

N° d'ordre : 3048

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Nicolas TRAN**

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

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

TITRE : Etude des phases $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ en tant que matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Effets de la surlithiation sur les propriétés structurales et électrochimiques.

Soutenue le 07 novembre 2005

Après avis de : MM.	P. STROBEL	Directeur de recherche	Rapporteur
	J.C. JUMAS	Directeur de Recherche	Rapporteur

Devant la Commission d'examen formée de :

M^r Ph. BIENSAN	SAFT	Examineur
M^{me} L. CROGUENNEC	Chargée de recherche	Examineur
M^r C. DELMAS	Directeur de recherche	Examineur
M^r J. ETOURNEAU	Professeur	Président
M^r J.C. JUMAS	Directeur de recherche	Rapporteur
M^r P. STROBEL	Directeur de recherche	Rapporteur
M^r P. WILLMANN	CNES	Invité

A mes parents,
A ma famille,
A mon parrain,
A mes amis,

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du groupe « Ionique du Solide » à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par Monsieur le Professeur J. Etourneau jusqu'au 1^{er} janvier 2004 puis par Monsieur Claude Delmas, et à l'Ecole Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, dirigé par Monsieur le Professeur B. Clin. Je leur adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

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

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

J'adresse également mes remerciements à Monsieur P. Willmann, chercheur au CNES, d'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années de travail en collaboration avec l'entreprise SAFT à Bordeaux. Je tiens tout particulièrement à remercier Madame Anne de Guibert, directrice de la recherche à SAFT, Monsieur Philippe Biensan, chef du département Recherche Lithium-Ion à SAFT, Monsieur Christian Jordy et Monsieur Frédéric Bonhomme, ingénieurs à la SAFT, pour avoir suivi ce projet avec intérêt et enthousiasme.

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

Je voudrais remercier sincèrement Monsieur Claude Delmas, Directeur de recherche au CNRS et, depuis le 1^{er} janvier 2004, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée, qui a dirigé ce travail avec dynamisme, rigueur

et efficacité. J'ai pu apprécier durant ces trois années ses larges compétences, son esprit critique et sa culture scientifique. Bien au delà de mes remerciements, je lui adresse ma reconnaissance et ma sincère amitié.

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

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

Mes remerciements s'adressent également à Madame E. Suard de l'ILL de Grenoble, de Monsieur le Professeur émérite A. Lecerf de l'INSA de Rennes et de Monsieur M. Morcrette, Chargé de recherche au LRCS d'Amiens pour leurs précieuses collaborations scientifiques.

Un grand merci à Cathy Denage pour les études de microscopie à balayage, sa contribution expérimentale pour ce travail et tous ces « petits » conseils techniques qui jalonnent la vie d'un thésard... et à Michel Ménétrier qui s'est laissé « entraîner » à de nombreuses reprises dans nos discussions autour du « plateau »...

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du personnel de l'ICMCB qui m'ont aidé dans ce travail : E. Lebraud, S. Pechev, P. Gravereau, F. Weill, B. Lestienne, C. Labrugère, J. P. Manaud, J. P. Chaminade, R. Decourt, O. Nguyen, Ph. Dagault, D. Denux, J.L. Bobet, S. Toulin, P. Durand et B. Guillaume. Je n'oublie pas de remercier S. De Souza, B. Clavel (de l'accueil) et M. F. Brosed (du secrétariat de direction) pour leur bonne humeur.

Je remercie également tous les membres du groupe Ionique du Solide, en particulier Cédric mon collègue de bureau pendant ces trois années (merci pour les « clock » et tout le reste...), Magali pour les crêpes (entre autres), Géraldine,

Myriam, Astrid « l'allemande » pour son vin chaud, Yohann, Liliane, Emilie, Nelly, Dany, Philippe D., Philippe V., Sabine, Brigitte, Christoph W. Bruno, Maité, Chakir, Ismaël, Abder, Gaël, les MAV (Marc Adeline Vivien), Kazuyuki, Hideki, Shinichi, Kjong-Hee, Frieder, Robert, et les plus anciens Fred TNL, Fred T., Marianne, Marie-Hélène, Christophe V.

Enfin pour tous ceux qui cherchent au laboratoire :

« C'est dans l'effort que l'on trouve la satisfaction et non dans la réussite.

Un plein effort est une pleine victoire ».

(Gandhi)

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

GENERALITES

G.1. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE LiNiO_2.....	8
G.1.1 Structure idéale.....	8
G.1.2 Structure réelle.....	10
G.2. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE Li_2MnO_3.....	11
G.2.1 Structure idéale.....	11
G.2.2 Structure réelle.....	12
G.3. LES BATTERIES LITHIUM-ION.....	14

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

M.1. DOSAGES CHIMIQUES ET REDOX.....	17
M1.1 Dosages chimiques par absorption atomique.....	17
M1.2 Dosages redox par titration iodométrique.....	17
M.2. CARACTERISATIONS STRUCTURALES.....	18
M.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	18
M.2.2 Caractérisation par diffraction des neutrons.....	18
M.2.3 Affinement structural par la méthode de Rietveld.....	19
M.2.4 Caractérisation par diffraction des électrons.....	21
M.3. CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	21
M.4. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET TEXTURALES.....	22
M.4.1 Mesures magnétiques.....	22
M.4.2 Microscopie électronique à balayage.....	22
M.4.3 Granulométrie laser par voie liquide.....	23

M.4.4 Mesures de surface spécifique par la méthode B.E.T.....	23
M.4.5 Spectroscopie XPS.....	23
M.4.6 Conductivité électronique.....	24
M.4.7 Calorimétrie différentielle à balayage.....	24
M.4.8 Résonance magnétique nucléaire du ^1H	24

Partie A

INFLUENCE DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE SUR LES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES DE $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$
--

INTRODUCTION.....	26
A.1. MODES DE SYNTHÈSE.....	27
A.2. CARACTERISATION STRUCTURALE.....	30
A.2.1 Diffraction des rayons X.....	30
A.2.2 Détermination de la distribution cationique.....	31
A.2.2.1 Titrages iodométriques.....	31
A.2.2.2 Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld.....	31
A.2.2.3 Mesures magnétiques.....	35
A.3. TESTS ELECTROCHIMIQUES.....	38
A.4. CARACTERISATIONS TEXTURALES.....	41
CONCLUSIONS.....	45
BIBLIOGRAPHIE PARTIE A.....	46

Partie B

ETUDE STRUCTURALE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES MATERIAUX SURLITHIES $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$.

INTRODUCTION	48
B.1. SYNTHÈSE DES MATERIAUX	49
B.2. ANALYSE STRUCTURALE	49
B.2.1 Diffraction des rayons X.....	49
B.2.2 Microscopie électronique à balayage.....	52
B.2.3 Dosages chimiques et redox.....	54
B.2.4 Détermination de la distribution cationique.....	56
B.2.4.1 Diffraction des rayons X.....	56
B.2.4.1 Diffraction des rayons X.....	62
B.3. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	70
B.3.1 Caractérisation des degrés d'oxydation des métaux de transition par spectroscopie XPS.....	70
B.3.2 Propriétés magnétiques.....	74
B.3.3 Conductivité électronique.....	77
B.4. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE	80
B.5. STABILITE THERMIQUE DES PHASES DESINTERCALEES	82
CONCLUSIONS	86
BIBLIOGRAPHIE PARTIE B	87

Partie C

ORDRE CATIONIQUE DANS LES MATERIAUX



INTRODUCTION.....	88
C.1. LE MATERIAU $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$	90
C.2. LE MATERIAU $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	96
C.3. DISCUSSION.....	98
CONCLUSIONS.....	102
BIBLIOGRAPHIE PARTIE C.....	103

Partie D

ETUDE DU PLATEAU ELECTROCHIMIQUE OBSERVE A 4.5 V/LI POUR LE SYSTEME $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$.

INTRODUCTION	104
D.1. PREPARATION DES MATERIAUX	108
D.2. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	111
D.2.1 Dosage chimique du Li.....	111
D.2.2 Dosages redox.....	112
D.2.3 Résonance magnétique du ^1H	113
D.3. ANALYSE STRUCTURALE	117
D.3.1 Diffraction des rayons X.....	117
D.3.2 Diffraction électronique.....	127
D.3.3 Mesures magnétiques.....	132
D.4. DISCUSSION	134
CONCLUSIONS	139
BIBLIOGRAPHIE PARTIE D	140
CONCLUSION GENERALE	141
LEGENDE DES TABLEAUX	145
LEGENDE DES FIGURES	148

INTRODUCTION GENERALE

Depuis ces dernières années, l'accroissement de la mobilité humaine (moyens de transport, moyens de communication...) a impliqué le développement de systèmes portables et a provoqué une demande croissante en terme d'autonomie, d'allégement et de réduction de volume des sources d'énergie. On peut citer notamment le développement de tous les appareils électroniques portables (micro-ordinateurs, téléphones mobiles, caméscopes, etc.). La perspective d'un marché pour les véhicules électriques et hybrides, au niveau mondial, nécessitera la production massive de sources énergétiques adaptées. Pour ces besoins, on enregistre une forte demande en générateurs électrochimiques rechargeables (batteries) à haute densité d'énergie, permettant une autonomie suffisante pour une masse et un encombrement réduits. Répondant à ce cahier des charges, les batteries Lithium-Ion, commercialisées pour la première fois par Sony en 1992, ont créé une véritable révolution, permettant une amélioration des performances en terme de densité d'énergie et de durée de vie par rapport aux accumulateurs Ni-Cd et Ni-MH [1-3]. De quelques centaines de milliers en 1995, la production mondiale a atteint 500 millions d'accumulateurs Li-ion pour l'année 2000 (à comparer aux 1300 millions de batteries Ni-MH), représentant un marché de près de 3 milliards de dollars en 1999 (pour un marché total pour les batteries portables de 6.5 milliards de dollars US) [4,5]. Aujourd'hui, près de 730 millions de batteries Lithium-Ion ont été exportées sur l'année 2004 par le Japon, ce qui représente quasiment la moitié du nombre d'accumulateurs exportés par ce pays [6].

Actuellement, la quasi-totalité des batteries Li-ion pour application portable utilise une électrode positive de LiCoO_2 et une électrode négative à insertion à base de carbone, l'électrolyte étant constitué d'un sel de lithium (LiPF_6) en solution dans des mélanges de carbonates organiques. Dans le but de trouver des matériaux alternatifs à LiCoO_2 , moins chers, éventuellement moins toxiques, moins polluants, présentant de meilleures performances, etc., de nombreuses études ont été menées dans le monde, en particulier sur les oxydes de métaux de transition tels que LiNiO_2 , LiMnO_2 et LiMn_2O_4 . Parmi ces matériaux, LiNiO_2 semblait présenter les meilleures potentialités pour remplacer LiCoO_2 [7,8] ; mais il

s'est avéré que ce composé souffrait d'une faible stabilité thermique lorsqu'une trop grande quantité de lithium était désintercalée (batterie chargée) [9-11]. LiMn_2O_4 , malgré son faible coût et sa non toxicité, présente une perte importante de performances au cours du cyclage [12-15]. Les phases LiMnO_2 orthorhombique et lamellaire préparée par échange se transforment en spinelles au cours du cyclage [16-22].

Aujourd'hui, les recherches s'orientent vers les matériaux de structure olivine (notamment LiFePO_4 et ses dérivés), les spinelles de type $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ et les matériaux lamellaires multisubstitués de type $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$.

Composé le plus étudié de la famille des olivines, LiFePO_4 se révèle être un composé attractif dont les limitations en cyclage résultant de cinétiques lentes d'intercalation et de désintercalation du lithium, ont été compensées par l'utilisation de matériaux nanocomposites (comme LiFePO_4/C) caractérisés par une surface d'échange importante avec les collecteurs de courant et une conductivité électronique améliorée, conduisant à une amélioration notable des performances électrochimiques [23-28]. Les spinelles substituées de type $\text{LiMn}_{2y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cu} \dots$) sont étudiées afin de diminuer la perte de capacité en cyclage observée pour LiMn_2O_4 [29-31] ; ces matériaux conduisent à des batteries qui délivrent des tensions élevées et permettent ainsi d'obtenir de très bonnes énergies massiques et volumiques ; cependant, des revêtements de surface sont nécessaires afin de diminuer la réactivité à haut potentiel des particules vis-à-vis de l'électrolyte [32-34].

De façon à résoudre les problèmes inhérents au nickelate de lithium, tels que la perte de capacité en cours de cyclage et surtout l'instabilité thermique à l'état chargé, des substitutions partielles au nickel ont été envisagées (compositions $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$). En particulier, la substitution partielle du cobalt au nickel entraîne une diminution du taux d'ions nickel dans l'espace interfeuille et renforce ainsi le caractère lamellaire de la structure, d'où une amélioration des performances électrochimiques [35-39]. La substitution par divers cations (magnésium [40], gallium [41], niobium [42], calcium [43],...) permet de réduire la perte de capacité en cyclage. Les substitutions de l'aluminium [10,44], du titane [45,46], ou du manganèse [45,47,49] au nickel permettent une amélioration de la stabilité thermique. Actuellement, les nickelates bisubstitués au manganèse et au cobalt $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ sont très étudiés du fait de leur performances électrochimiques attractives et de leur bonne stabilité thermique à l'état chargé [48-52].

Très récemment, des composés surlithiés riches en manganèse substitués par un métal M de transition ($\text{LiNi}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}\text{O}_2$ [53-59], $\text{Li}[\text{Co}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ [60], ou

$\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ [61-64]) ont permis à la fois d'obtenir de très bonnes performances en batteries et d'augmenter significativement la stabilité thermique des phases désintercalées.

Ce travail entre dans le cadre de la compréhension des mécanismes liés à la surlithiation des matériaux de type $\text{Li}(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$. Nous avons en particulier étudié la série de matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ afin de déterminer l'effet de la surlithiation notamment sur les propriétés structurales, électrochimiques et thermiques de ces phases.

Ce mémoire s'articule en quatre parties (A, B, C et D).

- la partie A s'attache à la caractérisation structurale et physico-chimique de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ synthétisé par différentes voies de synthèse. Pour chacun des matériaux, la distribution cationique a été déterminée par diffraction des rayons X. Ces résultats ont été corroborés par des mesures magnétiques. Des tests électrochimiques en cyclage ont été ensuite réalisés. Enfin, des caractérisations texturales par mesure de surface spécifique ($S_{\text{B.E.T.}}$), granulométrie et microscopie électronique à balayage ont été menées.

- la partie B est consacrée à l'étude structurale et physico-chimique des matériaux surlithiés $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$. Les degrés d'oxydation des métaux de transition ont été caractérisés par XPS. Les dosages chimiques réalisés par absorption atomique et la détermination du degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition par des titrations iodométriques nous ont permis de déterminer le taux réel (x) de surlithiation de ces matériaux. L'évolution de la distribution cationique en fonction du taux de surlithiation du matériau a été déterminée par diffraction des rayons X et des neutrons. Des tests électrochimiques ont été également réalisés et la stabilité thermique de ces matériaux à l'état chargé a été évaluée par calorimétrie différentielle à balayage.

- la partie C vise à étudier plus en détails la structure « fine » de ces matériaux surlithiés. Des phénomènes d'ordre cationique ont été mis en évidence par diffraction des rayons X et des électrons.

- la partie D porte sur les caractérisations structurales et redox des matériaux obtenus lors du premier cycle de batteries $\text{Li} // \text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Cette étude menée en combinant les techniques de diffraction (rayons X et électrons), les dosages chimiques et redox, et des mesures magnétiques a permis de décrire les modifications structurales et redox ayant lieu à haut potentiel pour ce système surlithié. Enfin, une étude par RMN du ^1H de ces matériaux a permis de statuer sur l'existence d'un mécanisme d'échange Li^+/H^+ proposé dans la littérature pour des matériaux surlithiés [65,66].

Cette thèse a été également l'occasion de mener des travaux annexes au système $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$; nous avons choisi de ne pas les présenter dans ce document mais ils font l'objet de deux articles [67,68]. L'étude par diffraction des neutrons *in-situ* du mécanisme de dégradation thermique des matériaux $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.89}\text{Al}_{0.16}\text{O}_2$ aura permis de confirmer les mécanismes de dégradation thermique proposés au cours de la thèse de Marianne Guilmard et soutenue en 2002 dans notre groupe [68-70]. Une étude systématique de l'influence des conditions de synthèse sur la structure et les performances électrochimiques du composé $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ a été également réalisée ; elle a été menée en collaboration avec Kazuyuki Sakamoto dans le cadre de sa seconde année de Master Recherche [67].

Bibliographie

- 1 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.
- 2 *JEC Batt. Newsletter*, **2**, 31 (1994).
- 3 A. De Guibert, *L'actualité chimique*, **3**, 15 (1998).
- 4 M. Broussely, *L'actualité chimique*, **1-2**, 25 (1994).
- 5 H. Takeshita, in *8th International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries*, Fort Lauderdale, Florida (USA), (2001).
- 6 *ITE EXpress News*, (2005).
- 7 T. Ohzuku and A. Ueda, *Solid State Ionics*, **69**, 201 (1994).
- 8 M. Broussely, F. Pertont, P. Biensan, J. M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier and J. P. Pérès, *J. Power Sources*, **54**, 109 (1995).
- 9 J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac and U. Von Sacken, *Solid State Ionics*, **69**, 265 (1994).
- 10 T. Ohzuku, A. Ueda and M. Kouguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4033 (1995).
- 11 H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **109**, 295 (1998).
- 12 M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, **19**, 179 (1984).
- 13 J. M. Tarascon and D. Guyomard, *Electrochimica Acta*, **38**, 1221 (1993).
- 14 J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859 (1999).
- 15 T. Takada, H. Hayakawa, H. Enoki, E. Akiba, H. Slegel, I. Davidson and J. Murray, *J. Power Sources*, **82**, 505 (1999).
- 16 T. Ohzuku, A. Ueda and T. Hirai, *Chemistry Express*, **7**, 193 (1992).
- 17 R. J. Gummow, D. C. Liles and M. M. Thackeray, *Materials Research Bulletin*, **28**, 1249 (1993).
- 18 J. N. Reimers, E. W. Fuller, E. Rossen and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3396 (1993).
- 19 L. Croguennec, P. Deniard and R. Brec, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3323 (1997).
- 20 I. M. Kötschau and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2672 (1998).
- 21 K. H. Hwang, S. H. Lee and S. K. Joo, *J. Power Sources*, **54**, 224 (1995).
- 22 P. G. Bruce, A. R. Armstrong and R. L. Gitzendanner, *J. Mater. Chem.*, **9**, 193 (1999).
- 23 P. P. Prosini, D. Zane and M. Pasqueli, *Electrochimica Acta*, **46**, 3517 (2001).
- 24 H. Huang, S.-C. Yin and L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A170 (2001).
- 25 P. P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski and M. Pasquali, *Electrochimica Acta*, **48**, 420 (2003).
- 26 H. T. Chung, S. K. Jang, H. W. Ryu and K. B. Shim, *Solid State Communications*, **131**, 549 (2004).
- 27 S. T. Myung, S. Komaba, N. Hirosaki, H. Yashiro and N. Kumagai, *Electrochimica Acta*, **49**, 4213 (2004).
- 28 A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinoku, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A224 (2001).
- 29 C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard and M. Tournoux, *Solid State Ionics*, **81**, 167 (1995).
- 30 T. Ohzuku, S. Takeda and M. Iwanaga, *J. Power Sources*, **81-82**, 90 (1999).
- 31 X. L. Wu and S. B. Kim, *J. Power Sources*, **109**, 53 (2002).

- 32 J. Cho, G. B. Kim, H. S. Lim, C. S. Kim and S. I. Yoo, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 607 (1999).
- 33 D. B. Jiang, Y. Kogo and I. Tari, *Electrochemistry*, **67**, 359 (1999).
- 34 Z. L. Liu, H. B. Wang, L. Fang, J. Y. Lee and L. M. Gan, *J. Power Sources*, **104**, 101 (2002).
- 35 C. Delmas, C. Faure and Y. Borthomieu, *Materials Science and Engineering*, **B13**, 89 (1992).
- 36 C. Delmas, I. Saadoune and A. Rougier, *J. Power Sources*, **43-44**, 595 (1993).
- 37 E. Zhecheva and R. Stoyanova, *Solid State Ionics*, 143, 66 (1993).
- 38 L. Hoffmann and R. Hoppe, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 430, 115 (1977).
- 39 A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 90, 83 (1996).
- 40 C. Pouillierie, F. Perton, P. Biensan, J.-P. Pérès, M. Broussely and C. Delmas, *J. Power Sources*, 96, 293 (2001).
- 41 Y. Nishida, K. Nakane and T. Satoh, *J. Power Sources*, 68, 561 (1997).
- 42 Y. Sato, T. Koyano, M. Mukai and K. Kobayakawa, *Denki Kagaku*, 66, 1215 (1998).
- 43 T. Ohzuku, T. Yanagawa, M. Kouguchi and A. Ueda, *J. Power Sources*, 68, 131 (1997).
- 44 H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3117, (1997).
- 45 S. H. Chang, S. Kang, S. Song, J. Yoon and J. Choy, *Solid State Ionics*, 8, 171, 88, (1996).
- 46 T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 744 (2001).
- 47 P. Novak, R. Nesper, M. Coluccia, F. Joho and A. Piotta Piotta, in *Extended abstract of the Lithium Battery Discussion: Electrode Materials*, Arcachon, France, 2001), Vol. 1, abstract 56.
- 48 N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 119 Special Iss. SI, 171 (2003).
- 49 Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1545 (2004).
- 50 H. Yoshizawa and T. Ohzuku, *Electrochemistry*, 71, 1177 (2003).
- 51 M. G. Kim, H. J. Shin, J. H. Kim, S. H. Park and Y. K. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1320 (2005).
- 52 T. H. Cho, S. M. Park, M. Yoshio, T. Hirai and Y. Hideshima, *J. Power Sources*, 142, 306 (2005).
- 53 Z. H. Lu, D. D. MacNeil and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4, A191 (2001).
- 54 Z. H. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, 815 (2002).
- 55 Y. J. Park, Y. S. Hong, X. L. Wu, K. S. Ryu and S. H. Chang, *J. Power Sources*, 129, 288 (2004).
- 56 L. H. Yu, Y. L. Cao, H. X. Yang, X. P. Ai and Y. Y. Ren, *Materials Chemistry and Physics*, 88, 353 (2004).
- 57 C. W. Lee, Y. K. Sun and J. Prakash, *Electrochimica Acta*, 49, 4425 (2004).
- 58 Y. K. Sun, M. G. Kim, S. H. Kang and K. Amine, *J. Mater. Chem.*, 13, 319 (2003).
- 59 Z. H. Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A778 (2002).
- 60 Y. J. Park, Y. S. Hong, X. L. Wu, M. G. Kim, K. S. Ryu and S. H. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A720 (2004).
- 61 Y. Grincourt, C. Storey and I. J. Davidson, *J. Power Sources*, 97-8 Special Iss. SI, 711 (2001).

- 62 C. Storey, I. Kargina, Y. Grincourt, I. J. Davidson, Y. C. Yoo and D. Y. Seung, *J. Power Sources*, 97-8 Special Iss. SI, 541 (2001).
- 63 Z. H. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1454 (2002).
- 64 X. L. Wu, K. S. Ryu, Y. S. Hong, Y. J. Park and S. H. Chang, *J. Power Sources*, 132, 219 (2004).
- 65 A. D. Robertson and P. G. Bruce, *Chem. Mater.*, **15**, 1984 (2003).
- 66 A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Electrochem. Solid State Lett.*, **7**, A1 (2004).
- 67 K. Sakamoto, N. Tran, L. Croguennec and C. Delmas, *submitted to J. Power Sources*.
- 68 N. Tran, M. Guilmard, L. Croguennec and C. Delmas, *to be published*.
- 69 M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **15**, 4476 (2003).
- 70 M. Guilmard, L. Croguennec and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **15**, 4484 (2003).

GENERALITES

Les matériaux $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ étudiés dans cette thèse dérivant du point de vue structural à la fois de LiNiO_2 et de Li_2MnO_3 , nous avons choisi de présenter leur structure.

G.1- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE LiNiO_2

G.1.1- Structure idéale

La phase « LiNiO_2 » cristallise dans le système trigonal et possède une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (groupe d'espace $R\bar{3}m$). Cette structure peut être décrite à partir d'un empilement oxygéné de type cubique faces centrées (NaCl). La différence importante de rayon ionique entre les ions lithium et nickel ($r(\text{Li}^+) = 0.72 \text{ \AA}$; $r(\text{Ni}^{3+}) = 0.56 \text{ \AA}$ [1]) entraîne un ordonnancement de ces cations dans les sites octaédriques de l'empilement anionique selon la direction $[111]$ cubique, ce qui induit la distorsion rhomboédrique du réseau (**Figure G. 1**).

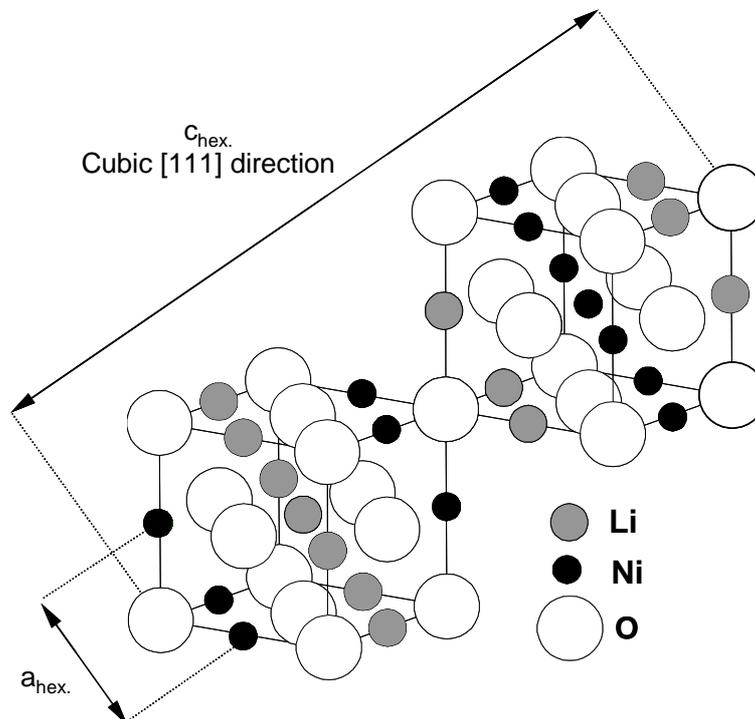


Figure G. 1 : Représentation schématique de la structure LiNiO_2 idéale à partir d'une structure de type NaCl.

La maille unitaire rhomboédrique ne permettant pas de décrire simplement la structure, on utilise, en général, la maille hexagonale dans laquelle les ions lithium, nickel et oxygène occupent respectivement les sites 3b (0, 0, 1/2), 3a (0, 0, 0) et 6c (0, 0, z_{ox}) du groupe d'espace R-3m (**Figure G. 2**). Cette structure est caractérisée par ses paramètres de maille $a_{hex.}$ et $c_{hex.}$, caractéristiques respectivement de la distance intrafeuillelet Ni-Ni et de la distance interfeuillelet ($c_{hex.}/3$), et par la position atomique z_{ox} de l'oxygène selon l'axe $c_{hex.}$.

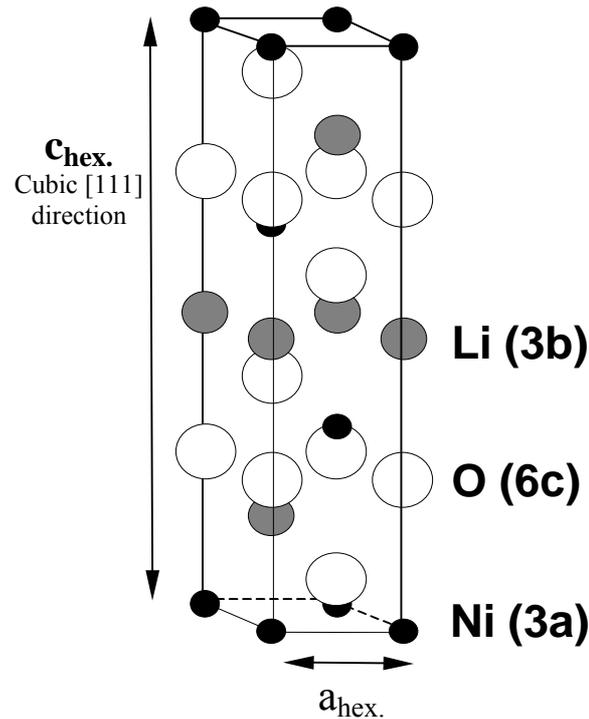


Figure G. 2 : Représentation de la maille hexagonale de $LiNiO_2$ idéal.

Du fait de son caractère bidimensionnel prononcé, la structure peut aussi être décrite comme un empilement de feuillettes NiO_2 constitués d'octaèdres NiO_6 à arêtes communes, les ions lithium se plaçant dans les sites octaédriques entre ces feuillettes, formant ainsi l'espace interfeuillelet (**Figure G. 3**). Cette structure est de type O3, ce qui signifie que 3 feuillettes sont nécessaires pour décrire la maille hexagonale et que les ions lithium sont en site octaédrique.

Les feuillettes NiO_2 sont caractérisés par des liaisons Ni-O fortes (puisqu'elles possèdent un caractère covalent marqué) et forment la structure hôte rigide. Les liaisons Li-O sont faibles (puisque qu'elles sont de nature plus ionique) et permettent ainsi l'intercalation et la désintercalation des ions lithium sans modification structurale du réseau hôte. Cette configuration ainsi que le caractère anisotrope de la structure confèrent à ces matériaux des

propriétés intéressantes et motive leur utilisation comme matériau d'électrode pour les applications batteries.

G.1.2- Structure réelle

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

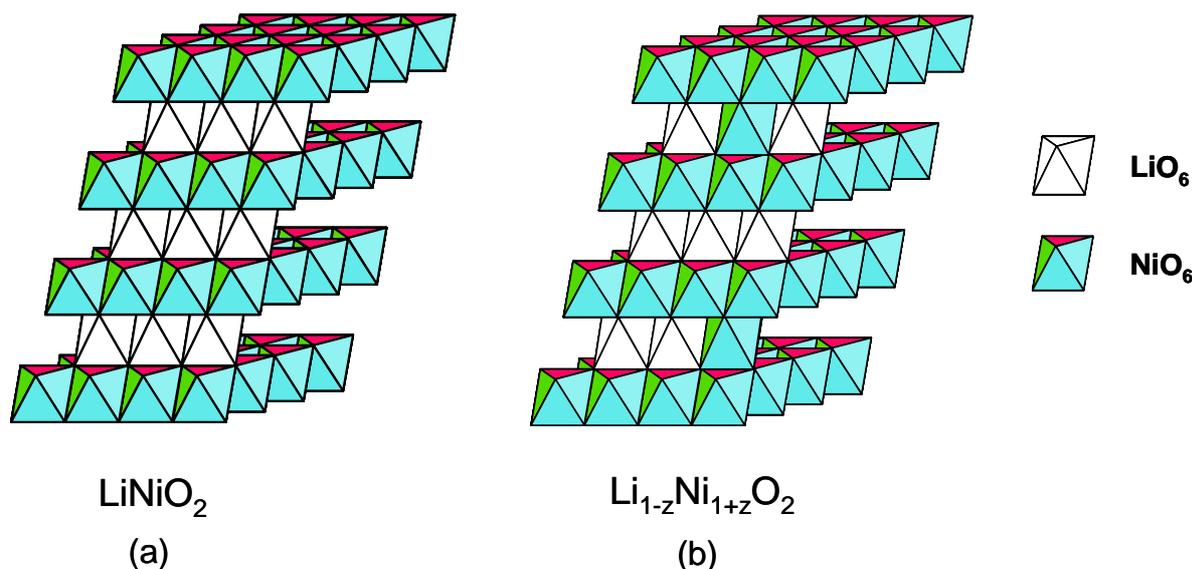


Figure G. 3 : Représentation schématique de la répartition cationique de LiNiO_2 dans le cas d'une structure idéale (a) et d'une structure réelle (b).

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 synthèse très élevées ($> 750^\circ\text{C}$) déstabilisent les ions nickel à l'état trivalent, et favorisent ainsi l'écart à la stœchiométrie. Un échange cationique entre les ions nickel du feuillet et les ions lithium de l'espace interfeuillelet est observé pour des écarts importants à la stœchiométrie ($z > 0.30$) [4, 5, 6].

La présence de ces ions nickel en excès sur le site du lithium induit une contraction locale de l'espace interfeuillet et rend l'intercalation et la désintercalation des ions lithium plus difficiles. Par conséquent, la diffusion des ions lithium dans le matériau est plus lente d'où une diminution des performances électrochimiques.

G.2- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE Li_2MnO_3

G.2.1- Structure idéale

Pour décrire la structure idéale de Li_2MnO_3 , on utilise, en général, une maille monoclinique dans laquelle les ions lithium occupent les sites 2b (0, 1/2, 0), 2c (0, 0, 1/2) et 4h (0, 0.66, 1/2), les ions manganèse les sites 4g (0, 0.167, 0) et les ions oxygène les sites 4i (0.219, 0, 0.227) et 8j (0.254, 0.321, 0.223) du groupe d'espace $C2/m$ [7]. Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille $a_{\text{mon.}} = 4.937(1) \text{ \AA}$, $b_{\text{mon.}} = 8.532(1) \text{ \AA}$, $c_{\text{mon.}} = 5.030(2) \text{ \AA}$ et par l'angle $\beta = 109.46(3)$.

Li_2MnO_3 peut aussi s'écrire sous la forme $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. La structure de Li_2MnO_3 , représentée sur la **Figure G.4**, peut donc aussi être décrite par analogie aux structures lamellaires de type LiMO_2 : les sites octaédriques de l'espace interfeuillet sont occupés par des ions lithium uniquement tandis que les sites octaédriques du feuillet sont occupés par des ions lithium et manganèse, ces derniers étant ordonnés selon le rapport (1 : 2) [8, 9].

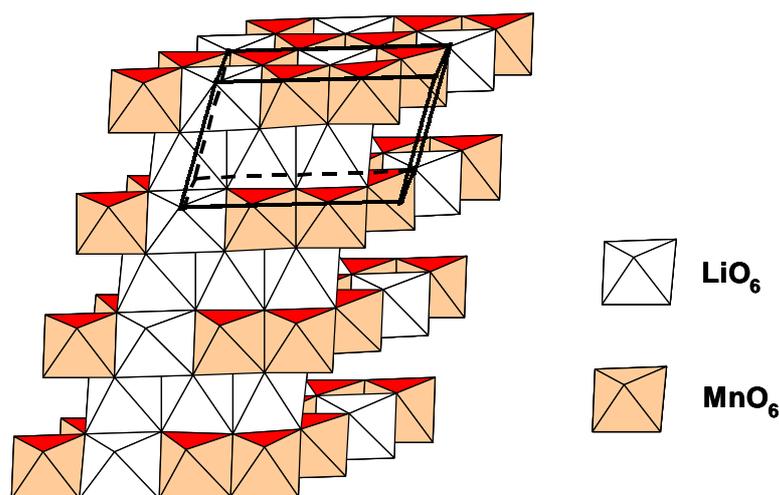


Figure G.4 : Représentation schématique de la répartition cationique idéale de Li_2MnO_3 . La maille monoclinique est représentée en noir.

Du fait de la différence significative de rayons ioniques entre les ions Li^+ et Mn^{4+} ($r(\text{Li}^+) = 0.72 \text{ \AA}$; $r(\text{Mn}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$), ces ions s'ordonnent dans le feuillet pour minimiser les contraintes. L'ordre entre ces ions est représenté sur la **Figure G. 5**.

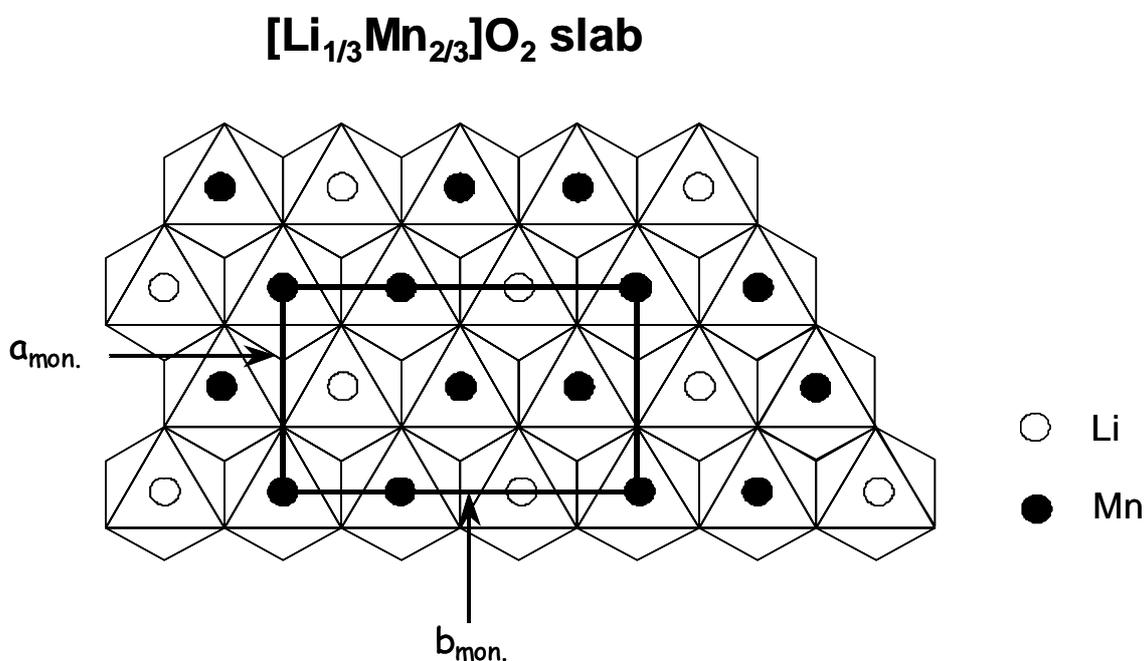


Figure G.5 : Ordre cationique dans les couches de métaux de transition de Li_2MnO_3 .

G.2.2- Structure réelle

L'empilement oxygéné de Li_2MnO_3 peut être décrit dans un réseau triangulaire. Il existe trois vecteurs possibles pour empiler les feuillets ordonnés selon la direction $c_{\text{mon.}}$. Selon la température de synthèse utilisée, Li_2MnO_3 présente ou non un ordre à longue distance selon l'axe $c_{\text{mon.}}$, c'est à dire un empilement ordonné des feuillets ordonnés. Lorsque la synthèse est réalisée à haute température ($> 900^\circ\text{C}$), le diagramme de diffraction des rayons X présente, comme le montre la **Figure G.6.b**, des réflexions de surstructure très fines : l'empilement des feuillets ordonnés est toujours défini par le même vecteur. Par contre, lorsque la synthèse est réalisée à plus basse température, un élargissement des raies de surstructure (dont l'indice de Miller l est non nul) est observé sur les diagrammes de diffraction des rayons X, comme le montre la **Figure G.6b**. L'empilement des feuillets ordonnés se fait alors plus ou moins aléatoirement selon l'un ou l'autre de ces trois vecteurs d'empilement.

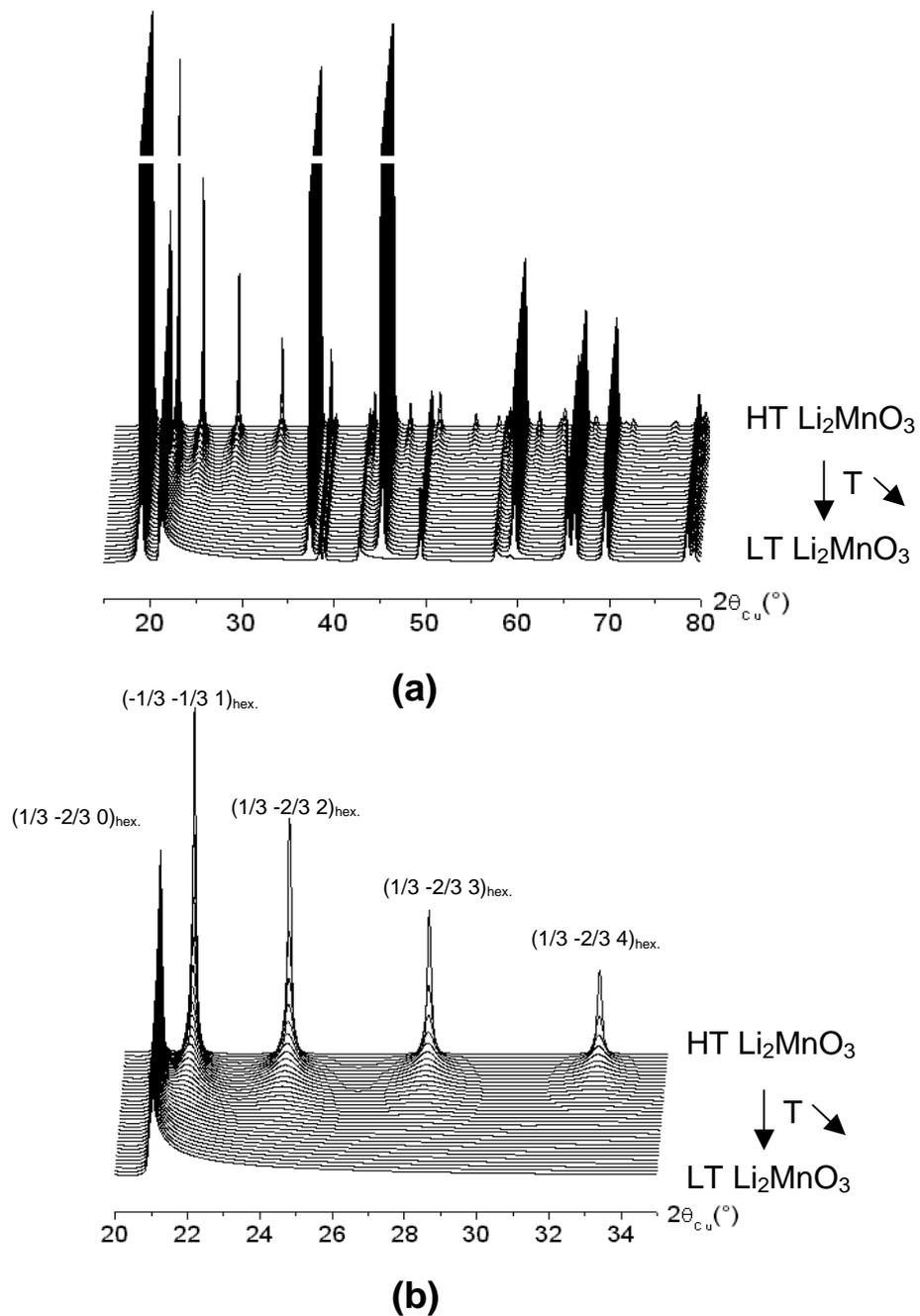


Figure G.6 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour la phase Li_2MnO_3 de structure idéale (obtenue à haute température) et pour des phases Li_2MnO_3 synthétisées à plus basse température et caractérisées par un empilement fauté des feuillets ordonnés : (a) Vue générale; (b) Données détaillées dans le domaine angulaire $20\text{-}34.5^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$).

G.3- LES BATTERIES LITHIUM-ION

Les batteries sont formées par une chaîne électrochimique composée de deux couples oxydo-réducteurs de potentiels thermodynamiques différents, séparés par un électrolyte (liquide dans notre cas). Le fonctionnement d'une batterie Li-ion est illustré par la **figure G. 7** :

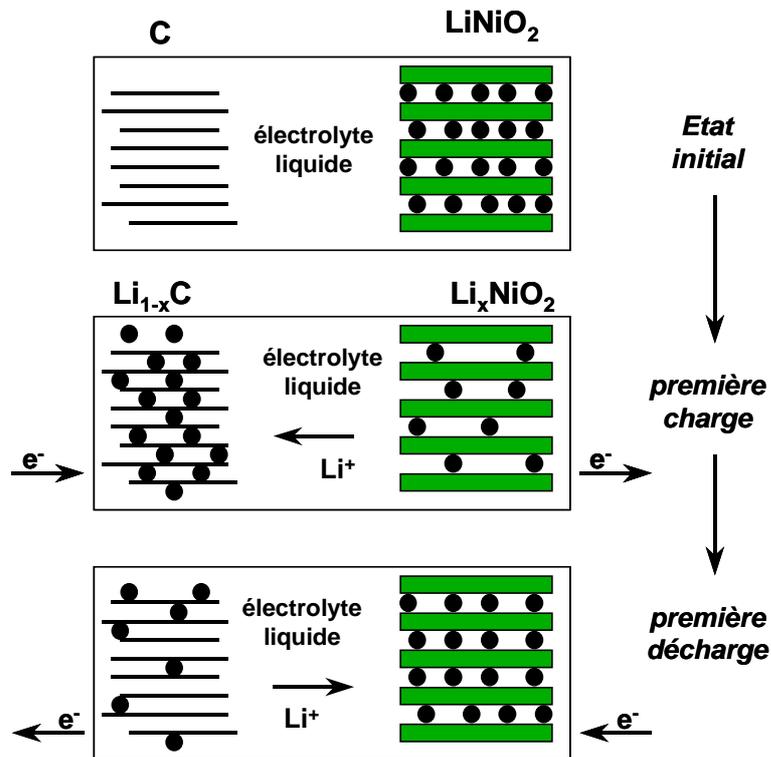


Figure G. 7 : Principe de fonctionnement d'une batterie Lithium-ion.

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

Dans le cas des cellules utilisées au laboratoire, l'électrode négative est constituée de lithium métallique ; même si la réversibilité du couple Li^+/Li est médiocre en terme de

cyclage de longue durée, la valeur fixe du potentiel du couple Li^+/Li au cours du cyclage (électrode de première espèce) permet d'observer directement la variation du potentiel du matériau d'électrode positive étudié.

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

- la capacité Q (Ah) s'écrit : $Q = It = F \cdot \Delta Y \cdot m / (3600 \cdot M)$

I (A) : courant traversant le générateur,

t (h) : durée de passage du courant,

m (g) : masse du matériau électrochimiquement actif,

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

F (C) : Faraday (96500 C),

ΔY : nombre de moles d'ions lithium intercalés dans le matériau hôte.

- le régime de cyclage (C/n) : la capacité théorique Q_{\max} sera obtenue lors de la charge en n heures.

Il est important de bien définir Q_{\max} si l'on désire comparer les résultats obtenus pour différents matériaux ou par divers laboratoires car le régime de cyclage influe fortement sur les performances. Il faut également remarquer que pour les batteries commerciales Q_{\max} n'est pas la capacité théorique maximale, mais la capacité nominale définie par le fabricant d'accumulateurs pour l'application choisie.

- Dans le cas d'un matériau d'électrode positive de formule LiMO_2 , le nombre d'électrons échangeable maximal est égal à $\Delta Y_{\max} = 1$, $Q_{\max} = F \cdot m / (3600 \cdot M)$.

- Dans le cas d'un matériau surlithié d'électrode positive de formule $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, le nombre d'électrons échangeables maximal est égal à $\Delta Y_{\max} = 1-3x$ avec x le taux de surlithiation du matériau, $Q_{\max} = F \cdot (1-3x) \cdot m / (3600 \cdot M)$.

Dans notre cas, un cyclage à régime C/20 signifie donc que 20h sont théoriquement nécessaires pour échanger $(1-3x)$ ions lithium par formule.

Bibliographie

- 1 R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica*, B25, 925 (1969).
- 2 L. D. Dyer, B. S. Borie and G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1499 (1954).
- 3 J. B. Goodenough, D. G. Wickahm and W. J. Croft, *J. Applied Phys.*, 29, 382 (1958).
- 4 R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, *J. Solid State Chem.*, 110, 216 (1994).
- 5 H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 80, 261 (1995).
- 6 C. Pouillierie, E. Suard and C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, 158, 187 (2001).
- 7 P. Strobel and B. Lambertandron, *J. Solid. State Chem.*, 75, 90 (1988).
- 8 K. Numata, C. Sakaki and S. Yamanaka, *Solid State Ionics*, 117, 257 (1999).
- 9 Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, W. S. Yoon and Y. Shao Horn, *Electrochem. Solid State Lett.*, 7, A155 (2004).

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

M.1. Dosages chimiques et redox

M.1.1 Dosages chimiques par absorption atomique

Les taux d'ions Li, Ni, Mn et Co dans les matériaux étudiés ont été mesurés expérimentalement par spectrométrie AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) sur un appareil *Perkin Elmer 2280* ou par spectrométrie ICP (Inductively Coupled Plasma). Le mode émission a été utilisé pour doser le taux de Li, alors que les taux de Ni, Mn et Co ont été mesurés en mode absorption.

Les échantillons ont été dissous à chaud dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée (37%), puis filtrés sur papier filtre pour ceux contenant du carbone. Des solutions diluées ont ensuite été préparées de façon à obtenir des concentrations dans les gammes de linéarité préconisées pour chaque élément. L'incertitude sur le dosage du Li est de l'ordre de 0.03 Li par formule.

M.1.2 Dosages redox par titration iodométrique

Le pourcentage massique de métaux de transition présents dans l'échantillon intervenant lors du calcul de la valence, celui-ci a été mesuré expérimentalement par dosage complexométrique avec l'EDTA : l'échantillon est d'abord dissous dans l'acide chlorhydrique concentré (37%) ; après refroidissement et dilution, une prise d'essai de 10 mL de solution diluée est dosée par l'EDTA (0.01 M) en présence de tampon ammoniacal et de quelques grains de Murexide (indicateur coloré – virage de l'orange au violet foncé).

La titration iodométrique consiste ensuite à dissoudre l'échantillon (environ 50 mg) dans de l'acide chlorhydrique concentré (37%), en présence d'un excès de KI (10%). Le mélange est mis dans une bombe en téflon de 25 mL fermée hermétiquement et placée à l'étuve à 40°C pendant une nuit. Les ions I_3^- produits ont alors été dosés par une solution de thiosulfate de sodium. Les titrations sont reproduites plusieurs fois ; l'incertitude sur les valeurs de degré d'oxydation est de l'ordre de 0.02.

Sachant que le volume d'air présent au-dessus de la solution oxyde une partie des ions iodure en ions I_3^- , un blanc (mêmes conditions mais sans le matériau) a donc été fait systématiquement pour corriger les valeurs de volume de $Na_2S_2O_3$ versé. Même si le volume d'air présent au-dessus du liquide semble faible (quelques mL), la correction reste en effet

non négligeable. Par exemple, pour le dosage redox de 51 mg de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, on verse un volume $V = 6.7$ mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et un volume $V = 1.2$ mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pour le blanc.

Une fois la valence dosée, la valeur x du taux de surlithiation des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ a été calculée en considérant la formule $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ pour le matériau et donc la relation suivante entre la valence d_M et le taux de surlithiation x :
$$x = (d_M - 3)/(d_M - 1).$$

M.2. Caractérisations structurales

M.2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X de routine ont été enregistrés, soit sur un diffractomètre Philips (PW 1730/10), soit sur un diffractomètre Siemens D5000 (monochromateur arrière en graphite, radiation K_α ($K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$) du cuivre), entre 5 et 80° (2θ), par pas de 0.02° avec un temps de comptage de 1s par pas.

Pour permettre un affinement des données de diffraction par la méthode de Rietveld, les diffractogrammes expérimentaux doivent être de très bonne qualité. Outre le choix adéquat du pas et de la durée d'acquisition, la préparation de l'échantillon est également un facteur déterminant, l'orientation préférentielle des cristallites devant être par exemple minimisée. Pour tous les matériaux, la poudre a été tamisée à $40 \mu\text{m}$ au-dessus du porte échantillon puis arasée à l'aide d'une lame de rasoir. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont ensuite été enregistrés sur un diffractomètre D5000 entre 5 et 110° (2θ), par pas de 0.02° , avec un temps de 15 s par pas.

M.2.2 Caractérisation par diffraction des neutrons

Les analyses par diffraction des neutrons ont été réalisées en collaboration avec E. Suard à l'Institut Laue Langevin de Grenoble. Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été enregistrés à température ambiante à l'aide du diffractomètre D2B à haute résolution avec une longueur d'onde $\lambda = 1.5945 \text{ \AA}$, de 0° à 162° avec un pas de 0.025° (2θ) et un temps total de comptage de 4h. Les matériaux ont été introduits dans des tubes en vanadium (8 mm de diamètre) qui ont été scellés sous atmosphère d'argon. Le lithium et les éléments de transition (Ni, Mn, Co) étant relativement absorbants 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 d'intensité induite par ce phénomène. Dans le programme Fullprof, le terme de correction utilisé est μR (μ coefficient d'absorption linéaire pour l'échantillon, R rayon intérieur du porte échantillon cylindrique de vanadium).

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

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

V le volume de la maille,

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

n_i le nombre d'atome i par motif élémentaire.

M.2.3 Affinement structural par la méthode de Rietveld

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

La méthode de Rietveld consiste, en tenant compte à la fois de la position, de l'intensité et du profil de raies, à ajuster un profil calculé à celui observé expérimentalement, à partir d'une hypothèse structurale correcte. Cette méthode repose sur une minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées, affectées de leur poids statistique. L'affinement est conduit en deux étapes : (a) Full pattern matching et (b) Rietveld.

a- Full pattern matching (ou méthode de *Le Bail*)

Divers types de paramètres sont affinés :

- les paramètres de maille,
- les paramètres de profil des raies : η_0 , X , U , V et W définis ci-après. Le profil des raies est décrit par une fonction de type Pseudo-Voigt qui peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'une fonction lorentzienne et d'une fonction gaussienne : $PV = \eta L + (1-\eta)G$, où L et G représentent les composantes lorentzienne et gaussienne, η étant le paramètre de mélange qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta=1$). η peut varier avec l'angle de diffraction 2θ selon l'équation $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$. La dépendance angulaire de la largeur des raies est habituellement décrite par une relation de type Caglioti : $H^2 = U \tan^2\theta V \tan \theta + W$ où U , V et W sont les coefficients de Caglioti.

- le fond continu : il est estimé par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution de pics n'existe.

A ce stade, il existe un facteur d'échelle pour chaque raie de diffraction.

b- Rietveld

Pour continuer l'affinement, les paramètres affinés en Full pattern matching sont fixés, dans un premier temps, à leur valeur. Les positions des ions dans la maille sont introduites conformément à l'hypothèse structurale considérée. Les paramètres à affiner sont le facteur d'échelle (un seul pour tout le diagramme), les positions atomiques, les taux d'occupation des ions dans les différents sites et les facteurs de déplacement atomique. Une fois tous ces paramètres affinés, l'affinement est répété en libérant successivement les paramètres du Full pattern matching.

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

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

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

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

w_i est le poids statistique de chaque intensité.

- le facteur R de Bragg (R_B) basé sur les intensités intégrées :

$$R_B = \frac{\sum_i |I_i(obs) - I_i(calc)|}{\sum_i I_i(obs)} \text{ où } I_i \text{ est l'intensité intégrée de la réflexion } i.$$

L'observation directe de la courbe différence entre profil expérimental et calculé constitue aussi un moyen efficace et rapide de juger de la qualité d'un affinement. Il convient aussi de noter que les écarts-types, donnés dans le fichier résultat de l'affinement, sont calculés en considérant que la statistique de comptage est la seule source d'erreur. Les erreurs systématiques induites par un bruit de fond, une forme de raie ou un modèle structural non adapté ne peuvent être estimées. Néanmoins, plusieurs méthodes existent pour corriger les écarts-types des erreurs systématiques, dont celle qui consiste à les multiplier par le facteur de Berar (ou Scor), donné dans le fichier résultat de l'affinement. Les écarts-types donnés dans ce manuscrit tiennent déjà compte de ce facteur de Berar.

M.2.4 Caractérisation par diffraction des électrons

Cette étude a été menée en collaboration avec François Weill (ICMCB-CNRS) au Centre de Ressources de Microscopie Electronique et Microanalyses de l'Université de Bordeaux 1. Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un appareil JEOL 2000FX, équipé d'un porte objet "double tilt", avec une tension d'accélération de 200 kV. Avant l'observation, les matériaux ont été dispersés en milieu éthanol puis une goutte de la suspension a été déposée sur une grille couverte d'une membrane de carbone à trous. L'analyse a été réalisée en mode faisceau parallèle, avec une zone irradiée de la taille des cristallites.

M.3. Caractérisations électrochimiques

Les batteries sont constituées par la chaîne électrochimique suivante : lithium métal / électrolyte liquide / électrode positive. Dans le cas de la synthèse de phases désintercalées pour les analyses structurales et physico-chimiques, les électrodes positives sont composées du matériau actif (90 % en masse) et d'un mélange de suie et de graphite (1 : 1) (10 % en masse) pour améliorer respectivement la porosité et la conductivité électronique. Ce mélange est tassé afin d'optimiser les contacts électriques entre le matériau et le mélange graphite/suie. Le lithium métal (dont le potentiel reste fixe pendant le cyclage) est utilisé comme électrode négative mais sert également d'électrode de référence. La courbe de cyclage de la batterie correspond à l'évolution du potentiel de l'électrode positive en fonction du temps (ou en fonction de la composition en lithium dans le matériau d'électrode positive lorsque le cyclage est réalisé en mode galvanostatique) et donne donc directement le comportement électrochimique du matériau d'électrode positive. L'électrolyte liquide est composé d'un sel LiPF_6 (1 M) dissous dans un mélange de carbonate de propylène (PC), de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) dans les proportions en volume (1 : 1 : 3) (Merck Selectipur ZV1011). Les électrodes positives et négatives sont séparées par des feutres de polypropylène (mousse de Viledon) utilisés comme réservoirs pour l'électrolyte. La cellule électrochimique est constituée d'un tube de téflon, fileté pour recevoir deux collecteurs de courant en acier inoxydable. Le collecteur de l'électrode positive peut recevoir le mélange tassé (matériau + graphite/suie) car il est creusé. La préparation des batteries se fait en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le cyclage a été effectué en continu à régime C/300.

Pour les études classiques en cyclage, les tests électrochimiques ont été réalisés en mode galvanostatique (intensité du courant imposée à la batterie), à régime C/20 à l'aide d'un système informatisé conçu au laboratoire. Contrairement aux batteries dédiées à l'étude structurale et physico-chimique des phases désintercalées, les électrodes positives sont composées du matériau actif (88 % en masse), d'un mélange de suie et de graphite (1 : 1) (10 % en masse) et de polytétrafluoroéthylène solide (PTFE) (2 % en masse) pour assurer la tenue mécanique de l'électrode.

Les matériaux issus des batteries sont lavés en boîte à gants au DMC afin d'éliminer les traces de sels d'électrolyte puis séchés sous vide.

Pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X, les matériaux d'électrode sont placés sur un porte-échantillon permettant d'éviter tout contact du matériau avec l'atmosphère ambiante et donc tout risque d'évolution de ces phases. Pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction des neutrons, les porte-échantillons en vanadium ont été remplis en boîte à gants et rendus étanches grâce à un fil d'indium.

M.4. Caractérisations physico-chimiques et texturales

M.4.1 Mesures magnétiques

Les propriétés magnétiques ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à détecteur SQUID (Superconducting Quantum Interface Device) quantum design MPMS – 5S. Les courbes d'hystérèse de l'évolution de l'aimantation en fonction du champ ont été réalisées entre –2000 et +2000 Oe à 5 K. Les évolutions de l'aimantation en fonction de la température ont été mesurées à 10 000 Oe.

M.4.2 Microscopie Electronique à Balayage

Les échantillons analysés en microscopie ont d'abord été métallisés sous vide primaire pendant deux minutes. Ils ont ensuite été observés avec un microscope JEOL, sous une tension d'accélération de 15 kV, avec des grossissements de 150 000, 60 000, 20 000, 5000, 1000 et 200. Les photos ont été prises sur plusieurs endroits de la poudre avec les mêmes grossissements pour améliorer la statistique.

M.4.3 Granulométrie laser par voie liquide

L'appareil utilisé pour ces mesures est un granulomètre Hydro 2000 G (voie liquide) piloté par le logiciel Mastersizer 2000. Avant de réaliser les mesures, différents types de solvants ont été testés ainsi que des durées variables d'application des ultra-sons, afin de déterminer les conditions adaptées à une dispersion optimale des particules et donc à l'obtention d'une distribution granulométrique stable. Les paramètres retenus pour les mesures sont :

- 2100 tours par minute pour la vitesse d'agitation (mise en circulation du solvant),
- l'eau distillée comme solvant,
- la réalisation des mesures après 5 minutes de traitement aux ultra-sons (puissance = 100 %).

Ces mesures nécessitent la connaissance de l'indice de réfraction du milieu dispersant et de celui des particules car ils affectent la déviation du faisceau laser. Les indices de réfraction de l'eau (solvant) et de NiO (dont l'indice est proche de celui des matériaux analysés) ont donc été, respectivement, considérés.

M.4.4 Mesure de surfaces spécifiques par la méthode de B.E.T.

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées par la méthode de B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller) à SAFT-Bordeaux. Les échantillons ont été séchés à 120°C pendant une nuit sous balayage d'azote. Lors de la mesure, le tube en U contenant l'échantillon est refroidi à l'aide d'un bain d'azote liquide ; les molécules d'azote s'adsorbent alors à la surface de l'échantillon. Lorsque le tube en U est réchauffé, les molécules de gaz sont désorbées. La théorie B.E.T. suppose que les molécules de gaz adsorbées, en équilibre dynamique avec la vapeur, forment une monocouche à la surface de l'échantillon et permet ainsi de relier la surface accessible de l'échantillon au volume de gaz adsorbé. La surface mesurée est ensuite divisée par la masse de l'échantillon pour obtenir la surface spécifique.

M.4.5 Spectroscopie XPS

Les expériences ont été réalisées en collaboration avec Christine Labrugère (ICMCB-CNRS), au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCAMA) de l'Université de Bordeaux 1. Les mesures ont été enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre 220i-XL ESCALAB. Les échantillons (poudres) ont été pressés sur des feuilles d'indium et introduits sous ultra-vide (pression de l'ordre de 10^{-8} Pa). Une source d'émission des rayons X en aluminium a été utilisée, munie d'un monochromateur. Les spectres ont été calibrés à l'aide

d'un étalon interne (5 % en masse de graphite ajouté volontairement aux échantillons pour améliorer la stabilité du signal, énergie de liaison C1s: 284.1 eV). Les affinements des spectres XPS ont été réalisés à l'aide du programme ADVANTAGE de la société THERMO ELECTRON. Les pics ont été enregistrés avec une énergie de passage constante ($E_p = 40$ eV).

M.4.6 Conductivité électronique

Les mesures, menées en collaboration avec Rodolphe Decourt (ICMCB-CNRS), ont été réalisées en courant continu en utilisant la méthode des quatre pointes en ligne dans le domaine de température 70 - 300K (appareil Keithley 220 (source de courant), appareil Keithley 181 (nanovoltmètre)). Un courant est appliqué aux deux pointes les plus éloignées et le potentiel V est mesuré entre les deux autres pointes. Des pastilles non frittées (de 8 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur) des échantillons ont été réalisées sous une pression de 1000 Mpa.

M.4.7 Calorimétrie différentielle à balayage

Des batteries sont montées et chargées jusqu'à un potentiel donné (4.1 V, 4.3 V et 4.5 V) et après un cycle de formation à régime C/20 dans les domaines de potentiel 2 V - 4.1 V, 2 V - 4.3 V et 2 V - 4.5 V, respectivement. Un fragment d'électrode non lavée ($m = 5$ mg) provenant de chaque batterie a été scellé, en boîte sèche, dans un creuset haute pression étanche qui subit ensuite un traitement thermique jusqu'à 400°C (montée 10 °C/min). Une réaction exothermique se produit, impliquant l'oxygène dégagé par le matériau et les solvants de l'électrolyte. L'enthalpie de cette réaction est mesurée par le calorimètre par compensation de puissance de chauffe entre le four contenant l'échantillon et un four contenant un creuset vide.

M.4.8 Résonance magnétique nucléaire

Ces expériences et analyses ont été menées dans notre groupe en collaboration avec Michel Ménétrier (ICMCB-CNRS). Les spectres de RMN du ^1H ont été enregistrés en rotation à l'angle magique sur un spectromètre *AVANCE 300* à une vitesse de rotation de 10 kHz avec une sonde standard. Les matériaux ont été mélangés à de la silice anhydre, séchée au préalable sous vide à 300°C pendant une nuit, dans un rapport massique (1 :1) afin de faciliter la rotation et d'augmenter l'homogénéité du champ magnétique, puisque les matériaux caractérisés peuvent posséder des propriétés paramagnétiques ou métalliques. Les

mélanges ont été réalisés en boîte sèche sous argon et ont permis de remplir des rotors en zircone de 4mm de diamètre. Une séquence d'impulsion d'Echo de Hahn synchronisé avec la rotation du rotor a été utilisée pour assurer l'observation de signaux très larges. La durée d'une impulsion à 90° est de $2.4 \mu\text{s}$; le délai entre les impulsions correspond à un tour du rotor, c'est à dire à $100 \mu\text{s}$ pour une vitesse de rotation de 10 kHz. La largeur spectrale est de 500 kHz. Le temps entre deux acquisitions (environ 2000 acquisitions par spectre) a été fixé à 2 s (durée suffisante pour éviter la saturation des signaux). Les déplacements isotropes, exprimés en parties par millions (ppm), sont relatifs à une solution aqueuse Tétra Méthyl Silane (TMS).

Partie A

Influence des conditions de synthèse sur les performances électrochimiques de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$

Introduction

Récemment Ohzuku et Makimura ont proposé $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ comme un matériau d'électrode positive prometteur pour batteries lithium-ion ; il présente effectivement une stabilité thermique élevée à l'état chargé et de très bonnes performances électrochimiques (200 mAh/g entre 2 V et 4.5 V) [1-4]. Dans la phase $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, les ions nickel sont à l'état divalent tandis que les ions manganèse sont à l'état tétravalent. Par conséquent, seuls les ions nickel sont électrochimiquement actifs et peuvent être oxydés successivement aux états trivalent et tétravalent. Ce point est primordial pour la stabilité thermique des matériaux. Pour un même taux d'ions lithium désintercalés de la structure, tous les ions nickel sont en effet encore à l'état trivalent pour $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, tandis que la moitié des ions nickel sont déjà à l'état tétravalent pour $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$. Comme les ions manganèse sont stables à l'état tétravalent, contrairement aux ions Ni^{4+} qui sont, quant à eux, très instables, une amélioration considérable de la stabilité thermique des phases désintercalées est observée pour les phases riches en manganèse et notamment pour $\text{Li}_y\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$. Il est également intéressant de noter pour cette composition spécifique l'absence d'ions Mn^{3+} , quel que soit le taux de lithium dans le matériau, ce qui exclue au cours du cyclage une instabilité structurale de ces phases comme cela a été observé pour les phases LiMnO_2 de symétrie orthorhombique ou monoclinique ; en effet, pour ces dernières, des migrations de cations ont été mises en évidence au cours du cyclage, entraînant la formation de phases de type spinelle [5-7]. La perte de capacité réversible et la polarisation observées pour des batteries $\text{Li} // \text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ dépendent fortement de la méthode de synthèse utilisée pour préparer $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ [2,8-10]. Une étude que nous venons de réaliser mais qui ne sera pas présentée par souci d'homogénéité du mémoire montre que la phase $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ n'existerait pas ; par ailleurs, nos études ont corroboré celles d'Ohzuku et al. qui avaient montré que les performances en batteries dépendent fortement de la composition des phases en présence [8].

Comme la substitution du cobalt au nickel a pour effet d'améliorer les performances électrochimiques du nickelate de lithium et de stabiliser sa structure [11-13], l'effet de la

substitution partielle du cobalt au nickel et au manganèse sur les performances de $\text{LiNi}_{1/2-x/2}\text{Mn}_{1/2-y/2}\text{Co}_{x+y}\text{O}_2$ a été étudié par de nombreux groupes de recherche [14-27]. Pour préserver les propriétés attractives de $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, il est apparu intéressant d'étudier les matériaux $\text{LiNi}_{1/2-y/2}\text{Mn}_{1/2-y/2}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$) également caractérisés par un rapport Ni/Mn égal à 1 et appartenant ainsi à la solution solide entre $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ et LiCoO_2 . La présence de taux identiques de Ni et de Mn permet en effet d'optimiser la capacité réversible tout en excluant la présence d'ions Mn^{3+} susceptibles de migrer dans l'espace interfeuillet au cours du cyclage. Le groupe de T. Ohzuku a montré que de très bonnes performances électrochimiques peuvent être obtenues pour le matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (160 mAh/g dans la gamme de potentiel 2.5 - 4.4 V) [16,27-29] avec une stabilité thermique à l'état chargé améliorée par rapport à celles de LiNiO_2 ou LiCoO_2 [30]. Récemment, une analyse structurale réalisée par diffraction des rayons X sur poudre pour les matériaux lamellaires $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ a montré que le désordre cationique entre le feuillet et l'espace interfeuillet diminue lorsque le taux de cobalt augmente et qu'il augmente avec des taux de nickel croissants [18]. L'influence du taux de manganèse sur la morphologie et les performances électrochimiques des matériaux $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ a montré l'importance de la distribution des tailles de particules et de leur morphologie sur la cyclabilité de ces matériaux en batteries au lithium [21].

Dans cette partie, nous nous intéressons à la structure et au comportement électrochimique de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. Cette composition a été choisie par notre partenaire SAFT comme un compromis entre l'augmentation des performances électrochimiques due à la présence de cobalt et l'augmentation de la stabilité thermique liée à la présence des ions Mn^{4+} . Le coût du matériau a également été pris en compte par le choix d'un taux relativement faible de cobalt. $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ a été préparé par différentes voies de synthèse pour tenter d'optimiser ses performances électrochimiques et pour déterminer si ce matériau d'électrode positive peut remplacer LiCoO_2 et $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ dans les batteries lithium-ion. La caractérisation structurale de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ obtenu par les différentes voies de synthèse a été menée par une étude en diffraction des rayons X, complétée par des mesures magnétiques.

A.1. Modes de synthèse

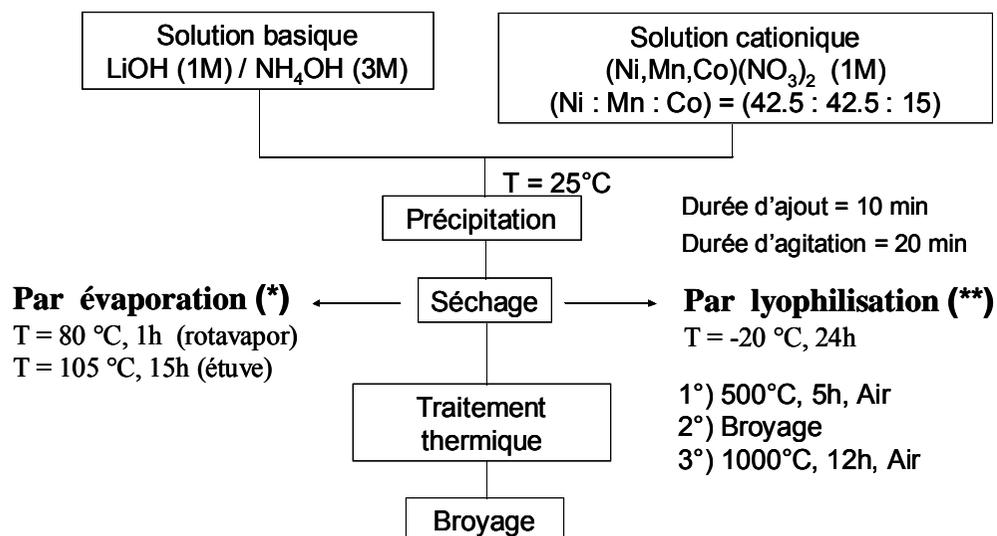
$\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ a été préparé selon trois méthodes distinctes présentées synthétiquement sur la **Figure A.1**. La première, que l'on appelle *coprécipitation classique*,

consiste en la coprécipitation d'un hydroxyde mixte en solution aqueuse, selon une méthode décrite par Caurant et al. [31]. Ce mode de synthèse en solution permet de mélanger intimement les différents précurseurs et favorise ainsi une meilleure répartition statistique des éléments et par conséquent une meilleure homogénéité des matériaux obtenus à haute température. Une solution aqueuse (1 M) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97 % Prolabo), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98 % Fluka) et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98 % Prolabo) préparée dans le rapport molaire (Ni / Mn / Co) = (42.5 / 42.5 / 15) a été ajoutée au goutte à goutte à l'aide d'une burette dans une solution basique (LiOH (1M) (98+ % AlfaAesar) / NH_4OH (3M) (28-30 % J.T. Baker)) sous agitation magnétique. Il est à noter que le rapport initial Li/(Ni + Co + Mn) a été ajusté à 1 pour empêcher la formation des phases surlithiées $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ [32]. Un coprécipité vert-marron d'hydroxyde est obtenu. L'eau est évaporée à 80°C dans un rotavapor. Le coprécipité a été séché pendant une nuit à 105°C, précalciné à 500°C pendant 5h à l'air puis calciné à 1000°C pendant 12h sous air dans un four tubulaire. La vitesse de montée en température a été fixée à 5°C/min et la vitesse de descente à 4°C/min.

La seconde méthode, que l'on appelle *coprécipitation lyophilisée*, est très similaire à la méthode précédente en ce qui concerne les conditions de précipitation et de traitement thermique ; la différence réside dans l'étape de séchage : le coprécipité et le surnageant obtenus après précipitation ont été séchés par lyophilisation pour enlever l'eau à l'état solide à -20°C sous vide primaire, typiquement pendant 24 h dans le cas d'une solution de 200 mL.

La troisième méthode, appelée *voie hydroxyde*, consiste en la précipitation d'un hydroxyde mixte d'ions de métaux de transition dans l'hydroxyde de lithium jouant ici le rôle de la base. Le coprécipité a été lavé afin d'éliminer les nitrates de lithium, puis séché à 105°C pendant une nuit. L'hydroxyde sec a été mélangé avec la quantité appropriée de carbonate de lithium pour ajuster le rapport Li/M à 1 puis il a été traité à 1000°C pendant 12h sous air. Les vitesses de montée et de descente en température ont été fixées à 2°C/min.

COPRECIPITATION CLASSIQUE (*) / LYOPHILISEE (**)



VOIE HYDROXYDE

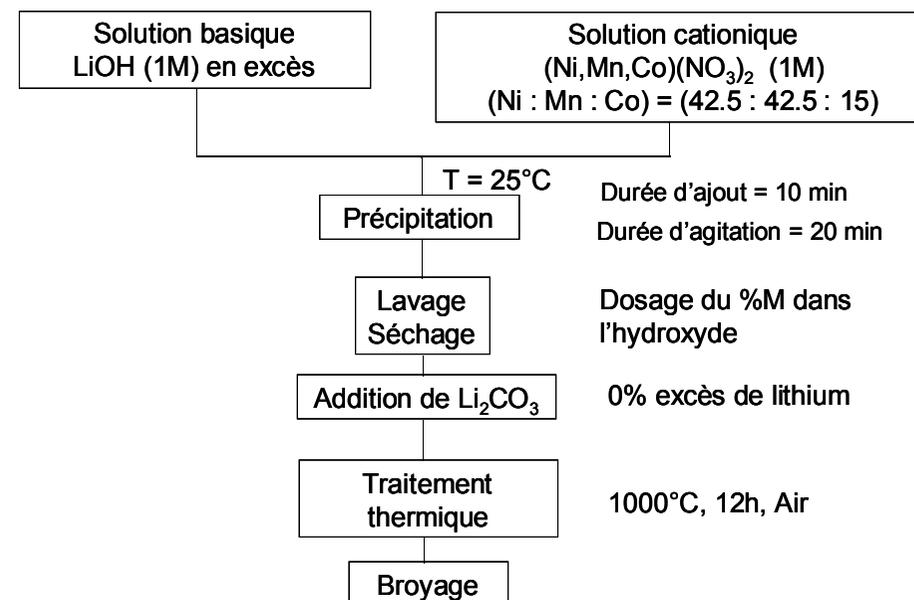


Figure A.1 : Trois voies de synthèse utilisées pour préparer LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O₂.

A.2. Caractérisation structurale

A.2.1 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ obtenus par les trois voies de synthèse précédemment décrites sont reportés sur la **Figure A.2a-c**. Toutes les raies de diffraction peuvent être indexées sur la base d'une maille hexagonale (structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$; G.E. : R-3m). Des matériaux monophasés ont pu être obtenus. Des raies de diffraction fines ($\text{FWHM}_{(104)} < 0.16^\circ$) indiquent une bonne cristallinité et suggèrent une distribution homogène des cations au sein de la structure. La résolution du doublet (018)/(110) et le rapport d'intensité des raies de diffraction (003)/(104) supérieur à 1 suggèrent un caractère bidimensionnel assez prononcé pour la structure [33,34].

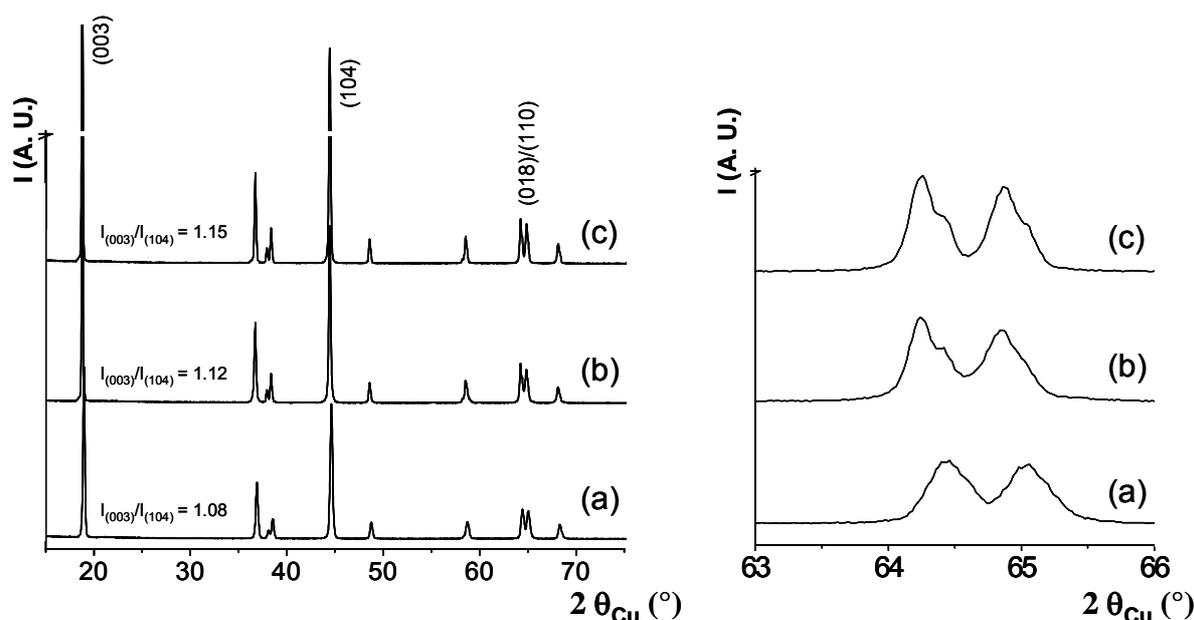


Figure A.2: Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé (a) par la voie coprécipitation classique, (b) par la voie coprécipitation lyophilisée et (c) par la voie hydroxyde. Un agrandissement du domaine angulaire $63\text{-}66^\circ$ (2θ) a été ajouté pour chaque diagramme.

A.2.2 Détermination de la distribution cationique

A.2.2.1 Titrations iodométriques

Les titrations iodométriques ont montré que le degré d'oxydation moyen des métaux de transition (*oxid. state*) est, comme attendu, environ égal à 3 pour ces trois matériaux. Les valeurs expérimentales sont reportées dans le **Tableau A.1**. Etant donnée la précision de ces mesures, le degré d'oxydation moyen des métaux de transition a été considéré égal à 3 pour les trois matériaux, avec un rapport Li/M égal à 1.

$\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	<i>oxid. state</i>
Classical route	3.00
Freeze-drying route	2.98
Hydroxide route	3.02

Tableau A.1

Degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition (oxid. state) obtenus par titration iodométrique pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les trois voies de synthèse.

A.2.2.2 Affinement des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld

Pour déterminer précisément la structure de ces matériaux, des affinements des données de diffraction des rayons X ont été menés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullprof [35]. Tout d'abord, l'affinement par la méthode de *Le Bail* (sans considérer un modèle structural) a permis de déterminer les paramètres de maille (a_{hex} et c_{hex}) et les paramètres de la fonction de profil de type pseudo-Voigt utilisée pour décrire la forme des raies de diffraction. Comme le montre le **Tableau A.2**, des paramètres de maille très similaires ont été obtenus pour les trois matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$: le rapport $c_{\text{hex}}/a_{\text{hex}}$ est égal à 4.96, ce qui indique un bon caractère lamellaire pour ces matériaux.

Ensuite, les affinements structuraux ont été menés en considérant un rapport Li/M égal à 1, conformément aux titrations iodométriques (*oxid. state* ~ 3.00) et en faisant l'hypothèse d'une structure lamellaire idéale dans laquelle les ions lithium sont préférentiellement dans l'espace interfeuillet et les ions de métaux de transition dans le feuillet. Ainsi, nous avons considéré 1 Li dans le site 3b (0, 0, 1/2), 0.425 Ni, 0.425 Mn et 0.15 Co dans le site 3a (0, 0, 0)

et 1 O dans le site 6c (0, 0, z_{ox}) (z_{ox} étant proche de 0.25). Les taux d'occupation des différents ions dans les sites 3a, 3b et 6c ont été fixés aux valeurs expérimentales alors que les paramètres de déplacement atomiques isotropes ($B_{iso}(\text{Å}^2)$) ont été affinés. Une valeur fortement négative a été obtenue pour le paramètre $B_{iso}(\text{Li})$ ($B_{iso}(\text{Li}) = -2.14 \text{ Å}^2$), révélant ainsi un excès de densité électronique dû à la présence d'ions de métaux de transition dans l'espace interfeuillet, qui n'a pas été pris en compte dans ce premier modèle structural. Dans une seconde hypothèse, nous avons supposé la présence d'ions Ni^{2+} dans le site du lithium ; en effet, la faible différence de taille entre les ions Ni^{2+} et les ions Li^+ ($r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ Å}$, $r(\text{Li}^+) = 0.72 \text{ Å}$ en environnement octaédrique) par opposition aux autres cations ($r(\text{Co}^{3+}) = 0.54 \text{ Å}$; $r(\text{Mn}^{4+}) = 0.53 \text{ Å}$) suggère que l'excès de densité électronique dans le site du lithium est dû à la présence d'ions Ni^{2+} . Cette hypothèse a été validée par diffraction des neutrons et sera discutée plus en détails dans la partie B.

Puisque le rapport Li/M est égal à 1, nous supposons un échange $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ entre le feuillet et l'espace interfeuillet. Dans $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, la présence d'un fort taux d'ions Ni^{2+} dans le feuillet rend cet échange possible, en bon accord avec des résultats précédemment obtenus dans notre groupe pour le système $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ pour $z > 0.30$ [36]. Nous avons alors considéré la formule $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z)_{3b}(\text{Li}_z\text{Ni}_{0.425-z}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{3a}\text{O}_2$; le taux d'occupation (z) des ions Ni^{2+} dans le site 3b a été affiné et contraint à être égal à celui des ions Li^+ dans le site 3a, le taux total d'ions nickel étant fixé à 0.425. Les principaux paramètres déduits des affinements des données de diffraction des rayons X et les distributions cationiques déterminées pour ces trois matériaux sont résumés, respectivement, dans les **Tableaux A.2** et **A.3**. Le taux d'occupation des ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet est d'environ 7 % pour les trois matériaux, ce qui confirme que la substitution partielle du cobalt au nickel et au manganèse améliore le caractère lamellaire des matériaux de type « $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ » qui sont caractérisés par un fort taux d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet (de 8 % à 13 %), quelles que soient les conditions de synthèse [8, 28, 37-39]. Les épaisseurs du feuillet S(LiO_2) et de l'espace interfeuillet I(LiO_2) sont également très similaires pour les trois matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$.

	$a_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$	$S(\text{MO}_2)$ (Å) (*)	$I(\text{LiO}_2)$ (Å) (**)
$\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$					
Classical route	2.8797(1)	14.287(1)	4.96	2.17(1)	2.60(1)
Freeze-drying route	2.8801(1)	14.290(1)	4.96	2.16(1)	2.60(1)
Hydroxide route	2.8815(1)	14.289(1)	4.96	2.16(1)	2.60(1)

The standard deviation was multiplied by the Scor parameter to correct for local correlations [40].

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

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

Tableau A.2

Principaux paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les trois voies de synthèse.

$\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	Interslab space		Slab			
	Li^+	Ni^{2+}	Li^+	Ni^{2+}	Mn^{4+}	Co^{3+}
Classical route	0.922	0.078	0.078	0.347	0.425	0.150
Freeze-drying route	0.931	0.069	0.069	0.356	0.425	0.150
Hydroxide route	0.927	0.073	0.073	0.352	0.425	0.150

Tableau A.3

Distributions cationiques déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les trois voies de synthèse.

Un bon accord a été obtenu entre les diagrammes calculé et expérimental dans les trois cas. Par exemple, la **Figure A.3** montre la comparaison entre les diagrammes observé et calculé de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par la voie coprécipitation classique. Les facteurs de fiabilité ($R_B = 3.07\%$ et $R_{\text{wp}} = 9.74\%$) et la différence ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) sont relativement bons. Cependant, de très petites différences sont néanmoins observées ; par exemple, dans le diagramme expérimental, la raie de diffraction (018) est légèrement plus intense que la raie (110) tandis qu'elles sont d'égale intensité dans le diagramme calculé.

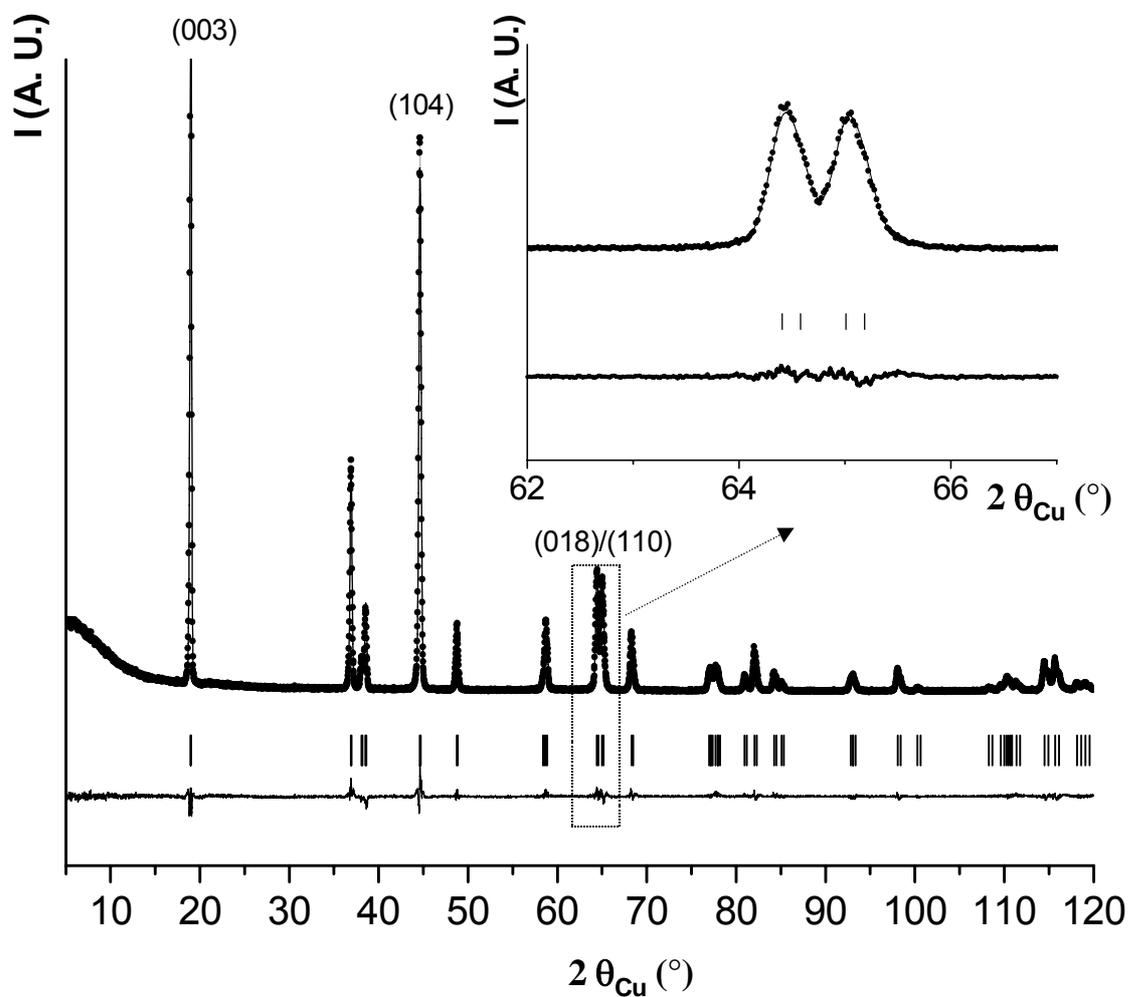


Figure A.3 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé (-) de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ synthétisé par la voie coprécipitation classique.

A.2.2.3 Mesures magnétiques

D'après les études précédemment menées dans le cadre de la thèse d'Aline Rougier dans notre groupe pour des matériaux de type LiNiO_2 , la présence d'ions paramagnétiques dans l'espace interfeuillet devrait fortement affecter les propriétés magnétiques des matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. En effet, il a été montré pour $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ que de fortes interactions antiferromagnétiques Ni-O-Ni à 180° entre des ions paramagnétiques du feuillet et d'autres ions paramagnétiques de l'espace interfeuillet conduisent à la formation de domaines ferrimagnétiques, dont le nombre et la taille augmentent avec le taux (z) d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet [41]. La **Figure A.4** montre la comparaison des cycles d'hystérèse $M = f(H)$ (M pour l'aimantation et H pour le champ appliqué) pour les trois matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. Ces résultats sont, comme attendu, similaires à celui obtenu pour $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ [10] : en effet, tous ces matériaux ont en commun une structure lamellaire avec les ions nickel et manganèse, respectivement, à l'état divalent et tétravalent. L'aimantation rémanente observée pour les trois matériaux à champ nul indique la présence à 5K d'une composante ferromagnétique pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$; celle-ci révèle, selon la littérature [42,43], la présence d'ions paramagnétiques dans l'espace interfeuillet et ainsi de fortes interactions antiferromagnétiques Ni-O-Ni à 180° entre le feuillet et l'espace interfeuillet. Les aimantations rémanentes à champ nul très voisines pour les trois matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, en bon accord avec un taux d'ions paramagnétiques dans l'espace interfeuillet très proche ($z \sim 0.07$), comme cela a été montré par l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X. L'évolution en fonction de la température du rapport H/M est donnée à la **Figure A.5** ; elle est similaire pour les trois matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et est caractéristique d'un comportement ferrimagnétique : θ_p (l'intersection du domaine linéaire (au-dessus de 150 K) avec l'axe des températures) est négative.

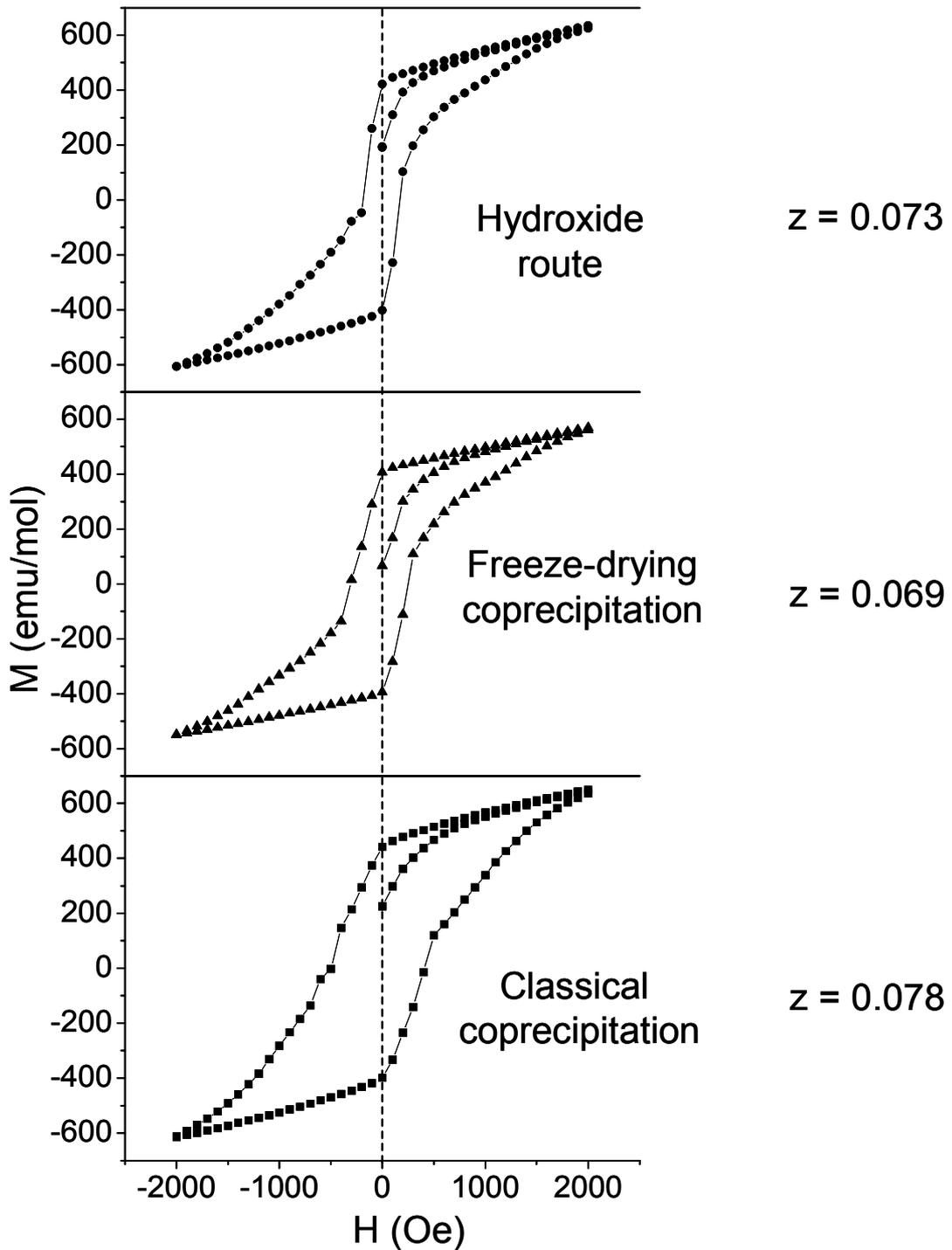


Figure A.4 : Comparaison des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique enregistrées à 5K pour les phases $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparées par différentes voies de synthèse. La valeur (z) du taux d'ions Ni^{2+} présents dans l'espace interfeuillet est donnée pour chacune des courbes.

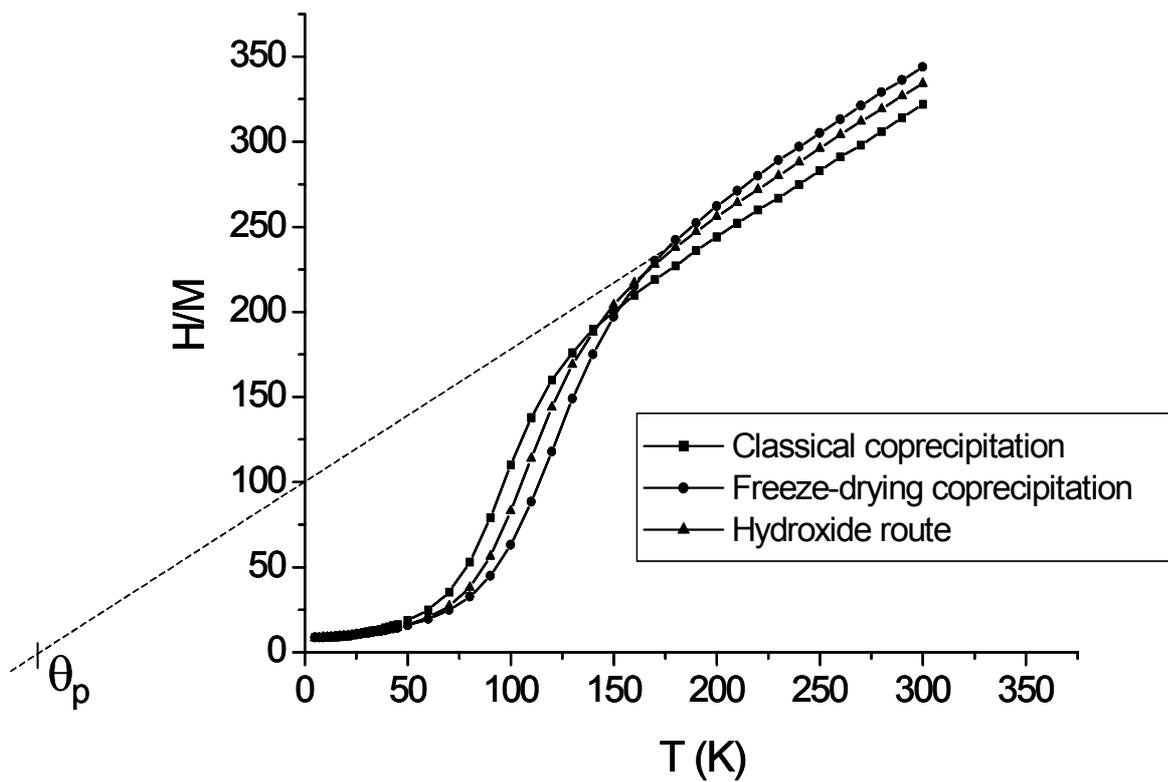


Figure A.5 : Evolution thermique du rapport H/M (H le champ appliqué et M l'aimantation mesurée) pour les phases $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparées par différentes voies de synthèse. Le champ H a été fixé à 10000 Oe.

Les constantes de Curie expérimentales et théoriques calculées à partir des distributions cationiques déterminées par l'affinement des données de diffraction des rayons X, sont en relativement bon accord pour les trois matériaux : ces données sont résumées dans le **Tableau A.4**. Ainsi, les mesures magnétiques confirment la présence d'ions paramagnétiques dans l'espace interfeuillet avec la formation de domaines ferrimagnétiques. Elles sont en accord avec la formule chimique globale déterminée par les analyses chimiques.

$\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	$C_{\text{exp.}}$	$C_{\text{th.}}$
Classical route	1.25	1.22
Freeze-drying route	1.23	1.22
Hydroxide route	1.26	1.22

Tableau A.4

Comparaison entre les constantes de Curie expérimentales et théoriques pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par différentes voies de synthèse. Les constantes théoriques ont été calculées à partir des distributions cationiques déterminées par l'affinement par la méthode de Rietveld de leurs données de diffraction des rayons X.

A.3. Tests électrochimiques

Le comportement électrochimique de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les différentes voies de synthèse a été étudié en mode galvanostatique à régime constant C/20 dans le domaine de potentiel 2 V-4.5 V. La **Figure A.5a-c** montre la variation du potentiel de la batterie en fonction du taux de lithium dans le matériau $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. Etant donnée la bonne reproductibilité de ces résultats, il apparaît que les performances électrochimiques dépendent fortement des conditions de synthèse du matériau d'électrode positive $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$.

La capacité réversible obtenue lors du premier cycle est très bonne (> 180 mAh/g) pour les matériaux synthétisés par la voie coprécipitation classique et par la voie hydroxyde, avec néanmoins une plus grande capacité irréversible (25 mAh/g contre 20 mAh/g) et une plus forte polarisation (0.5 V contre 0.25 V) pour cette dernière. Il est à noter qu'une perte très rapide de capacité réversible est observée pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ synthétisé par la voie hydroxyde tandis que cette capacité réversible reste quasiment stable pour le matériau synthétisé par la voie coprécipitation classique. $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ synthétisé par la voie coprécipitation lyophilisée présente quant à lui, une assez faible capacité réversible dès le

premier cycle (140 mAh/g), une forte polarisation (0.5 V) ainsi qu'une forte capacité irréversible (25 mAh/g).

Malgré la diminution du taux d'ions de métaux de transition présents dans l'espace interfeuillet avec une teneur croissante en cobalt, ce taux reste significatif (> 7%) pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$: de mauvaises performances électrochimiques étaient donc attendues en comparaison de celles observées pour le nickelate de lithium $\text{Li}_{0.93}\text{Ni}_{1.07}\text{O}_2$ [36]. Il a en effet été montré que la présence de z ions nickel excédentaires dans l'espace interfeuillet de $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ gêne fortement la diffusion des ions lithium à cause des contractions locales autour de ces ions après la première charge, menant ainsi à une augmentation de la capacité irréversible et à une perte rapide de cyclabilité avec des valeurs croissantes de z [36]. Contrairement à ce qui est observé pour $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, dans le cas des matériaux $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ les ions lithium sont présents à la fois dans l'espace interfeuillet et dans le feuillet. En conséquence, des chemins de diffusion tridimensionnels sont accessibles aux ions lithium et sont peut-être à l'origine des performances électrochimiques attractives de ce système (capacité réversible élevée et faible capacité irréversible), malgré la présence d'une quantité significative d'ions de métaux de transition dans l'espace interfeuillet.

Les courbes dérivées $-dy/dV = f(V)$ reportées sur la **Figure A.6** ne montrent aucun pic fin, ce qui suggère l'absence de transition de phase du premier ordre au cours de la charge et de la décharge pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. En effet, la présence d'un fort taux d'ions nickel dans l'espace interfeuillet et d'ions lithium dans le feuillet empêche la formation des ordres Li/ lacunes et des ordres de charges qui sont à l'origine des transitions de phase dans LiNiO_2 [44,45].

Comme ces différences de comportement électrochimique ne peuvent être attribuées à une différence structurale entre les trois matériaux qui présentent une structure très similaire d'après les données de diffraction des rayons X et les mesures magnétiques, la texture de ces poudres a été étudiée par microscopie électronique à balayage, par granulométrie et par des mesures de surface spécifique.

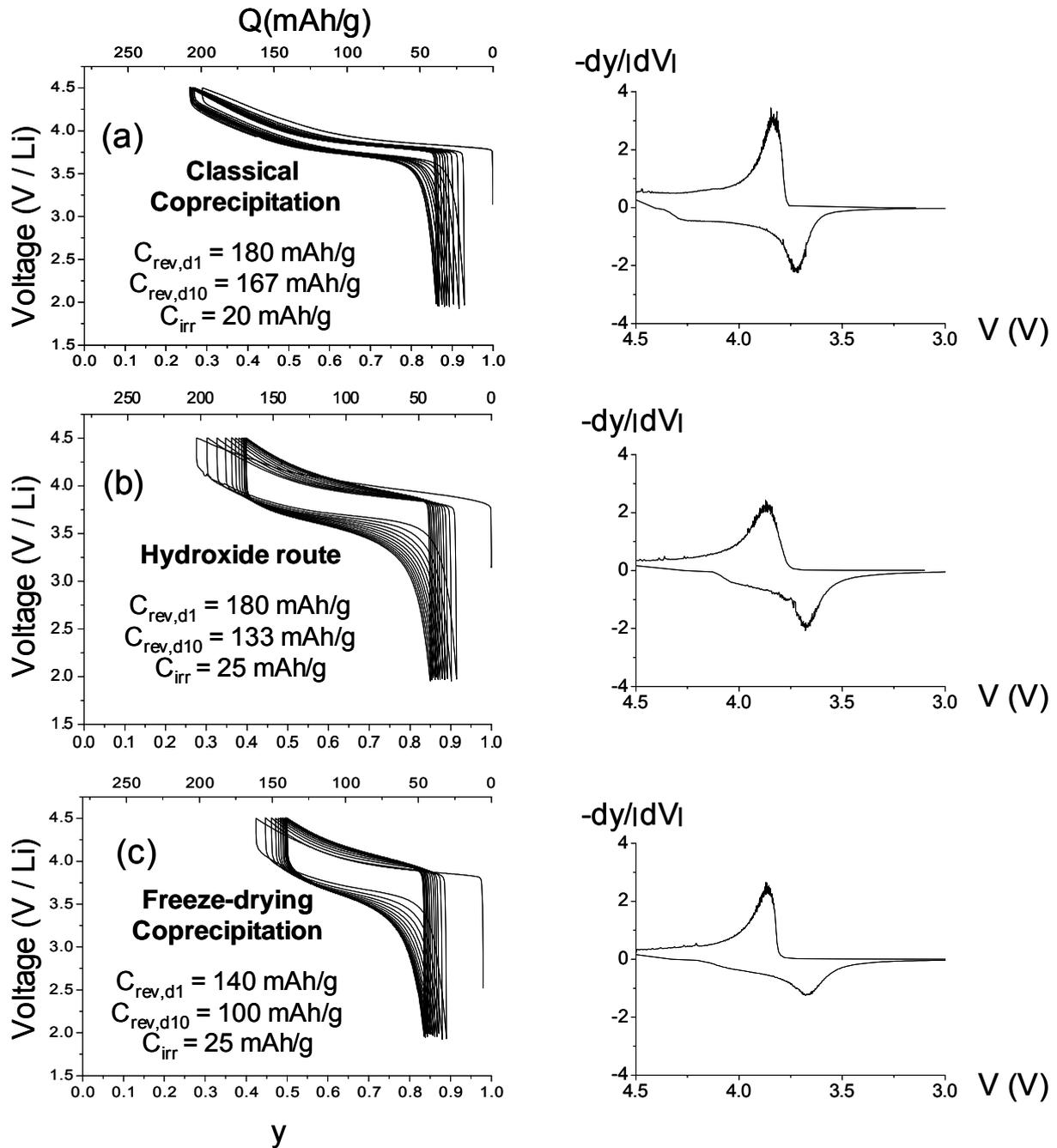


Figure A.6(a-c) : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium au cours des dix premiers cycles de charge/décharge des batteries $\text{Li} // \text{Li}_y\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ (mode galvanostatique, régime C/20). $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ a été préparé par différentes voies de synthèse. Les capacités réversibles du premier et du dixième cycle sont indiquées pour chaque batterie. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel $-\text{d}y/\text{d}V = f(V)$ est également représentée pour comparaison.

A.4. Caractérisations texturales

La taille et la morphologie des particules ont été analysées par microscopie électronique à balayage. La **Figure A.7** donne une comparaison des clichés MEB obtenus pour les trois matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. Le matériau préparé par la voie coprécipitation classique est constitué de petits agrégats de particules élémentaires de forme relativement bien définie et caractérisées par un diamètre d'environ 0.5-0.8 μm . Par contraste avec ce matériau, les matériaux synthétisés par les voies hydroxyde et coprécipitation lyophilisée sont caractérisés par des agrégats (> 20 μm) formés de particules primaires de taille 0.8-1 μm .

La **Figure A.8** compare les distributions de taille de particules en volume et en nombre pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les trois méthodes de synthèse. En volume, tous les matériaux sont caractérisés par une large distribution résultant de l'existence de deux populations, l'une centrée vers 2 μm et l'autre vers 20-40 μm . Il est à noter que les plus gros agrégats ont été observés pour le matériau synthétisé par la voie coprécipitation lyophilisée. En ce qui concerne la distribution de taille en nombre, une population centrée autour de 0.5 μm est observée pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par la voie coprécipitation classique, et centrée autour de 0.8 μm pour ceux préparés par les deux autres voies de synthèse. Il est à noter qu'aucune population n'a pu être observée vers 20 – 40 μm , ce qui signifie que le nombre de ces agrégats est négligeable par rapport au nombre des particules de diamètre inférieur à 1 μm . Cependant, ces très larges agrégats représentent une grande partie de la masse active du matériau ; il est, par conséquent, important de les considérer pour expliquer le comportement électrochimique en batteries. Par exemple, les gros agrégats observés pour le matériau synthétisé par coprécipitation lyophilisée semblent denses, ce qui empêche probablement leur imprégnation par l'électrolyte et cause donc la polarisation initiale de la batterie.

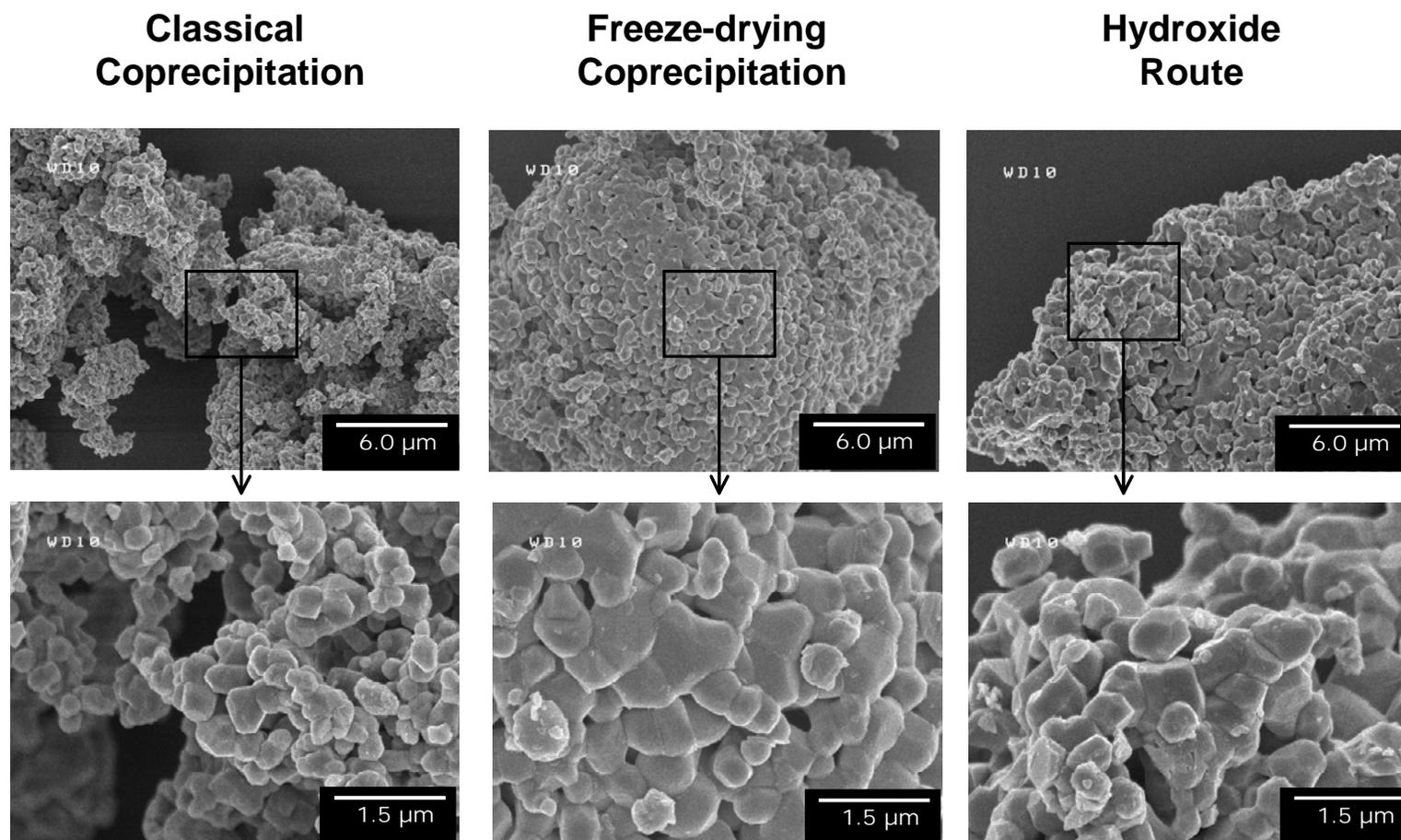


Figure A.7 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les trois voies de synthèse : coprecipitation classique, coprecipitation lyophilisée et voie hydroxyde.

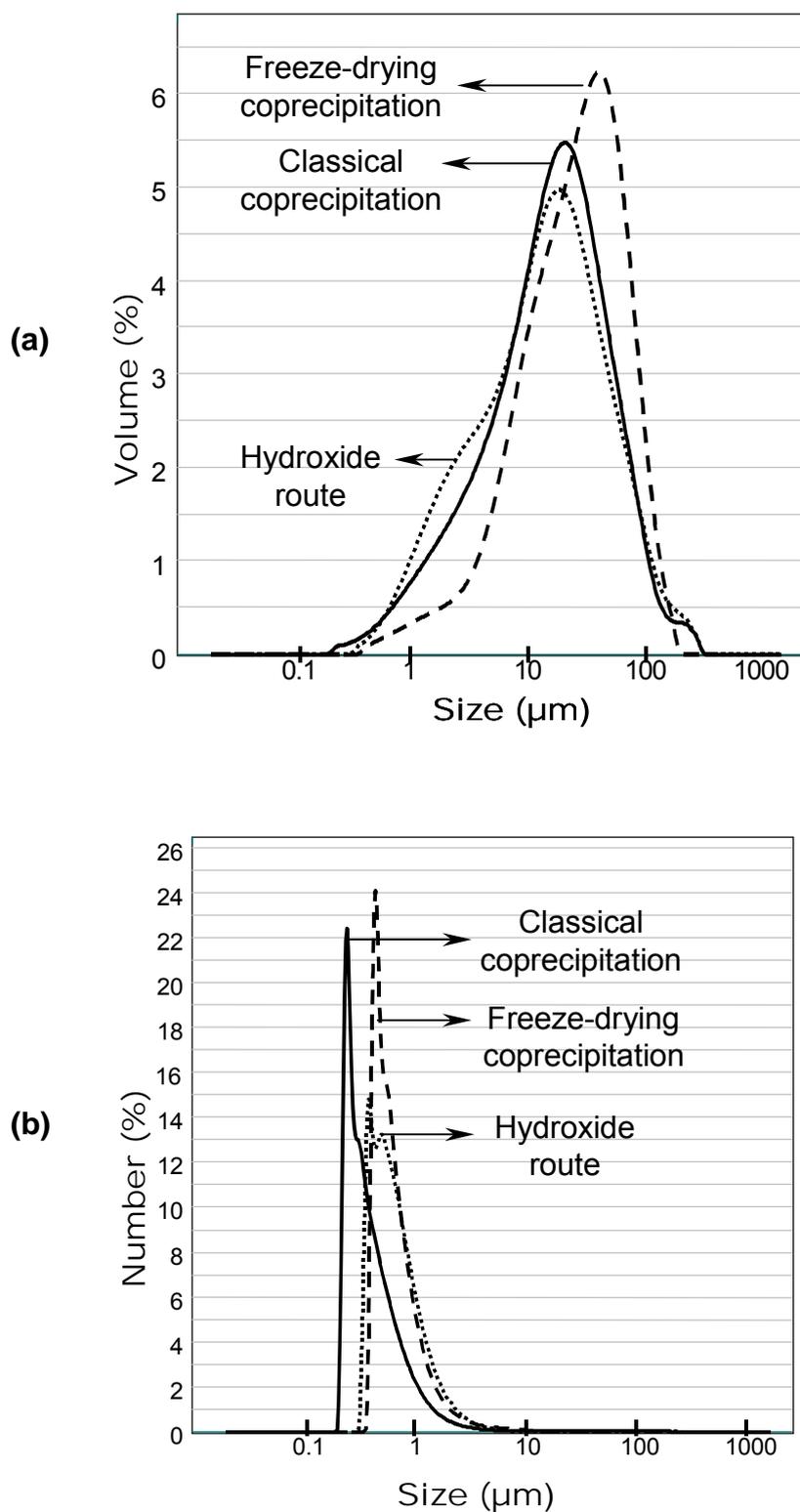


Figure A.8 : Distributions granulométriques en volume (a) et en nombre (b) pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les trois voies de synthèse : coprécipitation classique, coprécipitation lyophilisée et voie hydroxyde.

Le **Tableau A.5** reporte les valeurs de surfaces spécifiques mesurées par la méthode de B.E.T. pour les trois matériaux mentionnés ci-dessus. La surface spécifique la plus élevée a été obtenue pour le matériau préparé par la voie coprécipitation classique et la plus faible pour celui préparé par la voie coprécipitation lyophilisée, ce qui est en bon accord avec les clichés de microscopie électronique à balayage et les distributions granulométriques en nombre.

$\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	$S_{\text{B.E.T.}} \text{ (m}^2\text{/g)}$
Classical route	2.10
Freeze-drying route	0.98
Hydroxide route	1.32

Tableau A.5

Comparaison des surfaces spécifiques mesurées par la méthode de B.E.T. pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par différentes voies de synthèse.

D'un point de vue textural, des petites particules de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ permettent une diffusion rapide des ions lithium et mènent ainsi à une faible polarisation de la batterie, d'où une plus grande capacité réversible. Par opposition, des particules de grande taille mènent à une forte polarisation initiale d'où une faible capacité réversible. Le matériau synthétisé par la voie coprécipitation classique est caractérisé par la plus petite taille de particules primaires et par la plus grande porosité, qui rend ainsi l'accès plus facile pour l'électrolyte et les additifs conducteurs.

Conclusions

Des matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ ont été préparés par trois voies de synthèse : coprécipitation classique, coprécipitation lyophilisée et voie hydroxyde. L'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X et les mesures magnétiques ont permis de confirmer la formule chimique globale et de montrer qu'un échange $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ a lieu entre le feuillet et l'espace interfeuillet pour ces matériaux. Néanmoins, la diffraction des rayons X étant peu sensible au lithium, ce résultat sera corroboré dans la partie B par une étude par diffraction des neutrons.

Cependant, les tests en cyclage ont montré des différences importantes de comportement électrochimiques. Les meilleures performances électrochimiques ont été observées pour le matériau préparé par la voie coprécipitation classique, caractérisé par la plus grande surface spécifique ($2.1 \text{ m}^2/\text{g}$) et par la taille moyenne de particules primaires la plus faible ($0.5 \mu\text{m}$). La texture du matériau d'électrode positive est un paramètre essentiel à l'obtention de bonnes performances en batteries au lithium. Il aurait été intéressant d'optimiser la préparation des électrodes pour chaque matériau afin d'aboutir à des performances électrochimiques optimales.

BIBLIOGRAPHIE PARTIE A

- 1 T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 744 (2001).
- 2 Y. Makimura and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 119, 156 (2003).
- 3 Y. Koyama, Y. Makimura, I. Tanaka, H. Adachi and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (9), A1499 (2004).
- 4 T. Ohzuku, M. Ariyoshi, Y. Makimura, N. Yabuuchi and K. Sawai, *Electrochemistry*, 73, 2 (2005).
- 5 P. G. Bruce, A. R. Armstrong and R. L. Gitzendanner, *J. Mater. Chem.*, 9, 193 (1999).
- 6 L. Croguennec, P. Deniard and R. Brec, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3323 (1997).
- 7 F. Capitaine, Thèse, Bordeaux I (1997).
- 8 K. Sakamoto, N. Tran, L. Croguennec and C. Delmas, *submitted to J. Power Sources (2005)*.
- 9 S. Gopukumar, K. Y. Chung and K. B. Kim, *Electrochimica Acta*, 49, 803 (2004).
- 10 H. Kobayashi, H. Sakaebe, H. Kageyama, K. Tatsumi, Y. Arachi and T. Kamiyama, *J. Mater. Chem.*, 13, 590 (2003).
- 11 A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 90, 83 (1996).
- 12 C. Delmas, I. Saadoune and A. Rougier, *J. Power Sources*, 43-44, 595 (1993).
- 13 I. Saadoune and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 6, 193 (1996).
- 14 S. Jouanneau, K. W. Eberman, L. J. Krause and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A1637 (2003).
- 15 D. C. Li, T. Muta, L. Q. Zhang, M. Yoshio and H. Noguchi, *J. Power Sources*, 132, 150 (2004).
- 16 Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1545 (2004).
- 17 K. M. Shaju, G. V. S. Rao and B. V. R. Chowdari, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1324 (2004).
- 18 J. K. Ngala, N. A. Chernova, M. M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalij and M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.*, 14, 214 (2004).
- 19 Z. X. Wang, Y. C. Sun, L. Q. Chen and X. J. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A914 (2004).
- 20 B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier and G. Ceder, *Chem. Mater.*, 15, 3676 (2003).
- 21 B. J. Hwang, Y. W. Tsai, C. H. Chen and R. Santhanam, *J. Mater. Chem.*, 13, 1962 (2003).
- 22 W. S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X. Q. Yang, D. A. Fischer and J. McBreen, *Electrochem. Solid State Lett.*, 7, A53 (2004).
- 23 Y. K. Sun, S. H. Kang and K. Amine, *Mater. Res. Bull.*, 39, 819 (2004).
- 24 Y. C. Sun, C. Ouyang, Z. X. Wang, X. J. Huang and L. Q. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, 151, A504 (2004).
- 25 S. Jouanneau, D. D. MacNeil, Z. Lu, S. D. Beattie, G. Murphy and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A1299 (2003).
- 26 D. D. MacNeil, Z. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1332 (2002).
- 27 H. Yoshizawa and T. Ohzuku, *Electrochemistry*, 71, 1177 (2003).
- 28 T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 642 (2001).
- 29 N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 119 Special Iss. SI, 171 (2003).
- 30 C. C. Chang, J. Y. Kim and P. N. Kumta, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1114 (2002).
- 31 D. Caurant, N. Baffier, B. Garcia and J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics*, 91, 45 (1996).

- 32 N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugère, C. Jordy, P. Biensan and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, accepted.
- 33 J. Morales, C. Pérez-Vicente and J. L. Tirado, *Mater. Res. Bull.*, 25, 623 (1990).
- 34 J. R. Dahn, U. Von Sacken and C. A. Michal, *Solid State Ionics*, 44, 87 (1990).
- 35 J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin*, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.html>, (2004).
- 36 A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1168 (1996).
- 37 H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3117 (1997).
- 38 S. H. Chang, S. Kang, S. Song, J. Yoon and J. Choy, *Solid State Ionics*, 86-88, 171 (1996).
- 39 S. Venkatraman and A. Manthiram, *Chem. Mater.*, 15, 5003 (2003).
- 40 J. F. Berar and Lelann, *J. Applied Cryst.*, 24, 1 (1991).
- 41 A. Rougier, C. Delmas and G. Chouteau, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 1101 (1996).
- 42 A. L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier and C. Delmas, *European Physical Journal B*, 7, 551 (1999).
- 43 M. Guilmard, C. Pouillierie, L. Croguennec and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 160, 39 (2003).
- 44 M. de Dompablo, A. Van der Ven and G. Ceder, *Phys. Rev. B*, 66, 64112 (1 (2002).
- 45 J. P. Pérès, F. Weill and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 116, 19 (1999).

Partie B

Caractérisations structurales et physico-chimiques des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$

Introduction

Récemment des matériaux surlithiés tels que $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ et $\text{Li}[\text{Co}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ ont été intensivement étudiés par différents groupes de recherches [1-4]. Par exemple, des performances électrochimiques très attractives (230 mAh/g entre 2.0 V et 4.6 V à 55°C) ont été obtenues pour la phase $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Li}_{1/9}\text{Mn}_{5/9}]\text{O}_2$ [5]. Par ailleurs, des tests de stabilité thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur des électrodes chargées de $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ pour $x = 5/12$ indiquent que ce matériau est thermiquement plus stable que LiCoO_2 [1]. Les profils de DSC du matériau $\text{Li}_x[\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_z\text{Mg}_{0.32-z}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ ($z = 0.3$) obtenu en fin de charge démontrent également une bien meilleure stabilité thermique comparée à celle de Li_xCoO_2 [6].

Dans la partie précédente, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir de très bonnes performances électrochimiques (180 mAh/g) pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ en optimisant sa méthode de synthèse. Il nous a donc paru intéressant d'étudier la famille des composés surlithiés $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ afin de tenter d'obtenir à la fois de bonnes performances électrochimiques et une stabilité thermique accrue pour les phases désintercalées, du fait de la présence des ions lithium et manganèse dans le feuillet.

Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur les relations entre la composition, la structure et les performances électrochimiques des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$.

B.1. Synthèse des matériaux

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les meilleures performances électrochimiques de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ ont été obtenues dans le cas de sa synthèse par la méthode dite de coprécipitation classique. Nous avons donc employé cette méthode pour synthétiser les composés surlithiés $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$.

Une solution aqueuse (1 M) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97% Prolabo), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98 % Fluka) et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98 % Prolabo) préparée dans le rapport molaire (Ni / Mn / Co) = (42.5 / 42.5 / 15) a été ajoutée au goutte à goutte à l'aide d'une burette dans une solution basique (LiOH (1M) (98+ % AlfaAesar) / NH_4OH (3M) (28-30 % J.T. Baker)) sous agitation magnétique. Il est à noter que le rapport initial $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ a été ajusté à la valeur de $(1+x)/(1-x)$ [7]. Un coprécipité vert-marron d'hydroxyde est obtenu.

L'eau est évaporée à 80°C sous vide primaire à l'aide d'un rotavapor. Le coprécipité a été séché pendant une nuit à 105°C, précalciné à 500°C pendant 5h à l'air puis calciné à 1000°C pendant 12h sous air dans un four tubulaire. La vitesse de montée en température a été fixée à 5°C/min et la vitesse de descente à 4°C/min.

B.2. Analyse structurale

B.2.1 Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.25$ et 0.33) sont représentés sur la **Figure B.1**. Quelques indices de Miller, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie (104) et le rapport des intensités des raies de diffraction (003)/(104) sont également indiqués. Tous les pics de diffraction exceptés les petites raies larges et peu intenses entre 19.5-26° ($2\theta_{\text{Cu}}$) peuvent être indexés sur la base d'une maille hexagonale (structure de type α - NaFeO_2 décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$). La faible largeur des pics de diffraction témoigne du caractère bien cristallisé de ces matériaux synthétisés à haute température et suggère une répartition homogène des cations dans la structure. Il est à noter que les doublets (006)/(012) et (018)/(110) deviennent de mieux en mieux résolus avec les valeurs croissantes de $x_{\text{nom.}}$. De plus, le rapport des intensités $I_{(003)}/I_{(104)}$ augmente avec $x_{\text{nom.}}$, ce qui suggère que

plus les matériaux sont surlithiés, plus le caractère lamellaire de leur structure devient prononcé.

Comme le montre la **Figure B.1b**, des raies de diffraction larges et peu intenses ont été observées entre $19.5\text{-}26^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$). Dans un premier temps, ces raies auraient pu être attribuées, par erreur, à l'oxyde Li_2MnO_3 , mais l'absence des raies les plus intenses à $2\theta_{\text{Cu}} = 37^\circ$ et 44.8° a révélé que Li_2MnO_3 n'est pas présent dans ces matériaux comme impureté et que ces raies de faible intensité sont probablement dues à un ordre entre les ions Li, Ni, Mn et Co dans les couches de métaux de transition, comme cela a déjà été suggéré par Dahn et ses collaborateurs pour les matériaux $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ [8]. Dans un deuxième temps, on peut noter que l'intensité de ces raies croît avec le taux de lithium dans le matériau. Ce point sera rediscuté en détails dans la partie C de ce manuscrit.

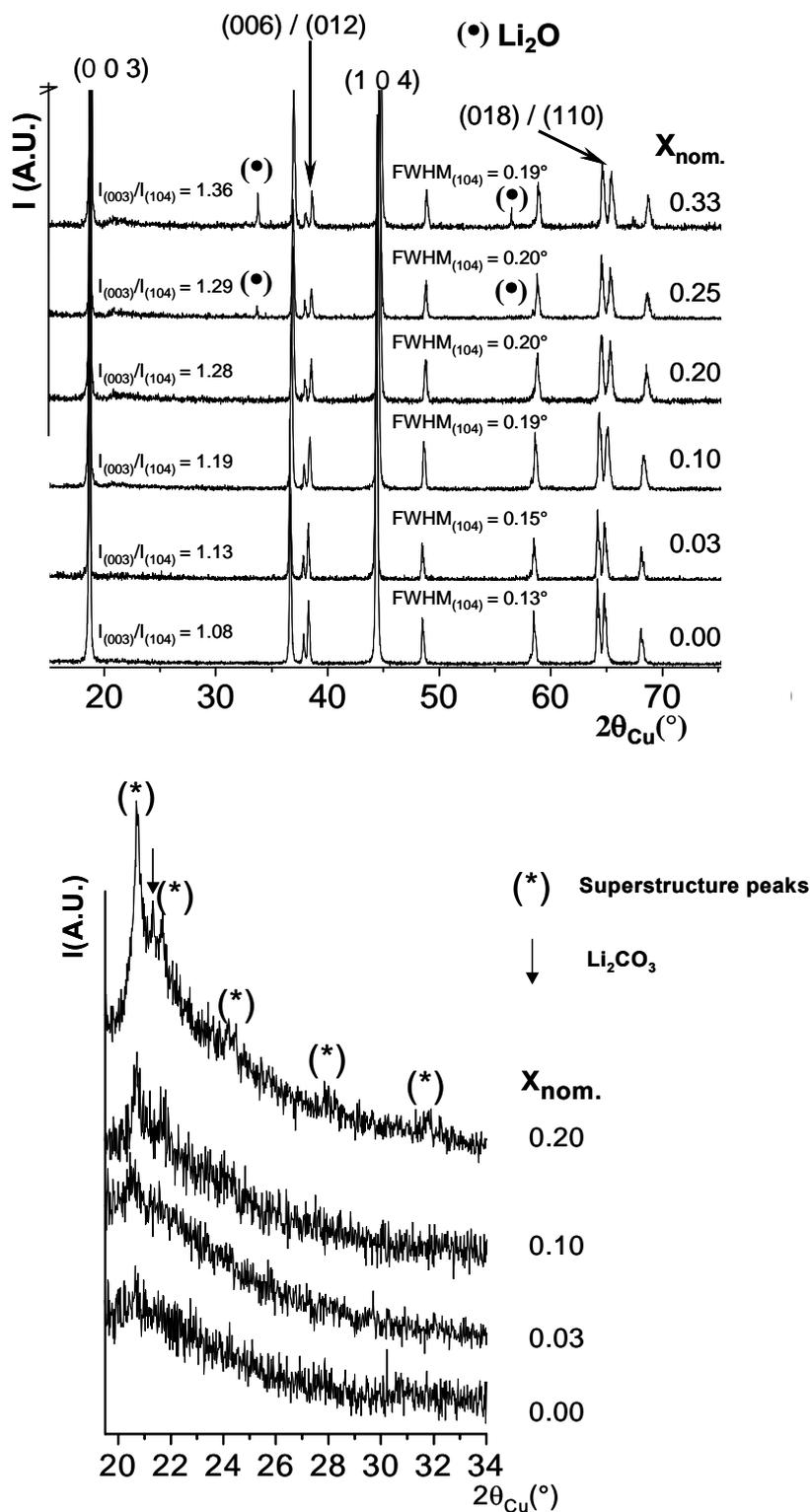


Figure B.1 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.25$ et 0.33) (enregistrés avec un pas de 1 s), (b) agrandissements dans le domaine angulaire $19.5-34^{\circ}$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés avec un pas de 40 s pour les matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10$ et 0.20).

L'oxyde Li_2O a été détecté comme impureté pour les matériaux " $x_{\text{nom.}} = 0.25$ " et " $x_{\text{nom.}} = 0.33$ ", ce qui est en bon accord avec la valeur limite théorique du domaine de solution solide $x_{\text{lim.,th.}} = 0.175$ qui correspond à la distribution cationique suivante : $\text{Li}_{1.175}\text{Ni}^{3+}_{0.35}\text{Mn}^{4+}_{0.35}\text{Co}^{3+}_{0.125}\text{O}_2$. En effet, la présence des ions Ni^{4+} et Co^{4+} dans les matériaux initiaux préparés à haute température et sous pression atmosphérique est très improbable [9]. Pour le matériau " $x_{\text{nom.}} = 0.20$ ", seulement quelques traces de Li_2CO_3 ont été détectées, en bon accord avec une valeur de $x_{\text{nom.}}$ proche de la limite de la solution solide.

B.2.2 Microscopie électronique à balayage

La **Figure B.2** montre les clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0; 0.03; 0.10; 0.20$). La taille moyenne des particules primaires augmente fortement avec l'excès de lithium initial utilisé pour la synthèse ($\sim 0.5 \mu\text{m}$ pour le matériau " $x_{\text{nom.}} = 0$ " et $\sim 1.5 \mu\text{m}$ pour le matériau " $x_{\text{nom.}} = 0.20$ "). Une évolution de la morphologie des particules primaires est également observée : on passe de particules individualisées pour le matériau " $x_{\text{nom.}} = 0$ " à des particules plus frittées pour le matériau " $x_{\text{nom.}} = 0.20$ ".

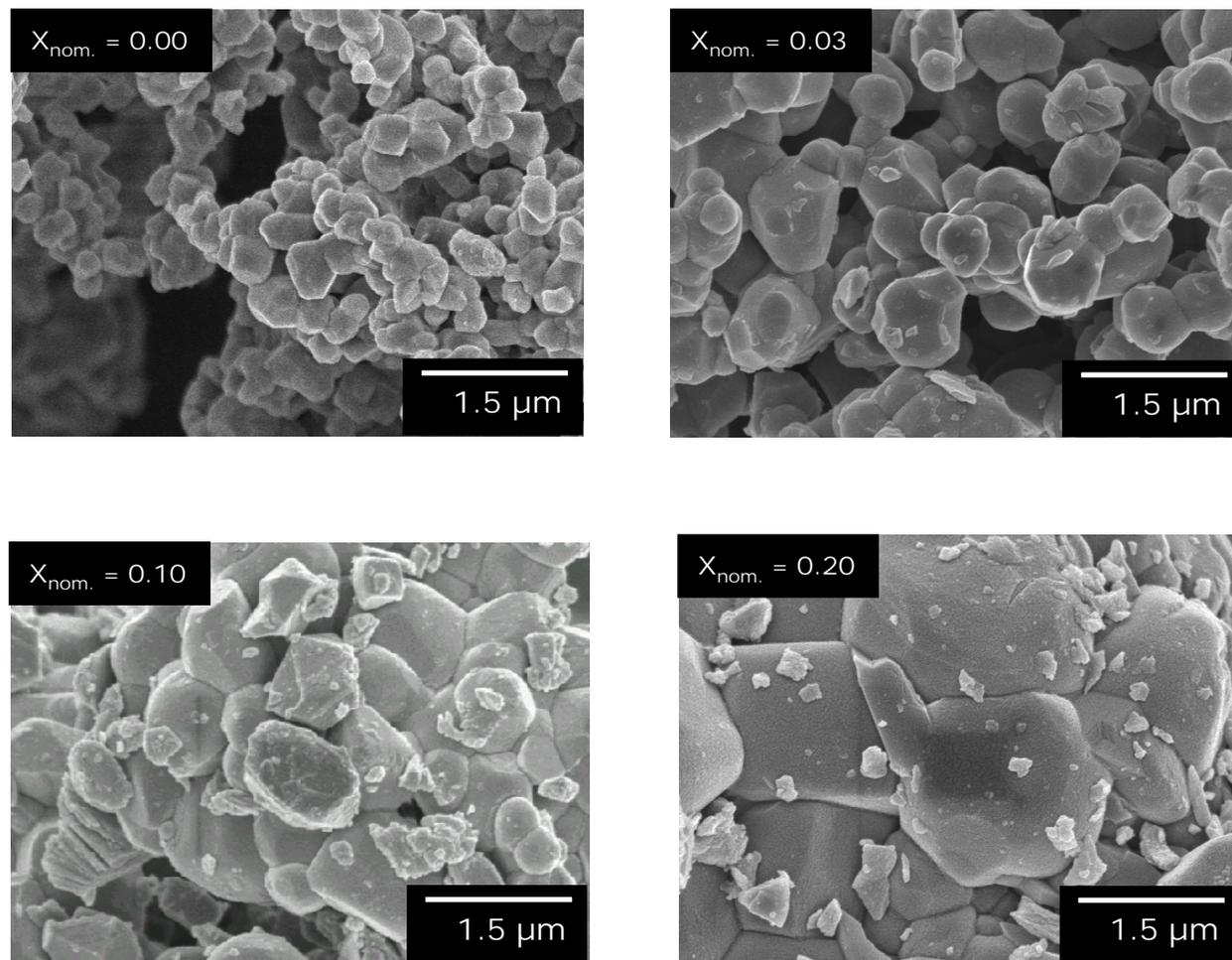


Figure B.2 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10, 0.20$).

B.2.3 Dosages chimiques et redox

Des analyses chimiques élémentaires (Li, Ni, Mn et Co) des matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10$ et 0.20) ont été réalisées par spectroscopie ICP (Service Central d'analyses du CNRS de Vernaison) et le degré d'oxydation moyen des métaux de transition a été mesuré par titration iodométrique [10]. Le **tableau B.1** montre les résultats des dosages élémentaires ainsi que le rapport Li/M déterminé pour chaque matériau. Ce dernier rapport augmente, comme attendu, avec le taux nominal de surlithiation. Les résultats des dosages iodométriques sont reportés dans le **Tableau B.2**. Sur la base du degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition et en faisant l'hypothèse que la formule de ces composés peut s'écrire sous la forme $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, le taux réel de surlithiation de ces matériaux a pu être calculé. Les formules chimiques déduites des valeurs de degré d'oxydation moyen des métaux de transition sont en bon accord avec celles obtenues à partir des analyses élémentaires. Pour le matériau de composition nominale " $x_{\text{nom.}} = 0.20$ ", le rapport $(\text{Li}/\text{M})_{\text{chim.}}$ déterminé par les dosages chimiques est légèrement supérieur à celui obtenu par le dosage redox, ce qui est cohérent avec les traces de Li_2CO_3 détectées en diffraction des rayons X (**Figure B.1**). Les résultats reportés dans le **Tableau B.2** révèlent que le degré d'oxydation moyen des métaux de transition augmente avec l'excès de lithium initial utilisé lors de la synthèse, montrant ainsi que le lithium en excès est incorporé au sein de la structure par substitution aux ions de métaux de transition. En effet, dans les matériaux de type LiMO_2 , le degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition est égal à 3, si x ions M^{3+} sont remplacés par x ions Li^+ , alors $2x$ ions M^{3+} doivent être remplacés par $2x$ ions M^{4+} pour assurer la compensation des charges dans le matériau. Ces résultats montrent également que l'écart entre les valeurs nominales de x et celles calculées à partir des degrés d'oxydation moyens des métaux de transition augmente avec l'excès initial de lithium (**Tableau B.2**) ; cela a été attribué à la perte de lithium durant le traitement thermique. Par exemple, la valeur réelle de x est seulement égale à 0.12 pour le matériau de composition nominale " $x_{\text{nom.}} = 0.20$ ", tandis qu'elle était de 0.08 pour le matériau de composition nominale " $x_{\text{nom.}} = 0.10$ ". La présence de traces de carbonate de lithium a été détectée pour la composition nominale " $x_{\text{nom.}} = 0.20$ " (**Figure B.1b**) malgré une valeur réelle de x inférieure à $x_{\text{lim.,th.}} = 0.175$. Cela révèle que dans nos conditions de synthèse (1000°C , 12h, air), la limite expérimentale du domaine de solution solide est en fait ~ 0.12 . En effet, pour $x \geq 0.12$ du carbonate de lithium ou un oxyde de lithium a été observé comme impureté. D'autres résultats

qui ne seront pas détaillés ici ont révélé que la synthèse des matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » à des températures de plus en plus élevées mène en fait à un taux décroissant de surlithiation, en raison d'une perte de lithium plus importante durant le traitement thermique mais également de l'instabilité croissante des ions Ni^{3+} avec une augmentation de la température.

$x_{\text{nom.}}$	% Li	% Mn	% Ni	% Co	$(\text{Li}/\text{M})_{\text{chim.}}$
0.00	6.9	23.2	25.2	9.3	0.98
0.03	7.5	23.1	25.0	8.7	1.08
0.10	8.0	22.5	24.6	8.9	1.17
0.20	8.8	22.1	23.2	8.5	1.35

Tableau B.1

Dosages chimiques élémentaires (Li, Ni, Mn, Co) exprimés en pourcentages massiques et rapports $(\text{Li}/\text{M})_{\text{chim.}}$ calculés pour les matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10$ et 0.20).

$x_{\text{nom.}}$	<i>oxid. state</i> (target)	<i>oxid. state</i> (titrated)	$x_{\text{(real)}}$ (*)	$(\text{Li}/\text{M})_{\text{redox}}$
0.00	3.00	3.00	0.00	1.00
0.03	3.07	3.08	0.03	1.06
0.10	3.22	3.15	0.08	1.17
0.20	3.50	3.25	0.12	1.27

(*) Le taux réel de surlithiation ($x_{\text{(real)}}$) et le rapport $(\text{Li}/\text{M})_{\text{redox}}$ ont été calculés à partir du degré d'oxydation moyen des métaux de transition en considérant la formule $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$.

Tableau B.2

*Degrés d'oxydation moyens des ions de métaux de transition (*oxid. state* (titrated)) obtenus par titration iodométrique et taux de surlithiation réel ($x_{\text{(real)}}$) déterminés pour les matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10$ et 0.20).*

A partir de ce paragraphe, les taux réels de surlithiation x pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ont été pris en compte, en particulier pour réaliser l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X. Dans une première étape, les ions nickel, manganèse et cobalt sont supposés être, comme attendu du point de vue de la chimie du solide, respectivement, à l'état divalent / trivalent, tétravalent et trivalent [11-15].

B.2.4 Détermination de la distribution cationique

B.2.4.1 Diffraction des rayons X

Dans la partie précédente, nous avons affiné la structure de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ sur la base d'une maille hexagonale (structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$; G.E. : R-3m) et en faisant l'hypothèse d'un échange cationique entre des ions Li^+ des sites 3b et des ions Ni^{2+} des sites 3a de telle sorte que la formule chimique peut s'écrire $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z)_{3b}(\text{Li}_z\text{Ni}_{0.425-z}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{3a}\text{O}_2$, en bon accord avec un degré d'oxydation moyen de 3.00. La valeur de z a été trouvée égale à 0.08. En raison de leurs rayons ioniques très similaires, un échange cationique a été supposé entre les ions Li^+ et Ni^{2+} ($r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$, $r(\text{Li}^+) = 0.72 \text{ \AA}$).

En bon accord avec une augmentation du degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition et une substitution croissante des ions lithium aux ions de métaux de transition dans les feuillets, la formule générale suivante $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z)_{3b}(\text{Li}_{x+z}\text{Ni}_{0.425(1-x)-z}\text{Mn}_{0.425(1-x)}\text{Co}_{0.15(1-x)})_{3a}\text{O}_2$ a été considérée pour décrire la structure des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$: x (valeur fixée) est le taux de surlithiation déterminé par titration iodométrique et z (valeur affinée) est le taux d'occupation des ions nickel dans le site du lithium. La présence de z ions Ni^{2+} dans le site 3b implique celle de z ions Li^+ dans le site 3a (un échange entre les ions $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$). Le taux total d'ions Li^+ dans le site 3a est ainsi égal à $x+z$. Pour les affinements des données de diffraction des rayons X, les sites 3a et 3b ont été contraints à être pleins ; le taux total d'ions nickel a été contraint à être égal à $0.425(1-x)$; les taux d'ions manganèse et cobalt ont été fixés, respectivement, à $0.425(1-x)$ et à $0.15(1-x)$. La comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé est donnée à la **Figure B.3** pour les matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. La bonne minimisation des différences $|I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}|$ montre que le modèle structural considéré permet de décrire plutôt bien la structure moyenne des phases $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$; cependant, il est à noter que les petites raies de faible intensité apparaissant entre $19.5\text{-}26^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) n'ont pas été prises en compte par le modèle structural considéré, comme le montre la **Figure B.4** pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Nous montrerons par diffraction des électrons dans la partie C que ces petites raies diffuses sont dues à la formation d'un ordre entre les ions Li, Ni, Mn et Co dans les couches de métaux de transition.

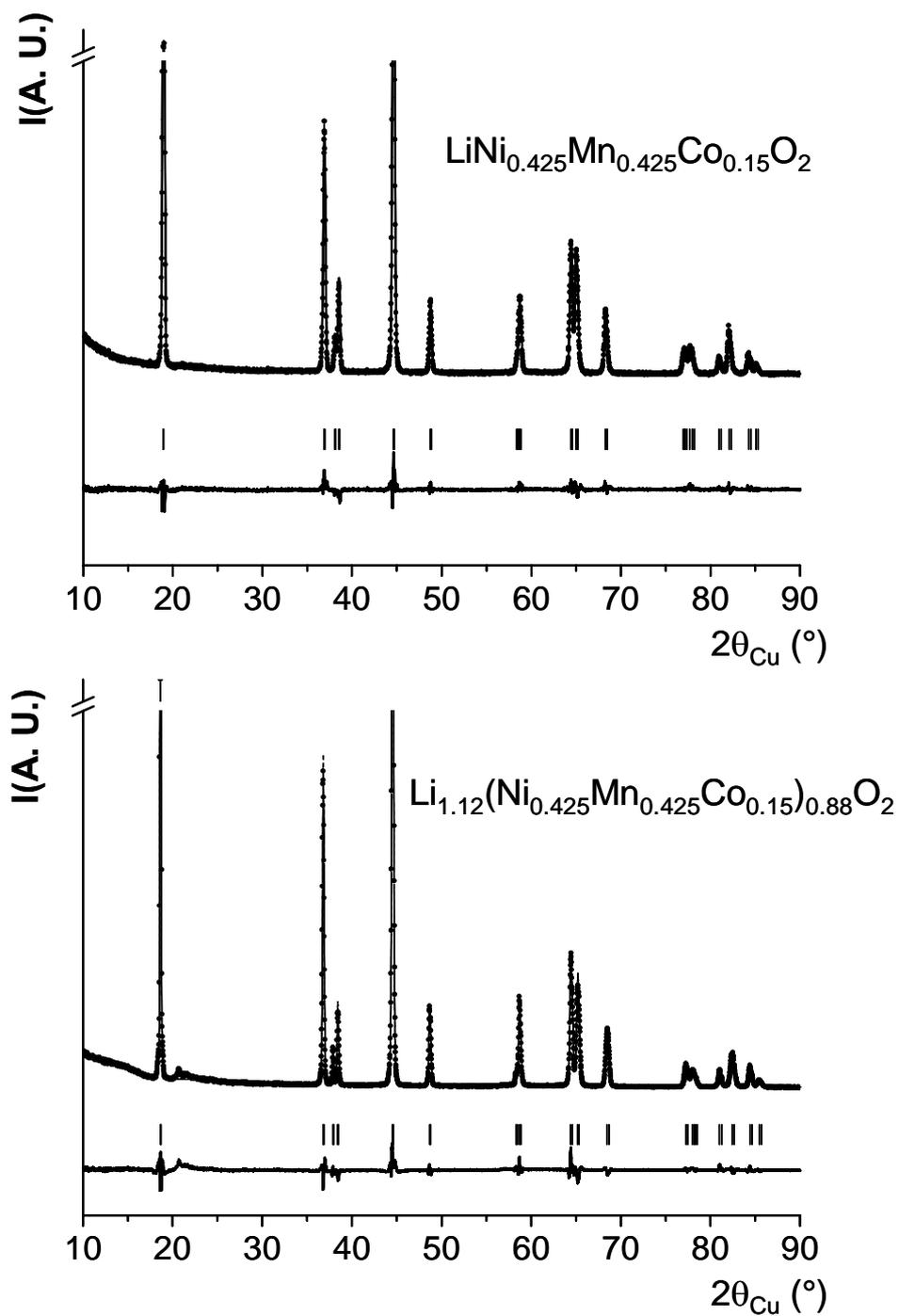


Figure B.3 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé (-) pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Le domaine angulaire 90° - 120° (2θ) n'est pas représenté pour une meilleure lisibilité.

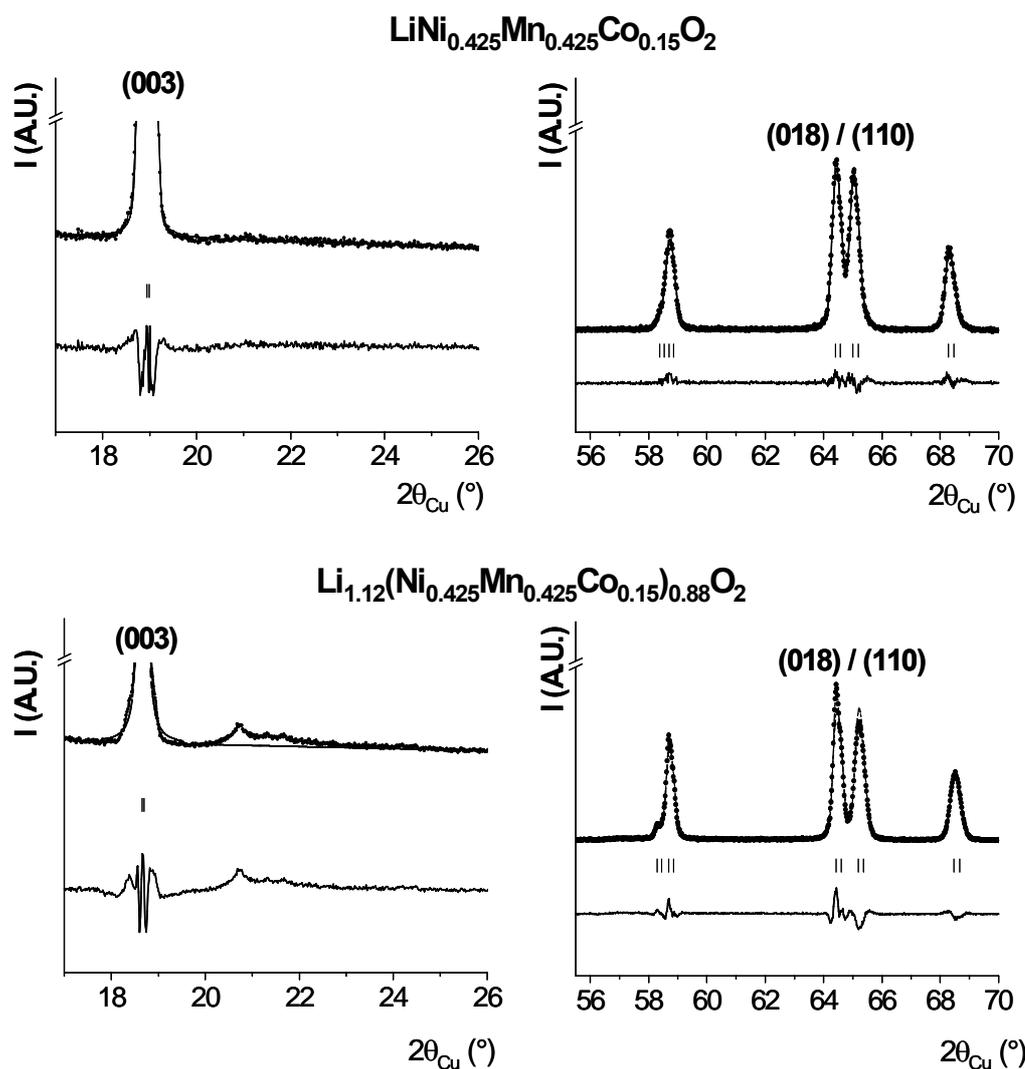


Figure B.4 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé (-) dans les domaines angulaires (17-26°) et (55-70°) $2\theta_{\text{Cu}}$ pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$.

Le **Tableau B.3** donne les paramètres structuraux déterminés pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12) par l'affinement par la méthode de Rietveld de leurs données de diffraction des rayons X tandis que le **Tableau B.4** résume les distributions cationiques obtenues. La décroissance du taux d'ions nickel présents dans l'espace interfeuillet a ainsi été démontrée et confirme donc l'augmentation du caractère lamellaire de la structure avec la surlithiation. En effet, la réduction de la quantité d'ions Ni^{2+} au profit des ions Ni^{3+} dans le feuillet pour compenser les charges diminue la possibilité d'échange entre les ions lithium de l'espace interfeuillet et les ions nickel du feuillet. Les ions Ni^{3+} sont en effet plus stables dans le feuillet du fait de leur grande différence de taille avec les ions Li^+ ($r(\text{Ni}^{3+}) = 0.56 \text{ \AA}$, $r(\text{Li}^+) = 0.72 \text{ \AA}$).

X	$a_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}$ (Å)	$z_{\text{ox.}}$	$S_{(\text{MO}_2)}$ (Å) (*)	$I_{(\text{LiO}_2)}$ (Å) (**)	M-O (Å)
0.00	2.8797(1)	14.287(1)	0.2574(2)	2.17(2)	2.60(2)	1.99(1)
0.03	2.8739(1)	14.261(1)	0.2581(4)	2.15(2)	2.61(2)	1.98(1)
0.08	2.8687(1)	14.254(1)	0.2582(2)	2.14(2)	2.61(2)	1.97(1)
0.12	2.8580(1)	14.222(1)	0.2586(4)	2.13(2)	2.62(2)	1.96(1)

The standard deviation was multiplied by the Scorr parameter to correct for local correlations [16].

(*) Slab thickness: $S_{(\text{MO}_2)} = 2(1/3 - z_{\text{ox.}})c_{\text{hex.}}$; $z_{\text{ox.}}$ the atomic coordinate of oxygen ions.

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

Tableau B.3

Principaux paramètres structuraux déterminés pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12) par l'affinement par la méthode de Rietveld de leurs diagrammes de diffraction des rayons X.

X	Interslab		Slab				
	Li^+	Ni^{2+}	Li^+	Ni^{2+}	Ni^{3+}	Mn^{4+}	Co^{3+}
0.00	0.922	0.078	0.078	0.347	0.000	0.425	0.150
0.03	0.940	0.060	0.090	0.284	0.068	0.413	0.145
0.08	0.967	0.033	0.113	0.198	0.160	0.391	0.138
0.12	0.980	0.020	0.140	0.114	0.240	0.374	0.132

Tableau B.4

Distributions cationiques déterminées pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12) par l'affinement par la méthode de Rietveld de leurs diagrammes de diffraction des rayons X. Le rapport $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{3+}$ a été obtenu à partir de la compensation des charges.

La variation des quantités d'ions Ni^{2+} présents dans l'espace interfeuille et le feuillet dans les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ en fonction du taux de surlithiation x est reportée sur la **Figure B.5**. Il est intéressant de noter que ces quantités décroissent linéairement et qu'elles peuvent être extrapolées, respectivement à $x = 0.155$ et $x = 0.186$ qui sont des valeurs proches de la limite théorique du domaine de solution solide $x_{\text{th,lim}} = 0.175$. Une décroissance continue des paramètres de maille est observée avec la surlithiation (x). Les épaisseurs de l'espace interfeuille $I_{(\text{LiO}_2)}$ et du feuillet $S_{(\text{MO}_2)}$ ont été calculées à partir du paramètre c_{hex} et de la position atomique des ions oxygène (z_{ox}) (**Tableau B.3**). La décroissance des paramètres a_{hex} et $S_{(\text{MO}_2)}$ résulte de l'oxydation des ions nickel dans le feuillet pour compenser la surlithiation et est en bon accord avec une décroissance de la distance moyenne M-O (**Tableau B.3**). L'augmentation de $I_{(\text{LiO}_2)}$ résulte de la décroissance du taux d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuille avec la surlithiation et ainsi d'un plus faible écrantage entre les couches d'oxygène situées de part et d'autre de l'espace interfeuille. La variation du paramètre c_{hex} dépend de l'évolution conjointe de $S_{(\text{MO}_2)}$ et $I_{(\text{LiO}_2)}$. Comme $S_{(\text{MO}_2)}$ décroît plus fortement que $I_{(\text{LiO}_2)}$ n'augmente, on observe une décroissance de c_{hex} . Il est à noter qu'une telle décroissance des paramètres a_{hex} et c_{hex} a été obtenue pour les phases $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ synthétisées sous haute pression partielle d'oxygène ; cette évolution avait été associée à l'oxydation des ions Ni^{3+} en ions Ni^{4+} stabilisés par la présence d'ions lithium excédentaires dans ces matériaux [9].

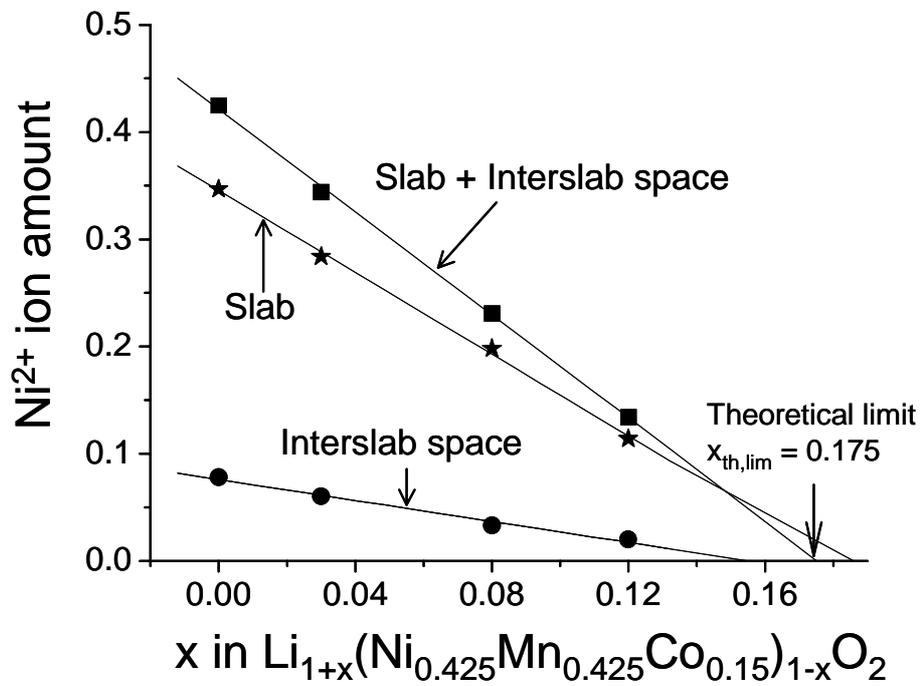


Figure B.5 : Evolution des quantités d'ions Ni^{2+} présents dans le feuillet, dans l'espace interfeuillet et globalement dans le matériau, en fonction du taux de surlithiation (x) dans les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$.

B.2.4.2 Diffraction des neutrons

L'étude par diffraction des neutrons a été réalisée pour confirmer les distributions cationiques proposées lors de l'analyse des données de diffraction des rayons X. Le pouvoir de diffraction des éléments en neutron variant en effet quasi-aléatoirement, des éléments voisins dans le tableau périodique tels que le nickel et le manganèse ont des longueurs de Fermi très différentes ($b(\text{Ni}) = 1.03 \cdot 10^{-12}$ cm et $b(\text{Mn}) = -0.37 \cdot 10^{-12}$ cm), tandis qu'ils ne peuvent pas être différenciés en diffraction des rayons X. La diffraction des neutrons est également sensible aux éléments légers tels que les ions lithium et permet donc de les localiser dans ces structures, même en présence d'éléments lourds ($b(\text{Li}) = -0.19 \cdot 10^{-12}$ cm, $b(\text{Ni}) = 1.03 \cdot 10^{-12}$ cm, $b(\text{Co}) = 0.25 \cdot 10^{-12}$ cm et $b(\text{Mn}) = -0.37 \cdot 10^{-12}$ cm).

La **Figure B.6a** montre une comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et de $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Toutes les réflexions peuvent être indexées sur la base d'une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ décrite dans le groupe d'espace R-3m, exceptée celle située à 43.7° (2θ) correspondant à une raie de diffraction du porte-échantillon en vanadium. Comme le montre la **Figure B.6b**, aucune réflexion supplémentaire de faible intensité n'est visible sur l'agrandissement des diagrammes de diffraction des neutrons dans le domaine angulaire $20\text{-}34^\circ(2\theta)$, contrairement à ce qui a été observé sur les diagrammes de diffraction des rayons X (**Figure B.1**). La diffraction des neutrons semble donc moins sensible que la diffraction des rayons X à un éventuel ordre cationique dans ces structures.

L'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons a été réalisé, dans un premier temps, en considérant la même hypothèse structurale que celle adoptée pour l'affinement des données de diffraction des rayons X, c'est à dire $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z)_3\text{b}(\text{Li}_{x+z}\text{Ni}_{0.425(1-x)-z}\text{Mn}_{0.425(1-x)}\text{Co}_{0.15(1-x)})_3\text{aO}_2$ avec la présence d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet.

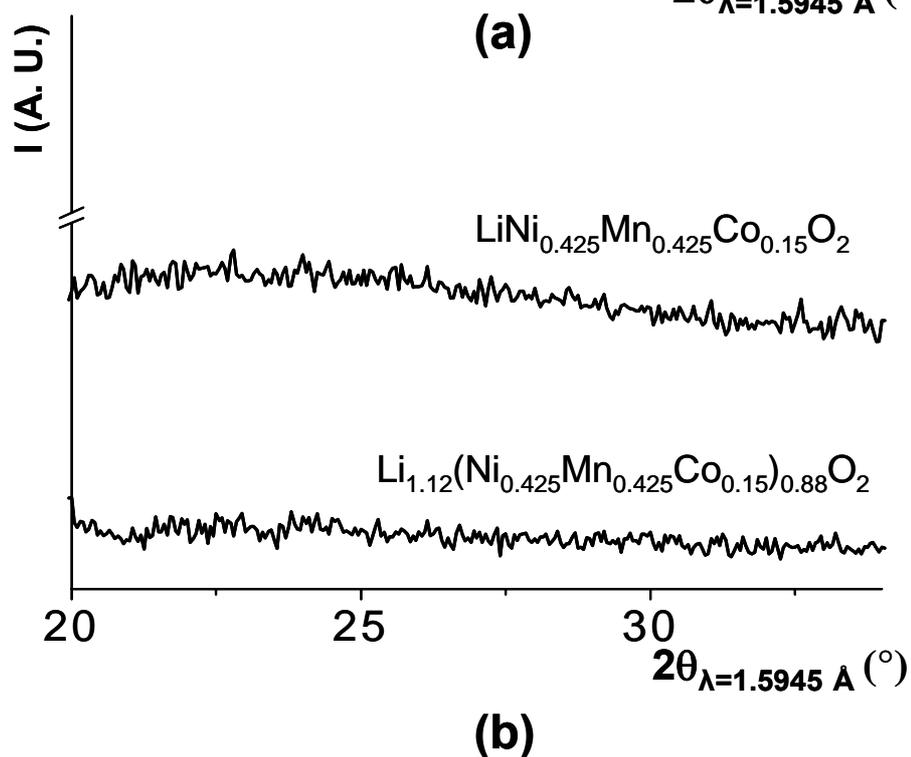
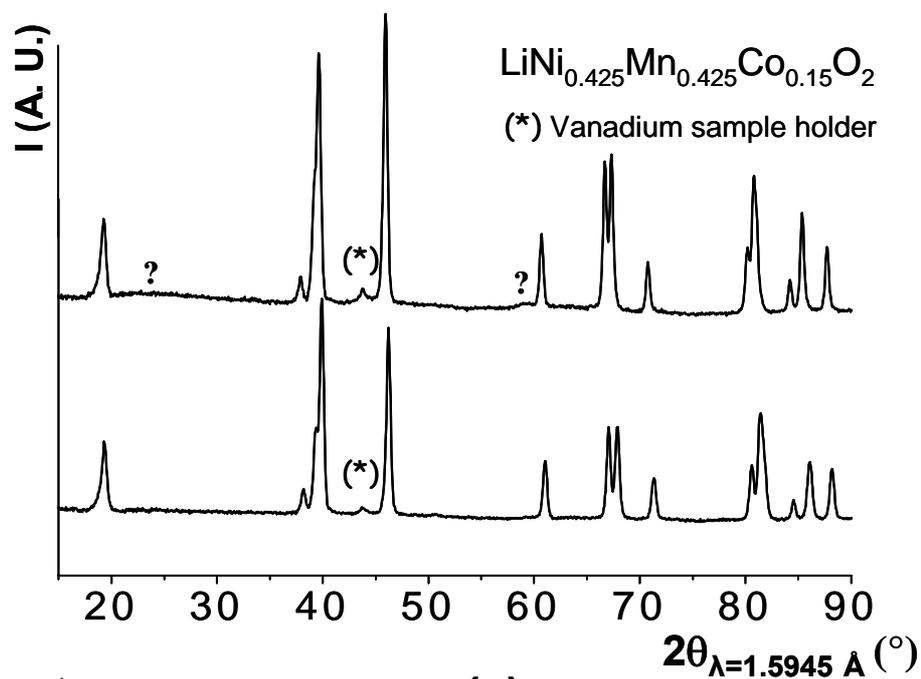


Figure B.6 : Diagrammes de diffraction des neutrons des matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$: (a) Vue générale et (b) vue détaillée dans le domaine angulaire $20\text{-}34^\circ$ (2θ). “?” : larges bosses non expliquées.

Les paramètres structuraux obtenus pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ par l'affinement de leurs données de diffraction des neutrons sont donnés dans les **Tableaux B.5 et B.6**, et sont comparés en détails à ceux obtenus par l'affinement des données de diffraction des rayons X. Un très bon accord est obtenu entre les paramètres structuraux issus des données de diffraction des rayons X et des neutrons. Les paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} diminuent avec la surlithiation comme cela a déjà été montré et discuté dans la partie précédente. La fraction d'ions nickel présents dans l'espace interfeuillelet déterminée par l'affinement des données de diffraction des neutrons pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ est en bon accord avec celle obtenue par l'affinement des données de diffraction des rayons X. De plus, elle décroît avec le taux de surlithiation x , montrant ainsi une augmentation du caractère lamellaire de ces matériaux. L'augmentation du rapport $c_{\text{hex}}/a_{\text{hex}}$ avec le taux de surlithiation conforte également cette augmentation du caractère bidimensionnel de la structure. La diminution de la distance M-O avec la surlithiation (1.98 Å pour $x = 0$ contre 1.96 Å pour $x = 0.12$) est quant à elle parfaitement cohérente avec une augmentation du taux d'ions Ni^{3+} dans le matériau, pour compenser les ions lithium en excès, et donc avec une augmentation de la covalence du réseau hôte. Pour les deux matériaux étudiés ($x = 0$ et $x = 0.12$), les paramètres B_{iso} obtenus pour les différents sites sont conformes à ceux rapportés dans la littérature pour les phases lamellaires $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ [17].

La comparaison entre les diagrammes de diffraction des neutrons expérimental et calculé est donnée sur les **Figures B.7a et B.7b**, respectivement pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Une bonne minimisation de la différence $|I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}|$ a été obtenue pour les deux matériaux étudiés, comme l'attestent également les bons facteurs de fiabilité. Pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, deux bosses très larges et de très faible intensité sont observées à $\sim 22^\circ$ et $\sim 58^\circ$ (elles sont indiquées par le symbole “?” sur la **Figure B.7a**); elles n'ont pu être expliquées. Pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$, le mauvais affinement de la raie (104) à $\sim 45^\circ$ a été attribué à un des canaux du détecteur.

$\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$

Space group : R-3m	Constraints
$a_{\text{hex.}} = 2.8778(1) \text{ \AA}$	$n(\text{Mn}) = 0.425$; $n(\text{Co}) = 0.15$
$a_{\text{hex.}} = 2.8777(1) \text{ \AA}$	$n(\text{Ni})_{3a} + n(\text{Ni})_{3b} = 0.425$
$c_{\text{hex.}} = 14.275(1) \text{ \AA}$	$n(\text{Mn})_{3a} + n(\text{Co})_{3a} + n(\text{Li})_{3a} + n(\text{Ni})_{3a} = 1$
$c_{\text{hex.}} = 14.274(1) \text{ \AA}$	$n(\text{Li})_{3b} + n(\text{Ni})_{3b} = 1$
$c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}} = 4.96$	$n(\text{Li})_{3a} = n(\text{Ni})_{3b} = z$
	$B(\text{Li})_{3b} = B(\text{Ni})_{3b}$
	$B(\text{Co})_{3a} = B(\text{Mn})_{3a} = B(\text{Ni})_{3a} = B(\text{Li})_{3a}$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	$B(\text{\AA}^2)$
Li (1)	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	0.945(3) <i>0.926(3)</i>	1.6(2) <i>1.3(2)</i>
Ni (1)	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	0.055(3) <i>0.074(3)</i>	1.6(2) <i>1.3(2)</i>
Li (2)	3a	0	0	0	0.055(3) <i>0.074(3)</i>	0.8(1) <i>0.00(3)</i>
Mn (1)	3a	0	0	0	0.425	0.8(1) <i>0.00(3)</i>
Ni (2)	3a	0	0	0	0.370(3) <i>0.351(3)</i>	0.8(1) <i>0.00(3)</i>
Co (1)	3a	0	0	0	0.15	0.8(1) <i>0.00(3)</i>
O (1)	6c	0	0	$z_{\text{ox.}} = 0.2578(1)$ <i>$z_{\text{ox.}} = 0.2577(1)$</i>	1	1.36(3) <i>0.34(6)</i>

Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$0^\circ \leq 2\theta \leq 162^\circ$
Step scan increment (2θ)	0.05°
Zero-shift	$0.035(2)^\circ$
Number of fitted parameters	16
μR factor	0.86

Profile parameters

Pseudo-Voigt function	
$\text{PV} = \eta\text{L} + (1-\eta)\text{G}$ with $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$	$\eta_0 = 0.31(4)$; $X = -0.002(1)$
Halfwidth parameters	$U = 0.08(1)$; $V = -0.11(1)$; $W = 0.17(1)$

Distances

$d_{\text{M-O}} = 1.98(1) \text{ \AA}$ (x6)	$d_{\text{Li-O}} = 2.10(1) \text{ \AA}$ (x6)	$S_{(\text{MO}_2)} = 2.16(2) \text{ \AA}$	$I_{(\text{LiO}_2)} = 2.60(2) \text{ \AA}$
<i>$d_{\text{M-O}} = 1.98(1) \text{ \AA}$ (x6)</i>	<i>$d_{\text{Li-O}} = 2.10(1) \text{ \AA}$ (x6)</i>	<i>$S_{(\text{MO}_2)} = 2.16(2) \text{ \AA}$</i>	<i>$I_{(\text{LiO}_2)} = 2.60(2) \text{ \AA}$</i>

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 15.2\% ; R_{\text{B}} = 4.1\% ; \text{Scor} = 1.5$$

Tableau B.5

Paramètres structuraux déterminés pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons. Les paramètres obtenus à partir de l'affinement des données de diffraction des rayons X sont donnés en italique.

$\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$

Space group : R-3m		Constraints				
$a_{\text{hex.}} = 2.8568(1) \text{ \AA}$		$n(\text{Mn}) = 0.374 ; n(\text{Co}) = 0.132$				
$a_{\text{hex.}} = 2.8583(1) \text{ \AA}$		$n(\text{Ni})_{3a} + n(\text{Ni})_{3b} = 0.374$				
$c_{\text{hex.}} = 14.225(2) \text{ \AA}$		$n(\text{Mn})_{3a} + n(\text{Co})_{3a} + n(\text{Li})_{3a} + n(\text{Ni})_{3a} = 1$				
$c_{\text{hex.}} = 14.225(1) \text{ \AA}$		$n(\text{Li})_{3b} + n(\text{Ni})_{3b} = 1$				
$c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}} = 4.98$		$n(\text{Li})_{3a} = 0.12+z ; n(\text{Ni})_{3b} = z$				
		$B(\text{Li})_{3b} = B(\text{Ni})_{3b}$				
		$B(\text{Co})_{3a} = B(\text{Mn})_{3a} = B(\text{Ni})_{3a} = B(\text{Li})_{3a}$				
Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	$B(\text{\AA}^2)$
Li (1)	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	0.988(6) <i>0.976(6)</i>	1.3(3) <i>1.7(6)</i>
Ni (1)	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	0.012(6) <i>0.024(6)</i>	1.3(3) <i>1.7(6)</i>
Li (2)	3a	0	0	0	0.132(6) <i>0.024(6)</i>	0.6(2) <i>0.1(1)</i>
Mn (1)	3a	0	0	0	0.374	0.6(2) <i>0.1(1)</i>
Ni (2)	3a	0	0	0	0.362(6) <i>0.350(6)</i>	0.6(2) <i>0.1(1)</i>
Co (1)	3a	0	0	0	0.132	0.6(2) <i>0.1(1)</i>
O (1)	6c	0	0	$z_{\text{ox.}} = 0.2581(3)$ $z_{\text{ox.}} = 0.2587(4)$	1	1.4(1) <i>0.4(1)</i>

Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$0^\circ \leq 2\theta \leq 162^\circ$
Step scan increment (2θ)	0.05°
Zero-shift	$0.028(6)^\circ$
Number of fitted parameters	16
μR factor	0.96

Profile parameters

Pseudo-Voigt function	
$\text{PV} = \eta\text{L} + (1-\eta)\text{G}$ with $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$	$\eta_0 = 0.6(1); X = -0.003(1)$
Halfwidth parameters	$U = 0.29(3); V = -0.27(4); W = 0.21(2)$

Distances

$d_{\text{M-O}} = 1.96(1) \text{ \AA} (x6)$	$d_{\text{Li-O}} = 2.10(1) \text{ \AA} (x6)$	$S_{(\text{MO}_2)} = 2.16(4) \text{ \AA}$	$I_{(\text{LiO}_2)} = 2.58(4) \text{ \AA}$
<i>$d_{\text{M-O}} = 1.96(1) \text{ \AA} (x6)$</i>	<i>$d_{\text{Li-O}} = 2.11(1) \text{ \AA} (x6)$</i>	<i>$S_{(\text{MO}_2)} = 2.13(3) \text{ \AA}$</i>	<i>$I_{(\text{LiO}_2)} = 2.62(3) \text{ \AA}$</i>

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 17.8 \% ; R_{\text{B}} = 6.72 \% ; \text{Scor} = 2.6$$

Tableau B.6

Paramètres structuraux déterminés pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons. Les paramètres obtenus à partir de l'affinement des données de diffraction des rayons X sont donnés en italique.

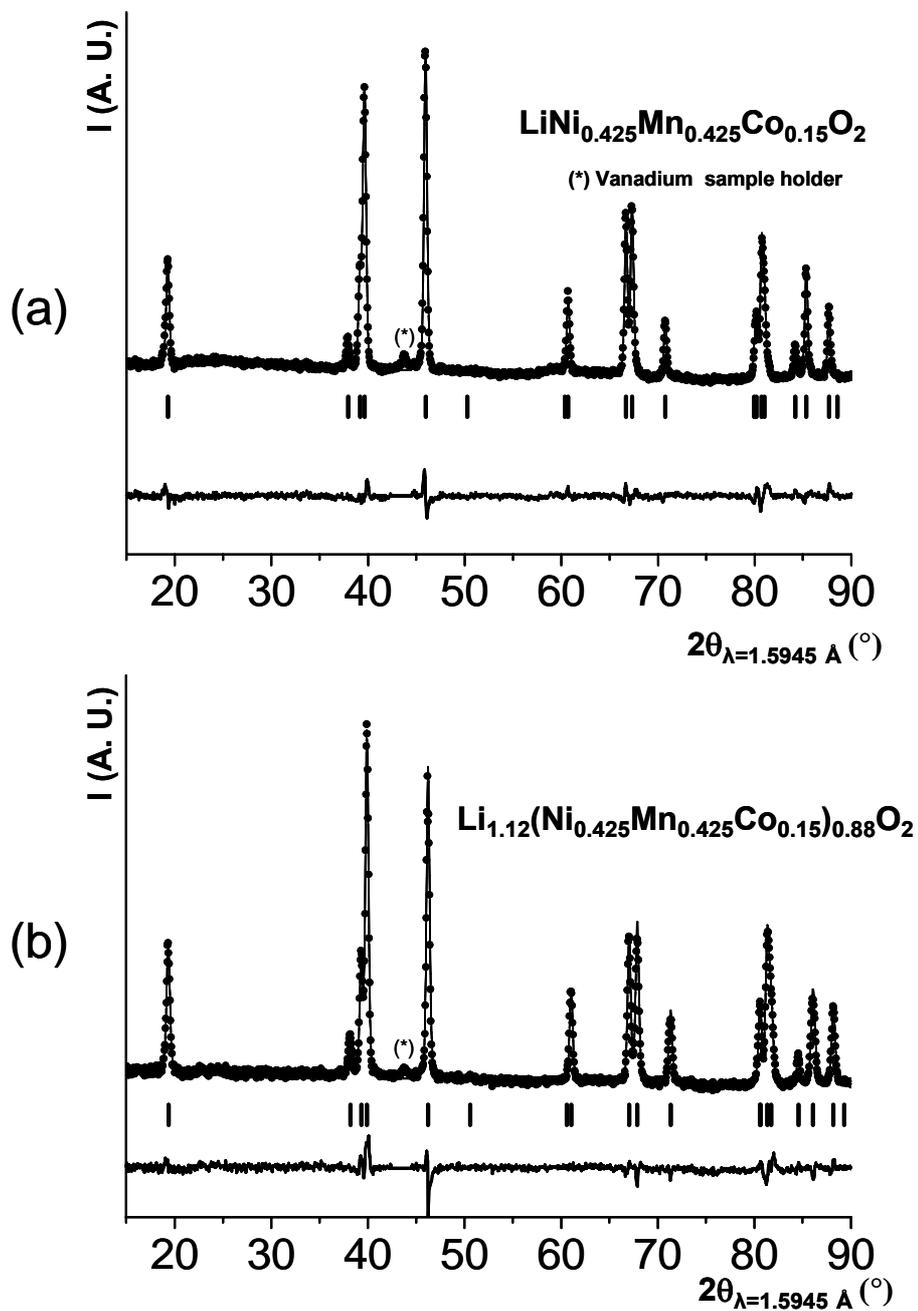


Figure B.7 : Comparaison entre les diagrammes expérimental (●) et calculé (-) des diagrammes de diffraction des neutrons relatifs aux matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ (a) et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (b). La large bosse diffuse observée vers 22° (2θ) a été incluse dans la ligne de base pour l'affinement de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$.

Il est maintenant intéressant de remarquer que si l'on fait l'hypothèse pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ de la présence d'ions Co^{3+} dans l'espace interfeuillet, en considérant le même modèle structural que celui décrit précédemment ($(\text{Li}_{1-z}\text{Co}_z)_{3b}(\text{Li}_z\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15-z})_{3a}\text{O}_2$ avec un échange Li/Co) alors z est trouvé égal à 0.15(1). Ceci suggérerait donc la présence de tous les ions cobalt dans l'espace interfeuillet. Les facteurs de reliabilité sont quasi-identiques ($R_{\text{wp}} = 14.6\%$; $R_{\text{B}} = 4.2\%$) à ceux obtenus dans l'hypothèse de la présence d'ions nickel dans l'espace interfeuillet ($R_{\text{wp}} = 15.2\%$; $R_{\text{B}} = 4.10\%$). Par conséquent, la seule combinaison des données de diffraction des rayons X et des neutrons ne suffit pas à différencier ces deux hypothèses. Les ions Co^{3+} et Ni^{2+} présentant tous deux des longueurs de Fermi positives et égales respectivement à $0.25 \cdot 10^{-12}$ cm et $1.03 \cdot 10^{-12}$ cm, à ce stade deux solutions peuvent être proposées : l'une avec 15% d'échange Li/Co et l'autre avec 8% d'échange Li/Ni. Néanmoins, l'hypothèse d'un échange Li/Co est en complet désaccord avec les mesures magnétiques présentées au paragraphe A.2.2.3 [7] : celles-ci indiquent en effet la présence d'ions paramagnétiques dans l'espace interfeuillet, qui ne peuvent donc être que des ions Ni^{2+} ou des ions Mn^{4+} , mais pas des ions Co^{3+} qui sont diamagnétiques.

Si l'on suppose maintenant la présence d'ions Mn^{4+} dans l'espace interfeuillet, l'affinement du diagramme de diffraction des neutrons de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ en considérant la même hypothèse structurale que celle décrite précédemment ($(\text{Li}_{1-z}\text{Mn}_z)_{3b}(\text{Li}_z\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425-z}\text{Co}_{0.15})_{3a}\text{O}_2$ avec un échange Li/Mn), conduit à une valeur négative pour le taux d'occupation du manganèse dans l'espace interfeuillet ($\text{Occ}(\text{Mn}) = -0.37(2)$) ; dans ce cas là, la diffraction des neutrons montre sans ambiguïté que les ions Mn^{4+} n'occupent pas l'espace interfeuillet mais aussi que les cations présents dans le site du lithium ont nécessairement une longueur de Fermi positive ($b(\text{Mn}) = -0.37 \cdot 10^{-12}$ cm).

Les données de diffraction des neutrons complétées par des mesures magnétiques ont permis de conforter la nature des ions de métaux de transition présents dans le site du lithium, soit les ions Ni^{2+} . D'un point de vue général, la formation des phases LiMO_2 résulte de la différence de taille entre les octaèdres LiO_6 et MO_6 , suggérant que lorsque des cations excédentaires sont présents dans le site du lithium, ceux possédant la plus grande taille y sont stabilisés. A cause de la différence de taille entre les ions Li^+ , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Mn^{4+} et Co^{3+} ($r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$, $r(\text{Li}^+) = 0.72 \text{ \AA}$; $r(\text{Co}^{3+}) = 0.54 \text{ \AA}$; $r(\text{Mn}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$; $r(\text{Ni}^{3+}) = 0.56 \text{ \AA}$), les ions Ni^{2+} sont ceux attendus dans le site du lithium. Un échange cationique entre les ions Ni^{2+}

et Li^+ se produit d'autant plus facilement que le taux d'ions Ni^{2+} est grand dans ces matériaux. Pour des matériaux surlithiés, ce taux diminue au profit de celui des ions Ni^{3+} ; l'échange cationique diminue car les ions Ni^{3+} ne sont pas stables dans le site du lithium. De la même façon, dans le système $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, un échange cationique a été mis en évidence seulement quand $z > 0.30$, c'est à dire lorsqu'un fort taux d'ions Ni^{2+} est présent dans le matériau [18].

B.3. Analyses physico-chimiques

B.3.1 Caractérisation des degrés d'oxydation des métaux de transition par spectroscopie XPS

Dans le but de confirmer les degrés d'oxydation des différents cations dans ces matériaux et l'augmentation du taux d'ions Ni^{3+} avec la surlithiation, des analyses XPS ont été réalisées sur les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et $x = 0.12$). Cette étude a été menée en collaboration avec Christine Labrugère (ICMCB - CNRS) au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés de l'Université Bordeaux 1. La **Figure B.8** montre les spectres XPS $2p_{3/2}$ du Co et $2p_{3/2}$ du Mn pour ces deux matériaux. Les énergies de liaison ont été obtenues en affinant les courbes expérimentales. Le profil de la courbe calculée a été défini comme une combinaison de distributions gaussienne et lorentzienne avec une contribution anisotrope qui tient compte de la forme asymétrique habituellement observée pour les raies 2p des métaux de transition [19]. Une valeur expérimentale d'énergie de liaison de ~ 780 eV a été obtenue pour les spectres $2p_{3/2}$ du Co de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Il est à noter que cette valeur est très proche de celle obtenue pour LiCoO_2 (779.6 eV) [20]. Les énergies de liaison correspondant aux ions cobalt trivalent et tétravalent peuvent être difficilement différenciés : la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie $2p_{3/2}$ du Co a donc été mesurée (FWHM = 2.2 eV pour les deux matériaux) ; elle est proche de celle caractéristique de LiCoO_2 (FWHM = 2.4 eV) où tous les ions cobalt sont à l'état trivalent, au contraire de ce qui est observé pour le composé métallique $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ (FWHM = 3.7 eV) où les ions cobalt sont présents à un degré d'oxydation moyen plus élevé (*oxid. state* = 3.4). Par conséquent, les ions cobalt présents dans les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et $x = 0.12$) sont trivalents [20]. De plus, d'un point de vue chimique, la présence des ions Co^{4+} n'était pas attendue dans ces matériaux synthétisés à haute température. En ce qui concerne les spectres $2p_{3/2}$ du Mn, une énergie de liaison expérimentale de ~ 642.5 eV et une largeur à mi-hauteur de 2.8 eV ont été déterminées pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Ces valeurs confortent la présence d'ions Mn^{4+} dans ces matériaux et sont en bon accord avec les résultats récemment obtenus dans notre groupe pour différents matériaux riches en manganèse [21]. Il est à noter que l'intensité et donc la résolution obtenue pour les spectres $2p_{3/2}$ du Co et du Mn sont bien plus faibles que celles observées pour le spectre $2p_{3/2}$ du Ni du fait de facteurs de sensibilité plus faibles pour le manganèse et le cobalt. Il en résulte une précision moindre pour la

détermination des énergies de liaison. La **Figure B.9** montre les spectres XPS $2p_{3/2}$ du Ni obtenus pour ces matériaux. Pour le matériau stœchiométrique en lithium ($x = 0$), l'énergie de liaison du nickel (854.2 eV) est très proche de la valeur reportée dans la littérature pour NiO. Pour le matériau surlithié ($x = 0.12$), l'ajustement d'un profil au pic $2p_{3/2}$ du Ni a nécessité l'utilisation de deux contributions, l'une à 854.2 eV correspondant à l'énergie de liaison caractéristique de NiO et l'autre à 855.2 eV, en bon accord avec la présence d'ions Ni^{3+} [22].

Le rapport $\text{Ni}^{3+}/(\text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^{3+})$ estimé à partir de ce spectre pour le matériau surlithié ($x = 0.12$) est ~ 0.58 , ce qui est en bon accord avec le rapport théorique de 0.64 calculé à partir de la distribution cationique reportée dans le **Tableau B.4**. Il est cependant à noter que le rapport $\text{Ni}^{3+}/(\text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^{3+})$ a été trouvé inférieur à 0.58 pour certaines zones d'analyse choisies, ce qui suggère que la composition de surface de $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ n'est pas strictement uniforme et qu'elle pourrait être légèrement différente de celle de l'intérieur du grain. Les analyses XPS ont donc confirmé que les ions cobalt et manganèse sont présents, respectivement, à l'état trivalent et tétravalent dans ces matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ et que la surlithiation conduit à une augmentation du taux d'ions Ni^{3+} .

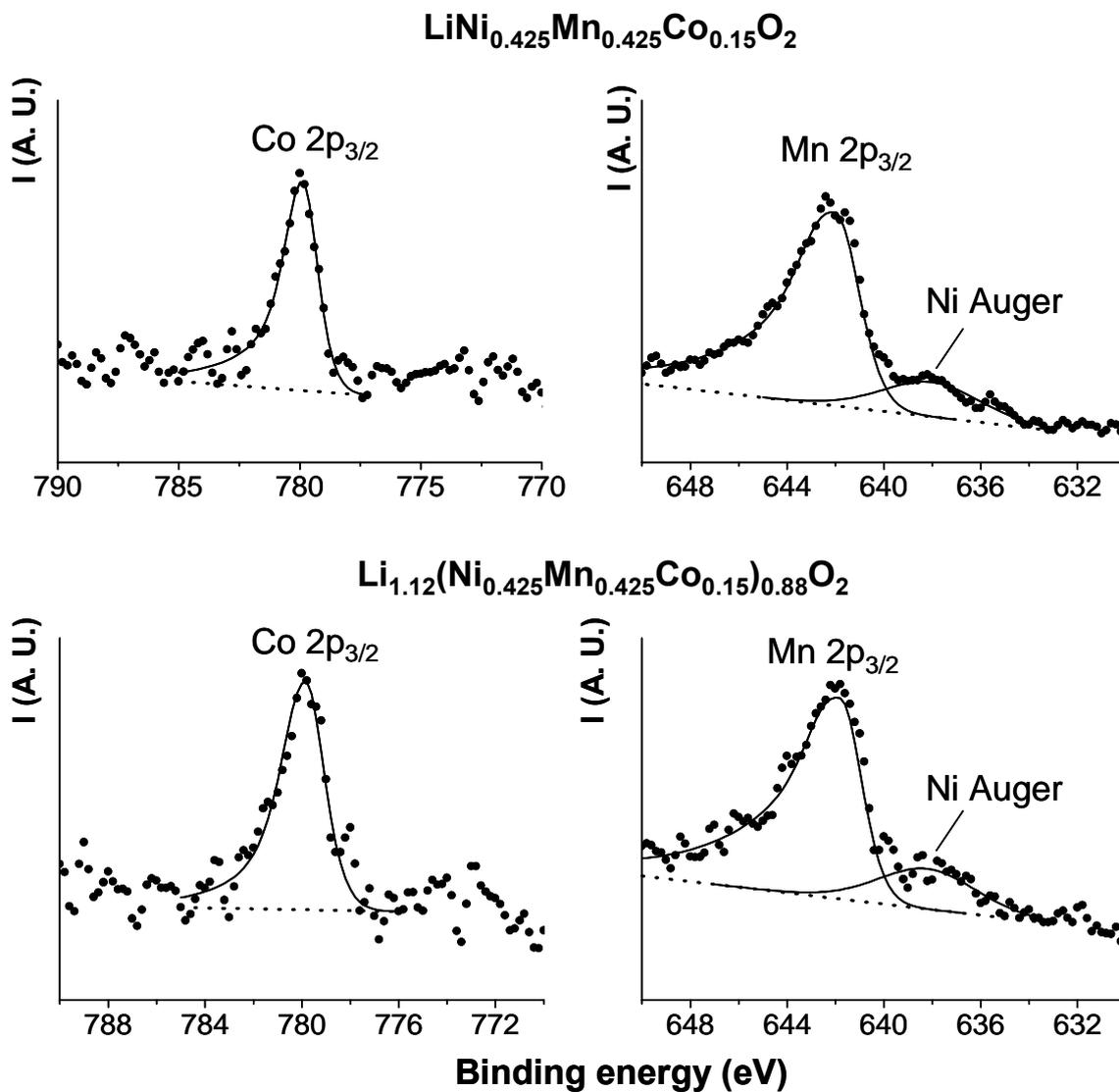


Figure B.8 : Comparaison des spectres XPS calculés $2p_{3/2}$ du Co et du Mn (trait continu) avec les données expérimentales (points) pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. La ligne en pointillés représente la ligne de base.

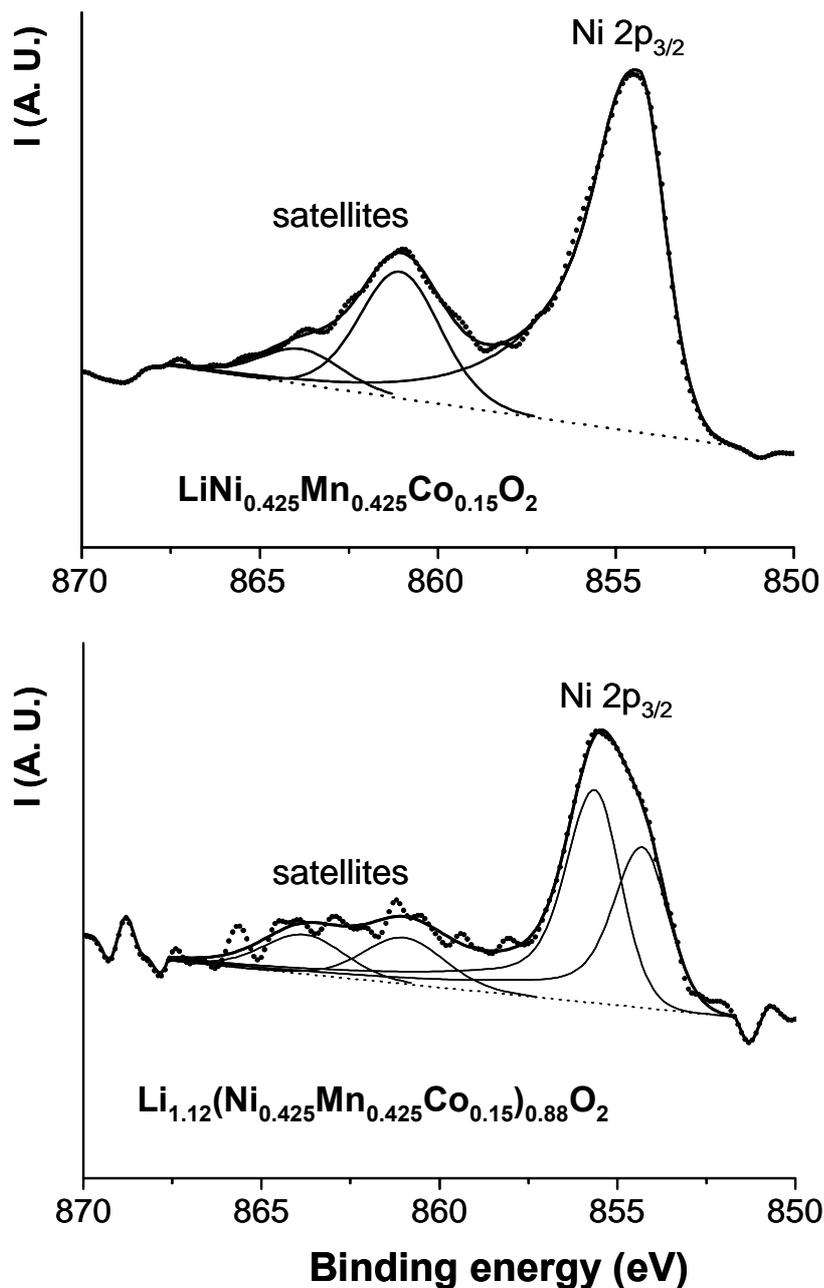


Figure B.9 : Comparaison des spectres XPS $2p_{3/2}$ du Ni calculés (trait continu) avec les données expérimentales (points) pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ qui contient uniquement des Ni^{2+} ions et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ qui contient à la fois des ions Ni^{2+} et Ni^{3+} . La ligne en pointillés représente la ligne de base. Pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$, le spectre $2p_{3/2}$ du Ni a été désommé en deux contributions.

B.3.2. Propriétés magnétiques

La **Figure B.10** montre la comparaison des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique enregistrées à 5 K pour les composés $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12). Nous avons vu dans la partie A que les propriétés magnétiques du matériau ($x = 0$) sont très similaires à celles de $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ [23]. Les résultats montrent que, lorsque le taux de surlithiation augmente dans le système $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$, l'aimantation rémanente à champ nul diminue. Cette évolution est en bon accord, d'une part, avec la diminution du taux d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet ($z = 0.02$ pour $x = 0.12$ contre $z = 0.08$ pour $x = 0$) et, d'autre part, avec l'augmentation du taux d'ions Ni^{3+} (64% de la quantité totale d'ions nickel pour $x = 0.12$ contre 0% pour $x = 0$) (**Tableau B.4**).

De plus, comme le montre la **Figure B.11**, l'évolution thermique du rapport H/M (H le champ appliqué et M l'aimantation mesurée) est caractéristique d'un comportement de type Curie-Weiss au-dessus de 175 K. Pour les compositions ($x = 0.00$) et ($x = 0.03$) la forme de la courbe est très typique d'un comportement ferrimagnétique ; par exemple $T_c = 82$ K et $\theta_p = -110$ K pour le matériau $[\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{0.08}]_{3b}[\text{Li}_{0.08}\text{Ni}_{0.345}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}]_{3a}\text{O}_2$ ($x = 0.00$). Pour les compositions ($x = 0.08$) et ($x = 0.12$), lorsque le taux de lithium dans le feuillet augmente, les matériaux sont paramagnétiques dans tout le domaine de température [5 - 300 K], malgré la présence, respectivement, de 0.03 et de 0.02 ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet. LiNiO_2 quasi stœchiométrique est caractérisé par un comportement antiferromagnétique frustré typique d'un réseau triangulaire. La présence d'une large quantité d'ions diamagnétiques dans le feuillet ($(x+z) \text{Li}^+$ et $0.15(1-x) \text{Co}^{3+}$) dans le cas des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.08$ et $x = 0.12$) également quasi bidimensionnels permet de casser cette frustration et de rendre les interactions antiferromagnétiques prédominantes, en bon accord avec une valeur négative observée pour θ_p .

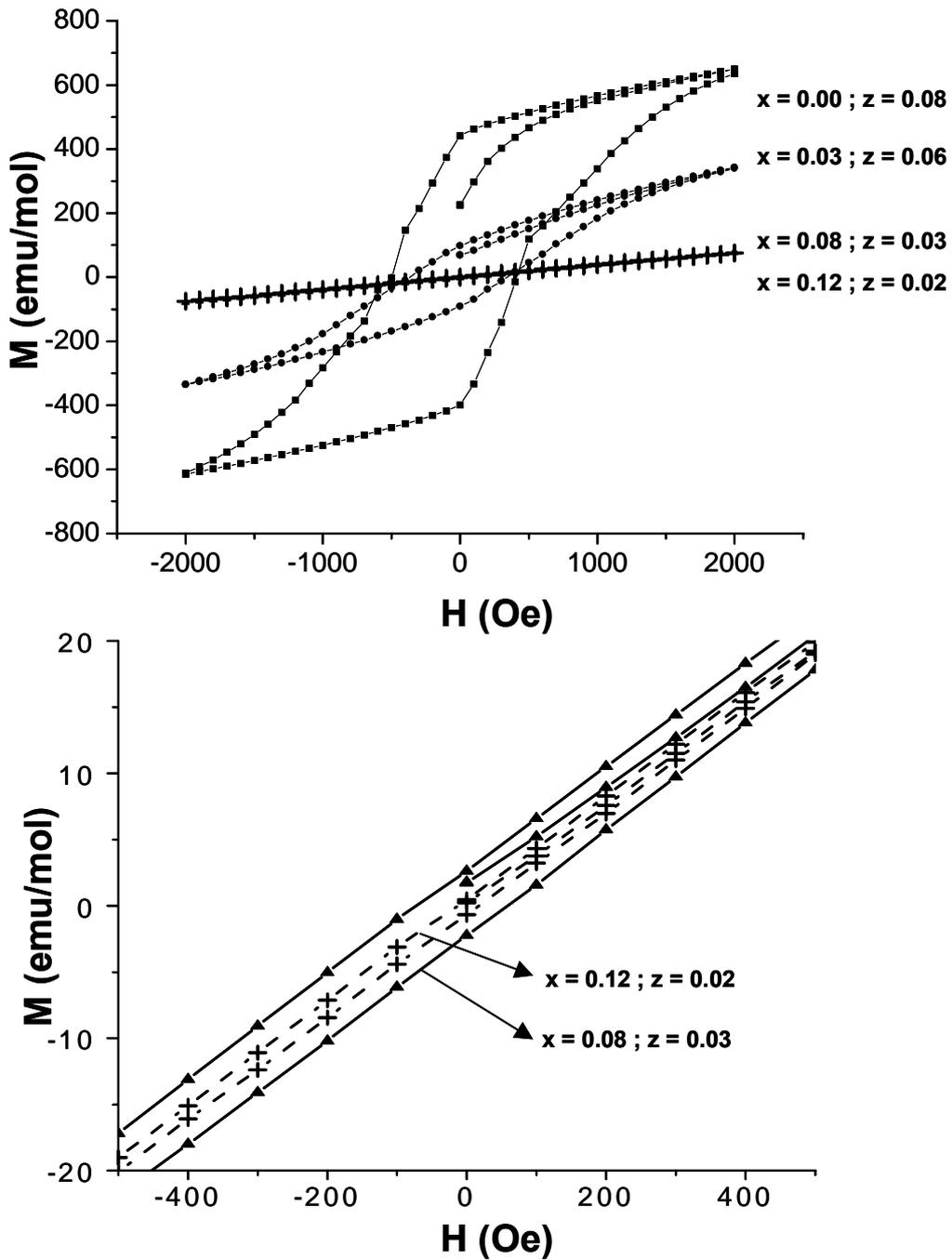


Figure B.10 : Comparaison des courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué enregistrées à 5K pour les matériaux $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z)_{3b}(\text{Li}_{x+z}\text{Ni}_{0.425(1-x)-z}\text{Mn}_{0.425(1-x)}\text{Co}_{0.15(1-x)})_{3a}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12). Le taux d'ions nickel (z) présents dans les couches de lithium est indiqué pour chaque matériau. Un agrandissement des courbes enregistrées pour les matériaux ($x = 0.08$) et ($x = 0.12$) est également présenté et révèle une ouverture du cycle d'hystérèse la plus faible pour ($x = 0.12$).

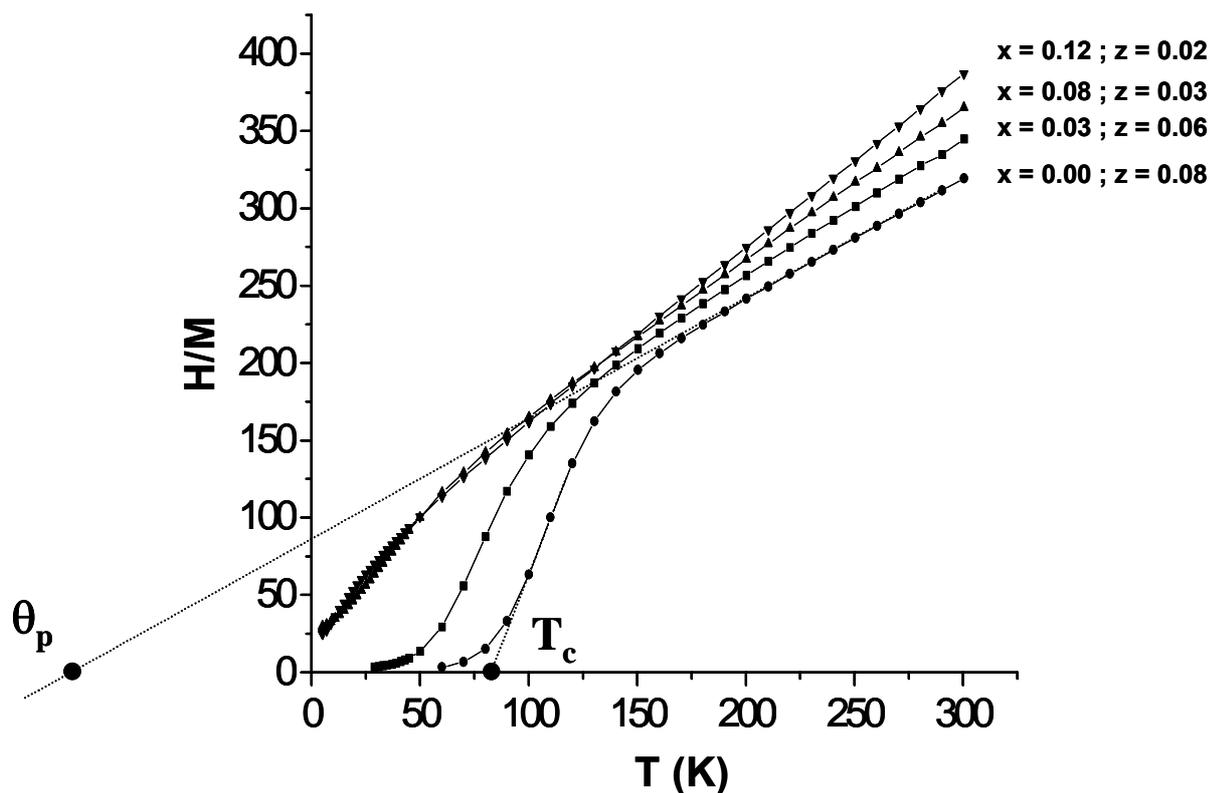


Figure B.11 : Evolution thermique du rapport H/M (H : champ appliqué ($H = 10000$ Oe), M : aimantation mesurée) pour les phases $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z)_{3b}(\text{Li}_{x+z}\text{Ni}_{0.425(1-x)-z}\text{Mn}_{0.425(1-x)}\text{Co}_{0.15(1-x)})_{3a}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12). Le taux d'ions nickel (z) présents dans les couches de lithium est indiqué pour chaque matériau. Les températures θ_p et T_c sont indiquées pour le matériau ($x = 0$).

Les constantes de Curie théoriques ont été calculées à partir des distributions cationiques déterminées par affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X et sont comparées aux constantes expérimentales dans le **Tableau B.7**. Un bon accord a été obtenu entre les données expérimentales et théoriques

x	$C_{\text{exp.}}$	$C_{\text{th.}} (*)$
0.00	1.25	1.22
0.03	1.12	1.08
0.08	1.01	1.02
0.12	0.89	0.92

(*) The theoretical Curie-Weiss constants were calculated according to the cationic distributions determined from the refinement of the X-ray data by the Rietveld method.

Tableau B.7

Comparaison entre les constantes de Curie expérimentales et théoriques déterminées à partir de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12).

Par conséquent, les mesures magnétiques ont confirmé les formules chimiques globales et les distributions cationiques (la présence d'ions Ni^{2+} dans l'espace interfeuillet) déterminées à partir des données de diffraction des rayons X.

B.3.3 Conductivité électronique

La **Figure B.12** montre la variation de la conductivité électronique en fonction de l'inverse de la température pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$. Dans tous les cas, un comportement semi-conducteur est observé car la conductivité reste thermiquement activée. Néanmoins, l'augmentation du taux de surlithiation mène à une très forte augmentation de la conductivité électronique. Les mesures de conductivité ont été réalisées sur des pastilles non frittées. Il est donc important de souligner, comme le montrent les clichés de la **Figure B.2** obtenus en microscopie électronique à balayage, que les particules primaires sont de plus en plus frittées lorsque le taux de surlithiation augmente dans le matériau : ce frittage conduit alors à un meilleur contact électronique entre les particules et par conséquent à une plus faible contribution résistive des joints de grains.

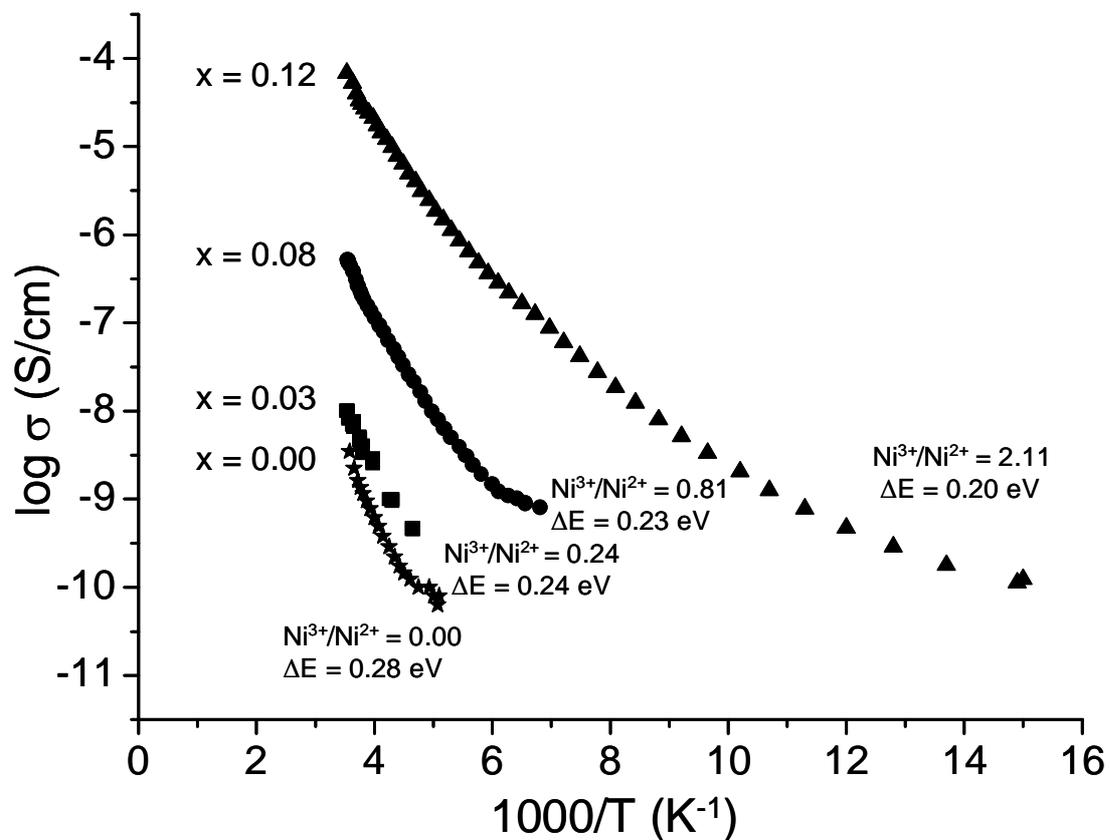


Figure B.12 : Evolution du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12). Le rapport $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ dans le feuillet et l'énergie d'activation sont indiqués pour chaque matériau.

Néanmoins, une telle variation de conductivité ($\sigma \sim 10^{-9}$ S/cm à $\sigma = 10^{-4}$ S/cm à température ambiante) ne peut pas être exclusivement attribuée à cette décroissance du nombre de joints de grains avec la surlithiation. Carlier et al. [24] ont en effet montré, pour $\text{O3-Li}_{0.60}\text{CoO}_2$, que le frittage d'une pastille entraîne seulement un gain d'une décade en conductivité (de $\sigma \sim 10^{-1}$ S/cm à $\sigma \sim 10^{0.5}$ S/cm). La substitution croissante des ions lithium aux ions de métaux de transition dans ces matériaux entraîne, pour compenser les charges, l'« oxydation » d'ions Ni^{2+} ($d^8 t_{2g}^6 e_g^2$) en ions Ni^{3+} ($d^7 t_{2g}^6 e_g^1$), avec une diminution de la longueur de la liaison Ni-O. Cela rendrait donc possible un phénomène de hopping électronique entre les ions Ni^{2+} et Ni^{3+} du feuillet et expliquerait ainsi l'augmentation de conductivité électronique observée. Pour le matériau stœchiométrique en lithium ($x = 0.00$) qui contient les ions Ni^{2+} , Co^{3+} et Mn^{4+} , la conductivité est très faible ; il est en effet très improbable que le hopping se produise car un transfert électronique entre des ions de nature différente est très difficile. Avec la surlithiation, le rapport $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ augmente et permet ainsi un phénomène de hopping. Néanmoins, la conductivité reste faible du fait de la distribution statistique des ions Li^+ , Co^{3+} et Mn^{4+} dans le feuillet, qui ne participent pas aux processus de conductivité.

B.4. Comportement électrochimique

La **Figure B.13** compare la variation du potentiel en fonction du taux de lithium pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et 0.12) obtenue en mode galvanostatique, à régime constant $C/20$ et dans la gamme de potentiel 2.0 - 4.3 V. Des capacités de décharge, respectivement, de 150 et 120 mAh/g ont été obtenues au dixième cycle. La forte décroissance de la capacité réversible peut s'expliquer par l'augmentation avec la surlithiation du degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition dans les matériaux initiaux (*oxid. state* = 3.25 pour $x = 0.12$ contre *oxid. state* = 3.00 pour $x = 0$), entraînant ainsi une décroissance du nombre total d'électrons échangeables. Une faible capacité irréversible et une polarisation modérée (~ 0.12 V) sont observées pour les deux matériaux, malgré la présence de 0.08 ions nickel dans l'espace interfeuillet pour le matériau $x = 0$.

La courbe dérivée $-dy/|dV| = f(V)$ ne présente aucun pic fin, ce qui montre l'absence de transition de phase du premier ordre au cours du cyclage dans le domaine de potentiel 2-4.3 V pour ces deux matériaux. La caractérisation des évolutions structurales et redox pour le matériau $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ durant le premier cycle dans le domaine 2-5 V a été réalisée et fait l'objet de la partie D.

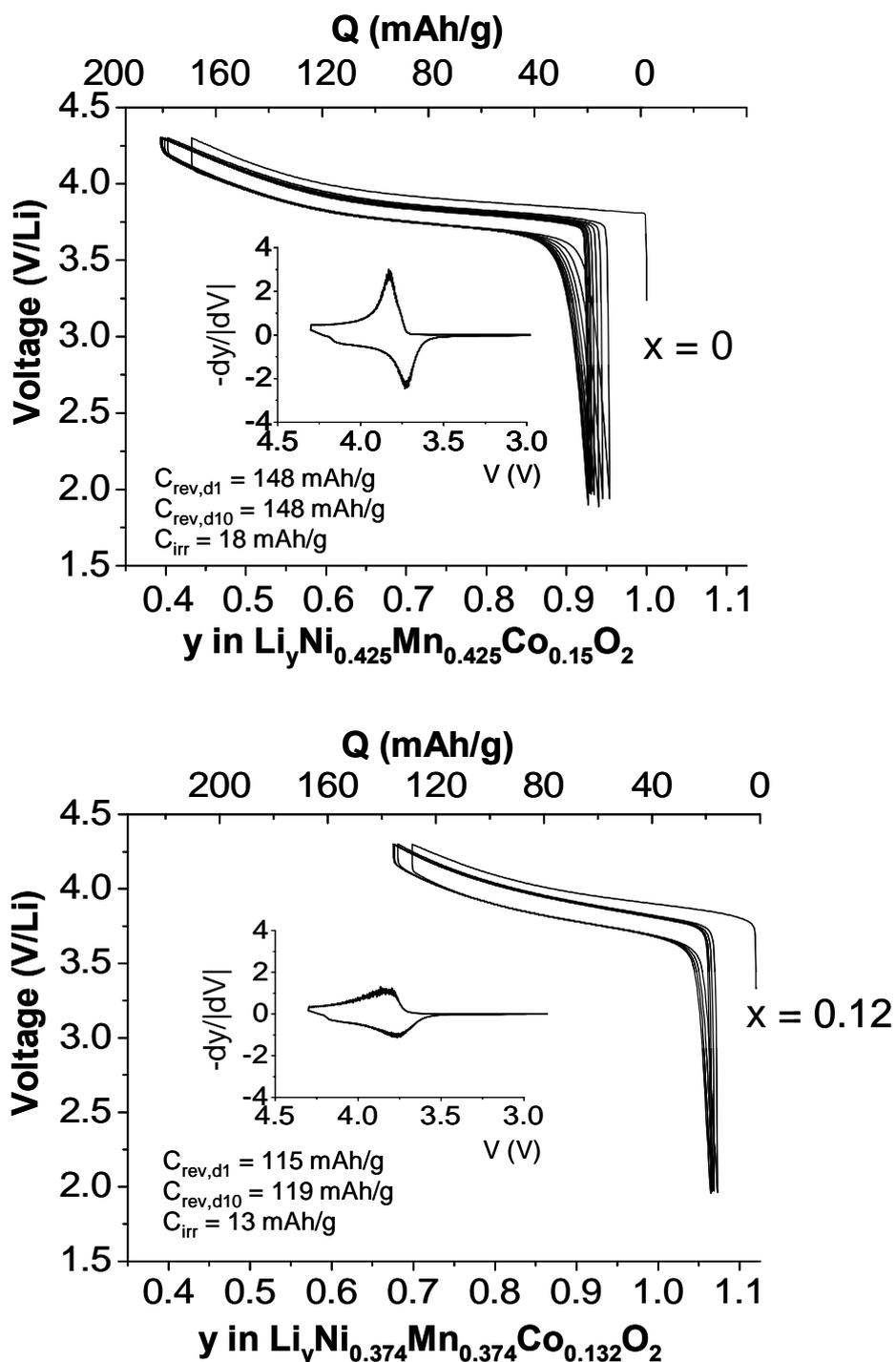


Figure B.13 : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium (y) au cours des dix premiers cycles de charge / décharge des batteries $\text{Li} // \text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et 0.12) (mode galvanostatique, régime C/20). La capacité réversible et la capacité irréversible observées au premier cycle et au dixième cycle sont spécifiées pour chaque batterie. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel $-\text{d}y/|\text{d}V| = f(V)$ est également représentée.

B.5. Stabilité thermique des phases désintercalées

La **Figure B.14** montre les profils de DSC des matériaux $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ ($y = 0.5, 0.4$ et 0.34) et $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y = 0.73, 0.66$ et 0.42), récupérés des batteries au lithium chargées, respectivement, jusqu'à 4.1 V, 4.3 V et 4.5 V, après un cycle de formation dans les gammes de potentiel 2.0 – 4.1V, 2.0 – 4.3V et 2.0 – 4.5V, respectivement. Avant de considérer ces résultats, il est important de noter que les matériaux désintercalés étaient toujours imbibés de l'électrolyte ternaire (LiPF_6 (1M) dans un mélange de (PC : EC : DMC) (1 : 1 : 3)) durant les analyses thermiques. Les profils de DSC sont ainsi plutôt une observation indirecte de la stabilité thermique des matériaux désintercalés : en effet, ils montrent des pics exothermiques associés à la réaction de l'oxygène avec les composants de l'électrolyte, cet oxygène étant perdu par le matériau durant sa dégradation thermique. La réaction associée à l'électrolyte est en effet – sans commune mesure – plus fortement exothermique que celle associée au matériau lui-même. Les profils de DSC indiquent, d'une part, la température jusqu'à laquelle un matériau est stable et, d'autre part, l'énergie produite par la réaction entre l'oxygène libéré par la dégradation du matériau et l'électrolyte. Quand la réaction de dégradation du matériau est fortement exothermique, les réactions de l'oxygène avec les différents composants de l'électrolyte peuvent être initiées simultanément : un seul pic large est alors observé en DSC. Si la réaction impliquant le matériau est moins exothermique, alors les réactions avec les composants de l'électrolyte peuvent être séparées et plusieurs pics sont observés sur les profils DSC.

La réaction exothermique associée à l'électrolyte, initiée par la décomposition des matériaux désintercalés $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, commence à ~ 320 °C (température d'emballement) quel que soit le potentiel de coupure en charge. Cependant, l'énergie produite par la réaction exothermique augmente avec le potentiel de coupure. Dans le cas des matériaux désintercalés $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$, la réaction avec l'électrolyte commence à plus basse température (de ~ 270 °C à ~ 260 °C quand le potentiel de coupure augmente) et est bien plus exothermique ; l'énergie de la réaction augmente également avec le potentiel de coupure, comme cela apparaît sur la **Figure B.14**. Néanmoins, la stabilité thermique des matériaux reste encore bien plus élevée que celle de Li_xCoO_2 [6].

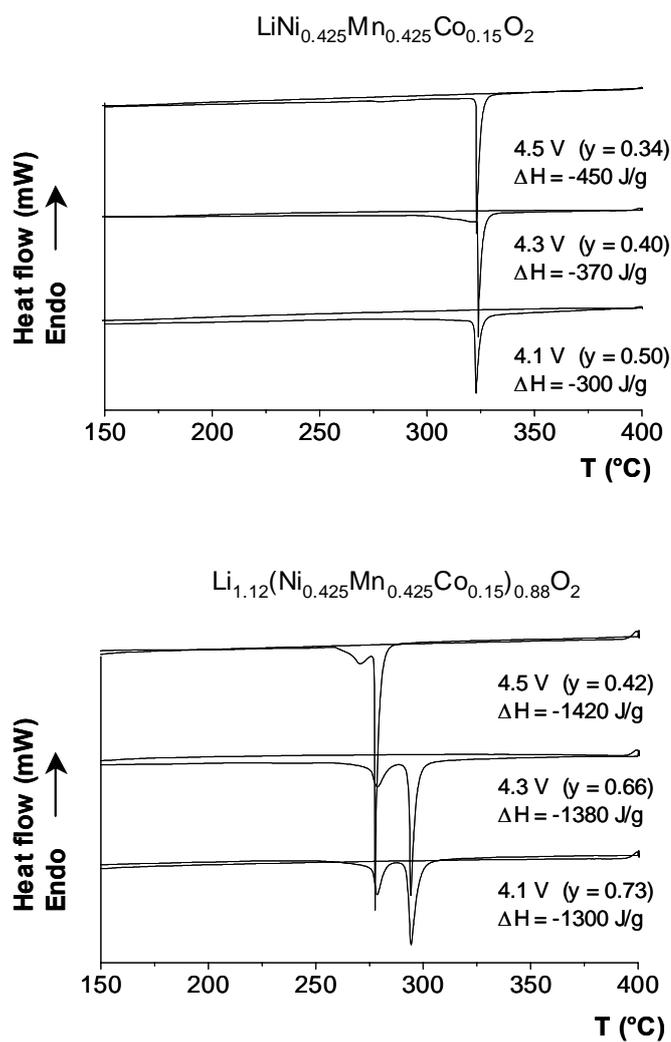


Figure B.14 : Profils de DSC pour les matériaux $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ ($y = 0.50, 0.40$ et 0.34) et $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y = 0.73, 0.66$ et 0.42). L'énergie produite par la réaction entre le matériau et l'électrolyte est indiquée pour chaque matériau.

Le **Tableau B.5** donne l'évolution du taux de lithium et le pourcentage de cations instables ($\text{Ni}^{4+} + \text{Co}^{4+}$) dans le feuillet en fonction du potentiel de coupure. Les ions Ni^{4+} et Co^{4+} sont fortement instables à haute température tandis que les autres ions (Ni^{2+} , Ni^{3+} , Co^{3+} et Mn^{4+}) sont plus stables. Alors que la quantité d'ions Ni^{4+} et Co^{4+} augmente, la température d'emballlement de la réaction exothermique décroît. La différence de stabilité thermique apparaissant sur les profils DSC entre les matériaux $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ peut donc s'expliquer par la quantité de cations instables présents dans les matériaux. En effet, les matériaux $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ ont, malgré un taux faible d'ions lithium dans leur structure, peu de cations instables. Au contraire, les matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ont, malgré une teneur en lithium encore élevée, beaucoup d'ions de métaux de transition à un degré d'oxydation instable. La surlithiation croissante des matériaux initiaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ entraîne un degré d'oxydation moyen des métaux de transition plus élevé, une plus grande quantité de cations instables (Ni^{4+} et Co^{4+}) après désintercalation des ions lithium de la structure et donc une plus faible stabilité thermique à l'état chargé. Par conséquent, la réaction exothermique induite par la dégradation du matériau surlithié tend à initier la réaction avec les composants de l'électrolyte à plus basse température. Par exemple, à 4.5 V/Li, pour environ la même quantité de lithium désintercalée de la structure (0.66 ions lithium désintercalés pour $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et 0.70 pour $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$), il y a ~23 % de cations instables pour $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ contre ~55 % pour $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$; ceci peut en partie expliquer la différence de stabilité thermique de ~60 °C. Une étude récente de différents nickelates de lithium substitués menée dans notre groupe a en effet montré que la stabilité thermique à l'état chargé dépend fortement de la nature des cations présents dans les feuillets et particulièrement de leur stabilité relative à différents degrés d'oxydation [25,26]. Par ailleurs, cette différence de stabilité thermique de ~60 °C peut également s'expliquer d'un point de vue structural ; en effet, nous avons montré précédemment que les matériaux $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ sont caractérisés par des taux d'ions nickel dans l'espace interfeuillet, respectivement, de 2% et 8%. A l'état désintercalé, les matériaux sont a priori d'autant plus stables thermiquement que le taux d'ions nickel dans l'espace interfeuillet est élevé ; en effet, ces ions nickel jouent le rôle de piliers dans la structure et confèrent donc une stabilité au matériau avec une meilleure répartition des charges.

Pristine material	Cut off voltage	Cationic distribution	($\text{Ni}^{4+} + \text{Co}^{4+}$) (%) in the slab
$(\text{Li}_{0.92}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.08})_{3\text{b}}(\text{Ni}^{\text{II}}_{0.345}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.425}\text{Co}^{\text{III}}_{0.15}\square_{0.08})_{3\text{a}}$	4.1 V	$(\text{Li}_{0.50}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.08})_{3\text{b}}(\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.075}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.27}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.425}\text{Co}^{\text{III}}_{0.15}\square_{0.08})_{3\text{a}}$	8.2 %
	4.3 V	$(\text{Li}_{0.40}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.08})_{3\text{b}}(\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.175}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.17}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.425}\text{Co}^{\text{III}}_{0.15}\square_{0.08})_{3\text{a}}$	19.0 %
	4.5 V	$(\text{Li}_{0.34}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.08})_{3\text{b}}(\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.235}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.11}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.425}\text{Co}^{\text{III}}_{0.15}\square_{0.08})_{3\text{a}}$	25.6 %
$(\text{Li}_{0.98}\text{Ni}^{\text{II}}_{0.02})_{3\text{b}}(\text{Ni}^{\text{II}}_{0.114}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.24}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.374}\text{Co}^{\text{III}}_{0.132}\square_{0.14})_{3\text{a}}$	4.1 V	$(\text{Li}_{0.73}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.02})_{3\text{b}}(\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.256}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.098}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.374}\text{Co}^{\text{III}}_{0.132}\square_{0.14})_{3\text{a}}$	29.8 %
	4.3 V	$(\text{Li}_{0.66}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.02})_{3\text{b}}(\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.326}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.028}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.374}\text{Co}^{\text{III}}_{0.132}\square_{0.14})_{3\text{a}}$	37.9 %
	4.5 V	$(\text{Li}_{0.42}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.02})_{3\text{b}}(\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.354}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.374}\text{Co}^{\text{IV}}_{0.132}\square_{0.14})_{3\text{a}}$	56.5 %

Tableau B.8

Distributions cationiques et pourcentage d'ions instables ($\text{Ni}^{4+} + \text{Co}^{4+}$) dans le feuillet déterminés pour les matériaux $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ ($y = 0.50, 0.40$ et 0.34) et $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y = 0.73, 0.66$ et 0.42).

CONCLUSIONS

L'affinement structural par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ dans le groupe d'espace R-3m a montré une décroissance du taux d'ions nickel dans les couches de lithium avec le taux de surlithiation. Quelques raies de diffraction, larges et de faible intensité, clairement observées dans le domaine angulaire $19.5\text{-}26^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) pour les matériaux les plus surlithiés n'ont pas été prises en compte dans le modèle structural choisi. Elles feront l'objet d'une étude détaillée de diffraction électronique dans la partie C.

Les dosages redox et les spectres XPS ont montré la diminution du taux d'ions Ni^{2+} au profit du taux d'ions Ni^{3+} avec le taux de surlithiation (x), les ions manganèse et cobalt étant, respectivement, à l'état tétravalent et trivalent. Les mesures magnétiques ont confirmé les formules chimiques et les distributions cationiques déterminées à partir des données de diffraction des rayons X. L'augmentation de la conductivité électronique avec la surlithiation a été attribuée à un phénomène de hopping électronique entre les ions Ni^{2+} et Ni^{3+} et dans une moindre mesure au frittage croissant des particules primaires avec la surlithiation.

Les propriétés électrochimiques de ces matériaux sont très dépendantes du taux de surlithiation : la plus faible capacité réversible a été observée pour le matériau le plus surlithié, ce qui peut être expliqué par une diminution du nombre d'électrons échangeables due à une augmentation du degré d'oxydation moyen des métaux de transition.

Les profils de DSC ont montré que les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ sont thermiquement plus stables que LiCoO_2 à l'état chargé. Cependant, leur stabilité thermique décroît avec la surlithiation, ce qui a été relié à l'augmentation du degré d'oxydation moyen des cations et donc à la plus grande quantité d'ions instables dans les phases désintercalées.

BIBLIOGRAPHIE PARTIE B

- 1 Z. H. Lu, D. D. MacNeil and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid. State Lett.*, 4, A191 (2001).
- 2 Z. H. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1454 (2002).
- 3 Y. Grincourt, C. Storey and I. J. Davidson, *J. Power Sources*, 97-8 Special Iss. SI, 711 (2001).
- 4 C. Storey, I. Kargina, Y. Grincourt, I. J. Davidson, Y. C. Yoo and D. Y. Seung, *J. Power Sources*, 97-8 Special Iss. SI, 541 (2001).
- 5 Z. H. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, 815 (2002).
- 6 C. W. Lee, Y. K. Sun and J. Prakash, *Electrochimica Acta*, 49, 4425 (2004).
- 7 N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugère, C. Jordy, P. Biensan and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, submitted.
- 8 Z. H. Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A778 (2002).
- 9 R. Stoyanova, E. Zhecheva, R. Alcantara, J. L. Tirado, G. Bromiley, F. Bromiley and T. B. Ballaran, *Solid State Ionics*, 161, 197 (2003).
- 10 S. Venkatraman and A. Manthiram, *Chem. Mater.*, 15, 5003 (2003).
- 11 F. Tournadre, L. Croguennec, I. Saadoune, F. Weill, Y. Shao-Horn, P. Willmann and C. Delmas, *Chem. Mater.*, 16, 1411 (2004).
- 12 J. K. Ngala, N. A. Chernova, M. M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalij and M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.*, 14, 214 (2004).
- 13 W. S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X. Q. Yang, D. A. Fischer and J. McBreen, *Electrochem. Solid. State Lett.*, 7, A53 (2004).
- 14 K. M. Shaju, G. V. S. Rao and B. V. R. Chowdari, *Electrochimica Acta*, 48, 1505 (2003).
- 15 W. Yoon, Y. Paik, X. Yang, M. Balasubramanian, J. McBreen and C. Grey, *Electrochem. Solid State Lett.*, 5, A263 (2002).
- 16 J. F. Berar and Lelann, *J. Applied Cryst.*, 24, 1 (1991).
- 17 R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, *J. Solid State Chem.*, 110, 216 (1994).
- 18 A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1168 (1996).
- 19 D. Briggs and M. P. Seah, *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1990).
- 20 J. C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-Litas, P. Vinatier and A. Levasseur, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 120, 55 (2001).
- 21 R. Dedryvere and D. gonbeau, (Pau University (results to be published)).
- 22 K. S. Kim and R. E. Davis, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1, 251 (1973).
- 23 H. Kobayashi, H. Sakaebe, H. Kageyama, K. Tatsumi, Y. Arachi and T. Kamiyama, *J. Mater. Chem.*, 13, 590 (2003).
- 24 D. Carlier, I. Saadoune, M. Menetrier and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1310 (2002).
- 25 M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux and C. Delmas, *Chem. Mater.*, 15, 4476 (2003).
- 26 M. Guilmard, L. Croguennec and C. Delmas, *Chem. Mater.*, 15, 4484 (2003).

Partie C

Ordre cationique dans les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et 0.12)

Introduction

Dans la partie précédente, nous avons proposé un modèle structural pour décrire les composés $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ avec notamment un échange cationique entre les ions Li^+ de l'espace interfeuille et Ni^{2+} du feuillet, mais aussi la présence d'ions Li^+ en excès dans le feuillet pour les matériaux surlithiés. Néanmoins, le modèle structural proposé à ce stade n'a pas permis de déterminer l'origine des raies supplémentaires de faible intensité observées sur les diagrammes de diffraction des rayons X dans le domaine angulaire $19.5 - 26^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$), comme le montre la **Figure C.1**. Ces raies suggèrent la présence d'un ordre entre les ions Li, Ni, Mn et Co dans les feuillets. En effet, Meng et al. ont montré par diffraction électronique pour $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ l'existence d'une surstructure de type $\sqrt{3}a_{\text{hex.}} \times \sqrt{3}a_{\text{hex.}}$ dans le plan $(a_{\text{hex.}}, b_{\text{hex.}})$, qui démontre la présence d'un ordre cationique dans les feuillets pour ce matériau [1] ; pour décrire la structure en prenant en compte les raies de surstructure, ils ont proposé le groupe d'espace $P 3_1 1 2$ et un empilement particulier des feuillets ordonnés de métaux de transition suivant l'axe $c_{\text{hex.}}$. Meng et al. ont également mis en évidence par diffraction électronique l'hétérogénéité des matériaux $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ qui se traduit en particulier par la non observation de la surstructure pour certains cristaux, dont la proportion peut être parfois importante.

Dans cette partie, nous présentons donc la caractérisation des phases $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et 0.12) par diffraction des électrons qui a été réalisée dans le but de vérifier la présence d'un éventuel ordre dans ces structures.

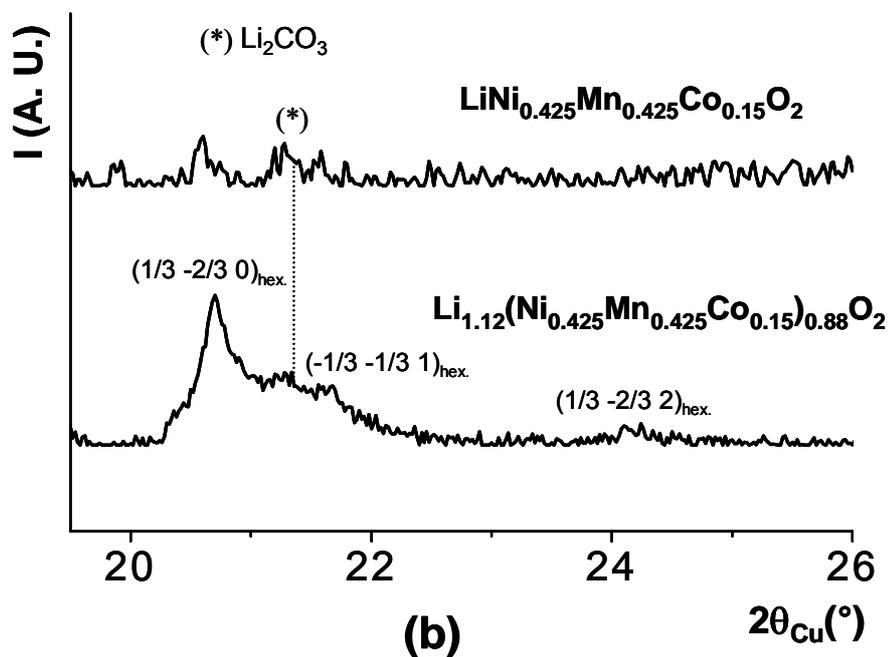
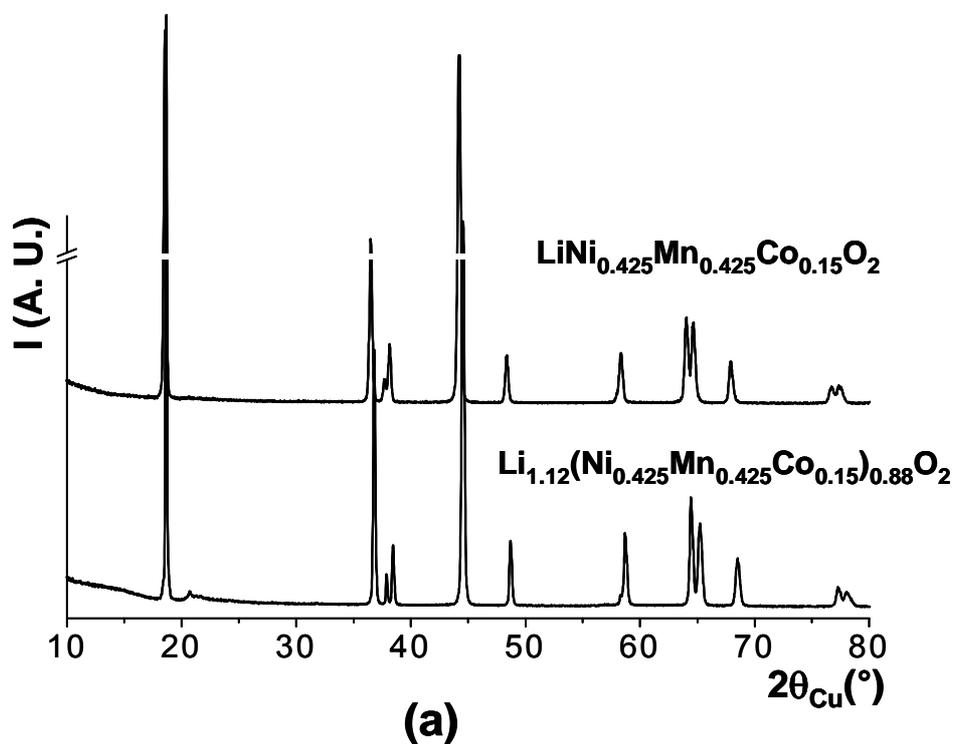


Figure C.1 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X relatifs aux matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et 0.12) (enregistrés avec une durée par pas de 40 s); (b) Données de diffraction des rayons X détaillées dans le domaine angulaire $19.5\text{-}26^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) (enregistrées avec une durée par pas de 108 s) : les très faibles raies de diffraction observées ont été indexées dans le groupe d'espace $R\text{-}3m$ par analogie à la structure de Li_2MnO_3 .

C.1- Le matériau $\text{Li}_{1.12}(\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$

La **Figure C.2** présente une série de clichés de diffraction électronique collectés sur un même cristal de $\text{Li}_{1.12}(\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ et obtenus par rotation autour de l'axe $[110]^*$. Ces clichés sont représentatifs de tous les cristaux de $\text{Li}_{1.12}(\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Les réflexions fondamentales peuvent être indexées sur la base d'une maille hexagonale dans le groupe d'espace R-3m, avec les paramètres de maille $a_{\text{hex.}} = 2.858 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 14.22 \text{ \AA}$. Des réflexions supplémentaires de faible intensité sont observées, comme le montrent par exemple les clichés correspondant aux axes de zone $[2-21]_{\text{hex.}}$, $[7-72]_{\text{hex.}}$ et $[5-51]_{\text{hex.}}$. Elles sont situées le long des directions réciproques passant par les réflexions principales et parallèles à l'axe $[110]^*$, divisant par trois la distance entre deux réflexions principales successives selon ces directions. La présence de ces réflexions supplémentaires est cohérente avec la formation d'une surstructure de type $\sqrt{3}.a_{\text{hex.}} \times \sqrt{3}.a_{\text{hex.}}$ dans les plans des ions de métaux de transition. Cette surstructure, précédemment rapportée dans la littérature pour Li_2MnO_3 [2] et $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ [1,3], implique, comme indiqué sur la **Figure C.3** l'ordonnement des ions Li, Ni, Mn et Co dans deux sites différents (α et β) dans les feuillets. Du fait de la différence de tailles entre ces cations ($r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$; $r(\text{Li}^+) = 0.72 \text{ \AA}$; $r(\text{Co}^{3+}) = 0.54 \text{ \AA}$; $r(\text{Mn}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$; $r(\text{Ni}^{3+}) = 0.56 \text{ \AA}$) et de la stœchiométrie des matériaux, les ions Li^+ et Ni^{2+} (de plus grande taille) sont attendus en site α tandis que les ions Mn^{4+} , Ni^{3+} et Co^{3+} (de plus petite taille) devraient occuper le site β .

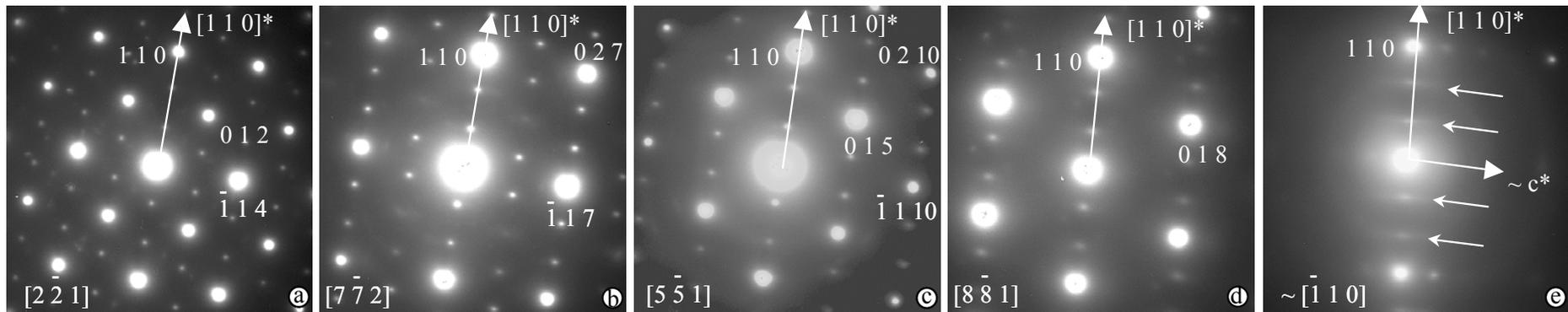


Figure C.2 : Clichés de diffraction électronique correspondant aux axes de zone : (a) $[2-21]_{\text{hex}}$, (b) $[7-72]_{\text{hex}}$, (c) $[5-51]_{\text{hex}}$, (d) $[8-81]_{\text{hex}}$ et (e) $\sim[1-10]_{\text{hex}}$ de $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Ils sont indexés dans le groupe d'espace $R-3m$. La série a été obtenue sur un même cristal par rotation autour de l'axe $[110]^*$ (indiqué par une flèche). Les angles entre deux clichés consécutifs sont respectivement : 15.8° , 9.5° , 10.1° et $\sim 14.4^\circ$. Du fait de la limitation angulaire du tilt du microscope ($\pm 45^\circ$), le cliché correspondant à l'axe de zone $[1-10]$ n'a pas pu être atteint.

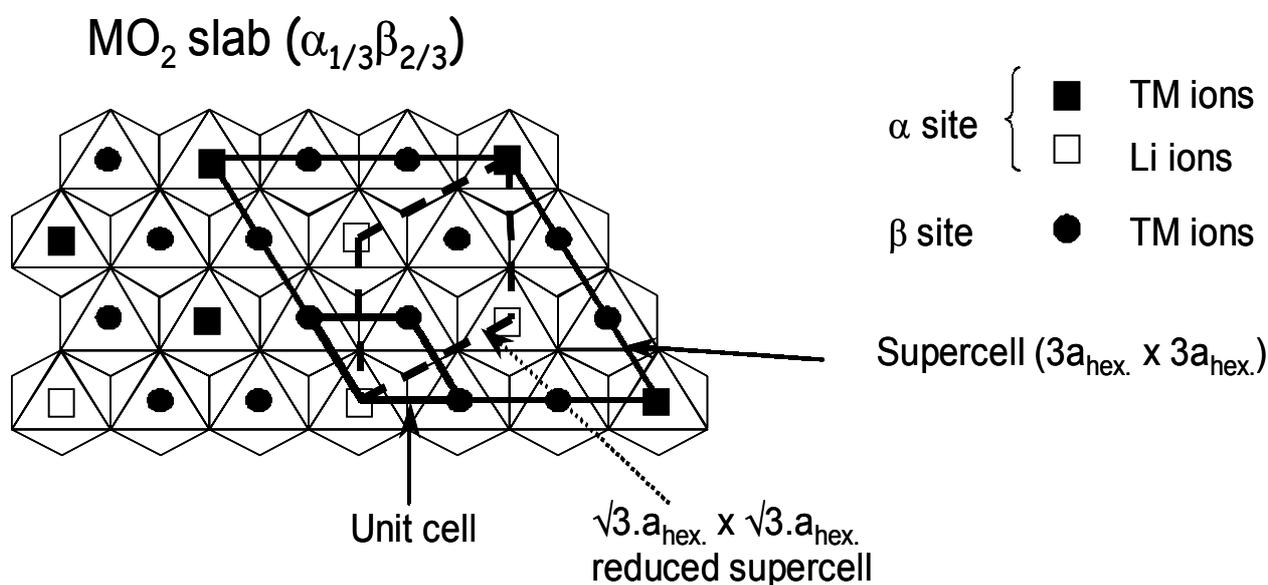


Figure C.3 : Ordre cationique dans les couches de métaux de transition des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$. Les sites α sont occupés par des ions lithium ou de métaux de transition (TM), tandis que les sites β sont occupés par des ions de métaux de transition uniquement.

Le rapport entre les taux de cations de grandes tailles et de petites tailles présents dans les feuillets est égal à 0.27/0.73 et est significativement différent de 0.333/0.667, celui attendu théoriquement pour une surstructure idéale de type $\sqrt{3}.a_{\text{hex.}} \times \sqrt{3}.a_{\text{hex.}}$. L'ordre dans les feuillets n'est donc pas parfait.

Les clichés obtenus aux grands angles à partir du cliché correspondant à l'axe de zone [2-21] par rotation autour de l'axe [110]* montrent un allongement des réflexions de surstructure (**Figure C.2d**). Comme le montre la **Figure C.2e**, sur les clichés présentant avec un axe de zone proche de $[1-10]_{\text{hex.}}$, des « lignes de diffusion » apparaissent parallèles à l'axe c^* et elles divisent également la distance d_{110}^* par trois. Dans ce cas particulier, le cliché correspondant à l'axe de zone $[1-10]_{\text{hex.}}$ n'a pas pu être obtenu du fait de la limitation angulaire du basculement du porte objet du microscope ($\pm 45^\circ$). La **Figure C.4** montre une autre série de clichés de diffraction électronique collectés sur un autre cristal de $\text{Li}_{1.12}(\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ et également obtenus par rotation autour de l'axe [110]*.

Cette série démontre clairement que l'on peut passer par rotation autour de l'axe $[110]^*$, des « lignes de diffusion » observées sur le cliché correspondant à l'axe de zone $\sim [1-10]_{\text{hex}}$. (**Figure C.4a**) aux spots de surstructure observés sur le cliché correspondant à l'axe de zone $[8-81]_{\text{hex}}$. (**Figure C.4c**). Il est intéressant de noter que les « lignes de diffusion » ne sont pas d'intensité homogène; elles présentent des zones de plus fortes intensités.

Pour expliquer cette évolution, les nœuds du réseau réciproque, les « lignes de diffusion » et leurs intersections avec les plans observés sur la **Figure C.2** sont représentés sur la **Figure C.5**. Tous les clichés de diffraction électronique enregistrés pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ sont parfaitement en accord avec le schéma proposé sur la **Figure C.5**, puisque les spots ou « lignes de diffusion » ont été observées à leur position attendue sur les clichés. L'existence de ces lignes pas strictement diffuses semble indiquer l'existence d'une ébauche de corrélation entre les feuillets ordonnés de métaux de transition selon l'axe c_{hex} . Ces expériences de diffraction électronique sont vraiment en bon accord avec les observations faites en diffraction des rayons X. En effet, comme le montre la **Figure C.1b**, les raies de surstructure sont larges, particulièrement celles affectées par l'indice de Miller l et donc par l'axe c_{hex} , suggérant un ordre très imparfait selon l'axe c_{hex} .

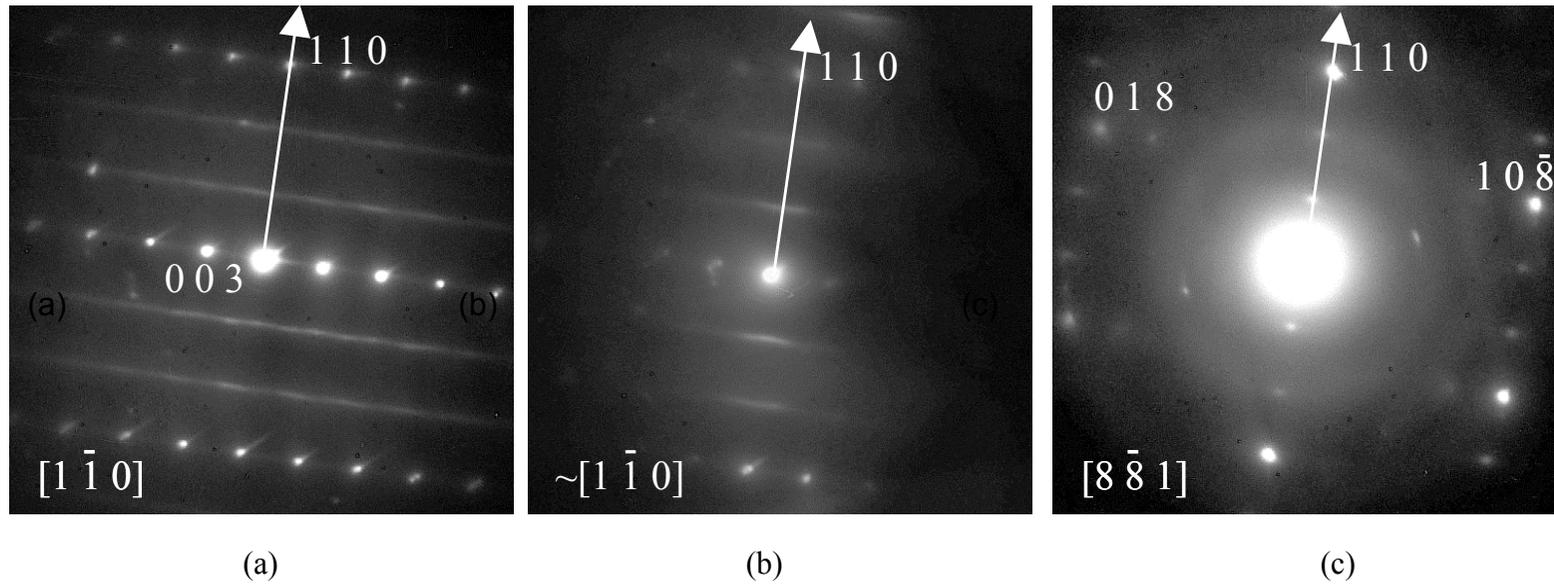


Figure C.4 : Clichés de diffraction électronique de $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ correspondant aux axes de zone (a) $[1-10]_{\text{hex}}$, (b) $\sim[1-10]_{\text{hex}}$ et (c) $[8-81]_{\text{hex}}$. Ils sont indexés dans le groupe d'espace $R-3m$. La série a été obtenue sur le même cristal par rotation autour de l'axe $[110]^*$ (indiquée par une flèche). Les angles entre deux clichés consécutifs sont respectivement : 4° et 14.3° .

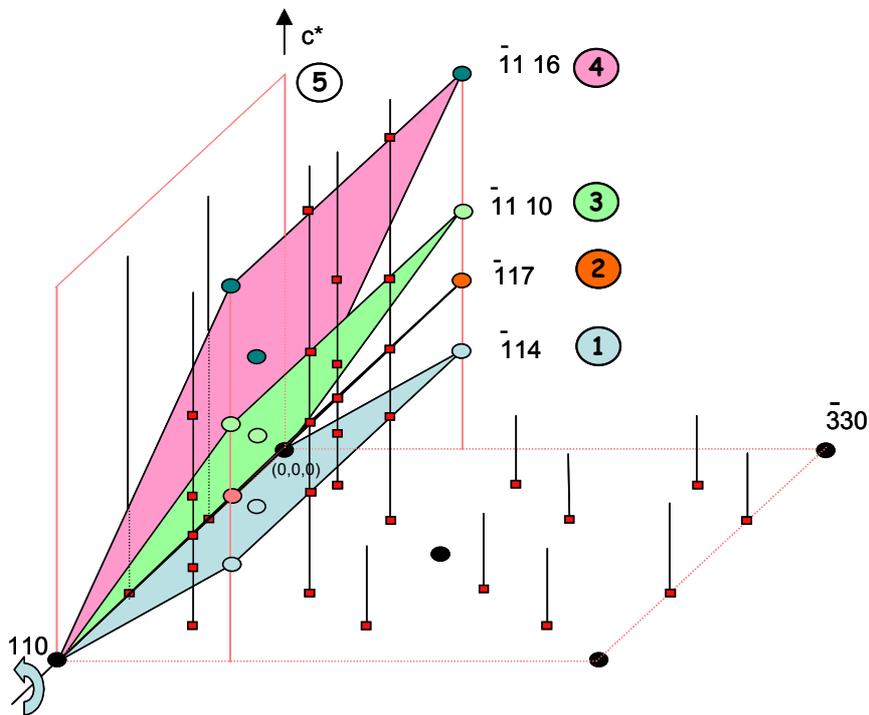
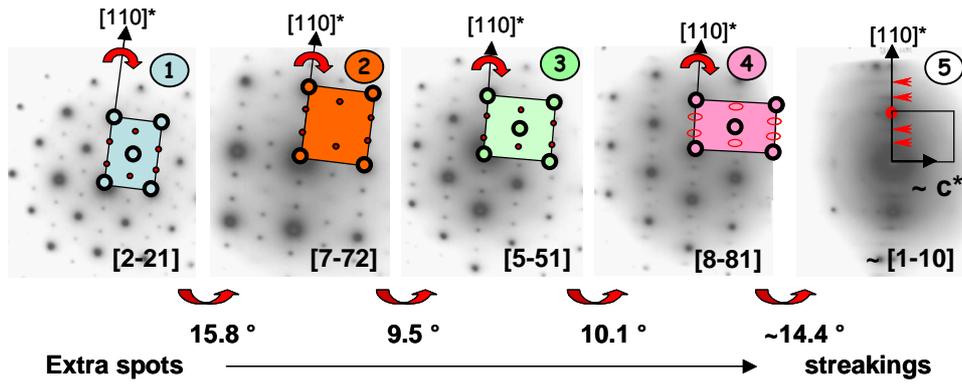


Figure C.5 : Représentation tridimensionnelle de l'espace réciproque correspondant aux matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$; les plans correspondant aux clichés de la Figure C.2 sont indiqués et différenciés par des couleurs. Les réflexions principales des clichés observés sont représentées par des ● et les réflexions additionnelles de faible intensité par des ■. Les lignes noires reliant les réflexions additionnelles selon des directions parallèles à l'axe c^* représentent les lignes de diffusion.

C.2- Le matériau $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$

La **Figure C.6** montre une série de clichés de diffraction électronique collectés sur un même cristal de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et obtenus par rotation autour de l'axe $[110]^*$. Comme pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$, les spots intenses observés sont indexables dans le groupe d'espace R-3m avec la maille hexagonale usuelle ; les spots supplémentaires, de plus faible intensité, sont indexables en considérant une surstructure de type $\sqrt{3}.a_{\text{hex.}} \times \sqrt{3}.a_{\text{hex.}}$ dans le plan des ions de métaux de transition. Comme le montre cette série de clichés allant de celui correspondant à l'axe de zone $[1-10]_{\text{hex.}}$ à celui correspondant à l'axe de zone $[7-72]_{\text{hex.}}$, des lignes pas strictement diffuses (**Figure C.6a**), puis des spots allongés (**Figure C.6b**), et enfin des spots bien définis (**Figure C.6d**) ont en effet été observés, exactement aux mêmes positions que ceux observés pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Cette évolution est en parfait accord avec le schéma proposé sur la **Figure C.5** et semble révéler également l'existence d'une ébauche de corrélation entre les feuillets ordonnés selon l'axe $c_{\text{hex.}}$. La stœchiométrie de ce matériau impose un rapport $0.425/0.575$ entre les quantités de cations de grandes tailles (Li^+ , Ni^{2+}) et de petites tailles (Mn^{4+} , Co^{3+}) dans le feuillet, valeur significativement différente de $0.333/0.667$ attendue pour une surstructure idéale de type $\sqrt{3}.a_{\text{hex.}} \times \sqrt{3}.a_{\text{hex.}}$.

La **Figure C.7** montre la comparaison des clichés correspondant à l'axe de zone $[7-72]_{\text{hex.}}$ obtenus pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (**Figure C.2b**) et $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. (**Figure C.6d**) et révèle ainsi une différence significative d'intensité relative entre les spots de surstructure et les spots principaux; cette intensité relative est plus faible pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, malgré un temps de pause plus important pour la prise des clichés, comme l'atteste la plus grande largeur de la tache centrale. Cette différence d'intensité observée en diffraction des électrons pour les deux matériaux étudiés peut être directement corrélée à celle observée en diffraction des rayons X. En effet, comme le montre la **Figure C.1b**, les réflexions de surstructure observées sur le diagramme de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ sont bien plus faibles que celles observées pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$.

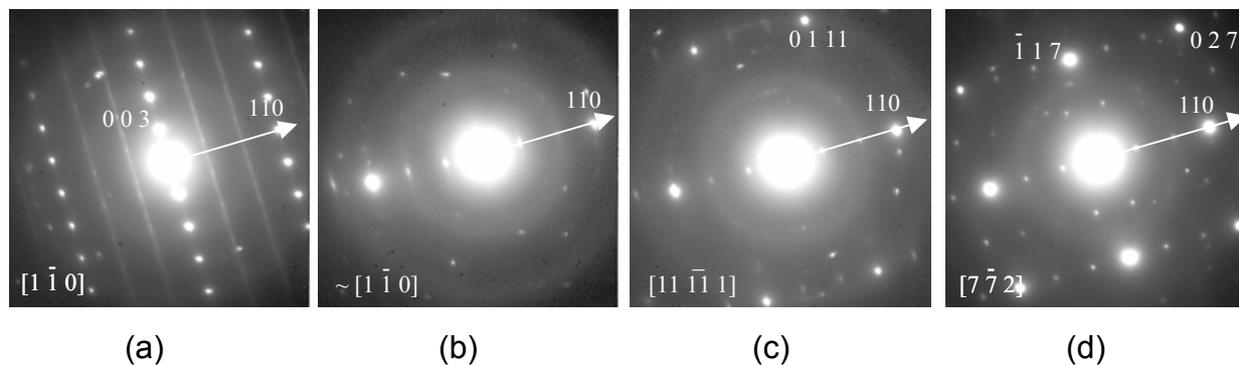


Figure C.6 : Clichés de diffraction de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ indexés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ et correspondant aux axes de zone : (a) $[1\bar{1}0]_{\text{hex}}$, (b) $\sim[1\bar{1}0]_{\text{hex}}$, (c) $[11\bar{1}1]_{\text{hex}}$ et (d) $[7\bar{7}2]_{\text{hex}}$. La série a été obtenue sur le même cristal par rotation autour de l'axe $[110]^*$ (indiqué par une flèche); les angles entre deux clichés consécutifs sont respectivement: 6.6° , 6.5° et 37.7° .

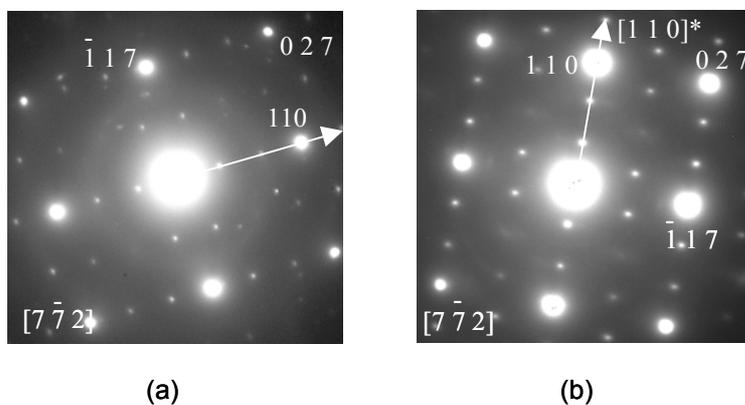


Figure C.7 : Clichés de diffraction indexés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ et correspondant à l'axe de zone $[7\bar{7}2]_{\text{hex}}$ pour (a) $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et (b) $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$.

C.3- Discussion

Comme le montrent les clichés de diffraction électronique collectés pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et 0.12), une surstructure similaire de type $\sqrt{3}.a_{\text{hex.}} \times \sqrt{3}.a_{\text{hex.}}$ existe dans le feuillet entre les ions lithium et de métaux de transition pour les deux compositions. Les ions Li, Ni, Mn et Co seraient distribués sur deux sites (α et β) dans le feuillet en fonction de leur rayon ionique respectif, du fait de la stœchiométrie des matériaux. Les ions Ni^{2+} et Li^+ occuperaient préférentiellement les sites α alors que les ions Ni^{3+} , Co^{3+} et Mn^{4+} occuperaient les sites β . Un tel ordre conduirait à la minimisation des contraintes dans les feuillets et ainsi à la stabilisation de ces structures avec quatre ou cinq cations (Li^+ , $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{3+}$, Mn^{4+} et Co^{3+} ions) dans le même environnement. Cet ordre est très similaire à celui observé entre les ions Li^+ et Mn^{4+} dans Li_2MnO_3 . D'après les distributions cationiques déterminées pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ à partir de l'affinement de leurs données de diffraction des rayons X et des neutrons, la répartition des différents cations entre les sites α et β est proposée dans le **Tableau C.1**. Pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, la quantité de cations de grandes tailles ($\text{Li}^+ + \text{Ni}^{2+}$) dans le feuillet est plus élevée que 0.333 ; la présence préférentielle d'ions Li^+ dans le site α a été considérée, impliquant ainsi la présence de 0.092 ions Ni^{2+} dans le site β . De la même façon, pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$, la quantité de cations de petites tailles (Mn^{4+} , Ni^{3+} , Co^{3+}) est plus élevée que 0.667, conduisant à la présence de 0.079 petits cations dans le site α (comme cela apparaît dans le **tableau C.1**, nous avons supposé qu'il s'agissait d'ions Ni^{3+} qui sont les plus gros des cations restants). La quantité de défauts, c'est à dire la quantité de cations de petites tailles occupant les sites α ou la quantité de cations de grandes tailles occupant les sites β , serait plus élevée pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$, suggérant des contraintes plus importantes dans les feuillets.

Un meilleur contraste est observé en diffraction des rayons X entre les sites α et β avec une augmentation de la surlithiation, menant à une meilleure résolution des raies de surstructure pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. En considérant les distributions cationiques dans le plan ($a_{\text{hex.}}$, $b_{\text{hex.}}$) données dans le **Tableau C.1**, on peut remarquer que le rapport f_{α}/f_{β} des pouvoirs diffractants moyens associés aux sites α et β varie de 0.93 pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ à 0.69 pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$; il s'écarte donc

significativement de 1 avec la surlithiation. De même, le contraste augmente avec la surlithiation en diffraction électronique, comme l'atteste l'augmentation de l'intensité relative des lignes quasi diffuses par rapport à celle des spots principaux (**Figure C.7**). Par contre, comme nous l'avons mentionné au paragraphe B.2.5 (**Figure B.6b**), ces raies de surstructure n'ont pas été observées expérimentalement sur les diagrammes de diffraction des neutrons pour les deux matériaux étudiés. Les rapports (b_α/b_β) des longueurs de Fermi moyennes associées aux sites α et β ont également été calculés se sont révélés être significativement différents de 1 pour les deux matériaux étudiés ($b_\alpha/b_\beta = \sim -20$ pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $b_\alpha/b_\beta = \sim 6$ pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$). Ces rapports ainsi que des simulations de diagrammes de diffraction des neutrons réalisées à partir des distributions proposées dans le **tableau C.1** suggèrent que les raies de surstructure étaient théoriquement attendues en diffraction des neutrons. Deux points sont cependant à mentionner :

- (i) la composition de ces matériaux induit une forte absorption du fait d'éléments tels que le lithium, le cobalt et le manganèse, et donc un fond continu bruité qui ne permet peut-être pas l'observation d'éventuelles raies de diffraction de faible intensité,
- (ii) les simulations des diagrammes de diffraction des neutrons ont également montré qu'il suffit d'un faible échange entre les ions nickel ($b(\text{Ni}) = 1.03 \cdot 10^{-12}$ cm) du site α et les ions manganèse ($b(\text{Mn}) = -0.37 \cdot 10^{-12}$ cm) du site β pour diminuer drastiquement l'intensité des raies de surstructure, comme l'ont également montré Meng et al. pour $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ [1].

On remarquera donc simplement que la non observation des raies de surstructure par diffraction des neutrons pour les matériaux $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, dans notre étude pourrait résulter d'un faible échange Ni/Mn entre les sites α et β par rapport aux distributions proposées dans le **Tableau C.1**, avec, en particulier, un taux de défauts réel plus important que 0.092 ions de grandes tailles dans le site β pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$.

Comme le rapport entre les taux de cations de petites et de grandes tailles n'est pas en accord avec une distribution (0.33/0.66), l'ordre cationique observé dans le feuillet pour ces matériaux peut être associé soit à l'existence de domaines parfaitement ordonnés de type $\sqrt{3}\cdot a_{\text{hex.}} \times \sqrt{3}\cdot a_{\text{hex.}}$ séparés par des domaines non ordonnés (ceux-ci étant différents en composition et donc riches en ions de petites ou de grandes tailles), soit à la présence de défauts ponctuels distribués statistiquement dans un feuillet parfaitement ordonné. Pour des matériaux très similaires, la présence de microdomaines dans les feuillets a été suggérée sur la

base d'expériences de microscopie électronique à haute résolution et de RMN du ^7Li [4,5]. Sur la seule base de nos résultats de diffraction électronique, il n'est pas possible de clairement définir la nature des défauts dans les feuillets. Néanmoins, comme cela apparaît sur la **figure C.1**, un élargissement anisotrope des raies de diffraction (11 l) est d'autant plus observé que le taux de surlithiation augmente. En effet, notre étude a montré qu'il y a au moins deux origines possibles à l'élargissement anisotropes de ces raies de surstructure :

- (i) un ordre dans le plan ($a_{\text{hex.}}$, $b_{\text{hex.}}$) caractérisé – du fait de la composition chimique – par la présence de défauts et donc de contraintes entre les domaines ordonnés dans les feuillets. Cette hypothèse reste encore à vérifier par des expériences de diffraction électronique combinées à des analyses locales par spectroscopies EDX et EELS.
- (ii) l'absence d'ordre à longue distance selon l'axe $c_{\text{hex.}}$ mais seulement une faible corrélation, que les défauts dans le plan ($a_{\text{hex.}}$, $b_{\text{hex.}}$) soient ponctuels ou organisés en domaines. Notons que l'existence d'une microstructure en domaines dans les feuillets impliquerait alors obligatoirement un manque de corrélation des feuillets suivant l'axe $c_{\text{hex.}}$

Nominal formula	$\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$	Li_2MnO_3
Slab cationic distribution	$[\text{Li}^+_{0.07}\text{Ni}^{2+}_{0.355}\text{Mn}^{4+}_{0.425}\text{Co}^{3+}_{0.15}]$	$[\text{Li}^+_{0.14}\text{Ni}^{2+}_{0.114}\text{Ni}^{3+}_{0.24}\text{Mn}^{4+}_{0.374}\text{Co}^{3+}_{0.132}]$	$[\text{Li}^+_{0.33}\text{Mn}^{4+}_{0.67}]$
Cationic distribution in the α and β sites	$\alpha (\text{Li}^+_{0.07}\text{Ni}^{2+}_{0.263})$ $\beta (\text{Ni}^{2+}_{0.092}, \text{Mn}^{4+}_{0.425}\text{Co}^{3+}_{0.15})$	$\alpha (\text{Li}^+_{0.14}\text{Ni}^{2+}_{0.114}\text{Ni}^{3+}_{0.079})$ $\beta (\text{Ni}^{3+}_{0.161}\text{Mn}^{4+}_{0.374}\text{Co}^{3+}_{0.132})$	$\alpha (\text{Li}^+_{0.33})$ $\beta (\text{Mn}^{4+}_{0.66})$

Tableau C.1

Répartition des cations entre les sites α et β pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et 0.12). Les données ont été comparées à celles de Li_2MnO_3 . Les défauts ont été soulignés.

Conclusions

Pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et 0.12), les clichés de diffraction électronique ont montré la présence d'un ordre dans les couches de métaux de transition selon une surstructure de type $\sqrt{3}.a_{\text{hex.}} \times \sqrt{3}.a_{\text{hex.}}$ similaire à celle observée pour Li_2MnO_3 . Deux sites différents, α et β , existent alors ; ils sont occupés préférentiellement et respectivement par les ions Li^+ et Ni^{2+} et par les ions Ni^{3+} , Mn^{4+} et Co^{3+} , du fait de leur différence de rayons ioniques. Cependant, cet ordre ne peut être parfait pour les matériaux étudiés du fait de leur composition chimique : des défauts ponctuels ou une microstructure en domaines sont alors attendus.

Les lignes non strictement diffuses, parallèles à l'axe c^* observées sur les clichés de diffraction électronique et les raies larges de surstructure observées pour l'indice de Miller $l \neq 0$ sur les diagrammes de diffraction des rayons X montrent qu'il semble exister une corrélation mais pas d'ordre à longue distance suivant l'axe c_{hex} entre les feuillets ordonnés. Par conséquent, nous pensons qu'aucun groupe d'espace tridimensionnel ne permet de prendre en compte correctement les raies de surstructure observées en diffraction des rayons X.

BIBLIOGRAPHIE PARTIE C

- 1 Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, W. S. Yoon and Y. Shao Horn, *Electrochem. Solid State Lett.*, **7**, A155 (2004).
- 2 P. Strobel and Lambertandron, *J. Solid. State Chem.*, **75**, 90 (1988).
- 3 Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, W. S. Yoon, M. Jiang, J. Bréger and Y. Shao Horn, *Chem. Mater.*, submitted (2005).
- 4 J. S. Kim, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray and S. A. Hackney, *Chem. Mater.*, **16**, 1996 (2004).
- 5 W. S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X. Q. Yang, D. A. Fischer and J. McBreen, *Electrochem. Solid State Lett.*, **7**, A53 (2004).

Partie D

Mécanismes associés au « plateau » observé à haut potentiel pour le système surlithié



Introduction

Dans les systèmes lamellaires, il est usuellement accepté que le processus de charge se termine lorsque tous les ions de métaux de transition sont à l'état tétravalent : de façon surprenante, le processus de charge se poursuit pour les matériaux $\text{LiNi}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}\text{O}_2$. Leur courbe de première charge est caractérisée par un domaine à 4.5 V/Li, long et irréversible, où le potentiel évolue plus lentement. Ce domaine est communément dénommé « plateau » dans la littérature ; c'est pourquoi dans la suite de ce manuscrit, nous continuerons à employer ce terme pour désigner ce phénomène. Dans le domaine de potentiel 3.0 V-4.4 V à 30°C, le composé $\text{LiNi}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}\text{O}_2$ ($x = 5/12$) délivre une capacité stable de 150 mAh/g alors que, dans le domaine 2.0V-4.6V, consécutivement à ce « plateau », le matériau peut cycliser réversiblement 180 mAh/g. Par ailleurs, Lu et al. ont émis l'hypothèse que la surcapacité observée lors du « plateau » électrochimique pourrait être expliquée par une extraction simultanée des ions lithium et de l'oxygène de la structure [1] ; l'affinement des données de diffraction des rayons X d'un matériau désintercalé jusqu'à 4.8 V/Li a en effet révélé une perte d'oxygène avec la diminution du taux d'occupation sur le site de l'oxygène. Bruce et al. ont suggéré quant à eux qu'au phénomène décrit ci-dessus se superpose un échange ionique Li^+ / H^+ , ces protons seraient générés par une réaction de décomposition de l'électrolyte à haut potentiel puis échangés avec des ions Li^+ du matériau [2].

Des « plateaux » de potentiel similaires ont été observés pour d'autres composés lamellaires surlithiés tels que $\text{Li}[\text{Co}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ et $\text{Li}[\text{Mn}_{1-y}\text{Li}_y]\text{O}_2$ [3-7] suggérant que cette caractéristique électrochimique est liée à une surstœchiométrie en lithium [8].

En effet, dans la partie A, nous avons montré, par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X et des neutrons, un échange cationique entre les ions Li^+ de l'espace interfeuille et les ions Ni^{2+} du feuillet, entraînant la présence d'environ 0.07 ions Li^+ dans les feuillets pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ [9]. Malgré la présence de ces ions Li^+

dans le feuillet pour ce matériau non surstœchiométrique en lithium, un profil de potentiel continu (c'est à dire sans « plateau ») a été observé dans le domaine 2V-4.5V. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus pour $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ dont la courbe de cyclage ne présente pas non plus de « plateau » entre 2V et 4.5V malgré la présence d'au moins 0.08 Li dans le feuillet [10,11]. Dans la partie B, nous avons montré que le taux de lithium dans le feuillet augmente avec la surlithiation pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$. Dans le domaine de potentiel 2 V-4.3 V, aucun « plateau » électrochimique n'a été observé quel que soit le taux de surlithiation des matériaux. Par contre, lorsque les batteries sont chargées jusqu'à des potentiels plus élevés (> 4.5 V), comme le montre la **Figure D.1a** pour une batterie $\text{Li} // \text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$, un « plateau » irréversible dont la longueur augmente avec la surlithiation a été observé. La traversée du « plateau » est associée à une augmentation de la polarisation (100 mV contre 50 mV) et à un gain de capacité réversible (130 mAh/g contre 120 mAh/g) dans le domaine 2V-4.3V. De plus, comme le montre la **Figure D.1b**, le potentiel moyen décroît, avec un profil de décharge moins abrupt après le « plateau ». Par conséquent, des modifications structurales du matériau d'électrode positive sont attendues.

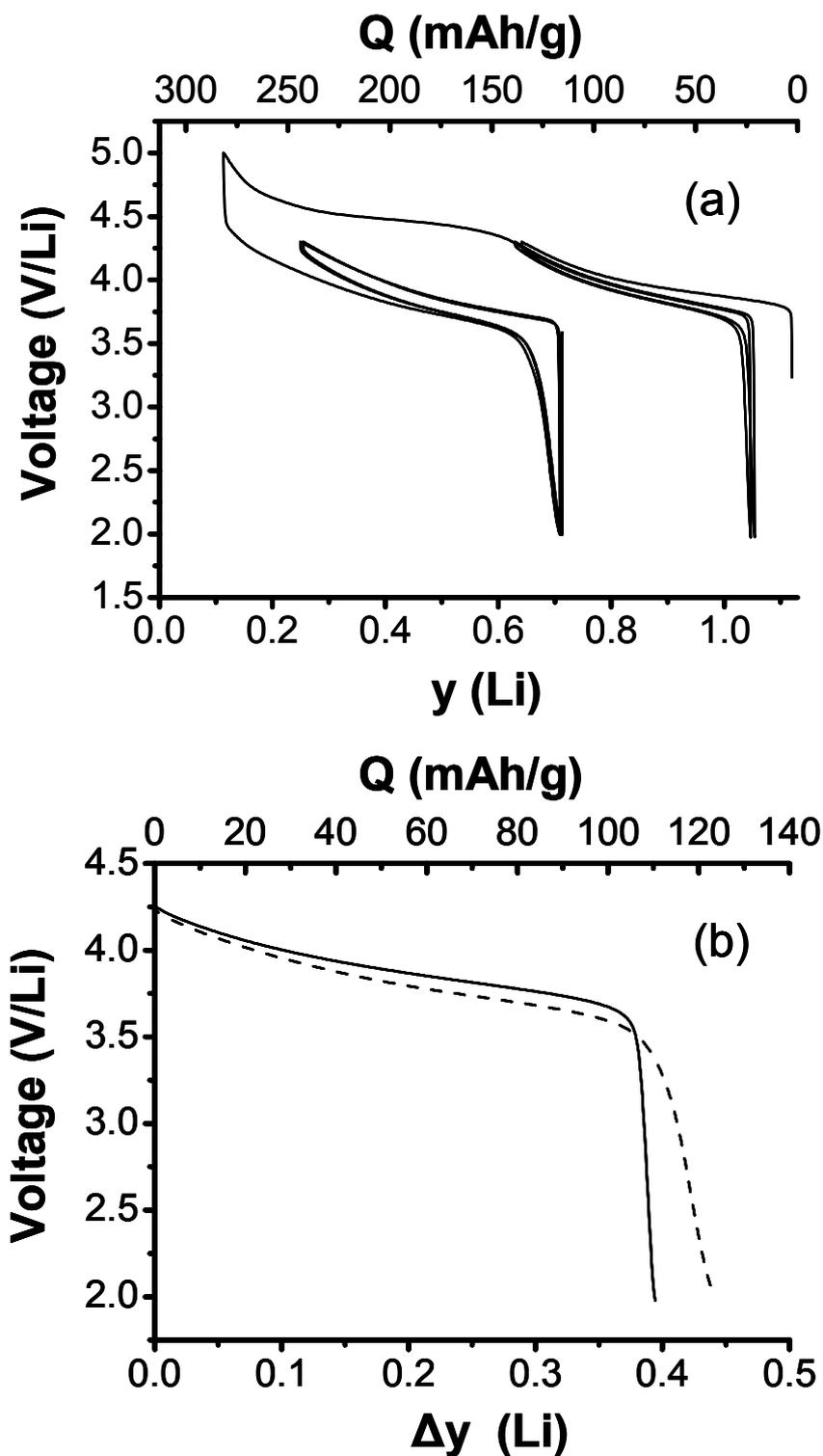


Figure D.1 : (a) Courbe de charge / décharge d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ cyclée à régime constant $C/20$ dans le domaine de potentiel 2.0-4.3V pendant 2 cycles, puis dans le domaine 2.0-5.0V pendant un cycle et enfin dans le domaine 2.0-4.3V pendant 2 cycles ; (b) Comparaison des courbes de décharge dans le domaine 2.0-4.3V avant (-) et après (- -) le « plateau ».

Dans le but de comprendre l'origine de ce « plateau » d'un point de vue redox, les distributions cationiques théoriques des matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ont été calculées à partir de celle du matériau initial déterminée dans la partie B. La **Figure D.2** montre son évolution durant la première charge, en supposant l'oxydation successive des ions Ni^{2+} en ions Ni^{3+} puis en ions Ni^{4+} puis celle des ions Co^{3+} en ions Co^{4+} . Pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$, on peut constater un échange de ~ 0.35 électrons supplémentaires alors que tous les ions de métaux de transition sont théoriquement à l'état tétravalent. Dans cette partie, une étude structurale et physico-chimique des matériaux désintercalés obtenus durant le premier cycle dans le domaine 3.2V-4.8V a donc été réalisée. Les mécanismes électrochimiques impliqués lors de ce « plateau » sont également discutés : ces caractérisations nous permettront ainsi de répondre à deux questions :

- (i) Y a-t-il un échange ionique Li^+/H^+ au cours du « plateau » électrochimique ?
- (ii) Peut-on confirmer le mécanisme de perte d'oxygène proposé dans la littérature ?

D.1. PREPARATION DES MATERIAUX

Les phases $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.374}\text{Mn}_{0.374}\text{Co}_{0.132}\text{O}_2$ ($y_{\text{elec.}} = 0.22, 0.54, 0.78$; $y_{\text{elec.}}$ pour les compositions calculées sur la base du nombre d'électrons échangés) ont été obtenues par désintercalation électrochimique du matériau $\text{Li}_{1.12}\text{Ni}_{0.374}\text{Mn}_{0.374}\text{Co}_{0.132}\text{O}_2$, en chargeant des batteries $\text{Li} // \text{Li}_{1.12}\text{Ni}_{0.374}\text{Mn}_{0.374}\text{Co}_{0.132}\text{O}_2$ jusqu'aux compositions souhaitées ($y_{\text{elec.}}$). Les phases $\text{Li}_y\text{Ni}_{0.374}\text{Mn}_{0.374}\text{Co}_{0.132}\text{O}_2$ ($y_{\text{elec.}} = 0.73, 0.93$) ont été obtenues en déchargeant des batteries $\text{Li} // \text{Li}_{1.12}\text{Ni}_{0.374}\text{Mn}_{0.374}\text{Co}_{0.132}\text{O}_2$ jusqu'à 3.2 V après une charge jusqu'à une composition en lithium, respectivement, de $y_{\text{elec.}} = 0.22$ (à la fin du « plateau ») et $y_{\text{elec.}} = 0.54$ (au début du « plateau »). Ces matériaux ont fait l'objet de nombreuses caractérisations détaillées dans la suite du manuscrit ; leurs compositions sont représentées sur la courbe de batterie schématique donnée à la **Figure D.3**.

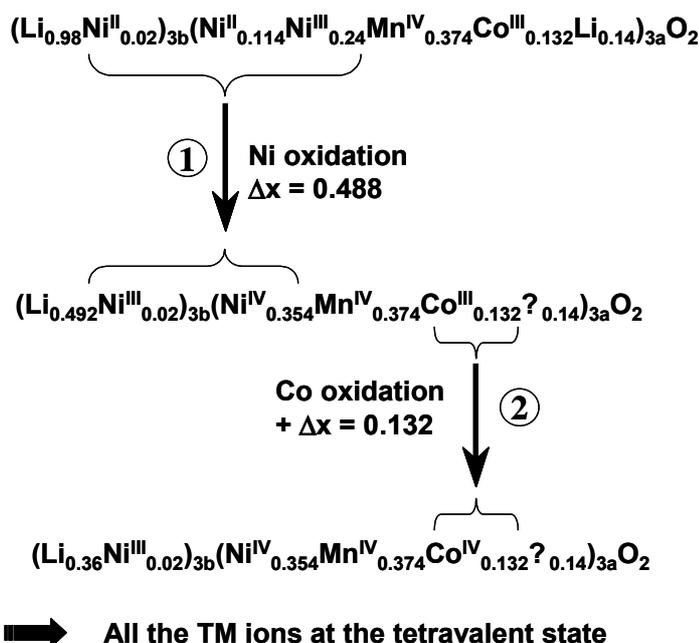
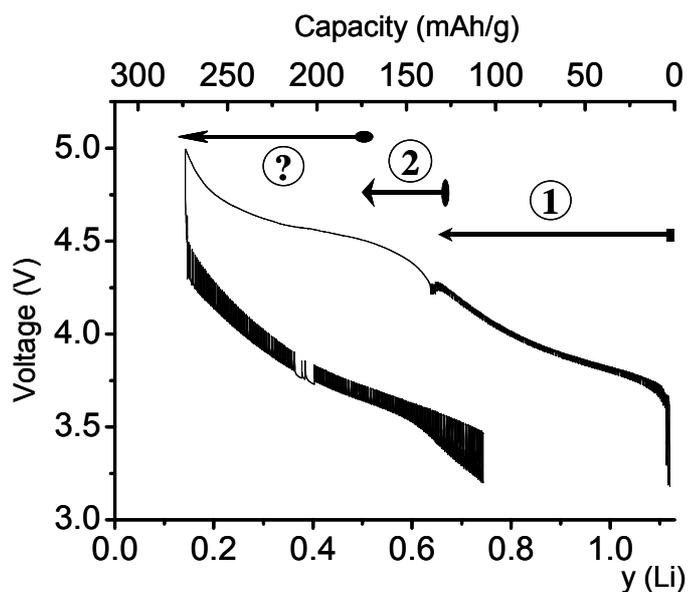


Figure D.2 : Premier cycle de charge/décharge obtenu dans la gamme de potentiel 3.2-5.0V pour le système $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (mode galvanostatique, C/300) dans des conditions telles que le matériau est toujours proche de l'équilibre (périodes alternées de relaxations jusqu'à ce que $dV/dt < 1 \text{ mV/h}$). La charge sur le « plateau » a été réalisée en mode galvanostatique continu de façon à éviter la dégradation de l'électrolyte à haut potentiel. Evolution théorique pendant la première charge de la distribution cationique, en supposant d'abord l'oxydation des ions Ni^{2+} en ions Ni^{4+} puis celle des ions Co^{3+} en ions Co^{4+} . Il est à noter que les 0.02 ions Ni^{2+} présents dans le site du lithium sont considérés comme oxydables jusqu'à l'état trivalent seulement [12].

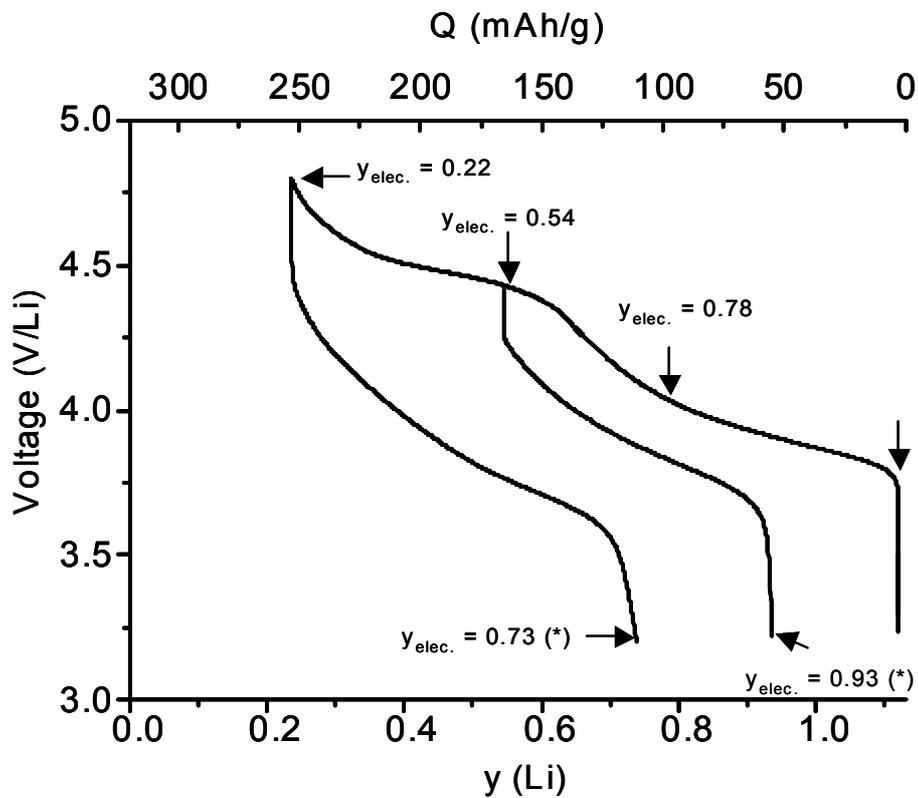


Figure D.3 : Les matériaux ayant fait l'objet de caractérisations approfondies sont indiqués sur ce schéma par des flèches. (*) : les matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ ($y_{elec.} = 0.73$ et 0.93) ont été obtenus en déchargeant des batteries jusqu'à 3.2 V à partir des compositions respectives $y_{elec.} = 0.22$ et 0.54 .

D.2- ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

D.2.1- Dosage chimique du Li

Pour confirmer que la surcapacité observée pour la batterie Li // $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ n'est pas due à une réaction parasite telle que la décomposition de l'électrolyte, le taux de lithium dans les phases $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y_{\text{elec.}}=1.12, 0.78, 0.54, 0.22, 0.93, 0.73$) a été dosé par absorption atomique. Comme cela apparaît dans le **Tableau D.1**, les valeurs expérimentales dosées pour les taux de lithium sont proches des valeurs nominales. Ces résultats montrent clairement que les ions lithium sont vraiment désintercalés de $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$, même dans le domaine de composition où les ions de métaux de transition sont théoriquement déjà tous au degré d'oxydation 4+. En effet, la formule correspondant à l'oxydation de tous les cations à l'état tétravalent est $(\text{Li}_{0.50}\text{Ni}^{\text{III}}_{0.02})_{3b}(\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.354}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.374}\text{Co}^{\text{IV}}_{0.132})_{3a}\text{O}_2$. Ceci exclue donc l'hypothèse selon laquelle le « plateau » puisse être associé uniquement à des réactions parasites qui n'impliqueraient pas le matériau lui-même, telles que des réactions de décomposition de l'électrolyte à la surface de l'électrode. A partir de ce paragraphe, le taux de lithium utilisé pour désigner les matériaux étudiés sera celui obtenu par les dosages chimiques ($y_{\text{titr.}}$).

$y_{\text{elec.}}$	$y_{\text{titr.}}$	Comment
1.12	1.12	Pristine material
0.78	0.83	Obtained during the 1 st charge
0.54	0.60	Obtained during the 1 st charge
0.22	0.30	Obtained during the 1 st charge
0.93	0.98	Obtained during the 1 st discharge after a charge just before the « plateau » (up to $y_{\text{elec.}} = 0.54$).
0.73	0.70	Obtained during the 1 st discharge after a charge on the « plateau » (up to $y_{\text{elec.}} = 0.22$).

Tableau D.1

Taux de lithium expérimentaux ($y_{\text{titr.}}$) obtenus par analyse chimique des matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ récupérés aux compositions ($y_{\text{elec.}}$) données par la courbe électrochimique ($y_{\text{elec.}} = 1.12, 0.78, 0.54, 0.22, 0.93, 0.73$).

D.2.2- Dosages redox

Les valeurs expérimentales du degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition obtenues pour les matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y = 1.12, 0.83, 0.60, 0.30$) par titration iodométrique en supposant la formule $\text{Li}_y\text{M}_{0.88}\text{O}_2$ sont reportées dans le **Tableau D.2** et sont comparées aux valeurs théoriques calculées à partir de la quantité de lithium réelle présente dans le matériau. Un bon accord est observé entre les valeurs expérimentales et théoriques, excepté pour le matériau obtenu en fin de charge ($y = 0.30$). Un degré d'oxydation moyen de 3.89 est déterminé expérimentalement pour les ions de métaux de transition alors qu'il est attendu de 4.20 si l'on suppose la formule $\text{Li}_{0.30}\text{M}_{0.88}\text{O}_2$ et l'éventuelle oxydation des ions manganèse au delà de l'état tétravalent. Ces résultats montrent que le degré d'oxydation moyen est quasiment constant sur le « plateau » (la variation étant de l'ordre de l'incertitude sur la mesure). D'autre part, ils suggèrent également que tous les ions Co^{3+} ne sont pas complètement oxydés pendant le « plateau » et que les ions manganèse restent à l'état tétravalent, du moins jusqu'à la composition en lithium $y = 0.30$. Des résultats similaires ont été récemment obtenus par Manthiram et al. pour le système $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [13].

$y_{\text{titr.}}$	oxid. state <small>(titrated)</small>	oxid. state <small>(calculated)</small>
1.12	3.25	3.27
0.83	3.60	3.60
0.60	3.86	3.86
0.30	3.89	4.20(*)

Tableau D.2

Degrés d'oxydation moyens expérimentaux (oxid. state (titrated)) obtenus par dosage iodométrique pour les matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y = 1.12, 0.83, 0.60, 0.30$). Comparaison avec les valeurs théoriques (oxid. state (calculated)) calculées à partir de la quantité de la quantité de lithium réelle ($y_{\text{titr.}}$) présente dans le matériau. () degré d'oxydation moyen calculé sur la base de l'oxydation potentielle des ions manganèse au delà de l'état tétravalent.*

Aucune évolution significative du degré d'oxydation moyen des métaux de transition n'a été observée sur le « plateau », malgré une diminution significative du taux de lithium dans le matériau. Ces observations sont en bon accord avec les deux hypothèses proposées dans la littérature : (i) une désintercalation du lithium de la structure compensée par une perte d'oxygène et/ou (ii) un mécanisme d'échange ionique Li^+/H^+ associé à une oxydation de l'électrolyte [1,2].

D.2.3- Résonance magnétique nucléaire du ^1H

Dans l'optique de statuer sur l'existence du mécanisme d'échange Li^+/H^+ associé partiellement par Bruce et al. au « plateau » de potentiel observé à 4.5 V/Li pour les matériaux très surlithiés [7,14], des matériaux désintercalés $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ obtenus lors du premier cycle de charge ont été analysés en RMN du ^1H , technique qui permet de caractériser directement la présence de protons insérés dans ces matériaux. Cette étude a été menée dans notre groupe de recherche en collaboration avec Michel Ménétrier.

D.2.3.1- Contexte de la RMN du ^1H

En RMN du ^1H , les interactions homonucléaires $^1\text{H}-^1\text{H}$ sont fortes pour des matériaux solides diamagnétiques tels que HCoO_2 et $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Néanmoins, comme le montre la **Figure D.4**, l'enregistrement des spectres en rotation à l'angle magique permet l'obtention d'un signal séparé en bandes de rotation, même si celles-ci restent larges et se recouvrent à leur base dans le cas de HCoO_2 .

Pour des matériaux solides paramagnétiques tels que HNiO_2 , il existe également l'interaction hyperfine avec les spins électroniques des ions Ni^{3+} , celle-ci se traduit en particulier par un très fort élargissement dipolaire spin électronique / spin nucléaire. La **figure D.4** montre également que, dans ce cas, l'enregistrement des spectres en rotation à l'angle magique ne suffit pas à réduire le signal en bandes de rotation. Le spectre de HNiO_2 présente également d'autres types de signaux (faiblement déplacés, dont l'un est séparé en bandes de rotation) correspondant vraisemblablement à différentes espèces de protons adsorbées à la surface du matériau.

L'interprétation de ces spectres est donnée ici car elle sert ensuite de base à la discussion des spectres obtenus pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$.

D.2.3.2- Etude de matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y \sim 0.3$) par RMN du ^1H

Nous avons synthétisé différents matériaux électrochimiquement par une désintercalation lente et continue à régime C/300, jusqu'à une composition en lithium d'environ 0.3 obtenue en fin de « plateau ». Les courbes de batteries associées à ces matériaux sont représentées sur la **Figure D.5a**.

Les taux de lithium donnés par la courbe électrochimique et ceux donnés par le dosage par absorption atomique sont comparés dans le **Tableau D.3**. Des écarts plus ou moins importants sont observés selon les matériaux.

Ces quatre matériaux ont été analysés par diffraction des rayons X ; les paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} ont été affinés. On peut noter que s'ils sont replacés sur la courbe d'évolution de paramètres de maille en fonction de la composition en lithium qui sera donnée à la **Figure D.9** dans la suite de ce manuscrit, ils suivent la tendance déjà établie.

Echantillon	Li courbe électrochimique	Dosage Li	a_{hex} (Å)	c_{hex} (Å)
A	0.22	0.30	2.8233(1)	14.476(1)
B	0.21	0.25	2.8252(1)	14.489(1)
C	0.25	0.25	2.8278(1)	14.435(1)
D	0.35	0.35	2.8248(1)	14.488(1)

Tableau D.3

Comparaison des taux de lithium expérimentaux (obtenus par dosage) et théoriques (calculés d'après le nombre d'électrons échangés au cours de la charge) de matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y \sim 0.3$) ainsi que leurs paramètres de maille.

Ces quatre matériaux ont été analysés par RMN du ^1H ; les spectres associés sont reportés sur la **Figure D.5b**. On remarque notamment des différences au niveau de l'intensité du signal très large, analogue à celui observé pour HNiO_2 , ce qui signifierait des taux différents de protons insérés.

Nous notons que les signaux de protons insérés les plus intenses ont été observés pour les échantillons A et B pour lesquels la différence entre les taux de lithium dosé et calculé est la plus élevée. Ceci pourrait s'expliquer par une décomposition de l'électrolyte à haut potentiel dans le cas de la préparation électrochimique de ces deux matériaux, celle-ci produisant des protons qui viendraient ensuite s'insérer dans la structure. De fait, dans les cas où un signal large a été observé sur les spectres de RMN du ^1H , on peut noter des variations erratiques du potentiel en fin de charge, typiques d'une réaction parasite de décomposition de l'électrolyte.

La comparaison des spectres de RMN du ^1H du matériau initial ($y = 1.12$), d'un matériau désintercalé avant le « plateau » ($y = 0.83$) et d'un matériau désintercalé jusqu'à la fin du « plateau » ($y = 0.35$, échantillon D) en l'absence de telle réaction parasite, reportée sur la **Figure D.6**, montre donc qu'il n'y a pas d'insertion de protons au cours de la première charge électrochimique, y compris sur le « plateau ».

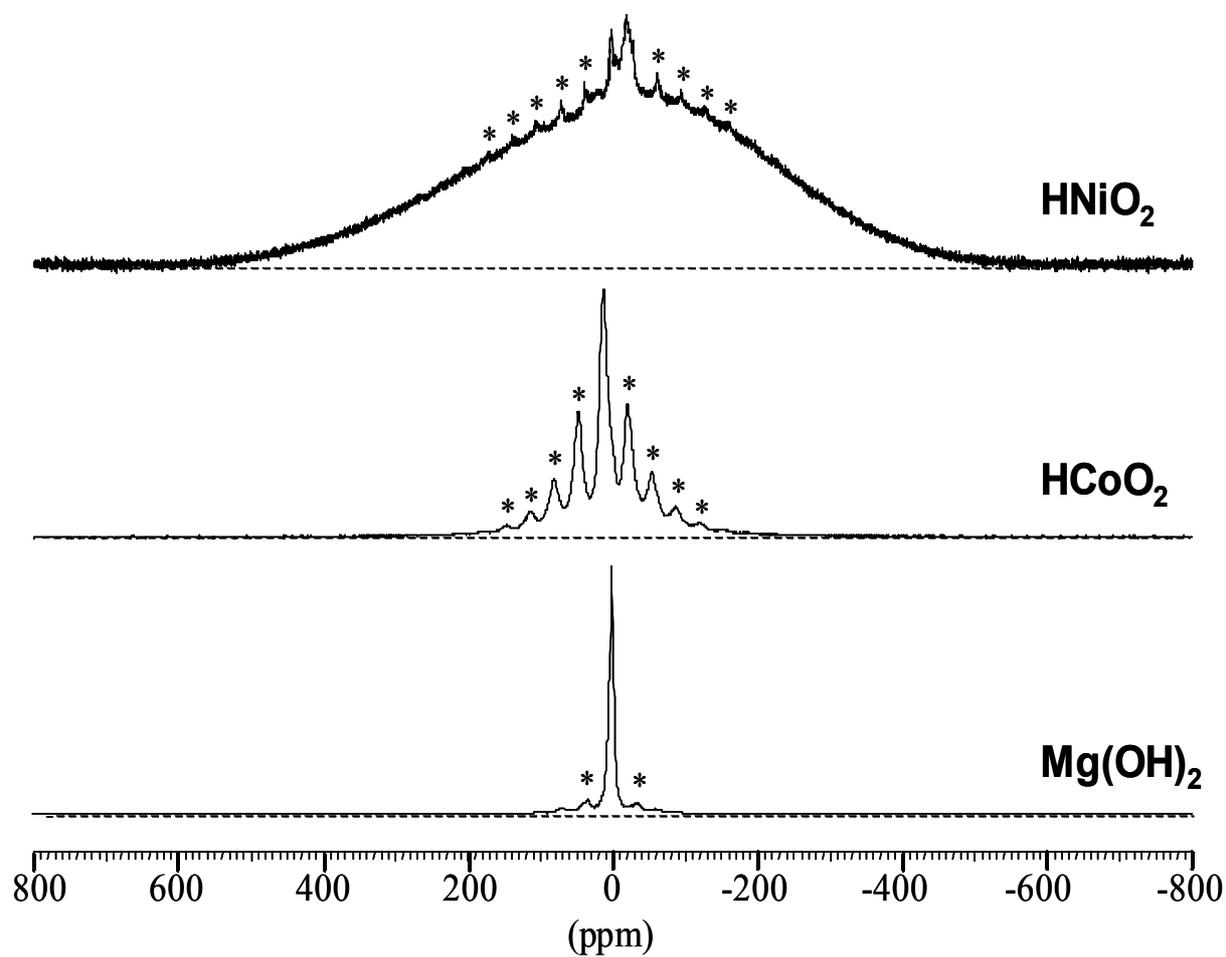


Figure D.4 : Spectres de RMN du ^1H enregistrés à l'angle magique (15 kHz) en mode Echo pour divers matériaux : HNiO_2 , HCoO_2 et Mg(OH)_2 ; * : bandes de rotation.

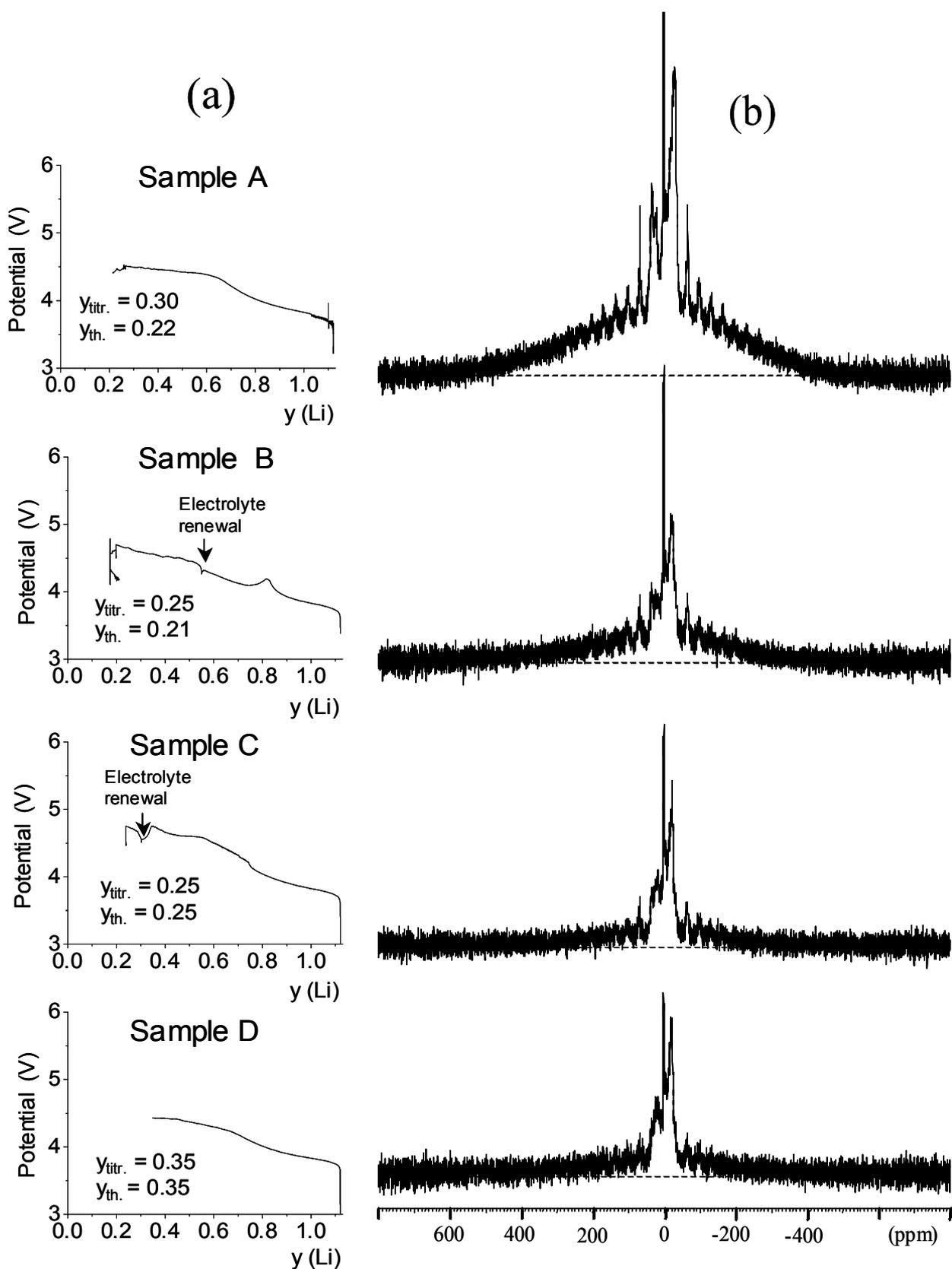


Figure D.5 : (a) Courbes de batteries associées à la synthèse électrochimique à régime C/300 des matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y \sim 0.3$). (b) Spectres de RMN du ^1H enregistrés à l'angle magique (15 kHz) en mode Echo pour ces mêmes matériaux.

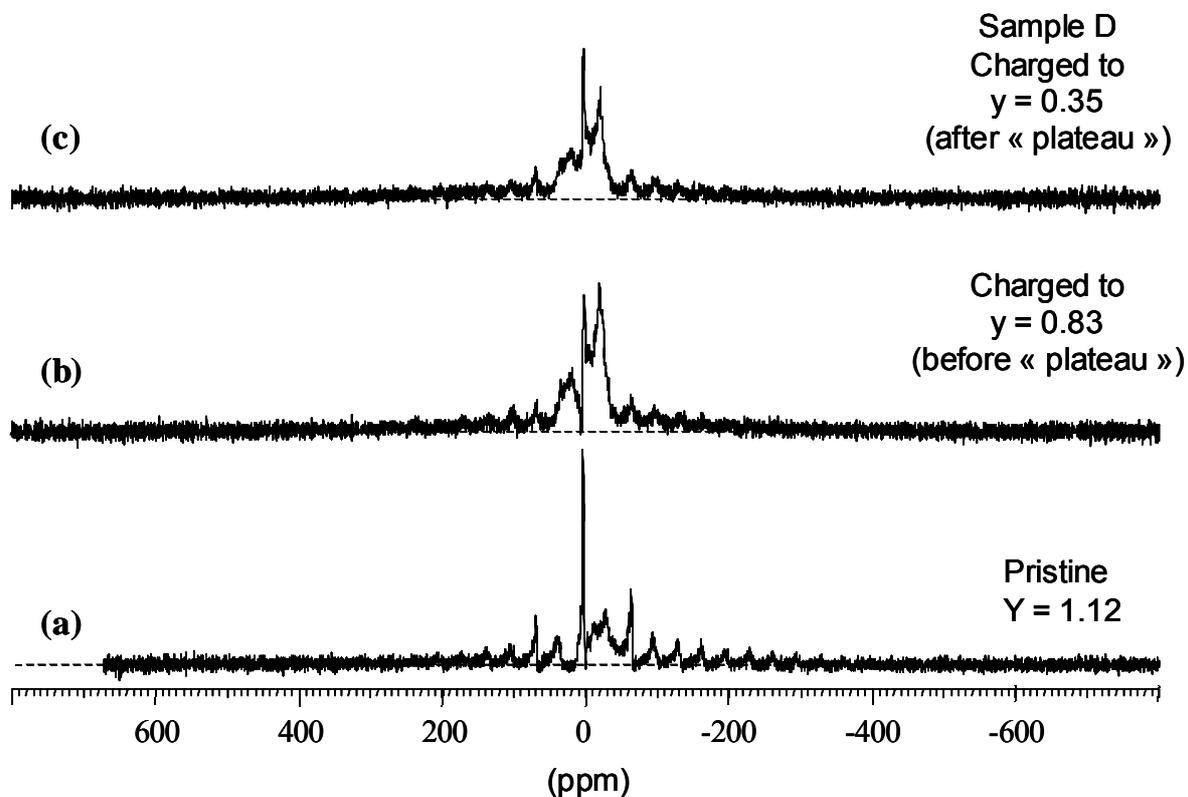


Figure D.6 : Spectres de RMN du ^1H enregistrés à l'angle magique (15 kHz) en mode Echo pour divers matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$: (a) matériau initial ($y = 1.12$), matériau obtenu en première charge et désintercalé jusqu'à $y = 0.83$ (avant « plateau ») et (c) matériau obtenu en première charge et désintercalé jusqu'à $y = 0.35$ (après « plateau »).

Il semble donc que nous puissions caractériser par RMN la présence de protons insérés dans nos matériaux, et que celle-ci ne se manifeste que dans les cas où une décomposition de l'électrolyte se produit durant la désintercalation. Nous pouvons donc conclure que le mécanisme intrinsèque au « plateau » se produisant lors de la première charge des matériaux surlithiés n'implique pas l'insertion de protons dans le matériau.

D.3. ANALYSE STRUCTURALE

D.3.1. Diffraction des rayons X

La **figure D.7a** montre les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y = 0.83, 0.60, 0.30$) obtenus pendant la première charge. Ils sont comparés à celui du matériau initial ($y = 1.12$). Toutes les raies peuvent être indexées sur la base de la maille hexagonale d'une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$, exceptées les petites raies situées dans le domaine angulaire $20\text{-}25^\circ$ (2θ). La séparation du doublet (018)/(110) augmente significativement jusqu'au début du « plateau » et semble rester constante pendant le « plateau », suggérant une très faible évolution des paramètres de maille dans le domaine de composition en lithium $0.3 < y < 0.6$.

Comme le montre la **Figure D.7b**, le matériau initial présente des raies de surstructure dans le domaine angulaire $20\text{-}25^\circ$ (2θ) dues à un ordre cationique entre les ions Li, Ni, Mn et Co dans les sites α et β des feuillets (cf partie C de ce manuscrit). Ces raies de surstructure disparaissent avec la désintercalation du lithium et ne sont plus détectables pour le matériau désintercalé en fin de « plateau » ($y = 0.30$), comme cela a également été observé par Hong et al. pour d'autres systèmes surlithiés tels que Li_2MnO_3 , $\text{Li}[\text{Ni}_{0.20}\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.60}]\text{O}_2$ et $\text{Li}[\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$ [15]. Ceci indique une perte de l'ordre cationique dans le feuillet durant le « plateau ». Yoon et al. ont montré par des expériences de RMN du ^6Li que deux types d'ions lithium sont impliqués dans les processus électrochimiques, les ions lithium du feuillet et ceux de l'espace interfeuillet [16]. La seule désintercalation des ions lithium du feuillet durant la charge, sans migration des ions de métaux de transition, ne peut causer la diminution d'intensité observée pour ces raies. En effet, le rapport des pouvoirs diffractants entre les sites α et β resterait quasiment inchangé si un ion lithium était seulement remplacé

par une lacune dans le feuillet. L'évolution observée indiquerait donc une migration cationique au sein du feuillet durant le « plateau ».

Comme le montre la **Figure D.8a-c**, le diagramme de diffraction du matériau réintercalé ($y = 0.98$) après une charge jusqu'au début du « plateau » semble très similaire à celui du matériau initial ($y = 1.12$), d'après le rapport d'intensité du doublet (018) / (110) et la présence des raies de surstructure dans le domaine angulaire 20-25° (2θ) range. Par contre, l'absence de raies de surstructure et un doublet (018) / (110) différent en intensité et en position ont été observés pour le diagramme de diffraction des rayons X du matériau réintercalé ($y = 0.70$) après une charge jusqu'à la fin du « plateau ». Ceci confirme que l'ordre dans les feuillets a été perdu de façon irréversible lors de la traversée du « plateau ». Une large bosse de très faible intensité vers 22.5° (2θ) a été observée, elle n'est pas clairement reproductible et n'a donc pas pu être expliquée.

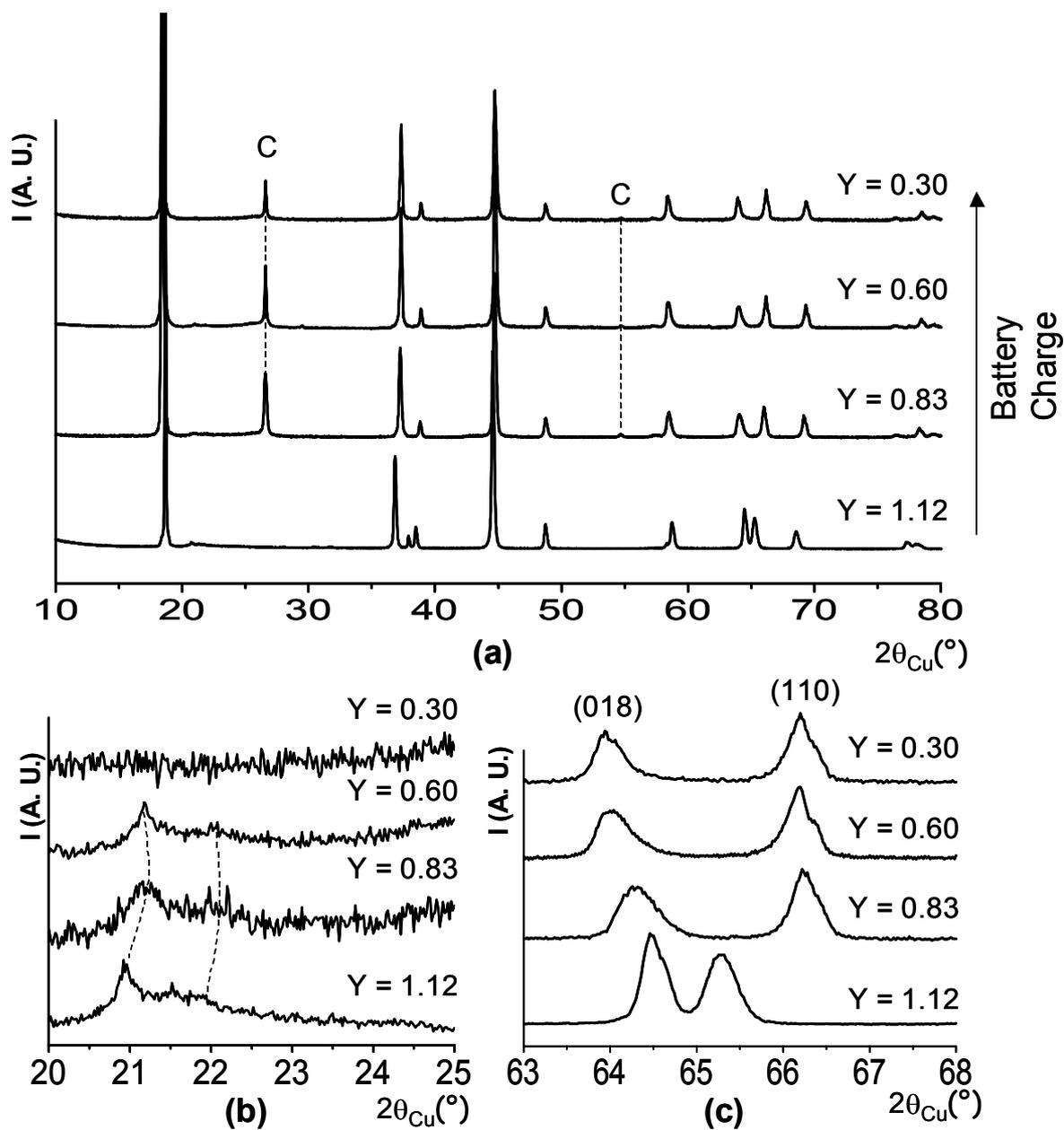


Figure D.7 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y = 0.83, 0.60, 0.30$) obtenus au cours de la première charge, comparés à celui du matériau initial ($y = 1.12$); (b) Agrandissement dans le domaine angulaire $20-25^{\circ}$ ($2\theta_{\text{Cu}}$); (c) Agrandissement dans le domaine angulaire $63-68^{\circ}$ ($2\theta_{\text{Cu}}$). "C": raies de diffraction du graphite.

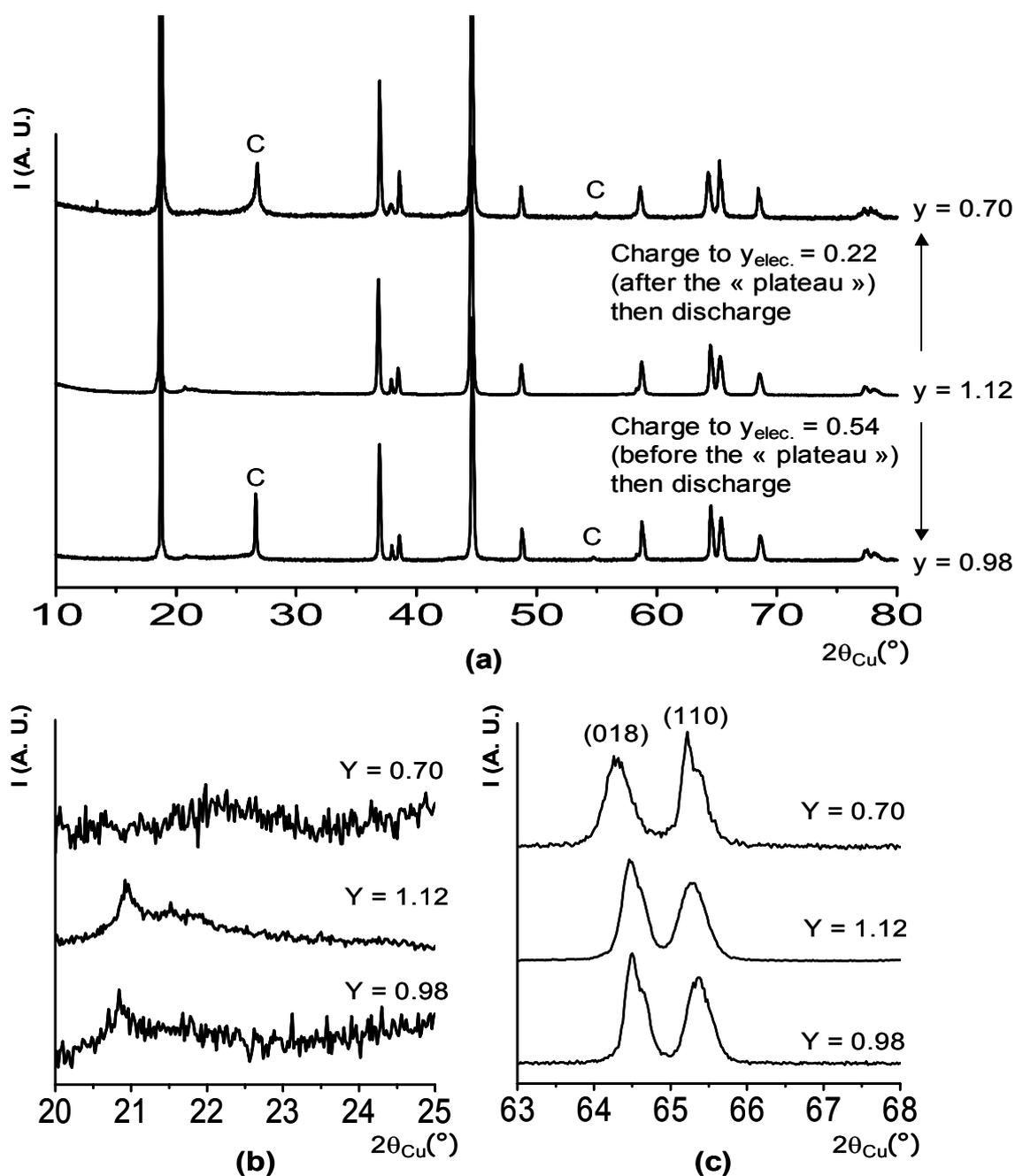


Figure D.8 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ ($y = 0.98, 0.70$) obtenus au cours de la première décharge après une charge jusqu'à une composition respective de $y_{elec.} = 0.54$ et 0.22 , comparés à celui du matériau initial ($y = 1.12$) ; (b) Agrandissement dans le domaine angulaire $20-25^{\circ}$ ($2\theta_{Cu}$) ; (c) Agrandissement dans le domaine angulaire $63-68^{\circ}$ ($2\theta_{Cu}$). "C": raies de diffraction du graphite.

Les affinements structuraux des données de diffraction des rayons X de matériaux obtenus en première charge ont été réalisés en considérant la maille hexagonale d'une structure de type α -NaFeO₂ (groupe d'espace R-3m). L'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition en lithium pour les matériaux désintercalés et réintercalés est résumée dans le **Tableau D.4**.

La **Figure D.9** montre l'évolution des paramètres a_{hex} et c_{hex} en fonction de la composition en lithium, en comparaison de celle observée pour LiNiO₂. [17]. Jusqu'à la composition en lithium ($y = 0.60$), le paramètre a_{hex} décroît et le paramètre c_{hex} augmente. En effet, au début de la désintercalation du lithium, l'oxydation des ions de métaux de transition induit une diminution de la distance métal-métal et donc celle du paramètre a_{hex} ; il faut remarquer que cette diminution est plus lente que pour LiNiO₂ : ceci pourrait être attribué à la formation de lacunes de lithium dans le feuillet. Lors de la désintercalation, les ions lithium ne jouent plus leur rôle d'écrantage, entraînant alors une répulsion électrostatique croissante entre les couches d'oxygène situées de part et d'autre de l'espace interfeuillet ; il en résulte une légère augmentation du paramètre c_{hex} . Dans le domaine de composition $0.30 < y < 0.60$ (pendant le « plateau »), aucune variation significative des paramètres de maille n'a été observée. Dans le domaine $0.1 < y < 0.3$, le paramètre a_{hex} augmente à nouveau, contrairement à ce qui est usuellement observé pour les systèmes Li_y(Ni,M)O₂ (M = Al, Ti) [18-20]. La variation de volume est très faible lors de la première charge ($\Delta V/V \sim 1\%$), comme il a également été observé par Lu et al. pour des matériaux surlithiés Li(Li,Ni,Mn)O₂ [1].

Concernant les phases réintercalées, leurs paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} sont plus élevés que ceux observés pour le matériau initial, en particulier pour le matériau Li_{0.70}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O₂ récupéré en fin de décharge après le « plateau ». Or, en l'absence de modification structurale du réseau hôte, les valeurs de a_{hex} sont par exemple attendues plus faibles que celle observée pour le matériau initial.

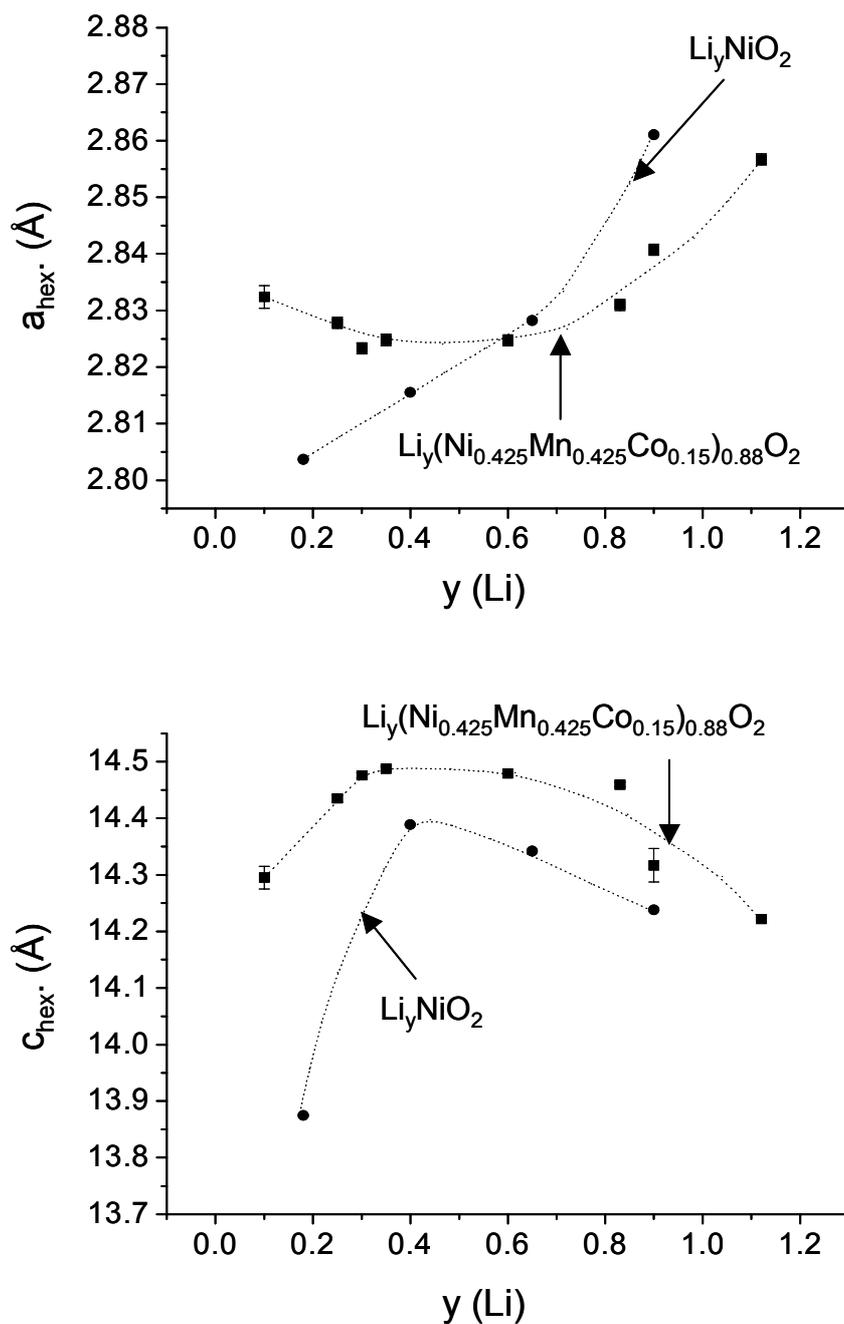


Figure D.9 : Evolution des paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} en fonction de la composition en lithium (y) lors de la première charge électrochimique du système $Li_{1.12}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$; les données sont comparées à celles obtenues pour $LiNiO_2$. Les lignes pointillées sont données pour faciliter la lecture de la figure.

y	a _{hex.} (Å)	c _{hex.} (Å)	V (Å ³)	z _{ox.}	S _(MO₂) (Å) (*)	I _(LiO₂) (Å) (**)	M-O (Å)
1.12	2.8566(5)	14.222(4)	100.5(1)	0.2599(2)	2.09(2)	2.65(2)	1.96(1)
0.83 #	2.8293(3)	14.469(4)	100.1(1)	-	-	-	-
0.60 #	2.8246(3)	14.471(4)	100.4(1)	-	-	-	-
0.30 #	2.8238(3)	14.476(4)	100.1(1)	-	-	-	-
0.98	2.8583(3)	14.248(2)	100.8(1)	0.2584(6)	2.14(6)	2.61(6)	1.96(1)
0.70	2.8649(3)	14.327(2)	101.8(1)	0.2613(6)	2.06(6)	2.71(6)	1.95(1)

Les écarts types ont été multipliés par le facteur *Scor* [21].

(*) Epaisseur du feuillet : $S_{(MO_2)} = 2(1/3 - z_{ox.})c_{hex.}$; z_{ox.} la coordonnée atomique des ions oxygène.

(**) Epaisseur de l'espace interfeuillet : $I_{(LiO_2)} = c_{hex.}/3 - S_{(MO_2)}$.

Tableau D.4

Paramètres structuraux déterminés pour les matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ ($y = 1.12, 0.83, 0.60, 0.30, 0.98, 0.70$) par l'affinement par la méthode de Rietveld de leurs données de diffraction des rayons X. Le symbole (#) indique que les diagrammes ont été affinés en Full pattern matching uniquement.

Dans la partie B, nous avons montré par l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de $Li_{1.12}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$, que la distribution cationique de ce matériau pouvait s'écrire : $(Li_{0.98}Ni_{0.02})_{3b}(Li_{0.14}Ni_{0.354}Mn_{0.374}Co_{0.132})_{3a}O_2$.

Pour les deux matériaux réintercalés étudiés, l'affinement a été mené en plusieurs étapes décrites ci-dessous pour $Li_{0.70}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$:

1^{ère} étape : $(Li_{0.70}Ni_{0.02}\square_{0.28})_{3b}(\square_{0.14}Ni_{0.354}Mn_{0.374}Co_{0.132})_{3a}O_2$

2^{ème} étape : $(Li_{0.70}Ni_{0.02+z}\square_{0.28-z})_{3b}(\square_{0.14+z}Ni_{0.354-z}Mn_{0.374}Co_{0.132})_{3a}O_2$, avec une migration cationique éventuelle du feuillet vers l'espace interfeuillet.

3^{ème} étape : $(Li_{0.70}Ni_{0.02+z}\square_{0.28-z})_{3b}(\square_{0.14+z}Ni_{0.354-z}Mn_{0.374}Co_{0.132})_{3a}O_{2-\delta}$, avec une augmentation possible du rapport M/O et donc une perte d'oxygène.

Dans une première étape, le taux d'occupation des ions Ni dans l'espace interfeuillet a été fixé à 0.02, c'est à dire à la valeur obtenue pour le matériau initial. Nous avons considéré la présence de lacunes de lithium dans le site 3a, en accord avec les résultats de RMN du ⁶Li reportés par C. Grey et al. pour les matériaux de type Li(Li,Ni,Mn)O₂ montrant une désintercalation des ions lithium du feuillet dès le début de la charge [22]. Les taux d'occupation des ions nickel, manganèse et cobalt ont été fixés, respectivement, à 0.354, 0.374 et 0.132 dans le site 3a. Dans une deuxième étape, le taux d'occupation des ions nickel dans l'espace interfeuillet a été affiné pour prendre en compte une éventuelle migration de ces

ions, le taux total d'ions nickel étant contraint à être égal à 0.374. Il est important de préciser que le choix des ions qui migrent (ici, les ions nickel) est arbitraire : en effet, du point de vue de la diffraction des rayons X, il n'est pas possible de choisir entre les ions Ni, Mn et Co, car ces ions ont des pouvoirs diffractants très similaires ; du point de vue de la chimie du solide, tous ces ions seraient théoriquement à l'état tétravalent et possèdent donc des rayons ioniques très voisins ($r(\text{Ni}^{4+}) = 0.48 \text{ \AA}$; $r(\text{Mn}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$; $r(\text{Co}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$). Dans une troisième étape, le taux d'occupation des ions oxygène a été affiné afin de statuer sur une éventuelle perte d'oxygène.

D'après l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X, la formule suivante : $(\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{0.02})_{3b}(\square_{0.14}\text{Ni}_{0.374}\text{Mn}_{0.374}\text{Co}_{0.132})_{3a}\text{O}_2$ s'est avérée décrire au mieux la structure moyenne de $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. La comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé est donnée sur la **Figure D.10a**. Une bonne minimisation de la différence a été obtenue, avec des facteurs de fiabilité assez faibles ($R_B = 9.67 \%$; $R_{wp} = 15.6 \%$), suggérant que la structure moyenne de $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ est relativement bien décrite avec le modèle structural choisi. Le taux d'ions nickel déterminé dans le site du lithium est égal à celui du matériau initial ; de plus, le rapport M/O est égal à 0.88/2.00(1), comme pour le matériau initial. Le degré d'oxydation moyen des métaux de transition calculé à partir de cette formule est égal à 3.43, en bon accord avec la valeur expérimentale de 3.45 déterminée pour ce matériau. Par conséquent, d'après la diffraction des rayons X, aucun changement structural significatif n'est observé pour ce matériau réintercalé après une charge jusqu'au début du « plateau ».

Par contre, l'affinement du diagramme de $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ nous a conduit à proposer la distribution cationique : $(\text{Li}_{0.70}\text{Ni}_{0.04}\square_{0.26})_{3b}(\square_{0.16}\text{Ni}_{0.334}\text{Mn}_{0.374}\text{Co}_{0.132})_{3a}\text{O}_{1.89}$ qui conforte donc l'hypothèse d'une perte d'oxygène. Cette formule montre que 5.5% d'ions oxygène ont été perdus pendant le cyclage dans le domaine de potentiel 2-4.8V, avec une évolution du rapport M/O de 0.44 initialement à 0.465 pour $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{1.89}$. Une augmentation du taux de métal dans le site du lithium a également été observée (0.04 contre 0.02 initialement). Il est intéressant de noter que l'augmentation de polarisation observée sur la **Figure D.1** peut provenir, du moins partiellement, de cette augmentation du taux d'ions de métaux de transition dans l'espace interfeuillet quand la batterie est chargée jusqu'à la fin du « plateau ».

L'affinement des données de diffraction des rayons X ne permet néanmoins pas de trancher entre un modèle structural avec des lacunes d'oxygène, correspondant vraiment à la formule $(\text{Li}_{0.70}\text{Ni}_{0.04}\square_{0.26})_{3b}(\square_{0.16}\text{Ni}_{0.334}\text{Mn}_{0.374}\text{Co}_{0.132})_{3a}\text{O}_{1.89}$ et un modèle caractérisé par une

perte d'oxygène en surface suivi par une contraction du réseau oxygéné et correspondant à la formule $\text{Li}_{0.74}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.93}\text{O}_2$. Les deux modèles structuraux présentent un rapport M/O de 0.465. Les facteurs de reliabilité sont légèrement plus faibles dans le cas de l'hypothèse des lacunes d'oxygène ($R_B = 5.6\%$; $R_{wp} = 17.5\%$ contre $R_B = 6.0\%$; $R_{wp} = 20.2\%$), du fait d'un paramètre affiné supplémentaire. La comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé dans le cas du modèle des lacunes ponctuelles d'oxygène est donnée à la **Figure D.10b**.

Cette étude par diffraction des rayons X a ainsi révélé que le « plateau » irréversible observé pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ à 4.5V/Li est associé à des modifications structurales significatives : (i) une réorganisation cationique au sein des couches de métaux de transition, montrée par la perte des raies de surstructure ; (ii) une perte d'oxygène en accord avec une évolution du rapport M/O (0.465 pour $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.374}\text{Mn}_{0.374}\text{Co}_{0.132})_{0.88}\text{O}_{1.89}$ contre 0.44 pour le matériau initial) et (iii) une migration cationique du feuillet vers l'espace interfeuillet.

Il est également intéressant de souligner à ce stade que le degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition pour $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (sans considérer de perte d'oxygène) et pour $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{1.89}$ ou $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.93}\text{O}_2$ (en considérant une perte d'oxygène) sont, respectivement, de 3.75 et de 3.50, tandis que la valeur déterminée expérimentalement est de 3.39. Cette comparaison conforte également la perte d'oxygène, même si on aurait pu s'attendre à une valeur de δ plus importante (d'après le degré d'oxydation moyen expérimental, on aurait attendu $\delta = 0.16$).

Il faut également noter que la prise en compte de cette perte d'oxygène, soit la formule $\text{Li}_y\text{M}_{0.88}\text{O}_{1.89}$ au lieu de $\text{Li}_y\text{M}_{0.88}\text{O}_2$, pour corriger les résultats issus des dosages chimiques du lithium et des titrations iodométriques (soit du degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition) entraîne pour les matériaux ayant « vu » le plateau une variation des valeurs qui reste inférieure à la précision des dosages.

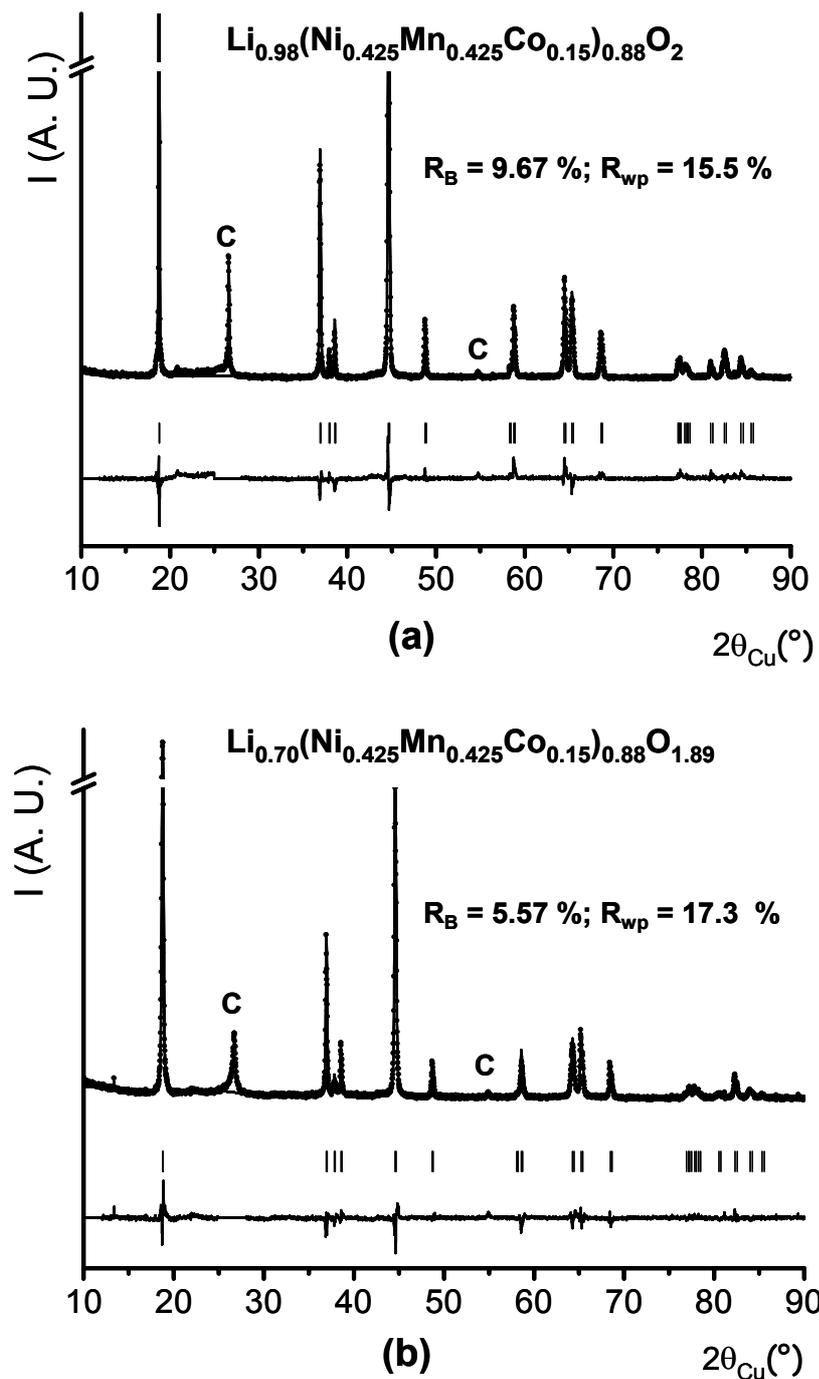


Figure D.10 : Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) pour (a) $Li_{0.98}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ et (b) $Li_{0.70}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_{2-\delta}$. "C": raies de diffraction du graphite de l'électrode positive.

D.3.2. Diffraction électronique

Ces expériences de diffraction électronique ont été réalisées afin de conforter les résultats obtenus en diffraction des rayons X, et donc pour confirmer la perte de l'ordre cationique dans les feuillets des matériaux ayant « vu » le « plateau » de potentiel à 4.5V/Li. Nous avons donc comparé les résultats obtenus pour le matériau $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (obtenu en fin de première décharge après une charge jusqu'au début du « plateau ») et le matériau $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (matériau obtenu en fin de première décharge après une charge jusqu'à la fin du « plateau »).

La **Figure D.11** montre une série de clichés de diffraction électronique collectés sur un même cristal de $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ et obtenus par rotation autour de l'axe $[110]^*$. Ces clichés sont représentatifs de tous les cristaux de $\text{Li}_{0.98}(\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Ils sont directement comparables à ceux obtenus pour le matériau initial $\text{Li}_{1.12}(\text{Mn}_{0.425}\text{Ni}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ présentés à la **Figure C.2** ; il s'agit en effet des mêmes axes de zone ($\sim [1-10]_{\text{hex.}}$, $[8-81]_{\text{hex.}}$, $[5-51]_{\text{hex.}}$, $[7-72]_{\text{hex.}}$ et $[2-21]_{\text{hex.}}$). Comme cela a été déjà mentionné dans la partie C, les spots intenses sont indexables dans le groupe d'espace R-3m ; les spots supplémentaires, moins intenses, sont situés exactement au tiers de la distance d_{110}^* , en bon accord avec la présence d'une surstructure de type $\sqrt{3}.a_{\text{hex.}} \times \sqrt{3}.a_{\text{hex.}}$ dans le plan des ions de métaux de transition. Les clichés correspondant à l'axe de zone $[1-10]_{\text{hex.}}$ montrent des lignes de diffusion avec des zones de plus forte intensité, parallèles à l'axe c^* et perpendiculaires à la direction $[110]^*$. Tous les clichés obtenus pour ce matériau réintercalé sont similaires dans la position et l'intensité des spots ou des lignes de diffusion à ceux obtenus pour le matériau initial $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. L'ordre cationique observé pour le matériau initial est donc conservé pour le matériau $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ cyclé dans le domaine de potentiel 2.0 – 4.3V. Ces expériences de diffraction électronique sont donc en accord avec les résultats de diffraction des rayons X.

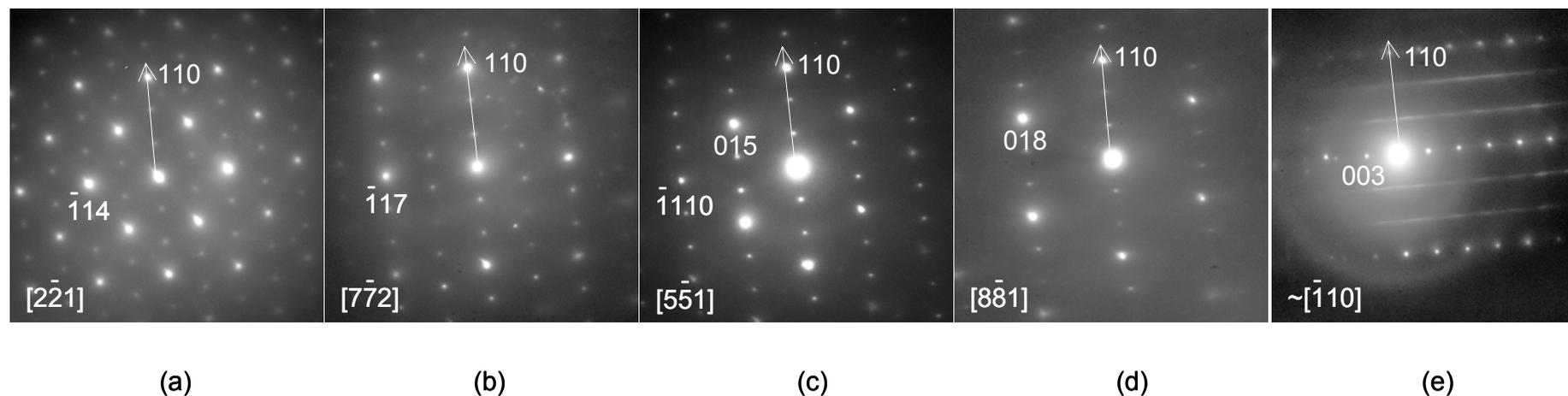


Figure D.11 : Clichés de diffraction électronique correspondant aux axes de zone : (a) $[2-21]_{hex.}$, (b) $[7-72]_{hex.}$, (c) $[5-51]_{hex.}$, (d) $[8-81]_{hex.}$ et (e) $\sim[1-10]_{hex.}$ de $Li_{0.98}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$. Ils sont indexés dans le groupe d'espace $R-3m$. La série a été obtenue sur le même cristal par rotation autour de l'axe $[110]^*$. Les angles entre deux clichés consécutifs sont, respectivement : 15.8° , 9.6° , 10.1° et $\sim 18^\circ$.

Les **figures D.12(a-d)** montrent des clichés de diffraction électronique collectés sur un même cristal de $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Ces clichés sont représentatifs de l'ensemble des cristaux observés pour ce matériau. Le cliché correspondant à l'axe de zone $[1-10]_{\text{hex}}$ montre des lignes de diffusion d'intensité très faible, parallèles à l'axe c^* et divisant la distance $[110]^*$ par trois, mais aussi des lignes de diffusion beaucoup plus intenses suivant l'axe c^* lui-même. Les figures **D.12(a-b)**, montrent que les lignes de diffusion suivant l'axe c^* sont conservées par rotation autour de l'axe $[003]^*$. La très faible intensité observée pour la première série de lignes de diffusion suggère la perte de la surstructure $\sqrt{3} \cdot a_{\text{hex}} \times \sqrt{3} \cdot a_{\text{hex}}$ dans les feuillets. La présence des lignes de diffusion selon la direction c^* suggère la présence de fluctuations de l'épaisseur de l'espace interfeuillelet

Les clichés présentés sur les **figures D.12(b-d)** sont obtenus par rotation autour de l'axe $[110]^*$. Contrairement à ce qui est observé pour le matériau initial $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ et pour le matériau $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$, aucun spot de surstructure n'est observé sur les clichés correspondant aux axes de zone $[4-4-1]_{\text{hex}}$ et $[8-81]_{\text{hex}}$, en bon accord avec des lignes de diffusion de très faible intensité observées à la **figure D.12b**.

La comparaison des clichés de diffraction électronique, enregistrés dans des conditions identiques et correspondant aux axes de zone $[1-10]_{\text{hex}}$ et $[8-81]_{\text{hex}}$, pour les matériaux $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ montrent une quasi disparition des spots de surstructure ou des lignes de diffusion caractéristiques de l'ordre cationique dans les feuillets pour le matériau $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (réintercalé après la traversée du « plateau ») (**Figure D.13**). Ces expériences de diffraction électronique montrent donc qu'il y a perte de l'ordre cationique au sein des feuillets lors de la traversée du « plateau » électrochimique, en bon accord avec la perte des raies de surstructure enregistrée en diffraction des rayons X.

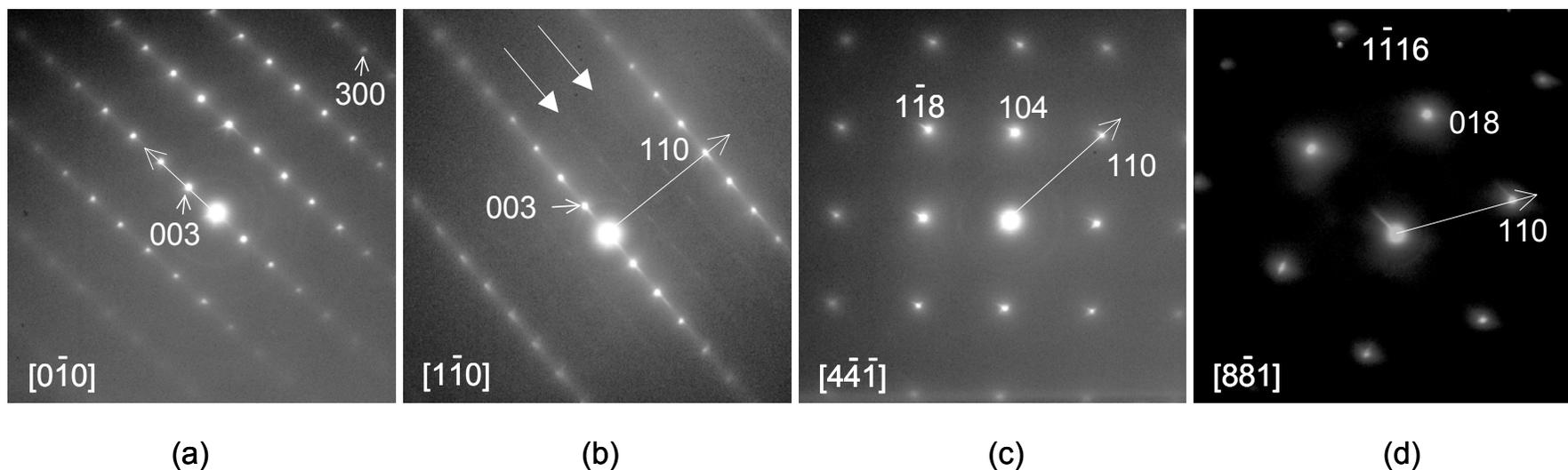


Figure D.12 : Clichés de diffraction électronique enregistrés sur un même cristal de $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ et correspondant aux axes de zone : (a) $[0\bar{1}0]_{\text{hex}}$, (b) $[1\bar{1}0]_{\text{hex}}$, (c) $[4\bar{4}\bar{1}]_{\text{hex}}$, (d) $[8\bar{8}1]_{\text{hex}}$. Ils sont indexés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Les clichés (a) et (b) ont été obtenus par rotation autour de l'axe $[003]^*$ alors que les clichés (b-d) ont été obtenus par rotation autour de l'axe $[110]^*$. Les angles entre deux clichés consécutifs sont respectivement : 30° , 35.7° , 15.9° .

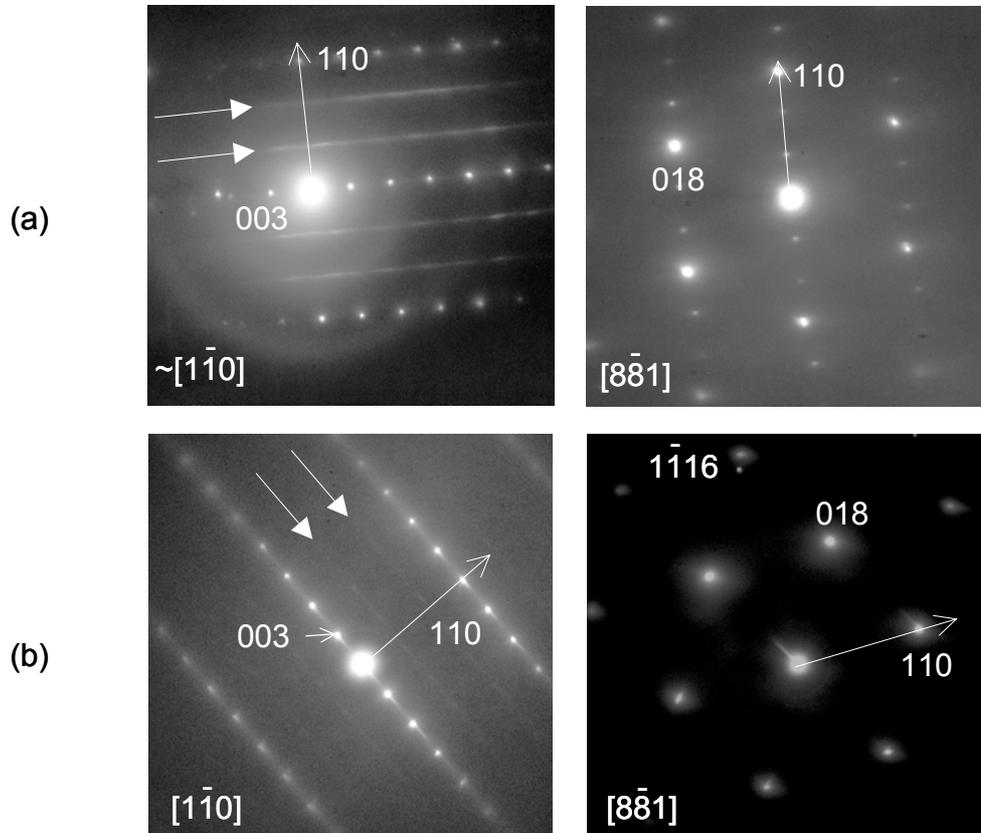


Figure D.13 : Clichés de diffraction indexés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ et correspondant aux axes de zone $[1\bar{1}0]_{hex.}$ et $[8\bar{8}1]_{hex.}$ pour (a) $Li_{0.98}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ et (b) $Li_{0.70}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$.

D.3.3. Mesures magnétiques

La **figure D.14** montre la comparaison des courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué pour les matériaux réintercalés $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (chargé avant « plateau » et déchargé), $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ (chargé après « plateau » et déchargé) et du matériau initial. L'aimantation rémanente à champ nul enregistrée pour $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ est significativement plus grande que celles observées pour $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ et le matériau initial, suggérant une plus grande quantité d'ions paramagnétiques dans l'espace interfeuille pour $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ [18,23,24]. Les degrés d'oxydation moyens des ions de métaux de transition déterminés pour $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (*oxid. state* = 3.43) et $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ (*oxid. state* = 3.39) sont en effet très proches. Ces deux matériaux contiennent donc environ la même quantité d'espèces paramagnétiques. La plus grande aimantation rémanente à champ nul observée pour $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ suggère pour ce matériau le plus fort taux d'ions paramagnétiques dans l'espace interfeuille, en bon accord avec les distributions cationiques obtenues par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X. De plus, le degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition du matériau initial étant de 3.25, son aimantation rémanente à champ nul serait encore plus élevée que celle observée pour $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ si aucune migration d'ions paramagnétiques du feuillet vers l'espace interfeuille ne s'était produite. Les mesures magnétiques confirmeraient donc la migration de cations de métaux de transition du feuillet vers l'espace interfeuille au cours du « plateau » électrochimique.

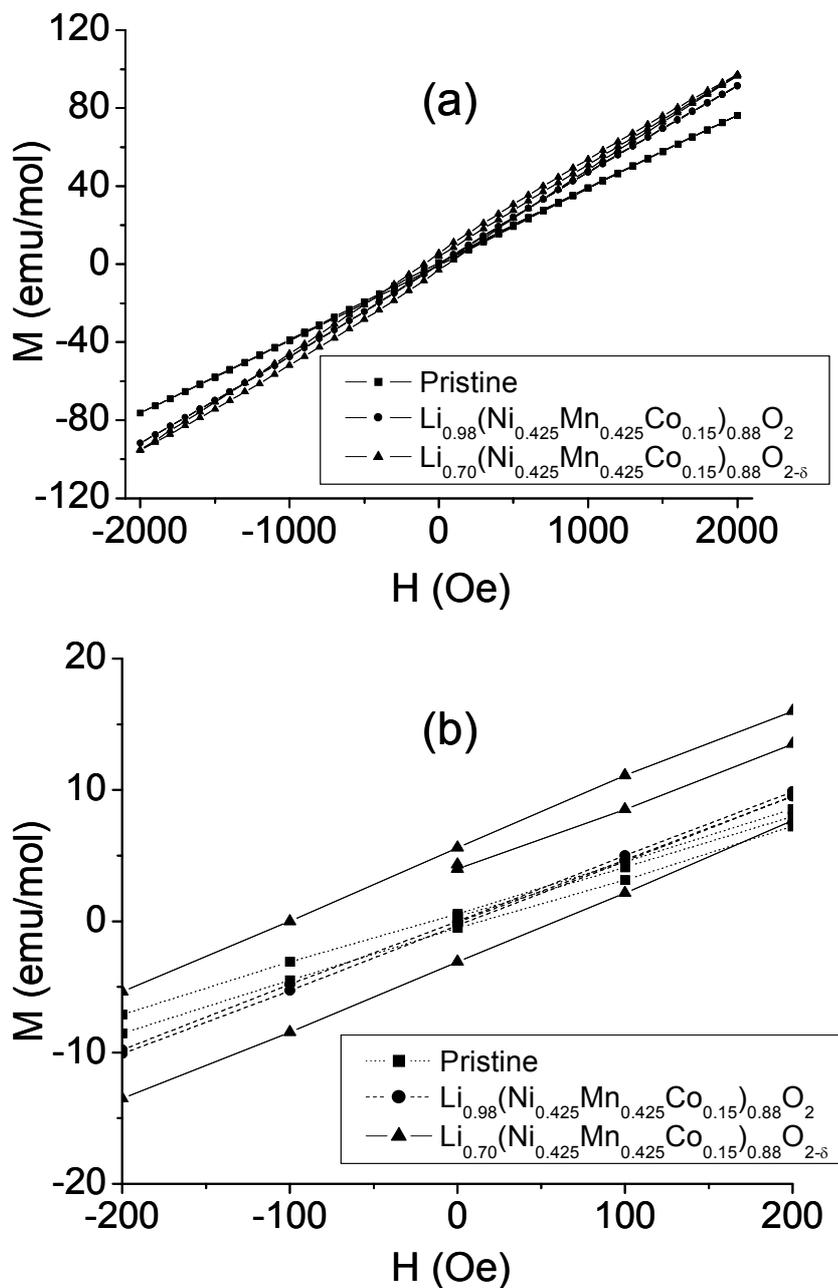
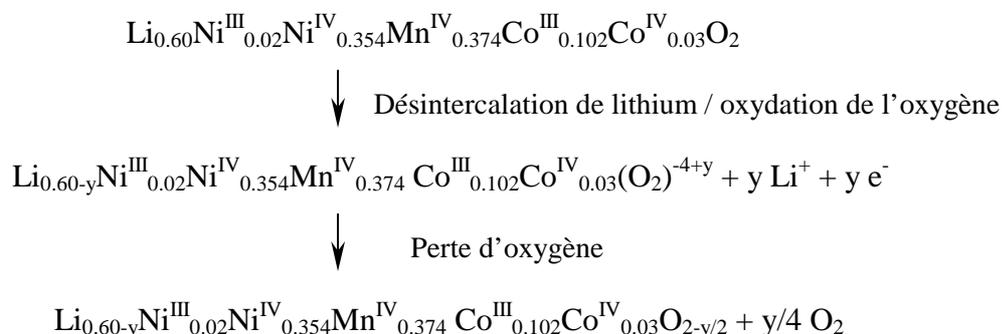


Figure D.14 : (a) Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué pour les matériaux réintercalés $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (chargé avant « plateau »), $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ (chargé après « plateau ») et pour le matériau initial; (b) Agrandissement de ces courbes d'hystérèse montrant une aimantation rémanente à champ nul plus importante pour $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$.

D.4. Discussion

Comme l'ont montré les dosages redox, le degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition est quasiment constant sur le « plateau » malgré une désintercalation significative d'ions lithium. A ce stade, un mécanisme de perte d'oxygène [1,25] et/ou un mécanisme d'échange cationique Li^+/H^+ [1,2] peuvent être envisagés pour expliquer le « plateau » observé. Des expériences de RMN du ^1H réalisées, sur la série de matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ désintercalés ($y = 0.22 - 0.35$) ont montré que l'échange Li^+/H^+ n'est pas associé au « plateau » lui-même. La réaction d'échange Li^+/H^+ a en effet été observée dans quelques cas, mais seulement comme une réaction secondaire : en effet, à des vitesses de cyclage très lentes comme celles utilisées pour préparer ces matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$, la dégradation de l'électrolyte et la production d'espèces H^+ à la surface du matériau d'électrode sont favorisées. Comme le montrent nos données de diffraction des rayons X et comme nous le discuterons ci-après, le phénomène de surcapacité observé sur le « plateau » est vraiment associée à une perte d'oxygène. Il est par exemple important de préciser qu'aucun signal associé à la présence de protons insérés n'a été observé pour le matériau $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ récupéré en fin de décharge après une première charge jusqu'à la fin du « plateau ».

Dès que le degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition se stabilise à ~ 3.89 (avec seulement une oxydation partielle des ions cobalt), nous proposons le mécanisme suivant pour expliquer la désintercalation supplémentaire d'ions lithium. Par analogie avec celui suggéré pour Li_2MnO_3 dans la littérature [26], il se produirait une oxydation électrochimique des ions oxygène suivie immédiatement par une perte d'oxygène pour stabiliser la surface de l'électrode :



En bon accord avec cette réaction, les données de diffraction des rayons X ont effectivement montré une variation du rapport M/O. D'un point de vue structural, cette évolution du rapport M/O peut mener à deux hypothèses :

- (i) des lacunes d'oxygène se forment ; certains ions de métaux de transition se retrouvent alors dans des environnements MO_5 dans le feuillet et des environnements $\square O_5$ et LiO_5 sont également formés dans l'espace interfeuillet. Dans ce modèle, il y aurait migration d'ions oxygène du coeur vers la surface.
- (ii) les lacunes d'oxygène existent seulement dans une étape intermédiaire ; une réorganisation du réseau oxygéné se produit immédiatement de façon à former un nouveau réseau compact d'oxygène. Dans ce modèle, il y aurait migration de cations de la surface vers le coeur.

La principale différence entre les deux hypothèses structurales proposées pour accommoder la perte d'oxygène est, pour le premier modèle, la présence de lacunes d'oxygènes et donc la présence d'environnements pentacoordinés pour les ions de métaux de transition dans le feuillet, mais aussi pour les ions lithium dans l'espace interfeuillet.

Sur la base de la disparition des raies de surstructure (respectivement des spots de surstructure) dans les diagrammes de diffraction des rayons X (respectivement des clichés de diffraction électronique) des matériaux obtenus après la traversée du « plateau », il est raisonnable de penser qu'une réorganisation cationique se produit dans les feuillets lors du « plateau ». La désintercalation des ions lithium du feuillet et la formation de lacunes de lithium et d'oxygène uniquement ne devraient pas supprimer la surstructure. Nous proposons le mécanisme résumé sur la **Figure D.15** pour expliquer la disparition des raies (ou spots) de surstructure. Nous avons supposé la présence de lacunes de lithium dans le feuillet pour les matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ obtenus à des états de charge avant « plateau » car une étude menée par RMN du 6Li a montré que les ions lithium du feuillet sont désintercalés en même temps que les ions lithium de l'espace interfeuillet dès le début de la charge électrochimique de matériaux analogues $Li[Ni_xLi_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}]O_2$ [22]. La perte d'oxygène induit localement la formation de deux sites MO_5 . D'après des résultats récents publiés par notre groupe, les phases $Li_{1+x}CoO_2$ caractérisés également par des ions lithium dans le feuillet et par des lacunes d'oxygène, présentent des ions Co^{3+} dans des environnements oxygénés de coordinence 5 avec des configurations électroniques particulières ($d_{xz,yz}^4 d_{xy}^1, d_{z^2}^1$). Néanmoins, on peut penser que ces environnements pentacoordinés par l'oxygène sont moins stables que des environnements octaédriques pour les ions Co^{3+}/Co^{4+} , Ni^{4+} et Mn^{4+} (qui sont les cations présents dans les matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ obtenus sur le « plateau »). Quand ces cations sont déstabilisés par la formation de lacunes d'oxygène dans leur sphère de coordination immédiate, ils migreraient via les tétraèdres et se stabiliseraient dans les sites octaédriques voisins disponibles, précédemment occupés par des ions lithium.

Cette migration entraîne la perte locale de l'ordre cationique dans le feuillet et l'extension de ce désordre à l'échelle du cristal mène à la disparition des raies (respectivement spots) de surstructure observées en diffraction des rayons X (respectivement sur les clichés de diffraction électronique) pour le matériau $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$.

La diffraction des rayons X ne permet pas de trancher entre les deux modèles proposés précédemment et représentés sur la **Figure D.16**, mais des mesures de densité pourraient permettre de conforter l'un ou l'autre; en effet, une perte d'oxygène correspondant à $\delta \sim 0.11(3)$ impliquerait une différence significative de densité ($\sim 5\%$) pour le matériau selon l'une ou l'autre de ces hypothèses. Dans le cas du modèle des lacunes d'oxygène, la diffusion des ions O^{2-} dans la structure semble difficile du fait de leur rayon ionique élevé ($r(\text{O}^{2-}) = 1.32 \text{ \AA}$); celle des ions O^- serait plus favorable (rayon ionique plus petit). Le modèle de « recompaction » du réseau oxygéné proposant une migration de cations de petites tailles semble donc plus favorable du point de vue de la chimie du solide.

Les matériaux $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (obtenu en décharge après une charge avant « plateau ») et $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ (obtenu en décharge après une charge sur le « plateau ») sont deux matériaux lamellaires ayant quasiment le même degré d'oxydation moyen des métaux de transition (3.43 vs. 3.39) et des taux d'ions de métaux de transition dans l'espace interfeuillet relativement proches ($z = 0.04$ vs. $z = 0.02$). Néanmoins, plus de ~ 0.4 lacunes de lithium restent en fin de décharge à 3.2 V dans $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ contre seulement 0.10 pour $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Une telle différence n'est a priori pas attendue. En effet, d'un point de vue ionique, il reste suffisamment de sites disponibles (lacunes de lithium) dans le matériau $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ et l'accessibilité à ces sites est a priori préservée malgré la présence de 0.04 ions de métaux de transition dans l'espace interfeuillet, il est donc raisonnable de penser que la diffusion des ions lithium n'est pas le facteur limitant principal à une plus grande capacité de décharge. D'un point de vue redox, le degré d'oxydation moyen des métaux de transition est encore suffisamment élevé pour $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ (3.39) pour autoriser également théoriquement une plus grande capacité de décharge; cependant, les deux matériaux obtenus en fin de décharge, qu'ils aient « vu » ou non le « plateau », présentent une valeur de degré d'oxydation moyen des cations très similaire; les propriétés de conduction électrique pourraient donc être le facteur limitant de la réintercalation d'ions lithium supplémentaires.

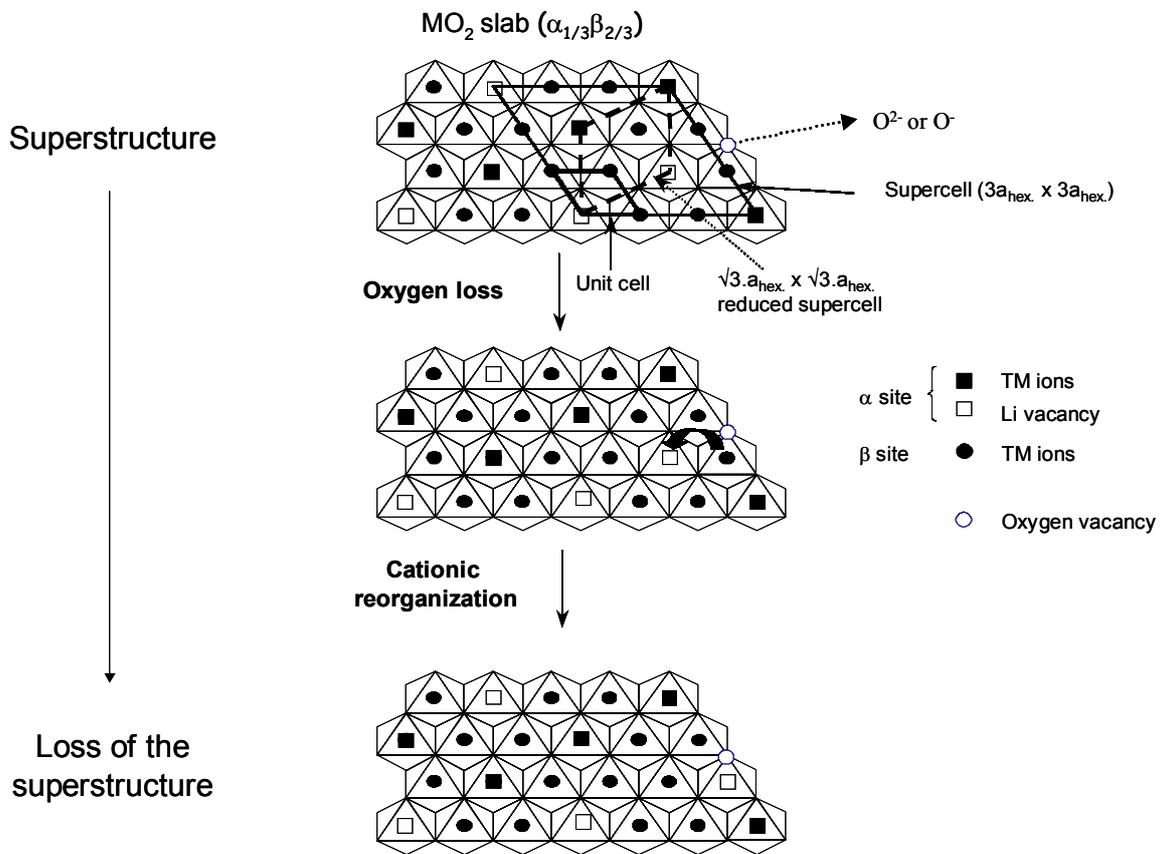


Figure D.15 : Mécanisme proposé pour expliquer la disparition des raies (respectivement des spots) de surstructure dans les diagrammes de diffraction des rayons X (respectivement sur les clichés de diffraction électronique) des matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ obtenus pendant le « plateau » de potentiel à 4.5 V/Li.

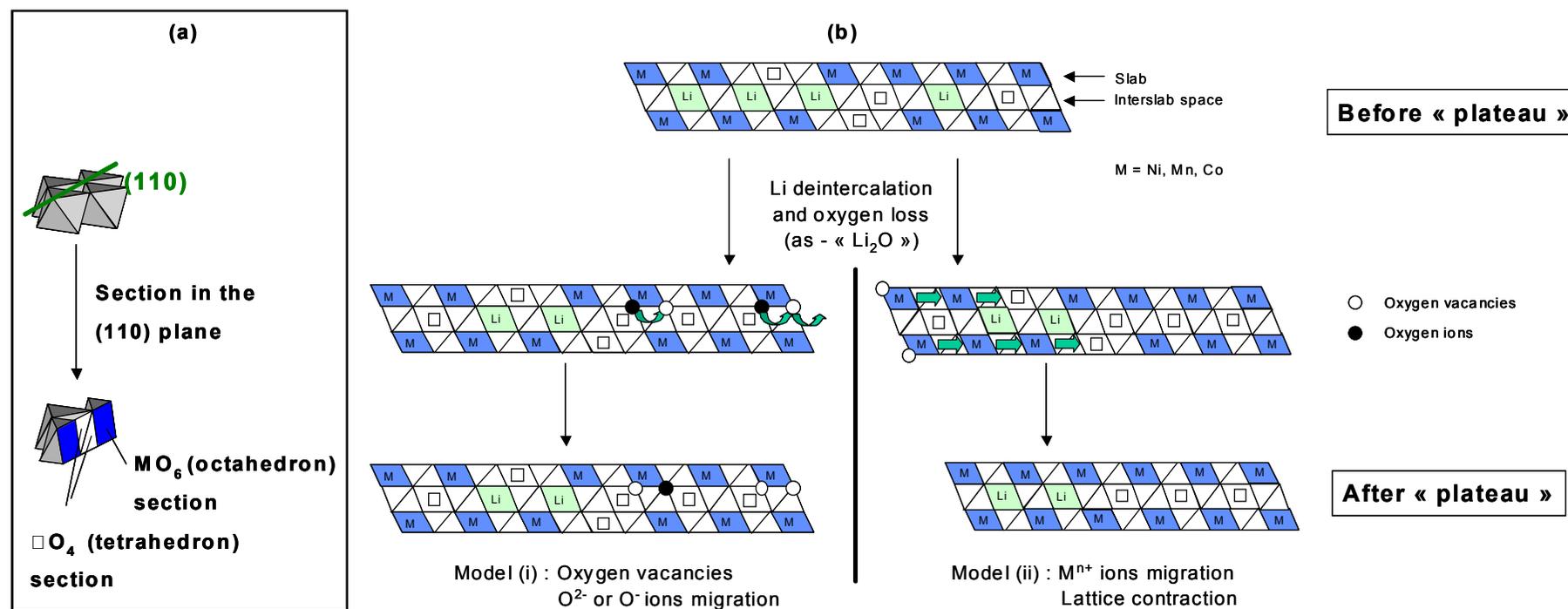


Figure D.16 : (a) Représentation d'une coupe selon le plan (110) d'un feuillet MO_2 ; (b) représentation schématique dans le plan (110) de la répartition cationique des matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ avant et après plateau dans le cas du modèle « lacunes d'oxygène » et dans le cas du modèle « recompaction du réseau oxygéné ». Les symboles \square représentent des lacunes de lithium, les \bullet les ions oxygène et les \circ les lacunes d'oxygène.

Conclusions

Les matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y=1.12, 0.83, 0.60, 0.30, 0.70, 0.98$) ont été étudiés afin de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours du « plateau » irréversible observé pendant la première charge d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ jusqu'à 5V/Li. La réelle désintercalation des ions lithium du matériau pendant ce « plateau » a été mise en évidence par les dosages chimiques du lithium. Les dosages redox ont montré une augmentation continue du degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition jusqu'au début du « plateau » puis une évolution à peine significative pendant le « plateau », qui pouvait s'expliquer soit par un mécanisme de perte d'oxygène, soit par un échange Li^+/H^+ . Des données de RMN du ^1H ont montré que l'échange Li^+/H^+ n'est pas associée au « plateau » lui-même mais à une réaction secondaire de décomposition de l'électrolyte, produisant des protons qui peuvent ensuite s'échanger avec des ions Li^+ du matériau. Mais cette réaction n'est pas systématiquement observée. Les données de diffraction des rayons X obtenues pour le matériau $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ réintercalé après une charge jusqu'à la fin du « plateau » ont montré une augmentation du rapport M/O, ce qui est cohérent avec le mécanisme de perte d'oxygène proposé par Lu et al. [1]. La disparition des raies de surstructure dans les diagrammes de diffraction des rayons X et celle des spots supplémentaires dans les clichés de diffraction électronique des matériaux ayant traversé le « plateau » ont clairement mis en évidence une réorganisation cationique au sein des feuillets lors du « plateau » électrochimique. A l'heure actuelle, nos résultats ne permettent pas de trancher entre les deux modèles structuraux proposés pour la perte d'oxygène ((i) migration d'ions oxygène avec la présence de lacunes d'oxygène ou (ii) migration de cations de transition avec recompaction du réseau oxygéné).

BIBLIOGRAPHIE PARTIE D

- 1 Z. H. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 815 (2002).
- 2 A. D. Robertson and P. G. Bruce, *Electrochem. Solid. State Lett.*, **7**, A294 (2004).
- 3 Y. J. Park, Y. S. Hong, X. L. Wu, M. G. Kim, K. S. Ryu and S. H. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A720 (2004).
- 4 Y. Grincourt, C. Storey and I. J. Davidson, *J. Power Sources*, 97-8 Special Iss. SI, 711 (2001).
- 5 C. Storey, I. Kargina, Y. Grincourt, I. J. Davidson, Y. C. Yoo and D. Y. Seung, *J. Power Sources*, 97-8 Special Iss. SI, 541 (2001).
- 6 B. Ammundsen, J. Paulsen, I. Davidson, R. S. Liu, C. H. Shen, J. M. Chen, L. Y. Jang and J. F. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A431 (2002).
- 7 A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Electrochem. Solid. State Lett.*, **7**, A1 (2004).
- 8 K. S. Park, M. H. Cho, S. J. Jin, K. S. Nahm and Y. S. Hong, *Solid State Ionics*, **171**, 141 (2004).
- 9 N. Tran, L. Croguennec, F. Weill and C. Delmas, *will be submitted to J. Mater. Chem.*
- 10 K. M. Shaju, G. V. S. Rao and B. V. R. Chowdari, *Electrochimica Acta*, **49**, 1565 (2004).
- 11 C. P. Grey and N. Dupre, *Chemical Reviews*, **104**, 4493 (2004).
- 12 M. Broussely, F. Pertont, P. Biensan, J. M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier and J. P. Pérès, *J. Power Sources*, **54**, 109 (1995).
- 13 J. Choi and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1714 (2005).
- 14 A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Journal of Materials Chemistry*, **15** (1), 218 (2005).
- 15 Y. S. Hong, Y. J. Park, K. S. Ryu and S. H. Chang, *Solid State Ionics*, **176**, 1035 (2005).
- 16 W. S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X. Q. Yang, D. A. Fischer and J. McBreen, *Electrochem. Solid. State Lett.*, **7**, A53 (2004).
- 17 M. Guilmard, A. Rougier, M. Grüne, L. Croguennec and C. Delmas, *J. Power Sources*, **115**, 305 (2003).
- 18 M. Guilmard, C. Pouillierie, L. Croguennec and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **160**, 39 (2003).
- 19 M. Guilmard, L. Croguennec and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1287 (2003).
- 20 L. Croguennec, E. Suard, P. Willmann and C. Delmas, *Chem. Mater.*, **14**, 2149 (2002).
- 21 J. F. Berar and Lelann, *Journal of Applied Crystallography*, **24**, 1 (1991).
- 22 C. P. Grey, W. S. Yoon, J. Reed and G. Ceder, *Electrochem. Solid. State Lett.*, **7**, A290 (2004).
- 23 A. L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier and C. Delmas, *European Physical Journal B*, **7**, 551 (1999).
- 24 H. Kobayashi, H. Sakaebe, H. Kageyama, K. Tatsumi, Y. Arachi and T. Kamiyama, *J. Mater. Chem.*, **13**, 590 (2003).
- 25 L. Q. Zhang, X. Q. Wang, H. Noguchi, M. Yoshio, K. Takada and T. Sasaki, *Electrochimica Acta*, **49**, 3305 (2004).
- 26 J. S. Kim, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray and S. A. Hackney, *Chem. Mater.*, **16**, 1996 (2004).

CONCLUSION GENERALE

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

- l'amélioration des connaissances fondamentales, notamment la structure des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ et leur comportement électrochimique dans les batteries au lithium.
- la détermination des mécanismes structuraux et redox mis en jeu lors du plateau de potentiel observé pour les matériaux les plus surlithiés.

Structure

L'étude structurale par diffraction des rayons X du matériau $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ synthétisé par différentes voies de synthèse a montré qu'un taux significatif ($z = 0.07-0.08$) d'ions nickel est toujours présent dans l'espace interfeuillet. Etant donnée la stœchiométrie de ce matériau, les ions nickel sont exclusivement à l'état divalent ; du fait des rayons ioniques similaires pour les ions Ni^{2+} et Li^+ , nous avons donc proposé un modèle d'échange entre les ions Li^+ et Ni^{2+} , respectivement, de l'espace interfeuillet et du feuillet. Les données de diffraction des neutrons nous ont permis de confirmer cette hypothèse d'échange cationique.

Les dosages chimiques et redox réalisés pour la famille des composés $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ont permis de confirmer la formule de ces matériaux : la surlithiation ($\text{Li}/\text{M} > 1$) implique une augmentation du degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition pour compenser les charges. Plus précisément, nous avons montré par des analyses XPS et vérifié par des mesures magnétiques que le taux d'ions nickel présents à l'état trivalent augmente avec la surlithiation. Le taux d'ions nickel divalent présents dans l'espace interfeuillet diminue linéairement avec le taux de surlithiation.

L'étude par diffraction des électrons a permis de montrer l'existence d'un ordre cationique entre les ions Li^+ , $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, Mn^{4+} et Co^{3+} dans le feuillet pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$, en bon accord avec une surstructure de type $\sqrt{3}a_{\text{hex.}} \times \sqrt{3}a_{\text{hex.}}$. La stœchiométrie de ces matériaux ne correspond pas à un ordre idéal, des défauts ponctuels ou une microstructure en domaines sont attendus. Il aurait été intéressant d'effectuer des analyses de microdiffraction convergeant afin de tenter de trancher entre ces deux hypothèses. D'autre part, ces expériences de diffraction électronique ont permis de démontrer que ces feuillets relativement ordonnés sont très faiblement corrélés suivant l'axe $c_{\text{hex.}}$.

Comportement thermique

L'étude thermique réalisée par calorimétrie différentielle à balayage a montré que les phases désintercalées issues de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ sont bien plus stables que celles issues du nickelate de lithium : un gain de 150°C pour la température d'emballement thermique a été enregistré pour un matériau désintercalé jusqu'à 4.3 V.

Ces tests de dégradation thermique réalisés sur le matériau $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.12$) ont montré une dégradation de la stabilité thermique avec le taux de surlithiation du matériau, ce qui a pu être corrélé à l'augmentation du taux de cations instables pour une composition donnée en lithium et à la diminution du taux d'ions nickel dans l'espace interfeuillet, ceux-ci jouant le rôle de piliers structuraux.

Comportement électrochimique

L'optimisation des conditions de synthèse de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ a montré qu'il est possible d'atteindre une bonne capacité réversible de 180 mAh/g dans le domaine [2 V ; 4.5 V], malgré une structure caractérisée par un taux d'ions nickel ($z = 0.07$) relativement élevé dans l'espace interfeuillet. Il aurait été intéressant de caractériser plus précisément les propriétés de transport électronique et ionique de ces matériaux synthétisés par plusieurs méthodes afin de mieux comprendre cette différence de comportement en batteries. Une perte de capacité réversible de l'ordre de 7% est observée sur une dizaine de cycles pour des préparations d'électrodes non optimisées et pour des batteries au lithium de laboratoire.

La caractérisation électrochimique des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ a révélé une diminution de la capacité réversible et de la capacité irréversible avec la surlithiation. Par exemple, une capacité réversible de 120 mAh/g a été obtenue pour $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ contre 155 mAh/g pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$. En effet, la diminution du nombre d'électrons échangeables avec la surlithiation explique intrinsèquement la diminution de capacité réversible.

Une étude structurale et physico-chimique des matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ a permis de préciser les mécanismes structuraux et redox mis en jeu lors du plateau de potentiel observé pour le système $\text{Li} // \text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$.

Les dosages chimiques du lithium et les spectres de RMN du ^7Li ont clairement montré une réelle désintercalation des ions lithium sur ce plateau de potentiel, excluant ainsi l'hypothèse que ce plateau pouvait être exclusivement associé à une réaction parasite de

dégradation de l'électrolyte n'impliquant pas le matériau lui-même. D'après les dosages redox, la désintercalation des ions lithium sur le plateau s'accompagne d'une très faible variation du degré d'oxydation moyen des métaux de transition, ce qui est cohérent avec un mécanisme de désintercalation de lithium associé à une perte d'oxygène ou à un échange Li^+/H^+ . Dans certains cas, lorsqu'une réaction parasite de décomposition de l'électrolyte se produit, la présence de protons intercalés a en effet été constatée par RMN du ^1H . Mais le mécanisme d'échange Li^+/H^+ s'est révélé être secondaire et ne peut pas être associé au plateau de potentiel observé lors de la première charge du système $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$.

L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X du matériau réintercalé $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ après une charge jusqu'à la fin du plateau électrochimique, fait apparaître un rapport M/O significativement supérieur à 0.44 (valeur initiale) et suggère donc une perte d'oxygène au cours du cyclage.

L'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux réintercalés après une charge jusqu'au début ou jusqu'à la fin du plateau a également révélé, pour le matériau réintercalé qui a « vu » le plateau, un taux de métal de transition dans l'espace interfeuillelet supérieur à celui du matériau qui n'a pas « vu » le « plateau ». Par ailleurs, une légère augmentation de l'aimantation rémanente à champ nul a été mesurée lors des mesures d'aimantation en fonction du champ. Une migration cationique du feuillelet vers l'espace interfeuillelet a donc été mise en évidence.

La disparition des raies de surstructure observée en diffraction des rayons X pour les matériaux ayant « vu » le « plateau », montre qu'il y a perte de l'ordre cationique dans les feuillelets. Ces migrations cationiques au sein du feuillelet auraient lieu du fait de la formation de lacunes d'oxygène et sont possibles du fait de la présence de lacunes de lithium dans le feuillelet. La diffraction électronique a permis de confirmer cette perte d'ordre dans les feuillelets pour un matériau surlithié ayant « vu » le « plateau ». De plus, les clichés de microscopie électronique à transmission du matériau réintercalé après une charge jusqu'à la fin du « plateau » électrochimique $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ font apparaître des lignes de diffusion suivant l'axe c^* .

Sur la base de ces résultats, nous avons proposé un mécanisme basé sur une perte d'oxygène par le matériau surlithié, suivie par une réorganisation cationique qui se traduit à la fois par des migrations cationiques au sein du feuillelet et du feuillelet vers l'espace interfeuillelet. Ce mécanisme suffit pour expliquer globalement le nombre d'électrons échangés sur le plateau électrochimique. Plus précisément, cette perte d'oxygène peut se traduire par la formation de lacunes d'oxygène ou par une réorganisation du réseau oxygéné pour reformer

un réseau compact oxygéné. A ce stade de notre étude, nous n'avons pas été en mesure de trancher entre ces deux hypothèses, il aurait été intéressant d'effectuer des mesures de densité.

Ce travail a ainsi permis de déterminer précisément les caractéristiques structurales et électrochimiques de matériaux d'électrode positive $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$, complexes du fait de la présence de plusieurs cations (Li^+ , $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, Mn^{4+} et Co^{3+}) dans le feuillet. Les résultats obtenus par la caractérisation des matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ont également contribué à une meilleure compréhension des mécanismes structuraux et redox mis en jeu lors de la première charge pour les matériaux très surlithiés.

LEGENDE DES TABLEAUX

PARTIE A

Tableau A.1

Degré d'oxydation moyen des ions de métaux de transition (oxid. state) obtenus par titration iodométrique pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les trois voies de synthèse.

Tableau A.2

Principaux paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les trois voies de synthèse.

Tableau A.3

Distributions cationiques déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les trois voies de synthèse.

Tableau A.4

Comparaison entre les constantes de Curie expérimentales et théoriques pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par différentes voies de synthèse. Les constantes théoriques ont été calculées à partir des distributions cationiques déterminées par l'affinement par la méthode de Rietveld de leurs données de diffraction des rayons X.

Tableau A.5

Comparaison des surfaces spécifiques mesurées par la méthode de B.E.T. pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par différentes voies de synthèse.

PARTIE B

Tableau B.1

Dosages chimiques élémentaires (Li, Ni, Mn, Co) exprimés en pourcentages massiques et rapports $(\text{Li}/M)_{\text{chim}}$ calculés pour les matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10$ et 0.20).

Tableau B.2

Degrés d'oxydation moyens des ions de métaux de transition (oxid. state $_{(\text{titrated})}$) obtenus par titration iodométrique et taux de surlithiation réel ($x_{(\text{real})}$) déterminés pour les matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10$ et 0.20).

Tableau B.3

Principaux paramètres structuraux déterminés pour les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12) par l'affinement par la méthode de Rietveld de leurs diagrammes de diffraction des rayons X.

Tableau B.4

Distributions cationiques déterminées pour les matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12) par l'affinement par la méthode de Rietveld de leurs diagrammes de diffraction des rayons X. Le rapport Ni^{2+} / Ni^{3+} a été obtenu à partir de la compensation des charges.

Tableau B.5

Paramètres structuraux déterminés pour $LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons. Les paramètres obtenus à partir de l'affinement des données de diffraction des rayons X sont donnés en italique.

Tableau B.6

Paramètres structuraux déterminés pour $Li_{1.12}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons. Les paramètres obtenus à partir de l'affinement des données de diffraction des rayons X sont donnés en italique.

Tableau B.7

Comparaison entre les constantes de Curie expérimentales et théoriques déterminées à partir de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12).

Tableau B.8

Distributions cationiques et pourcentage d'ions instables ($Ni^{4+} + Co^{4+}$) dans le feuillet déterminés pour les matériaux $Li_yNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ ($y = 0.50, 0.40$ et 0.34) et $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ ($y = 0.73, 0.66$ et 0.42).

PARTIE C

Tableau C.1

Répartition des cations entre les sites α et β pour les matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ ($x = 0$ et 0.12). Les données ont été comparées à celles de Li_2MnO_3 . Les défauts ont été soulignés.

PARTIE D

Tableau D.1

Taux de lithium expérimentaux ($y_{tit.}$) obtenus par analyse chimique des matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ récupérés aux compositions ($y_{elec.}$) données par la courbe électrochimique ($y_{elec.} = 1.12, 0.78, 0.54, 0.22, 0.93, 0.98$).

Tableau D.2

Degrés d'oxydation moyens expérimentaux (oxid. state (titrated)) obtenus par dosage iodométrique pour les matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ ($y = 1.12, 0.83, 0.60, 0.30$). Comparaison avec les valeurs théoriques (oxid. state (calculated)) calculées à partir de la quantité de la quantité de lithium réelle ($y_{tit.}$) présente dans le matériau.

(*) degré d'oxydation moyen calculé sur la base de l'oxydation potentielle des ions manganèse au delà de l'état tétravalent.

Tableau D.3

Comparaison des taux de lithium expérimentaux (obtenus par dosage) et théoriques (calculés d'après le nombre d'électrons échangés au cours de la charge) de matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y \sim 0.3$) ainsi que leurs paramètres de maille.

Tableau D.4

Paramètres structuraux déterminés pour les matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ ($y = 1.12, 0.83, 0.60, 0.30, 0.98, 0.70$) par l'affinement par la méthode de Rietveld de leurs données de diffraction des rayons X. Le symbole (#) indique que les diagrammes ont été affinés en Full pattern matching uniquement.

LEGENDE DES FIGURES

GENERALITES

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

Figure G. 2 : Représentation de la maille hexagonale de LiNiO_2 idéal.

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

Figure G.4 : Représentation schématique de la répartition cationique idéale de Li_2MnO_3 . La maille monoclinique est représentée en noir.

Figure G.5 : Ordre cationique dans les couches de métaux de transition de Li_2MnO_3 .

Figure G.6 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X simulés pour la phase Li_2MnO_3 idéal (obtenue à haute température) et pour des phases Li_2MnO_3 synthétisées à plus basse température et caractérisées par un empilement fauté des feuillets ordonnés : (a) Vue générale; (b) Données détaillées dans le domaine angulaire $20-34.5^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$).

Figure G. 7 : Principe de fonctionnement d'une batterie Lithium-ion.

PARTIE A

Figure A.1 : Trois voies de synthèse utilisées pour préparer $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$.

Figure A.2: Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé (a) par la voie coprécipitation classique, (b) par la voie coprécipitation lyophilisée et (c) par la voie hydroxyde. Un agrandissement du domaine angulaire $63-66^\circ$ (2θ) a été ajouté pour chaque diagramme.

Figure A.3 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé (-) de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ synthétisé par la voie coprécipitation classique.

Figure A.4 : Comparaison des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique enregistrées à 5K pour les phases $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparées par différentes voies de synthèse. La valeur (z) du taux d'ions Ni^{2+} présents dans l'espace interfeuille est donnée pour chacune des courbes.

Figure A.5 : Evolution thermique du rapport H/M (H le champ appliqué et M l'aimantation mesurée) pour les phases $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparées par différentes voies de synthèse. Le champ H a été fixé à 10000 Oe.

Figure A.6(a-c) : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium au cours des dix premiers cycles de charge/décharge des batteries $\text{Li} // \text{Li}_y\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ (mode galvanostatique, régime C/20). $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ a été préparé par différentes voies de synthèse. Les capacités réversibles du premier et du dixième cycle sont indiquées pour chaque batterie. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel $-dy/dV = f(V)$ est également représentée pour comparaison.

Figure A.7 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les trois voies de synthèse : coprécipitation classique, coprécipitation lyophilisée et voie hydroxyde.

Figure A.8 : Distributions granulométriques en volume (a) et en nombre (b) pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ préparé par les trois voies de synthèse : coprécipitation classique, coprécipitation lyophilisée et voie hydroxyde.

PARTIE B

Figure B.1 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10, 0.20, 0.25$ et 0.33) (enregistrés avec un pas de 1 s), (b) agrandissements dans le domaine angulaire $19.5\text{-}34^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés avec un pas de 40 s pour les matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10$ et 0.20).

Figure B.2 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les matériaux « $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ » ($x_{\text{nom.}} = 0, 0.03, 0.10, 0.20$).

Figure B.3 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé (-) pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Le domaine angulaire $90^\circ\text{-}120^\circ$ (2θ) n'est pas représenté pour une meilleure lisibilité.

Figure B.4 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé (-) dans les domaines angulaires ($17\text{-}26^\circ$) et ($55\text{-}70^\circ$) $2\theta_{\text{Cu}}$ pour $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$.

Figure B.5 : Evolution des quantités d'ions Ni^{2+} présents dans le feuillet, dans l'espace interfeuillet et globalement dans le matériau, en fonction du taux de surlithiation (x) dans les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$.

Figure B.6 : Diagrammes de diffraction des neutrons des matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$: (a) Vue générale et (b) vue détaillée dans le domaine angulaire $20\text{-}34^\circ$ (2θ). “?” : larges bosses non expliquées.

Figure B.7 : Comparaison entre les diagrammes expérimental (●) et calculé (-) des diagrammes de diffraction des neutrons relatifs aux matériaux $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ (a) et

$Li_{1.12}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ (b). La large bosse diffuse observée vers 22° (2θ) a été incluse dans la ligne de base pour l'affinement de $LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$.

Figure B.8 : Comparaison des spectres XPS calculés $2p_{3/2}$ du Co et du Mn (trait continu) avec les données expérimentales (points) pour $LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ et $Li_{1.12}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$. La ligne en pointillés représente la ligne de base.

Figure B.9 : Comparaison des spectres XPS $2p_{3/2}$ du Ni calculés (trait continu) avec les données expérimentales (points) pour $LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ qui contient uniquement des Ni^{2+} ions et $Li_{1.12}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ qui contient à la fois des ions Ni^{2+} et Ni^{3+} . La ligne en pointillés représente la ligne de base. Pour $Li_{1.12}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$, le spectre $2p_{3/2}$ du Ni a été désommé en deux contributions.

Figure B.10 : Comparaison des courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué enregistrées à 5K pour les matériaux $(Li_{1-z}Ni_z)_{3b}(Li_{x+z}Ni_{0.425(1-x)-z}Mn_{0.425(1-x)}Co_{0.15(1-x)})_{3a}O_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12). Le taux d'ions nickel (z) présents dans les couches de lithium est indiqué pour chaque matériau. Un agrandissement des courbes enregistrées pour les matériaux ($x = 0.08$) et ($x = 0.12$) est également présenté et révèle une ouverture du cycle d'hystérèse la plus faible pour ($x = 0.12$).

Figure B.11 : Evolution thermique du rapport H/M (H : champ appliqué ($H = 10000$ Oe), M : aimantation mesurée) pour les phases $(Li_{1-z}Ni_z)_{3b}(Li_{x+z}Ni_{0.425(1-x)-z}Mn_{0.425(1-x)}Co_{0.15(1-x)})_{3a}O_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12). Le taux d'ions nickel (z) présents dans les couches de lithium est indiqué pour chaque matériau. Les températures θ_p et T_c sont indiquées pour le matériau ($x = 0$).

Figure B.12 : Evolution du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour les matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ ($x = 0, 0.03, 0.08$ et 0.12). Le rapport Ni^{3+}/Ni^{2+} dans le feuillet et l'énergie d'activation sont indiqués pour chaque matériau.

Figure B.13 : Evolution du potentiel en fonction du taux de lithium (y) au cours des dix premiers cycles de charge / décharge des batteries $Li // Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ ($x = 0$ et 0.12) (mode galvanostatique, régime C/20). La capacité réversible et la capacité irréversible observées au premier cycle et au dixième cycle sont spécifiées pour chaque batterie. La variation de la capacité incrémentale en fonction du potentiel $-dy/dV = f(V)$ est également représentée.

Figure B.14 : Profils de DSC pour les matériaux $Li_yNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O_2$ ($y = 0.50, 0.40$ et 0.34) et $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ ($y = 0.73, 0.66$ et 0.42). L'énergie produite par la réaction entre le matériau et l'électrolyte est indiquée pour chaque matériau.

PARTIE C

Figure C.1 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X relatifs aux matériaux $Li_{1+x}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{1-x}O_2$ ($x = 0$ et 0.12) (enregistrés avec une durée par pas de 40 s); (b) Données de diffraction des rayons X détaillées dans le domaine angulaire $19.5-26^\circ$ ($2\theta_{Cu}$) (enregistrées avec une durée par pas de 108 s) : les très faibles raies de diffraction observées ont été indexées dans le groupe d'espace $R-3m$ par analogie à la structure de Li_2MnO_3 .

Figure C.2 : Clichés de diffraction électronique correspondant aux axes de zone : (a) $[2-21]_{\text{hex.}}$, (b) $[7-72]_{\text{hex.}}$, (c) $[5-51]_{\text{hex.}}$, (d) $[8-81]_{\text{hex.}}$ et (e) $\sim[1-10]_{\text{hex.}}$ de $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$. Ils sont indexés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. La série a été obtenue sur un même cristal par rotation autour de l'axe $[110]^*$ (indiqué par une flèche). Les angles entre deux clichés consécutifs sont respectivement : 15.8° , 9.5° , 10.1° et $\sim 14.4^\circ$. Du fait de la limitation angulaire du tilt du microscope ($\pm 45^\circ$), le cliché correspondant à l'axe de zone $[1-10]$ n'a pas pu être atteint.

Figure C.3 : Ordre cationique dans les couches de métaux de transition des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$. Les sites α sont occupés par des ions lithium ou de métaux de transition (TM), tandis que les sites β sont occupés par des ions de métaux de transition uniquement.

Figure C.4 : Clichés de diffraction électronique de $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ correspondant aux axes de zone (a) $[1-10]_{\text{hex.}}$, (b) $\sim[1-10]_{\text{hex.}}$ et (c) $[8-81]_{\text{hex.}}$. Ils sont indexés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. La série a été obtenue sur le même cristal par rotation autour de l'axe $[110]^*$ (indiqué par une flèche). Les angles entre deux clichés consécutifs sont respectivement : 4° et 14.3° .

Figure C.5 : Représentation tridimensionnelle de l'espace réciproque correspondant aux matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$; les plans correspondant aux clichés de la Figure C.2 sont indiqués et différenciés par des couleurs. Les réflexions principales des clichés observés sont représentées par des \bullet et les réflexions additionnelles de faible intensité par des \blacksquare . Les lignes noires reliant les réflexions additionnelles selon des directions parallèles à l'axe c^* représentent les lignes de diffusion.

Figure C.6 : Clichés de diffraction de $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ indexés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ et correspondant aux axes de zone : (a) $[1-10]_{\text{hex.}}$, (b) $\sim[1-10]_{\text{hex.}}$, (c) $[11-111]_{\text{hex.}}$ et (d) $[7-72]_{\text{hex.}}$. La série a été obtenue sur le même cristal par rotation autour de l'axe $[110]^*$ (indiqué par une flèche); les angles entre deux clichés consécutifs sont respectivement: 6.6° , 6.5° et 37.7° .

Figure C.7 : Clichés de diffraction indexés dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ et correspondant à l'axe de zone $[7-72]_{\text{hex.}}$ pour (a) $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ et (b) $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$.

PARTIE D

Figure D.1 : (a) Courbe de charge/décharge d'une batterie $\text{Li} // \text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ cyclée à régime constant C/20 dans le domaine de potentiel 2.0-4.3V pendant 2 cycles, puis dans le domaine 2.0-5.0V pendant un cycle et enfin dans le domaine 2.0-4.3V pendant 2 cycles ; (b) Comparaison des courbes de décharge dans le domaine 2.0-4.3V avant (-) et après (- -) le « plateau ».

Figure D.2 : Premier cycle de charge/décharge obtenu dans la gamme de potentiel 3.2-5.0V pour le système $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (mode galvanostatique, C/300) dans des conditions telles que le matériau est toujours proche de l'équilibre (périodes alternées de

relaxations jusqu'à ce que $dV/dt < 1$ mV/h). La charge sur le « plateau » a été réalisée en mode galvanostatique continu de façon à éviter la dégradation de l'électrolyte à haut potentiel. Evolution théorique pendant la première charge de la distribution cationique, en supposant d'abord l'oxydation des ions Ni^{2+} en ions Ni^{4+} puis celle des ions Co^{3+} en ions Co^{4+} . Il est à noter que les 0.02 ions Ni^{2+} présents dans le site du lithium sont considérés comme oxydables jusqu'à l'état trivalent seulement [12].

Figure D.3 : Les matériaux ayant fait l'objet de caractérisations approfondies sont notés par les flèches. (*): les matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ ($y_{elec.} = 0.78$ et 0.93) ont été obtenus en déchargeant des batteries jusqu'à 3.2 V à partir des compositions respectives $y_{elec.} = 0.22$ et 0.54 .

Figure D.4 : Spectres de RMN du 1H enregistrés à l'angle magique (15 kHz) en mode Echo pour divers matériaux : $HNiO_2$, $HCoO_2$ et $Mg(OH)_2$.

Figure D.5 : (a) Courbes de batteries associées à la synthèse électrochimique à régime C/300 des matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ ($y \sim 0.3$). (b) Spectres de RMN du 1H enregistrés à l'angle magique (15 kHz) en mode Echo pour ces mêmes matériaux.

Figure D.6 : Spectres de RMN du 1H enregistrés à l'angle magique (15 kHz) en mode Echo pour divers matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$: (a) matériau initial ($y = 1.12$), matériau obtenu en première charge et désintercalé jusqu'à $y = 0.83$ (« avant plateau ») et (c) matériau obtenu en première charge et désintercalé jusqu'à $y = 0.35$ (« après plateau »).

Figure D.7 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ ($y = 0.83, 0.60, 0.30$) obtenus au cours de la première charge, comparés à celui du matériau initial ($y = 1.12$); (b) Agrandissement dans le domaine angulaire $20-25^\circ$ ($2\theta_{Cu}$); (c) Agrandissement dans le domaine angulaire $63-68^\circ$ ($2\theta_{Cu}$). "C": raies de diffraction du graphite.

Figure D.8 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux $Li_y(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ ($y = 0.98, 0.70$) obtenus au cours de la première décharge après une charge jusqu'à une composition de $y_{elec.} = 0.54$ et 0.22 , respectivement, comparés à celui du matériau initial ($y = 1.12$); (b) Agrandissement dans le domaine angulaire $20-25^\circ$ ($2\theta_{Cu}$); (c) Agrandissement dans le domaine angulaire $63-68^\circ$ ($2\theta_{Cu}$). "C": raies de diffraction du graphite.

Figure D.9 : Evolution des paramètres de maille $a_{hex.}$ et $c_{hex.}$ en fonction de la composition en lithium (y) lors de la première charge électrochimique du système $Li_{1.12}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$; les données sont comparées à celles obtenues pour $LiNiO_2$. Les lignes pointillées sont données pour faciliter la lecture de la figure.

Figure D.10 : Comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (-) pour (a) $Li_{0.98}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$ et (b) $Li_{0.70}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_{2-\delta}$. "C": raies de diffraction du graphite de l'électrode positive.

Figure D.11 : Clichés de diffraction électronique correspondant aux axes de zone : (a) $[2-21]_{hex.}$, (b) $[7-72]_{hex.}$, (c) $[5-51]_{hex.}$, (d) $[8-81]_{hex.}$ et (e) $\sim[1-10]_{hex.}$ de $Li_{0.98}(Ni_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15})_{0.88}O_2$. Ils sont indexés dans le groupe d'espace $R-3m$. La série a été

obtenue sur le même cristal par rotation autour de l'axe $[110]^*$. Les angles entre deux clichés consécutifs sont, respectivement : 15.8° , 9.6° , 10.1° et $\sim 18^\circ$.

Figure D.12 : Clichés de diffraction électronique enregistrés sur un même cristal de $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ et correspondant aux axes de zone : (a) $[0-10]_{\text{hex.}}$, (b) $[1-10]_{\text{hex.}}$, (c) $[4-4-1]_{\text{hex.}}$, (d) $[8-81]_{\text{hex.}}$. Ils sont indexés dans le groupe d'espace $R-3m$. Les clichés (a) et (b) ont été obtenus par rotation autour de l'axe $[003]^*$ alors que les clichés (b-d) ont été obtenus par rotation autour de l'axe $[110]^*$. Les angles entre deux clichés consécutifs sont respectivement : 30° , 35.7° , 15.9° .

Figure D.13 : Clichés de diffraction indexés dans le groupe d'espace $R-3m$ et correspondant aux axes de zone $[1-10]_{\text{hex.}}$ et $[8-81]_{\text{hex.}}$ pour (a) $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ et (b) $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$.

Figure D.14 : (a) Courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué pour les matériaux réintercalés $\text{Li}_{0.98}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ (chargé avant « plateau »), $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$ (chargé après « plateau ») et pour le matériau initial; (b) Agrandissement de ces courbes d'hystérèse montrant une aimantation rémanente à champ nul plus importante pour $\text{Li}_{0.70}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_{2-\delta}$.

Figure D.15 : Mécanisme proposé pour expliquer la disparition des raies (respectivement des spots) de surstructure dans les diagrammes de diffraction des rayons X (respectivement sur les clichés de diffraction électronique) des matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ obtenus pendant le « plateau » de potentiel à 4.5 V/Li.

Figure D.16 : (a) Représentation d'une coupe selon le plan (110) d'un feuillet MO_2 ; (b) représentation schématique dans le plan (110) de la répartition cationique des matériaux $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ avant et après plateau dans le cas du modèle « lacunes d'oxygène » et dans le cas du modèle « recompaction du réseau oxygéné ». Les symboles \square représentent des lacunes de lithium, les \bullet les ions oxygène et les \circ les lacunes d'oxygène.

