfeuillet et vraisemblablement à des ordres $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ similaires dans le feuillet^{55, 59} (C.f. chapitre B. I. 2. 1). Dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, la suppression de ces transitions structurales est donc probablement liée au désordre cationique induit par la présence des ions magnésium dans le feuillet et dans l'espace interfeuillet, qui empêche la formation des ordres cationiques à l'origine de la transition monoclinique. Un tel phénomène est également observé dans le système $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ($z \geq 5\%$). Il a été attribué à la présence des ions nickel en excès sur le site du lithium¹.

Dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, la transition de phase observée sur le plateau de potentiel à 4.2 V entre une phase R2 de composition $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et une phase R3 presque complètement désintercalée $\text{Li}_e\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, s'accompagne d'un réarrangement cationique lithium/lacune dans l'espace interfeuillet et d'une redistribution électronique $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ dans le feuillet. Dans le système substitué au magnésium, une telle démixtion de phases n'est pas possible car d'une part, la présence des cations Mg^{2+} dans le feuillet et dans l'espace interfeuillet empêche la formation de réarrangements cationique et électronique. D'autre part, comme les ions magnésium sont électrochimiquement inactifs, les phases oxydées à haut potentiel ne sont jamais complètement délithiées ($x \geq 0.10$ pour $y \geq 0.05$). Pour le système

substitué au magnésium, il n'est donc pas possible de former une phase de type H4 (caractérisée par l'empilement oxygéné AB), comme cela est observé pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ lorsque tous les ions Li^+ sont désintercalés de la structure hôte. Une solution solide existe donc à la fin du processus de désintercalation électrochimique, même si une légère tendance à la démixtion de phase est observée à 4.2 V (Figures C. 14 b et C. 14. c). Les matériaux fortement oxydés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($x < 0.30$) ne sont pas très homogènes. Ce comportement a été corrélé à une fluctuation de distribution des ions magnésium à l'échelle des cristallites (C.f. chapitre C. II. 3. 1), cette hétérogénéité provenant de la synthèse des composés de départ.

Pour le système substitué au magnésium $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, la diminution du paramètre c_{hex} . quand $x \leq 0.30$ (Figure C. 15), peut être décrite par le mécanisme proposé précédemment pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (C.f. chapitre B. II. 2. 4) : la diminution du paramètre c_{hex} . est supposée être principalement induite par la diminution de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet. Celle-ci résulte d'une part de la diminution du nombre d'ions lithium, piliers dans l'espace interfeuillelet, et d'autre part de l'augmentation de la covalence de la liaison Ni-O du feuillelet (majoritairement occupé par les ions Ni^{4+}) qui induit une diminution des répulsions électrostatiques entre les couches d'oxygène qui délimitent l'espace interfeuillelet presque complètement vide. Cependant, contrairement à ce qui est observé pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, les matériaux substitués très oxydés possèdent toujours un taux significatif d'ions lithium et magnésium sur le site 3b de l'espace interfeuillelet. Comme ces ions servent de piliers, l'effondrement de la distance interfeuillelet est limité à la fin du processus de désintercalation électrochimique (Figure C. 15).

Une telle limitation de la chute de la distance interfeuillelet en fin de charge a déjà été rapportée pour d'autres systèmes substitués $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($M = \text{Al}^{4, 12, 13, 15}, \text{Ga}^{27}$) ainsi que pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ (C.f. chapitre B. II. 3). Dans le premier cas, l'effondrement de l'espace interfeuillelet est limité par la présence des ions lithium qui restent sur le site 3b à la fin du processus de charge. Dans le second cas, la chute est limitée par la présence des ions nickel présents en excès dans l'espace interfeuillelet.

La substitution du magnésium au nickel permet donc par ce moyen d'assurer l'intégrité structurale des matériaux d'électrodes au cours du cyclage électrochimique.

C. II. 6. 3. Amélioration de la durée de vie de la batterie par la substitution partielle du magnésium au nickel

Nous avons montré dans le chapitre C. I. 2 que les phases substituées au magnésium possèdent un très bon comportement électrochimique en cyclage, même si les composés de départ $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y \geq 0.15$) sont caractérisés par un taux significatif d'ions magnésium dans l'espace interfeuillet. Ce phénomène a été corrélé au fait que les ions Mg^{2+} restent à l'état divalent et ont une taille très proche de celle des ions Li^+ (C.f. chapitre C. I. 2. 4). Leur présence sur le site du lithium n'induit aucun rétrécissement de l'espace interfeuillet et ne nuit donc pas aux performances électrochimiques des matériaux, contrairement à ce qui est observé pour le système $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ^{55, 56}. Cependant, quelle que soit la stœchiométrie des matériaux de départ, une migration des ions magnésium du feuillet vers l'espace interfeuillet se produit en cours de cyclage. Il est donc indispensable de tenir compte de ce phénomène pour expliquer le bon comportement électrochimique des matériaux substitués.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, un tel transfert cationique induit la formation de lacunes sur les sites du nickel et la présence d'ions magnésium sur les sites du lithium. Nous pensons qu'un tel réarrangement cationique doit permettre de réduire les évolutions des paramètres structuraux du matériau observées au cours du processus de charge-décharge. En effet, les ions magnésium et lithium font écran aux répulsions électrostatiques entre les couches d'oxygène qui délimitent l'espace interfeuillet et permettent probablement ainsi de limiter l'augmentation du paramètre c_{hex} , qui se produit en charge jusqu'à la composition $x \approx 0.30$. D'autre part, ils jouent le rôle de piliers dans l'espace interfeuillet en limitant l'effondrement du paramètre c_{hex} , à la fin de la charge électrochimique. Un tel phénomène a déjà été rapporté pour les phases $\text{Li}_{0.5-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ (obtenues par désintercalation électrochimique à partir de $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$) et corrélé à la présence d'un taux croissant d'ions nickel dans l'espace interfeuillet ⁴¹. D'ailleurs, comme le taux d'ions magnésium qui migrent vers l'espace interfeuillet au cours de la première charge est probablement plus important pour le système substitué $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ que pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, ceci explique sans doute pourquoi une évolution plus faible des paramètres

de maille est observée pour ce système de phases, au cours de la charge quand x devient inférieur à 0.60 (Figure C. 15).

Les contraintes induites par les évolutions structurales en cyclage doivent donc être réduites dans le système substitué au magnésium. En particulier, la décohésion entre les particules observée à haut potentiel doit être limitée pour le système substitué, contrairement à ce qui est observé pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (C.f. chapitre B. II. 2. 5). Comme cette décohésion est probablement responsable d'une augmentation de l'impédance de l'électrode positive et donc de la perte de capacité réversible observée en cyclage à très haut potentiel pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, il est fort probable que la capacité des matériaux d'électrode substitués au magnésium soit plus stable en cyclage.

C. III. EFFET INDUIT PAR LA SUBSTITUTION DU MAGNESIUM AU NICKEL SUR LE COMPORTEMENT REVERSIBLE EN CYCLAGE DU SYSTEME $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05)

C. III. 1. INTRODUCTION

Des tests de cyclage électrochimique de longue durée ont été réalisés dans les laboratoires de SAFT-Poitiers, sur deux matériaux substitués $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Ils ont permis d'étudier le comportement de ces deux composés en cyclage à des régimes de charge-décharge élevés, mais surtout de déterminer l'effet induit par la substitution partielle du cobalt au nickel d'une part, et du cobalt et du magnésium au nickel d'autre part, sur la durée de vie de la batterie. En collaboration avec l'entreprise SAFT, nous avons entrepris une caractérisation structurale et texturale des matériaux initiaux et récupérés après 500 cycles électrochimiques à 60°C .

Il faut rappeler qu'un test électrochimique de longue durée a déjà été réalisé sur le matériau non substitué $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$: 1200 cycles ont été effectués à température ambiante, à régime $C/2$ en charge et C en décharge². Cependant, une diminution progressive de la capacité de la batterie a été observée, conduisant à une perte totale de 40 % de la capacité initiale après 1200 cycles. Aucune évolution structurale ni texturale n'a été mise en évidence pour expliquer l'origine du vieillissement du nickelate de lithium non substitué en cyclage^{1, 64}.

C. III. 2. TESTS DE CYCLAGE DE LONGUE DUREE

C. III. 2. 1. Présentation des conditions expérimentales

C. III. 2. 1. a. Description des accumulateurs utilisés pour les tests

Les essais de cyclage de longue durée ont été réalisés en utilisant des accumulateurs de module cylindrique 4/5 A (hauteur = 42.4 mm, diamètre = 16.6 mm). Le principe de fabrication de ces batteries est présenté sur la figure C. 20. Le matériau actif d'électrode

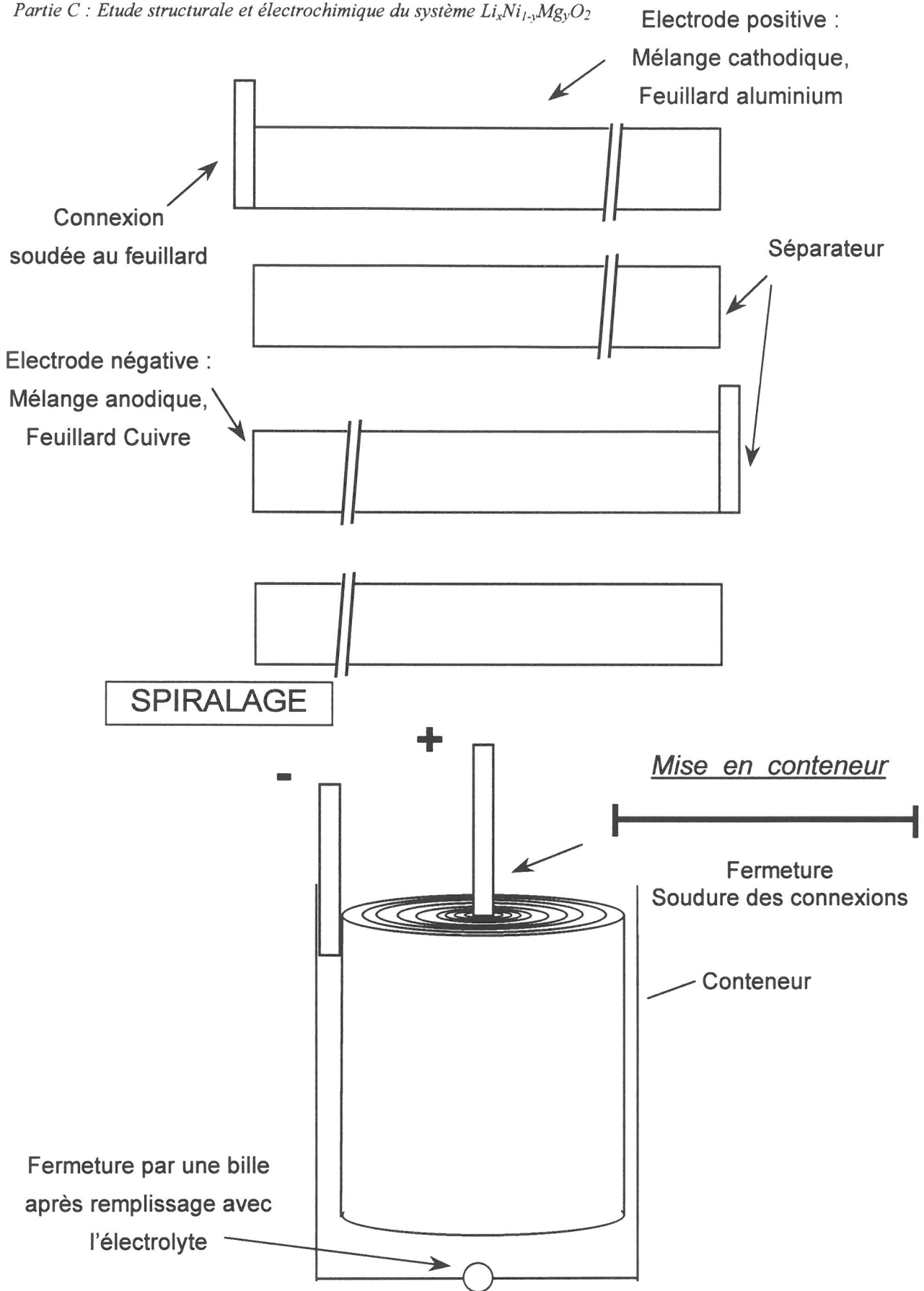


Figure C. 20 : Représentation schématique du montage d'une batterie lithium-carbone rechargeable à électrolyte liquide de module cylindrique².

positive ($\text{LiNi}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_y\text{O}_2$; $y = 0$ ou 0.05) est mélangé avec un agent conducteur (carbone ; 8 % en masse) et un agent liant (fluorure de polyvinyle PVDF ; 6 % en masse). Ce mélange est ensuite empâté sur les deux faces d'un feuilard métallique d'aluminium pour obtenir des électrodes très fines ($200 \mu\text{m}$). L'électrode négative réalisée à partir d'un mélange de graphite et d'agents liants est empâtée de façon similaire sur un feuilard de cuivre. Des séparateurs sont intercalés entre les électrodes positives et négatives et l'ensemble est spiralé et introduit dans un conteneur qui est ensuite rempli d'électrolyte liquide.

C. III. 2. 1. b. Conditions du cyclage électrochimique

Un test préliminaire a d'abord été réalisé pour évaluer les performances des matériaux après des périodes de stockage de l'accumulateur à 45°C . Pour ce test, les batteries ont été alternativement cyclées à température ambiante (5 cycles dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} \leq V \leq 4.0 \text{ V}$) et stockées 8 jours à 45°C . Les batteries ont ensuite été cyclées à 60°C : 500 cycles ont été réalisés à régime C dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} \leq V \leq 4.0 \text{ V}$ (ce qui correspond approximativement au domaine de potentiel $2.8 \text{ V} \leq V \leq 4.1 \text{ V}$ par rapport au lithium). A chaque cycle, les batteries ont été maintenues pendant 2 h à 4.0 V pour terminer la charge.

C. III. 2. 2. Evolution des performances électrochimiques au cours du cyclage

Les tests électrochimiques ont été réalisés à 60°C , car ces expériences à haute température permettent d'accélérer les effets cinétiques qui influent sur le comportement électrochimique des matériaux d'électrode au cours du cyclage. On estime ainsi que réaliser 25 cycles à 60°C équivaut à effectuer 300 cycles à température ambiante.

Nous avons représenté sur la figure C. 21, à titre d'exemple, l'évolution de la capacité réversible de deux électrodes positives $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05) au cours du cyclage. Nous pouvons constater que le comportement réversible en cyclage du matériau $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ est beaucoup plus stable que celui de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$. En effet, une diminution de 40 % contre 10 % de la capacité est observée entre le 50^{ième} et 500^{ième}

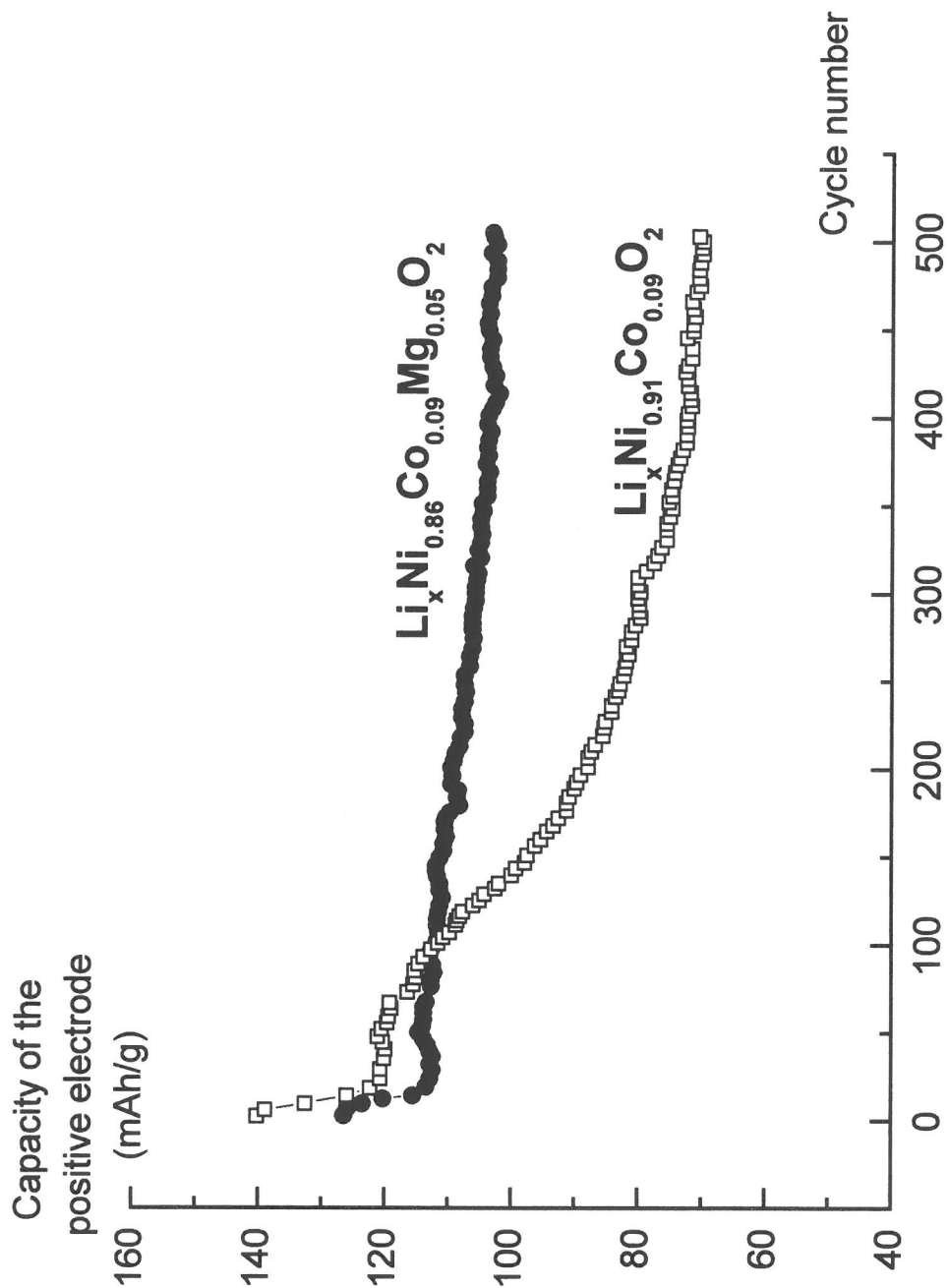


Figure C.21 : Evolution de la capacité de l'électrode positive $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05) au cours d'un cyclage de longue durée réalisé à 60°C , dans la gamme de potentiel $2.7\text{ V} < V < 4.0\text{ V}$ (par rapport à l'électrode négative de carbone), à régime C.

cycles respectivement pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Cette perte progressive de la capacité réversible correspond à une diminution moyenne de la capacité initiale de 0.08 % et de 0.02 % par cycle respectivement pour le matériau substitué au cobalt et pour celui substitué au cobalt et au magnésium.

Ces résultats montrent sans ambiguïté que la substitution partielle du cobalt au nickel ne permet pas d'améliorer suffisamment la stabilité en cyclage du nickelate de lithium, puisque des performances similaires ont été obtenues pour une batterie $\text{Li}_{1-x}\text{C}_y // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$ après 1200 cycles à température ambiante, à régime C/2 en charge et C en décharge². Par contre, ils montrent clairement que la substitution partielle du magnésium au nickel permet d'augmenter significativement la durée de vie en cyclage de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$.

C. III. 3. ETUDE STRUCTURALE DES PHASES $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05) INITIALES ET RECUPEREES APRES 500 CYCLES ELECTROCHIMIQUES

Cette étude a été réalisée dans l'objectif de déterminer les évolutions structurales qui se produisent au cours du cyclage dans les deux systèmes substitués et de comprendre l'origine de leurs différents comportements électrochimiques.

C.III. 3. 1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Une analyse préliminaire par diffraction des rayons X a été réalisée sur les matériaux d'électrode positive récupérés après le cyclage de longue durée. Les formes monoclinique et rhomboédrique ont été respectivement obtenues pour les deux phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Ces premiers résultats suggèrent que les différentes transitions de phase (monoclinique M1 \rightarrow rhomboédrique R2) sont à priori encore observées pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$, même après 500 cycles. Ceci suggère qu'aucune évolution structurale significative ne s'est produite pour ce matériau au cours de ce test électrochimique. Dans le cas du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, l'obtention d'une phase rhomboédrique est escomptée

puisque les études réalisées précédemment sur les systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.05$ et 0.10) ont montré que la substitution de 5 % de magnésium au nickel suffit pour supprimer les transitions structurales au cours du processus d'oxydo-réduction.

Les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_y\text{O}_2$ récupérées après 500 cycles ont été réutilisées comme matériaux d'électrode positive dans des batteries du laboratoire (C.f. chapitre B. I. 1. 2), qui ont été déchargées galvanostatiquement à régime C/100 jusqu'à 2.7 V, en imposant des relaxations intermédiaires. L'objectif était de réintercaler le maximum d'ions lithium dans la structure des matériaux d'électrodes afin d'atteindre une composition qui soit la plus proche possible de celle des phases de départ ($x = 1$). A la fin de cette expérience, nous avons considéré que la composition des matériaux cyclés était proche de $x \approx 0.90$.

Les phases initiales et les phases qui ont été cyclées 500 fois et récupérées à la fin de la décharge supplémentaire, ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Les diagrammes expérimentaux ont été enregistrés de 10 à 120° (2θ), par pas de 0.02° (2θ) avec un temps de comptage de 40 s par pas.

La comparaison de ces diagrammes sur la figure C. 22, montre la bonne cristallinité des matériaux avant et après le cyclage de longue durée. Nous pouvons remarquer que les raies de diffraction associées aux matériaux récupérés après 500 cycles sont légèrement plus larges. Cette observation est confirmée par la détermination de la largeur à mi-hauteur de la raie (104) ($\text{FWHM}_{(104)}$) reportée sur la figure C. 22. Cet élargissement du profil de diffraction est souvent observé sur les diagrammes de diffraction des rayons X associés aux phases désintercalées. Il est induit par la présence de lacunes dans l'espace interfeuille partiellement désintercalé en lithium. Néanmoins, nous pouvons remarquer qu'aucun élargissement notable du profil de diffraction n'a été observé sur le diagramme de diffraction des rayons X associé au composé $\text{Li}_{0.90}\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$ récupéré après 1200 cycles, indiquant l'absence d'évolution de la cristallinité en cyclage pour ce matériau.

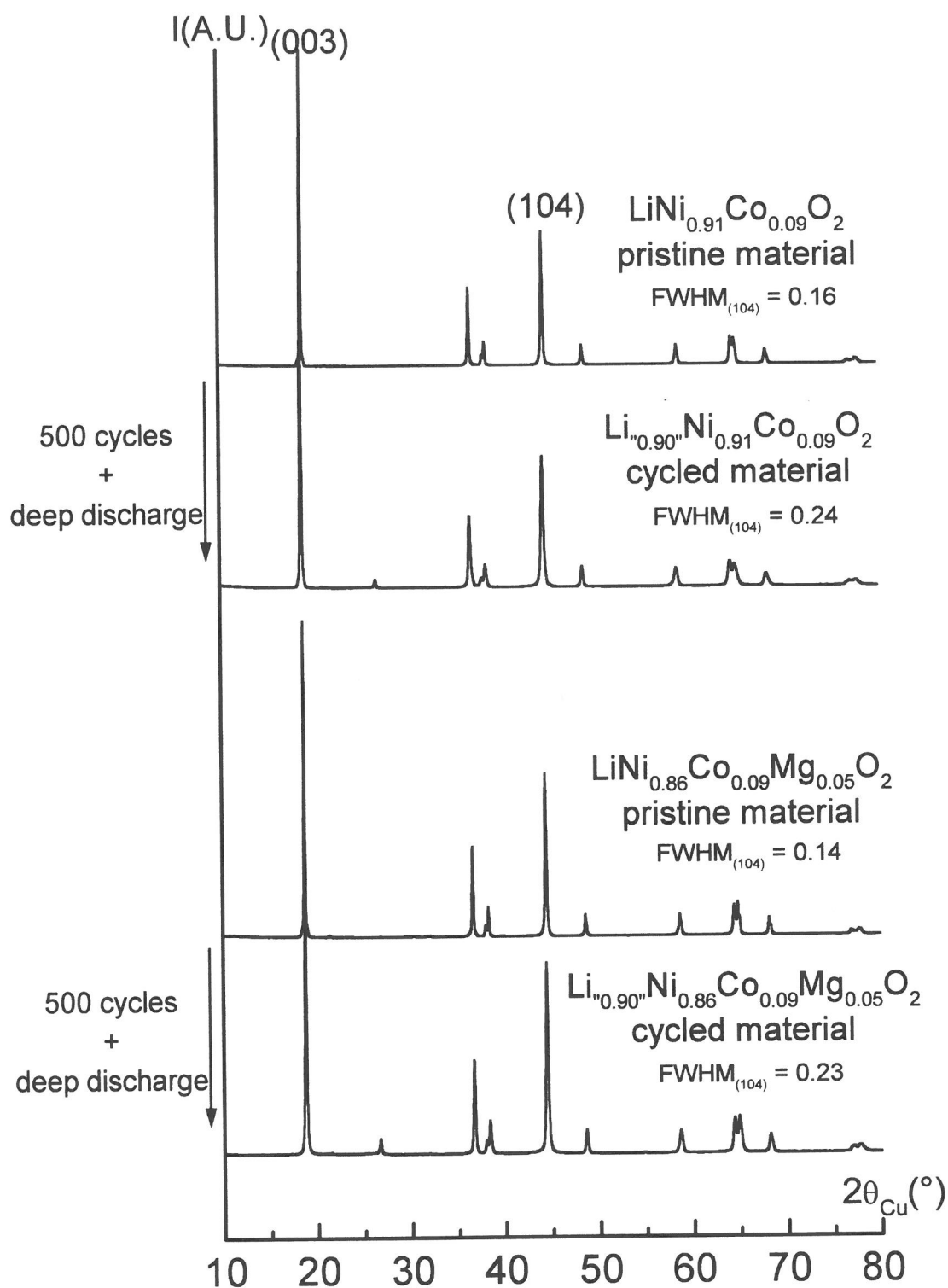


Figure C. 22 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05) avant et après le test électrochimique de longue durée.

C. III. 3. 2. Affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X

C. III. 3. 2. a. Les phases initiales

Nous avons d'abord réalisé l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des phases initiales $\text{LiNi}_{0,91-y}\text{Co}_{0,09}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05), en considérant le modèle structural suivant : G.E. : R-3m ; 1 Li sur le site 3b (0, 0, $\frac{1}{2}$), (0.91-y) Ni, 0.09 Co et y Mg sur le site 3a (0, 0, 0) et 2 O sur le site 6c (0, 0, z_{ox}) avec $z_{\text{ox}} \sim 0.25$.

Les résultats ont montré que la phase $\text{LiNi}_{0,91}\text{Co}_{0,09}\text{O}_2$ cristallise dans une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ idéale, puisque l'affinement des taux d'occupation et des paramètres de déplacement atomique isotropes associés aux différents sites de la structure a conduit à un taux d'ions lithium sur le site 3b très proche de 1 (exactement 0.997(4)).

Par contre, en supposant une distribution idéale pour la phase substituée au cobalt et au magnésium, nous avons obtenu une valeur négative pour le paramètre de déplacement atomique isotrope du lithium ($B_{\text{iso}}(\text{Li})$), qui met en évidence la présence d'un excès de densité électronique sur le site 3b³⁷. Comme nous avons montré précédemment pour le système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$), que les ions magnésium occupent préférentiellement l'espace interfeuillelet pour compenser le déficit en lithium (C.f. chapitre C. I. 1. 4), l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\text{LiNi}_{0,86}\text{Co}_{0,09}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ a donc été réalisé en considérant la présence d'ions magnésium sur le site 3b. Environ 2 % d'ions magnésium ont ainsi été localisés sur le site du lithium, impliquant la distribution cationique suivante : $[\text{Li}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}]_{3b}[\text{Ni}_{0,88}\text{Co}_{0,09}\text{Mg}_{0,03}]_{3a}\text{O}_2$.

Les principaux résultats déduits de cette étude structurale pour les deux phases initiales sont reportés dans le tableau C.VIII. Dans la suite de cette étude, la phase Co-Mg sera désignée par sa formule réelle : $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{0,88}\text{Co}_{0,09}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$.

C. III. 3. 2. b. Les phases cyclées 500 fois

L'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des phases cyclées a été réalisé en considérant une distribution cationique comparable à celle des phases initiales : $[\text{Li}^{0.90}]_{3b}[\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}]_{3a}\text{O}_2$ et $[\text{Li}^{0.90}\text{Mg}_{0.02}]_{3b}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.03}]_{3a}\text{O}_2$. Cependant, dans les deux cas, une valeur négative a été obtenue pour le facteur de déplacement atomique isotrope associé au site 3b. Ce résultat suggère qu'il s'est produit une migration cationique du feuillet vers l'espace interfeuillet au cours du cyclage de longue durée, comme cela a été observé précédemment pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ (C.f. chapitres C. II. 4 et C. II. 5).

Si un tel résultat n'est pas surprenant pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, puisque nous avons montré que les ions magnésium migrent du feuillet vers l'espace interfeuillet au cours du cyclage d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, il est par contre inattendu pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$. En effet, ce résultat montre que des ions nickel ont migré du feuillet vers l'espace interfeuillet au cours de ce cyclage de longue durée, alors qu'un tel déplacement cationique n'a pas été observé précédemment pour le composé $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$ récupéré après 1200 cycles^{1, 64}.

Le déplacement des cations du site 3a vers le site 3b exige un transfert par l'intermédiaire d'un site tétraédrique⁶². Etant donné la stabilité relative des ions magnésium, nickel et cobalt dans les sites octaédriques et tétraédriques, l'affinement a été poursuivi en considérant une migration préférentielle des ions magnésium du feuillet vers l'espace interfeuillet pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et une migration exclusive des ions nickel pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$. Cependant, pour la phase substituée au cobalt et au magnésium, la présence de tous les ions magnésium disponibles dans l'espace interfeuillet ne permet pas de compenser totalement l'excès de densité électronique localisé sur le site 3b, nous avons donc également considéré la migration d'un faible taux d'ions nickel vers le site du lithium.

Les résultats de l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X de la phase cyclée $\text{Li}^{0.90}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ sont reportés dans le tableau C. IX. La qualité de l'affinement est mise en évidence par le bon accord observé entre les diagrammes expérimental et calculé (Figure C. 23). Les principaux paramètres structuraux déduits de cette étude pour les phases cyclées ont été comparés à ceux associés aux phases initiales dans le tableau C. VIII.

Nominal Formula	a (Å)	c (Å)	Z_{ox}	Real formula	R_{wp} (%)	R_B (%)
$LiNi_{0.91}Co_{0.09}O_2$ pristine material	2.8724(2)	14.182(1)	0.2592(4)	$[Li_1][Ni_{0.91}Co_{0.09}]O_2$	11.0	1.99
$Li^{0.90}Ni_{0.91}Co_{0.09}O_2$ recovered after 500 cycles	2.8700(4)	14.230(3)	0.2597(6)	$[Li^{0.90}Ni_{0.03}][Ni_{0.88}Co_{0.09}\square_{0.03}]O_2$	10.1	3.00
$LiNi_{0.86}Co_{0.09}Mg_{0.05}O_2$ pristine material	2.8739(2)	14.204(2)	0.2591(6)	$[Li_{0.98}Mg_{0.02}][Ni_{0.88}Co_{0.09}Mg_{0.03}]O_2$	12.5	1.92
$Li^{0.90}Ni_{0.86}Co_{0.09}Mg_{0.05}O_2$ recovered after 500 cycles	2.8746(3)	14.242(2)	0.2586(4)	$[Li^{0.90}Mg_{0.05}Ni_{0.03}][Ni_{0.85}Co_{0.09}\square_{0.06}]O_2$	10.2	2.85

Tableau C. VIII : Paramètres cristallographiques, distributions cationiques et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des phases $Li_xNi_{0.91-y}Co_{0.09}Mg_yO_2$ ($y = 0$ et 0.05), étudiées avant et après le cyclage électrochimique de longue durée.

Li ^{0.90} Ni ^{0.88} Co ^{0.09} Mg ^{0.05} O ₂					Constraints	
Space Group : R-3m					n(Li) = 0.90 n(Co) = 0.09	
a _{hex.} = 2.8746(3) Å					n(Ni ₁) + n(Ni ₂) = 0.88 n(Mg ₁) = 0.05	
c _{hex.} = 14.242(2) Å					B(Li) = B(Mg ₁) = B(Ni ₁) B(Ni ₂) = B(Co)	
Atoms	Site	Wyckoff positions			B _{iso} (Å ²)	Occupancy
Li	3b	0	0	½	1.0(4)	0.90
Mg ₁	3b	0	0	½	1.0(4)	0.05
Ni ₁	3b	0	0	½	1.0(4)	0.025(4)
Ni ₂	3a	0	0	0	0.85(6)	0.855(4)
Co	3a	0	0	0	0.85(6)	0.09
O	6c	0	0	0.2586(4)	1.5(1)	2.000

$$d_{\text{Ni-O}} = 1.972(3) \text{ \AA} \quad d_{\text{Li-O}} = 2.114(3) \text{ \AA}$$

$$S_{\text{NiO}_2} = 2.129 \text{ \AA} \quad I_{\text{LiO}_2} = 2.619 \text{ \AA}$$

Conditions of the run

⇒ Temperature	300 K
⇒ Angular range	10° ≤ 2θ ≤ 120°
⇒ Step scan increment (2θ)	0.02°
⇒ Number of fitted parameters	15

Profil parameters

$$\text{Profil fonction : Pseudo-Voigt } PV = \eta L + (1 - \eta) G \quad \eta = \eta_0 + X(2\theta)$$

⇒ Eta	$\eta_0 = 0.37(4)$ $X = 0.003(1)$
⇒ Halfwidth parameters	$U = 0.14(3)$ $V = 0.01(2)$ $W = 0.035(4)$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 10.2 \% \quad R_{\text{B}} = 2.85 \%$$

Tableau C. IX : Principaux résultats déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\text{Li}^{0.90}\text{Ni}^{0.88}\text{Co}^{0.09}\text{Mg}^{0.05}\text{O}_2$ récupérée après 500 cycles à 60°C et une décharge supplémentaire. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

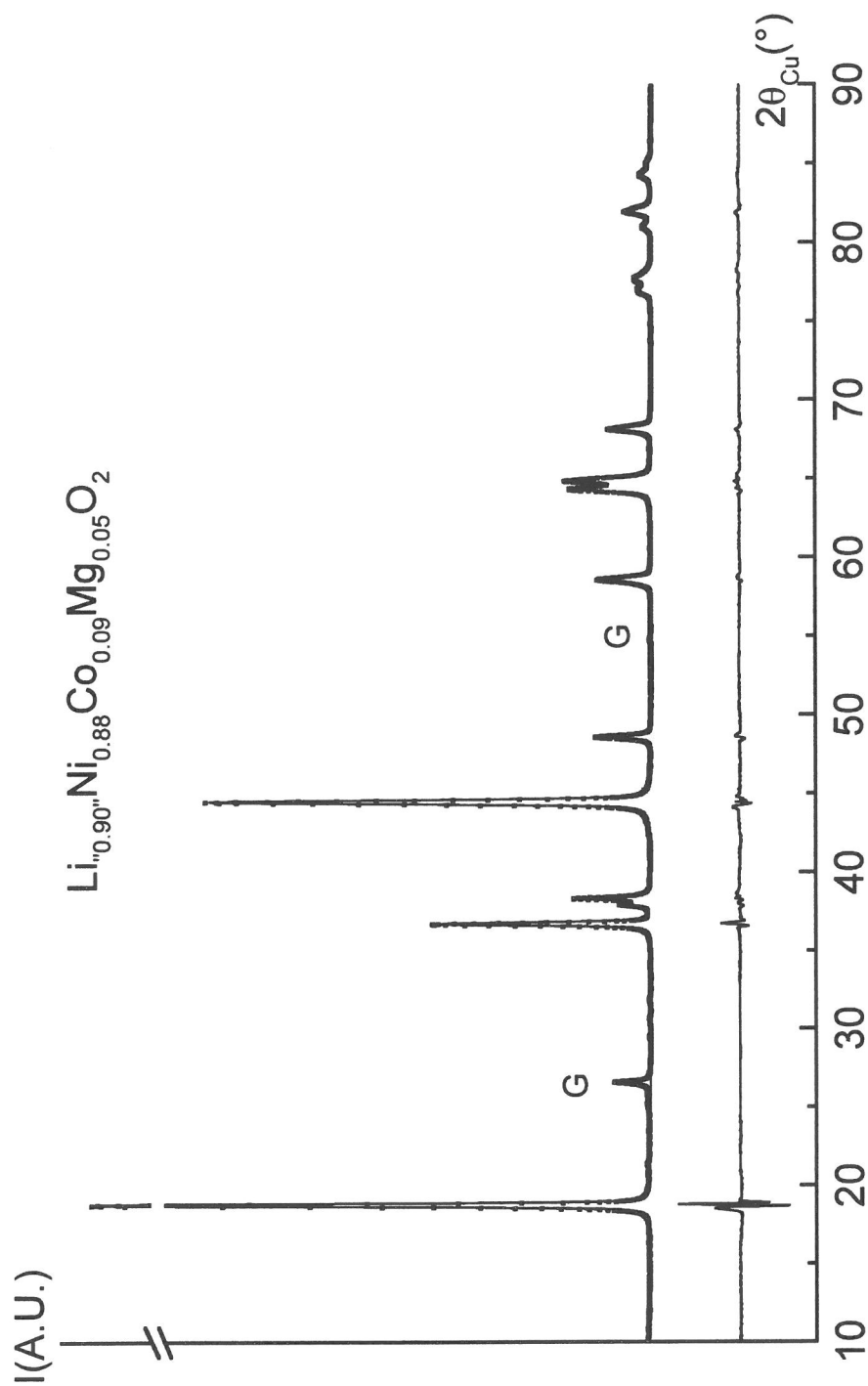


Figure C. 23 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (pointillés) et calculé (trait continu) de la phase $\text{Li}_{0.90}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ récupérée après 500 cycles à 60°C et une décharge supplémentaire. Le bon accord obtenu entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré (G. E. : R-3m, $[\text{Li}_{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.03-3b}]\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.09}\text{O}_{2-3a}$).

Dans tous les cas, les facteurs de reliabilité obtenus sont satisfaisants, ce qui montre que les modèles structuraux que nous avons considérés décrivent assez bien la structure de ces matériaux.

C. III. 3. 2. c. Evolution de la distribution cationique en cyclage

Il apparaît que tous les ions magnésium et un taux supplémentaire de 3 % d'ions nickel ont migré du feuillet vers l'espace interfeuillet dans la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ au cours du cyclage. Pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$, l'évolution structurale observée est plus faible puisque seulement 3 % d'ions nickel ont migré vers le site 3b après 500 cycles. Cette migration des ions nickel est à priori inattendue, puisqu'elle n'a pas été observée précédemment pour le système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$. Cependant, il faut noter que les matériaux d'électrode positive substitués ont été cyclés à 60°C et maintenus à 4.10 V (par rapport au lithium) pendant 2 h à la fin de chaque charge, alors que les conditions suivantes ont été utilisées pour le matériau $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$ cyclé 1200 fois : cyclage à courant constant, à température ambiante entre 2.7 V et 4.15 V (par rapport au lithium), sans aucune période de "floating" à la fin de chaque charge à 4.15 V. Il est donc fort probable que la migration des ions nickel a été favorisée par le "floating" à haut potentiel et par la température plus élevée du test électrochimique. D'ailleurs, il faut rappeler que l'hypothèse d'une migration d'un faible taux d'ions nickel a été suggérée précédemment pour expliquer les évolutions structurales qui se produisent dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ au cours d'un cyclage de longue durée à haut potentiel lorsque le dernier plateau correspond aux transitions de phases $\text{R2} \rightarrow \text{R3} + \text{H4}$ (C.f. chapitre B. II. 4. 2, Tableau B. VII).

C. III. 3. 2. d. Evolution des paramètres structuraux

Dans les chapitres C. II. 4 et C. II. 5, nous avons montré que l'évolution de la distribution cationique, associée à la migration des cations du feuillet vers l'espace interfeuillet, peut être mise en évidence par la comparaison des paramètres structuraux des matériaux avant et après le cyclage électrochimique. Nous avons donc reporté dans le tableau C. X, les paramètres caractéristiques des phases substituées initiales et récupérées après 500 cycles à

Compounds	$a_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}$ (Å)	$d^{\text{Ni-O}}$ (Å)	$d^{\text{Li-O}}$ (Å)	S^{NiO_2} (Å)	I^{LiO_2} (Å)
$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ uncycled	2.8768(1)	14.1892(5)	1.971(2)	2.111(2)	2.132	2.598
$\text{Li}_{0.82}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ from a single charge	2.8670(1)	14.2374(6)	1.954(2)	2.127(2)	2.074	2.672
$\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ uncycled	2.8724(2)	14.182(1)	1.964(3)	2.115(4)	2.103	2.625
$\text{Li}^{0.90}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ after 500 cycles at 60°C	2.8700(4)	14.230(3)	1.960(4)	2.121(5)	2.096	2.648
$\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ uncycled	2.8739(2)	14.204(2)	1.966(4)	2.116(5)	2.109	2.626
$\text{Li}^{0.90}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ after 500 cycles at 60°C	2.8746(3)	14.242(2)	1.972(3)	2.114(3)	2.129	2.619

Tableau C. X : Principaux paramètres structuraux des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($x = 0.98$ et 0.82), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ ($x = 1$ et 0.90) et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ($x = 0.98$ et 0.90).

60°C. Nous avons également reporté les paramètres structuraux des phases $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ initiale et $\text{Li}_{0.82}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ oxydée (obtenue par simple désintercalation électrochimique du lithium au cours de la première charge électrochimique).

Les évolutions structurales observées pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et pour les systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ montrent sans ambiguïté une modification de la distribution cationique dans les deux systèmes substitués au cours du test électrochimique de longue durée (Tableau C. X). En effet, même si les phases récupérées après cyclage ont une composition en lithium comparable à celle de $\text{Li}_{0.82}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, nous pouvons constater que :

- Pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$, le paramètre c_{hex} a augmenté dans les mêmes proportions que dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, mais la distance moyenne $d_{\text{Li-O}}$ et l'épaisseur de l'espace interfeuillelet I_{LiO_2} ont augmenté plus faiblement. Les paramètres a_{hex} , $d_{\text{Ni-O}}$ et S_{NiO_2} n'ont quant à eux pratiquement pas diminué, contrairement à ce qui est attendu.
- Pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, le paramètre c_{hex} a augmenté normalement, alors que les paramètres a_{hex} , $d_{\text{Ni-O}}$ et $d_{\text{Li-O}}$ n'ont presque pas évolué. D'autre part, une augmentation de l'épaisseur du feuillet S_{NiO_2} et une diminution de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet I_{LiO_2} sont observées, ce qui est en complète contradiction avec l'oxydation des ions nickel du feuillet et la désintercalation des ions lithium de l'espace interfeuillelet.

Ces évolutions structurales inattendues confirment donc bien la migration des ions nickel et des ions magnésium du feuillet vers l'espace interfeuillelet dans les deux systèmes substitués. Elles sont en bon accord avec celles observées pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ après la migration des ions magnésium vers le site du lithium (Tableau C. VII) et pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ après la migration hypothétique des ions nickel dans l'espace interfeuillelet au cours du cyclage à haut potentiel (Tableau B. VII). En effet, comme nous l'avons rappelé précédemment, un tel déplacement cationique induit d'une part, la formation de lacunes dans le feuillet qui conduit à une augmentation des distances intrafeuillets (a_{hex} , $d_{\text{Ni-O}}$ et S_{NiO_2}) et d'autre part, la

présence de cations sur les sites du lithium qui écrante les répulsions électrostatiques à travers l'espace interfeuille et entraîne ainsi une contraction des distances interfeuille ($d_{\text{Li-O}}$ et $I(\text{LiO}_2)$).

C. III. 4. EVOLUTIONS STRUCTURALES OBSERVEES LORSQUE LE MATERIAU D'ELECTRODE $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ EST MAINTENU LONGTEMPS A HAUT POTENTIEL

Nous avons montré précédemment que la migration des ions magnésium se produit facilement dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ lorsque le matériau d'électrode est maintenu longtemps à haut potentiel. Une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (phase initiale sans ajout d'agent liant ou conducteur) a donc été chargée potentiostatiquement jusqu'à 4.3 V, maintenue à ce potentiel pendant 360 h et déchargée jusqu'à 3.4 V (régime de charge-décharge : 10 mV / 2 h pour une masse active de 37 mg). A la fin de la décharge, le potentiel de la batterie a également été maintenu à 3.4 V pour réintercaler le maximum d'ions lithium dans la structure du matériau et atteindre ainsi une composition qui soit la plus proche possible de celle de la phase initiale.

Le matériau récupéré à la fin du cyclage électrochimique a une composition proche de $\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Il a été caractérisé par diffraction des rayons X. Les résultats déduits de l'affinement du diffractogramme par la méthode de Rietveld sont reportés dans le tableau C. XI. La comparaison des diagrammes expérimental et calculé est également présentée sur la figure C. 24. L'analyse par la méthode de Rietveld montre que, si nous supposons la migration préférentielle des ions magnésium du feuillet vers l'espace interfeuille, tous les ions Mg^{2+} ont migré dans les sites du lithium au cours du cyclage électrochimique, conduisant à la distribution cationique suivante : $[\text{Li}_{0.92}\text{Mg}_{0.05}]_{3b}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\square_{0.03}]_{3a}\text{O}_2$ (Tableau C. XI). La comparaison des paramètres structuraux de la phase étudiée avec ceux de la phase ayant subi un cyclage de longue durée à 60°C, conforte l'hypothèse d'une évolution structurale similaire pour les deux phases, à savoir, la migration préférentielle des ions magnésium du feuillet vers l'espace interfeuille (Tableaux C. IX et C. XI). En effet, nous pouvons constater que les deux matériaux cyclés sont caractérisés par des paramètres

crystallographiques très similaires, à l'exception du paramètre c_{hex} , qui dépend de la teneur en lithium dans la structure (Tableau C. X).

Des évolutions structurales similaires se produisent donc au cours d'un "floating" à haut potentiel ou au cours d'un cyclage de longue durée à 60°C , en relation avec les effets stériques et électrostatiques significatifs induits dans le feuillet et dans l'espace interfeuillet par la migration des ions magnésium du site 3a vers le site 3b. Ceci montre clairement que les effets induits par la migration des ions magnésium sont plus importants que ceux créés par le transfert des ions nickel.

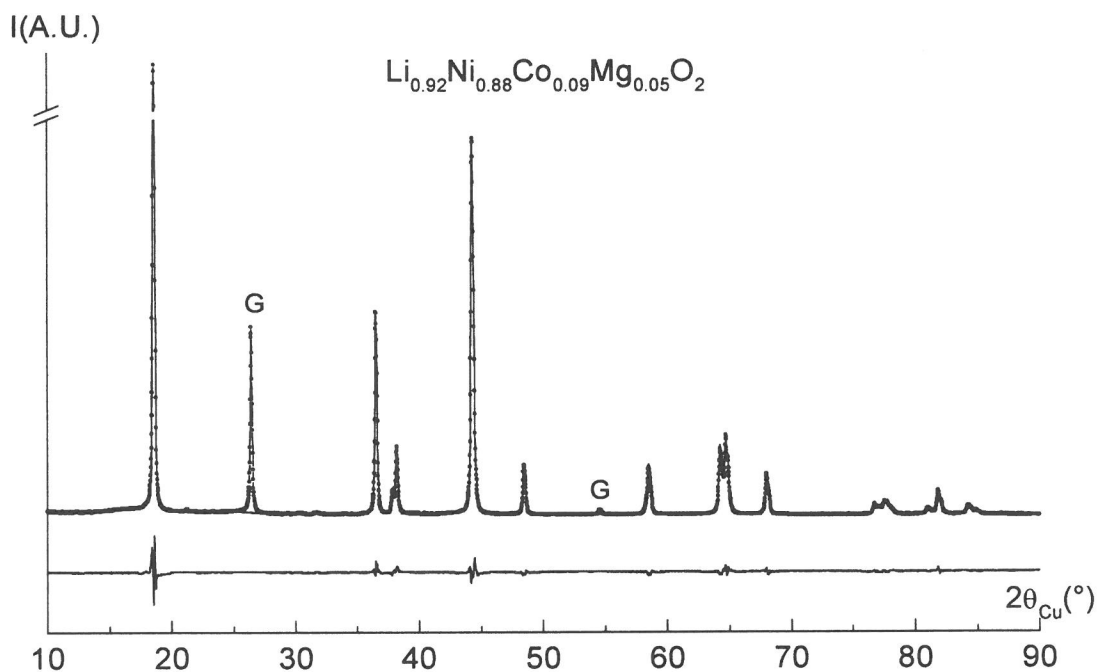


Figure C. 24 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (pointillés) et calculé (trait continu) de la phase $\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ récupérée après 1 cycle entre 3.4 V et 4.3 V, avec un "floating" intermédiaire de 360 h à 4.3 V. Le bon accord obtenu entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré (G.E. : R-3m, $[\text{Li}_{0.92}\text{Mg}_{0.05}]_{3b}[\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.09}\square_{0.04}]_{3a}\text{O}_2$.



Space Group : R-3m

$$a_{hex.} = 2.8746(1) \text{ \AA}$$

$$c_{hex.} = 14.217(1) \text{ \AA}$$

Constraints

$$n(Li) = 0.92 \quad n(Co) = 0.09$$

$$n(Ni_1) + n(Ni_2) = 0.88 \quad (Mg_1) = 0.05$$

$$B(Li) = B(Mg_1) = B(Ni_1) \quad B(Ni_2) = B(Co)$$

Atoms	Site	Wyckoff positions			B (\AA^2)	Occupancy
Li	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1.1(6)	0.92
Mg ₁	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1.1(6)	0.05
Ni ₁	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1.1(6)	0.004(4)
Ni ₂	3a	0	0	0	0.93(8)	0.876(4)
Co	3a	0	0	0	0.93(8)	0.09
O	6c	0	0	0.2591(6)	1.5(2)	2.000

$$d^{Ni-O} = 1.968(4) \text{ \AA} \quad d^{Li-O} = 2.116(4) \text{ \AA}$$

$$S^{NiO_2} = 2.111 \text{ \AA} \quad I^{LiO_2} = 2.628 \text{ \AA}$$

Conditions of the run

⇒ Temperature	300 K
⇒ Angular range	$10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
⇒ Step scan increment (2θ)	0.02°
⇒ Number of fitted parameters	15

Profil parameters

 Profil fonction : Pseudo-Voigt $PV = \eta L + (1 - \eta) G \quad \eta = \eta_0 + X(2\theta)$

⇒ Eta	$\eta_0 = 0.57(5)$ $X = 0.001(1)$
⇒ Halfwidth parameters	$U = 0.12(2)$ $V = -0.04(2)$ $W = 0.031(3)$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{wp} = 9.63 \% \quad R_B = 3.78 \%$$

Tableau C. XI : Principaux résultats déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la phase $Li_{0.92}Ni_{0.88}Co_{0.09}Mg_{0.10}O_2$ obtenue après un cycle entre 3.4 et 4.3 V, avec un "floating" intermédiaire à 4.3 V pendant 360 h. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

C. III. 5. ORIGINE DE LA STABILISATION DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE REVERSIBLE EN CYCLAGE AVEC LA SUBSTITUTION DU MAGNESIUM AU NICKEL

La substitution partielle du magnésium au nickel permet d'augmenter significativement la durée de vie en cyclage du nickelate de lithium. L'étude structurale des phases $Li_xNi_{0.88}Co_{0.09}Mg_{0.05}O_2$ récupérée après cyclage a montré que les ions magnésium ont migré du feuillet vers l'espace interfeuillet au cours du test électrochimique, en accord avec une évolution significative des paramètres structuraux. Comme nous l'avons suggéré précédemment (C.f. chapitre C. II. 6. 3), nous pensons que ce déplacement cationique est responsable de la stabilisation de la capacité réversible au cours du cyclage. En effet, la présence de lacunes dans le feuillet et d'ions magnésium dans l'espace interfeuillet doit réduire les effets stériques et électrostatiques responsables de la variation des paramètres de maille au cours du processus d'oxydo-réduction.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé la caractérisation structurale des phases $Li_xNi_{0.88}Co_{0.09}Mg_{0.05}O_2$ obtenues par désintercalation électrochimique de la phase initiale $Li_{0.98}Ni_{0.88}Co_{0.09}Mg_{0.05}O_2$ et de celle récupérée après 500 cycles $Li^{0.90}Ni_{0.88}Co_{0.09}Mg_{0.05}O_2$, afin de déterminer les évolutions des paramètres structuraux au cours de la première charge (lorsqu'un taux minoritaire d'ions magnésium est localisé dans l'espace interfeuillet) et au cours de la "501^{ième}" charge (lorsque tous les ions magnésium sont présents sur les sites du lithium). Ces phases ont été obtenues en chargeant les batteries $Li // Li_xNi_{0.88}Co_{0.09}Mg_{0.05}O_2$ en mode galvanostatique à bas régime C/100, en alternant des périodes de charge et de relaxation ("méthode O.C.V.", c.f. chapitre C. I. 2. 2) pour permettre au système de revenir vers son potentiel d'équilibre et limiter ainsi la polarisation des batteries, puisque les électrodes positives ont été préparées sans ajout d'agent liant ou conducteur.

Nous avons représenté sur les figures C. 25. a et C. 25. b, les diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $Li_xNi_{0.88}Co_{0.09}Mg_{0.05}O_2$ ($0.25 < x < 1$) issues respectivement des 1^{ère} et "501^{ième}" charges électrochimiques. Dans les deux cas, toutes les phases oxydées cristallisent dans une structure de type α -NaFeO₂ (G.E. : R-3m), car la substitution de 5 % de magnésium au nickel permet d'obtenir une solution solide dans tout le domaine de composition en lithium (C.f. chapitre C. II. 3. 1).

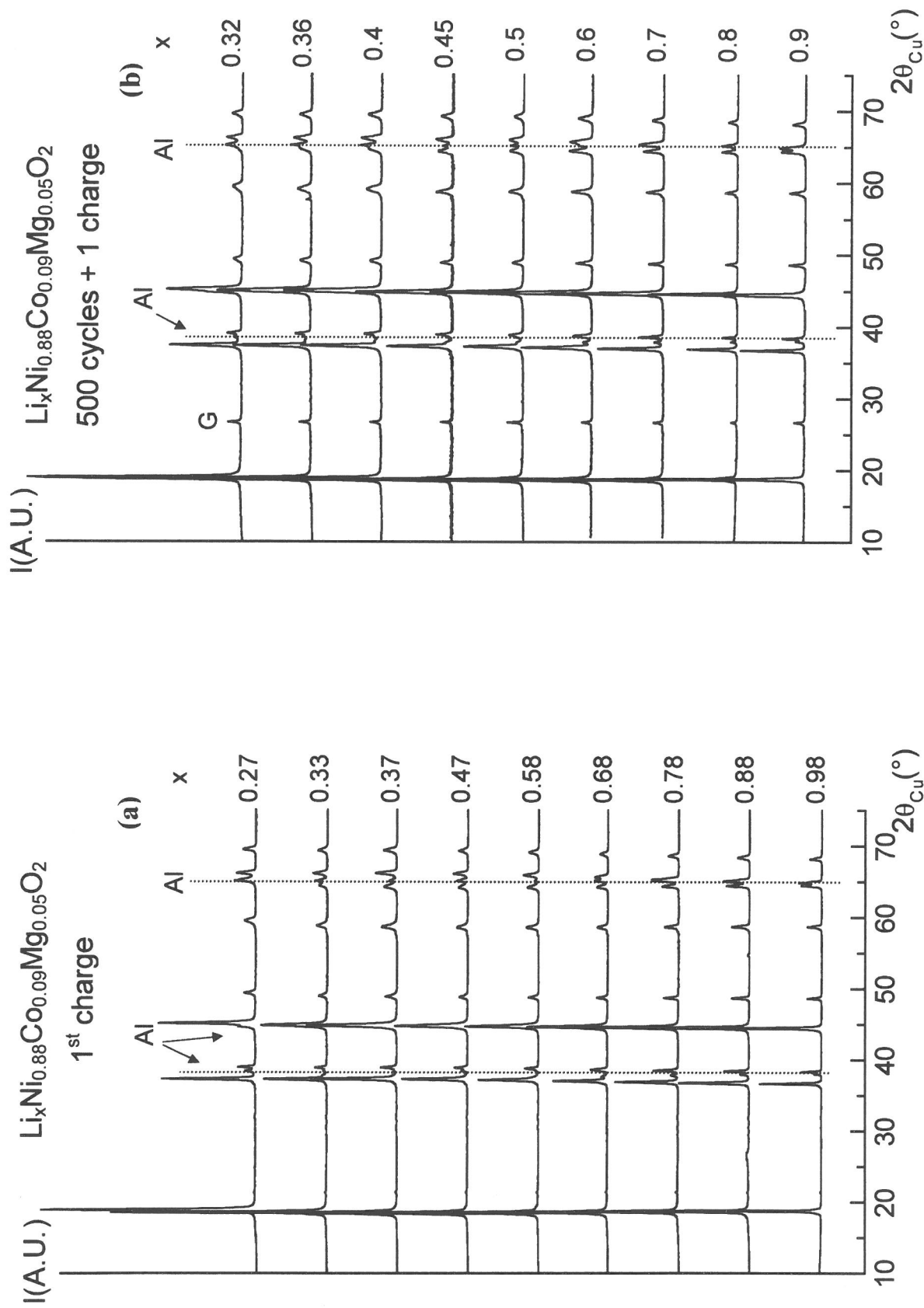


Figure C. 25 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ obtenues au cours de la première charge électrochimique (a) et au cours de la première charge après 500 cycles à 60°C (b).

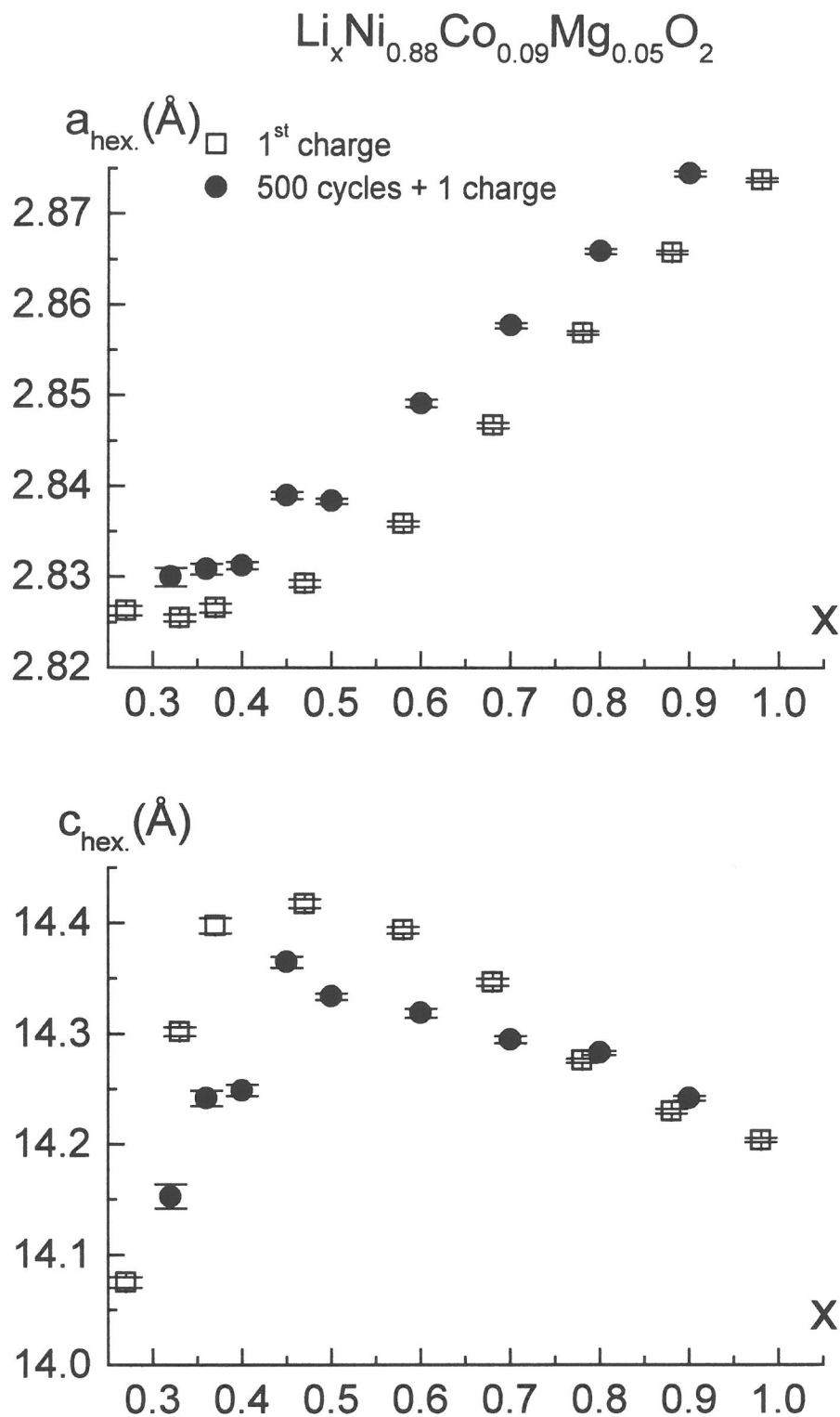


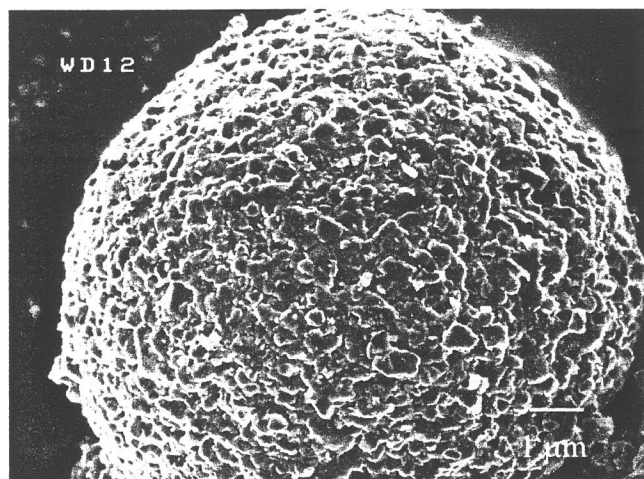
Figure C. 26 : Variation des paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} en fonction du taux de lithium dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ au cours de la 1^e charge et au cours de la charge après les 500 cycles à 60°C. Les écarts types associés aux valeurs ont été également représentés.

Sur la figure C. 26, nous avons reporté la variation des paramètres de maille des phases désintercalées avec la composition en lithium x . Nous pouvons constater que l'évolution des paramètres structuraux est beaucoup plus faible au cours de la charge réalisée après les 500 cycles à 60°C. En effet, la diminution du paramètre a_{hex} , est réduite à la fin de la "501^{ième}" charge. Elle est probablement induite par la présence de lacunes dans le feuillet qui permet de minimiser les évolutions structurales induites par l'oxydation des ions nickel trivalent en nickel tétravalent à la fin du processus d'oxydation. L'augmentation du paramètre c_{hex} , observée dans le domaine de composition $0.40 < x < 1$, est plus faible au cours de la "501^{ième}" charge, en adéquation avec la présence d'un taux plus important d'ions magnésium (et nickel) dans l'espace interfeuillet qui font écran aux répulsions électrostatiques entre les plans oxygènes à travers l'espace interfeuillet et limitent ainsi l'augmentation de son épaisseur au cours de la charge. Enfin, nous observons que la diminution du paramètre c_{hex} , dans le domaine de composition $0.25 < x < 0.40$ est également réduite à la fin de la "501^{ème}" charge, car les ions magnésium et nickel présents sur les sites du lithium jouent le rôle de piliers dans l'espace interfeuillet et permettent ainsi de limiter son effondrement à la fin du processus de charge électrochimique.

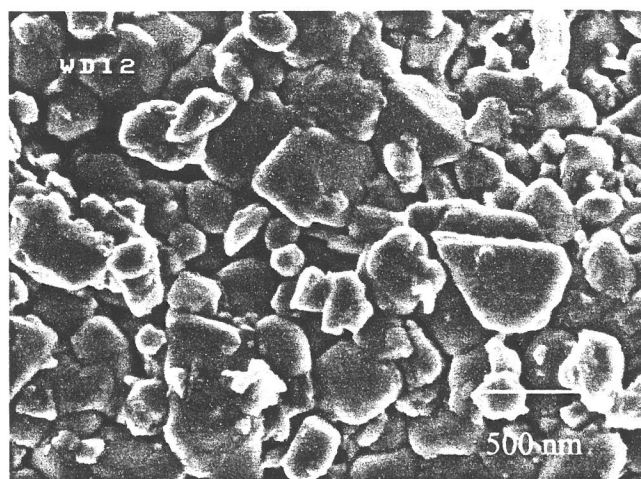
C. III. 6. ETUDE PAR MICROSCOPIE A EMISSION DE CHAMP

Nous avons représenté sur les figures C. 27. a-d les photographies les plus représentatives de la texture des phases Ni-Co-Mg initiale et cyclée 500 fois à 60°C. Nous pouvons constater que la morphologie des deux matériaux est très similaire. Les cristallites qui composent les agglomérats ont une taille très petite inférieure à 250 nm. Nous pouvons en particulier noter qu'aucune décohésion des cristallites n'est observée pour le composé récupéré après le test électrochimique de longue durée.

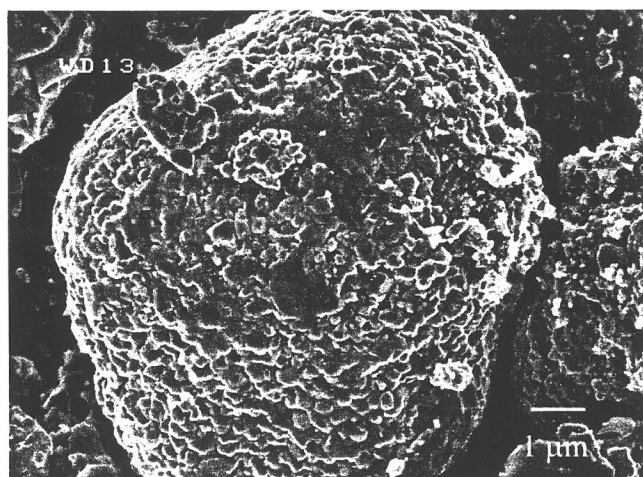
Cette étude montre donc clairement l'absence d'évolution texturale pendant le cyclage de longue durée pour le composé $Li_{0.98}Ni_{0.88}Co_{0.09}Mg_{0.05}O_2$. Ce résultat peut être corrélé à deux effets : la migration des ions magnésium du feuillet vers l'espace interfeuillet, qui induit la réduction des évolutions des paramètres de maille au cours du processus d'intercalation-désintercalation et la taille très petite des cristallites qui composent le matériau initial. Ces deux effets impliquent que les contraintes texturales qui se produisent sont limitées au cours du cyclage, ce qui explique l'absence d'une décohésion des cristallites en cyclage.



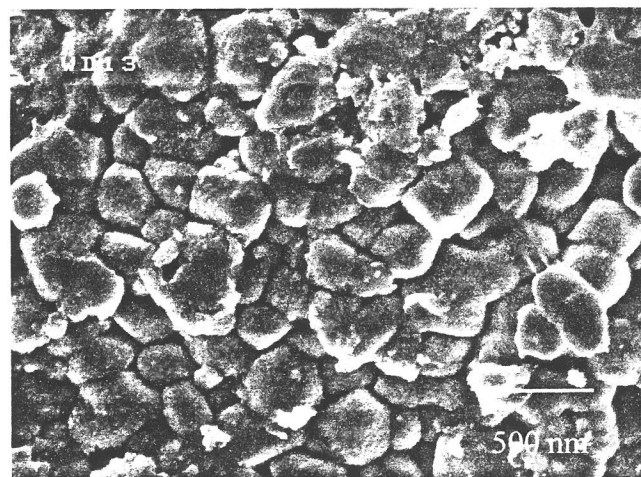
(a) avant cyclage



(b) avant cyclage



(c) après cyclage



(d) après cyclage

Figure C. 27 : Clichés de microscopie à émission de champ d'un agglomérat de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ avant cyclage (a-b) et après 500 cycles à 60°C (c-d).

CONCLUSION

PARTIE C

De nouveaux matériaux substitués $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$) ont été synthétisés par coprécipitation, suivie d'un traitement thermique à haute température. L'affinement par la méthode de Rietveld de leur diagramme de diffraction des rayons X a montré que pour les taux de substitution $y \leq 0.10$, ces composés cristallisent dans une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ quasi-idéale comme LiNiO_2 . Les composés plus riches en lithium ($y = 0.15$ et 0.20) sont par contre caractérisés par un large écart à la stœchiométrie en lithium. Dans tous les cas, les ions Mg^{2+} occupent préférentiellement l'espace interfeuillelet pour compenser le déficit en lithium, du fait de la forte différence de taille entre les ions magnésium et nickel. L'étude du comportement magnétique à basse température des matériaux lamellaires a permis de confirmer les distributions cationiques déduites de l'analyse par diffraction des rayons X. En effet, les composés substitués ($y \geq 0.05$) possèdent un comportement magnétique de type Curie Weiss presque parfait, contrairement aux phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, montrant ainsi que les ions Mg^{2+} diamagnétiques occupent préférentiellement l'espace interfeuillelet au détriment des ions Ni^{2+} paramagnétiques. Les distributions cationiques ont également été confirmées par une étude électrochimique. Comme les ions Mg^{2+} sont électrochimiquement inactifs, le taux d'ions lithium qui est désintercalé au cours d'une charge électrochimique complète est fortement corrélé à l'état d'oxydation du nickel dans le matériau de départ. Un bon accord a ainsi été observé entre les taux d'ions lithium que l'on peut désinsérer expérimentalement et théoriquement (en considérant l'oxydation de tous les ions Ni^{3+} présents dans le feuillet de la phase initiale).

Une étude structurale détaillée des systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ (0.05 et 0.10) a permis de mettre en évidence l'existence d'une solution solide dans le domaine complet de composition en lithium pour les deux systèmes substitués. La substitution de 5 % de magnésium au nickel est donc suffisante pour supprimer les transitions de phases observées dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Cette stabilisation structurale en cyclage a été attribuée au désordre cationique induit par les ions magnésium dans l'espace interfeuillelet et le feuillet, qui suppriment les ordres Li/\square et les réarrangements cationiques et électroniques à l'origine respectivement de la distorsion monoclinique et de la transition structurale R2 ($\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$) \rightarrow R3 ($\text{Li}_6\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$) dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. L'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ récupérées après un cyclage

potentiostatique avec un "floating" intermédiaire à haut potentiel (4.35 V) ou après 50 cycles galvanostatiques entre 2.7 V et 4.15 V, a montré que tous les ions magnésium ont migré du feuillet vers l'espace interfeuillet au cours de ces cyclages. Ce transfert cationique, qui se produit à haut potentiel (> 4 V) lorsque les ions magnésium sont déstabilisés dans le feuillet principalement occupé par des ions Ni^{4+} , induit l'apparition systématique d'une capacité irréversible à la fin de la première décharge.

De façon générale, tous les matériaux substitués possèdent un très bon comportement électrochimique réversible en cyclage. Une bonne capacité ($\geq 150 \text{ mA.h.g}^{-1}$) a été obtenue pour les composés faiblement substitués ($y \leq 0.02$). Elle tend évidemment à diminuer lorsque y augmente. Ce bon comportement a été corrélé à la présence des ions Mg^{2+} sur le site du lithium qui n'induisent aucun rétrécissement local de l'espace interfeuillet, contrairement à ce qui est observé dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ avec l'oxydation irréversible des ions Ni^{2+} .

Des tests électrochimiques de longue durée ont été réalisés dans les laboratoires de SAFT-Poitiers sur les matériaux $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Ils ont permis de montrer que la substitution partielle du magnésium au nickel permet d'améliorer considérablement la durée de vie du matériau d'électrode. Une perte de capacité de seulement 10 % a été observée entre le 50^{ième} et le 500^{ième} cycle à 60°C pour la phase Ni-Co-Mg contre 40 % pour la phase Ni-Co. L'étude structurale des matériaux avant et après le test électrochimique a mis en évidence la migration de 3 % d'ions nickel du feuillet vers l'espace interfeuillet pour le composé $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ au cours du cyclage, et le déplacement supplémentaire de tous les ions Mg^{2+} pour le composé $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. La migration des ions Mg^{2+} induit une évolution structurale significative, puisque la présence de lacunes dans le feuillet conduit à une augmentation des distances intrafeuillets alors que la présence des ions magnésium sur le site du lithium, qui écrantent les répulsions électrostatiques entre les couches d'oxygène qui délimitent l'espace interfeuillet, implique une contraction des distances interfeuillets. L'étude structurale des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ obtenues au cours de la 1^{ère} charge électrochimique à partir du composé initial et de la "501^{ième}" charge à partir du matériau qui a été cyclé 500 fois au cours du test électrochimique de longue durée, a montré que la présence de lacunes dans le feuillet et des ions magnésium dans l'espace interfeuillet permet de limiter significativement les évolutions des paramètres de maille observées au cours

du processus d'intercalation-désintercalation électrochimique du lithium. Les contraintes structurales et texturales sont donc beaucoup plus limitées dans le système substitué au magnésium, ce qui explique sans doute la stabilité du comportement électrochimique des matériaux substitués. Aucune décohésion des particules n'a d'ailleurs été observée pour le composé $Li_xNi_{0.86}Co_{0.09}Mg_{0.05}O_2$ récupéré après le test électrochimique de longue durée.

BIBLIOGRAPHIE
DE LA PARTIE C

1. J. P. Pérès, Thèse de l'université de Bordeaux I, (Bordeaux, 1996).
2. M. Broussely, F. Perton, Ph. Biensan, J.M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier and J.P. Pérès, *Journal of Power Sources* **54**, 109 (1995).
3. J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac and U. Von Sacken, *Solid State Ionics* **69**, 265 (1994).
4. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Kouguchi, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 4033 (1995).
5. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *Solid State Ionics* **109**, 295 (1998).
6. C. Delmas and I. Saadoune, *Solid State Ionics* **53-56**, 370 (1992).
7. C. Delmas, I. Saadoune, and A. Rougier, *Journal of Power Sources* **43-44**, 595 (1993).
8. A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, *Solid State Ionics* **90**, 83 (1996).
9. E. Zhecheva and R. Stoyanova, *Solid State Ionics* **66**, 143 (1993).
10. A. Ueda and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2010 (1994).
11. A. Rougier, Thèse de l'université de Bordeaux I, (Bordeaux, 1995).
12. G.X. Wang, S. Zhong, D.H. Bradhurst, S.X. Dou and H.K. Liu, *Solid State Ionics* **116**, 271 (1999).
13. T. Ohzuku, T. Yanagawa, M. Kouguchi and A. Ueda, *Journal of Power Sources* **68**, 131 (1997).
14. Q. Zhong and U. Von Sacken, *Journal of Power Sources* **54**, 221 (1995).
15. Ohzuku and K. Nakura, *Denki Kagaku* **66**, 1209 (1998).
16. J.N. Reimers, E. Rossen, C.D. Jones and J.R. Dahn, *Solid State Ionics* **61**, 335 (1993).
17. R. Kanno, T. Shirane, Y. Inaba and Y. Kawamoto, *Journal of Power Sources* **68**, 145 (1997).
18. G. Prado, E. Suard, L. Fournès and C. Delmas, *Journal of Materials Chemistry* (submitted).
19. G. Prado, A. Rougier, L. Fournès, P. Willmann and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* (submitted).
20. S. H. Chang, S. Kang, S. Song, J. Yoon and J. Choy, *Solid State Ionics* **86-88**, 171 (1996).
21. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3117 (1997).
22. E. Rossen, C. D. W. Jones, and J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **57**, 311 (1992).
23. D. Caurant, N. Baffier, V. Bianchi, G. Grégoire and S. Bach, *Journal of Materials Chemistry* **6**, 1149 (1996).

24. M. E. Spahr, P. Novak, B. Schnyder, O. Haas and R. Nesper, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1113 (1998).
25. Y. Nitta, K. Okamura, K. Haraguchi, S. Kobayashi and A. Ohta, *Journal of Power Sources* **54**, 511 (1995).
26. M. Yoshio, Y. Todorov, K. Yamato, H. Noguchi, J.I. Itoh, M. Okada and T. Mouri, *Journal of Power Sources* **74**, 46 (1998).
27. Y. Nishida, K. Nakane, and T. Satoh, *Journal of Power Sources* **68**, 561 (1997).
28. G. A. Nazri, A. Rougier, and C. Julien, in *Extended Abstracts of the 12th International conference on Solid State Ionics*, Halkidiki, Greece, 1999), Vol. Paper A-12.
29. Y. Gao, M.V. Yakovleva, and W.B. Ebner, *Electrochemical and Solid-State Letters* **1**, 117 (1998).
30. A. Yu, G.V. Subba Rao, and B.V.R. Chowdari, in *Extended Abstracts of the 12th International conference on Solid State Ionics*, Halkidiki, Greece, 1999, Vol. Paper A-18.
31. I. Saadoune and C. Delmas, *Journal of Materials Chemistry* **6**, 193 (1996).
32. H. Tukamoto and A.R. West, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3164 (1997).
33. Y. Sato, T. Koyano, M. Mukai and K. Kobayakawa, *Denki Kagaku* **66**, 1215 (1998).
34. Perton, P. Biensan, and M. Broussely, Private Communication .
35. D. Caurant, N. Baffier, B. Garcia and J.P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics* **91**, 45 (1996).
36. R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, *Journal of Solid State Chemistry* **110**, 216 (1994).
37. A. Rougier, P. Gravereau, and C. Delmas, *Journal of the Electrochemical Society* **143**, 1168 (1996).
38. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica* **B25**, 925 (1969).
39. C. Delmas, G. Prado, A. Rougier, E. Suard and L. Fournès, *Solid State Ionics* (submitted).
40. J. Rodriguez-Carvajal, in *Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, France, 1990), p. 127.
41. A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamaura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohashi and Y. Yamaguchi, *Solid State Ionics* **78**, 123 (1995).
42. W. Li, J.N. Reimers, and J.R. Dahn, *Physical Review B* **46**, 3236 (1992).
43. J.N. Reimers, J.R. Dahn, J.E. Greedan, S.V. Stager, G. Liu, I. Davidson and U. Von Sacken, *Journal of Solid State Chemistry* **102**, 542 (1993).

44. J. Morales, C. Pérez-Vicente, and J.L. Tirado, *Materials Research Bulletin* **25**, 623 (1990).
45. J.B. Goodenough, D.G. Wickahm, and W.J. Croft, *Journal of Applied Physics* **29**, 382 (1958).
46. D. Mertz, Y. Ksari, F. Celestini, J.M. Debierre, A. Stepanov and C. Delmas, *Physical Review B* (submitted).
47. A. Rougier, C. Delmas, and G. Chouteau, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1101 (1996).
48. T. Shirakami, M. Takematsu, A. Hirano, R. Kanno, K. Yamaura, M. Takano and T. Atake, *Mat. Sc. And Eng.*, **B54**, 70 (1998).
49. A. L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier and C. Delmas, *European Physical Journal B*, **7**(4), 551 (1999).
50. C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, I. Saadoun, A. Rougier, C. Pouillier, G. Prado, M. Grüne and L. Fournès, *Electrochimica Acta* (accepted).
51. A. Mendiboure and C. Delmas, *Computers and Chemistry* **11**, 153 (1987).
52. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1862 (1993).
53. W. Li, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, *Solid State Ionics* **67**, 123 (1993).
54. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, and J. Yamaki, *Solid State Ionics* **95**, 275 (1997).
55. J. P. Pérès, F. Weill, and C. Delmas, *Solid State Ionics* **116**, 19 (1999).
56. J. P. Pérès, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Perton, Ph. Biensan and P. Willmann, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1057 (1996).
57. C. Delmas, J. P. Pérès, A. Rougier, A. Demourgues, F. Weill, A. Chadwick, M. Broussely, F. Perton, Ph. Biensan and P. Willmann *Journal of Power Sources* **68**, 120 (1997).
58. I. Saadoun and C. Delmas, *Journal of Solid State Chemistry* **136**, 8 (1998).
59. C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, S. Levasseur, J.P. Pérès, C. Pouillier, G. Prado, L. Fournès and F. Weill, *International Journal of Inorganic Materials* **1**, 11 (1999).
60. L. A. De Picciotto, M. M. Thackeray, W. I. F. David, P.G. Bruce and J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* **19**, 1497 (1984).
61. A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, K. Oikawa, T. Kamiyama and F. Izumi, *Solid State Ionics* **86-88**, 791 (1996).
62. M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough, and P. Groves, *Materials Research Bulletin* **20**, 1137 (1985).
63. F. Capitaine and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* (submitted).

La récente explosion du marché du portable et la perspective d'un marché futur pour les véhicules électriques ont provoqué une intensification de la recherche dans le domaine des accumulateurs. Dans l'objectif d'améliorer les performances des batteries qui dépendent en partie des propriétés intrinsèques des matériaux d'électrode positive, l'étude des systèmes substitués $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ est devenu un des principaux axes de recherche développés ces dernières années. Il apparaît en effet que la substitution partielle du métal de transition par un autre élément permet de moduler les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode.

Ainsi, de nombreux travaux sont actuellement consacrés à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux matériaux substitués $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ afin d'essayer d'améliorer la stabilité structurale et électrochimique en cyclage du nickelate de lithium, qui est considéré comme l'un des matériaux de choix pour la technologie lithium-ion. Cependant, pour comprendre l'effet induit par la substitution partielle du nickel, la connaissance approfondie des mécanismes structuraux qui conditionnent le comportement électrochimique du nickelate de lithium reste indispensable.

L'origine des transitions structurales qui se produisent réversiblement au cours de la charge électrochimique du système $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, dans le domaine de composition $0.30 \leq x \leq 0.98$, a été comprise grâce à des investigations menées antérieurement par diffraction et absorption des rayons X et par diffraction électronique. Cependant, peu d'études avaient été consacrées jusqu'à présent aux phases très délithiées ($x < 0.30$) et en particulier à leur caractérisation structurale. Une question très intéressante sur le plan de la recherche fondamentale restait en particulier en suspens : est-il possible de désintercaler complètement les ions lithium du matériau $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$? La connaissance approfondie des mécanismes structuraux mis en jeu à la fin du processus d'oxydation était d'autant plus nécessaire qu'aucune interprétation n'avait pu être clairement proposée pour expliquer la chute des performances électrochimiques du matériau d'électrode après une surcharge ou le vieillissement du nickelate de lithium au cours d'un cyclage de longue durée.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse avaient donc deux principaux objectifs :

- améliorer la connaissance intrinsèque des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ et caractériser les évolutions structurales mises en jeu dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ à la fin du processus d'oxydation,

- déterminer l'influence de la substitution partielle du magnésium au nickel sur les propriétés structurales et électrochimiques des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ et identifier les mécanismes structuraux responsables de la stabilisation du comportement électrochimique en cyclage de ces phases substituées, mise en évidence par des tests électrochimiques de longue durée réalisés dans les laboratoires de SAFT-Poitiers.

La phase LiNiO_2 stœchiométrique n'existe pas. Un faible taux d'ions nickel est toujours présent en excès sur le site du lithium, conduisant à la formule réelle $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ pour le matériau. Les études structurales menées par diffraction des neutrons nous ont permis de montrer que les phases faiblement déficitaires en lithium ($z \leq 0.07$) ne sont pas caractérisées par un échange cationique Li/Ni entre le feuillet et l'espace interfeuillet, mais seulement par un faible désordre cationique sur le site du lithium, lié à la présence des ions nickel excédentaires dans l'espace interfeuillet.

L'étude des phases très désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, obtenues par voie électrochimique a été essentiellement réalisée par diffraction des rayons X. Il apparaît que la phase complètement oxydée $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (H4) est formée à haut potentiel. Cette phase possède une structure de type O1 (empilement oxygéné AB), identique à celle reportée précédemment pour CoO_2 . La désintercalation des derniers ions lithium de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (phase R3 de type O3, isostructurale de $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$) induit la transition structurale O1 (AB) \rightarrow O3 (AB CA BC) par simples glissements des feuillets NiO_2 . Cependant, la fluctuation de la distribution locale des ions nickel excédentaires dans l'espace interfeuillet est à l'origine de fautes d'empilement dans les structures des phases R3 et H4, qui ne sont donc jamais idéales.

Nous avons également montré que la transition de phase R3 \leftrightarrow H4 est réversible. La formation de H4 en fin de charge ne peut donc pas être directement à l'origine de la détérioration des performances électrochimiques du matériau d'électrode après une surcharge. Cependant, à haut potentiel, la phase H4 se caractérise par deux comportements différents : une partie de H4 est stable alors que l'autre partie se transforme irréversiblement en une phase R'3 de type O3 à cause probablement de la migration des ions nickel trivalent encore présents dans le feuillet à la fin du processus d'oxydation, vers l'espace interfeuillet. Ces différents évolutions structurales observées à haut potentiel pour la phase H4 ont été

corrélées à une hétérogénéité du matériau de départ (cristallites plus ou moins riches en nickel excédentaire).

L'évolution structurale irréversible d'une partie de la phase H4 est sans aucun doute néfaste aux performances électrochimiques du nickelate de lithium, puisque la forte différence de taille entre les ions lithium et nickel trivalent induit la formation de rétrécissements locaux dans l'espace interfeuille, qui gênent la bonne diffusion des ions alcalins au cours du cyclage. Cependant, la détérioration du comportement électrochimique en cyclage est principalement liée à la chute brutale de la distance interfeuille qui est associée à la formation des phases R3 et H4 au dessus de 4.2 V. Celle-ci provoque en effet des contraintes structurales et texturales très importantes qui sont à l'origine d'une décohésion très nette entre les cristallites pour les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ très oxydées ($x < 0.30$). Cette évolution texturale irréversible induit probablement une augmentation de l'impédance de l'électrode qui implique la dégradation des performances électrochimiques de la batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

L'étude structurale et magnétique du système $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$) a permis de montrer que ces phases substituées présentent une structure quasi-lamellaire, caractérisée par l'occupation préférentielle des ions magnésium dans l'espace interfeuille pour compenser le déficit en lithium. Comme les ions Mg^{2+} sont électrochimiquement inactifs et ont une taille très proche de celle des ions lithium, leur présence dans l'espace interfeuille n'induit aucun rétrécissement local au cours du cyclage, contrairement à ce qui est observé pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Ceci permet d'expliquer pourquoi ces matériaux possèdent un très bon comportement réversible en cyclage, quelle que soit leur stœchiométrie initiale en lithium. Malgré une structure de départ quasi-lamellaire, une capacité irréversible est observée à la fin du 1^{er} cycle électrochimique. Celle-ci a été attribuée à la migration des ions magnésium du feuillet vers l'espace interfeuille, qui se produit à haut potentiel (> 4 V), lorsque les ions magnésium sont fortement déstabilisés dans le feuillet principalement occupé par des ions Ni^{4+} .

Des tests électrochimiques de longue durée, réalisés dans les laboratoires de SAFT-Poitiers sur les matériaux $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, ont permis de montrer que la substitution partielle du magnésium au nickel améliore considérablement la durée de vie du matériau d'électrode. L'étude structurale des matériaux initiaux et récupérés

après 500 cycles à 60°C a montré que tous les ions magnésium ont migré vers l'espace interfeuillelet au cours du cyclage pour le composé $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. La stabilisation du comportement électrochimique de la phase Ni-Co-Mg en cyclage a de ce fait été attribuée à ce déplacement cationique qui induit la présence de lacunes dans le feuillelet et des ions magnésium dans l'espace interfeuillelet. Cette nouvelle distribution cationique permet en effet de limiter significativement les évolutions des paramètres de maille observées au cours du processus d'intercalation-désintercalation électrochimique du lithium. Les contraintes structurales et texturales sont donc beaucoup plus limitées dans le système substitué au magnésium. Aucune décohésion des particules n'a ainsi été observée pour le composé $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ récupéré après le test électrochimique de longue durée.

A travers ces résultats, nous avons contribué à la compréhension des mécanismes mis en jeu au cours du processus d'insertion-désinsertion du lithium dans les systèmes " Li_xNiO_2 " et $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$. L'origine du vieillissement électrochimique du nickelate de lithium et celle de la stabilisation du comportement électrochimique des matériaux substitués au magnésium ont également été clarifiées.

PARTIE A

Figure A.1: Représentation schématisée de la formation de la structure LMO₂ (type α -NaFeO₂; 2D) à partir de la structure NO (type NiCl₂; 3D) (a); Représentation spatiale de la maille de LMO₂ (b).

Figure A.2: Représentation schématisée de la distribution cationique lithium/nickel dans la structure idéale LMO₂ (a) et dans la structure réelle Li_{1-x}M_xO₂ (b).

Figure A.3: Diagramme de diffraction des rayons X de la phase Li_{0.9}Ni_{1.1}O₂ expérimental (parallèle et normal (001) vertical). Le bon accord obtenu avec les deux légendes indique la validité de notre modèle structural proposé (C. R. : 2-3m, $P4_2/mnm$, $a=0.364$ nm).

Figure A.4: Maille 3D proposée pour la phase Li_{1-x}M_xO₂ (structure de 2D) à valeur de x = 0,5. Les sites occupés par les cations Li⁺ et Ni²⁺ sont indiqués par des points noirs à une valeur de z = 0,5. Les axes de la maille sont indiqués par des flèches.

Figure A.5: Représentation schématisée de l'insertion des espèces Li⁺ dans la phase LMO₂ parallèle au plan, ainsi que la formation d'un TMS dans la structure Li_{1-x}M_xO₂.

Figure A.5.1: Représentation schématisée de l'insertion des espèces Li⁺ dans la phase LMO₂ parallèle au plan, ainsi que les NC₁ et sites de Li⁺ dans la maille de ces derniers.

PARTIE B

Figure B.1: Représentation schématisée de la couche α -NiO₂/NiO₂ (type α -Ni₂O₃/Li₂Ni₂O₃).

Figure B.2: Courbe de cyclage électrochimique d'une cellule Li // Li_{1-x}M_xO₂ à régime C10, dans le domaine de potentiel 2,0 V < V < 4,15 V.

PARTIE A

Figure A. 1 : Représentation schématique de la formation de la structure LiNiO_2 (type $\alpha\text{-NaFeO}_2$; 2D) à partir de la structure NiO (type NaCl ; 3D) **(a)** ; Représentation spatiale de la maille de LiNiO_2 **(b)**.

Figure A. 2 : Représentation schématique de la distribution cationique lithium/nickel dans la structure idéale LiNiO_2 **(a)** et dans la structure réelle $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ **(b)**.

Figure A. 3 : Diagrammes de diffraction des neutrons de la phase $\text{Li}_{0.93}\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ expérimental (pointillés) et calculé (trait continu). Le bon accord obtenu entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré (G. E. : $R\text{-}3m$, $[\text{Li}_{0.93}\text{Ni}_{1.07}]_{3b}[\text{Ni}_1]_{3a}\text{O}_2$).

Figure A. 4 : Evolution des paramètres structuraux des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ en fonction de z . Les valeurs déduites de notre étude sont représentées par les symboles \bullet et celles obtenues par Pickering *et al.*¹¹ par les symboles \square . Les écarts-types associés à nos valeurs expérimentales ont également été reportés.

Figure A. 5. a : Représentation schématique du déplacement des oxygènes dans le plan $(a, b)_{\text{hex}}$ parallèle au feuillet, induit par la distorsion Jahn-Teller des octaèdres $\text{Ni}^{\text{III}}\text{O}_6$.

Figure A. 5. b : Représentation schématique du déplacement des oxygènes dans le plan $(a, b)_{\text{hex}}$ parallèle au feuillet, autour des ions Ni^{2+} , en raison de la plus grande taille de ces derniers.

PARTIE B

Figure B. 1 : Représentation schématique de la batterie lithium-ion $\text{Li}_{1-x}\text{C}_y$ / électrolyte liquide / $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$.

Figure B. 2 : Courbe de cyclage électrochimique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ à régime C/10, dans le domaine de potentiel $2.6 \text{ V} < V < 4.15 \text{ V}$.

Figure B. 3 : Représentation schématique des transitions de phase observées au cours du cyclage du système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Les évolutions structurales sont associées à des ordres lithium/lacune dans l'espace interfeuillet.

Figure B. 4. a : Courbe électrochimique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ chargée en mode galvanostatique jusqu'à 4.7 V à régime C/200.

Figure B. 4. b : Diagramme de diffraction des rayons X de l'électrode $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ récupérée après la charge jusqu'à 4.7 V.

Figure B. 5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases R3 (a-b) et H4 (c-d) quasi-pures. Les figures (b) et (d) représentent des agrandissements des diagrammes le long de l'axe des ordonnées. Les principales raies de diffraction sur l'un des diagrammes sont présents sous la forme de pics secondaires sur l'autre.

Figure. B. 6 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (pointillés) et calculé (trait continu) du composé $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (R2).

Figure B. 7 : Diagramme de diffraction des rayons X expérimental de la phase R3 comparé à celui simulé d'une structure idéale de type O3 (empilement oxygéné AB CA BC).

Figure B. 8 : Comparaison du diagramme de diffraction des rayons X expérimental obtenu pour la phase H4 avec ceux qui ont été simulés en considérant pour NiO_2 d'une part un empilement oxygéné trois couches de type AB AB BA (distances O-O à travers l'espace interfeuillet égales à 2.44 et 2.94 Å) et d'autre part, un empilement une couche de type AB. Une représentation en perspective des empilements oxygénés est donnée dans les deux cas.

Figure B. 9. a : Projection d'une couche NiO_2 dans le plan (001).

Figure B. 9. b : Section de la couche NiO_2 dans le plan (110). Les octaèdres NiO_6 se présentent sous la forme de parallélogrammes et les tétraèdres sous la forme de triangles.

Figure B. 10 : Représentation schématique de la section dans le plan (110) des structures de type O3 et O1 idéales et fautées.

Figure B. 11. a : Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour la structure de type O3, en considérant un taux croissant de défauts d'empilement de type O1.

Figure B. 11. b : Diagramme de diffraction des rayons X expérimental de la phase R3 comparé aux diagrammes simulés pour une structure de type O3 idéale et avec 5 % de défauts d'empilement de type O1.

Figure B. 12. a : Diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour la structure de type O1, en considérant un taux croissant de défauts d'empilement de type O3.

Figure B. 12. b : Diagramme de diffraction des rayons X expérimental de la phase H4 comparé aux diagrammes simulés pour une structure de type O1 idéale et avec 3 % de défauts d'empilement de type O3.

Figure B 13 : Comparaison des seuils d'absorption au seuil K du nickel des composés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($x = 0.98$ (R0) et 0 (H4)) avec ceux des composés références NiO (Ni^{II}) et KNiIO_6 (Ni^{IV}).

Figure B. 14 : Représentation schématique des interactions entre les orbitales p des atomes d'oxygène, à travers le gap de Van der Waals. Sections des structures de type O1 (a) et O3 (b) selon le plan (110).

Figure B. 15 : Evolution des paramètres structuraux de $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ en fonction de la teneur en lithium x. Les écarts types associés à chaque valeur ont également été reportés.

Figure B. 16 : Variation du paramètre de maille c_{hex} pour les systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et Li_xTiS_2 ⁵⁰.

Figure B. 17 : Clichés de microscopie à émission de champ des agglomérats des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$: $x = 0.98$ (R0) (a-b), 0.30 (R2) (c-d), 0.10 (R3 fortement majoritaire) (e-f) et ϵ' (R3 + H4) (f-g). La texture des phases $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et

$\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ est assez similaire. Pour $\text{Li}_{0.10}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, certains agglomérats sont partiellement disloqués et une très nette décohésion est observée entre les cristallites.

Figure B. 18 : Diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour le matériau d'électrode positive récupéré à la fin de la charge d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$. La courbe électrochimique correspondante est également présentée.

Figure B. 19 : Courbe de charge potentiostatique obtenue pour une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Variation du courant en fonction du temps et du potentiel (a-b). Variation du potentiel en fonction du taux de lithium x (c).

Figure B. 20 : Diagrammes de diffraction des rayons X (présentés uniquement dans le domaine angulaire $15.5\text{-}22.5^\circ$ (2θ)) des matériaux très oxydés $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ récupérés après un "floating" pendant des durées variables à 4.2 V (a) et à 4.45 V (b).

Figure B. 21. a : Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ à régime lent (C/100). L'agrandissement du diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour le matériau récupéré en fin de seconde charge, est également donné dans le domaine de diffraction $18.5\text{-}21.5^\circ$ (2θ).

Figure B. 21. b : Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ à régime C/10 dans la gamme de potentiel $3.0 \text{ V} \leq V \leq 4.8 \text{ V}$.

Figure B. 22 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X de deux matériaux d'électrodes positives : le premier a été obtenu après une charge potentiostatique jusqu'à 4.45 V suivie d'un "floating" pendant 700 h (a) ; le second a subi une décharge supplémentaire jusqu'à 4.10 V (b).

Figure B. 23 : Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ à régime C/100. 30 cycles ont été effectués entre 4.0 V et 4.45 V.

Figure B. 24 : Représentation schématique du processus de transition structurale observé à haut potentiel pour $\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

Figure C. 1. a : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases substituées au magnésium $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.20$). Les diagrammes ont été décalés volontairement pour une meilleure comparaison.

Figure C. 1. b : Diagrammes de diffraction des rayons X du composé " $\text{LiNi}_{0.70}\text{Mg}_{0.30}\text{O}_2$ " préparé à différentes températures. Nous pouvons noter sur chaque diffractogramme, la présence des raies de diffraction d'une phase d'impureté de type MgO (marquées par un astérisque).

Figure C. 2 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase " $\text{LiNi}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_2$ " expérimental (pointillés) et calculé (trait continu). Le bon accord entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré : G. E. : R-3m, $[\text{Li}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}]_{3b}[\text{Ni}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}]_{3a}\text{O}_2$.

Figure C. 3 : Variation en fonction de y des paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} , du volume de la maille V_{hex} et du degré d'oxydation moyen du nickel (déduit de la distribution cationique) pour les phases " $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ". Les écarts-types associés aux valeurs ont également été reportés.

Figure C. 4. a : Représentation schématique des interactions magnétiques dans $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, à basse température. La présence d'ions nickel en excès dans l'espace interfeuillelet, couplés antiferromagnétiquement aux ions nickel des deux feuillelets adjacents, conduit à l'existence de micro-domaines ferrimagnétiques.

Figure C. 4. b : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire pour les phases " $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ " ($y = 0.10 ; 0.20$) et " $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ " ($z = 0.02 ; 0.06$). Les taux d'ions magnésium (z_{Mg}) ou nickel (z_{Ni}) présents dans l'espace interfeuillelet ont été précisés dans la légende.

Figure C. 5 : Représentation schématique de l'évolution de la distribution cationique des phases " $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ " avec y. Seuls deux feuillelets ont été représentés.

Figure C. 6 : Courbes de cyclage électrochimique des batteries Li // " $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ " dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} < V < 4.15 \text{ V}$ à régime C/10. La capacité réversible moyenne calculée sur les dix premiers cycles a été précisée pour chaque matériau.

Figure C. 7 : Premier cycle électrochimique en O.C.V. des batteries Li // " $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ " dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} < V < 4.15 \text{ V}$ (critère de fin de relaxation $dV / dt = 1 \text{ mV.h}^{-1}$).

Figure C. 8 : Variation du potentiel de la batterie en fonction de la composition en lithium au cours de la charge électrochimique complète des batteries Li // " $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ". Les symboles ne correspondent pas à des points expérimentaux, ils servent à différencier les courbes.

Figure C. 9 : Représentation schématique de l'espace interfeuillelet après un cycle électrochimique : (a) pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, l'oxydation irréversible des ions Ni^{2+} induit des rétrécissements locaux qui gênent la diffusion des ions lithium et leur réintercalation en fin de décharge, (b) pour le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, les ions Mg^{2+} ne détériorent pas les performances électrochimiques en cyclage car ils ont une taille très proche de celle des ions Li^+ et restent à l'état divalent.

Figure C. 10 : Courbes de cyclage électrochimique des batteries Li // $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (a) et Li // $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ (b) dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} < V < 4.15 \text{ V}$ à régime C/100. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel est représentée en encart.

Figure C. 11 : Superposition des courbes de charge électrochimique des batteries Li // $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$, réalisées à régime C/100 pour obtenir les phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ ($0.18 < x < 0.98$). Les tirets indiquent les compositions étudiées par diffraction des rayons X.

Figure C. 12 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$.

Figure C. 13 : Agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ (a) et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ (b) dans les domaines angulaires ($16.5-21.5^\circ$) et ($62.5-67.5^\circ$) (2θ).

Figure C. 14 : (a) Courbes de charge électrochimique des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$; (b) et (c) Agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux substitués très oxydés ($x < 0.30$) dans le domaine angulaire $16.5-21^\circ$ (2θ).

Figure C. 15 : Variation des paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} en fonction du taux de lithium dans les systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$. Les écarts-types associés aux valeurs ont également été reportés.

Figure C. 16 : Courbes de charge électrochimique des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ à régime C/100 jusqu'aux potentiels limites $V = 4.05 \text{ V}$ ($x = 0.47$) (a) et $V = 4.6 \text{ V}$ ($x = 0.18$) (b), suivie de la décharge "OCV" jusqu'à 2.7 V (critère de fin de relaxation $dV / dt = 1 \text{ mV.h}^{-1}$).

Figure C. 17 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase initiale $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$, de la phase chargée jusqu'à la composition $\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ et de la phase $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ obtenue après un cycle dans le domaine de potentiel $3.45 - 4.35 \text{ V}$, avec un "floating" intermédiaire à 4.35 V pendant 200 h .

Figure C. 18 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ expérimental (pointillés) et calculé (trait continu). Le bon accord obtenu entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré (G. E. : R-3m, $[\text{Li}_{0.85}\text{Mg}_{0.10}\text{Ni}_{0.01}]_{3b}[\text{Ni}_{0.91}\square_{0.09}]_{3a}\text{O}_2$).

Figure C. 19 : Courbe de cyclage électrochimique des batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} \leq V \leq 4.15 \text{ V}$ à régime C/10.

Figure C. 20 : Représentation schématique du montage d'une batterie lithium-carbone rechargeable à électrolyte liquide de module cylindrique ².

Figure C. 21 : Evolution de la capacité de l'électrode positive $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05) au cours d'un cyclage de longue durée réalisé à 60°C , dans la gamme de potentiel $2.7 \text{ V} < V < 4.0 \text{ V}$ (par rapport à l'électrode négative de carbone), à régime C.

Figure C. 22 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05) avant et après le test électrochimique de longue durée.

Figure C. 23 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (pointillés) et calculé (trait continu) de la phase $\text{Li}^{0.90}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ récupérée après 500 cycles à 60°C et une décharge supplémentaire. Le bon accord obtenu entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré (G. E. : R-3m, $[\text{Li}^{0.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.03}]_{3b}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.09}\square_{0.06}]_{3a}\text{O}_2$).

Figure C. 24 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (pointillés) et calculé (trait continu) de la phase $\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ récupérée après 1 cycle entre 3.4 V et 4.3 V , avec un "floating" intermédiaire de 360 h à 4.3 V . Le bon accord obtenu entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré (G. E. : R-3m, $[\text{Li}_{0.80}\text{Mg}_{0.05}]_{3b}[\text{Ni}_{0.87}\text{Co}_{0.09}\square_{0.04}]_{3a}\text{O}_2$).

Figure C. 25 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ obtenues au cours de la première charge électrochimique (a) et au cours de la première charge après 500 cycles à 60°C (b).

Figure C. 26 : Variation des paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} en fonction du taux de lithium dans le système $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ au cours de la 1^e charge et au cours de la charge après les 500 cycles à 60°C . Les écarts-types associés aux valeurs ont été également représentés.

Figure C. 27 : Clichés de microscopie à émission de champ d'un agglomérat de la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ avant cyclage (a-b) et après 500 cycles à 60°C (c-d).

*LEGENDE DES
TABLEAUX*

PARTIE A

Tableau A. I : Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des neutrons sur poudre de la phase $\text{Li}_{0.93}\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ et des principaux paramètres structuraux caractéristiques de cette phase. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

Tableau A. II : Paramètres de déplacement atomique anisotropes associés à l'oxygène (site 6c) et au nickel (site 3a), déduits de l'affinement du diagramme de diffraction des neutrons de la phase $\text{Li}_{0.93}\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques. Les paramètres U_{ij} et β_{ij} sont définis par les relations suivantes :

$$B_{\text{iso}} = 4/3 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} (\bar{a}_i \cdot \bar{a}_j) = 8/3 \pi^2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i^* a_j^* U_{ij} (\bar{a}_i \cdot \bar{a}_j)$$

Dans le cas du symétrie rhomboédrique (G.E. : R-3m)

$$U_{11} = 3a^2/8\pi^2 \beta_{11} = U_{22} = 2 U_{12} ; U_{33} = c^2/2\pi^2 \beta_{33} ; U_{13} = U_{23} = 0$$

Tableau A. III : Principaux paramètres structuraux et distributions cationiques déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des neutrons des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

Tableau A. IV : Paramètres de déplacement atomique anisotropes associés à l'oxygène (site 6c) et au nickel (site 3a), déduits de l'affinement des diagrammes de diffraction des neutrons des phases $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

PARTIE B

Tableau B. I : Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (R2). Les

paramètres de déplacement atomique isotropes ont été fixés. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

Tableau B. II : Distances caractéristiques observées pour les phases R2, R3 et H4. Elles ont été affinées pour R2 et calculées à partir des simulations des diagrammes de diffraction des rayons X pour R3 et H4.

Tableau B. III : Distances réticulaires expérimentales et calculées pour la phase R3 de symétrie rhomboédrique (G. E. : R-3m).

Tableau B. IV : Distances réticulaires expérimentales et calculées pour la phase H4 de symétrie hexagonale (G. E. : P3m1).

Tableau B. V : Comparaison des distances $d_{(M-X)}$ et $d_{(M-M)}$ déduites de l'analyse quantitative des spectres EXAFS des phases R2, R3 et H4, avec celles obtenues par la diffraction des rayons X. (* valeurs non affinées).

Tableau B. VI : Comparaison des distances cristallographiques obtenus par différents auteurs pour les phases très oxydées Li_xNiO_2 . Pour faciliter l'analyse, les valeurs associées à un astérisque * ont été multipliées par trois.

Tableau B. VII : Comparaison des paramètres structuraux pour différentes phases $Li_xNi_{1.02}O_2$. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

PARTIE C

Tableaux C. I : Principaux résultats déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X associé à la phase " $LiNi_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ ". Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

Tableaux C. II : Principaux résultats déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X associé à la phase

"LiNi_{0.80}Mg_{0.20}O₂". Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

Tableau C. III : Paramètres cristallographiques, distributions cationiques et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des phases LiNi_{1-y}Mg_yO₂ (0 ≤ y ≤ 0.20).

Tableau C. IV : Comparaison des constantes de Curie expérimentales et théoriques pour les phases "LiNi_{1-y}Mg_yO₂" (y = 0, 0.10, 0.20). Les constantes expérimentales ont été déterminées en affinant la section des courbes magnétiques relative au domaine paramagnétique, dans le domaine de température 175 - 300 K. Les constantes théoriques ont été calculées à partir de la relation suivante : $C_{\text{theor.}} = 0.3755 \times n_{\text{Ni}^{\text{III}}} + 2 \times n_{\text{Ni}^{\text{II}}}$ (où $n_{\text{Ni}^{\text{III}}}$ et $n_{\text{Ni}^{\text{II}}}$ désignent respectivement le nombre d'ions Ni^{III} et le nombre d'ions Ni^{II} par mole).

Tableau C. V : Comparaison des taux théoriques $\Delta x_{\text{theor.}}$ et expérimentaux $\Delta x_{\text{exp.}}$ d'ions lithium qui sont désintercalés au maximum au cours d'une charge électrochimique complète des batteries Li // "Li_xNi_{1-y}Mg_yO₂" (y = 0, 0.10, 0.15, 0.20). Les valeurs expérimentales ont été déterminées à partir des courbes électrochimiques reportées sur la figure C. 8. Les valeurs théoriques ont été calculées à partir de l'étude par diffraction des rayons X.

Tableau C. VI : Principaux résultats déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la phase Li_{0.85}Ni_{0.92}Mg_{0.10}O₂ obtenue après un cycle dans le domaine de potentiel 3.45 – 4.35 V, avec un "floating" intermédiaire à 4.35 V pendant 200 h. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur Scor pour corriger les erreurs systématiques.

Tableau C. VII : Comparaison des paramètres structuraux de différentes phases Li_xNi_{0.92}Mg_{0.10}O₂.

Tableau C. VIII : Paramètres cristallographiques, distributions cationiques et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des phases

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91-y}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0$ et 0.05), étudiées avant et après le cyclage électrochimique de longue durée.

Tableau C. IX : Principaux résultats déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\text{Li}^{0.90}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ récupérée après 500 cycles à 60°C et une décharge supplémentaire. Les écarts-types ont été multipliés par le facteur cor pour corriger les erreurs systématiques.

Tableau C. X : Principaux paramètres structuraux pour les systèmes $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ ($x = 0.98$ et 0.82), $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.09}\text{O}_2$ ($x = 1$ et "0.90") et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ($x = 0.98$ et "0.90").

Tableau C. XI : Principaux résultats déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ obtenue après un cycle entre 3.4 et 4.3 V, avec un "floating" intermédiaire à 4.3 V pendant 360 h.