

N° d'ordre : 2457

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par M. Stéphane LEVASSEUR
Ingénieur ENSEEG

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

Titre : Contribution à l'étude des phases $\text{Li}_x(\text{Co},\text{M})\text{O}_2$ en tant que matériaux d'électrode positive des batteries Li-ion. Effets combinés de la surstoechiométrie en lithium et de la substitution (M = Ni, Mg).

Soutenue le 14 décembre 2001

Après avis de : **Mme. J. OLIVIER-FOURCADE**
M. C. MASQUELIER

Directrice de recherche
Professeur

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

M. J. ETOURNEAU
M. M. BROUSSELY
M. L. GAUTIER
M. M. MENETRIER
M. C. DELMAS

Professeur
SAFT
UMICORE
Ingénieur de recherche
Directeur de recherche

Président
Examineurs

N° d'ordre : 2457

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par M. Stéphane LEVASSEUR
Ingénieur ENSEEG

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

Titre : Contribution à l'étude des phases $\text{Li}_x(\text{Co},\text{M})\text{O}_2$ en tant que matériaux d'électrode positive des batteries Li-ion. Effets combinés de la surstoechiométrie en lithium et de la substitution (M = Ni, Mg).

Soutenue le 14 décembre 2001

Après avis de : **Mme. J. OLIVIER-FOURCADE**
M. C. MASQUELIER

Directrice de recherche
Professeur

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

M. J. ETOURNEAU
M. M. BROUSSELY
M. L. GAUTIER
M. M. MENETRIER
M. C. DELMAS

Professeur
SAFT
UMICORE
Ingénieur de recherche
Directeur de recherche

Président
Examineurs

Remerciements

Ce travail a été réalisé en grande partie au sein du groupe « Ionique du Solide » à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par Monsieur le Professeur J. Etourneau et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, dirigée par Monsieur le Professeur B. Clin. Qu'ils veuillent agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

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

Qu'il me soit permis de remercier sincèrement Madame Josette Olivier-Fourcade, Directrice de Recherche au Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques de Montpellier et Monsieur Christian Masquelier, Professeur au Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides d'Amiens, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les remercie notamment pour leurs nombreuses remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Michel Broussely, Conseiller scientifique à la SAFT qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années de travail en collaboration avec UMICORE. Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Albane Audemer, Chef de Projet à UMICORE Research, Monsieur Laurent Gautier, Chef du groupe Battery materials d'UMICORE Canada et Monsieur Jean Scoyer, Responsable de la cellule Innovation d'UMICORE, pour avoir encadré cette thèse avec intérêt et enthousiasme. Je tiens à les assurer de ma profonde amitié et espère notre future collaboration prospère et enrichissante.

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

Je remercie également W. Zhou et R. Hushagen, d'UMICORE Canada, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

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

Monsieur Michel Ménétrier, Ingénieur de Recherche au CNRS, a participé plus que de raison à cette thèse. Je le remercie pour le grand intérêt qu'il a manifesté pour ce travail dans tous ses aspects. Par nos nombreuses et longues discussions, nous avons réellement progressé dans la compréhension des divers phénomènes observés. Enfin, je le remercie vivement pour ses nombreux conseils amicaux qui m'ont été bien utiles durant ces trois années.

Je tiens à remercier vivement Madame Laurence Croguennec, Chargée de Recherche au CNRS, et Madame Liliane Guerlou-Demourgues qui m'ont fait profiter de leurs larges compétences en cristallographie (et de leur bonne humeur !). Je leur adresse ma sincère amitié.

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

Rien de tout cela ne serait arrivé sans Monsieur le Professeur I. Saadoune (dit le Prince du désert comme chacun sait). Je le remercie donc d'avoir su me faire profiter de ses compétences scientifiques et de sa bonne humeur.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur G. Demazeau, pour les discussions sur les configurations électroniques du cobalt trivalent, Monsieur G. Ceder du MIT de Boston, Madame E. Suard de l'ILL de Grenoble, Messieurs F. Weill, J. Darriet, A. Largeteau, J.M. Bassat de l'ICMCB pour leurs

précieuses collaborations scientifiques et Monsieur M. Morcrette d'Amiens pour avoir isolé la phase H13. Que Messieurs J. Hirschinger et B. Meurer de Strasbourg soient également assurés de ma gratitude pour leur étroite collaboration lors des études de RMN.

Je remercie Cathy Denage qui a largement contribué à ce travail, par les études de microscopie et par tant d'autres choses...

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

Je remercie également tous les membres du groupe Ionique du Solide, en particulier les vieux de la vieille, Dany et Totophe, et puis mes terribles jeunes collègues de bureau, Marianne la montagnarde et Fred le grand, sans oublier le savant Bruno, Fred le petit, Marie-Hélène « Mc Beal », le rieur Reddy, la flèche Yang (merci pour tout), les deux Philippe, Brigitte et son brie, l'inamovible Sabine, Maité et ses aigus, Hervé et son thé à la menthe, Christine dont la contribution endnotique restera dans les annales, la souriante Adeline, Abder « Atoms » et tous les autres... Seuls les plus anciens se souviennent mais ils ont réellement existé et ont participé sinon contribué à mon enthousiasme de jeune chercheur, qu'ils en soient donc remerciés : C. Léger, P.H. Haumesser, M. Butel, C. Tessier, C. Pouillierie et G. Prado.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des étudiants du laboratoire et tout particulièrement les basketteurs fous : Nico, Fabrice, Olive, JC, Stan, Véro, Brito, Dany, Pascal, Christophe, les deux Fred, Guillaume, Virginie et nos sparing-partners préférés du CRPP.

Enfin, je remercie les « eul » et les « ep » pour avoir accompagné mes changements d'humeur durant ces quelques années de dur labeur. Que ça continue ainsi...

INTRODUCTION GENERALE **1**

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION **3**

A. ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DU SYSTEME Li_xCoO_2 ($0.50 < x \leq 1.0$) **5**

A.1.	INTRODUCTION.	6
A.1.1.	DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE LiCoO_2	6
A.1.2.	CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE	8
A.2.	PREPARATION DES MATERIAUX Li_xCoO_2 ($0.5 \leq x \leq 1.0$). MESURES	10
A.3.	RESULTATS ET DISCUSSION	11
A.3.1.	ÉTUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	11
A.3.2.	ÉTUDE ELECTROCHIMIQUE	14
A.3.3.	PROPRIETES ELECTRIQUES	16
A.3.3.1.	Conductivité électronique	16
A.3.3.2.	Pouvoir thermoélectrique	18
A.3.3.3.	Discussion des propriétés électriques	19
A.3.4.	ÉTUDE PAR RMN MAS DU ^7Li	21
A.4.	DISCUSSION GENERALE. CONCLUSION	16
A.5.	BIBLIOGRAPHIE PARTIE A	28

B. MISE EN EVIDENCE DE DEFAUTS STRUCTURAUX DANS LiCoO_2 NON STOECHEIOMETRIQUE : ETUDE STRUCTURALE ET ELECTROCHIMIQUE **30**

B.1.	INTRODUCTION. CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE.	31
B.2.	PREPARATION DES MATERIAUX. MESURES	32
B.3.	ETUDE DES MATERIAUX $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$.	34
B.3.1.1.	Étude structurale par diffraction des rayons X et des neutrons	37
B.3.1.2.	Étude électrochimique	40
B.3.1.2.1.	Étude des évolutions structurales en charge	40
B.3.1.2.2.	Évaluation des performances électrochimiques à régime rapide	43
B.3.1.3.	Étude par RMN MAS du ^7Li des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$	44

B.3.1.4.	Etude des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ traités thermiquement	52
B.3.1.4.1.	Création de lacunes d'oxygène dans LiCoO_2 stœchiométrique	52
B.3.1.4.2.	Recuit sous pression d'oxygène de $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$	54
B.3.1.4.3.	Recuit long des phases $\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$	56
B.3.1.5.	Etude des propriétés magnétiques des phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$	59
B.4.	ETUDE DES PHASES DESINTERCALEES Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.10$)	60
B.4.1.	ÉTUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES PHASES DESINTERCALEES	60
B.4.1.1.	Mesures de conductivité électronique	60
B.4.1.2.	Pouvoir thermoélectrique	62
B.4.1.3.	Discussion des propriétés électriques.	63
B.4.2.	ETUDE PAR RMN MAS DU ^7Li DES MATERIAUX DESINTERCALES	64
B.5.	DISCUSSION GENERALE SUR LA NATURE DU DEFAUT ET SES CONSEQUENCES SUR LE MECANISME DE DESINTERCALATION DU LITHIUM	68
B.6.	BIBLIOGRAPHIE PARTIE B	75

C. EFFETS COMBINES DU DOPAGE PAR LE NICKEL ET LE LITHIUM SUR LES TRANSITIONS DE PHASE DANS Li_xCoO_2 : PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET ETUDE PAR RMN DU ^7Li **78**

C.1.	INTRODUCTION. CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE	79
C.2.	PREPARATION DES MATERIAUX $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$. MESURES	79
C.3.	RESULTATS ET DISCUSSION	81
C.3.1.	ÉTUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X. AFFINEMENTS RIETVELD	81
C.3.2.	ÉTUDE ELECTROCHIMIQUE.	84
C.3.2.1.	Phases $\text{Li}_{x_0}(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_2$ stœchiométriques en lithium	84
C.3.2.2.	Phases $\text{Li}_{x_0}(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_2$ surstœchiométriques en lithium	86
C.3.2.3.	Cyclages à long terme	87
C.3.3.	RMN MAS DU ^7Li	89
C.4.	DISCUSSION GENERALE. CONCLUSIONS	97
C.5.	BIBLIOGRAPHIE PARTIE C	99

**D. EFFETS COMBINES DU DOPAGE PAR LE MAGNESIUM ET LE LITHIUM
DANS Li_xCoO_2 : STRUCTURE, PROPRIETES ELECTRONIQUES ET ETUDE PAR
RMN DU ^7Li** **101**

D.1.	INTRODUCTION. CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE	102
D.2.	PREPARATION DES MATERIAUX. MESURES.	103
D.3.	ETUDE DES MATERIAUX $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$.	105
D.3.1.	ETUDE STRUCTURALE	105
D.3.1.1.	Analyses chimiques.	106
D.3.1.2.	Microscopie électronique à balayage.	107
D.3.1.3.	Affinements Rietveld	108
D.3.2.	ETUDE DES MATERIAUX $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ PAR RMN MAS DU ^7Li	113
D.3.2.1.	Matériaux synthétisés sans excès de lithium	113
D.3.2.2.	Matériaux synthétisés avec excès de lithium	117
D.3.3.	MESURES ELECTRIQUES	120
D.3.3.1.	Conductivité électronique	120
D.3.3.2.	Pouvoir thermoélectronique	122
D.3.3.3.	Discussion des propriétés électriques	123
D.4.	ETUDE DES PHASES DESINTERCALEES $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0.50 \leq x \leq 1.0$)	124
D.4.1.	ETUDE ELECTROCHIMIQUE	125
D.4.1.1.	Étude des transitions de phase dans le système $\text{Li}_x\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	125
D.4.1.2.	Évaluation des performances électrochimiques en cyclage	128
D.4.1.3.	Stabilité structurale en cyclage	129
D.4.2.	ETUDE PAR RMN MAS DU ^7Li DES PHASES DESINTERCALEES $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$	131
D.4.2.1.	Le système $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$)	131
D.4.2.2.	Le système $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.10$)	133
D.4.3.	PROPRIETES ELECTRIQUES DES PHASES DESINTERCALEES $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$	135
D.4.3.1.	Conductivité électronique	135
D.4.3.2.	Pouvoir thermoélectronique	137
D.5.	DISCUSSION GENERALE. CONCLUSION	138
D.6.	BIBLIOGRAPHIE PARTIE D.	142

CONCLUSION GENERALE **144**

ANNEXES **147**

Introduction générale

Introduites sur le marché des accumulateurs pour applications portables il y a tout juste dix ans, les batteries Li-ion 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-MH¹⁻³. De quelques centaines de milliers en 1995, la production mondiale a atteint 500 millions d'accumulateurs Li-ion pour l'année 2000 (à comparer aux 1300 millions de batteries Ni-MH), représentant un marché de près de 3 milliards de dollars US en 1999 (pour un marché total pour les batteries portables de 6.5 milliards de dollars US)^{4,5}.

La rapidité de mise en place des moyens de développement et de production au Japon a pris de court les fabricants américains et européens, de telle sorte que la production actuelle est à 95% japonaise, le marché étant dominé par les géants Sanyo et Sony, qui, en 1999, possédaient à eux deux 45% du marché des batteries Li-ion⁴. La situation a cependant tendance à évoluer avec la mise en place de moyens de production en Corée et en Chine. Néanmoins, certains analystes prévoient à court terme des capacités de production supérieures à la demande du marché, mettant en péril une rentabilité encore faible, en raison des investissements considérables consentis sur une courte période⁶.

La quasi-totalité des batteries Li-ion pour application portable utilise une électrode positive de LiCoO_2 et une électrode négative à insertion à base de carbone, l'électrolyte étant constitué d'un sel de lithium (LiPF_6) dans des mélanges de carbonates organiques. Même si des matériaux d'électrode positive tels que LiMn_2O_4 ⁷⁻¹⁰ ou les phases substituées LiNiMO_2 ¹¹⁻¹⁵ semblent des candidats potentiellement plus intéressants que LiCoO_2 , les coûts relatifs à la modification des chaînes de production déjà en place restent trop importants et retardent leur industrialisation potentielle. Néanmoins, l'émergence d'un nouveau marché dit "industriel" relance l'intérêt de ces matériaux d'électrode positive dont le coût de production en masse peut s'avérer très nettement inférieur à celui de LiCoO_2 . Aujourd'hui, les accumulateurs Ni-MH sont les plus utilisés dans le secteur des véhicules électriques (VE, véhicules électriques mais surtout VEH, véhicules électriques hybrides) et des batteries 42V (dont l'utilité est de répondre aux besoins de plus en plus élevés en électricité : climatisation, aides à la conduite...). Néanmoins, les accumulateurs Li-ion, bien

plus performants en termes de densité d'énergie et de puissance, sont pressentis pour dominer le marché des accumulateurs " industriels " dans les prochaines années.

En raison de ses qualités exceptionnelles et de son passage rapide à une production de masse, LiCoO_2 a fait l'objet de peu de travaux de recherche comparé à ses principaux concurrents que sont LiMn_2O_4 , LiNiMO_2 ou LiMnO_2 ^{16,17}. Ce travail vise donc à améliorer notre compréhension des mécanismes fondamentaux qui régissent les modifications structurales et les propriétés physiques lors de la désintercalation/intercalation du lithium dans LiCoO_2 . Nous nous sommes particulièrement intéressés à la modulation des propriétés physiques en fonction de certains paramètres de synthèse tels que le dopage par un tiers élément ou la stoechiométrie en lithium, par le biais d'une caractérisation fine de la structure des diverses phases LiCoMO_2 préparées. Une parfaite connaissance de la cristallographie de ces matériaux est en effet indispensable à l'étude des phases délithiées issues du cyclage électrochimique.

Ce mémoire s'articule en quatre parties :

- la première partie est consacrée à la caractérisation physico-chimique des phases Li_xCoO_2 issues de la désintercalation électrochimique de LiCoO_2 stoechiométrique. Outre son intérêt propre, cette étude préliminaire pose les bases de la démarche qui sera la nôtre dans la suite de nos travaux.
- dans la seconde partie, nous avons réalisé une étude approfondie des propriétés structurales des phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ en fonction des conditions de synthèse et particulièrement du rapport nominal Li/Co introduit lors de la préparation. Ce travail a permis de faire la lumière sur de nombreuses questions qui restaient jusqu'à présent en suspens sur les propriétés en cyclage de LiCoO_2 .
- dans un troisième temps, connaissant les effets bénéfiques de la substitution du nickel au cobalt dans LiCoO_2 ^{18,19}, nous avons étudié les effets conjugués du dopage par le nickel et de la surstoechiométrie en lithium sur les propriétés structurales et électrochimiques des phases $\text{Li}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2$.
- enfin, dans la dernière partie de ce manuscrit, nous nous sommes particulièrement intéressés aux matériaux $\text{Li}(\text{Co},\text{Mg})\text{O}_2$ dont l'intérêt d'un point de vue appliqué a été mis en évidence il y a quelques années déjà par Tukamoto *et al.* ²⁰. Nous nous sommes attachés

à déterminer l'influence de la substitution du Mg au Co sur la structure et les propriétés physiques des phases $\text{Li}(\text{Co},\text{Mg})\text{O}_2$.

Bibliographie

- 1 M. B. Armand, *Materials for advanced Batteries*, Plenum Press, 1980; 145.
- 2 Sony Inc., *JEC Batt. Newsletter*, 1994, **2**, 31.
- 3 A. De Guibert, *L'actualité chimique*, 1998, **3**, 15.
- 4 H. Takeshita, *8th International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries*, Fort Lauderdale, Florida (USA), March 5-8, 2001.
- 5 M. Broussely, *L'actualité chimique*, 1994, **1-2**, 25.
- 6 H. Takeshita, *9th Annual International Conference on Power Requirements for Mobile Computing, Wireless Electronic Devices and Business / Consumer Applications*, Anaheim, CA (USA), sept. 30th - oct. 3rd, 2001,
- 7 M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 1984, **19**, 179.
- 8 J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, G. Amatucci, F. K. Shokoohi and D. G. Guyomard, *7th International Meeting on Lithium Batteries*, BOSTON (MA) - USA, May 15-20, 1994, 113.
- 9 J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **138**, 2859.
- 10 T. Takada, H. Hayakawa, H. Enoki and E. Akiba, *The Second Japan-France Joint Seminar on Lithium Batteries*, Morioka (JAPAN), November 23-24, 1998, 1.
- 11 M. Broussely, F. Pertont, P. Biensan, J. M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier and J. P. Pérès, *J. Power Sources*, 1995, **54**, 109.
- 12 J. R. Dahn, U. Von Sacken, M. W. Jozkow and H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 2207.
- 13 T. Ohzuku, H. Komuri, M. Nagayama, K. Sawai and T. Hirai, *J. Ceramic Soc. Japan*, 1992, **100**, 346.
- 14 C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, I. Saadoune, A. Rougier, C. Pouillier, G. Prado, M. Grüne and L. Fournès, *Electrochim. Acta*, 1999, **45**, 243.
- 15 G. A. Nazri, A. Rougier and C. Julien, *Extended Abstracts of the 12th International conference on Solid State Ionics*, Halkidiki, Greece, 7th - 11th June 1999.

- 16 F. Capitaine, P. Gravereau and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 1996, **89**, 197.
- 17 P. G. Bruce, A. R. Armstrong and R. L. Gitzendanner, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 193.
- 18 C. Delmas, I. Saadoune and A. Rougier, *J. Power Sources*, 1993, **43-44**, 595.
- 19 I. Saadoune, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 2505.
- 20 H. Tukamoto and A. R. West, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3164.

A. Etude cristallographique du système Li_xCoO_2 ($0.50 < x \leq 1.0$)

A.1. Introduction.

En 1980, J. Goodenough et ses collaborateurs furent les premiers à mettre en évidence les propriétés d'intercalation/désintercalation du lithium dans LiCoO_2 ¹. Aujourd'hui, malgré de nombreux travaux de recherche sur d'autres systèmes plus compétitifs, ce matériau d'électrode positive, de par ses qualités intrinsèques, reste le plus utilisé ².

A.1.1. Description de la structure de LiCoO_2

LiCoO_2 synthétisé à haute température ($T > 700^\circ \text{C}$) cristallise dans le système rhomboédrique avec une structure isotype de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (groupe d'espace $R\bar{3}m$) dérivant d'un empilement oxygéné de type cfc (NaCl). La différence importante de rayon ionique entre le lithium et le cobalt ($r_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{\text{III}}} = 0.545 \text{ \AA}$ ³) entraîne un ordonnancement de ces cations selon la direction $[111]$ cubique, qui explique la distorsion rhomboédrique du réseau (Fig. A.1). Quand elle est synthétisée vers 400°C , une phase $\text{LiCoO}_2\text{-BT}$ (basse température) est obtenue, possédant une structure de type spinelle où environ 6% d'ions Co sont situés dans le site du lithium ^{4,5}.

La maille unitaire rhomboédrique ne permettant pas de décrire simplement la structure de $\text{LiCoO}_2\text{-HT}$, la maille hexagonale, représentée Fig. A.2, est utilisée. Le cobalt, le lithium et l'oxygène occupent respectivement les positions cristallographiques de Wyckoff $3a(0,0,0)$, $3b(0,0,1/2)$ et $6c(0,0,z_{\text{ox}})$ dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Cette structure est caractérisée par ses paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} qui représentent respectivement les distances Co-Co intra et interfeuillet ($c_{\text{hex}}/3$) et par l'altitude de l'oxygène z_{ox} suivant l'axe c_{hex} . Elle adopte par ailleurs un empilement oxygéné de type O3 où les plans oxygénés occupent successivement les positions AB CA BC AB du réseau triangulaire suivant l'axe c_{hex} (Fig. A.2). Il convient de noter que, contrairement à la phase parente LiNiO_2 où une proportion variable d'ions Ni occupe le site du lithium menant à la formule chimique $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ⁶, aucun atome de cobalt ne se situe sur le site cristallographique du lithium dans LiCoO_2 ⁷.

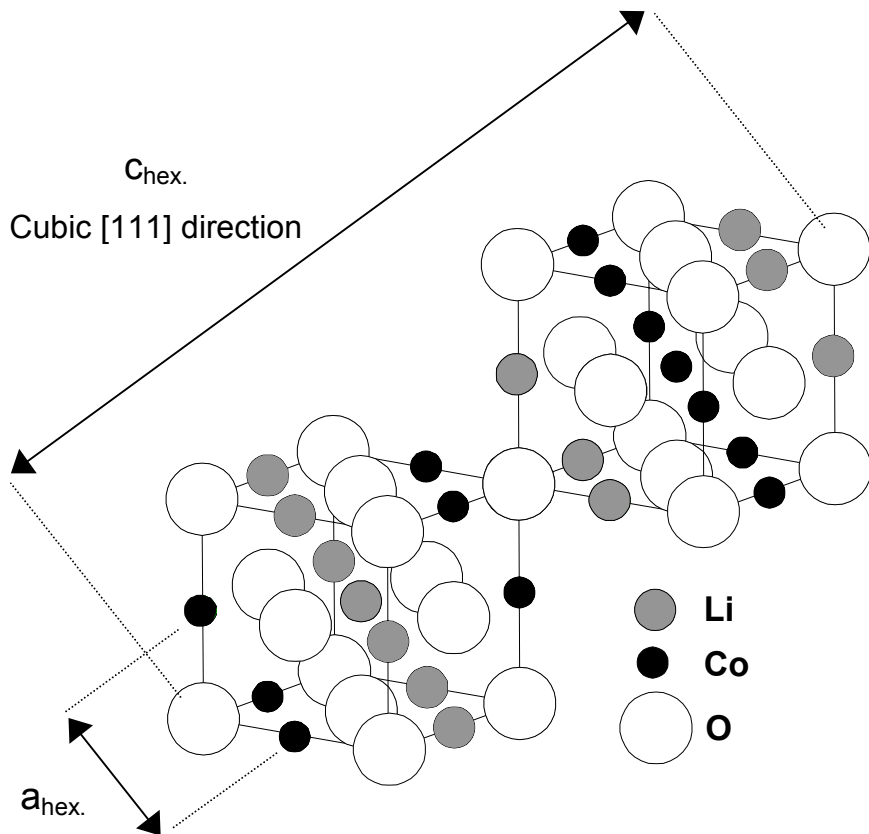


Fig. A.1 : Représentation de la structure de LiCoO_2 à partir d'une structure de type NaCl

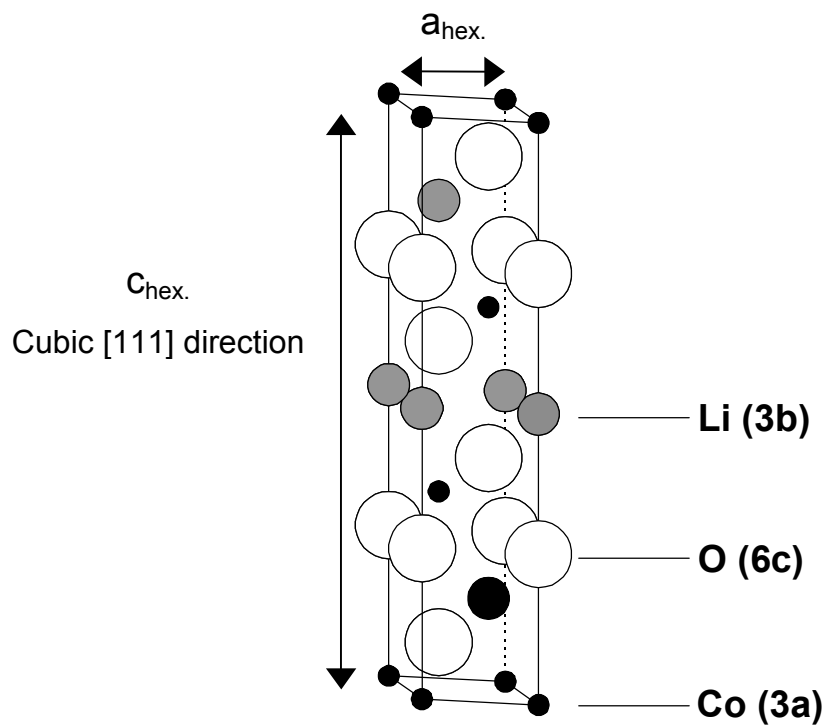


Fig. A.2 : Représentation de la maille hexagonale de LiCoO_2

Du fait de son caractère bidimensionnel fortement marqué, la structure peut aussi être décrite comme un empilement de feuillets CoO_2 constitués d'octaèdres CoO_6 à arêtes communes, les ions lithium se plaçant dans les sites octaédriques entre ces feuillets, formant ainsi l'espace interfeuille (Fig. A.3) ; l'empilement O3 implique également que les octaèdres CoO_6 et LiO_6 partagent des arêtes. Les feuillets CoO_2 , dans lesquels les liaisons Co-O sont fortes (puisqu'elles possèdent un caractère covalent marqué) forment la structure hôte rigide¹. Ces feuillets sont liés au lithium par des liaisons faibles (puisque de nature plus ionique), permettant ainsi l'intercalation et la désintercalation des ions lithium sans modification structurale du réseau hôte. Cette configuration ainsi que le caractère anisotrope de la structure confèrent à ces matériaux des propriétés intéressantes et motivent leur utilisation comme matériau d'électrode dans les batteries.

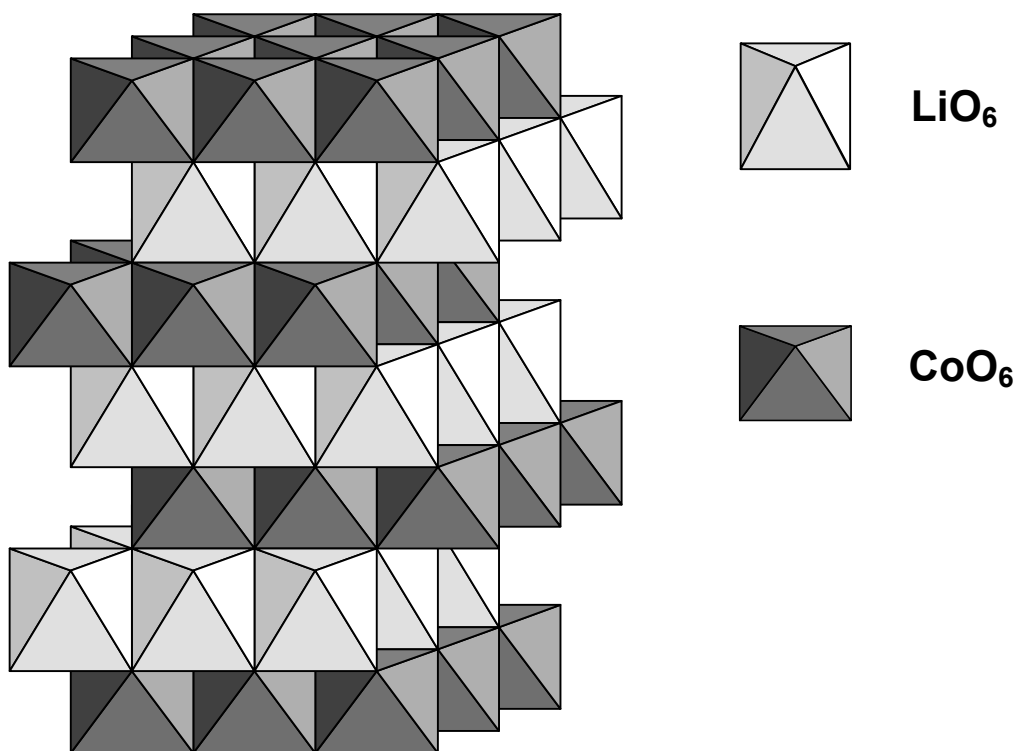


Fig. A.3 : Représentation schématique de la répartition cationique de LiCoO_2

A.1.2. Contexte bibliographique

Les changements structuraux intervenant au cours de la charge électrochimique de LiCoO_2 ont été étudiés et décrits de manière approfondie dans la littérature^{1,8-10}. Dans leur étude par diffraction des rayons X (DRX) *in situ* sur le système Li_xCoO_2 , Reimers et Dahn ont montré l'existence d'un domaine biphasé correspondant à un plateau de potentiel à 3.93V

pour $0.75 \leq x \leq 0.93$ ainsi que la présence d'une distorsion monoclinique à $x = 0.50$ qu'ils ont attribué à un ordre lithium/lacune dans l'espace interfeuillet⁸. Les phases $\text{Li}_{0.93}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ cristallisent toutes deux dans le système rhomboédrique et présentent des paramètres de maille très proches ; ceci suggère que la transition du premier ordre observée lors de la désintercalation du lithium n'est pas d'origine structurale.

Peu de travaux ont porté sur les propriétés physiques de LiCoO_2 . Des études menées sur des couches minces cristallisées de LiCoO_2 ont montré que la conductivité électronique augmentait considérablement avec la désintercalation des ions lithium ($0.90 \leq x \leq 1.0$). De plus, elles ont montré que le comportement métallique de Li_xCoO_2 induit par la première charge de l'électrode était conservé lors des cycles suivants^{11,12}. Honders *et al.* ont indiqué que le transport électronique résultait de l'existence de trous d'électrons dans la bande de valence des ions Co^{III} et ont suggéré l'existence de quelques ions Co^{IV} dans le matériau de départ résultant d'un léger écart à la stoechiométrie¹³. De plus, ils ont montré une forte baisse de la valeur absolue du coefficient Seebeck liée à un accroissement important de la conductivité lors de la désintercalation. Des mesures de conductivité électronique ont été entreprises par Molenda *et al.* qui ont montré un très fort accroissement de la conductivité au cours de la charge¹⁴. Un comportement semi-conducteur a été mis en évidence dans les phases riches en lithium, alors que les phases désintercalées présentent un caractère métallique. Leurs mesures de pouvoir thermoélectrique sont globalement en accord avec celles réalisées par Honders *et al.* dans le cas des phases désintercalées. Néanmoins, pour les compositions proches de LiCoO_2 , des résultats ont également été publiés ; Molenda *et al.* font l'hypothèse de la présence d'ions Co^{3+} et Co^{4+} à spin fort ce qui peut paraître surprenant dans des structures lamellaires. En effet, de nombreuses études menées au laboratoire à la fois sur les matériaux $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ et sur les hydroxydes de nickel substitués au cobalt ont montré que les ions Co dans ces structures possèdent une configuration électronique spin faible en raison de la relative stabilité de la configuration électronique t_{2g}^6 ^{15,16}. De plus, la courte distance Co-O (1.92Å) déduite de l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons de LiCoO_2 confirme l'état de spin faible de l'ion cobalt trivalent⁷.

La spectroscopie de RMN du ^7Li est très sensible à la présence de spins électroniques ou d'électrons délocalisés, permettant ainsi une caractérisation très fine de la structure locale des matériaux d'intercalation. Elle confirme sans ambiguïté l'état de spin faible du cobalt trivalent dans LiCoO_2 ¹⁷⁻¹⁹. Greenbaum *et al.*, dans une étude par RMN MAS du ^7Li des

phases désintercalées Li_xCoO_2 , ont rapporté la présence de deux signaux de RMN résultant de la présence de deux sites magnétiques différents, sans faire référence au domaine biphasé existant pour $0.75 \leq x \leq 0.93$ ²⁰.

Van der Ven *et al.* ont par ailleurs mené des études théoriques utilisant des calculs *ab initio* afin de simuler le diagramme de phase de Li_xCoO_2 . Leur étude ne permet pas de prédire l'existence du domaine biphasé observé expérimentalement pour $0.75 \leq x \leq 0.93$. Considérant que les calculs ne prennent pas en compte de manière satisfaisante les corrélations électroniques et ne permettent pas de juger de la stabilité relative de phases similaires mais possédant des propriétés de transport différentes, ces auteurs ont conclu que le domaine biphasé devait résulter d'une transition isolant-métal ²¹.

A.2. Préparation des matériaux Li_xCoO_2 ($0.5 \leq x \leq 1.0$). Mesures

Le matériau LiCoO_2 de départ a été obtenu par calcination d'un mélange stoechiométrique de Li_2CO_3 et de Co_3O_4 à 600°C sous O_2 pendant 12h puis a subi deux traitements thermiques successifs sous O_2 à 900°C pendant 24h et 12h avec des broyages intermédiaires. Dans tous les cas, les rampes de montée et descente en température sont de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les tests électrochimiques ont été menés en utilisant des chaînes galvanostatiques $\text{Li}/\text{LiClO}_4\text{-EC-DMC}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$. Pour les charges galvanostatiques classiques, les électrodes étaient constituées d'un mélange de 88% de matière active, de 10% de noir de carbone et de 2% de Teflon. Pour l'obtention des matériaux partiellement désintercalés caractérisés par mesures électriques et RMN MAS du ^7Li , des pastilles frittées (8 mm de diam.) du matériau de départ ont été préparées (pression de 600 MPa et frittage 800°C sous O_2 , 24 h). Les batteries ont été assemblées en boîte sèche sous atmosphère d'argon et chargées à $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($m_{\text{act.}} = 180\text{mg}$) puis récupérées en boîte à gants, lavées au DMC et séchées sous vide avant DRX, mesures de conductivité ou de RMN. Pour la courbe galvanostatique thermodynamique (Open Circuit Voltage), le processus de charge a été interrompu par des périodes de relaxation (critère de stabilité $0.1\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$).

Les diffractogrammes X ont été enregistrés sur un diffractomètre INEL CPS 120 à détecteur courbe (anode $\text{Co } \alpha_1$) afin de s'affranchir du bruit de fond lié à la fluorescence du cobalt et permettre de détecter des faibles taux d'impuretés et sur un diffractomètre Philips

PW1820 équipé d'un monochromateur secondaire en graphite (anode Cu α_1 et α_2). Dans tous les cas, les diffractogrammes X sont tracés en fonction de $2\theta_{\text{Cu}}$.

Les mesures de conductivité ont été obtenues en utilisant la méthode des quatre pointes en ligne dans le domaine de température 100-300 K. Les mesures de pouvoir thermoélectriques ont été menées sur un appareil conçu au laboratoire ²².

Les spectres de RMN MAS du ^7Li ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL 200 à 77.7 MHz. Les échantillons ont été préparés en diluant la matière active dans de la silice afin de faciliter la rotation et d'augmenter l'homogénéité du champ, puisque les matériaux caractérisés peuvent posséder des propriétés paramagnétiques ou métalliques. Le mélange est introduit, en boîte sèche, dans un rotor en zircone (4mm de diam.). Une séquence d'impulsion d'écho synchronisé a été utilisée afin de faciliter le phasage des bandes de rotation et dans le but d'observer d'éventuels signaux très larges. La durée d'une impulsion à 90° est de $3.5 \mu\text{s}$; le délai entre les impulsions correspond à une période de rotor, c.à.d. $100 \mu\text{s}$ pour vitesse de rotation de 10 kHz. La largeur spectrale est comprise dans le domaine 100-500 kHz. Le temps entre deux acquisitions (600 à 2000 acquisitions par spectre) a été fixé à 10 s afin d'éviter la possible saturation des signaux ne présentant pas d'interactions hyperfines. Les déplacements isotropes, exprimés en ppm sont relatifs à une solution aqueuse LiCl 1M (référence externe).

A.3. Résultats et discussion

Le diffractogramme X du matériau obtenu est caractéristique d'une phase LiCoO_2 synthétisée à haute température. Cet oxyde cristallise dans le système rhomboédrique (G.E. R-3m). Les paramètres de la maille hexagonale ($a_{\text{hex.}} = 2.8155(2)\text{\AA}$, $c_{\text{hex.}} = 14.049(5)\text{\AA}$) sont en bon accord avec la littérature ^{1,8-10}.

A.3.1. Étude par diffraction des rayons X (cf. annexe I)

Afin de suivre les évolutions structurales intervenant au cours de la charge électrochimique, nous avons enregistré les diffractogrammes X de phases Li_xCoO_2 ($0.50 < x \leq 1.0$) partiellement désintercalées. La Fig. A.4 montre les diffractogrammes X obtenus pour diverses compositions. Tous les matériaux présentent des raies de diffraction fines, attestant de la conservation de la cristallinité au cours de la charge. Les diagrammes de diffraction X ont été indexés dans le système hexagonal. Le détail de

l'évolution de la raie de diffraction (003), présenté sur la Fig. A.5, montre que le domaine $0.94 < x \leq 1.0$ correspond à une solution solide de symétrie rhomboédrique. La disparition progressive de la raie (003) de départ, à 4.67 \AA ($2\theta = 18.98^\circ$), au profit d'une nouvelle raie à plus petit angle ($2\theta = 18.80^\circ$) lors de la désintercalation du lithium montre clairement l'existence d'un domaine biphasé pour $0.75 \leq x \leq 0.94$. Enfin, pour les phases plus désintercalées, on n'observe qu'une phase rhomboédrique. Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats *in situ* de Reimers et Dahn ⁸.

* = carbon

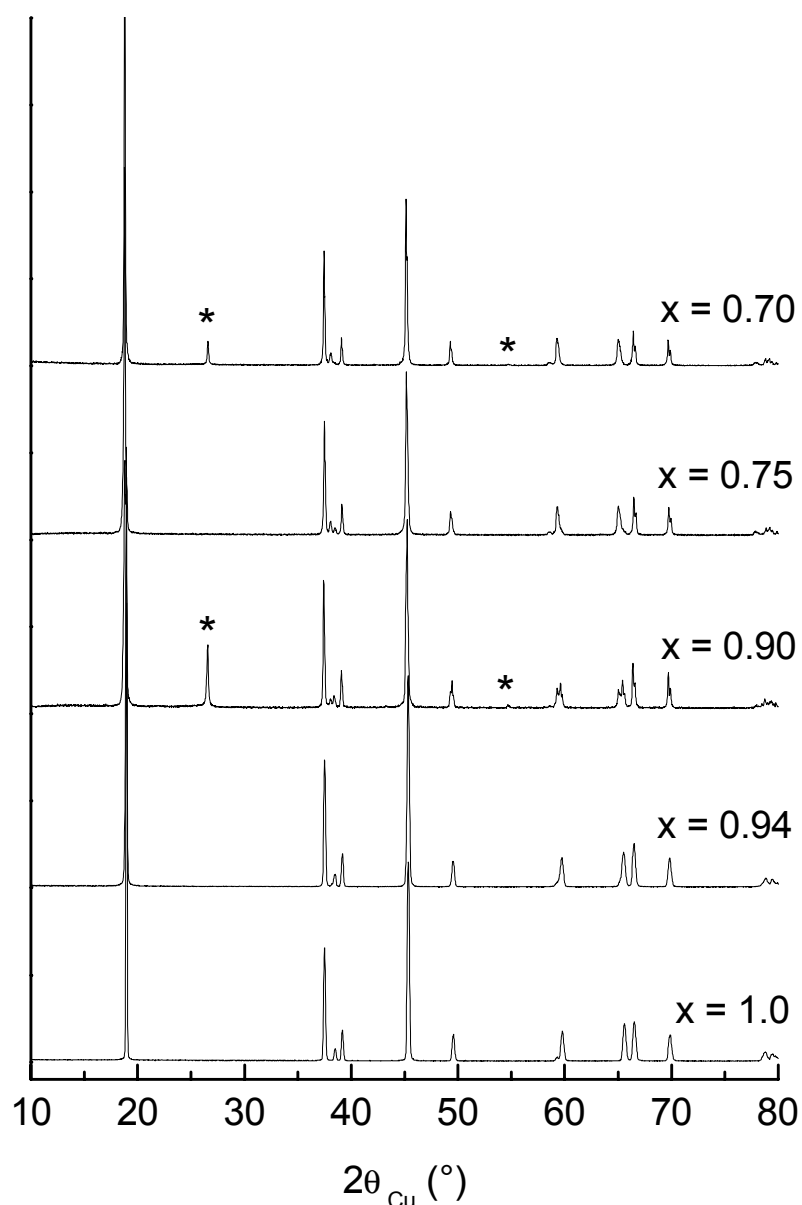


Fig. A.4 : Diffractogrammes X des matériaux Li_xCoO_2 désintercalés électrochimiquement

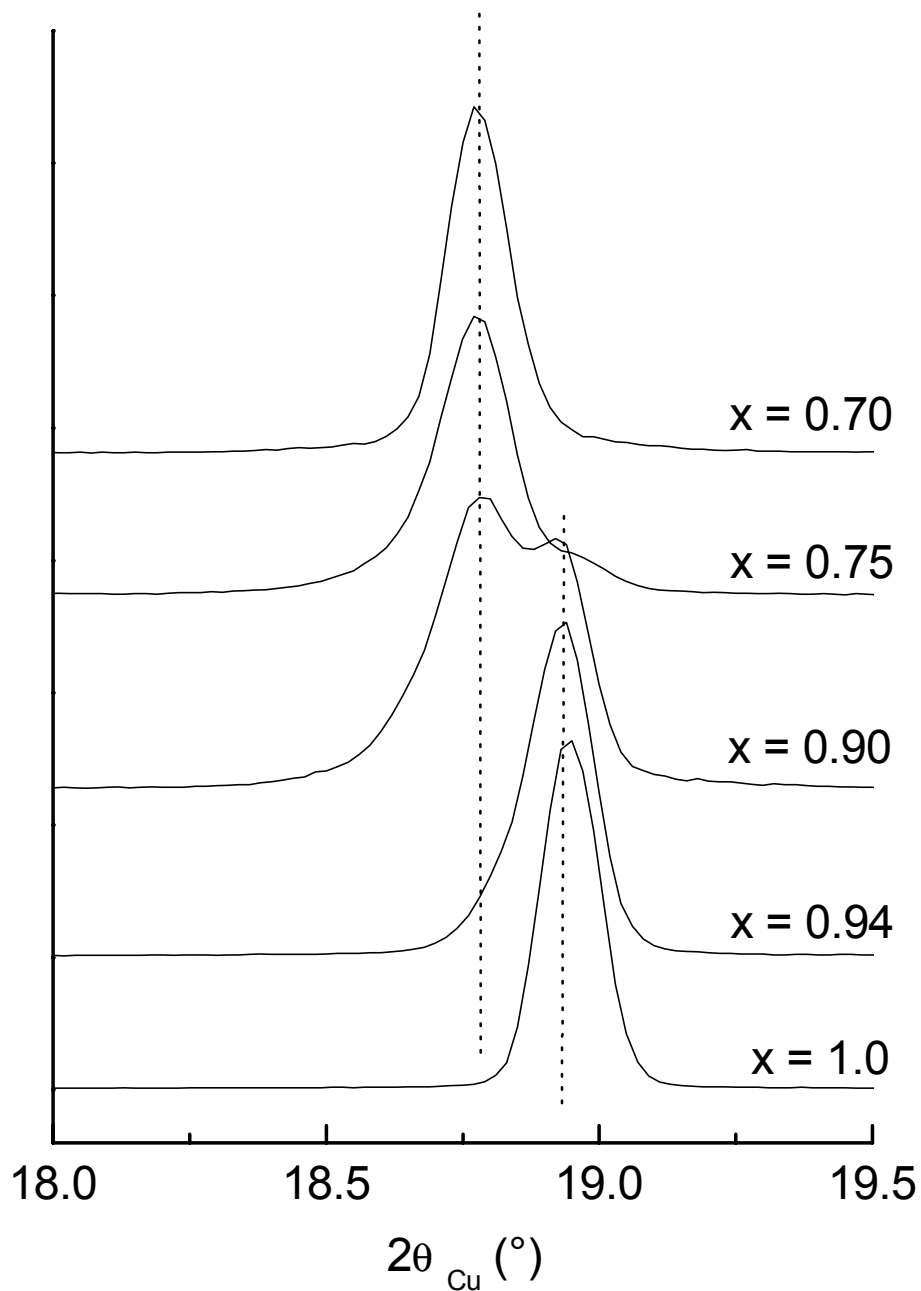


Fig. A.5 : Détail de la raie (003) des diffractogrammes X des matériaux Li_xCoO_2

L'évolution des paramètres de maille présentée dans le tableau A-I est en accord avec les observations généralement faites lors de la désintercalation du lithium dans les oxydes lamellaires : le paramètre $a_{\text{hex.}}$, correspondant à la distance Co-Co intrafeuille, diminue lors de la charge en raison de l'oxydation des ions Co^{III} en Co^{IV} de rayon ionique plus petit, la covalence de la liaison Co-O augmentant lors de l'oxydation du cobalt ; le paramètre $c_{\text{hex.}}$

croît car les répulsions électrostatiques entre oxygène de deux feuillets adjacents augmentent avec la désintercalation du lithium de l'espace interfeuille.

x in Li_xCoO_2	a (Å)	c (Å)	c / a	Z_{ox}
1.00	2.8155(2)	14.049(5)	4.99	0.2601(6)
0.98	2.815(3)	14.051(2)	4.99	0.2602(4)
0.94*	2.813(1)*	14.056(9)*	4.99*	0.2595(8)*
0.75*	2.810(1)*	14.193(4)*	5.05*	0.2628(6)*
0.70	2.811(1)	14.196(2)	5.05	0.2632(5)
0.60	2.810(1)	14.287(6)	5.08	0.2645(6)

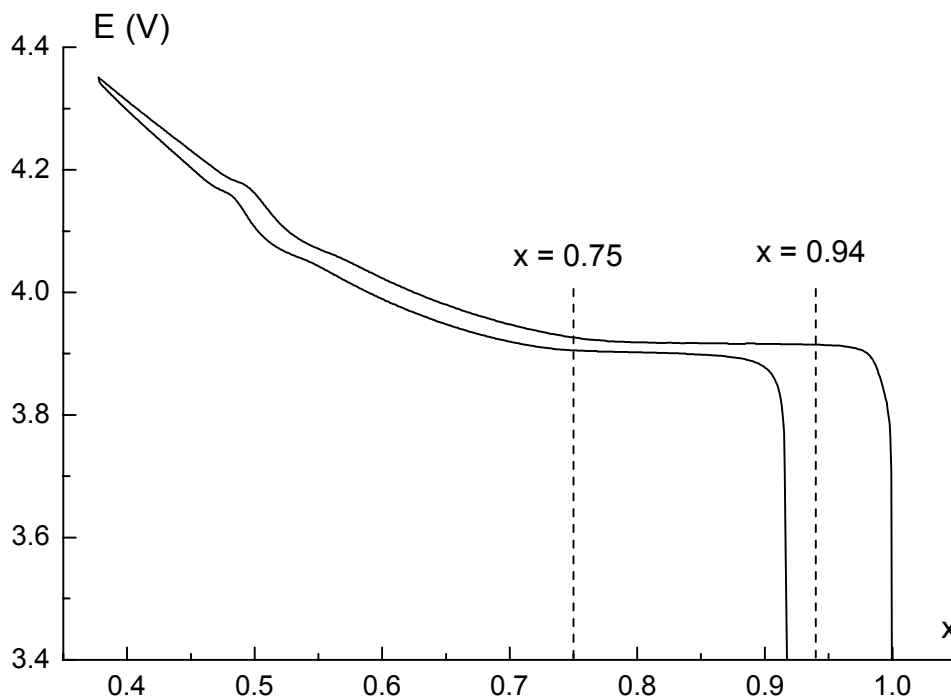
Tableau A-I : paramètres de maille hexagonaux des matériaux Li_xCoO_2 désintercalés et cote de l'oxygène suivant z (z_{ox}). (* limite de la solution solide, contient des traces de l'autre phase).

Il convient de noter que les deux phases limites du domaine biphasé, $\text{Li}_{0.94}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$, possèdent une structure hexagonale et des paramètres de maille très proches. Dans le système parent Li_xNiO_2 , les transitions du premier ordre observées lors de la désintercalation du lithium proviennent d'ordres Li/lacune qui induisent des changements de symétrie du cristal^{23,24}. Dans le système Li_xCoO_2 , même si un ordre Li/lacune peut être envisagé pour la phase $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$, la présence exclusive de phases rhomboédriques dans le diagramme de phases et l'existence d'un large domaine de solution solide pour $0.50 < x \leq 0.75$ laissent penser que le moteur du biphasage n'est pas l'ordre Li/lacune. Ceci a été confirmé par les calculs de Van der Ven et al.²¹.

A.3.2. Étude électrochimique (cf. annexe II)

La Fig. A.6 montre la courbe de première charge/décharge d'une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ cyclée à régime lent ($j = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; $m = 30 \text{ mg}$). Le décalage en x observé lors de la décharge par rapport à la charge est dû à la décomposition partielle de l'électrolyte pour des potentiels supérieurs à 4.15 V. La courbe galvanostatique présente la trace de la distorsion monoclinique autour de $x = 0.50$. Pour $0.75 \leq x \leq 0.94$, le plateau de potentiel à 3.93 V dû à l'existence d'un domaine biphasé confirme les résultats de diffraction des rayons X. La courbe

de charge galvanostatique à l'équilibre thermodynamique (OCV) de la première partie de la charge (Fig. A.7) montre très clairement le domaine de solution solide existant pour



$0.94 < x \leq 1.0$ ainsi que le début du domaine biphasé pour $x = 0.94$.

Fig. A.6 : premier cycle galvanostatique de charge/décharge d'une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ($j = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $m_{\text{act.}} = 30 \text{ mg}$)

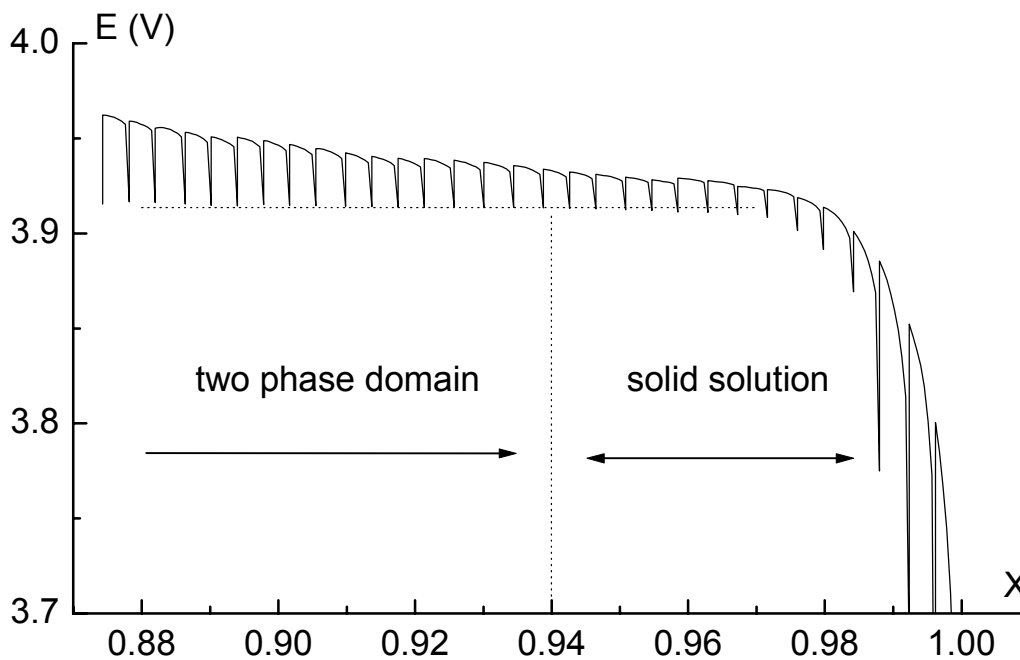


Fig. A.7 : courbe de charge à l'équilibre thermodynamique (OCV) d'une batterie $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ($j = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, critère de fin de relaxation $\Delta V/\Delta t = 0.1 \text{ mV/h}$)

A.3.3. Propriétés électriques (cf.annexe III)A.3.3.1. *Conductivité électronique*

La Fig. A.8 donne la variation thermique du logarithme de la conductivité électronique des matériaux Li_xCoO_2 pour $0.55 \leq x \leq 1.0$. Deux régimes peuvent être différenciés :

- Pour les matériaux appartenant à la solution solide riche en lithium, la conductivité est thermiquement activée, l'énergie d'activation décroissant rapidement lors de la désintercalation. Dans tous les cas, la variation thermique ne suit pas strictement une loi d'Arrhénius : l'énergie d'activation varie légèrement avec la température (Tableau A-II). Il convient de noter que la composition $\text{Li}_{0.94}\text{CoO}_2$ contient une très petite quantité de la phase $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$, ce qui peut affecter sa conductivité électronique.

x in Li_xCoO_2	1	0.98	0.96
ΔE_a (eV) in the 190K - 290K range	0.16	0.05	0.02
ΔE_a (eV) in the 125K - 170K range	0.11	0.04	0.01
ΔE_a (eV) in the 80K - 100K range	*	0.02	0.01

Tableau A-II : Energie d'activation en fonction du taux de lithium x dans les matériaux Li_xCoO_2 désintercalés dans différents domaines de température (* pas de données).

- Les phases Li_xCoO_2 pour $0.50 \leq x \leq 0.74$ présentent des courbes de conductivité quasi-horizontales, caractéristiques d'un comportement métallique ou pseudo-métallique. On peut noter que les valeurs de conductivité ne varient pas continûment avec le degré de désintercalation. Considérant que la valeur absolue de la conductivité dépend très fortement de la compacité du matériau étudié et que les matériaux désintercalés électrochimiquement subissent des variations de volume importantes qui nuisent aux contacts intergrains, ce phénomène n'apparaît pas surprenant. En effet, la forme globale des courbes montre sans ambiguïté la délocalisation électronique. Pour les phases $\text{Li}_{0.55}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.70}\text{CoO}_2$, la variation de la conductivité électronique en fonction de la température est représentée Fig. A.9. Pour les deux matériaux, l'augmentation de la conductivité lors de la diminution de la température met en évidence un comportement

métallique entre 175 et 300 K, alors que pour des températures inférieures, un comportement plus complexe est observé.

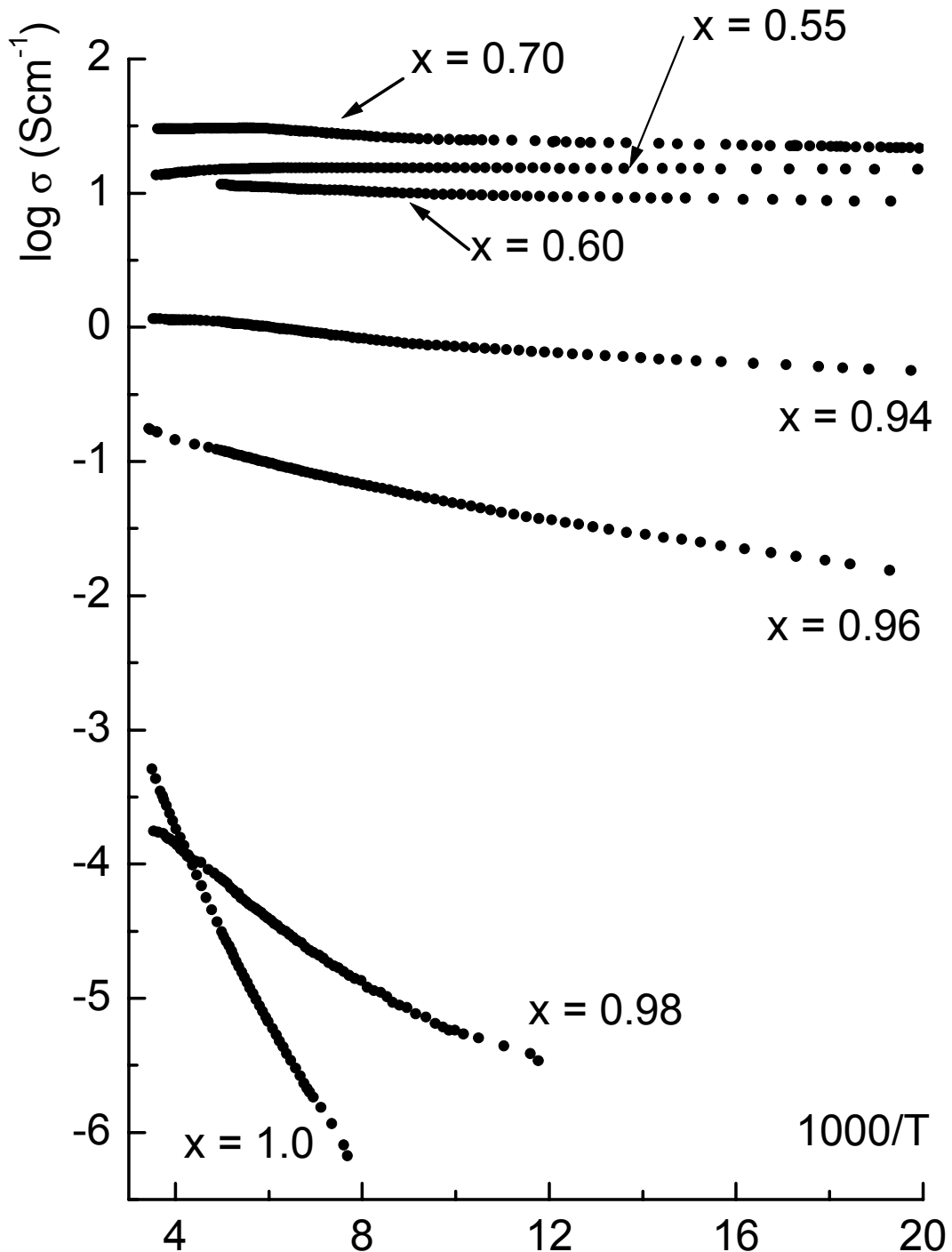


Fig. A.8 : variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour les divers matériaux Li_xCoO_2

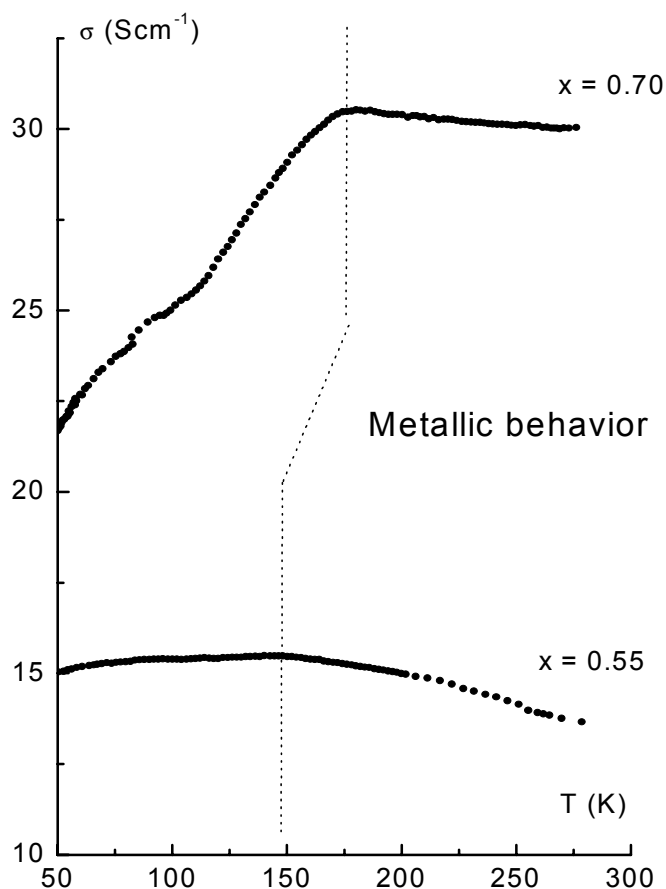


Fig. A.9 : Variation de la conductivité en fonction de la température pour les phases $\text{Li}_{0.55}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.70}\text{CoO}_2$

A.3.3.2. Pouvoir thermoélectrique

Les résultats des mesures de pouvoir thermoélectrique, entre 100 et 300 K, de divers matériaux Li_xCoO_2 sont présentés Fig. A.10. La valeur positive du coefficient Seebeck dans tout le domaine de désintercalation montre que les porteurs de charge majoritaires sont des trous d'électron. La valeur importante du pouvoir thermoélectrique pour $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$ est typique d'un caractère semi-conducteur, ce qui est en bon accord avec les résultats des mesures de conductivité électronique. Pour la composition $\text{Li}_{0.94}\text{CoO}_2$, qui, de plus, contient des traces de phase métallique, la diminution des valeurs de coefficient Seebeck provient d'une augmentation du nombre des porteurs de charge lors de l'oxydation des ions Co^{III} diamagnétiques en Co^{IV} paramagnétiques. Enfin, pour les phases les plus désintercalées, la

quasi-linéarité de la courbe $\alpha = f(T)$ et les faibles valeurs de pouvoir thermoélectrique suggèrent un comportement métallique. Pour la composition $\text{Li}_{0.90}\text{CoO}_2$, qui correspond au domaine biphasé, un comportement intermédiaire est observé.

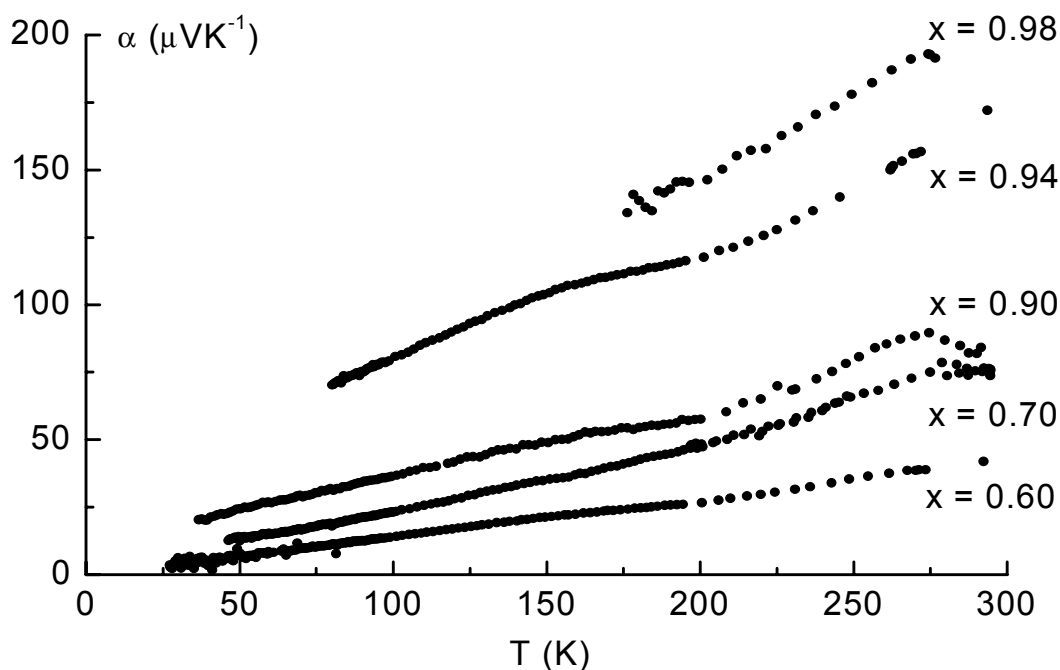


Fig. A.10 : Variation thermique du coefficient Seebeck en fonction de la température des matériaux Li_xCoO_2 . La composition $\text{Li}_{0.90}\text{CoO}_2$ est un mélange de deux phases.

A.3.3.3. Discussion des propriétés électriques

Les résultats des mesures de conductivité électronique et de pouvoir thermoélectrique ont mis en évidence un comportement très différent des phases riches et des phases pauvres en lithium.

Dans ces matériaux, les ions Co^{III} et Co^{IV} sont en configuration spin faible. En conséquence, les ions Co^{III} sont diamagnétiques (t_{2g}^6) et ne participent pas à la conduction. Néanmoins, le caractère semi-conducteur du matériau initial suggère la présence de quelques porteurs de charge résultant probablement d'un léger écart à la stoechiométrie dû à une température de synthèse élevée. La désintercalation du lithium, qui conduit à une augmentation du nombre d'ions tétravalents dans Li_xCoO_2 , tend à faire décroître l'énergie

d'activation ; simultanément, la conductivité est accrue de plusieurs ordres de grandeur pour $x < 0.94$.

Les très faibles énergies d'activation et les variations thermiques du coefficient Seebeck dans le système Li_xCoO_2 rappellent les résultats obtenus dans le cas du système $\text{Li}_x\text{Co}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_2$ ¹⁹. Dans les deux cas, on observe une évolution d'un comportement semi-conducteur à un comportement métallique. Néanmoins, dans le cas du système Li_xCoO_2 , un domaine biphasé existe pour $0.75 \leq x \leq 0.94$, alors que dans l'oxyde mixte (Ni, Co) une solution solide est observée dans tout le domaine de désintercalation.

Dans ce type de structure lamellaire, la présence d'octaèdres qui partagent des arêtes permet un recouvrement direct t_{2g} - t_{2g} des orbitales. D'après les travaux de J.B. Goodenough, une délocalisation électronique est possible dans les oxydes de métaux de transition grâce au recouvrement des orbitales t_{2g} - t_{2g} si les bandes ne sont pas complètement pleines et si la distance métal-métal est inférieure à une valeur critique R_c (empirique) qui pour les éléments 3d est calculée par la formule²⁵ :

$$R_{c(3d)} = 3.20 - 0.05m - 0.03(Z - Z_{Ti}) - 0.04S(S + 1)$$

où m est la valence de l'ion M^{m+} , Z est le numéro atomique de M , Z_{Ti} est le numéro atomique du titane et S est le spin effectif de M .

Dans le système Li_xCoO_2 , quel que soit le taux de lithium dans la structure, la distance Co-Co est inférieure à la valeur R_c (Tableau A-III). Une délocalisation électronique est alors attendue. Dans la solution solide riche en Li ($0.94 < x \leq 1.0$), la proportion d'ions Co^{IV} et le nombre de trous dans la bande t_{2g} sont très faibles : la délocalisation électronique est gênée. En effet, lors de la désintercalation du lithium dans le système Li_xCoO_2 , la création d'un trou d'électron dans la bande t_{2g} (c.à.d l'oxydation d'un ion Co^{III} en Co^{IV}) conduit à l'apparition d'une lacune de lithium dans l'espace interfeuillet. Pour les faibles taux de désintercalation, le trou d'électron reste localisé à proximité de la lacune de lithium créée parallèlement afin d'assurer l'électroneutralité locale du système. Dans la solution solide pauvre en lithium ($0.50 \leq x \leq 0.74$), le nombre de trous d'électrons dans la bande t_{2g} et de lacunes de lithium dans l'espace interfeuillet augmentent de manière significative et conduisent à un degré d'écrantage suffisant pour obtenir un comportement métallique. Malgré tout, la conductivité reste faible pour un métal, probablement en raison de la distribution discrète lithium/lacune qui agit comme des centres attracteurs et réduit la mobilité des porteurs de

charge. Un comportement similaire a été observé dans les oxyhydroxydes de cobalt : HCoO_2 est isolant alors que les phases oxydées sont semi-conductrices puis finalement métalliques au cours de l'oxydation des ions cobalt ²⁶.

x in Li_xCoO_2	1.0	0.98	0.94*	0.75*	0.70	0.60
R_c (Å)	2.900	2.898	2.895	2.880	2.878	2.868
$d_{\text{Co-Co}}$ (Å)	2.8155(2)	2.815(3)	2.813(1)	2.810(1)	2.811(1)	2.810(1)

Tableau A-III : Variation de la distance critique calculée R_c et de la distance expérimentale Co-Co en fonction de x dans les matériaux Li_xCoO_2 . (* limite de la solution solide, biphasé)

Ces résultats montrent une évolution des propriétés électriques lors de la désintercalation du lithium dans le système Li_xCoO_2 . Néanmoins, la mise en évidence de la relation entre la séparation de phases et la variation des propriétés électroniques reste à faire. Dans le but de clarifier ce point, une étude par spectroscopie RMN MAS du ^7Li a été entreprise sur les phases désintercalées.

A.3.4. Étude par RMN MAS du ^7Li (cf. annexe IV)

La Fig. A.11 montre les spectres RMN MAS du ^7Li de la phase LiCoO_2 de départ et des diverses phases désintercalées. LiCoO_2 présente un signal fin proche de 0 ppm. Comme montré précédemment dans la littérature, les ions Co^{III} spin faible sont diamagnétiques, si bien que l'on n'attend pas d'interactions hyperfines avec les ions lithium dans ce matériau ^{17,18}.

Les spectres associés aux matériaux Li_xCoO_2 ($0.96 \leq x < 1.0$) présentent tous le même signal unique à 0 ppm et ne sont donc pas représentés sur la Fig. A.11. Néanmoins, l'intensité du signal change avec x, comme le montre la Fig. A.12, où l'intensité absolue des spectres a été conservée. L'intensité intégrée pour chaque échantillon est aussi donnée sur la figure. On ne peut pas prétendre obtenir des mesures strictement quantitatives ; néanmoins, tous les paramètres ont été gardés constant et une erreur de $\pm 10\%$ est estimée sur les intensités reportées. Ces valeurs mettent en évidence une diminution très importante de l'intensité du signal par rapport à celle attendue si l'on considère la diminution de la quantité d'ions lithium dans le matériau lors de la désintercalation. Ceci montre une forte perte d'observabilité du signal de RMN du ^7Li lors de la désintercalation du lithium dans ce domaine de composition. Étant donné que les ions cobalt ont été oxydés au degré 4+, avec une configuration

électronique t_{2g}^5 , on peut s'attendre à l'apparition d'un deuxième signal RMN dû à une interaction hyperfine, comme celui résultant de la présence d'ions Ni^{III} spin faible paramagnétiques ($t_{2g}^6 e_g^1$) dans le cas de la solution solide $\text{Li}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2$ ¹⁸.

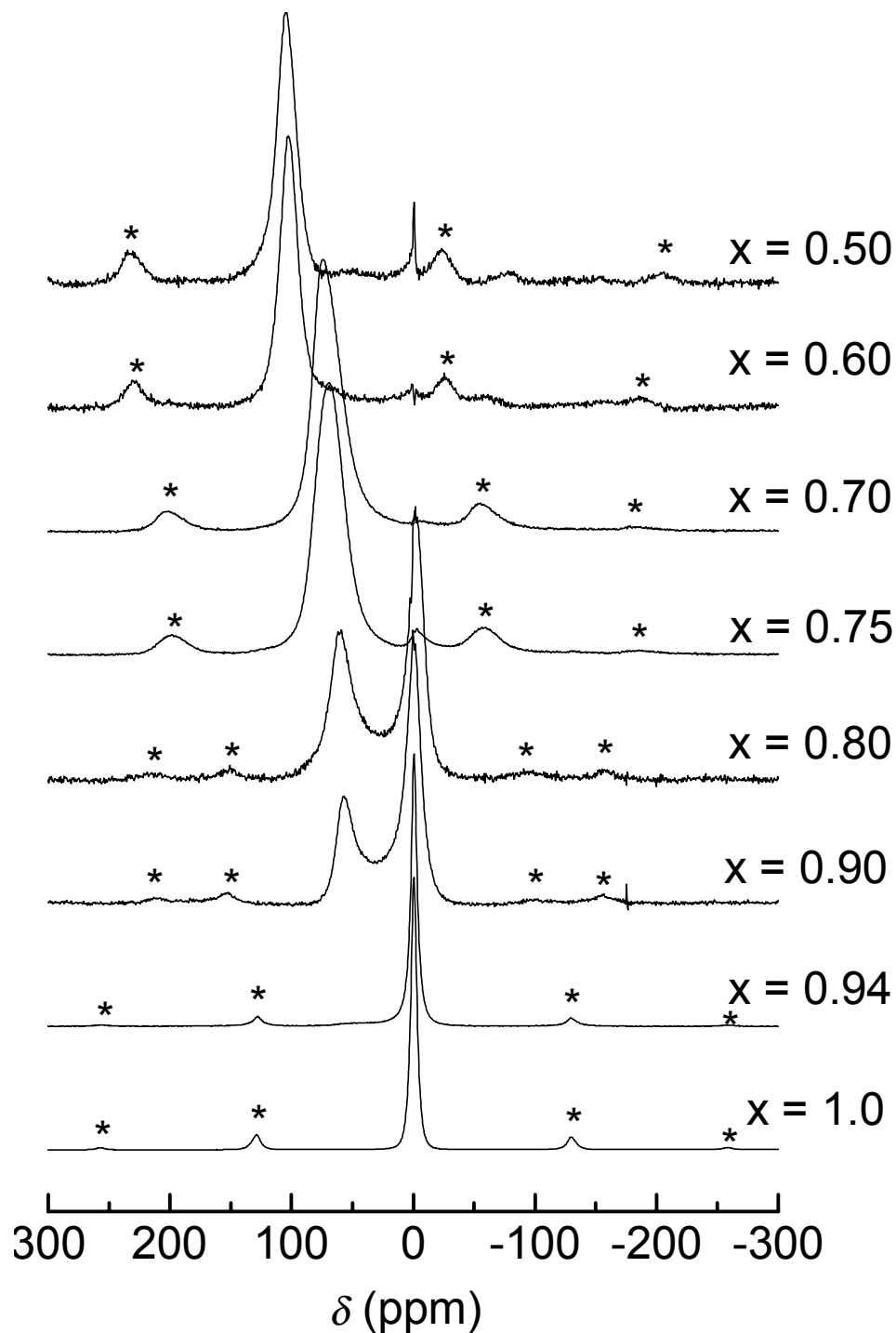


Fig. A.11 : spectres de RMN MAS à 10 kHz du ${}^7\text{Li}$ des matériaux Li_xCoO_2 désintercalés (* = bandes de rotation ; les signaux à 0 ppm pour $x = 0.50$ et 0.60 sont des artefacts liés à l'impulsion).

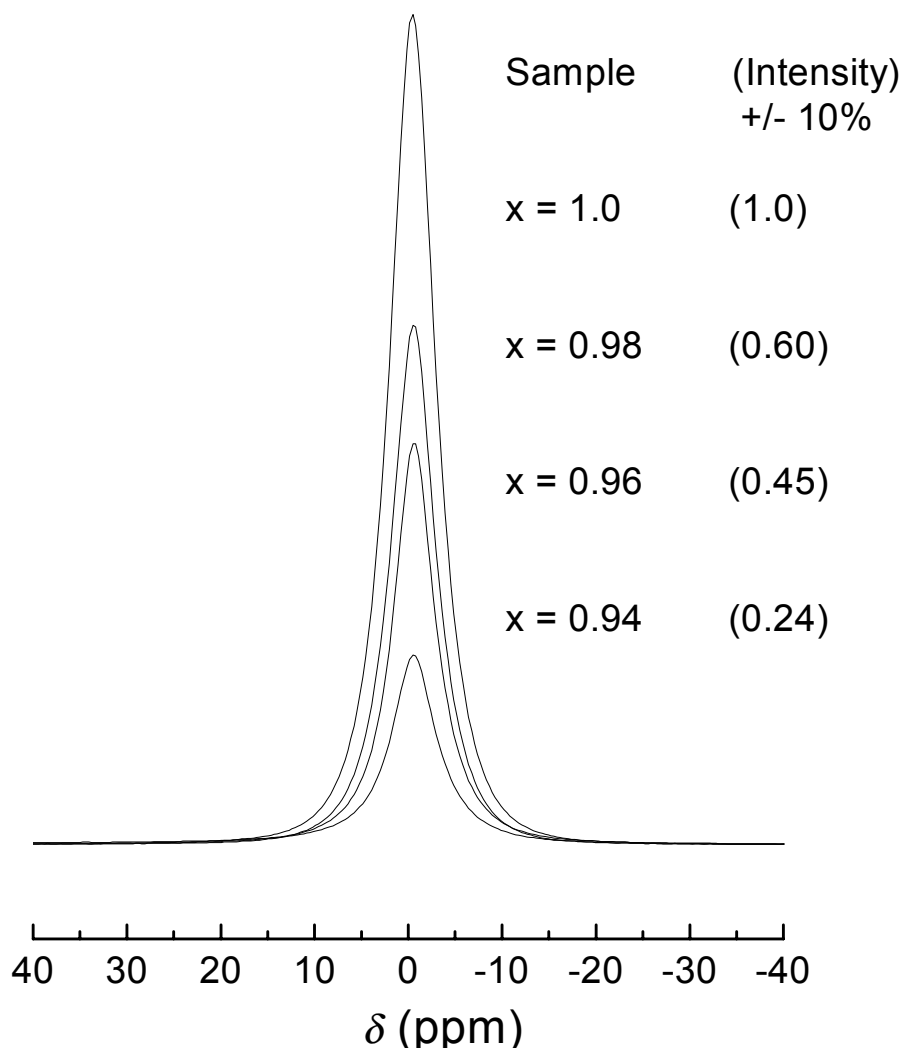


Fig. A.12 : détail de la raie centrale des spectres de RMN MAS du ^7Li à 10 kHz des phases Li_xCoO_2 ($0.94 \leq x \leq 1.0$), l'intensité totale du signal est aussi donnée.

Dans le cas des phases $\text{Li}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2$, le transfert de l'interaction hyperfine vers le Li provenait du recouvrement des orbitales de l'oxygène suivant des géométries à 180° (second voisins) et/ou 90° (premiers voisins) (Fig. A.13). Dans le cas présent, l'électron célibataire de l'ion Co^{IV} est dans l'une des orbitales t_{2g} , qui pointe directement vers l'orbitale 2s du lithium voisin à travers l'arête commune des octaèdres CoO_6 et LiO_6 (Fig. A.14). On peut alors penser que le signal de RMN du ^7Li n'est plus observable dans nos conditions expérimentales en raison de la forte densité d'électrons célibataires transférés sur le lithium (décalage de raie dans un domaine non observable : contact de Fermi) et de la forte interaction dipolaire électron-noyau (élargissement du signal). Cette hypothèse confirme très nettement le caractère

localisé de l'électron célibataire de l'ion Co^{IV} dans les matériaux Li_xCoO_2 ($0.94 \leq x < 1.0$). Il est important de noter que cette interaction devrait impliquer la perte d'observabilité de 6 ions lithium par ion Co^{IV} (interaction directe via les arêtes communes des octaèdres). Or les résultats présentés sur la Fig. A.12 montrent que la diminution d'intensité du signal est bien plus importante. Même si l'on suppose que l'électron célibataire résultant de l'oxydation des ions cobalt reste à proximité de la lacune de lithium associée, un phénomène de valence mixte par saut d'électron (hopping) apparaît, mis en évidence par la forte diminution de l'énergie d'activation lors de la désintercalation (Fig. A.8). Etant donné que l'échelle de temps de la RMN ($\sim 10^{-6}$ s) est très supérieure à celle du hopping électronique ($\sim 10^{-12}$ s) et du même ordre de grandeur que le hopping ionique, l'électron célibataire dans l'orbitale t_{2g} peut interagir avec beaucoup d'ions Li durant l'enregistrement de la FID (env. 5 ms), conduisant à leur perte d'observabilité dans nos conditions expérimentales.

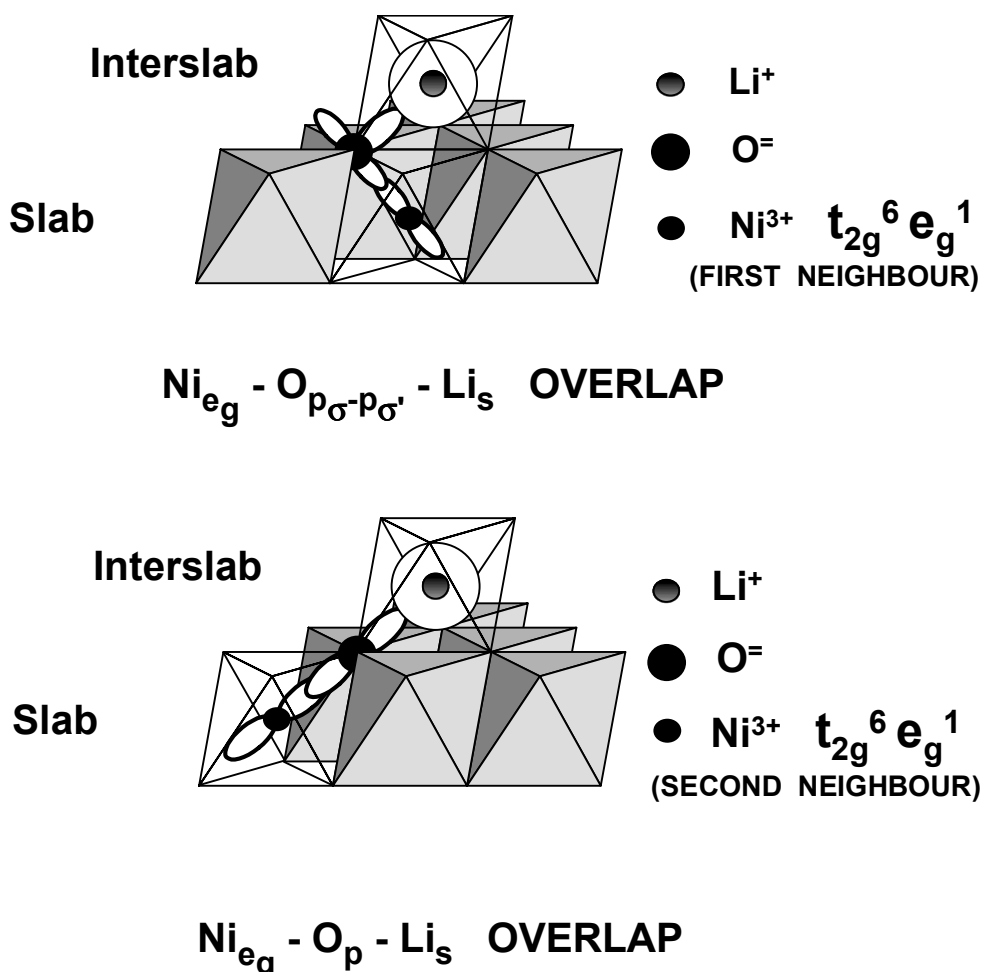


Fig. A.13 : représentation schématique des recouvrements d'orbitales pour le transfert de l'interaction hyperfine dans le cas d'un effet premier/second voisins (électron célibataire dans l'orbitale e_g).

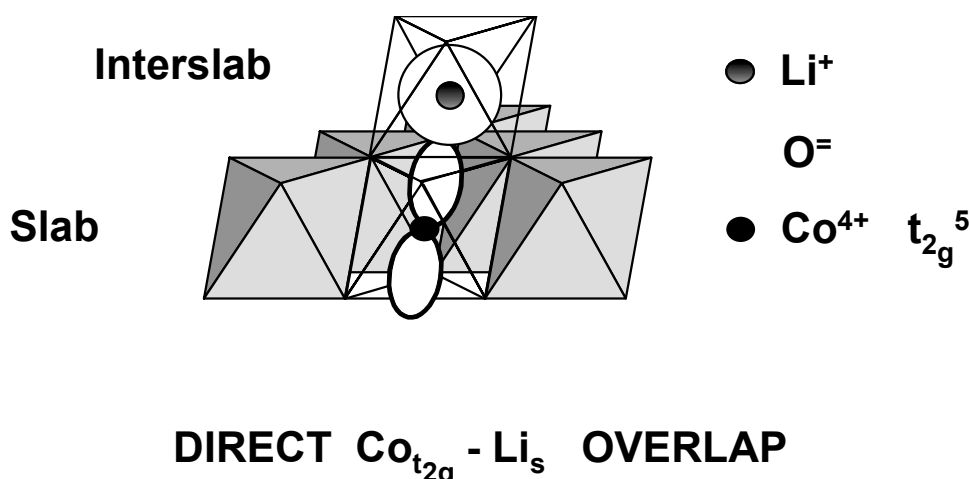


Fig. A.14 : représentation schématique des recouvrements d'orbitales pour le transfert de l'interaction hyperfine dans le cas d'un recouvrement direct (électron célibataire dans l'orbitale t_{2g}).

Une étude attentive du spectre de RMN du ^7Li enregistré pour la composition $\text{Li}_{0.94}\text{CoO}_2$ (Fig. A.11) met en évidence l'apparition d'un nouveau signal très faible, vers 57 ppm. Ce signal croît aux dépens du signal à 0 ppm jusque pour $x = 0.75$, c.à.d. dans le domaine biphasé observé par diffraction des rayons X. Pour $x < 0.75$, le signal à 0 ppm a disparu et le nouveau signal se déplace vers les valeurs de déplacement isotrope plus élevées. Ce nouveau signal est dû à la seconde phase de composition proche de $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ dans le domaine biphasé et avec une composition Li_xCoO_2 ($x < 0.75$) dans le domaine monophasé ($0.50 \leq x < 0.75$). D'après les mesures des propriétés électriques, la désintercalation du lithium entraîne une délocalisation électronique dans les matériaux Li_xCoO_2 . Ceci conduit à un changement dans la nature de l'interaction hyperfine subie par le Li^+ d'un déplacement paramagnétique de type « contact de Fermi » vers une interaction de type « déplacement de Knight » due à la participation des orbitales du lithium à la bande de conduction du matériau et au paramagnétisme de Pauli des électrons de conduction. La délocalisation étend l'interaction à tous les ions Li^+ et ne concerne plus seulement ceux en contact avec des ions Co^{IV} localisés. En conséquence, l'observabilité des ions lithium est restaurée et un signal unique est observé pour tous les ions Li^+ dans la phase métallique.

Un autre point intéressant est que la valeur du « déplacement de Knight » observée pour la composition $\text{Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ est très proche de celle obtenue pour $x = 0.60$. Ceci est vraisemblablement dû à la distorsion monoclinique présente autour de $x = 0.50$. En effet, le

changement de structure cristalline influe sur la structure de bande et, par conséquent, le « déplacement de Knight » n'augmente plus continûment avec la concentration en porteurs de charge.

A.4. Discussion générale. Conclusion

Les résultats déduits de notre étude cristallographique et électrochimique sont en parfait accord avec les travaux antérieurs menés sur le système Li_xCoO_2 .

L'étude des propriétés physiques a mis en évidence la présence de quelques porteurs de charge dans le matériau de départ, ce qui apparaît surprenant. Comme cela a été discuté dans l'introduction, l'hypothèse de la présence d'ions Co^{3+} spin fort avancée par Molenda *et al.* doit être rejetée. Considérant la valeur positive et élevée du pouvoir thermoélectronique, le caractère semi-conducteur dans LiCoO_2 peut s'expliquer aisément par un léger écart à la stoechiométrie dû à la haute température de synthèse qui conduit à la présence de quelques ions Co^{IV} dans la matrice diamagnétique d'ions Co^{III} . Cette hypothèse est en accord complet avec les résultats de l'étude par RMN MAS du ^7Li de la solution solide Li_xCoO_2 ($0.94 < x \leq 1.0$). En effet, si l'on considère que les ions Co^{IV} localisés conduisent uniquement à une perte d'observabilité des ions Li^+ , alors la présence de quelques ions Co^{IV} localisés dans le matériau de départ ne peut être exclue.

Au cours de la désintercalation du lithium, l'étude des propriétés électriques et la RMN MAS du ^7Li ont montré le caractère localisé des ions Co^{IV} jusqu'à la composition $x = 0.94$. A partir de cette composition, il y a apparition d'une seconde phase de type métallique. Alors que les mesures électriques, en raison de la présence du domaine biphasé pour $0.75 \leq x \leq 0.94$, suggèrent une variation relativement continue des propriétés électroniques lors de l'oxydation du matériau, la RMN MAS du ^7Li met en évidence un changement brutal des interactions électroniques subies par le lithium (perte d'observabilité en présence d'ions Co^{IV} localisés, signal de type « déplacement de Knight » en présence d'électrons délocalisés). De plus, la RMN montre clairement que la transition isolant-métal est strictement associée à la transition de phase. La délocalisation électronique apparaît comme la force motrice de cette séparation de phases, les deux matériaux $\text{Li}_{0.94}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ étant cristallographiquement très voisins. Le domaine biphasé observé expérimentalement n'a pu être prédit par les calculs *ab initio* menés par Van der Ven *et al.* Leurs calculs ne permettant pas de prendre en compte de manière satisfaisante les interactions électroniques, ces auteurs

ont émis l'hypothèse qu'une transition isolant-métal était le moteur du biphasage²¹. Ceci est pleinement confirmé par notre étude, en particulier grâce à la grande sensibilité de la RMN à la présence d'ions paramagnétiques ou délocalisés. Cette propriété avait déjà été utilisée par Berthier *et al.*, lors de mesures de conductivité et de RMN sur le système Li_xZrSe_2 , où une transition isolant-métal est aussi observée lors de l'intercalation du lithium²⁷. Dans ce cas, la valeur de déplacement isotrope observée par RMN du ^{77}Se était constante dans le domaine semi-conducteur ($x \leq 0.40$), alors qu'elle augmentait avec x dans la région métallique ($x > 0.40$). Néanmoins, dans cette étude antérieure, le déplacement isotrope observée par RMN du ^7Li ne variait que très peu entre les deux domaines, indiquant une plus faible participation des orbitales 2s du lithium à la bande de conduction que dans le cas du système Li_xCoO_2 .

A.5. Bibliographie Partie A

- 1 K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, 783.
- 2 H. Abe, K. Zaghib, K. Tatsumi and S. Higuchi, *J. Power Sources*, 1995, **54**, 236.
- 3 R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 1969, **B25**, 925.
- 4 R. J. Gummow, D. C. Liles, M. M. Thackeray and W. I. F. David, *Mat. Res. Bull.*, 1993, **28**, 1177.
- 5 E. Rossen, J. N. Reimers and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, 1993, **62**, 53.
- 6 A. Rougier, *Thesis*, University of Bordeaux I, France, 1995.
- 7 H. J. Orman and P. J. Wiseman, *Acta Cryst.*, 1984, **C**, 12.
- 8 J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 2091.
- 9 T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 2972.
- 10 G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 1114.
- 11 M. Shibuya, T. Nishina, T. Matsue and I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 3157.
- 12 M. Nishizawa, S. Yamamura, T. Itoh and I. Uchida, *Chem. Comm.*, 1998, 1631.
- 13 A. Honders, J. M. d. Kinderen, A. H. Van Heeren, J. H. W. d. Witt and G. H. J. Broers, *Solid State Ionics*, 1984, **14**, 205.
- 14 J. Molenda, A. Stoklosa and T. Bak, *Solid State Ionics*, 1989, **36**, 53.
- 15 I. Saadoune and C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, 1998, **136**, 8.
- 16 C. Delmas, J. J. Braconnier, Y. Borthomieu and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 1987, **22**, 741.
- 17 M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas, *Solid State Comm.*, 1994, **90**, 439.
- 18 C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 1773.
- 19 I. Saadoune and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 193.
- 20 B. Ouyang, X. Cao, H. W. Lin, S. Slane, S. Kostov, M. d. Boer and S. G. Greenbaum, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1995, **369**, 59.
- 21 A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 2975.
- 22 P. Dordor, E. Marquestaut and G. Villeneuve, *Revue Phys. Appl.*, 1980, **15**, 1607.

- 23 W. Li, J. N. Reimers and J. R. Dahn, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 3236.
- 24 H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 1995, **80**, 261.
- 25 J. B. Goodenough, *Prog. Solid State Chem.*, 1971; **5**, 278.
- 26 M. Butel, L. Gautier and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 1999, **122**, 271.
- 27 C. Berthier, Y. Chabre, P. Ségransan, P. Chevalier, L. Trichet and A. Le Mehauté, *Solid State Ionics*, 1981, **5**, 379.

B. Mise en évidence de défauts structuraux dans LiCoO_2 non stoechiométrique : étude structurale et électrochimique

B.1. Introduction. Contexte bibliographique.

Les nombreuses études menées sur le système Li_xCoO₂ au cours de la désintercalation du lithium ont montré l'existence d'un domaine biphasé correspondant à un plateau de potentiel pour Li_xCoO₂ ($0.75 \leq x \leq 0.94$) et la présence d'une distorsion monoclinique pour $x = 0.50$ due à l'établissement d'un ordre lithium/lacune dans l'espace interfeuillet^{1,2}. Grâce à la RMN MAS du ⁷Li, nous avons mis en évidence (chapitre A) que le biphasage résultait d'une transition isolant-métal dans Li_xCoO₂³, en bon accord avec les calculs *ab initio* de Van der Ven *et al.*⁴. Dans le même temps, Imanishi *et al.* ont rapporté des résultats très similaires⁵. Néanmoins, cette précédente étude nous a clairement montré que les résultats obtenus par spectroscopie de RMN du ⁷Li et par mesures électrochimiques étaient très dépendantes des conditions de synthèse des matériaux en particulier du rapport nominal Li/Co (x_0). En effet, les spectres de RMN des matériaux synthétisés avec $x_0 > 1$ présentent des signaux supplémentaires ; de plus, les courbes de charge galvanostatique ne montrent ni le plateau biphasé, ni la trace de la distorsion monoclinique présents pour les matériaux stoechiométriques.

Seulement quelques études ont rapporté de telles observations, l'interprétation étant souvent confuse. En 1993, Reimers *et al.* ont étudié, par des mesures galvanostatiques, l'existence de la distorsion monoclinique pour $x = 0.50$ en fonction de la pureté du LiCoO₂ et ont montré que la présence de 2% d'ions Ni substitués au cobalt dans les couches (CoO₂) limitait l'apparition de phases ordonnées⁶. Récemment, Cho *et al.* ont montré que l'enrobage de particules de LiCoO₂ par une fine pellicule d'Al₂O₃ permettait de faire disparaître les transitions de phase et diminuer les variations de paramètres de maille lors du cyclage permettant ainsi d'améliorer la cyclabilité à long terme⁷. En 1995, Garcia *et al.* ont conduit une étude par spectroscopie de RMN du ⁷Li sur des matériaux LiCoO₂ basse température recuits à 800° C et ont mentionné les signaux de RMN supplémentaires que nous avons observé sur les spectres des matériaux synthétisés avec $x_0 > 1$ ⁸. Ils ont attribué ces nouveaux signaux à une phase présente en impureté. En 1997, Carewska *et al.*, dans une étude détaillée de RMN du ⁶Li et ⁷Li du système Li_{1+x}CoO₂ ($x = 0.08, 0.35$), ont conclu à la présence possible d'une impureté non identifiée et ont avancé l'hypothèse qu'une petite partie de l'excès de lithium introduit lors de la synthèse pouvait occuper des sites interstitiels de la structure, à proximité d'ions Co²⁺. Ils ont de plus observé une baisse du degré d'oxydation moyen du cobalt avec l'augmentation du rapport nominal Li/Co⁹. Plus récemment, Peeters *et al.* ont

mené une étude très détaillée sur la non stoechiométrie dans LiCoO₂ ¹⁰. Ces auteurs ont montré, par RMN du ⁷Li et du ⁵⁹Co, l'existence d'ions cobalt paramagnétiques, mais leur nature et leur degré d'oxydation n'ont pas été explicités. De plus, ils ont noté les différences sur les courbes de charge galvanostatique des matériaux LiCoO₂ stoechiométrique et non stoechiométrique. La RMN du ⁵⁹Co a aussi été utilisée par Ganguly *et al.*, qui ont suggéré la présence d'ions Co²⁺ dans LiCoO₂ ¹¹. L'effet de la non stoechiométrie sur les performances électrochimiques a été étudié récemment par Liu *et al.* ¹² ; en effet, l'excès de lithium dans Li_{1+x}CoO₂ affecterait la capacité en cyclage des batteries Li-ion puisque la chute de capacité augmenterait avec le rapport nominal Li/Co.

Afin d'élucider les questions liées à la non stoechiométrie dans LiCoO₂, nous avons synthétisé des matériaux Li_{x₀}CoO₂ avec des valeurs nominales de x₀ comprises entre 0.90 et 1.10. Nous les avons caractérisés par diffraction des rayons X et des neutrons, mesures galvanostatiques et électriques et par spectroscopie de RMN MAS du ⁷Li. Dans un second temps, en référence à nos travaux antérieurs (chapitre A), nous avons étudié les phases désintercalées électrochimiquement Li_xCoO₂ (x₀ = 1.10) par diffraction des rayons X, mesures électriques et RMN MAS du ⁷Li.

B.2. Préparation des matériaux. Mesures

Les matériaux Li_{x₀}CoO₂ (0.90 ≤ x₀ ≤ 1.10) de départ ont été préparés par réaction directe de Li₂CO₃ et Co₃O₄ ; x₀ est le rapport Li/Co nominal du mélange, x₀ = 0.90, 1.0, 1.05 et 1.10. Le mélange finement broyé est calciné à 600°C pendant 12 h sous O₂ puis, après broyage intermédiaire, deux traitements thermiques à 900°C (24 h et 12 h sous O₂) sont successivement appliqués. Dans tous les cas, les rampes de montée et de descente en température sont de 2° C/min.

Afin d'étudier la stabilité thermique des matériaux Li_{x₀}CoO₂ synthétisés, diverses compositions ont été soumises à des recuits particuliers (recuit long, recuit sous haute pression d'oxygène ou recuit sous vide en présence de Ti). Les conditions expérimentales sont détaillées dans la partie « matériaux traités thermiquement » (chap. B.3.5).

Les analyses chimiques par spectroscopie d'absorption atomique ICP (Induced Coupled Plasma) ont permis de déterminer les rapports finals Li/Co. En raison de la difficulté

à dissoudre les particules de LiCoO₂, il n'a pas été possible de déterminer avec précision le degré d'oxydation moyen du cobalt dans les matériaux.

Les tests électrochimiques ont été menés en utilisant des chaînes galvanostatiques Li/LiClO₄ - PC (carbonate de propylène)/Li_xCoO₂. Pour les charges galvanostatiques classiques, les électrodes étaient constituées d'un mélange de 88% de matière active, de 10% de noir de carbone et de 2% de Teflon. La première série d'accumulateurs, assemblée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, a été chargée à 100 μA.cm⁻² (m_{act.} = 30mg ; régime C/160, un électron est échangé en 160 h). Les matériaux Li_xCoO₂ (x₀ = 1.10) désintercalés électrochimiquement pour l'étude par DRX ont été récupérés en boîte à gants, lavés au DMC (dimethylcarbonate) et séchés sous vide. La seconde série, utilisée pour le cyclage de longue durée a été cyclée à 400 μA.cm⁻² (m_{LiCoO₂} = 15 mg, régime C/20 c.à.d. un électron échangé en 20 h).

Les diffractogrammes X ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 avec la radiation Cu Kα et un monochromateur arrière courbe en graphite et sur un INEL CPS 120 en géométrie Debye-Scherrer avec une anticathode Co (Kα1).

La diffraction neutronique a été réalisée à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble (France), en collaboration avec E. Suard, sur le diffractomètre haute résolution D2B, avec la longueur d'onde λ = 1.5941 Å. Des porte-échantillon en vanadium de 7 mm de diamètre ont été utilisés. Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante entre 1° et 162° (2θ) avec un pas de 0.05° et un temps total d'acquisition de 8h. Les structures ont été affinées grâce au programme Fullprof avec une fonction de profil pseudo-Voigt (méthode Rietveld) ¹³.

Les mesures de conductivité ont été obtenues en utilisant la méthode des quatre pointes en ligne dans le domaine de température 100-300 K. Les mesures de pouvoir thermoélectriques ont été réalisées sur un appareil conçu au laboratoire ¹⁴.

Les spectres de RMN MAS du ⁷Li ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL 200 à 77.7 MHz ou sur un spectromètre Bruker Avance 500 à 193.7 MHz. Les échantillons ont été préparés en diluant la matière active dans de la silice afin de faciliter la rotation et d'augmenter l'homogénéité du champ, puisque les matériaux caractérisés peuvent posséder des propriétés paramagnétiques ou métalliques. Le mélange est introduit en boîte sèche dans un rotor en zircone (4mm de diam.). Une séquence d'impulsion d'écho synchronisé a été utilisée afin de faciliter le phasage des bandes de rotation et dans le but d'observer d'éventuels

signaux très larges. La durée d'une impulsion à 90° est de 3.5 μ s, le délai entre les impulsions étant d'une période de rotor (100 μ s pour une vitesse de rotation étant de 10 kHz, 66.7 μ s pour une vitesse de rotation de 15 kHz). La largeur spectrale est comprise dans le domaine 100-500 kHz. L'intervalle de temps entre deux acquisitions (600 à 2000 acquisitions par spectre) a été fixé entre 1 et 10 s en fonction de la nature de l'échantillon afin d'éviter la possible saturation des signaux ne présentant pas d'interactions hyperfines. Il est important de noter qu'en raison de l'augmentation de la mobilité et des processus de refocalisation différents des divers signaux de RMN, une séquence de simple pulse a été utilisée pour l'analyse des matériaux Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.10$) désintercalés avec $0.60 \leq x \leq 1.0$. Les déplacements isotropes exprimés en ppm sont relatifs à une solution aqueuse de LiCl 1M (référence externe).

Le but de cette étude étant de montrer l'effet de la non stoechiométrie sur les phases Li_xCoO₂, tous les résultats pour une composition Li_{x₀}CoO₂ donnée proviennent du même échantillon.

B.3. Etude des matériaux Li_{x₀}CoO₂.

Les divers matériaux de départ cristallisent dans le système trigonal (G. E. *R-3m*), caractéristique de la structure lamellaire de LiCoO₂ haute température. Des matériaux monophasés sont obtenus sauf dans le cas de la composition $x_0 = 0.90$ où une faible quantité de Co₃O₄ est visible sur le diffractogramme X (Fig. B.1). Il est important de noter qu'aucune trace de Li₂CO₃ ou Li₂O n'a pu être détectée dans les échantillons. Les paramètres de maille hexagonaux affinés pour les divers matériaux Li_{x₀}CoO₂ sont compilés au Tableau B-II. Ces paramètres sont relativement comparables, et aucune corrélation avec le rapport nominal Li/Co ne peut être avancée. Ils sont d'ailleurs en très bon accord avec la littérature^{1,2,15-17}.

Les rapports Li/Co finals obtenus par analyse chimique sont présentés Tableau B-II. Néanmoins, dans la suite de l'étude, lorsque nous traitons des matériaux Li_{x₀}CoO₂, la valeur de x_0 mentionnée se rapporte au rapport nominal Li/Co.

Des analyses par microscopie électronique à balayage (Fig. B.2) ont permis de montrer que la taille des particules augmente avec le rapport nominal x_0 , en raison du rôle de flux joué par Li₂CO₃ à 900°C, d'environ 1 μ m pour $x_0 \leq 1$ jusqu'à approximativement 20 μ m pour $x_0 = 1.10$ ^{18,19}.

Nominal x_0 in Li _{x_0} CoO ₂	(Li/Co) exp.	$a_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}$ (Å)
0.90	0.93 ± 0.01	2.81646(26) *	14.0524(8) *
1.0	1.00 ± 0.01	2.81506(16)	14.0516(8)
1.05	1.03 ± 0.01	2.81560(10)	14.0534(5)
1.10	1.07 ± 0.01	2.81605(18)	14.0511(8)

Tableau B-I : Rapports Li/Co nominaux et expérimentaux et paramètres de maille affinés des divers matériaux Li _{x_0} CoO₂, $0.90 \leq x_0 \leq 1.10$ (* Li_{0.90}CoO₂ est un mélange de Co₃O₄ et de Li _{x_0} CoO₂, $0.90 < x_0 \leq 1.0$)

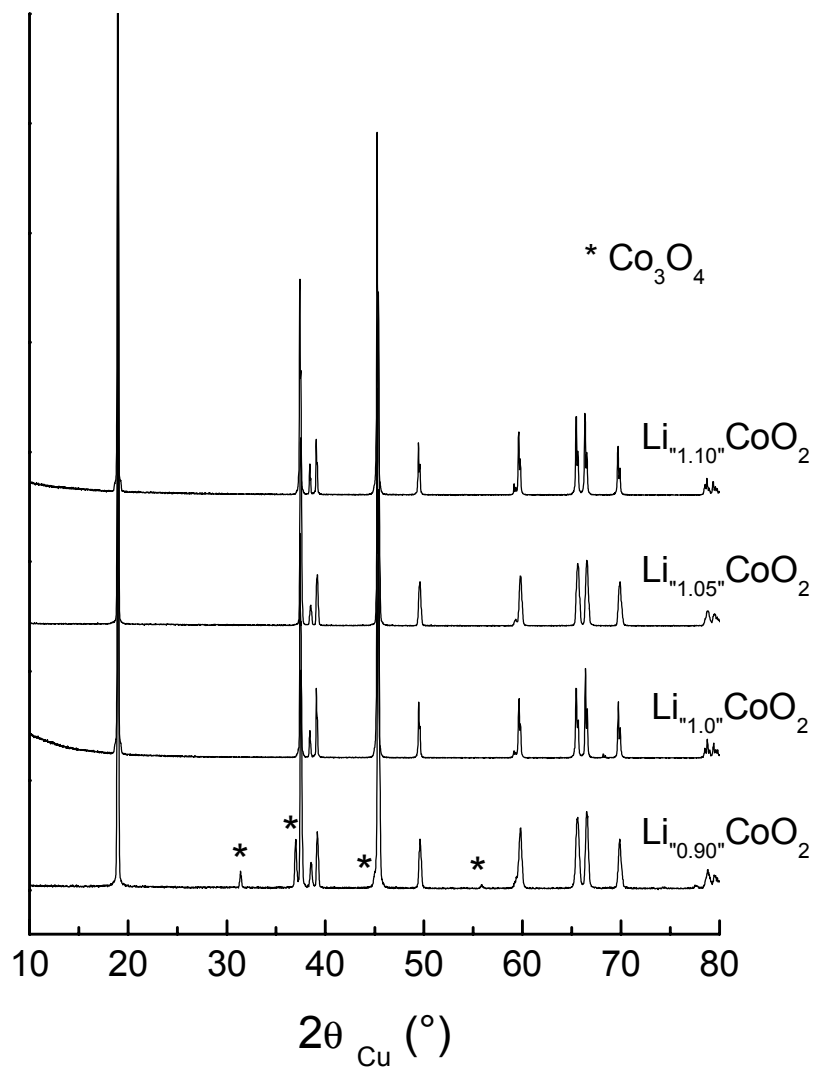
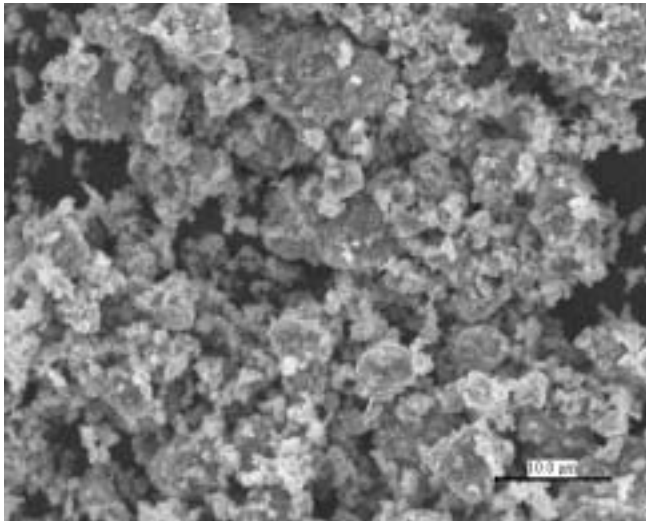
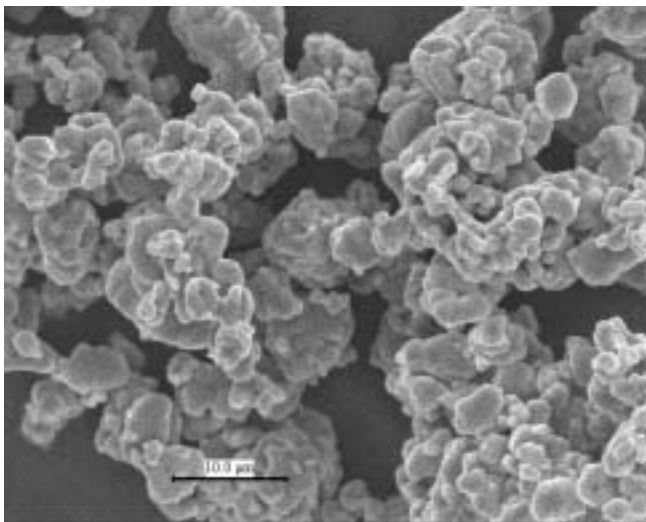


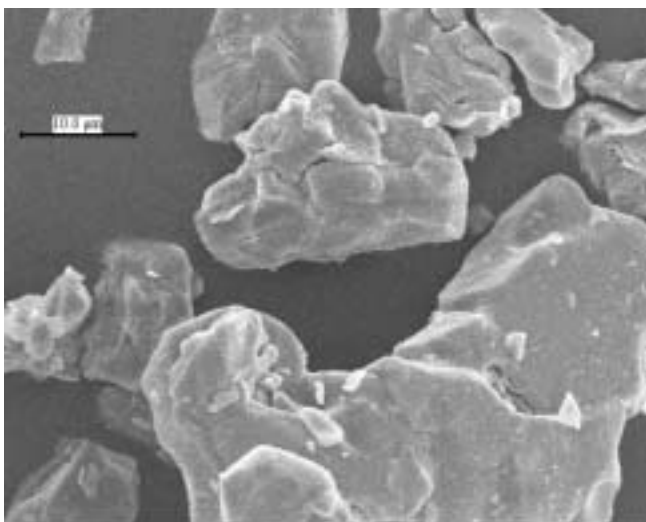
Fig. B.1 : Diffractogrammes X des matériaux Li _{x_0} CoO₂ $0.90 \leq x_0 \leq 1.10$



$\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$
x2000



$\text{Li}_{1.05}\text{CoO}_2$
x2000



$\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$
x2000

Fig. B.2 : Clichés de microscopie électronique à balayage des divers matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$,
 $1.0 \leq x_0 \leq 1.10$

B.3.1.1. Étude structurale par diffraction des rayons X et des neutrons

Les matériaux Li_xCoO₂ ont été caractérisés par affinement Rietveld des diffractogrammes X ($x_0 = 0.90, 1.0, 1.05$ and 1.10) et des neutrons ($x_0 = 1.0$ and 1.10). Tous les diffractogrammes sont similaires et semblables à ceux rapportés dans la littérature^{15,16,1,17,2}. Seul le diagramme de diffraction des neutrons de la phase Li_{1.10}CoO₂ est présenté (Fig. B.3). Étant donné que la morphologie des particules peut influencer les rapports d'intensité des raies de diffraction, tous les échantillons Rietveld (DRX) ont été préparé de manière à minimiser les effets d'orientation préférentielle²⁰. La poudre est tamisée (40 μm) au-dessus du porte-échantillon puis tassée à l'aide d'une lame de rasoir. Tous les matériaux de départ présentent des raies de diffraction fines, quel que soit le rapport nominal Li/Co.

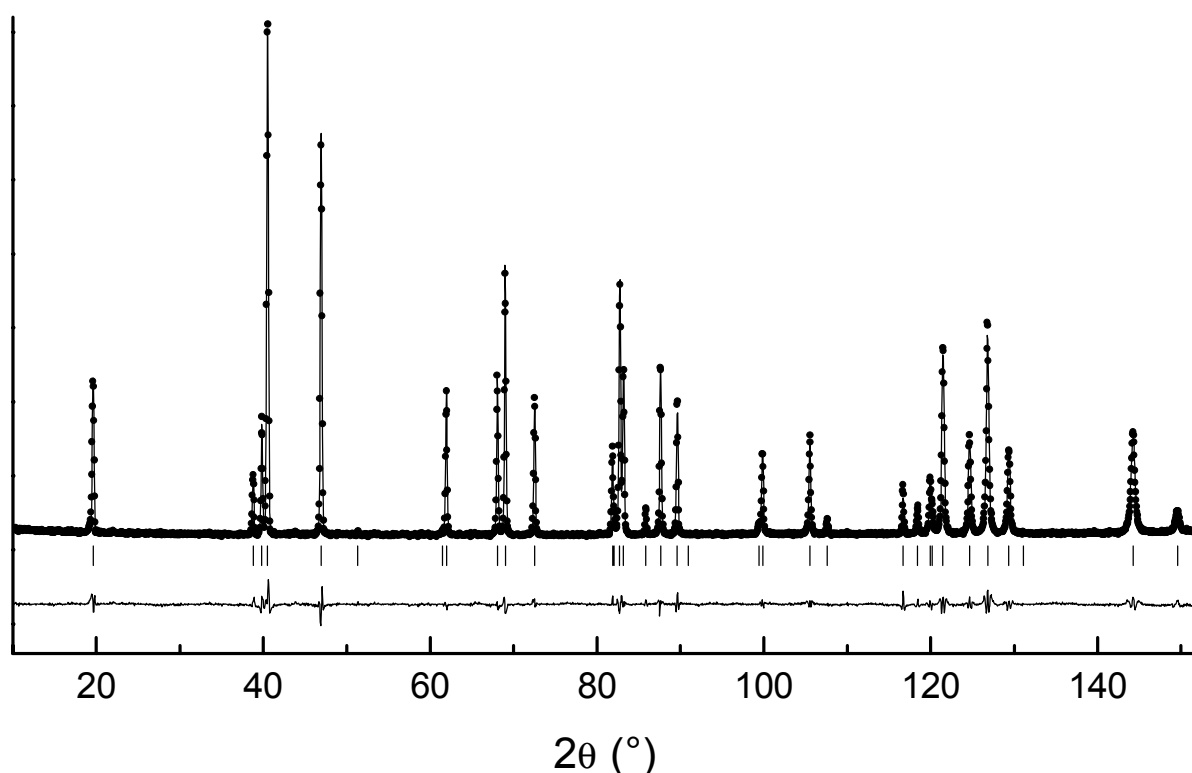


Fig. B.3 : Diffractogramme des neutrons expérimental (points) et simulé (traits pleins) de la phase Li_{1.10}CoO₂. $\lambda = 1.5941 \text{ \AA}$

Dans une première étape, le diagramme de diffraction des neutrons de Li_{1.0}CoO₂ stoechiométrique a été affiné en considérant un modèle structural strictement bidimensionnel. Les taux d'occupation pour les sites 3a (Co), 3b (Li) et 6c (O) ont été fixés, respectivement, à

1.0, 1.0 et 2.0. Les résultats de l'affinement sont présentés Tableau B-II et confirment les résultats obtenus par Orman *et al.* ¹⁶. De nombreuses hypothèses quant à la stoechiométrie réelle du matériau ont été envisagées. Néanmoins, l'hypothèse de la présence d'une fraction d'ions cobalt sur le site du lithium a été rejetée, l'affinement conduisant à un taux d'occupation négatif. De plus, la présence d'ions lithium ou cobalt en site tétraédrique de la structure a été exclue ; une telle hypothèse entraîne une augmentation rapide des valeurs de R_{wp} . Enfin, l'hypothèse de lacunes de cobalt et d'oxygène a été envisagée. L'affinement conduit invariablement à des valeurs du taux d'occupation de 0.96(2) et 1.89(6) pour les sites 3a (Co) et 6c (O) respectivement, avec une légère baisse des valeurs de paramètres de fiabilité ; aucun changement significatif des valeurs de paramètres de maille, de cote de l'oxygène (z_{ox}) ou des paramètres de déplacement n'est observable.

Dans une seconde étape, nous avons centré notre intérêt sur le diffractogramme neutronique de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ où des résultats différents étaient attendus. Nous avons utilisé la même procédure d'affinement que pour le matériau stoechiométrique $\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$. Comme le montre le Tableau B-II et la Fig. B.3, des résultats similaires sont obtenus dans l'hypothèse d'un matériau strictement lamellaire. Seul le facteur de déplacement atomique isotrope du site 3a (Co) est élevé par rapport à la valeur obtenue pour la phase $\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$. Comme dans le cas du matériau stoechiométrique $\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$, la présence de cobalt sur le site du lithium ainsi que la présence d'ions lithium et cobalt en site tétraédrique ont pu être exclues, les affinements des diffractogrammes X et neutrons avec ces hypothèses ne conduisant pas à des résultats corrects. Enfin, par analogie avec la procédure utilisée pour le diffractogramme de la phase $\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$ et en considérant une structure strictement bidimensionnelle, l'affinement des facteurs de déplacement atomique isotrope des sites 3a (Co) et 6c (O) pour la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ conduit à des valeurs de 0.91(2) et 1.84(6) respectivement pour le cobalt et l'oxygène et à une baisse significative de la valeur du facteur de déplacement atomique isotrope du site 3a de 1.01(6) à 0.67(12), aucun changement n'étant par ailleurs observable sur les autres paramètres.

Li_{1.0}CoO₂ Space group : R-3m $a_{\text{hex.}} = 2.8143(2)$ $c_{\text{hex.}} = 14.049(1)$						
Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²)
		x	y	z		
Li (1)	3b	0	0	1/2	1.0	1.24(10)
Co (1)	3a	0	0	0	1.0	0.75(6)
O	6c	0	0	0.2604(1)	2.0	0.84(2)

Profile function : pseudo-Voigt PV = $\eta L + (1 - \eta)G$

$$U = 0.050(2), V = -0.054(6), W = 0.067(2); \eta = 0.34(2)$$

Conventional Rietveld factors : $R_{\text{wp}} = 11.5$, $R_B = 2.77$, $\chi^2 = 3.42$, 18 refined parameters

Li_{1.10}CoO₂ Space group : R-3m $a_{\text{hex.}} = 2.8154(2)$ $c_{\text{hex.}} = 14.046(1)$						
Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²)
		x	y	z		
Li (1)	3b	0	0	1/2	1.0	1.13(10)
Co (1)	3a	0	0	0	1.0	1.01(6)
O	6c	0	0	0.2606(1)	2.0	0.86(2)

Profile function : pseudo-Voigt PV = $\eta L + (1 - \eta)G$

$$U = 0.045(2), V = -0.056(6), W = 0.065(2); \eta = 0.28(2)$$

Conventional Rietveld factors : $R_{\text{wp}} = 11.3$, $R_B = 2.87$, $\chi^2 = 4.85$, 18 refined parameters

Standard deviations have been multiplied by the “Scorr” parameter (Scorr = 2) to correct local correlations.

Tableau B-II : Résultats des affinements Rietveld des diffractogrammes des neutrons des phases Li_{1.0}CoO₂ et Li_{1.10}CoO₂

De tels résultats, à la fois pour Li_{1.0}CoO₂ et Li_{1.10}CoO₂ peuvent apparaître surprenants car les affinements des diffractogrammes neutroniques tendent à favoriser l'existence simultanée de lacunes de cobalt et d'oxygène dans tous les matériaux, et ce, de manière d'autant plus prononcée que le rapport nominal x_0 est élevé. Néanmoins, si on se réfère aux travaux de Orman *et al.* et à leur étude par diffraction des neutrons de la phase LiCoO₂ dopée au ⁷Li, il semble que l'information comprise dans le domaine angulaire 0-160° 2θ à $\lambda = 1.5941\text{Å}$ ne soit pas suffisante pour permettre l'accès aux valeurs de déplacement atomique isotrope ¹⁶ ; il en résulte que les stoechiométries réelles en oxygène et en cobalt ne peuvent être déterminées par cette méthode. Enfin, parce qu'il est très difficile de quantifier l'effet dû à l'absorption du cobalt (et du lithium, dans le cas de la diffraction des neutrons) et malgré les corrections d'absorption prises en compte lors des affinements, aucune conclusion ne peut être avancée quant à la présence éventuelle de lithium sur le site du cobalt.

B.3.1.2. Étude électrochimique

B.3.1.2.1. Étude des évolutions structurales en charge

La Fig. B.4 montre les premières courbes de charge galvanostatique des batteries Li//Li_xCoO₂ (x_0) à régime lent ($J = 100 \mu\text{A.cm}^{-2}$, $m_{\text{LiCoO}_2} = 30 \text{ mg}$) pour $x_0 = 1.0$, 1.05 et 1.10. Rappelons que les valeurs x_0 utilisées dans le texte sont les valeurs nominales et ne reflètent pas, dans certains cas, la composition réelle des matériaux.

La courbe de charge galvanostatique du matériau Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.0$) présente les caractéristiques associées à la transition monoclinique pour $x = 0.5$ et le plateau de potentiel correspondant au domaine biphasé pour $0.75 \leq x \leq 0.93$ ¹ (chapitre A). Au contraire, les courbes de charge relatives aux matériaux Li_xCoO₂ (x_0) avec $x_0 > 1$ sont très différentes. La trace de la transition monoclinique a disparu et le plateau de potentiel en début de charge n'existe pas. Une étude par diffraction des rayons X sur les matériaux désintercalés Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.10$) a été menée dans l'optique de confirmer cette observation. Comme le montre la Fig. B.5, une solution solide est obtenue dans le système Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.10$) pour $0.60 \leq x \leq 1.10$.

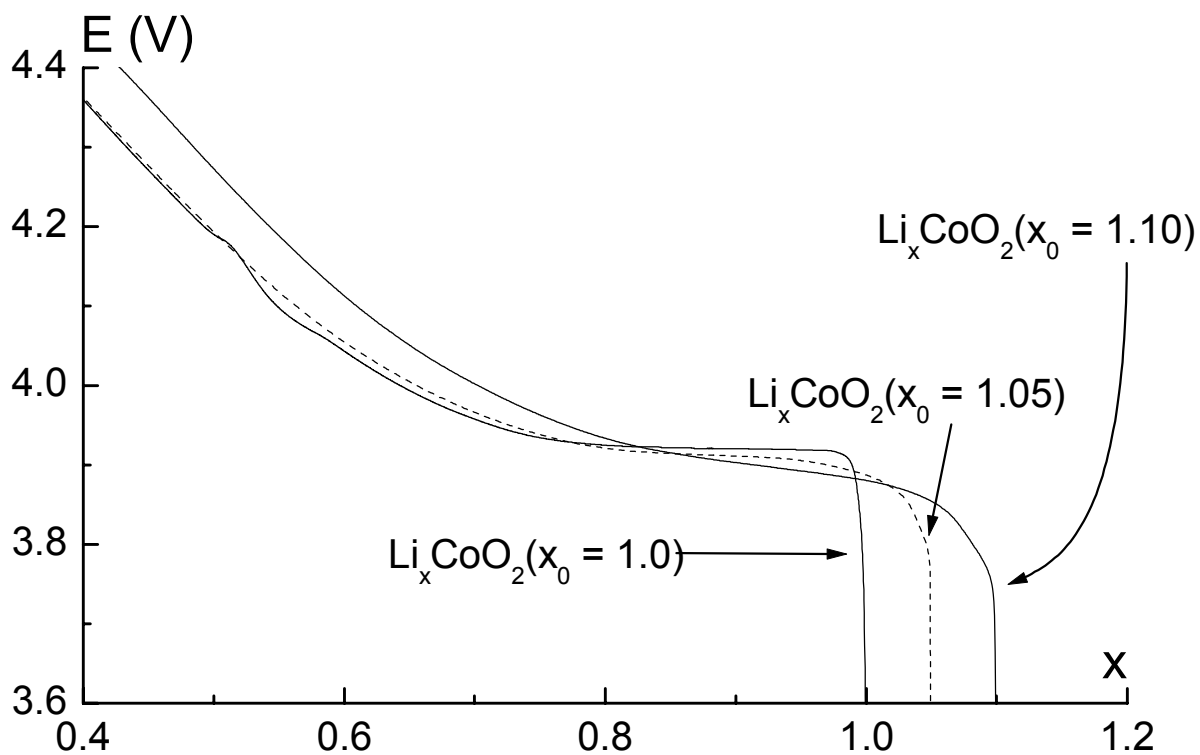


Fig. B.4 : première charge galvanostatique des batteries $\text{Li//Li}_x\text{CoO}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.05$ et 1.10)

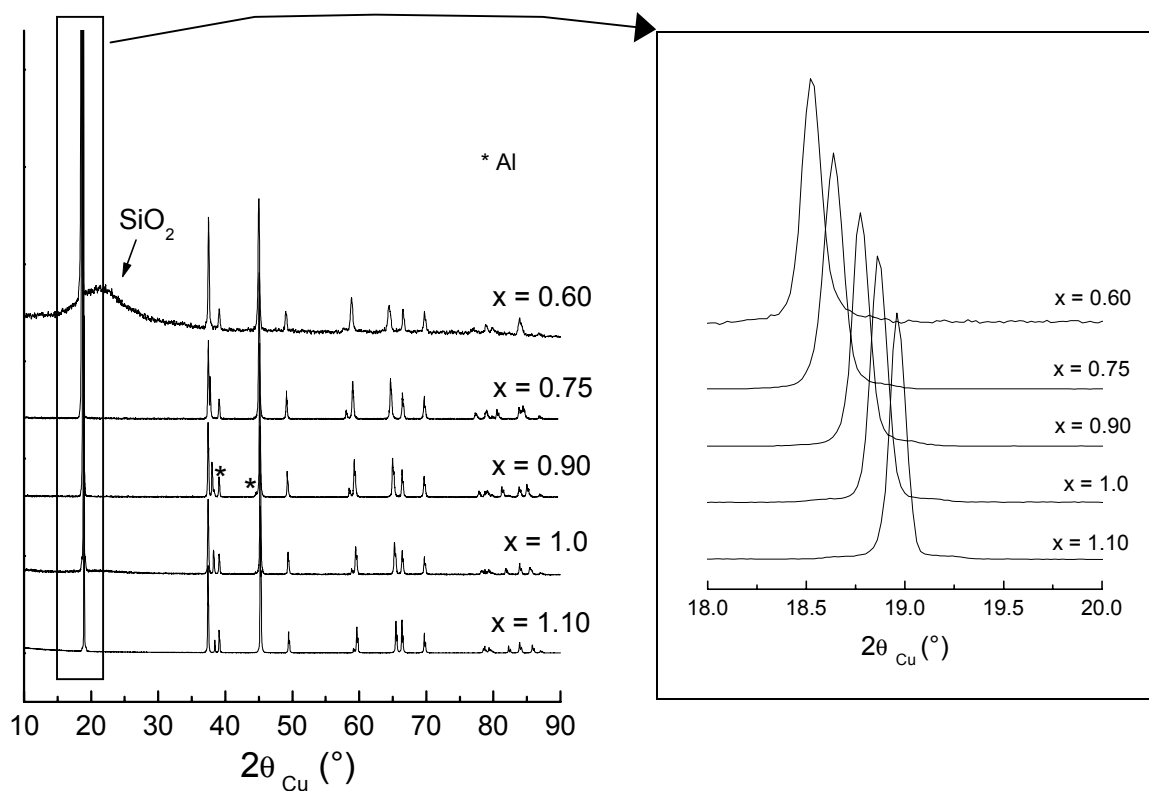


Fig. B.5 : diffractogrammes X des phases Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.10$) désintercalées électrochimiquement. A droite, détail de l'évolution de la raie (003).

L'évolution des paramètres de maille dans Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.10$) est présentée Fig. B.6 et comparée à celle obtenue dans le matériau stoechiométrique Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$) (chapitre A). Comme cela est couramment observé dans les oxydes, le paramètre c augmente en raison de l'accroissement des répulsions électrostatiques entre atomes d'oxygène de deux couches adjacentes ; le paramètre a diminue quant à lui en raison de l'oxydation du cobalt. L'évolution similaire des paramètres de maille et du rapport c/a dans les deux systèmes Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$) et Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.10$) confirme que les contraintes d'origine structurales liées à la désintercalation du lithium ne sont pas la force motrice de la séparation de phase pour $0.75 \leq x \leq 0.93$ dans le système Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$), comme avancé précédemment⁴ (chapitre A).

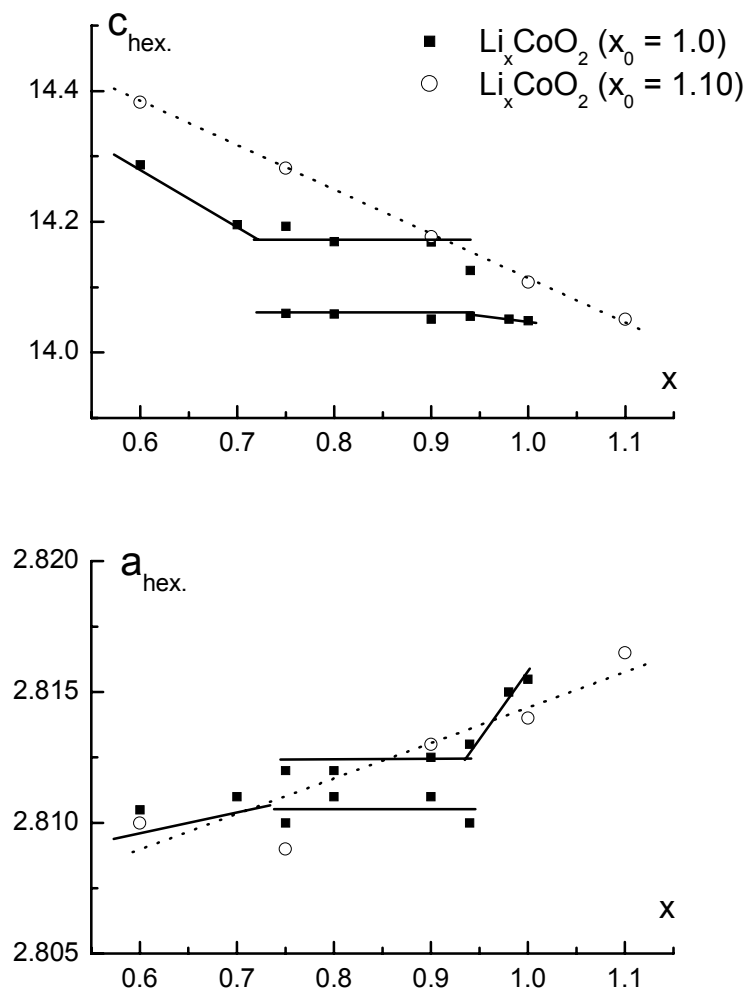


Fig. B.6 : variation des paramètres de maille hexagonaux des matériaux désintercalés Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$ et 1.10)

B.3.1.2.2. Évaluation des performances électrochimiques à régime rapide

Les batteries Li/LiClO₄-PC/Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.0, 1.10$) ont été cyclées à régime C/20 entre 2.7 et 4.15V ; les courbes de cyclage correspondantes ainsi que les capacités récupérées en décharge pour le premier et dixième cycle sont présentées sur la Fig. B.7 .

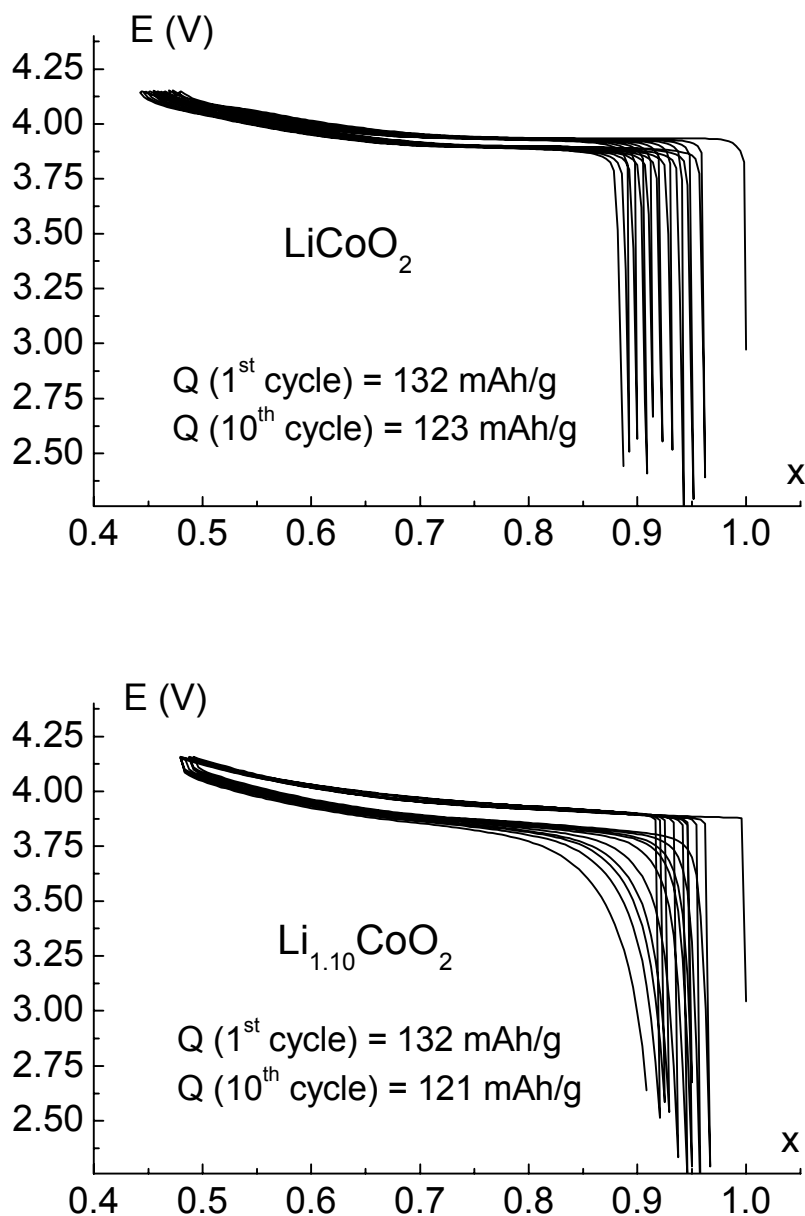


Fig. B.7 : courbes de cyclage galvanostatique à C/20 des batteries Li/LiClO₄-PC/Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.0$ (a) et 1.10 (b))

Les résultats montrent un très bon comportement réversible en cyclage des deux matériaux ; une bonne capacité est obtenue. Néanmoins, les performances en cyclage du

matériau Li_{1.10}CoO₂ sont légèrement inférieures puisque la forme de la courbe de cyclage se modifie continûment avec le nombre de cycles. De plus, la capacité récupérée pour le matériau Li_{1.10}CoO₂ dépend fortement du potentiel de coupure en fin de décharge, limite très basse (2.70 V) dans le cas de notre étude. Cette différence peut être liée à la variation de morphologie importante entre les particules des deux matériaux. En effet, Li_{1.10}CoO₂ possède des particules de taille moyenne proche de 20 µm alors que les particules du matériau stoechiométrique ont une taille de l'ordre du micron. Des problèmes de diffusion ainsi que des contraintes importantes liées aux variations de paramètres de maille en cyclage peuvent expliquer cette baisse des performances pour le composé surstoechiométrique. Des raisons d'ordre technologique peuvent aussi être avancées.

B.3.1.3. Étude par RMN MAS du ⁷Li des matériaux Li_{x₀}CoO₂

Des mesures par spectroscopie de RMN MAS du ⁷Li ont été entreprises sur les divers matériaux de départ Li_{x₀}CoO₂ (x₀ = 0.90, 1.0, 1.05 et 1.10) et les spectres de RMN associés (sauf pour la composition Li_{0.90}CoO₂) sont montrés Fig. B.8 et B.9 ; deux situations distinctes sont visibles.

Pour les matériaux avec x₀ ≤ 1.0, un signal fin proche de 0 ppm est observé. Les ions Co^{III} spin faible (t_{2g}⁶) sont diamagnétiques ; en conséquence, aucune interaction hyperfine n'est attendue pour le lithium (chapitre A). "Li_{0.90}CoO₂", mélange de Co₃O₄ et de Li_{x₀}CoO₂ (x₀ ≤ 1.0) quasi-stoechiométrique, présente le même spectre de RMN que le matériau LiCoO₂ stoechiométrique. Néanmoins, on peut supposer l'existence de quelques ions Co^{IV} localisés car la phase Li_{x₀}CoO₂ dans ce mélange correspond au matériau le plus délithié pour nos conditions de synthèse. De plus, la présence de quelques ions Co^{IV} localisés résultant d'une faible délithiation due à la haute température de synthèse dans LiCoO₂ stoechiométrique a été suggérée par Honders *et al.*²¹. Comme nous l'avons mis en évidence au chapitre précédent, les ions Co^{IV} localisés conduisent uniquement à une perte d'observabilité du signal de RMN du ⁷Li, en raison de la très forte interaction entre le Li et l'électron célibataire de l'orbitale t_{2g} de l'ion Co^{IV} voisin. En conséquence, nous ne pouvons pas conclure quant à la présence d'un déficit en lithium dans les matériaux Li_{x₀}CoO₂ (x₀ ≤ 1.0).

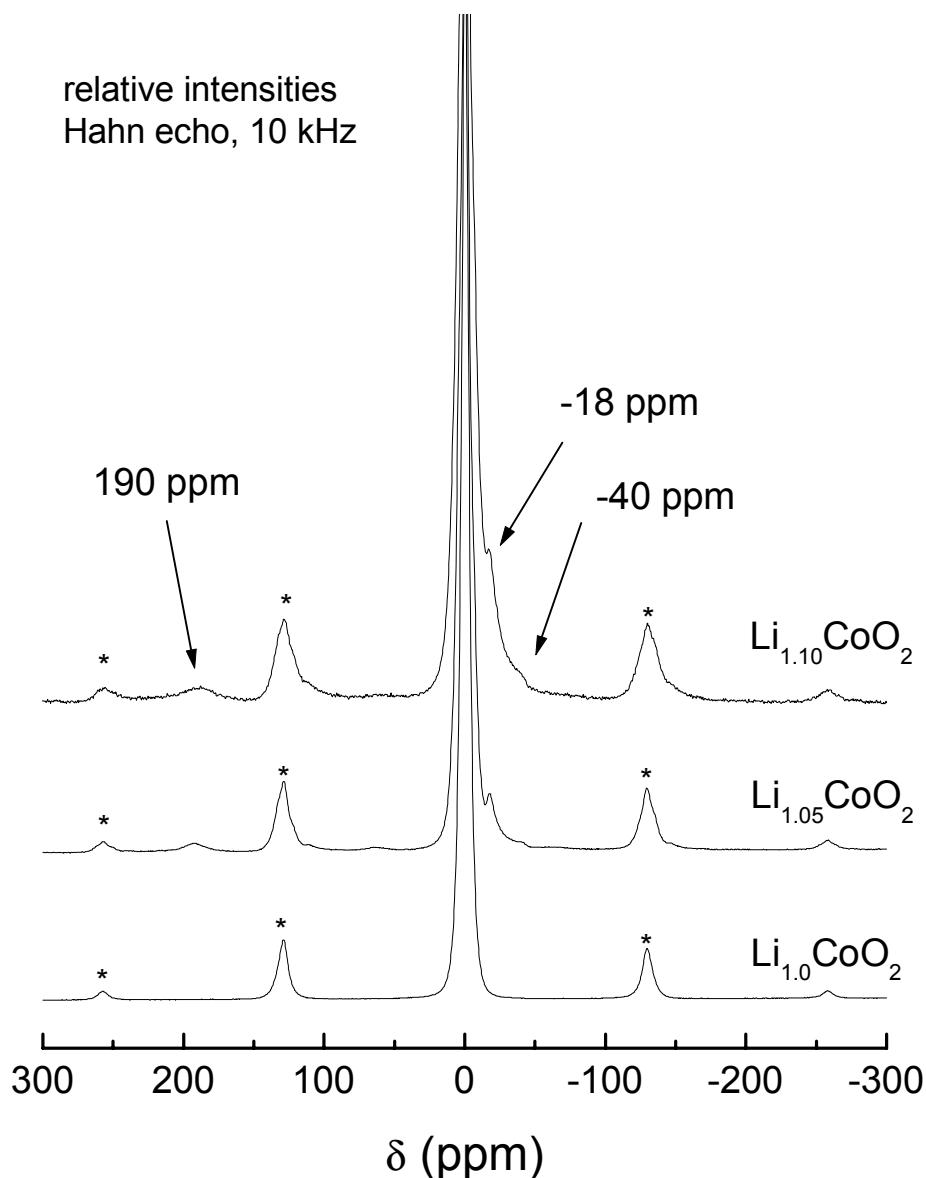


Fig. B.8 : spectres de RMN MAS du ^7Li des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.05$ et 1.10)

Pour les phases $\text{Li}_{1.05}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$, les spectres de RMN montrent (Fig. B.8), en plus du signal diamagnétique à 0 ppm, trois nouveaux signaux à 190, -18 et -40 ppm. Ces signaux, d'origine paramagnétique, sont très différents de ceux observés en présence d'ions Co^{IV} et résultent donc de l'existence d'ions Co paramagnétiques qui ne sont pas au degré d'oxydation +4 mais plus vraisemblablement au degré +2 (spin faible) ou +3 dans un état de spin différent de celui des ions Co^{III} spin faible. On peut, en outre, noter que ces signaux sont très proches de ceux rapportés par Marichal *et al.* dans leur étude sur la solution solide

Li(Ni,Co)O₂ par RMN du ⁶Li et ⁷Li ²². En effet, la présence d'ions Ni^{III} spin faible ($t_{2g}^6 e_g^1$) dans la matrice diamagnétique d'ions Co^{III} spin faible conduit à l'apparition de signaux de RMN à 110, -15, -32 et -50 ppm en plus du signal à 0 ppm résultant des ions lithium proches d'ions cobalt diamagnétiques. Le transfert de l'interaction hyperfine due à l'électron célibataire de l'orbitale e_g de l'ion Ni^{III} vers l'ion lithium environnant peut se faire grâce au recouvrement des orbitales de l'oxygène, avec une géométrie à 90° (premier voisin) ou à 180° (second voisin). Marichal *et al.* ont attribué le signal à 110 ppm aux ions Li possédant un ion Ni^{III} en premier voisin et les signaux à -15, -32 et -50 ppm à des ions lithium possédant 0 ion Ni^{III} en premier voisin et, respectivement, un, deux et trois ions Ni^{III} en second voisin ; le changement de signe du déplacement isotrope étant dû à des recouvrements différents des orbitales Ni-O-Li dans le cas des géométries en premier voisin (90 °) et en second voisin (180 °) ^{22,23} (cf. chapitre A.3.4).

Considérant nos travaux antérieurs, nous attribuons ces signaux à des interactions de type premier/second voisin, résultant de la présence d'ions cobalt paramagnétiques, possédant une configuration électronique proche de celle des ions Ni^{III} spin faible, avec un électron célibataire dans l'orbitale e_g (la nature exacte de cet ion cobalt paramagnétique sera discutée dans la conclusion de ce chapitre). Le signal à 190 ppm du spectre de RMN MAS du ⁷Li des matériaux Li_{x₀}CoO₂ ($x_0 > 1.0$) résulterait donc de la présence d'ions lithium avec un ion Co paramagnétique en premier voisin et les signaux à -18 et -40 ppm à des ions lithium possédant respectivement un et deux ions Co paramagnétiques en second voisin, ces ions Co paramagnétiques étant situés dans les sites octaédriques des feuillets (CoO₂). Néanmoins, il convient de prendre en compte le fait que ces ions Co paramagnétiques sont dans un environnement particulier et sont isolés dans la structure puisqu'ils ne donnent pas lieu à un phénomène de saut électronique avec les ions Co^{III} voisins. En effet, un tel phénomène conduirait, en RMN, à la présence d'un signal moyenné résultant d'un processus d'échange et non pas à trois signaux bien définis comme sur la Fig. B.8. De plus, il convient de remarquer, sur la Fig. B.9, que la raie centrale du signal de RMN des spectres des matériaux Li_{x₀}CoO₂ ($x_0 > 1.0$) présente deux épaulements centrés approximativement à 5 et -7 ppm. Ces épaulements sont corrélés aux signaux à 190, -18 et -40 ppm puisqu'ils augmentent avec le rapport Li/Co nominal. Toutes ces caractéristiques sont proches mais différentes de celles rapportées par Peeters *et al* ¹⁰. En effet, ces auteurs mentionnaient la présence de trois signaux

de RMN à 3.3, -6.1 et -15.8 ppm en plus du signal central à 0 ppm, sans mentionner les signaux à 190 et -40 ppm.

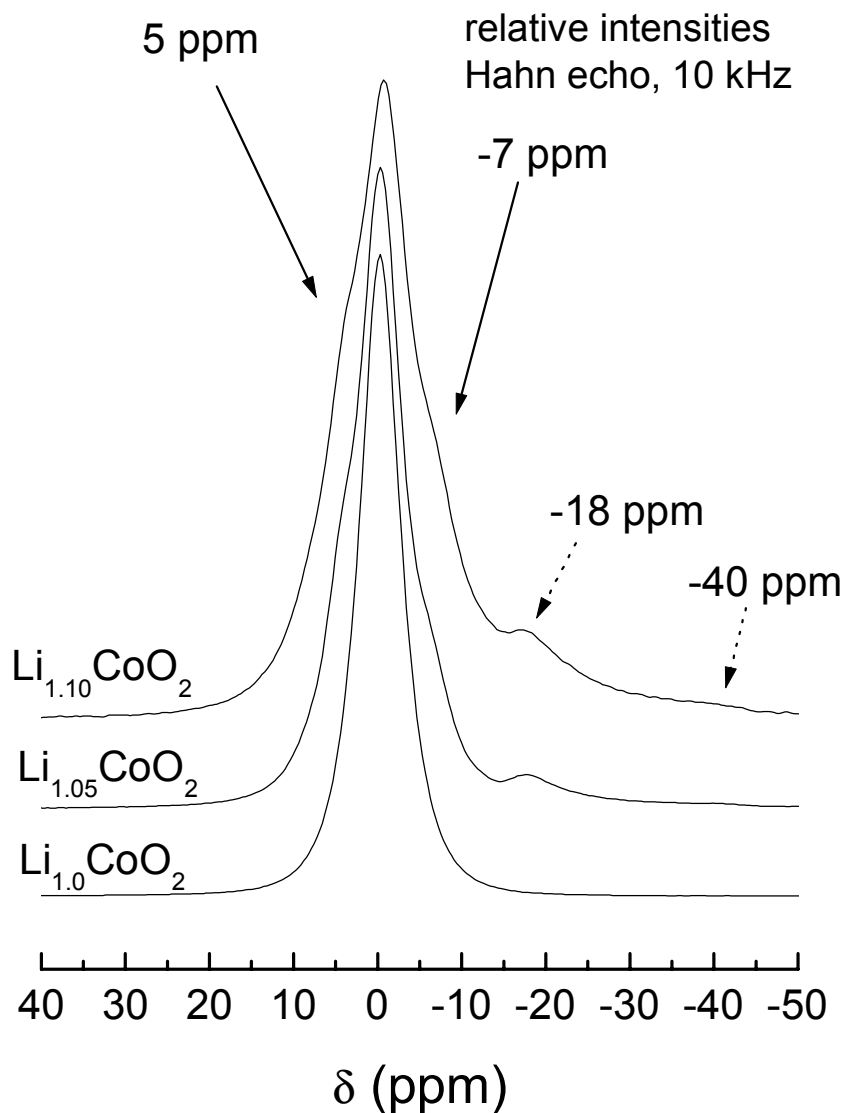


Fig. B.9 : détail du signal central des spectres de RMN MAS du ^7Li des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.05$ et 1.10)

Dans le but de confirmer que ces nouveaux signaux de RMN ne proviennent pas d'espèces lithiées résiduelles à la surface du matériau, nous avons entrepris un lavage à l'eau pendant 72 h à température ambiante et sous agitation magnétique. Aucun changement n'a été observé, ni sur les spectres de RMN, ni sur les images MEB. Un tel traitement permet de dissoudre le Li_2CO_3 résiduel, ce qui a été vraisemblablement observé dans l'étude de Peeters

et al., qui ont rapporté une diminution (apparente) de la concentration en Li après un lavage à l'eau de leurs matériaux non stoechiométriques Li_{x₀}CoO₂¹⁰. L'analyse des eaux de lavage n'a permis de déceler ni Li, ni C, confirmant l'absence de Li₂CO₃ résiduel dans les phases Li_{x₀}CoO₂ synthétisées.

En ce qui concerne les matériaux Li_{x₀}CoO₂ (x₀ ≤ 1), les résultats issus de nos mesures électrochimiques, structurales et de RMN sont en accord avec la littérature^{1-3,15,17}. Pour les matériaux synthétisés avec x₀ > 1, la nature des défauts mis en évidence par la spectroscopie RMN MAS du ⁷Li reste obscure. En effet, alors que nous avons mis en évidence la présence d'ions Co paramagnétiques au degré +2 ou +3 dans la structure, les analyses chimiques révèlent des rapports Li/Co supérieurs à 1 après la synthèse. Par analogie avec le système LiNiO₂, l'hypothèse d'ions cobalt dans l'espace interfeuillet qui mènerait à l'existence d'ions cobalt divalents a été écartée par l'analyse Rietveld car elle conduirait à des rapports Li/Co inférieurs à 1.

Deux hypothèses peuvent alors tenir compte de nos observations :

- **La présence d'ions lithium dans les sites tétraédriques de l'interfeuillet**, deux ions lithium en site tétraédrique remplaçant un ion lithium en site octaédrique. Un comportement similaire a été rapporté pour le composé parent Li₂NiO₂ par Dahn *et al.*²⁴. En effet, le lithium peut être intercalé électrochimiquement dans LiNiO₂ et former la phase Li₂NiO₂ (T1) qui possède un empilement oxygéné ABAB, dans lequel les ions lithium de l'espace interfeuillet occupent les sites tétraédriques. Néanmoins, ces auteurs ont aussi montré qu'il était impossible d'intercaler électrochimiquement du lithium dans LiCoO₂ et qu'il n'était pas possible dans ces conditions de former le matériau Li₂CoO₂. De plus, nos résultats de diffraction des rayons X et des neutrons excluent la présence d'ions lithium en site tétraédrique dans les phases Li_{x₀}CoO₂ (x₀ > 1.0). Alors que, dans l'empilement idéal de LiCoO₂ (ABCABC), les interactions électrostatiques entre les ions lithium en site tétraédrique et les ions cobalt des sites octaédriques voisins seraient importantes (les tétraèdres "LiO₄" partagent une face avec les octaèdres CoO₆), l'existence de domaines ABAB pourrait minimiser ces répulsions (les tétraèdres "LiO₄" partagent seulement des arêtes avec les octaèdres CoO₆). En effet, la présence de fautes d'empilement a été mise en évidence par Tessier *et al.* dans le cas des hydroxydes de nickel électrochimiquement actifs^{25,26}. Des simulations de diffractogrammes X des phases Li_{x₀}CoO₂ (x₀ > 1) par le

programme DIFFaX^{27,28} (qui permet de générer des fautes d'empilement) nous a permis de rejeter l'hypothèse de l'existence de défauts d'empilement dans nos matériaux. En effet, contrairement à ce qui est observé expérimentalement, l'introduction d'un faible taux de défauts conduit à une modification significative des diffractogrammes X simulés.

- **La présence d'un déficit de cobalt et d'oxygène.** La formule chimique pourrait alors être $[\text{Li}]_{\text{interslab}}[\text{Co}_{1-t}]_{\text{slab}}[\text{O}_{2-\delta}]$ (: lacune) ou $[\text{Li}]_{\text{interslab}}[\text{Co}_{1-t}\text{Li}_t]_{\text{slab}}[\text{O}_{2-\delta}]$ avec $\delta \geq t$, la compensation des charges dans le feuillet se faisant par l'introduction de lacunes d'oxygène. Aucune conclusion ne peut être amenée quant à la présence ou non de lithium sur le site du cobalt. En effet, en raison de la forte absorption du cobalt, l'analyse Rietveld ne nous permet pas de conclure quant à l'occupation globale du site cristallographique 3a (Co) du feuillet. Néanmoins, le fait le plus important est l'existence d'un déficit en oxygène et en cobalt dans les matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$), défaut dont l'existence a été suggérée par les résultats de l'analyse Rietveld des diffractogrammes X et des neutrons. En tenant compte de cette hypothèse, les épaulements sur le signal à 0 ppm pourraient être dus à des ions lithium dont l'environnement est perturbé par le déficit en oxygène.

Les ions Co paramagnétiques mis en évidence dans les phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$) sont détectés indirectement par RMN MAS du ⁷Li, en raison des interactions hyperfines qu'ils exercent sur les ions lithium voisins. Il est tentant d'essayer de quantifier leur nombre à partir de la quantité d'ions Li⁺ observés qui possèdent ces ions Co paramagnétiques premier et second voisins. Néanmoins, ce n'est pas possible car : (i) la distribution des ions Co paramagnétiques dans la matrice d'ions Co^{III} n'est pas connue, (ii) l'existence éventuelle d'ions Li⁺ en substitution du cobalt (qui ne peuvent avoir une connexion que de type premier voisin avec les ions Co paramagnétiques) ne peut pas être prise en compte et (iii) l'environnement des ions lithium responsables des épaulements sur le signal à 0 ppm n'est pas clairement déterminé pour le moment.

Afin de mieux observer les signaux supplémentaires des spectres de RMN du ⁷Li des phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$), nous avons utilisé un deuxième spectromètre, en plus du Bruker MSL 200 (à 77.7 MHz). Les acquisitions ont donc été menées sur un spectromètre Bruker Avance 500 (à 193.7 MHz). Les Fig. B.10 et B.11 montrent les spectres de RMN MAS du ⁷Li de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ enregistrés sur l'ancien (Bruker MSL 200) et sur le nouveau spectromètre de RMN. La Fig. B.10 montre clairement que le gain en résolution obtenu grâce

à l'utilisation d'un champ magnétique plus intense s'obtient aux dépens d'une moins bonne séparation des bandes de rotation par rapport au signal central. En effet, sur les spectres que nous avons enregistrés, des décompositions montrent que la largeur des signaux de RMN du ^7Li (en Hz) est la même quel que soit le spectromètre utilisé, suggérant que cet élargissement provient majoritairement d'interactions dipolaires homonucléaires. La largeur des signaux en ppm, proportionnelle au rapport de la largeur, en Hz, sur la valeur du champ magnétique, en MHz, est donc plus faible pour un champ magnétique intense ; la résolution s'en trouve ainsi améliorée. En revanche, une conséquence est le rapprochement des bandes de rotation (en ppm) sur les spectres de RMN enregistrés avec le spectromètre Bruker Avance 500 par rapport au Bruker MSL 200 (leur espacement en Hz étant toujours la vitesse de rotation). Le détail du signal central des deux spectres, présenté sur la Fig. B.11, montre les signaux à 5, -7, -18 et -40 ppm dont on n'entrevoit jusqu'à présent que la trace ainsi que de nouveaux signaux d'intensité plus faibles (8 et -11 ppm).

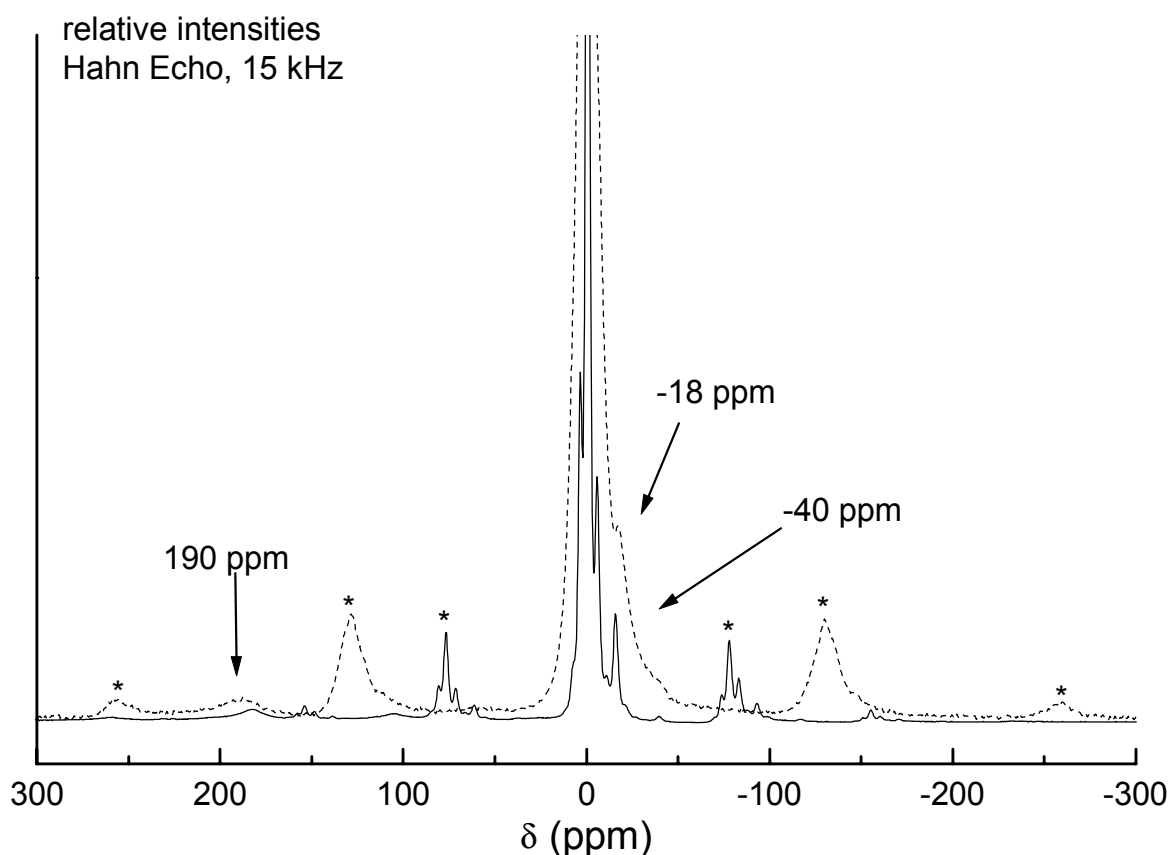


Fig. B.10 : spectres de RMN MAS du ^7Li de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ sur le spectromètre Bruker MSL 200 à 10 kHz (pointillés) et sur le spectromètre Bruker Avance 500 à 15 kHz (traits pleins), * = bandes de rotation.

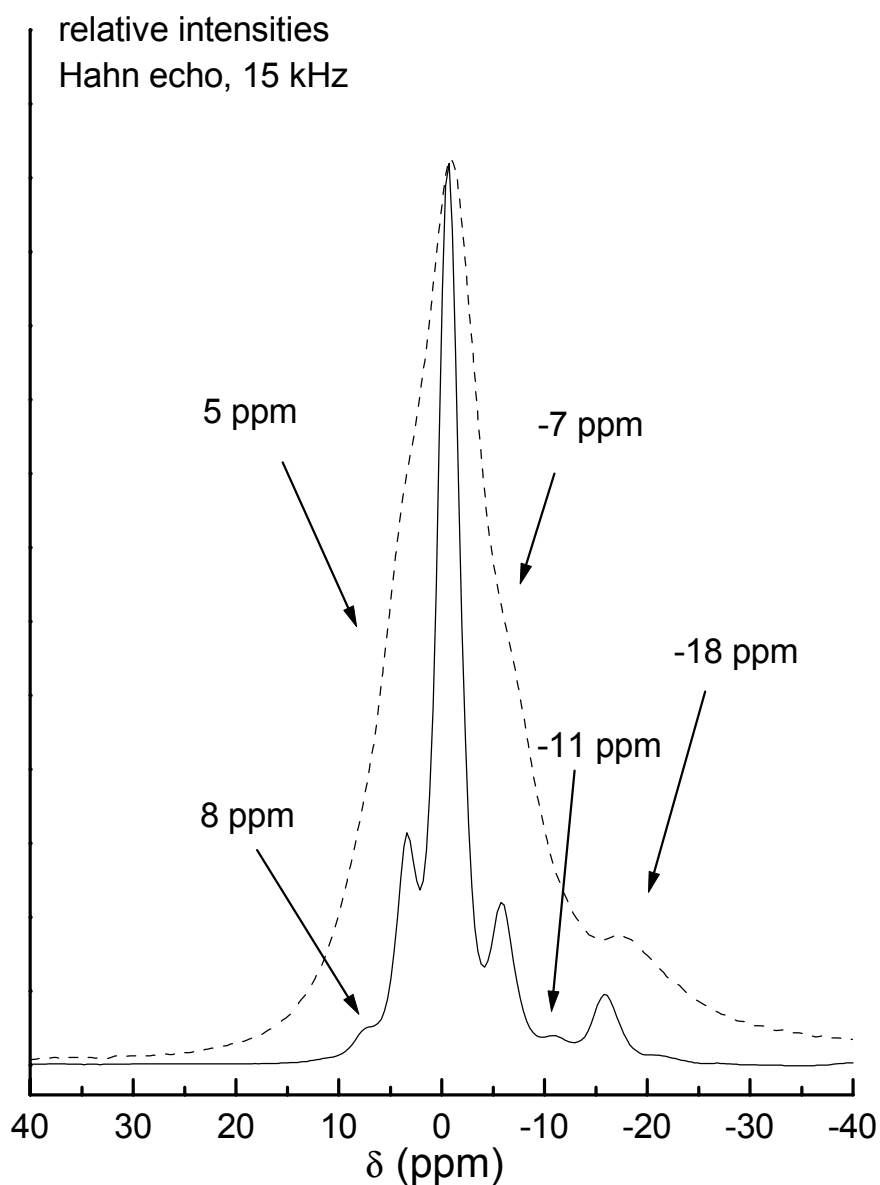


Fig. B.11 : détail de la raie centrale des spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ sur le spectromètre Bruker MSL 200 à 10 kHz (pointillés) et sur le spectromètre Bruker Avance 500 à 15 kHz.

Le noyau du ^7Li possédant un faible moment quadripolaire, l'allure du spectre de RMN enregistré sur le spectromètre Bruker Avance 500 (Fig. B.10, traits pleins) pourrait laisser penser qu'une partie des signaux provient d'une contribution quadripolaire du second ordre, associée à un environnement dissymétrique, qui n'est pas éliminée par la rotation à l'angle magique²⁹. Des simulations des spectres de RMN du ^7Li de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ enregistrés sur les spectromètres Bruker MSL 200 et Avance 500 (séquences en simple pulse

et en écho) excluent néanmoins cette hypothèse, l'affinement étant optimisé lors de l'utilisation de six raies distinctes (50/50 Lorentz/Gauss). Les signaux mis en évidence à 8, 5, -7, -11 et -18 ppm en plus du signal central à 0 ppm sur les spectres de RMN de la phase surstoechiométrique en lithium sont donc bien six signaux discrets. Il convient de remarquer que ces signaux supplémentaires de faible intensité (8 et -11 ppm) mis en évidence sur les spectres de RMN de la phase Li_{1.10}CoO₂ ne se retrouvent pas sur les spectres de RMN des phases Li(Co,Ni)O₂ (cf. chapitre. C.) et ne résultent donc pas d'un transfert d'interaction hyperfine de type 1^{er}/2^{ème} voisins issu d'un seul électron célibataire dans l'orbitale e_g en site octaédrique, confirmant la présence dans le matériau d'un grand nombre d'environnements des ions Li⁺

B.3.1.4. Etude des matériaux Li_{x₀}CoO₂ traités thermiquement

Afin de vérifier la nature très particulière des ions Co paramagnétiques dans les phases Li_{x₀}CoO₂ avec Li/Co > 1.0 et de tenter d'apporter des informations complémentaires sur leur degré d'oxydation et sur leur configuration électronique, divers traitements thermiques ont été entrepris sur les phases Li_{x₀}CoO₂ (x₀ = 1.0 et 1.10).

B.3.1.4.1. Création de lacunes d'oxygène dans LiCoO₂ stoéchiométrique

Gorshkov *et al.* ont montré que l'introduction de lacunes d'oxygène dans LiCoO₂ par recuit sous faible pression partielle d'oxygène pouvait se produire de façon réversible sans modification de la structure selon l'équation bilan :



L'étude des propriétés magnétiques et électriques de ces phases LiCoO_{2- δ} ainsi préparées a montré que le défaut principal généré par ce déficit d'oxygène était la création de d'ions Co²⁺, ces complexes (1 lacune d'oxygène + 2 Co²⁺) n'interagissant pas fortement les uns avec les autres^{30,31}.

Afin de caractériser par RMN du ⁷Li les ions Co divalents associés à une lacune d'oxygène, nous avons préparé une phase de type LiCoO_{2- δ} à partir de LiCoO₂ stoéchiométrique en « pompant » l'oxygène grâce à l'utilisation de titane à l'état métallique. Une nacelle en alumine contenant la phase LiCoO₂ stoéchiométrique est introduite dans un

tube en silice scellé sous vide en présence de Ti métal (stoechiométrie finale souhaitée LiCoO_{1.95}, réaction considérée comme complète si Ti → TiO₂) et chauffée à 800° C pendant 48 h. La phase ainsi obtenue est récupérée et conservée en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Le diffractogramme X de la phase LiCoO_{2-δ} ainsi préparée est identique à celui de la phase de départ, sans trace d'impuretés et n'est donc pas montré ici. L'affinement du diffractogramme ne montre quant à lui aucune variation des paramètres de maille par rapport à LiCoO₂ stoechiométrique.

De même, la courbe de charge galvanostatique de la phase LiCoO_{2-δ} traitée au titane est identique à celle du matériau Li_xCoO₂ (x₀ = 1.0) avec notamment la trace de la distorsion monoclinique pour x = 0.50 et le plateau de potentiel à 3.93V dû au domaine biphasé pour 0.75 ≤ x ≤ 0.94¹. Elle n'est donc pas montrée ici.

Les spectres de RMN MAS du ⁷Li à 15 kHz enregistrés sur le spectromètre Bruker Avance 500 des matériaux avant et après recuit en présence de titane sont montrés sur la Fig. B.12. Alors que le spectre de la phase LiCoO₂ stoechiométrique ne présente qu'un seul signal fin et symétrique centré sur 0 ppm relatif à la présence exclusive d'ions diamagnétiques Co^{III}, le spectre de la phase recuite LiCoO_{2-δ} montre un léger élargissement de la raie centrale ainsi que l'apparition de signaux de très faible intensité au pied de la raie centrée sur 0 ppm. Cet élargissement du signal central peut provenir de la présence dans la phase recuite de l'existence d'une distribution d'environnements du lithium plus importante que dans le cas de la phase LiCoO₂ stoechiométrique suggérant que des lacunes d'oxygène peuvent avoir été créées dans la phase LiCoO_{2-δ}, en particulier en surface. Néanmoins, il convient de remarquer que les éventuels ions Co²⁺ générés par compensation des charges sont différents des ions Co paramagnétiques présents dans les phases Li_{x₀}CoO₂ avec Li/Co > 1.0, puisque la signature RMN est très différente.

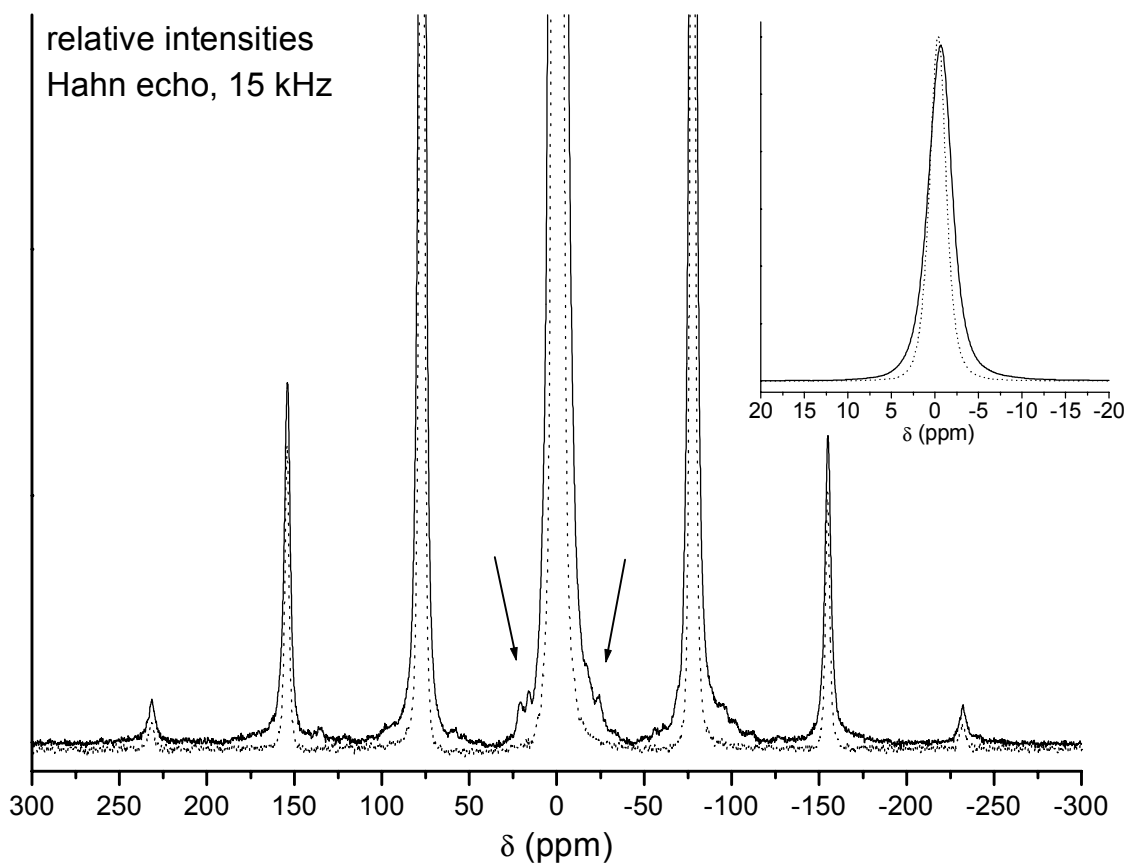


Fig. B.12 : spectres de RMN MAS du ${}^7\text{Li}$ des matériaux LiCoO_2 stoechiométrique (pointillés) et $\text{LiCoO}_{2-\delta}$ (traits pleins). En insert, détail de la raie centrale.

B.3.1.4.2. Recuit sous pression d'oxygène de $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$

Considérant le déficit d'oxygène présent dans les phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$), nous avons tenté de le résorber par traitement thermique sous haute pression d'oxygène. Nous avons donc procédé à un recuit de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ en tube d'or scellé à 700°C pendant 12 h sous une pression d'oxygène de 1000 bars en collaboration avec A. Largeteau.

Le diffractogramme X de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ (P_{O_2}) ainsi synthétisée est identique à celui de la phase de départ, sans trace d'impuretés. Elle n'est donc pas montrée ici. L'affinement du diffractogramme ne montre quant à lui aucune variation des paramètres de maille par rapport à $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$.

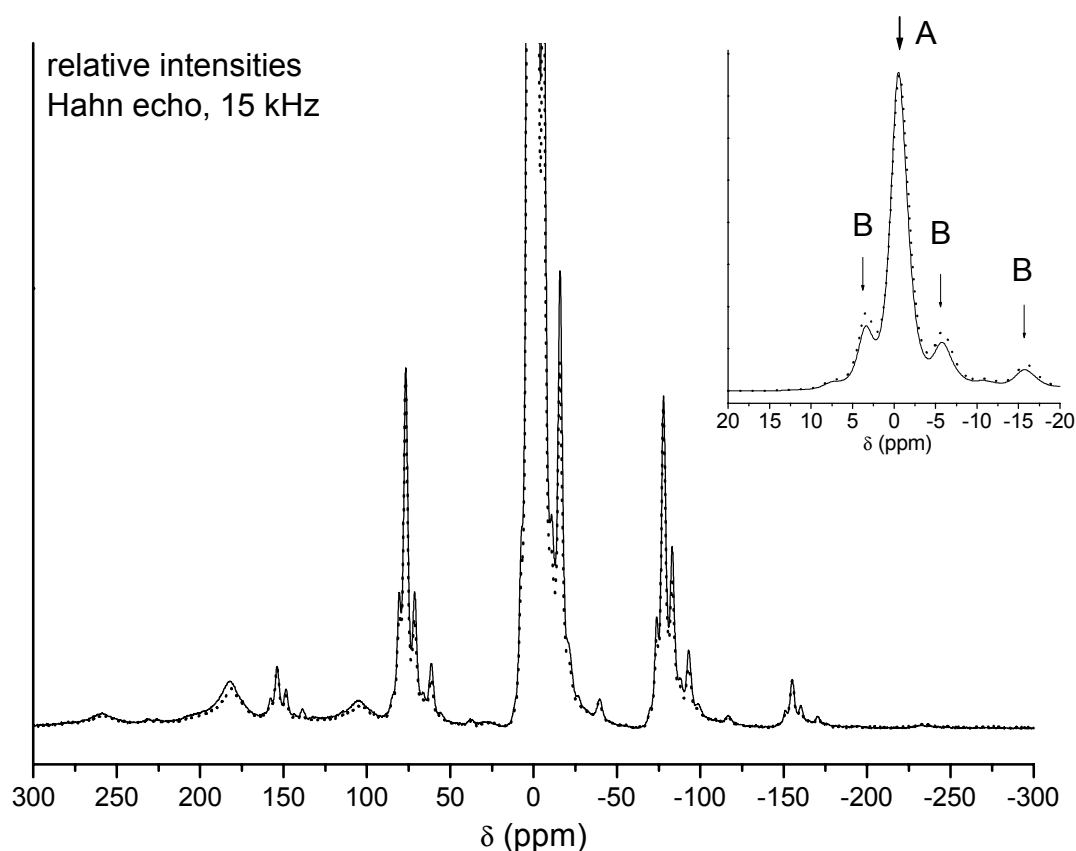


Fig. B.13 : spectres de RMN MAS du ^7Li des matériaux $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ avant (pointillés) et après traitement sous haute pression d'oxygène (traits pleins). En insert, détail de la raie centrale.

Les spectres de RMN MAS du ^7Li enregistrés sur le spectromètre Bruker Avance 500 pour les phases $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ avant et après recuit sous pression d'oxygène montrent quant à eux (Fig. B.13) une très faible diminution de l'intensité relative aux signaux associés aux ions Co paramagnétiques (signaux B) par rapport au signal central à 0 ppm (signal A) lié à la présence exclusive d'ions Co^{III} diamagnétiques. Ce traitement thermique n'a donc qu'une influence mineure sur le déficit en oxygène présent, ce qui suggère que les ions cobalt paramagnétiques présents dans les matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$) ne sont pas oxydables même dans des conditions « extrêmes ».

B.3.1.4.3. Recuit long des phases Li_{1,0}CoO₂ et Li_{1,10}CoO₂

Afin de tester la stabilité thermique des diverses phases Li_xCoO₂, nous avons effectué divers recuits à 900° C pendant plusieurs jours sous différentes atmosphères (Ar, air, O₂) des phases Li_{1,0}CoO₂ et Li_{1,10}CoO₂.

- **recuit de Li_{1,0}CoO₂**

De nombreux travaux ont montré que la synthèse de LiCoO₂ ne peut se faire que sous atmosphère relativement oxydante, l'absence d'oxygène conduisant à la formation d'oxydes de cobalt de type Co₃O₄ ou CoO^{32,19}.

Nous avons donc testé la stabilité thermique de la phase LiCoO₂ (x₀ = 1.0) à 900° C pendant cinq jours sous courants d'argon et d'air (pression atmosphérique). Les diffractogrammes X et les spectres de RMN MAS du ⁷Li des phases ainsi obtenues sont identiques à ceux de la phase LiCoO₂ de départ, sans aucune trace d'impureté ou de phase parasite (non montrés ici). On peut donc en conclure que la phase LiCoO₂ stoechiométrique, qui ne contient que des ions diamagnétiques Co^{III}, est stable à haute température (≤ 900° C).

- **recuit de Li_{1,10}CoO₂**

Des recuits à 900° C pendant cinq et dix jours sous courant d'O₂ ont été entrepris sur la phase Li_{1,10}CoO₂ afin de tester sa stabilité thermique à haute température.

Les diffractogrammes X des matériaux recuits sont identiques à celui de la phase de départ, sans trace d'impuretés et ne sont donc pas montrés ici. Les affinements des diffractogrammes ne montrent quant à eux aucune variation des paramètres de maille par rapport à Li_{1,10}CoO₂.

Les courbes de charge galvanostatique à régime lent (C/100) des batteries Li/LiClO₄-PC/Li_xCoO₂ issues des phases Li_{1,10}CoO₂ avant et après recuit pendant 10 jours à 900° C sont superposées sur la Fig. B.14. Elles montrent que la phase ayant subi un recuit long présente les caractéristiques de LiCoO₂ stoechiométrique avec la trace de la distorsion monoclinique pour x = 0.50 et le plateau de potentiel à 3.93 V résultant de la présence d'un domaine biphasé pour 0.75 ≤ x ≤ 0.94¹⁻³ (cf. chapitre A). L'existence de ce domaine biphasé a été confirmée par diffraction des rayons X pour le matériau Li_{0,80}CoO₂ obtenu par désintercalation électrochimique de la phase Li_{1,10}CoO₂ recuite 10 jours (Fig. B.15) ; ce

matériau est un mélange de deux phases rhomboédriques possédant des paramètres de maille identiques à ceux des phases $\text{Li}_{0.75}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.94}\text{CoO}_2$, limites du domaine biphasé lors de la désintercalation du lithium dans LiCoO_2 stoechiométrique (cf. chapitre A.3.1).

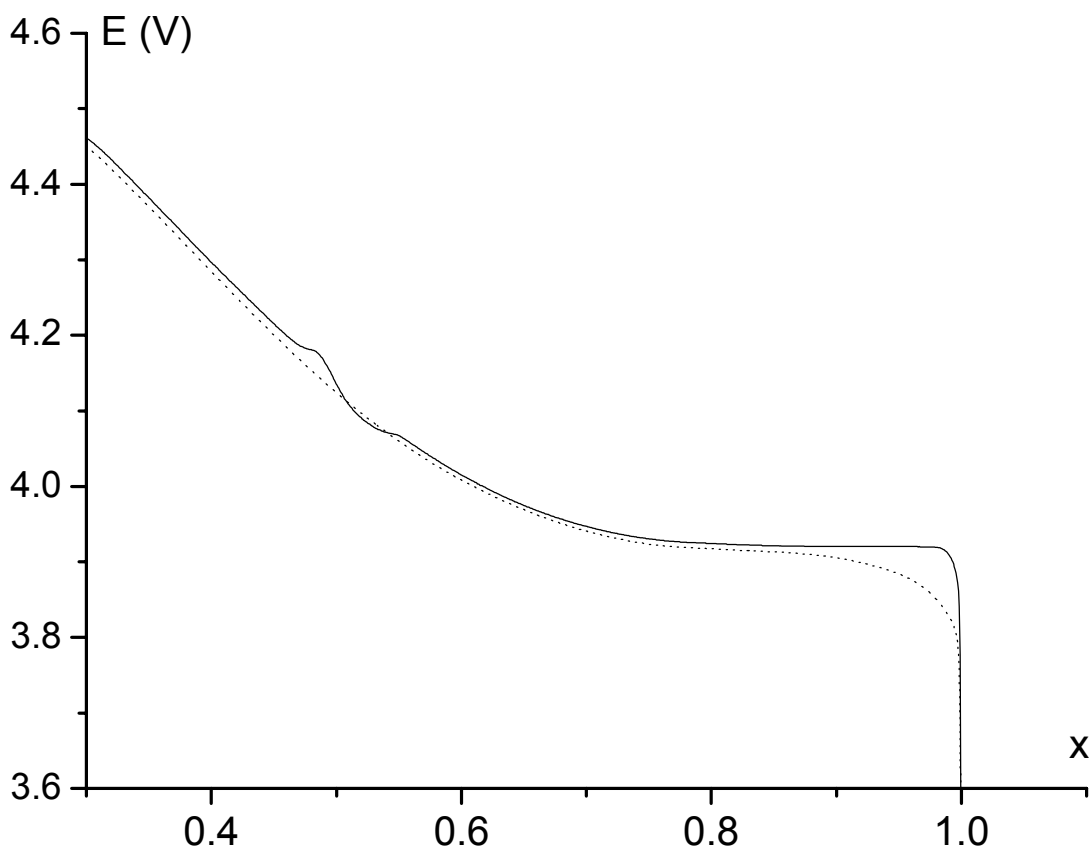


Fig. B.14 : courbes de première charge galvanostatique des batteries $\text{Li//Li}_x\text{CoO}_2$ issues des phases $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ (pointillés) et $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ recuit dix jours (traits pleins).

Le spectre de RMN MAS du ^7Li du matériau recuit 5 jours est superposé à celui de la phase de départ sur la Fig. B.16. On voit très nettement la diminution relative de l'intensité des signaux relatifs aux ions Co paramagnétiques associés au déficit d'oxygène (signaux B) par rapport au signal central (signal A) lié à la présence exclusive d'ions diamagnétiques avec l'augmentation du temps de recuit, en bon accord avec les résultats des tests électrochimiques qui attestent de la disparition des défauts structuraux générés lors de la synthèse par un rapport $\text{Li/Co} > 1.0$.

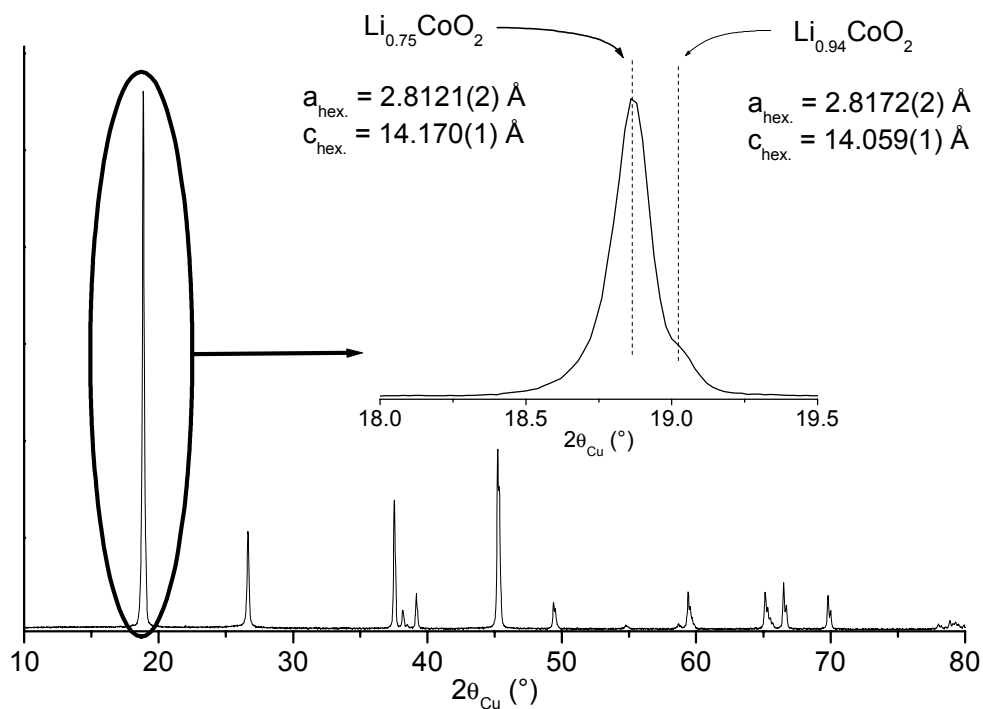


Fig. B.15 : diffractogramme X du matériau $\text{Li}_{0.80}\text{CoO}_2$ désintercalé électrochimiquement à partir de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ recuite 10 jours. En insert, détail de la raie (003).

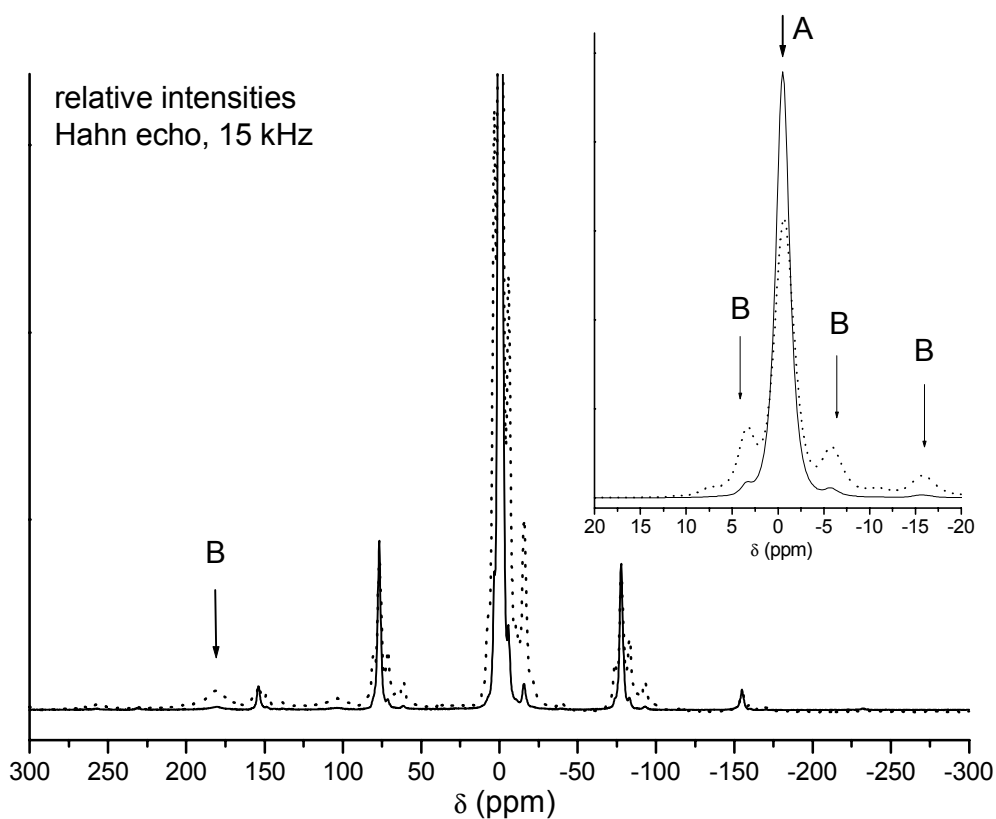


Fig. B.16 : spectres de RMN MAS du ^7Li des matériaux $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ avant (pointillés) et après recuit long de 5 jours (traits pleins). En insert, détail de la raie centrale.

L'étude du recuit à haute température de la phase Li_{1.10}CoO₂ a donc montré la nature métastable de ces défauts qui disparaissent pour des temps de recuit suffisamment longs, permettant ainsi la formation d'une phase de type LiCoO₂ stoechiométrique avec une granulométrie plus élevée que par synthèse directe, ce qui d'un point de vue appliqué présente un intérêt non négligeable.

B.3.1.5. Etude des propriétés magnétiques des phases Li_xCoO₂

L'évolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température pour les phases LiCoO₂ et Li_{1.10}CoO₂ est présentée sur la Fig. B.17.

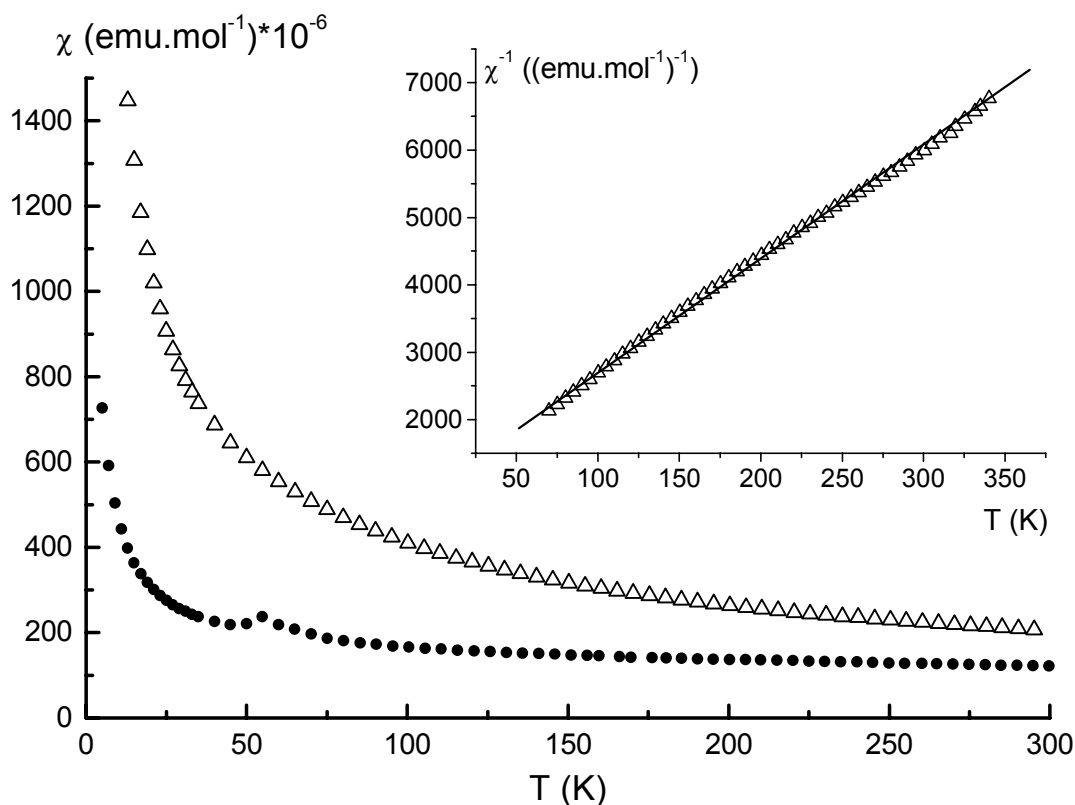


Fig. B.17 : variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire des phases LiCoO₂ (ronds pleins) et Li_{1.10}CoO₂ (triangles vides). En insert, variation thermique de $1/\chi$ corrigé du terme TIP pour la phase Li_{1.10}CoO₂.

La valeur relativement faible et pratiquement indépendante de la température de la susceptibilité magnétique de LiCoO₂ est attribuée à un paramagnétisme de Van Vleck qui résulte de la présence exclusive d'ions Co^{III} dans la structure³³ (l'accident vers 50 K est un

artefact de mesure lié au paramagnétisme de O₂). En revanche, un comportement de type Curie-Weiss est observé pour la phase Li_{1.10}CoO₂ pour les températures supérieures à 100 K environ. L'expression de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est alors :

$$\chi = C/T + N\alpha$$

où C est la constante de Curie du matériau et N α le terme correctif à appliquer aux hautes températures pour tenir compte du paramagnétisme indépendant de la température (TIP). Ce terme correctif N α est obtenu en extrapolant la valeur de χ quand 1/T tend vers 0. L'inverse de la susceptibilité magnétique molaire corrigée du TIP en fonction de la température est montrée en insert. La pente de cette courbe est directement l'inverse de la constante de Curie et conduit à une valeur de C = 0.07, N α étant égal à 40.10⁻⁶ emu/mol.

B.4. Etude des phases désintercalées Li_xCoO₂ (x₀ = 1.10)

B.4.1. Étude des propriétés électroniques des phases désintercalées

B.4.1.1. Mesures de conductivité électronique

La Fig. B.18 montre la variation du logarithme de la conductivité électronique en fonction de l'inverse de la température des matériaux Li_xCoO₂ (x₀ = 1.10), 0.60 ≤ x ≤ 1.10. Comme dans le cas du système Li_xCoO₂ (x₀ = 1.0)³, deux domaines distincts peuvent être considérés :

- pour les matériaux où x ≥ 0.75, la conductivité électronique est thermiquement activée. Néanmoins, comme le montre le Tableau B-III, l'énergie d'activation diminue rapidement lors de la désintercalation du lithium. De plus, nous pouvons voir que la variation thermique n'obéit pas strictement à une loi d'Arrhénius, puisque l'énergie d'activation varie légèrement avec la température. Enfin, les valeurs de conductivité ne varient pas de façon monotone avec le taux de désintercalation pour T ≥ 160 K. En effet, la valeur absolue de la conductivité de pastilles frittées est très sensible à leur compacité et, dans le cas de matériaux désintercalés, les variations de paramètres de maille induisent des contraintes conduisant à des pertes locales de contacts inter-granulaires. Néanmoins, la baisse importante de l'énergie d'activation lors de la désintercalation (Tableau B-III)

montre sans ambiguïté que la bande t_{2g} du cobalt contient de plus en plus de trous d'électrons.

- pour les matériaux les plus désintercalés ($x \leq 0.60$), un caractère métallique est observé, la conductivité augmentant avec la baisse de la température pour $T \leq 250\text{K}$.

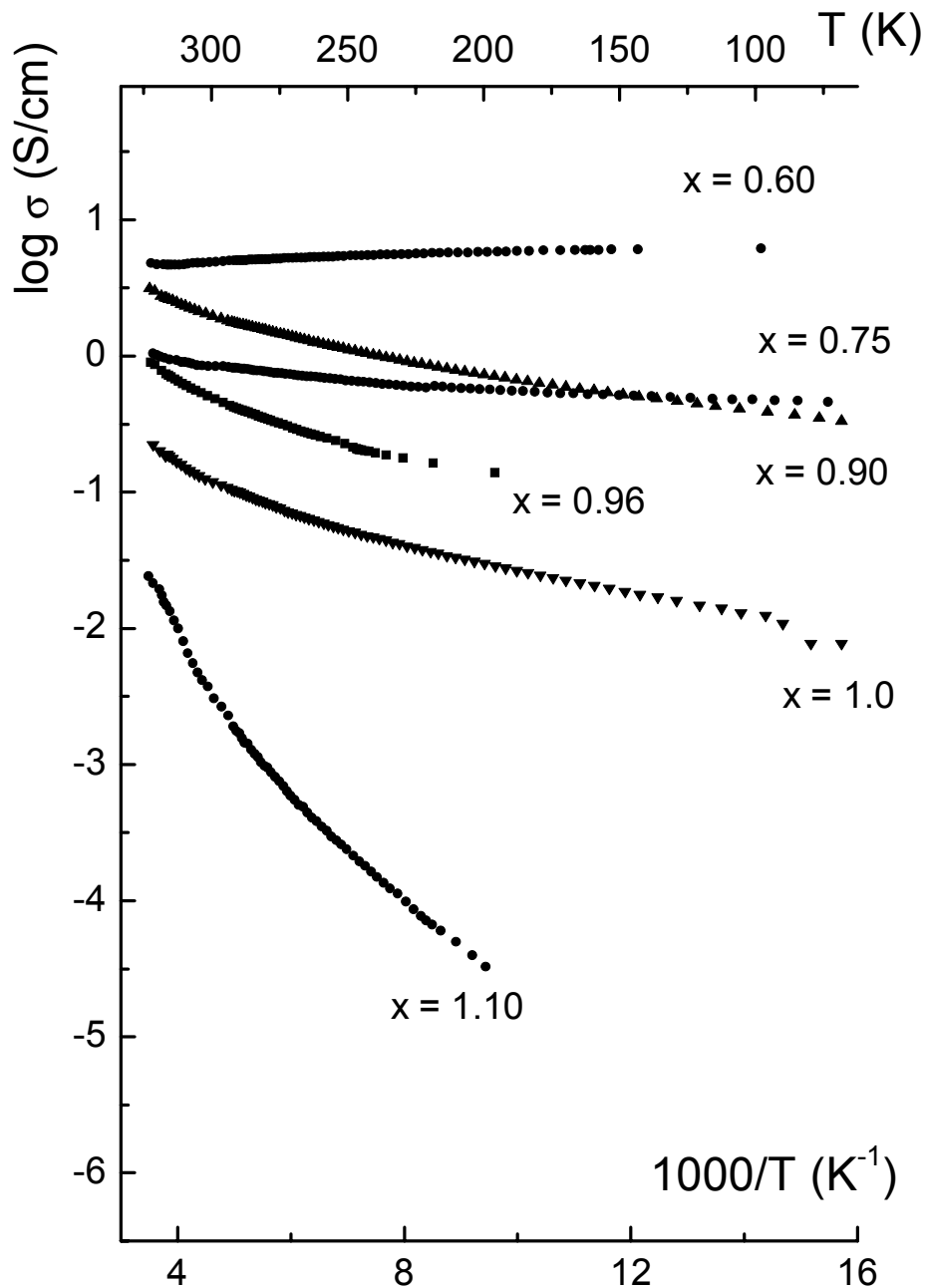


Fig. B.18 : variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour les divers matériaux désintercalés Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.10$), $0.60 \leq x \leq 1.10$.

x in Li _x CoO ₂ (x ₀ = 1.10)	1.10	1.0	0.96	0.90	0.75
ΔE_a (eV)					
190K - 290K range	0.14	0.04	0.04	0.03	0.012
ΔE_a (eV)					
125K - 170K range	0.07	0.02	0.02	0.018	0.008
ΔE_a (eV)					
80K - 100K range	*	0.015	0.013	0.011	0.003

Tableau B-III : Energie d'activation en fonction du taux de lithium x dans les matériaux Li_xCoO₂ (x₀ = 1.10) désintercalés dans différents domaines de température (* pas de données).

B.4.1.2. Pouvoir thermoélectrique

La Fig. B.19 montre la variation du pouvoir thermoélectrique dans le domaine de température 100-300 K pour diverses phases Li_xCoO₂ (x₀ = 1.10), 0.75 ≤ x ≤ 1.0.

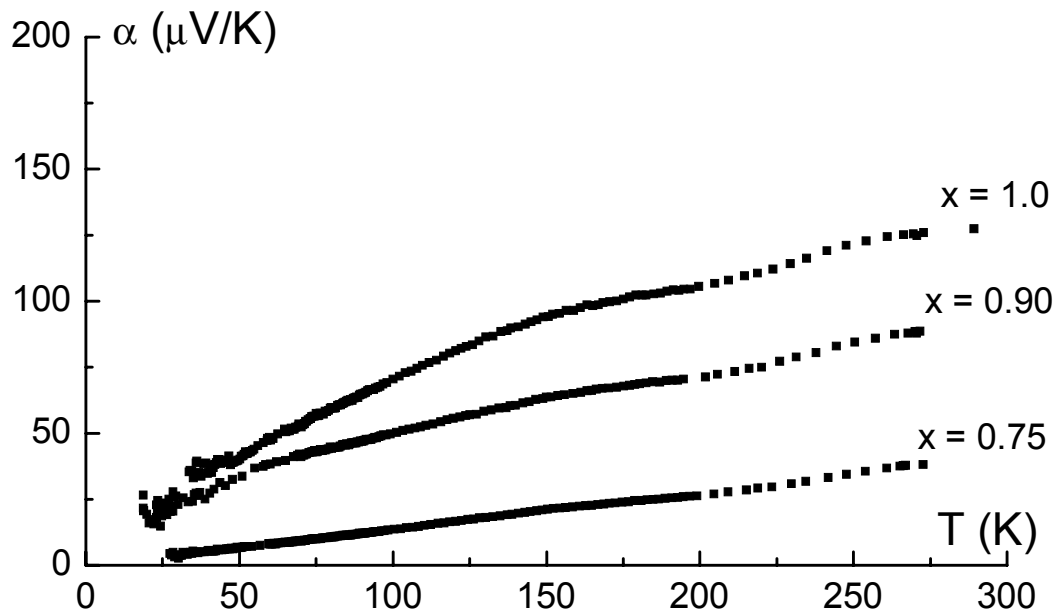


Fig. B.19 : variation thermique du coefficient Seebeck des matériaux désintercalés Li_xCoO₂ (x₀ = 1.10), 0.75 ≤ x ≤ 1.0.

Les résultats sont comparables à ceux obtenus pour les matériaux désintercalés Li_xCoO₂ (x₀ = 1.0)^{3,21}. Dans le système Li_xCoO₂ (x₀ = 1.10), la valeur positive du coefficient

Seebeck montre que les trous électroniques sont les porteurs de charges majoritaires. En effet, l'oxydation des ions Co^{III} spin faible (t_{2g}^6) conduit à la présence de plus en plus importante d'ions Co^{IV} (t_{2g}^5). La valeur élevée du pouvoir thermoélectrique pour $x = 1.0$ est typique d'un comportement semi-conducteur. La baisse de la valeur absolue du pouvoir thermoélectrique pour Li_{0.90}CoO₂ ($x_0 = 1.10$) reflète l'augmentation du nombre de porteurs de charges lors de l'oxydation du cobalt. Finalement, la linéarité de la courbe $\alpha = f(T)$ pour $x = 0.75$ et les faibles valeurs du coefficient Seebeck, qui tend vers 0 lorsque la température décroît, sont caractéristiques d'un comportement métallique.

B.4.1.3. Discussion des propriétés électriques.

Les résultats issus des mesures de conductivité électronique et de pouvoir thermoélectrique des phases Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.10$) sont assez similaires à ceux obtenus pour les matériaux Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.0$)^{3,21}. En effet, l'augmentation importante de la conductivité et la transition isolant-métal sont les conséquences de la création de trous électroniques dans la bande t_{2g} lors de la désintercalation du lithium. La délocalisation électronique est attendue dans tous les matériaux Li_xCoO₂ (x_0) ($1.0 \leq x_0 \leq 1.10$; $0.0 \leq x$) car la distance Co-Co est suffisamment courte pour permettre un recouvrement des orbitales t_{2g} - t_{2g} à travers l'arête partagée de l'octaèdre CoO₆^{3,34}. Le caractère semi-conducteur des phases peu délithiées n'est que la conséquence de la trop faible quantité d'ions Co^{IV} (*i.e.* la faible quantité de trous dans la bande t_{2g}) dans la matrice diamagnétique d'ions Co^{III} spin faible. Afin de préserver la neutralité électronique à l'échelle locale, le trou électronique résultant de l'oxydation de l'ion cobalt reste à proximité de la lacune de lithium de l'espace interfeuillet. En conséquence, la présence de lacunes de lithium, dont la mobilité est faible comparée à celle des trous, augmente la tendance à la localisation. Au cours de la désintercalation du lithium, alors que plus en plus de trous sont créés dans la bande t_{2g} , un nombre croissant de lacunes de lithium est créé dans l'espace interfeuillet. Lorsque le nombre de lacunes est suffisamment élevé, la distribution de potentiels devient plus homogène et la tendance à la localisation diminue. En conséquence, un comportement métallique est observé.

Néanmoins, alors que la transition isolant-métal conduit à un domaine biphasé dans LiCoO₂ stoechiométrique, une solution solide est observée lors de la désintercalation du lithium de Li_{1.10}CoO₂.

B.4.2. Etude par RMN MAS du ⁷Li des matériaux désintercalés

Les Fig. B.20 et B.21 montrent les spectres de RMN MAS du ⁷Li des divers matériaux désintercalés Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.10$), $0.60 \leq x \leq 1.10$.

Pour $1.08 \leq x \leq 1.10$, l'oxydation des ions cobalt conduit à la disparition des signaux relatifs aux ions Co paramagnétiques, ce qui suggère leur instabilité relative par rapport aux ions Co^{III} diamagnétiques de la structure. Simultanément, les épaulements sur la raie centrale disparaissent.

Pour $1.02 \leq x \leq 1.04$, une diminution de l'intensité globale du signal est observée (non montrée sur la figure B.21). Ce phénomène, déjà observé dans le cas de la désintercalation du lithium dans LiCoO₂ stoechiométrique résulte de la présence d'ions Co^{IV} localisés. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, l'interaction directe très forte de type déplacement de « contact de Fermi » entre l'électron localisé de l'orbitale t_{2g} de l'ion Co^{IV} et l'orbitale 2s du lithium conduit à une perte d'observabilité du signal de RMN du ⁷Li³.

Pour $0.85 \leq x \leq 1.0$, un nouveau signal croît aux dépens du signal à 0 ppm, et dont la position se déplace lors de la désintercalation dans le domaine de 40 à 100 ppm. Si l'on considère que les ions Co^{IV} localisés conduisent à une disparition partielle du signal à 0 ppm, ce signal qui se déplace doit résulter de l'existence dans la structure d'ions Li⁺ subissant une interaction hyperfine de nature différente du déplacement de « contact de Fermi ». Par analogie avec le système stoechiométrique Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.0$) pour lequel l'existence d'un domaine biphasé pour $0.75 \leq x \leq 0.94$ conduit à l'apparition d'un signal de RMN de type « déplacement de Knight » vers 55 ppm³, nous pensons que le signal déplacé dans le système Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.10$) résulte aussi d'un « déplacement de Knight ». Néanmoins, dans le cas présent, ce signal est moins bien défini que dans le système Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.0$) ; de plus, il se déplace dans le domaine de composition où il coexiste avec le signal à 0 ppm. Puisque la diffraction des rayons X a montré qu'une seule phase était présente dans ce domaine de composition (Fig. B.5), cela suggère qu'il existe une tendance à la délocalisation dans le matériau mais qu'elle ne s'amorce que dans des zones de petite taille ne conduisant pas à une séparation de phases entre une phase métallique et une phase possédant des ions Co^{IV} localisés, comme lors de la désintercalation du lithium dans LiCoO₂ stoechiométrique.

Pour $x \leq 0.75$, le signal à 0 ppm a disparu et le nouveau signal se déplace avec l'augmentation du caractère métallique du matériau.

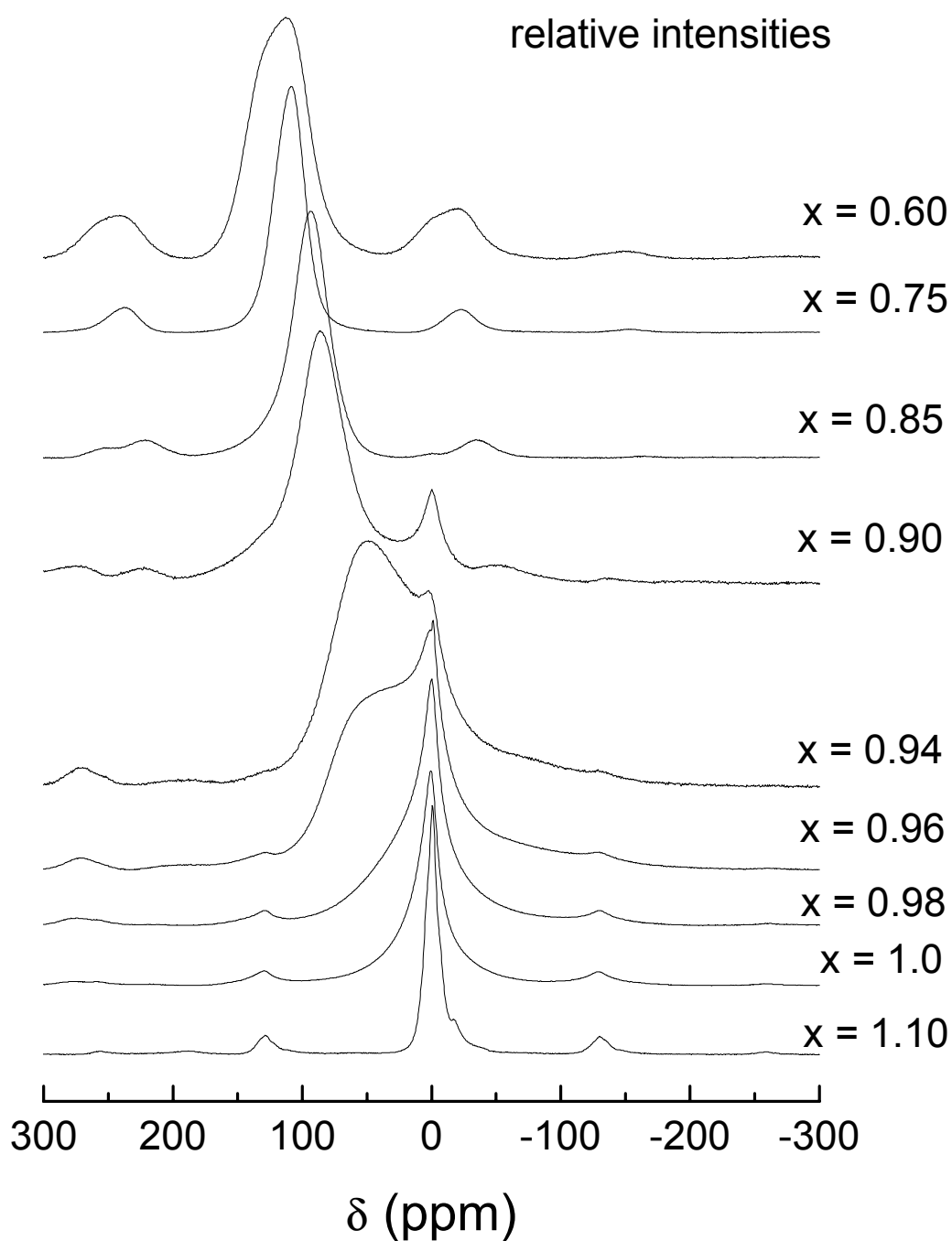


Fig. B.20 : spectres de RMN MAS du ^7Li des divers matériaux désintercalés Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.10$), $0.60 \leq x \leq 1.10$.

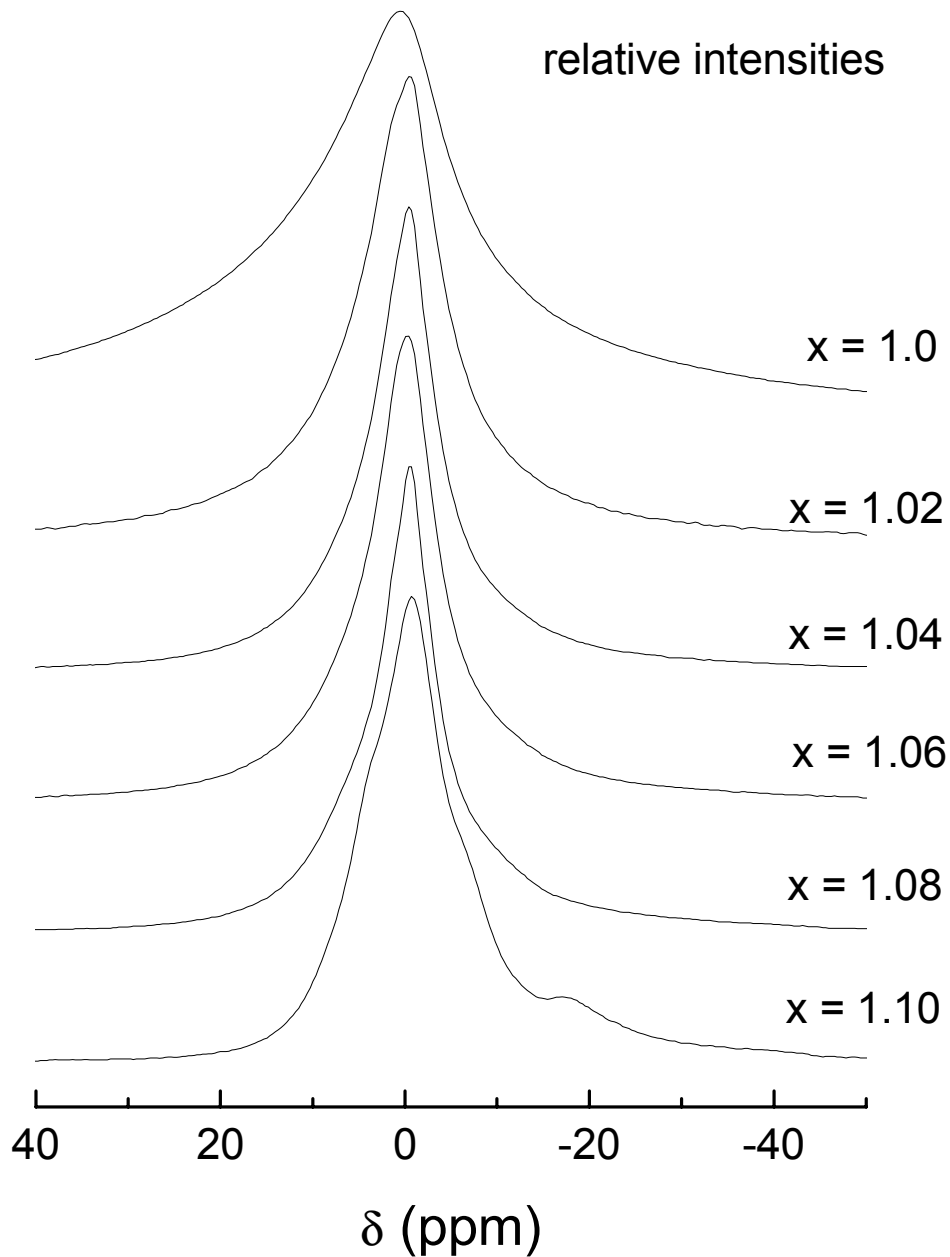


Fig. B.21 : détail des spectres de RMN MAS du ⁷Li des divers matériaux désintercalés Li_xCoO₂ (x₀ = 1.10), 0.60 ≤ x ≤ 1.10

Dans l'optique de vérifier la réversibilité des processus d'intercalation/désintercalation du lithium dans les matériaux Li_xCoO₂ (x₀ = 1.10), nous avons mené une étude par spectroscopie de RMN MAS du ⁷Li sur des matériaux cyclés électrochimiquement. La Fig. B.22 montre le spectre de RMN d'un matériau déchargé après désintercalation de 0.2 Li⁺

de Li_{1.10}CoO₂. La réintercalation du lithium ($x_{\text{final}} = 1.0992$) conduit à la réapparition des signaux relatifs aux ions cobalt paramagnétiques et des épaulements sur la raie centrale (montré en insert). On peut noter que l'intensité de ces signaux après cyclage est inférieure à celle du matériau de départ, ce qui provient du fait qu'il n'est pas possible de réintercaler la totalité des ions lithium après un cycle. Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus par Peeters *et al.* dans le cas du matériau Li_{1.05}CoO₂ cyclé ¹⁰.

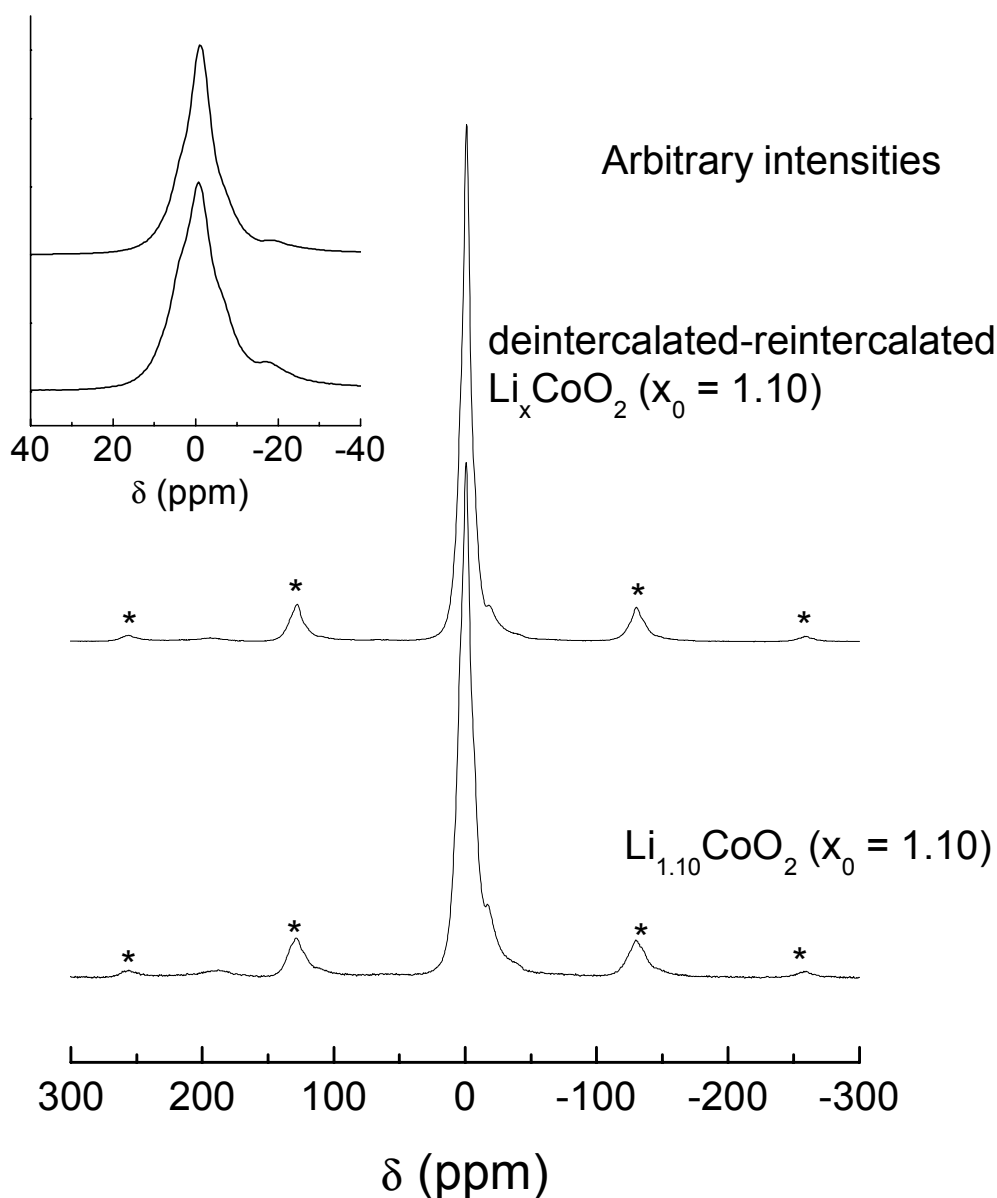


Fig. B.22 : comparaison des spectres de RMN MAS du ⁷Li sur des matériaux cyclés électrochimiquement Li_xCoO₂ ($x_0 = 1.10$).

B.5. Discussion générale sur la nature du défaut et ses conséquences sur le mécanisme de désintercalation du lithium

N.B. : Cette discussion prend en compte les nombreux résultats que nous avons obtenus tout au long de notre étude et représente l'aboutissement de nombreuses réflexions et hypothèses quant à la nature des défauts structuraux présents dans les phases Li_{x₀}CoO₂ (x₀ > 1.0). Afin de tenter d'éclairer le lecteur lambda, une figure récapitulative est présentée à la fin de cette partie (Fig. B.26). Les notations utilisées dans les équations de compensation de charges sont personnelles.

La présence d'ions Co paramagnétiques de degré +2 ou +3, associée à un rapport Li/Co supérieur à 1 nous amène à faire l'hypothèse de l'existence d'un défaut conjuguant un déficit de cobalt et d'oxygène et menant aux formules chimiques [Li]_{interfeuille}[Co_{1-t}]_{feuille}[O_{2-δ}], [Li]_{interfeuille}[Co_{1-t}Li_t]_{feuille}[O_{2-δ}] (δ ≥ t) ou à toute formule intermédiaire pour les matériaux Li_{x₀}CoO₂ (x₀ > 1.0).

La question de la nature de l'ion cobalt paramagnétique associé à un défaut d'oxygène dont nous avons montré l'existence dans les phases Li_{x₀}CoO₂ (x₀ > 1.0) reste cependant en suspens. Lors d'une étude préliminaire, nous avons attribué les signaux supplémentaires sur les spectres de RMN du ⁷Li à des ions Co^{II} spin faible³⁵ ; en effet, les ions Co^{II} spin faible et Ni^{III} spin faible sont isoélectroniques (t_{2g}⁶e_g¹). Par analogie avec le système Li(Ni,Co)O₂, nous avons donc attribué le signal à 190 ppm à des ions Li⁺ premiers voisins d'ions Co^{II} (interaction à 90°) et les signaux à -18 et -40 ppm des ions Li⁺ seconds voisins d'ions Co^{II} (interaction à 180°). La présence d'ions cobalt divalents dans les matériaux Li_{x₀}CoO₂ (x₀ > 1.0) avait déjà été envisagée dans la littérature par Carewska *et al.*⁹ et Ganguly *et al.*¹¹, mais l'état de spin et l'environnement de ces espèces n'était pas clairement établi. Néanmoins, l'étude que nous avons menée sur les phases LiCoO_{2-δ} suggère que les signaux observés par RMN MAS du ⁷Li dans les phases Li_{x₀}CoO₂ (x₀ > 1.0) ne proviennent pas de la présence d'ions Co^{II} associés à une lacune d'oxygène^{30,31}. De plus, l'existence d'ions Co divalents dans les phases Li_{x₀}CoO₂ (x₀ > 1.0) semble peu probable puisqu'un traitement thermique sous forte pression d'oxygène ne permet pas de diminuer la proportion d'ions Co paramagnétiques. En effet, seul un recuit de longue durée à haute température permet de diminuer leur quantité pour ne laisser que des ions Co^{III} diamagnétiques dans la phase Li_{1.10}CoO₂ recuite 10 jours. La présence d'ions cobalt de degré inférieur à +3 dans la

phase Li_{1.10}CoO₂ avant recuit long apparaît donc improbable si l'on tient compte du fait que la délithiation qui peut exister à haute température dans ce type de matériaux s'accompagne généralement d'une baisse du degré d'oxydation moyen des cations de transition dans la structure³⁶. Les ions Co paramagnétiques présents dans les phases Li_{x₀}CoO₂ (x₀ > 1.0) ne sont donc pas vraisemblablement au degré d'oxydation +2, malgré notre première interprétation³⁵. Néanmoins, le modèle proposant une formule chimique de type [Li]_{interslab}[Co_{1-t}Li_t]_{slab}[O_{2-δ}] avec δ = t reste tout à fait valable et a été repris récemment par Imanishi *et al.* dans leur étude sur le système Li_{1+x}CoO₂ (0.0 ≤ x ≤ 0.30). Suite à des analyses chimiques et à des dosages de degré d'oxydation du cobalt, ces auteurs situent la limite haute de solution solide Li_{1+x}CoO₂ pour des rapports Li/Co proches de 1.08 et concluent à la présence exclusive de cobalt trivalent dans les matériaux, justifiant les signaux de RMN du ⁷Li supplémentaires par la présence d'ions Li en site du Co^{37,38}. Un comportement similaire a été mis en évidence dans les spinelles Li-Mn-O par Strobel *et al.*³⁹. Ces auteurs ont conclu en affirmant que l'équilibre gaz-solide lors de la synthèse ou d'un traitement thermique ne résultait pas uniquement d'une simple extraction d'oxygène de la matrice hôte avec une composition cationique constante mais qu'une variation de la composition en oxygène s'accompagnait d'un changement simultané du rapport Li/Mn dans la phase de type spinelle.

Il faut noter que la nature exacte des défauts qui conduisent à un déficit en oxygène reste inconnue. En effet, les oxydes lithiés de type LiCoO₂ étant partiellement solubles en milieu carbonates fondus⁴⁰, le carbonate de lithium, liquide à 900° C, introduit en excès lors de la synthèse des phases Li_{x₀}CoO₂ (x₀ > 1.0) joue un rôle de flux qui aide à la croissance des grains¹⁸ comme le montrent les photographies de microscopie électronique à balayage des phases Li_{x₀}CoO₂ préparées (Fig. B.2). On peut alors envisager la présence de défauts de croissance étendus de type plans de cisaillement ou dislocations, conduisant à une sous-stoechiométrie en oxygène dans la formule chimique des phases surstoechiométriques en lithium. Une étude de microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM) menée en collaboration avec F. Weill sur la phase Li_{1.10}CoO₂ (échantillons d'épaisseur 100 Å découpés par ultramicrotomie après orientation dans une résine epoxy) n'a permis de révéler aucun défaut étendu sur les échantillons observés. Néanmoins, il convient d'insister sur le caractère discret d'un tel type d'analyse, le nombre d'échantillons observés étant limité (une dizaine de particules).

Comme nous l'avons montré au chapitre B.2.2.4.1, la création de lacunes d'oxygène associées à des ions cobalt divalents selon le modèle « 1 lacune d'oxygène + 2 Co^{2+} » et isolées au sein d'une matrice parfaitement ordonnée d'ions Co^{III} diamagnétiques ne permet pas d'expliquer l'allure des spectres de RMN du ^7Li des phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$). Si, en revanche, comme sur la Fig. B.23, nous considérons un défaut constitué par une lacune d'oxygène, les ions cobalt étant au degré +3, la compensation locale des charges se fait par substitution d'un ion Li^+ dans le site du cobalt. Les deux ions cobalt trivalents associés à la lacune d'oxygène sont alors dans des sites distordus de type pyramide à base carrée. La modification de l'environnement peut alors induire un changement de configuration électronique, avec passage de l'état spin faible à un état de spin intermédiaire où l'orbitale d_{z^2} se trouve fortement stabilisée par la lacune d'oxygène (Fig. B.24). Cette configuration électronique très particulière, déjà observée pour l'ion Co^{3+} dans diverses structures^{41,42} permet de prendre en compte les résultats de RMN MAS du ^7Li . En effet, même si l'orbitale d_{xy} possède un électron célibataire qui peut conduire à la perte d'observabilité des ions Li^+ adjacents, comme c'est le cas en présence d'ions Co^{IV} localisés dans les phases peu désintercalées Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$), un recouvrement de type 1^{er}/2^{ème} voisin est toujours possible à partir de l'électron e_g via l'oxygène opposé à la lacune. De plus, l'orbitale d_{z^2} étendue vers la lacune d'oxygène permet vraisemblablement un faible recouvrement direct avec l'orbitale 2s de l'ion Li^+ adjacent et peut ainsi conduire à des signaux déplacés vers les déplacements positifs.

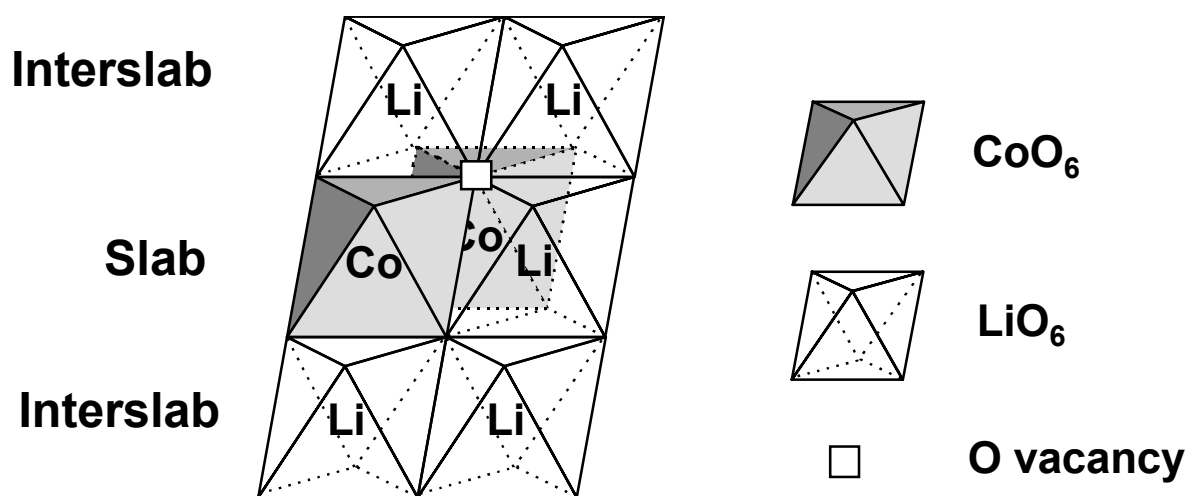


Fig. B.23 : représentation schématique de la configuration locale du défaut structural mis en évidence dans les phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$).

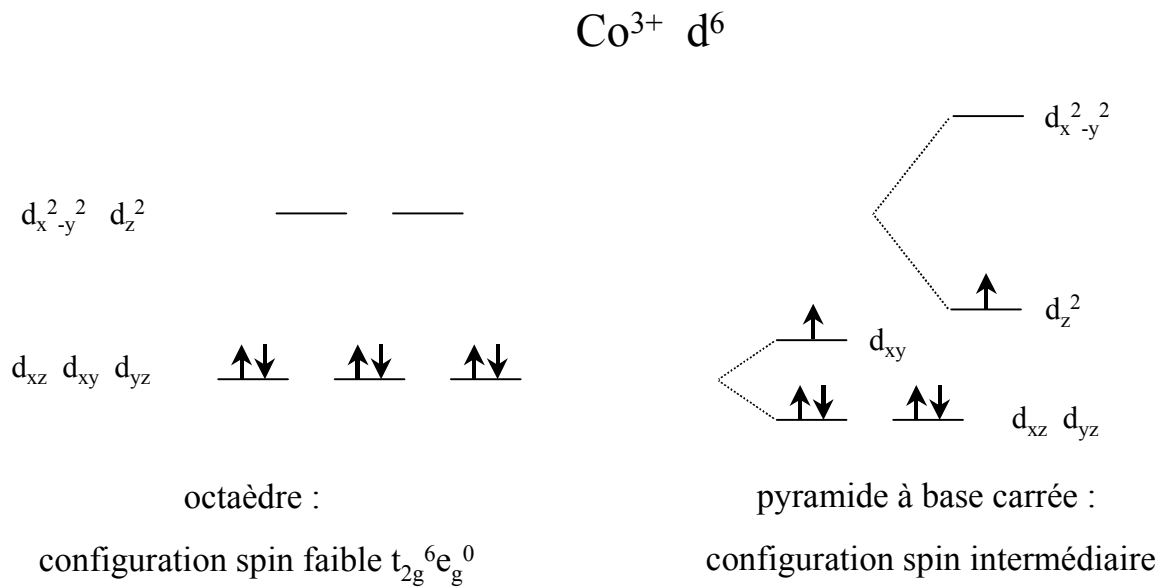


Fig. B.24 : représentation schématique des diverses configurations électroniques possibles pour l'ion cobalt trivalent dans les phases Li_xCoO₂ (x₀ > 1.0).

Ce modèle est en accord avec les résultats des mesures magnétiques de la phase Li_{1.10}CoO₂. Les résultats des dosages chimiques (Tableau B-I) montrent que le rapport final Li/Co dans les phases de composition nominale Li_{1.10}CoO₂ est de 1.07. Imanishi *et al.* ont d'ailleurs trouvé que la limite de solution solide pour Li_{1+x}CoO₂ est de 1.08³⁸. Si l'on considère le modèle évoqué ci-dessus, la formule chimique du matériau obtenu est alors [Li⁺]_{interfeuillelet}[Co^{III}_{0.88}Co³⁺_{(is)0.08}Li⁺_{0.04}]_{feuillelet}[O_{1.96}], chaque lacune d'oxygène étant entourée par un ion Li⁺ et deux ions Co³⁺ spin intermédiaire dans le feuillelet, et par trois ions Li⁺ dans l'espace interfeuillelet (Fig. B.22). La constante de Curie associée à un tel matériau correspond à la seule contribution des ions paramagnétiques Co³⁺ spin intermédiaire et est égale à :

$$C_{\text{théo}} = [n(n+2)/8] \cdot n_{\text{Co}^{3+\text{is}}} = 0.08$$

où n est le nombre d'électrons célibataires et n_{Co³⁺is} la quantité d'ions Co³⁺ spin intermédiaire par mole. Le très bon accord entre la valeur de la constante de Curie théorique (0.08, spin only) et de l'inverse de la pente de la courbe 1/χ = f(T) (0.07) confirme l'hypothèse de la présence d'ions Co³⁺ spin intermédiaire associés à une lacune d'oxygène dans les phases Li_xCoO₂ (x₀ > 1.0). Des études par résonance paramagnétique électronique (RPE) sont actuellement en cours afin de confirmer ce modèle.

L'existence d'un défaut structural de type lacune d'oxygène est confirmée pour le système $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$) par notre étude des matériaux désintercalés. En effet, la présence d'ions lithium excédentaires en site interstitiel sans lacune d'oxygène (dont la charge serait compensée dans le feuillet par des ions Co^{II}), sans changement de la nature des feuillets (CoO_2) devrait conduire, après désintercalation de ces ions interstitiels et oxydation des ions Co^{II} paramagnétiques correspondants, à un comportement similaire à celui observé pour le matériau LiCoO_2 stoechiométrique. On devrait, en particulier, observer le domaine biphasé associé à la transition isolant-métal et la trace caractéristique de la distorsion monoclinique pour $x = 0.50$. Aucune de ces deux caractéristiques n'est observable dans les matériaux Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.10$) désintercalés. De plus, les signaux de RMN MAS du ^7Li attribués aux ions Co paramagnétiques ne devraient pas réapparaître après cyclage. En effet, lors de la première décharge, les ions Li ne devraient pas être réintercalés en site tétraédrique car ces sites partagent des faces avec les octaèdres voisins et ne sont pas énergétiquement favorables. En conséquence, les ions cobalt paramagnétiques, après leur oxydation lors de la première charge, ne devraient pas participer aux processus rédox lors du cyclage. Enfin, toutes les tentatives d'intercaler électrochimiquement du lithium dans le matériau de départ $\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$ ont échoué, confirmant les résultats de Dahn *et al.* ²⁴.

Si l'on tient compte du fait que la conductivité est très anisotrope dans ces structures lamellaires, la présence de défauts d'oxygène et de cobalt, en créant du désordre, pourrait interférer notablement sur la délocalisation électronique attendue lors de la désintercalation du lithium. C'est ce qui est observé dans les matériaux Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.10$), où le domaine biphasé résultant de la délocalisation à longue distance observé dans les matériaux stoechiométriques Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$) est absent mais où la délocalisation a lieu uniquement dans des petites zones du cristal (Fig. B.25).

Qui plus est, des défauts structuraux, en interférant sur l'ordre Li/lacune, pourraient empêcher la distorsion monoclinique qui est observée pour la phase $\text{Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ ($x_0 = 1.0$). En effet, comme cela a été montré par Reimers *et al.* et par des travaux antérieurs au Laboratoire sur le système parent $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$, l'existence de distorsions monocliniques et de transitions de phases est très sensible aux phénomènes d'ordre dans le feuillet et l'interfeuillet puisque la substitution permet d'empêcher la réorganisation des ions Li^+ et, ainsi, toute modification structurale ^{6,43,44} (cf. chapitre C).

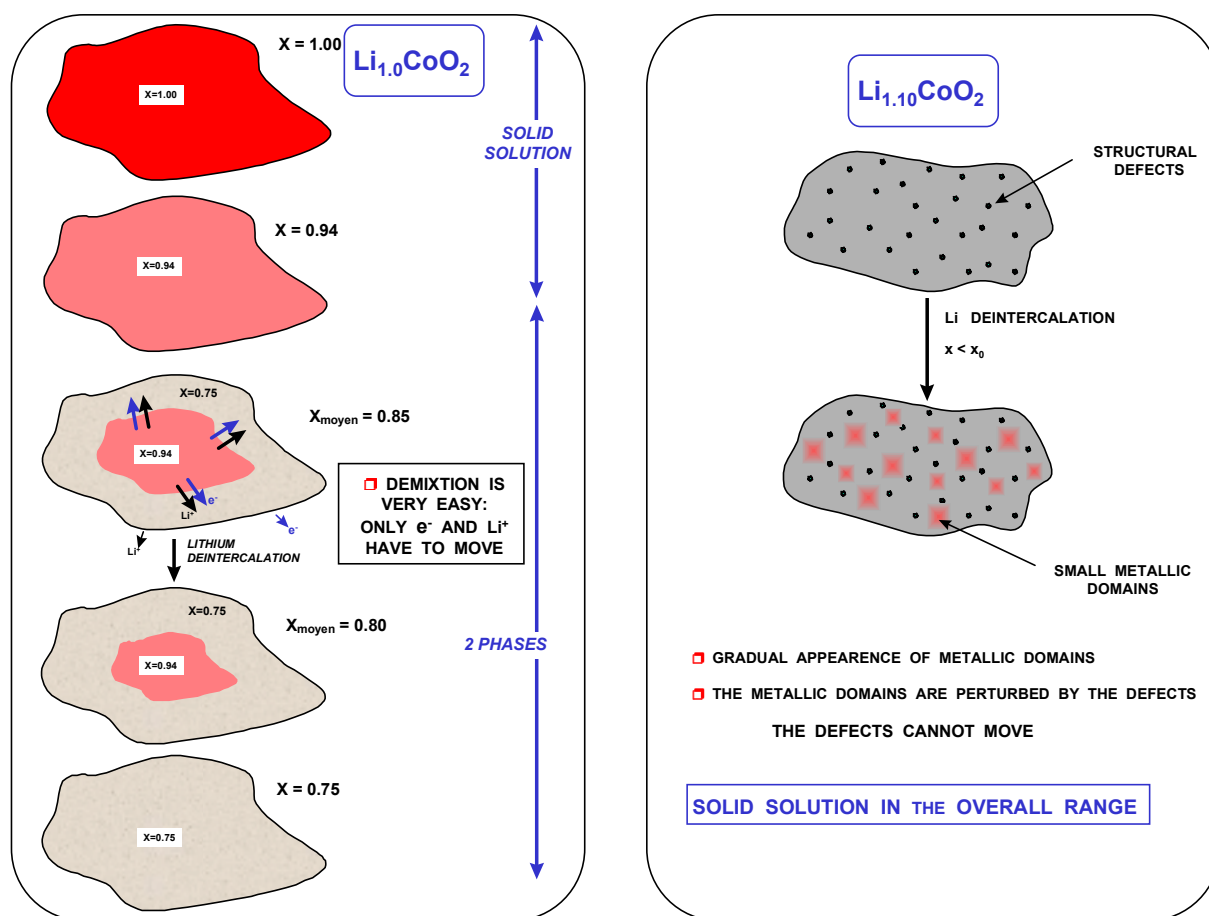


Fig. B.25 : Représentation schématique des phénomènes de délocalisation électronique dans les systèmes Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$ et 1.10) au cours de la désintercalation du lithium

De plus, la disparition brutale lors de la désintercalation des signaux de RMN du ^7Li associés à ce défaut structural (chapitre B.4.2. ; Fig. B.21), suggère que l'oxydation des ions Co^{3+} spin intermédiaire se fait préférentiellement, probablement grâce au départ de l'électron célibataire de l'orbitale d_{z^2} ce qui suggère une élévation du niveau d_{z^2} lors de l'oxydation des ions cobalt. En effet, les signaux associés au défaut (particulièrement les épaulements à 5 et -7 ppm sur la raie centrale) intègrent le signal central à 0 ppm, puisque la perte d'intensité du signal global est bien inférieure à la contribution de ces signaux associés au défaut structural. Cela confirme bien que l'interaction hyperfine exercée par les ions Co^{3+} paramagnétiques sur les ions lithium est beaucoup plus complexe que celle résultant d'un électron e_g menant aux signaux de type premier/second voisins mentionnée plus haut et résulte probablement de l'addition de diverses interactions très différentes en raison de la présence d'électrons célibataires dans l'orbitale t_{2g} (d_{xy}) et dans l'orbitale e_g (d_{z^2}). Cette dernière est, de plus, vraisemblablement dissymétrique en raison de la lacune d'oxygène et conduit à la fois à un

transfert de densité de spin électronique via un oxygène (effet 1^{er}/2^{ème} voisin observé à 190, -18 et -40 ppm) et directement « à travers » la lacune.

Enfin, la restauration des signaux de RMN supplémentaires lors de la réintercalation du lithium dans les matériaux Li_xCoO₂ (x₀ = 1.10) montre définitivement que l'excès de lithium n'est pas dans un site interstitiel, énergétiquement non favorable.

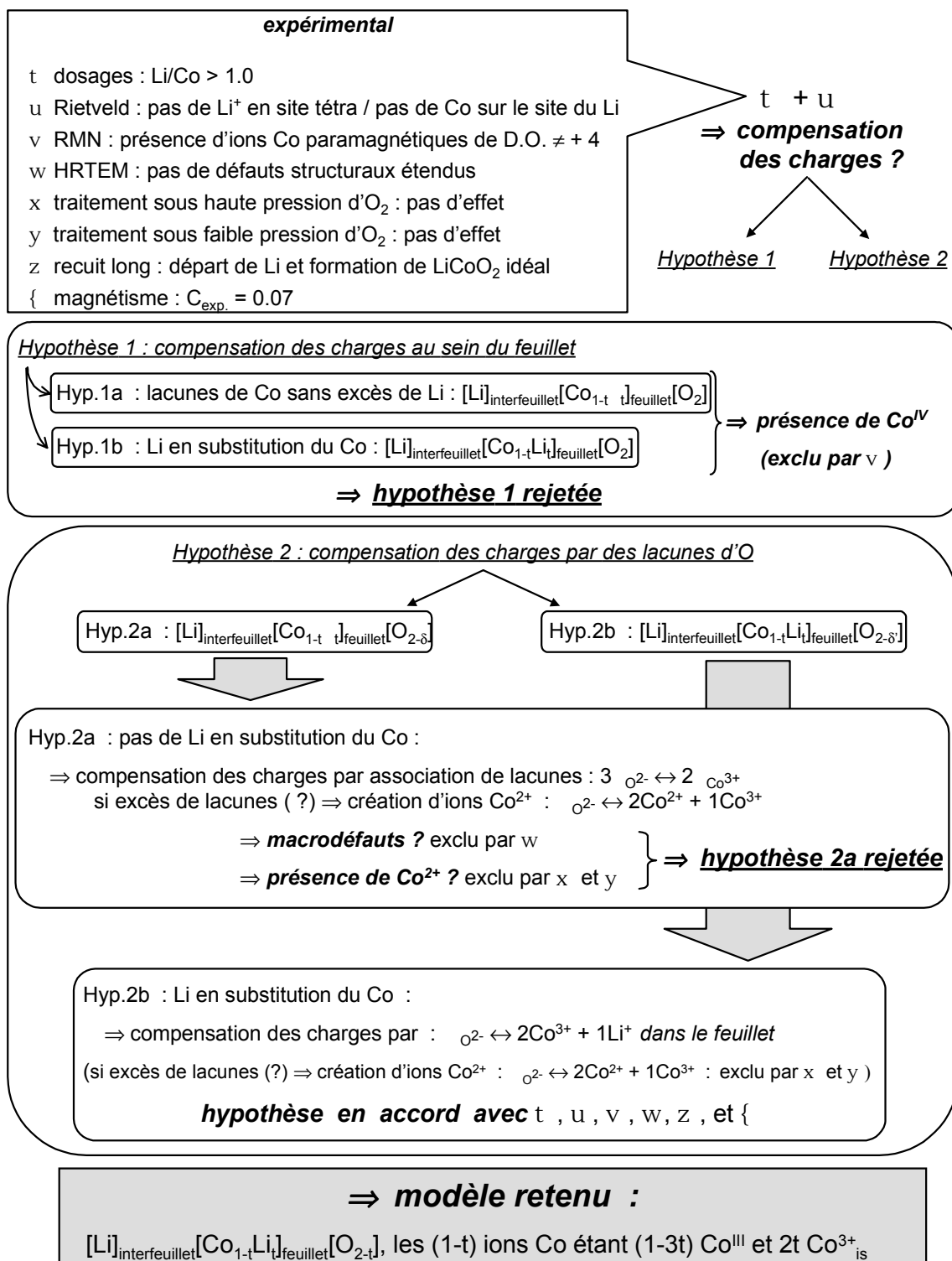


Fig. B.26 : représentation schématique de la démarche adoptée dans cette étude.

B.6. Bibliographie Partie B

- 1 J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 2091.
- 2 G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 1114.
- 3 M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 1135.
- 4 A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 2975.
- 5 N. Imanishi, M. Fujiyoshi, Y. Takeda, O. Yamamoto and M. Tabuchi, *Solid State Ionics*, 1999, **118**, 121.
- 6 J. N. Reimers, J. R. Dahn and U. Von Sacken, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 2752.
- 7 J. Cho, Y. J. Kim and B. Park, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3788.
- 8 B. Garcia, P. Barboux, F. Ribot, A. Kahn-Harari, L. Mazerolles and N. Baffier, *Solid State Ionics*, 1995, **80**, 111.
- 9 M. Carewska, S. Scaccia, S. Arumugam, Y. Wang and S. Greenbaum, *Solid State Ionics*, 1997, **93**, 227.
- 10 M. P. J. Peeters, M. J. Van Bommel, P. M. C. Neilen-ten Wolde, H. A. M. Van Hal, W. C. Keur and A. P. M. Kentgens, *Solid State Ionics*, 1998, **112**, 41.
- 11 P. Ganguly, T. N. Venkatraman, P. R. Rajamohanan and S. Ganapathy, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 11099.
- 12 R. Liu, X. Yang, G. Wu, W. Jin and Q. Lin, *Extended abstracts of the 12th International Conference on Solid State Ionics*, Halkidiki, Greece, 31.
- 13 J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire L. Brillouin (CEA-CNRS) <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>*, 1990.
- 14 P. Dordor, E. Marquestaut and G. Villeneuve, *Revue Phys. Appl.*, 1980, **15**, 1607.
- 15 K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, 783.
- 16 H. J. Orman and P. J. Wiseman, *Acta Cryst.*, 1984, **C**, 12.
- 17 T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 2972.
- 18 E. Antolini, L. Giorgi and M. Carewska, *Journal of Materials Science Letters*, 1999, **18**, 325.
- 19 A. Lundblad and B. Bergman, *Solid State Ionics*, 1997, **96**, 183.

- 20 L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 36.
- 21 A. Honders, J. M. d. Kinderen, A. H. Van Heeren, J. H. W. d. Witt and G. H. J. Broers, *Solid State Ionics*, 1984, **14**, 205.
- 22 C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 1773.
- 23 D. Carlier, *Thesis*, University of Bordeaux I, France, 2001.
- 24 J. R. Dahn, U. Von Sacken and C. A. Michal, *Solid State Ionics*, 1990, **44**, 87.
- 25 C. Tessier, P. H. Haumesser, P. Bernard and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 2059.
- 26 C. Delmas and C. Tessier, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 1439.
- 27M. T. Sebastian and P. Krishna, *Random, non-random and periodic faulting in crystals*, Gordon and Breach, 1994.
- 28 M. M. J. Treacy, J. M. Newsam and M. W. Deem, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 1991, **43**, 499.
- 29 C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- 30 V. S. Gorshkov, D. G. Kellerman and V. V. Karelina, *Russian J. Phys. Chem.*, 1999, **73**, 921.
- 31 V. V. Karelina, D. E. Kellerman, V. S. Gorshkov, I. A. Leonidov and M. V. Patrakeev, *Russian J Phys. Chem.*, 2001, **75**, 496.
- 32 A. Lundblad and B. Bergman, *Solid State Ionics*, 1997, **96**, 173.
- 33 S. Kikkawa, S. Miyazaki and M. Koizumi, *J. Solid State Chem.*, 1986, **62**, 35.
- 34 J. B. Goodenough, *Prog. Solid State Chem.*, 1971; **5**, 278.
- 35 S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 2000, **128**, 11.
- 36 A. Rougier, *Thesis*, University of Bordeaux I, France, 1995.
- 37 N. Imanishi, M. Fujii, A. Hirano, Y. Takeda, M. Inaba and Z. Ogumi, *Solid State Ionics*, 2001, **140**, 45.
- 38 N. Imanishi, M. Fujii, A. Hirano and Y. Takeda, *J. Power Sources*, 2001, **97-98**, 287.
- 39 P. Strobel, F. Le Cras, L. Seguin, M. Anne and J. M. Tarascon, *J. Solid State Chem.*, 1998, **135**, 132.
- 40 L. Giorgi, M. Carewska, M. Patriarca, S. Saccia, E. Simonetti and A. Di Bartolomeo, *J. Power Sources*, 1994, **49**, 227.

- 41 J.-C. Grenier, S. Ghodbane, G. Demazeau, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 1979, **14**, 831.
- 42 G. Demazeau, M. Pouchard, M. Thomas, J.-L. Soubeyroux and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 1980, **15**, 451.
- 43 I. Saadoune, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 2505.
- 44 I. Saadoune and C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, 1998, **136**, 8.

C. Effets combinés du dopage par le nickel et le lithium sur les transitions de phase dans Li_xCoO_2 : propriétés électrochimiques et étude par RMN du ^7Li

C.1. Introduction. Contexte bibliographique

Bien que LiCoO_2 soit le matériau d'électrode positive le plus utilisé dans les batteries Li-ion commerciales, de nombreux efforts sont accomplis par les scientifiques afin d'améliorer ses performances électrochimiques tout en essayant de réduire son coût de production¹. En conséquence, l'effet de la substitution de nombreux éléments au cobalt a été entreprise (Cr², Al^{3,4}, Mg^{5,6}, Fe⁷ ou Mn^{8,9}). Néanmoins, seul l'oxyde mixte $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ pour lequel une solution solide existe dans tout le domaine de composition $0 \leq y \leq 1$ semble être un candidat intéressant d'un point de vue appliqué¹⁰⁻¹².

Dans ce contexte, en 1993, Reimers *et al.* ont étudié l'effet de la substitution du Ni au Co dans LiCoO_2 ¹³. Ils ont montré que la substitution de 2% de Ni au Co conduisait à la disparition de la transition monoclinique habituellement observée pour le matériau $\text{Li}_{0.50}\text{CoO}_2$ ($x_0 = 1.0$) et ont conclu que les transitions de phase, très sensibles aux taux d'impuretés dans les matériaux, pouvaient servir à contrôler la qualité des matériaux synthétisés¹³. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que toutes les transitions de phase pouvaient être supprimées dans LiCoO_2 en utilisant un rapport Li/Co > 1.0 lors de la synthèse (cf. chapitre B).

Dans ce contexte général, nous avons mené une étude sur les effets combinés de la substitution du Ni au Co et sur la surstoéchiométrie en Li dans LiCoO_2 . Nous avons synthétisé les matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.10$; $y = 0.0, 0.03, 0.06$ et 0.10) et les avons caractérisés par diffraction des rayons X, tests galvanostatiques et RMN MAS du ⁷Li.

C.2. Préparation des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$. Mesures

Les matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.10$; $y = 0.0, 0.03, 0.06$ et 0.10) ont été synthétisés par chimie du solide en calcinant à 600° C pendant 12h sous O₂ un mélange en quantité appropriée de Li₂CO₃, Co₃O₄ et NiO (Li/M = 1.0 et 1.10). Deux recuits successifs à 900° C pendant 24h sous O₂ ont été entrepris afin de s'assurer d'une bonne homogénéité des matériaux. Dans tous les cas, les rampes de montée et de descente en température sont de 2° C/min.

Les études électrochimiques ont été réalisées à température ambiante (22° C) sur des accumulateurs Li/LiClO₄ - PC (propylène carbonate)/ $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$. Les électrodes étaient

constituées d'un mélange de 88% de matière active, de 10% de noir de carbone et de 2% de Téflon. La première série d'accumulateurs, assemblée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, a été chargée à $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($m = 30\text{mg}$) ; la seconde série, utilisée pour le cyclage de longue durée a été cyclée à $400\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($m_{\text{LiCoO}_2} = 15\text{mg}$, régime C/20, c.à.d. un électron échangé en 20 h). Les matériaux $\text{Li}_x\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$) désintercalés électrochimiquement pour l'étude par DRX ont été récupérés en boîte à gants, lavés au DMC (diméthylcarbonate) et séchés sous vide.

Les diffractogrammes X des matériaux de départ $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 avec la radiation $\text{Cu}\alpha$ et un monochromateur arrière courbe en graphite. Les affinements Rietveld ont été conduits via le programme Fullprof en utilisant une fonction de profil de type pseudo-Voigt¹⁴. Les diffractogrammes X des matériaux désintercalés $\text{Li}_x\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$) ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips PW1820 avec la radiation $\text{Cu}\alpha$, dans des porte-échantillons étanches sous atmosphère d'argon afin d'empêcher toute contamination par l'air.

Les spectres de RMN MAS du ^7Li ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL 200 à 77.7 MHz. Les échantillons ont été préparés en diluant la matière active dans de la silice (50% en masse) afin de faciliter la rotation et d'augmenter l'homogénéité du champ, puisque les matériaux caractérisés peuvent posséder des propriétés paramagnétiques ou métalliques. Le mélange est introduit en boîte sèche dans un rotor en zircone (4mm de diam.). Pour tous les matériaux, une séquence d'écho de Hahn [$t_{\pi/2} - \tau_1 - t_\pi - \tau_2$] a été utilisée afin de faciliter le phasage des bandes de rotation et dans le but d'observer d'éventuels signaux très larges. La durée de l'impulsion à 90° ($t_{\pi/2}$) est de $3.5\mu\text{s}$, le délai entre les impulsions étant d'une période de rotor ($100\mu\text{s}$ pour une vitesse de rotation de 10 kHz, $66.7\mu\text{s}$ pour une vitesse de rotation de 15 kHz). La largeur spectrale est de 200 kHz. L'intervalle de temps entre deux acquisitions (600 à 2000 acquisitions par spectre) a été fixé à 1 s ce qui suffit à éviter la possible saturation des signaux ne présentant pas d'interactions hyperfines. Les déplacements isotropes exprimés en ppm sont relatifs à une solution aqueuse LiCl 1M (référence externe).

Le but de cette étude étant de montrer les effets combinés du dopage par le Ni et de la surstoéchiométrie en Li, tous les résultats pour une composition $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ donnée proviennent du même échantillon. De plus, afin de contrôler la reproductibilité des mesures, deux échantillons différents ont été synthétisés pour chaque composition.

C.3. Résultats et discussion

Tous les matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ont été caractérisés par XRD et cristallisent dans le système trigonal (S.G. R-3*m*), isotype de LiCoO_2 . Dans tous les cas, des matériaux monophasés sont obtenus sans traces des précurseurs de synthèse, ou d'une seconde phase en impureté, confirmant l'existence de la solution solide $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ pour $0.0 \leq y \leq 0.10$ ^{10-12,15}. Quel que soit le pourcentage de nickel dans les matériaux, les raies de diffraction sont fines, reflétant une bonne homogénéité à longue distance.

Les photographies de microscopie électronique à balayage (Fig. C.1) montrent que, comme dans le cas des matériaux non substitués $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$, la taille des particules est régie par le rapport nominal x_0 (Li/M) puisque la phase contenant 3% de Ni ($x_0 = 1.0$) possède des particules de taille proche du micron alors que le matériau $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.03}\text{Co}_{0.97}\text{O}_2$ possède des particules d'environ 20 μm , en raison du rôle de flux joué par l'excès de Li_2CO_3 à haute température ^{6,16}.

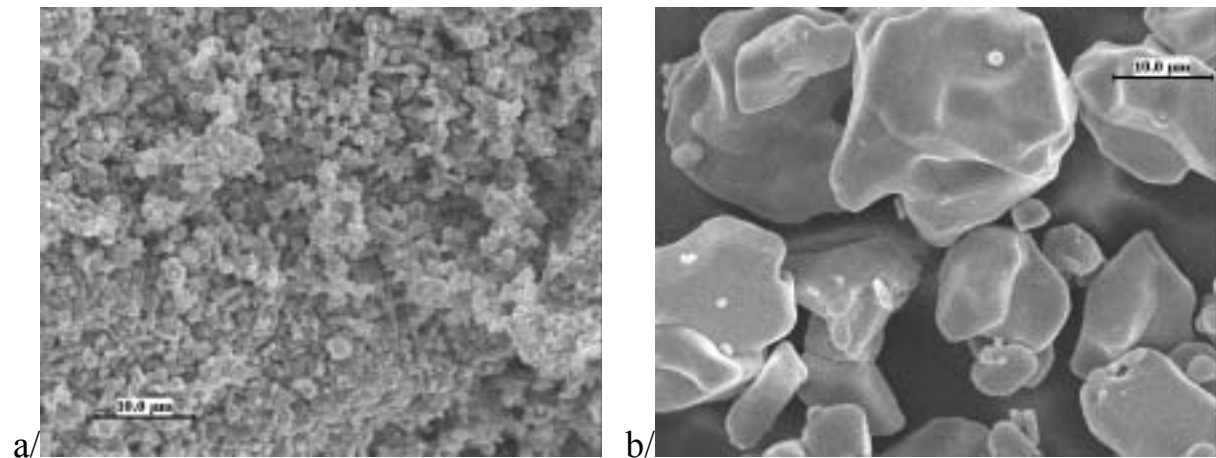


Fig. C.1 : clichés de microscopie électronique à balayage des matériaux $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ (a) et $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ (b). (grossissement x2000)

C.3.1. Étude par diffraction des rayons X. Affinements Rietveld

Quel que soit le taux de nickel dans les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$, une structure lamellaire isotype de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (G.E. R-3*m*) est obtenue. Comme tous les diffractogrammes X sont

semblables et proches de ceux rapportés dans la littérature pour le système $\text{Li}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2$, seul le diffractogramme X de la phase $\text{LiCo}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_2$ est montré sur la Fig. C.2.

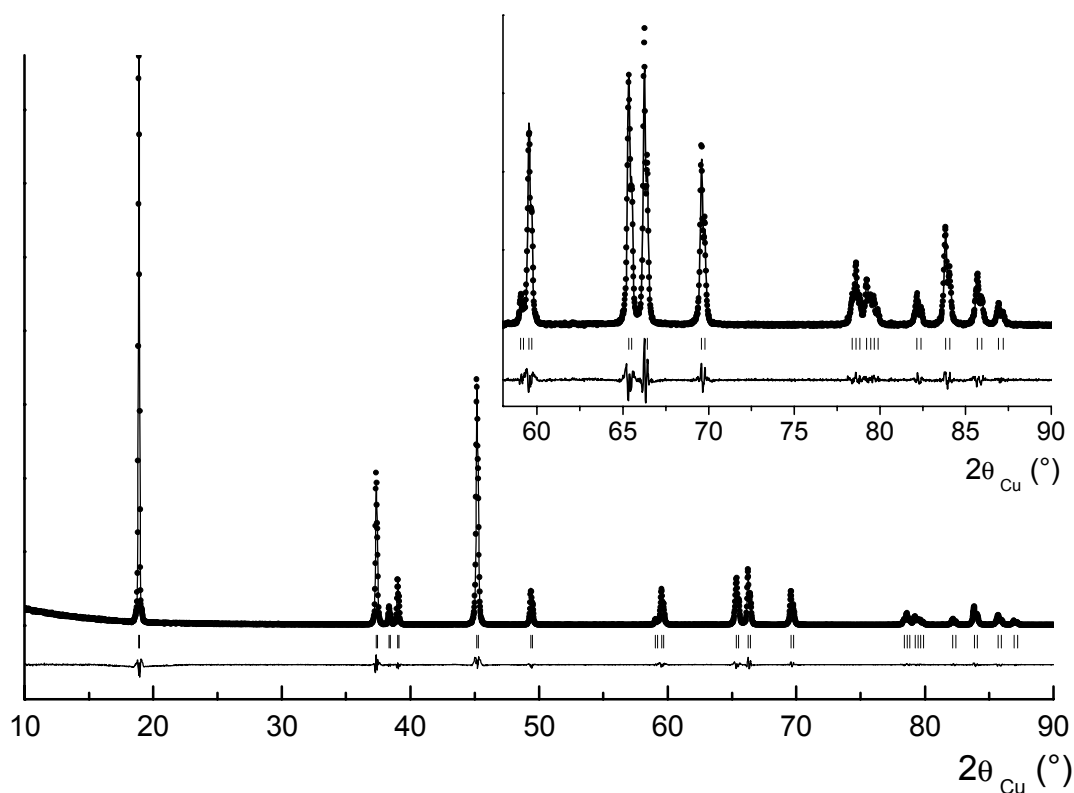


Fig. C.2 : Diffractogrammes X observé (points) et calculé (traits pleins) de la phase $\text{LiCo}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_2$.

Les diffractogrammes X de toutes les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ont été analysés par affinement Rietveld. Comme la morphologie des particules peut influencer considérablement les rapports d'intensité sur les diagrammes de diffraction, tous les échantillons ont été préparés de manière à minimiser une éventuelle orientation préférentielle¹⁷. L'affinement a été mené en considérant dans un premier temps un modèle strictement bidimensionnel. Le nombre d'électrons du cobalt et du nickel étant très proche, la diffraction des rayons X ne permet pas de les différencier. En conséquence, les taux d'occupation des sites 3a [(1-y)Co+yNi], 3b (Li) et 6c (O) ont été fixés à 1.0. En raison de l'absorption due au cobalt, la libération des taux d'occupation des sites 3a et 3b conduit invariablement à une diminution du taux d'occupation du site du Co/Ni (3a), aucune variation n'étant par ailleurs observable sur le site du lithium (3b). Les résultats de l'affinement du diffractogramme X de

la phase $\text{LiCo}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_2$ sont présentés dans le Tableau C-I et confirment les données structurales rapportées par Rougier *et al.* sur les phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($y \leq 0.70$) strictement bidimensionnelles¹⁵. Lors des affinements Rietveld que nous avons conduits sur les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$, l'hypothèse de la présence d'une fraction d'ions Co (et/ou Ni) sur le site 3b du lithium est rejetée, l'affinement conduisant invariablement à des taux d'occupation négatifs. En revanche, en raison de l'impossibilité de quantifier l'absorption du cobalt en géométrie Bragg-Brentano, aucune conclusion ne peut être avancée quant à la présence éventuelle de lithium sur le site du Co/Ni. Néanmoins, en accord avec l'étude menée par diffraction des neutrons sur les phases non substituées LiCoO_2 , on peut considérer comme nulle la quantité d'ions Li^+ dans le site du Co/Ni (3a) pour les phases synthétisées avec $x_0 = 1.0$ ^{18,19}; la présence de lithium dans le site du cobalt pour les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 > 1.0$) ne peut quant à elle pas être exclue^{19,20}. Dans tous les cas, la très bonne concordance des profils des diffractogrammes X observés et calculés renforce la validité des affinements Rietveld entrepris.

$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_2$ S.G. : R-3m $a_{\text{hex.}} = 2.8176(2) \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.}} = 14.062(1) \text{ \AA}$						
Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(\AA^2)
		x	y	z		
Li (1)	3b	0	0	1/2	1.0	0.51(40)
Co (1)	3a	0	0	0	0.94	- 0.04(8)
Ni(1)	3a	0	0	0	0.06	- 0.04(8)
O	6c	0	0	0.2597(5)	1.0	0.05(16)

Profile function : pseudo-Voigt $\text{PV} = \eta\text{L} + (1 - \eta)\text{G}$; $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$

$$U = 0.025(8), V = 0.013(4), W = 0.005(1) ; \eta_0 = 0.23(4), X = 0.004(1)$$

Conventional Rietveld factors : $R_{\text{wp}} = 13.4$, $R_B = 2.85$, $\chi^2 = 4.78$, 14 refined parameters

The standard deviations were multiplied by the Scorer parameter (4) to correct for local correlations.

Tableau C-I : Affinement Rietveld du diffractogramme X de la phase $\text{LiCo}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_2$.

Les paramètres structuraux déduits de l'affinement Rietveld des diffractogrammes X des diverses phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ sont rassemblés dans le Tableau C-II et sont comparés à

ceux des matériaux non dopés au nickel. Les paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} augmentent légèrement avec le taux de nickel dans la structure en raison de la taille plus élevée de l'ion Ni^{III} comparé à l'ion Co^{III} ($r_{\text{Ni}^{\text{III}}} = 0.56 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{\text{III}}} = 0.545 \text{ \AA}$ ²¹). De plus, pour tous les matériaux, le rapport $c_{\text{hex}}/a_{\text{hex}}$ proche de 5.0 ($\neq 4.90$ pour une maille cubique) et la valeur élevée de z_{ox} (côte de l'oxygène suivant z) confirment le caractère 2D ($z_{\text{ox}} = 0.25$ pour une maille cubique) de la structure des phases LiCoO_2 dopées au Ni^{15,22}.

Sample	a_{hex} (Å)	c_{hex} (Å)	z_{ox} ^(a)	$c_{\text{hex}}/a_{\text{hex}}$
$\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$ ^(b)	2.81506(16)	14.0516(8)	0.2603(4)	4.99
$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$	2.8177(1)	14.056(1)	0.2582(9)	4.99
$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{O}_2$	2.8176(2)	14.062(1)	0.2597(5)	4.99
$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_2$	2.8182(2)	14.067(1)	0.2584(9)	4.99
$\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ ^(b)	2.81605(18)	14.0511(8)	0.2593(6)	4.99
$\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}$	2.8172(1)	14.058(1)	0.2597(7)	4.99

(a) 6c oxygen z position (3a site : Co, Ni),

(b) Chapitre B.2.2.

Tableau C-II : paramètres de maille hexagonaux et côte de l'oxygène suivant z (z_{ox}) déduits de l'affinement Rietveld des diffractogrammes X des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$.

C.3.2. Étude électrochimique.

C.3.2.1. Phases $\text{Li}_{x_0}(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_2$ stœchiométriques en lithium

La Fig. C.3 montre la première courbe de charge galvanostatique des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$; $y = 0.0, 0.03, 0.06$ et 0.10) à régime lent ($J = 100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $m_{\text{Li}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2} = 30 \text{ mg}$; régime C/180 (180 heures sont nécessaires pour échanger un électron).

Comme rapporté précédemment, la courbe de charge galvanostatique obtenue pour le matériau Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$) montre à la fois le plateau de potentiel à 3.93 V correspondant au domaine biphasé pour $0.75 \leq x \leq 0.94$ dû à une transition isolant-métal et la trace de la distorsion monoclinique pour $x = 0.50$ résultant d'un ordre Li/lacune dans l'espace interfeuillet^{23,24}.

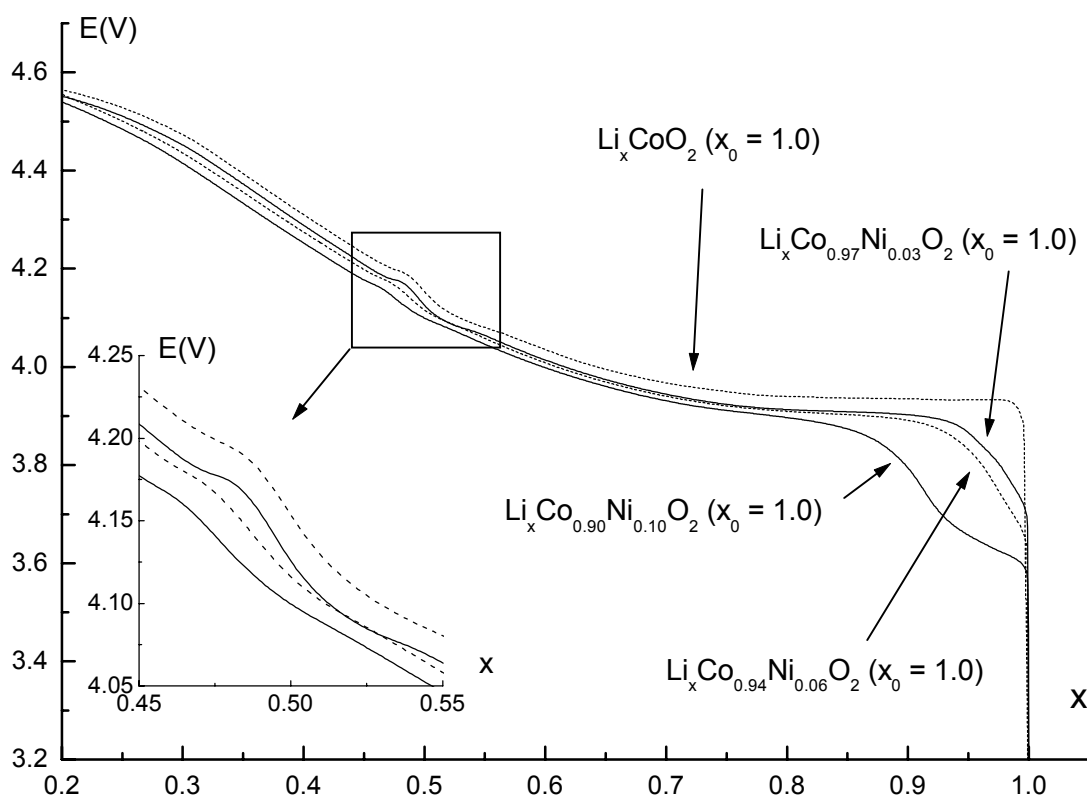


Fig. C.3 : première courbe de charge galvanostatique des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$; $y = 0.0, 0.03, 0.06$ et 0.10) à régime lent.

Un comportement différent est observé dans le cas des phases dopées au nickel. Au début de la désintercalation du lithium, l'oxydation préférentielle des ions Ni par rapport au Co conduit à l'apparition d'une marche de potentiel plus basse, d'autant plus importante que la quantité de nickel est élevée. Cette différence de potentiel est due au pouvoir oxydant moins élevé du couple rédox $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$ comparé au couple rédox $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ 11,25. De plus, le plateau de potentiel au début de la charge est moins marqué dans le cas des matériaux $\text{Li}_x(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$; $y = 0.03, 0.06$ et 0.10), même lorsque seulement 3% d'ions Ni sont substitués au Co, suggérant que le domaine biphasé n'existe plus dans les matériaux dopés au nickel. Ceci est confirmé par l'étude par DRX des matériaux $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$; $0.60 \leq x \leq 1.0$) puisqu'on voit sur la Fig. C.4 qu'une solution solide est obtenue dans tout le domaine de composition étudié. Enfin, on peut remarquer sur la Fig. C.3 que la trace de la distorsion monoclinique pour $x = 0.50$ existe dans tous les matériaux $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$; $y = 0.0, 0.03, 0.06$ et 0.10) étudiés ici. Ce résultat est en désaccord avec celui de Reimers *et al.*

qui avaient montré dans une étude antérieure que 2% de Ni substitué au Co suffisait à faire disparaître la distorsion monoclinique à température ambiante ¹³. Néanmoins, on peut voir sur le zoom de la Fig. C.3 que la transition ordre/désordre tend à disparaître pour des taux de nickel supérieurs à 10%.

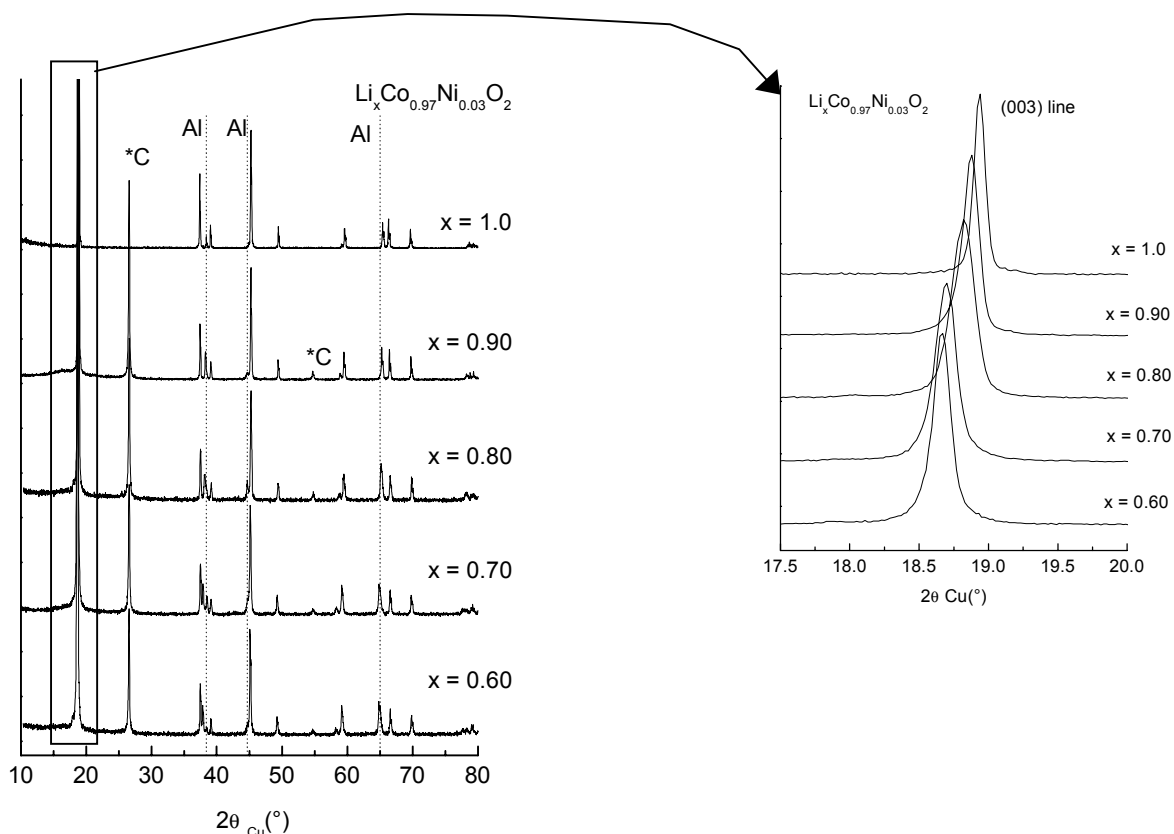


Fig. C.4 : diffractogrammes X des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$; $0.60 \leq x \leq 1.0$) désintercalées électrochimiquement. A droite, détail de l'évolution de la raie (003).

C.3.2.2. Phases $\text{Li}_{x_0}(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)\text{O}_2$ surstœchiométriques en lithium

Comme montré sur la Fig. C.5 et contrairement au cas des matériaux stœchiométriques en Li, les premières courbes de charge galvanostatique des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.10$; $y = 0.0$, et 0.03) à régime lent ($J = 100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $m_{\text{Li}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2} = 30 \text{ mg}$; régime C/180) ont un profil similaire, quel que soit y . La trace de la distorsion monoclinique pour $x = 0.50$ et le plateau de potentiel au début de la charge ont disparu à la fois pour la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ et pour celle dopée au Ni. L'accroissement monotone du potentiel lors de la désintercalation du lithium suggère que le processus de charge des matériaux $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ s'opère via une réaction monophasique. L'étude menée

par DRX sur les matériaux Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.10$) désintercalés électrochimiquement a confirmé une telle observation (chapitre B.3.2.1). Un comportement identique est attendu pour le système $\text{Li}_x\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.10$), même si aucune étude systématique par DRX n'a été entreprise.

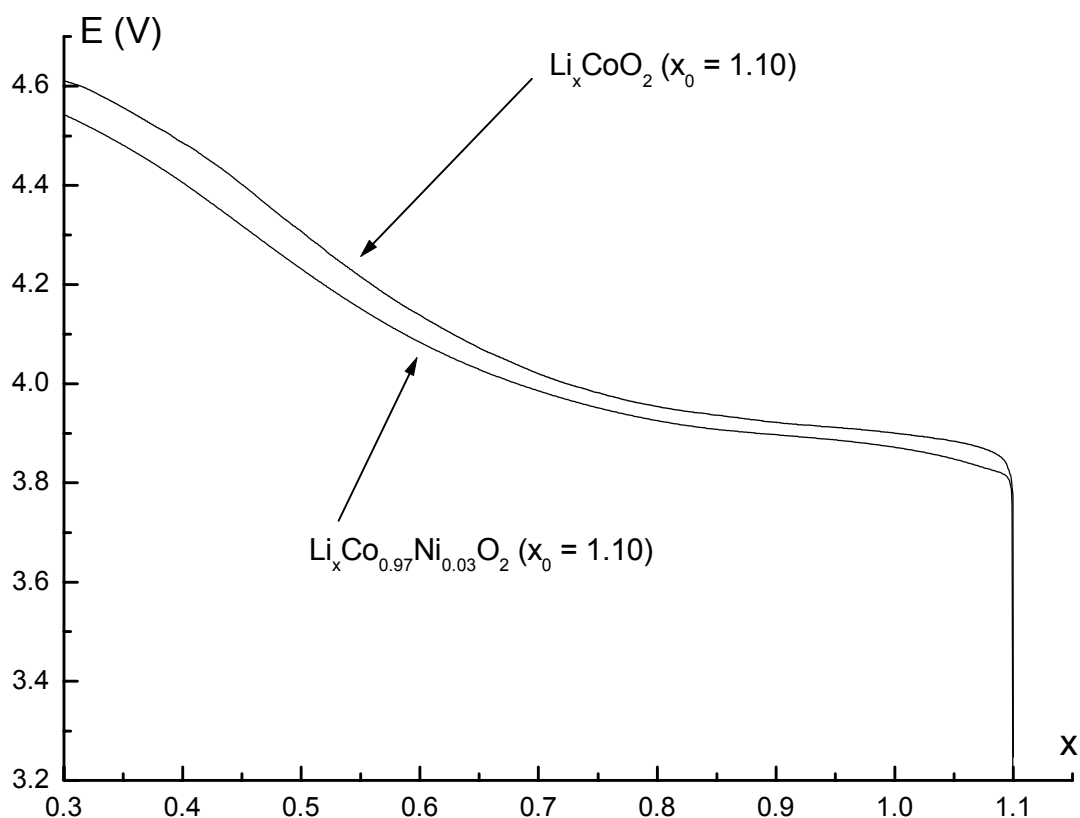


Fig. C.5 : première courbe de charge galvanostatique des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.10$; $y = 0.0$, et 0.03) à régime lent.

C.3.2.3. Cyclages à long terme

Des batteries $\text{Li}/\text{LiClO}_4 - \text{PC}/\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.10$; $y = 0.0, 0.03, 0.06$ et 0.10) ont été cyclées entre 2.7 et 4.15 V à $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (régime C/20) comme montré sur la Fig. C.6. Les valeurs de capacité réversible sont aussi notées sur la figure pour le premier et le dixième cycle.

Comme rapporté précédemment dans la littérature, le comportement en cyclage des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ riches en Co est très satisfaisant et proche de celui de LiCoO_2 ^{10,22}. Les

courbes de cyclage sur la Fig. C.6 montrent la très bonne réversibilité du processus d'intercalation/désintercalation du lithium ; les capacités réversibles pour le premier et le dixième cycle sont relativement élevées (Fig. C.6). On peut noter que la légère baisse du potentiel de charge causé par le dopage par 3% de Ni conduit à l'obtention de capacité réversible particulièrement intéressante avec le potentiel de coupure utilisé ici (4.15 V). De plus, il convient de remarquer que la polarisation est très faible dans tous les cas et que la capacité irréversible au premier cycle est particulièrement peu élevée comparé aux matériaux de type LiNiO_2 ²⁶.

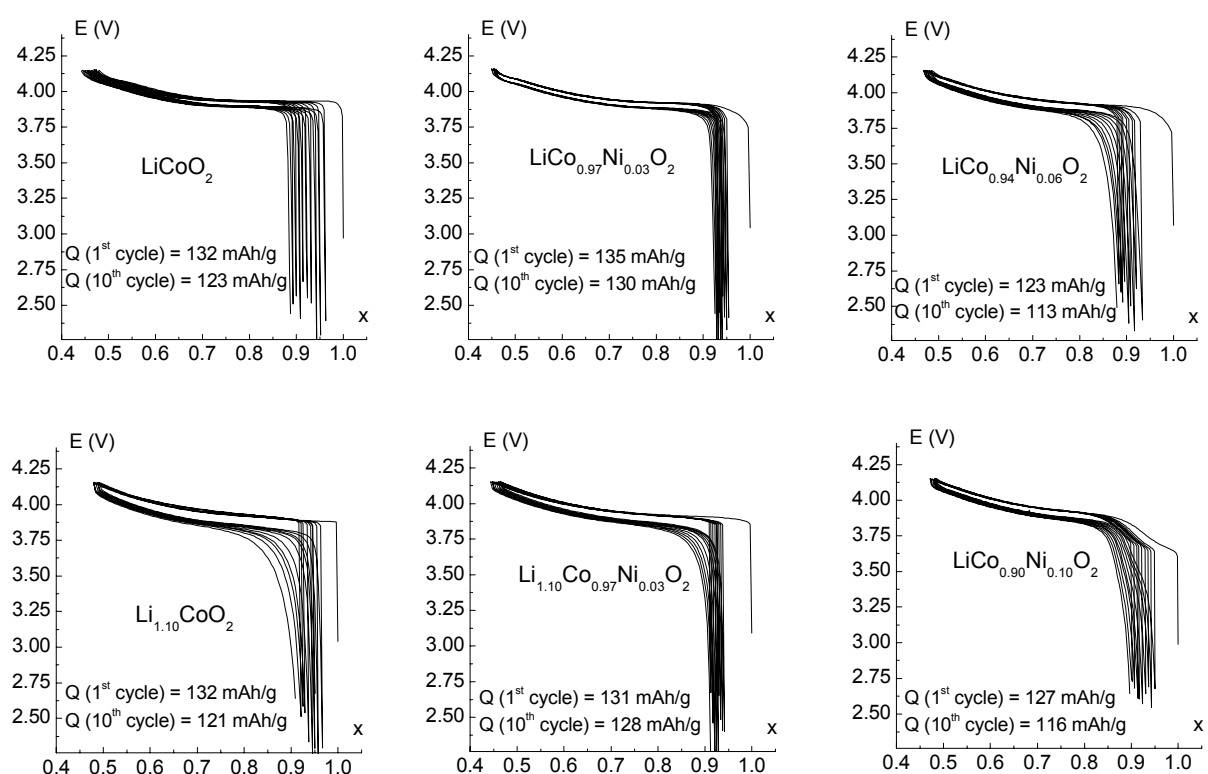


Fig. C.6 : cyclage à C/20 des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.10$; $y = 0.0, 0.03, 0.06$ et 0.10) entre 2.7 et 4.15 V.

Les courbes dérivées $-dx/dV = f(V)$ des premier et dixième cycle des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ présentées ci-dessus ont été calculées et sont reportées Fig. C.7. On peut noter le pic à plus bas potentiel dû à l'oxydation préférentielle du Ni par rapport au Co au début de la charge. De plus, comme déjà observé sur les courbes de charge à régime lent (Fig. C.3), la trace de la distorsion monoclinique autour de 4.15 V est facilement observable sur les courbes de cyclage des phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ stoechiométriques en Li, et

reste visible même après dix cycles, confirmant la persistance de la transition ordre/désordre pour $x = 0.50$ dans ces matériaux.

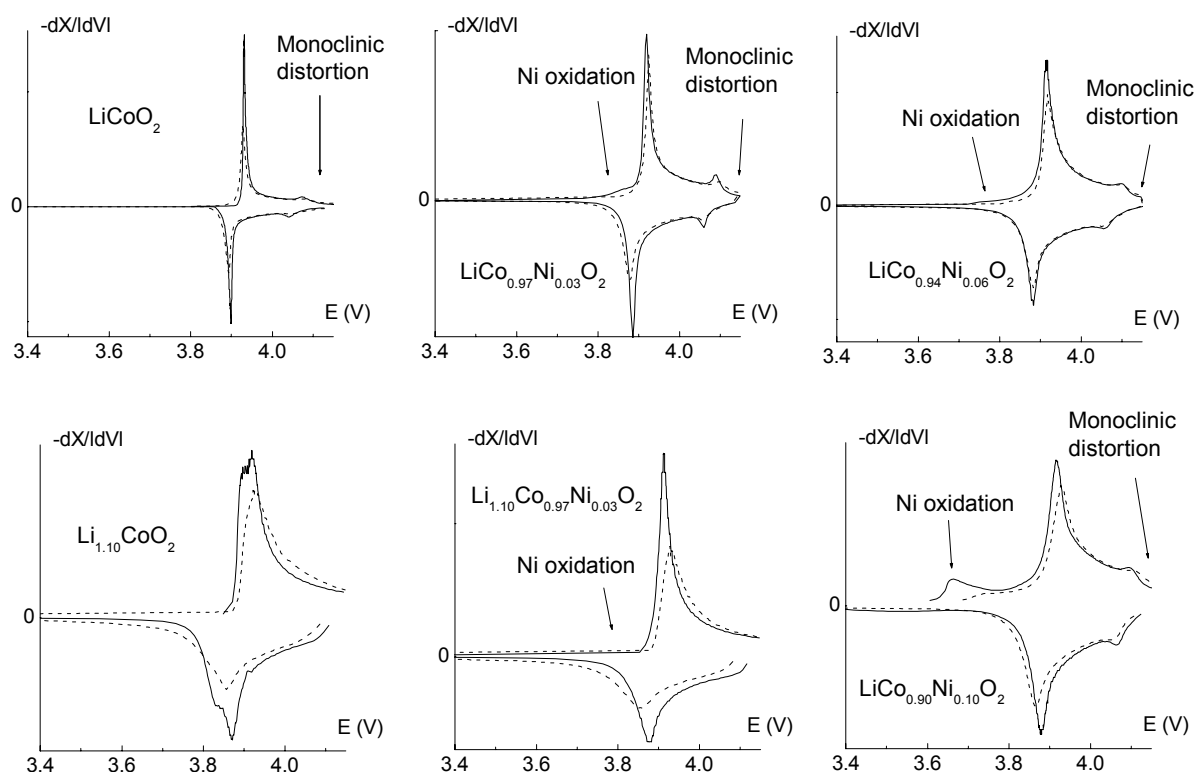


Fig. C.7 : courbes dérivées $-dX/dV = f(V)$ du premier (trait plein) et 10^{ème} (pointillés) cycle des batteries Li//Li_xCo_{1-y}Ni_yO₂ ($x_0 = 1.0, 1.10$; $y = 0.0, 0.03, 0.06$ et 0.10) entre 2.7 et 4.15 V.

C.3.3. RMN MAS du ⁷Li

Des mesures par spectroscopie de RMN MAS du ⁷Li ont été entreprises sur les diverses phases Li_xCo_{1-y}Ni_yO₂ ($x_0 = 1.0, 1.10$; $y = 0.0, 0.03$ et 0.06). Les Fig. C.8 et C.9 montrent les spectres de RMN MAS du ⁷Li à 15 kHz des matériaux LiCo_{1-y}Ni_yO₂ ($y = 0.0, 0.03$ et 0.06) stoechiométriques en lithium et de la phase surstoechiométrique en Li Li_{1.10}Co_{0.97}Ni_{0.03}O₂.

Comme nous l'avons montré dans les deux premiers chapitres, LiCoO₂ possède un seul signal fin et symétrique centré sur 0 ppm, en raison de la présence exclusive dans la matériau d'ions diamagnétiques Co^{III} ; aucune interaction hyperfine n'est alors attendue. Pour les phases stoechiométriques en Li dopées au Ni, trois nouveaux signaux à 110, -15 et -30 ppm sont observés. Ces signaux ont été attribués par Marichal *et al.* à la présence d'ions

Ni^{III} spin faible avec un électron célibataire dans l'orbitale e_g ($t_{2g}^6 e_g^1$). Comme nous l'avons vu au chapitre A, le transfert de l'interaction hyperfine de l'électron de l'orbitale e_g vers les ions Li^+ voisins peut se faire via le recouvrement des orbitales de l'oxygène avec une géométrie soit à 90° (premier voisin), soit à 180° (second voisin). Le signal à 110 ppm correspond à des ions Li^+ avec un premier voisin Ni^{III} , les signaux à -15 et -30 ppm correspondant, respectivement, à des ions Li^+ avec un et deux ions Ni^{III} en second voisin. Comme attendu, la magnitude des signaux de RMN relatifs aux ions Ni^{III} est d'autant plus importante que le pourcentage d'ions Ni dans la structure est élevé.

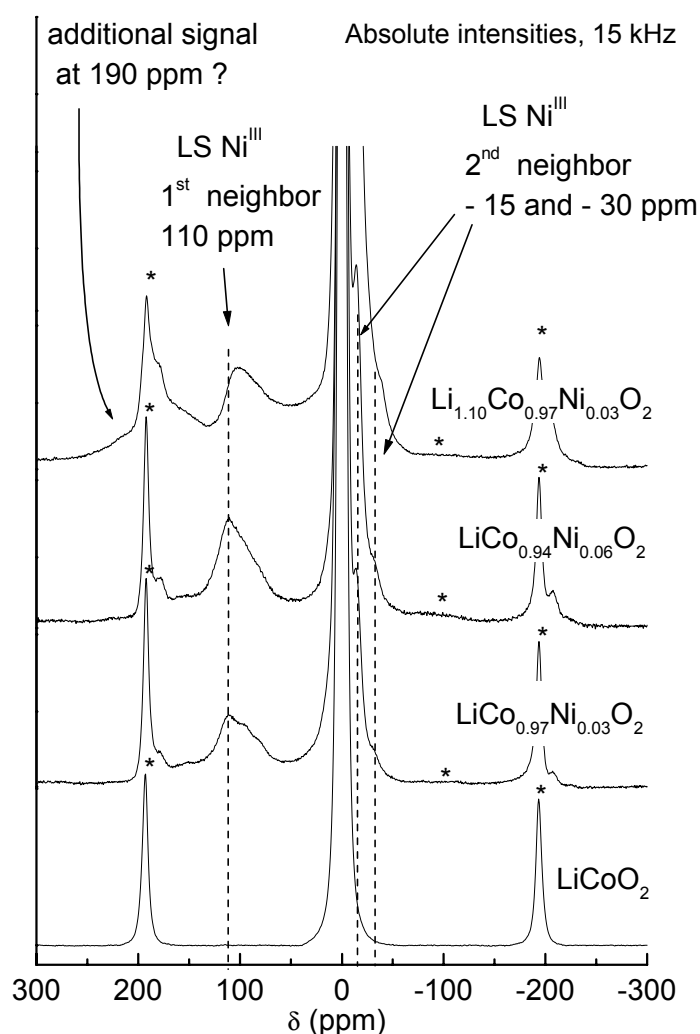


Fig. C.8 : spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.10$; $y = 0.0, 0.03$ et 0.06), (* = bandes de rotation).

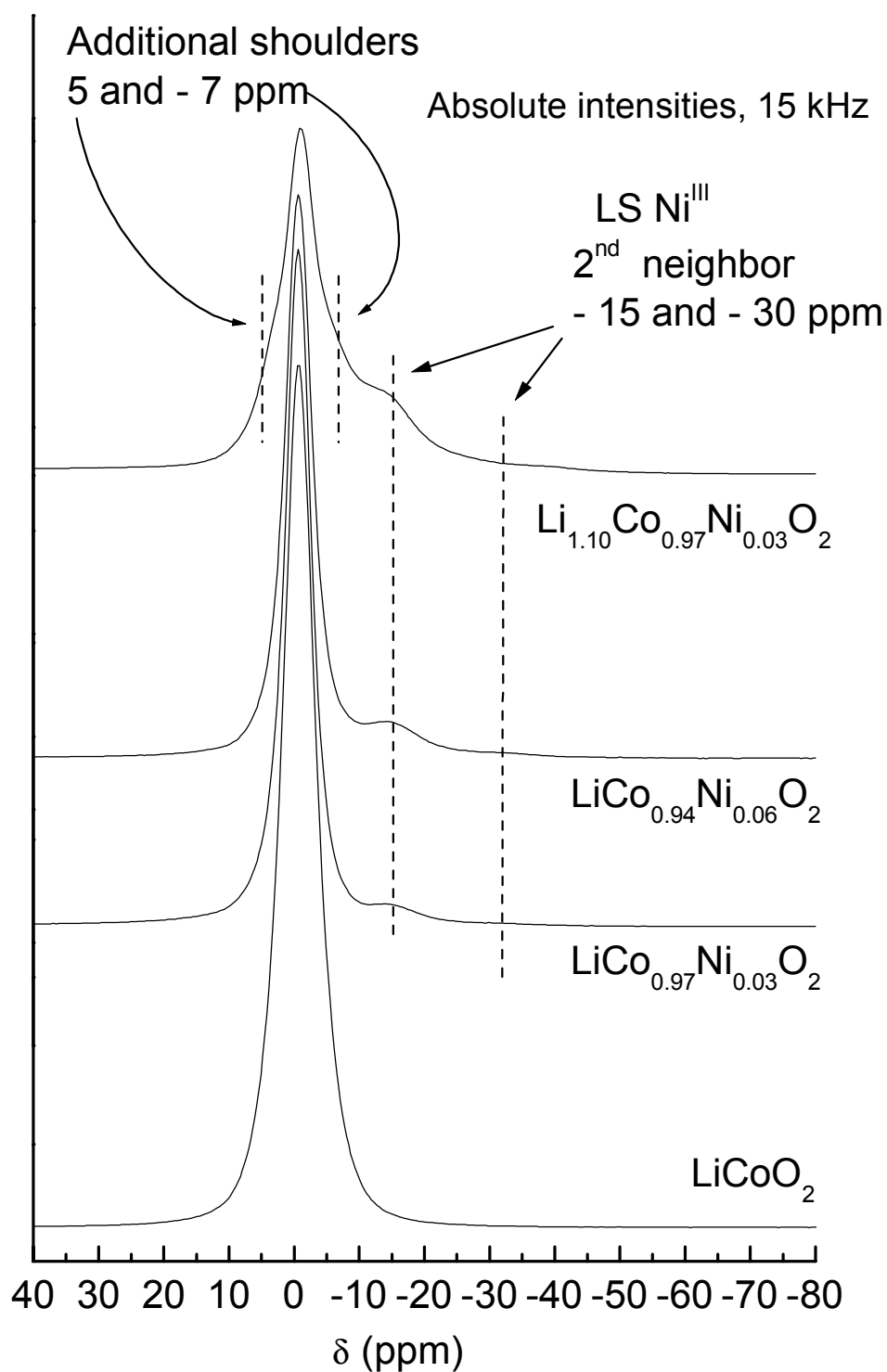


Fig. C.9 : détail de la raie centrale des spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.10$; $y = 0.0, 0.03$ et 0.06).

De plus, la Fig. C.9 montre que le signal central de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ est relativement différent de ceux des matériaux stœchiométriques en lithium puisqu'on peut observer pour cette composition deux épaulements caractéristiques à 5 et -7 ppm. Ces signaux sont identiques à ceux observés dans le cas des phases $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ où ils résultaient de la présence d'un défaut structural associé à une sous stœchiométrie en oxygène dans le matériau (cf. chapitre B). Dans $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$, ce défaut structural, induit par un excès de lithium lors de la synthèse, génère des ions Co^{3+} spin intermédiaire ($\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$) qui se traduisent sur les spectres de RMN du ^7Li par trois signaux caractéristiques d'effets de type $1^{\text{er}}/2^{\text{ème}}$ voisins à 190 ppm (un ion $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ premier voisin) et -18 et -40 ppm (respectivement un et deux ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ seconds voisins). Les deux épaulements sur le signal central à 0 ppm (5 et -7 ppm) proviennent quant à eux vraisemblablement d'ions Li^+ possédant un environnement oxygéné perturbé, donnant lieu à différents mécanismes de transfert d'interaction hyperfine pour l'ion Li^+ à proximité du défaut d'oxygène (cf. chapitre B.4). Ces épaulements sont aussi clairement visibles sur le spectre de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$. Néanmoins, comme les signaux associés au $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ à -18 ppm et -40 ppm peuvent se superposer aux signaux liés au Ni^{III} à -15 et -30 ppm et parce que la première bande de rotation masque la présence éventuelle d'un signal à 190 ppm, on ne peut pas observer clairement ces signaux sur les spectres de RMN du ^7Li à 15 kHz.

En ce qui concerne les effets de type premier voisin des ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ dans la phase $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$, on remarque que la première bande de rotation à +/- 190 ppm est superposée à un autre signal dans le cas des matériaux surstoéchiométriques en lithium (Fig. C.8). C'est pourquoi, dans le but de mieux observer le domaine de déplacement isotrope 150/250 ppm, nous avons enregistré des spectres de RMN MAS en utilisant une vitesse de rotation de 10 kHz, ce qui permet de déplacer les bandes de rotation sans modifier la position des signaux isotropes. Les spectres de RMN du ^7Li , superposés sur la Fig. C.10 et comparés à celui de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$, montrent le signal à 190 ppm associé aux ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ pour la phase $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$. Le détail du signal central des divers matériaux étudiés (Fig. C.11) confirme la présence simultanée d'ions Ni^{III} et $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ dans la phase surstoéchiométrique en lithium $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$, la contribution relative à chaque ion s'additionnant dans le domaine -40/10 ppm et menant à une perte de définition du signal central.

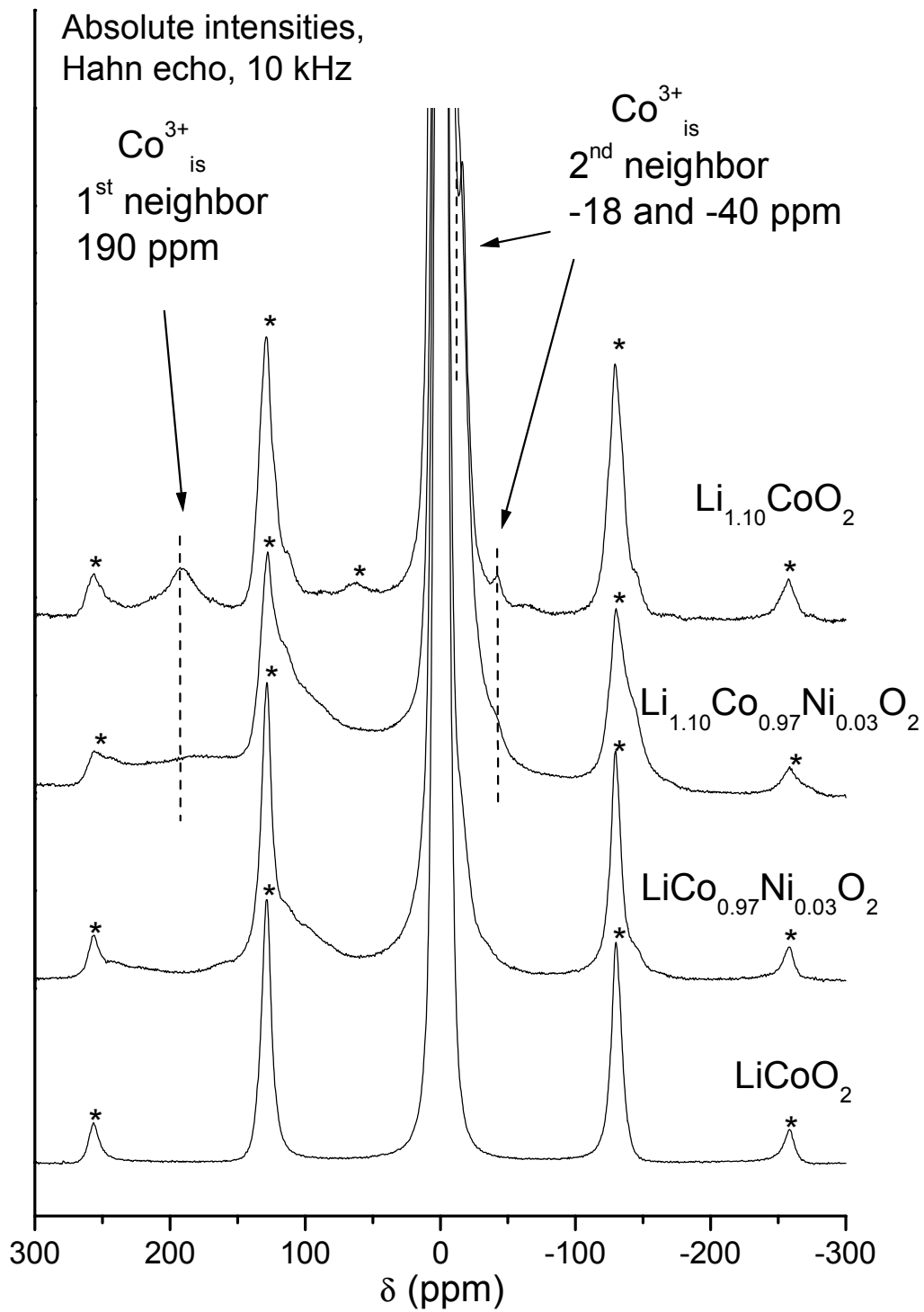


Fig. C.10 : spectres de RMN MAS du ^7Li à 10 kHz des phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.10$; $y = 0.0$ et 0.03), (* = bandes de rotation).

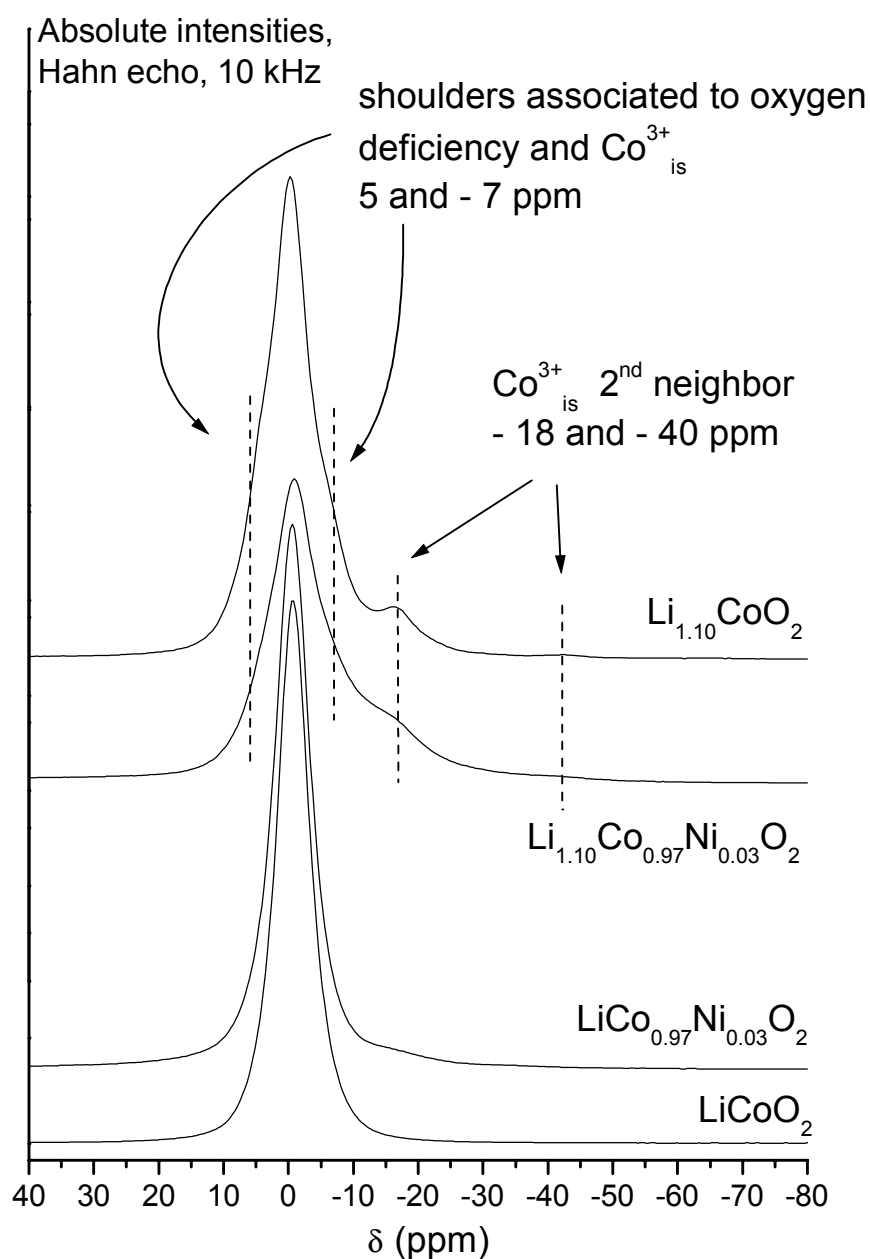


Fig. C.11 : détail de la raie centrale des spectres de RMN MAS du ^7Li à 10 kHz des phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.10$; $y = 0.0$ et 0.03).

Dans le chapitre précédent, l'utilisation d'un spectromètre de RMN possédant une meilleure résolution que le spectromètre Bruker MSL 200 avait permis de mettre en évidence l'existence de nombreux signaux supplémentaires en plus de ceux à -18 et -40 ppm résultant d'effets de type 1^{er}/2^{ème} voisins classiques dans la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$. Afin de vérifier l'absence de tels signaux en plus des signaux à -15 et -30 ppm de type 1^{er}/2^{ème} voisins dans les phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$, nous avons enregistré le spectre de RMN du ^7Li de la phase $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ sur

le spectromètre Bruker Avance 500 à 15 kHz. Les Fig. C.12 et C.13 permettent de constater qu'aucun signal supplémentaire n'est décelable sur les spectres de RMN du ^7Li enregistrés sur le spectromètre Bruker Avance 500 par rapport aux spectres enregistrés sur le spectromètre Bruker MSL 200 ce qui confirme le fait que de nombreuses interactions hyperfines coexistent dans les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 > 1.0$) en plus de l'interaction de type $1^{\text{er}}/2^{\text{ème}}$ voisins classiquement observée.

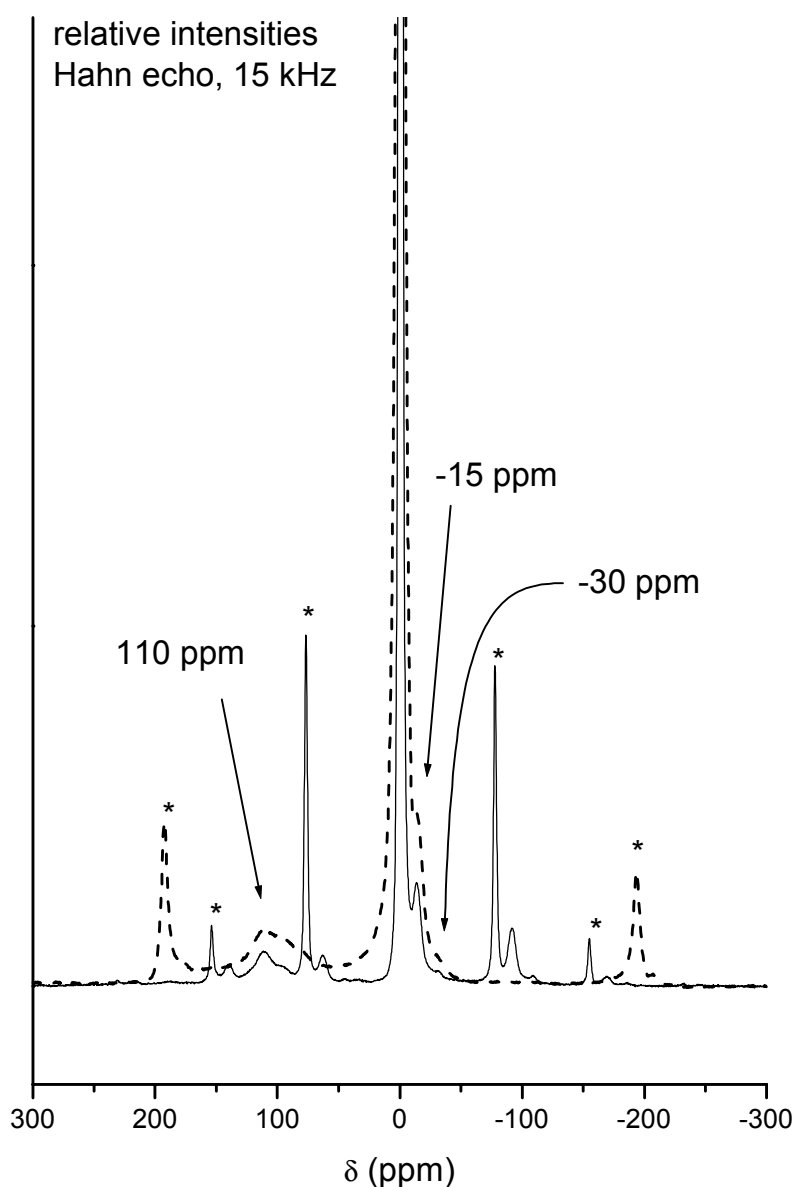


Fig. C.12 : spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz de la phase $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ enregistrés sur le spectromètre Bruker MSL 200 (pointillés) et Bruker Avance 500 (traits pleins), (* = bandes de rotation).

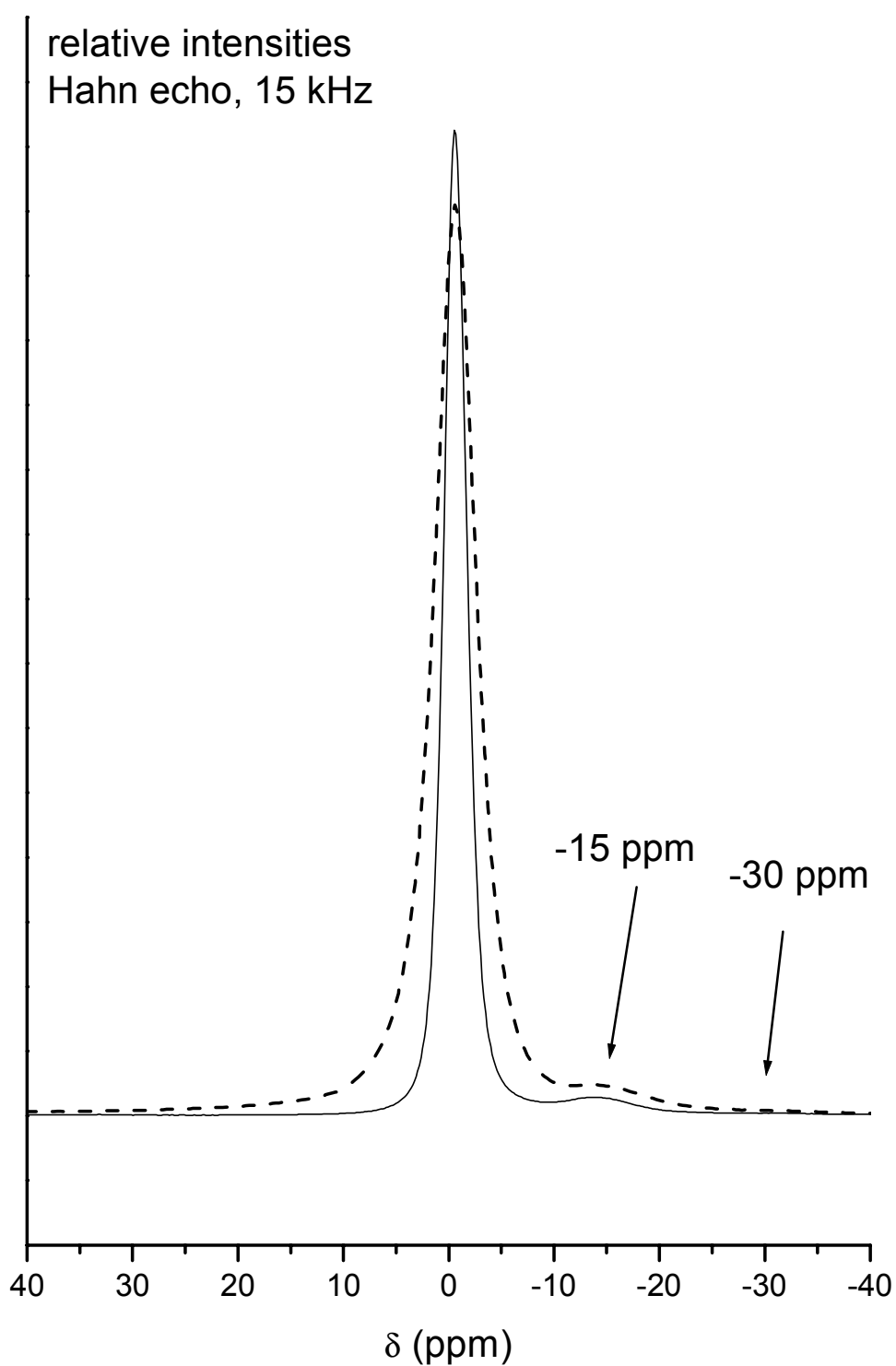


Fig. C.13 : détail des spectres de RMN MAS du ${}^7\text{Li}$ à 15 kHz de la phase $\text{LiCo}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ enregistrés sur le spectromètre Bruker MSL 200 (pointillés) et Bruker Avance 500 (traits pleins).

C.4. Discussion générale. Conclusions

Les résultats déduits des charges galvanostatiques à régime lent et de la diffraction des rayons X sur les phases désintercalées permettent de tirer des conclusions tout à fait nouvelles quant à l'influence de la substitution du Ni au Co et de la non stœchiométrie en Li dans LiCoO_2 . Cette étude permet de séparer de façon très claire les effets relatifs du dopage par le Ni et de la surstoéchiométrie en Li, ce qui ne fut pas pris en compte par Reimers *et al.* Nous montrons en effet dans cette étude que la substitution de 2% de Ni au cobalt dans LiCoO_2 n'entraîne pas la disparition de la transition monoclinique, contrairement à leurs résultats¹³.

Avant de conclure, il convient de prendre en compte les forces motrices des séparations de phase qui s'opèrent lors de la désintercalation du lithium dans le système Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$). D'un côté, il est maintenant couramment admis dans la littérature que le domaine biphasé pour $0.75 \leq x \leq 0.94$ résulte d'un changement brutal des propriétés électroniques du système Li_xCoO_2 puisqu'il subit une transition isolant-métal à l'échelle macroscopique^{24,27,28}. D'un autre côté, on peut penser raisonnablement que la distorsion monoclinique pour $x = 0.50$ est d'origine structurale puisqu'elle semble résulter d'un ordre Li/lacune dans l'espace interfeuillelet même si aucune preuve expérimentale n'a encore été rapportée²³. Dans le système $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$), la présence de défauts structuraux (lacune d'oxygène associée à la présence d'ions cobalt trivalents dans un état de spin intermédiaire) induit de nombreuses perturbations dans le feuillelet qui empêchent l'établissement d'un ordre Li/lacune dans l'espace interfeuillelet. Du point de vue des propriétés électroniques, même si une transition isolant-métal est observée au cours de la désintercalation du lithium, cette transition n'est pas associée à une démixtion, les défauts étant piégés dans la matrice et ne pouvant pas migrer à température ambiante.

Dans le cas des matériaux dopés au Ni et synthétisés sans excès de lithium, les résultats expérimentaux montrent que :

- 6% d'ions nickel substitués au cobalt n'engendrent pas de perturbations suffisantes dans l'ordonnement des cations métalliques (Co,Ni) du feuillelet pour bloquer l'établissement de l'ordre Li/lacune et l'apparition de la distorsion monoclinique, probablement en raison des rayons ioniques similaires du Ni^{III} et du Co^{IV} ²¹. Quand 10% d'ions Ni sont substitués au Co, l'effet de la substitution se fait sentir et la distorsion monoclinique disparaît presque complètement.

- Du point de vue des propriétés électroniques, les ions Ni sont piégés dans la matrice et sont un obstacle à la délocalisation électronique. En conséquence, la séparation de phase attendue au début de la charge et associée à la transition isolant-métal ne peut avoir lieu. Une solution solide est alors observée lors de la désintercalation du lithium. Ce comportement lié à la présence des ions Ni dans la structure est similaire à celui résultant de la présence de défauts structuraux associés à une surstoechiométrie en lithium dans les phase $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$).

Comme le montrent les mesures de RMN menées sur la phase $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$, quand les deux types de défauts sont simultanément présents (ions Ni et défauts associés à la surstoechiométrie en lithium), toutes les transitions de phase disparaissent.

Enfin, les mesures de RMN permettent de remarquer que le dopage par le Ni et la surstoechiométrie en lithium ont des effets cumulatifs et indépendants. En effet, dans la phase $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$, des ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ (associés à un déficit d'oxygène) et Ni^{III} coexistent dans une matrice diamagnétique d'ions Co^{III} .

C.5. Bibliographie Partie C

- 1 H. Abe, K. Zaghib, K. Tatsumi and S. Higuchi, *J. Power Sources*, 1995, **54**, 236.
- 2 C. D. W. Jones, E. Rossen and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, 1994, **68**, 65.
- 3 R. Alcantara, P. Lavela, P. L. Relano, J. L. Tirado, E. Zhecheva and R. Stoyanova, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 264.
- 4 Y. I. Jang, B. Huang, H. Wang, G. R. Maslkaly, G. Ceder, D. R. Sadoway, Y. M. Chiang, H. Liu and H. Tamura, *J. Power Sources*, 1999, **81-82**, 589.
- 5 H. Tukamoto and A. R. West, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3164.
- 6 E. Antolini, L. Giorgi and M. Carewska, *J. Mater. Sc. Let.*, 1999, **18**, 325.
- 7 H. Kobayachi, H. Shigemura, M. Tabuchi, H. Sakaebe, K. Ado, H. Kageyama, A. Hirano, R. Kanno, M. Wakita, S. Morimoto and S. Nasu, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 960.
- 8 R. Stoyanova, E. Zhecheva and L. Zarkova, *Solid State Ionics*, 1994, **73**, 233.
- 9 S. Waki, K. Dokko, T. Itoh, M. Nishizawa, T. Abe and I. Uchida, *J. Solid State Electrochem.*, 2000, **4**, 205.
- 10 C. Delmas, I. Saadoune and A. Rougier, *J. Power Sources*, 1993, **43-44**, 595.
- 11 I. Saadoune and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 193.
- 12 A. Ueda and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 2010.
- 13 J. N. Reimers, J. R. Dahn and U. Von Sacken, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 2752.
- 14 J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire L. Brillouin (CEA-CNRS)*, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>, 1990.
- 15 A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 1996, **90**, 83.
- 16 A. Lundblad and B. Bergman, *Solid State Ionics*, 1997, **96**, 183.
- 17 L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 36.
- 18 H. J. Orman and P. J. Wiseman, *Acta Cryst.*, 1984, **C**, 12.
- 19 S. Levasseur, M. Menetrier, E. Suard and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 2000, **128**, 11.
- 20 N. Imanishi, M. Fujii, A. Hirano, Y. Takeda, M. Inaba and Z. Ogumi, *Solid State Ionics*, 2001, **140**, 45.
- 21 R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 1969, **B25**, 925.

- 22 I. Saadoune, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 2505.
- 23 J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 2091.
- 24 M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 1135.
- 25 D. Carlier, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 594.
- 26 J. P. Pérès, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Perton, P. Biensan and P. Willmann, *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, **57**, 1057.
- 27 N. Imanishi, M. Fujiyoshi, Y. Takeda, O. Yamamoto and M. Tabuchi, *Solid State Ionics*, 1999, **118**, 121.
- 28 A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 2975.

D. Effets combinés du dopage par le magnésium et le lithium dans Li_xCoO_2 : structure, propriétés électroniques et étude par RMN du ^7Li

D.1. Introduction. Contexte bibliographique

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, de nombreux travaux ont été menés afin d'améliorer la cyclabilité de LiCoO_2 par le biais de la substitution. Afin d'améliorer des points particuliers tels que la conservation de la structure en cyclage ou la sécurité à l'état chargé, de nombreux éléments ont été substitués au Co : Ni ¹⁻³, Mn ^{4,5}, Cr ⁶, Al ^{7,8} ou Fe ⁹. En 1997, Tukamoto *et al.* et Carewska *et al.* ont montré que la substitution du Mg au Co permettrait d'améliorer les propriétés de cyclage de LiCoO_2 en augmentant de manière remarquable la conductivité électrique des matériaux de départ ^{10,11}. Ces auteurs ont rapporté l'existence d'un domaine de solution solide $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ pour un faible taux de magnésium, $0.0 \leq y \leq 0.08$, et ont fait l'hypothèse, au regard des résultats de conductivité électrique, que le magnésium se substitue au cobalt dans le rapport 1:1 ($2\text{Co}^{\text{III}} = \text{Mg}^{2+} + \text{Co}^{\text{IV}}$), conduisant à la création de trous d'électrons dans la bande t_{2g} . Par ailleurs, en utilisant la RMN MAS du ⁷Li, nous avons montré au chapitre B que la synthèse de LiCoO_2 avec un rapport nominal $\text{Li}/\text{Co} > 1.0$ mène à la présence de signaux de RMN relatifs à des ions paramagnétiques Co^{3+} spin intermédiaire (notés $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$) associés à un excès de lithium et à un déficit en oxygène dans la structure du matériau final. Dans le système parent $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mg})\text{O}_2$, Pouillier *et al.* ont montré que la substitution du Mg au Ni améliore considérablement les propriétés en cyclage en raison de la migration du Mg^{2+} du feuillet NiO_2 vers l'espace interfeuillet après le premier cycle à haut potentiel, stabilisant ainsi la structure lamellaire de LiNiO_2 ¹². Très récemment, Julien *et al.* ont préparé un matériau $\text{LiCo}_{0.50}\text{Mg}_{0.50}\text{O}_2$ possédant une structure lamellaire en utilisant une méthode de synthèse par sol-gel ¹³.

D'un point de vue appliqué et dans le but de mieux comprendre l'influence de la présence d'ions paramagnétiques dans LiCoO_2 , nous avons mené une étude sur les effets combinés de la substitution du Mg et sur la surstoéchiométrie en lithium. Nous avons donc synthétisé des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0.98 \leq x_0 \leq 1.10$; $0 \leq y \leq 0.1$) et les avons caractérisés par diffraction des rayons X, dosages chimiques, MEB, mesures électriques, RMN MAS du ⁷Li et tests galvanostatiques. Nous avons ensuite effectué des caractérisations par DRX, RMN MAS du ⁷Li et mesures électriques sur des phases désintercalées afin d'étudier plus en détail les évolutions structurales et électroniques intervenant au cours du cyclage.

D.2. Préparation des matériaux. Mesures.

Les matériaux de départ $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0.98 \leq x_0 \leq 1.10$; $0 \leq y \leq 0.1$) ont été synthétisés par chimie du solide classique à partir de Li_2CO_3 , Co_3O_4 et d'oxalate de Mg (taux d'hydratation de 2.09 moles d'eau par mole d'oxalate déterminé par analyse thermogravimétrique). Un mélange en proportion voulue des précurseurs est réalisé puis calciné à 600°C sous oxygène pendant 12 h. Le produit broyé est ensuite recuit 24 h à 900°C sous O_2 .

Nous ferons aussi référence à un matériau de formule $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ synthétisé par voie hydroxyde à partir d'un hydroxyde $\text{H}_x(\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_2$. L'hydroxyde est obtenu par précipitation d'une solution aqueuse de nitrate de Co et de Mg (1M) (rapport molaire $\text{Co}/\text{Mg} = 1-y/y$) dans une solution aqueuse de NaOH (2M). Après agitation magnétique 1/2 h à température ambiante, le précipité est récupéré par centrifugation et lavé à l'eau jusqu'à obtention d'un pH autour de 7-8 puis mis à l'étuve 24 h à 60°C . Le produit sec ainsi obtenu est mélangé en boîte sèche avec du LiOH sec (rapport molaire $\text{Li}/(\text{Mg}+\text{Co}) = 1$) puis calciné, après broyage, à 600°C sous oxygène pendant 12 h. Le produit broyé est ensuite recuit 24 h à 900°C sous O_2 . Afin de vérifier la stabilité thermique des matériaux dopés au Mg, les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0, 1.10$) ont été recuites à 900°C pendant 120 h (5 jours) sous oxygène (nommés par la suite « $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ » (recuit long)). Dans tous les cas, les rampes de montée et de descente en température sont de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pour les affinements de structure, les diffractogrammes X des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 avec la radiation $\text{Cu } \kappa\alpha$ et un monochromateur arrière courbe en graphite. Les affinements Rietveld ont été conduit via le programme Fullprof en utilisant une fonction de profil de type pseudo-Voigt¹⁴. Les diffractogrammes X des matériaux désintercalés $\text{Li}_x\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$) ont été enregistrés sur un diffractomètre Philips PW1820 avec la radiation $\text{Cu } \kappa\alpha$, dans des porte-échantillons étanches sous atmosphère d'argon afin d'empêcher toute contamination par l'air. Dans le but de détecter des impuretés (Co_3O_4 , Li_2CO_3 , MgO ...) en très faible quantité dans le bruit de fond, les diffractogrammes X des divers matériaux ont aussi été enregistrés systématiquement sur un INEL CPS 120 en configuration Debye-Scherrer avec la radiation $\kappa\alpha_1$ du Co, éliminant ainsi toute fluorescence provenant des atomes de Co. Dans tous les cas, les diffractogrammes X sont tracés en fonction de $2\theta_{\text{Cu}}$.

Les tests électrochimiques ont été menés en utilisant des chaînes galvanostatiques Li/LiClO₄ - PC (carbonate de propylène)/Li_xCo_{1-y}Mg_yO₂. Pour les charges galvanostatiques classiques, les électrodes étaient constituées d'un mélange de 88% de matière active, de 10% de noir de carbone et de 2% de Teflon. La première série d'accumulateurs, assemblée dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon, a été chargée à $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($m_{\text{act.}} = 30\text{mg}$; régime C/160, un électron est échangé en 160 h). Les matériaux $\text{Li}_x\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$) désintercalés électrochimiquement pour l'étude par DRX ont été récupérés en boîte à gants, lavés au DMC (diméthylcarbonate) et séchés sous vide. La seconde série, utilisée pour le cyclage de longue durée a été cyclée à $400\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($m_{\text{Li}(\text{CoMg})\text{O}_2} = 15\text{mg}$, régime C/20, un électron échangé en 20 h). Pour l'obtention des matériaux partiellement désintercalés caractérisés par mesures électriques et RMN MAS du ⁷Li, des pastilles frittées du matériau de départ ont été préparées (8 mm de diam., pression de 600 MPa et frittage 800° C sous O₂, 24 h). Les batteries ont été assemblées en boîte sèche sous atmosphère d'argon et chargées à $100\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($m_{\text{act.}} = 180\text{mg}$; régime C/960) ; les pastilles d'électrode positive ont été récupérées en boîte à gants, lavées au DMC (diméthylcarbonate) et séchées sous vide.

Les spectres de RMN MAS du ⁷Li ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker MSL 200 à 77.7 MHz. Les échantillons ont été préparés en diluant la matière active dans de la silice (50% en masse) afin de faciliter la rotation et d'augmenter l'homogénéité du champ, puisque les matériaux caractérisés peuvent posséder des propriétés paramagnétiques ou métalliques. Le mélange est introduit en boîte sèche dans un rotor en zircone (4mm de diam.). Pour tous les matériaux, une séquence d'écho de Hahn [$t_{\pi/2} - \tau_1 - t_{\pi} - \tau_2$] a été utilisée afin de faciliter le phasage des bandes de rotation et dans le but d'observer d'éventuels signaux très larges. La durée d'une impulsion à 90° ($t_{\pi/2}$) est de 3.5 μs , la délai entre les impulsions (τ_1) est égal à une période du rotor, la vitesse de rotation étant de 10 ou 15 kHz. La largeur spectrale est de 200 kHz. L'intervalle de temps entre deux acquisitions (600 à 2000 acquisitions par spectre) a été fixé à 1 s afin d'éviter la possible saturation des signaux ne présentant pas d'interactions hyperfines. Les déplacements isotropes exprimés en ppm sont relatifs à une solution aqueuse LiCl 1M (référence externe).

Les mesures de conductivité ont été obtenues en utilisant la méthode des quatre pointes en ligne dans le domaine de température 100-300 K. Les mesures de pouvoir thermoélectriques ont été entreprises sur un appareil conçu au laboratoire ¹⁵.

Le but de cette étude étant de montrer les effets combinés du dopage par le Mg et de la surstoéchiométrie en Li, tous les résultats pour une composition $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ donnée proviennent du même échantillon. De plus, afin de contrôler la reproductibilité des mesures, deux échantillons différents ont été synthétisés pour chaque composition.

D.3. Etude des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$.

D.3.1. Etude structurale

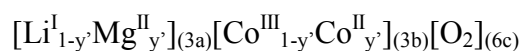
Tous les matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ cristallisent dans le système trigonal (G.E. R-3m) avec une structure lamellaire isotype de celle de LiCoO_2 non substitué. Tous les diffractogrammes X étant similaires, seuls quelques uns sont montrés sur la Fig. D.1. En bon accord avec les résultats de Tukamoto *et al.*¹⁰, des matériaux monophasés sont obtenus pour $y = 0.03$ et 0.06 , si le rapport nominal $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Mg})$, x_0 est supérieur ou égal à 1.0. En revanche, le matériau « $\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ » est un mélange d'une phase $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y < 0.1$) et de MgO résiduel. De plus, nous voyons, comme dans le cas des matériaux non substitués (cf. chapitre B.), qu'il n'est pas possible de synthétiser par chimie du solide, dans nos conditions, des phases sous-stoéchiométriques en lithium puisque le matériau de composition nominale « $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ » est en fait un mélange d'une phase de type $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y < 0.06$) et de MgO. Enfin, le diffractogramme X de la phase $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ayant subi un recuit de 5 jours à 900°C montre la présence d'une quantité importante de MgO. Aucune trace de Li_2CO_3 ou de Co_3O_4 n'est détectée dans les échantillons. De plus, dans tous les cas, des raies de diffraction fines attestent de la bonne cristallinité des matériaux.

Considérant la taille importante de l'ion Mg^{2+} (en site octaédrique : $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{\text{III}}} = 0.545 \text{ \AA}$, $r_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ \AA}$ ¹⁶), plusieurs hypothèses quant à localisation du magnésium dans la structure peuvent être envisagées :

- substitution du Mg au Co menant à la formule cristallographique :



- substitution du Mg au Li menant à la formule cristallographique :



- substitution simultanée du Mg au Li et au Co, le degré d'oxydation moyen du Co dépendant alors de la proportion d'ions Mg^{2+} dans l'espace interfeuillet et dans les feuillet.

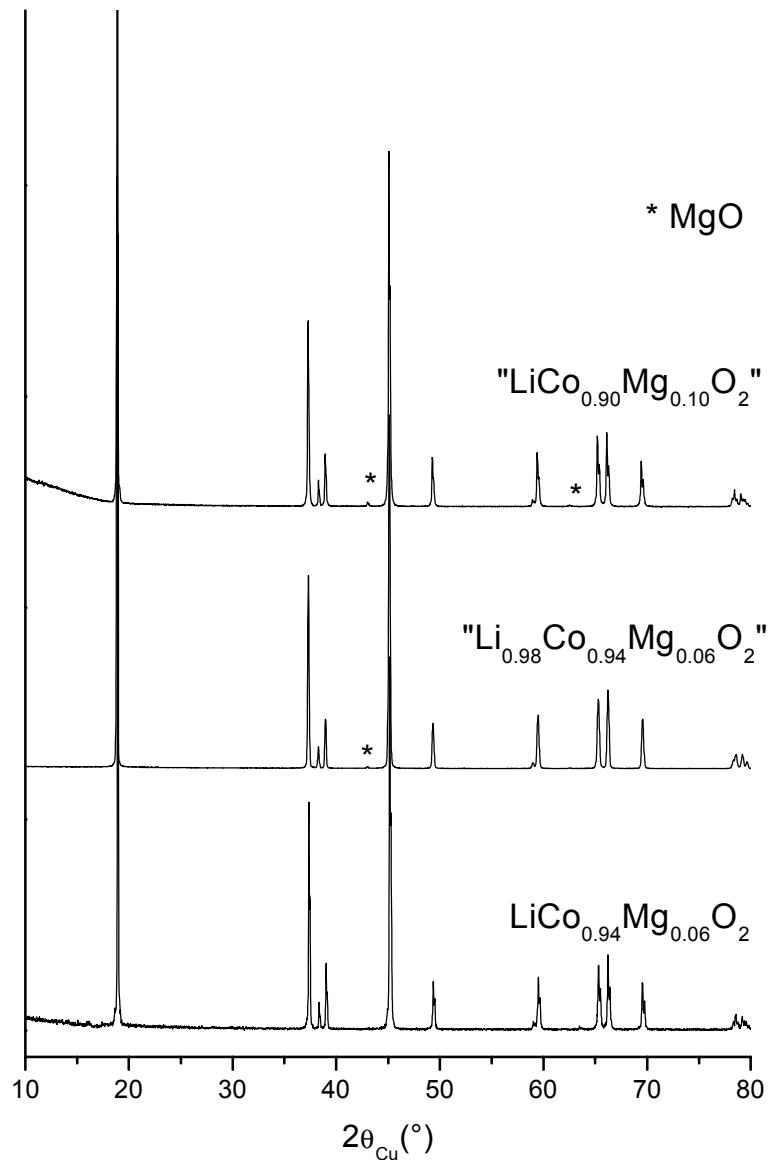


Fig. D.1 : diffractogrammes X des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ (* = MgO)

D.3.1.1. Analyses chimiques.

Les résultats des analyses chimiques par spectroscopie d'absorption ICP entreprises sur les phases dopées au Mg sont rassemblés dans le Tableau D-I. En raison de la difficulté à dissoudre les matériaux dans l'acide bouillant, aucun dosage du degré d'oxydation moyen du cobalt n'a été effectué. Si, en raison des problèmes de dissolution des poudres, les

pourcentages en valeur absolue des divers éléments sont relativement éloignés des valeurs théoriques, les rapports sont quant à eux valables. Les formules déduites de ces résultats de dosage laissent penser que, dans tous les cas, le magnésium se substitue au cobalt dans la structure.

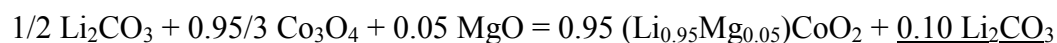
Formule nominale	% _{mass.} réel / % _{mass.} idéal			Formule supposée (erreur +/- 0.01)
	%Co	%Li	%Mg	
$\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$	54.91 / 57.81	6.83 / 7.16	0.66 / 0.75	$\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.96}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$
$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	56.66 / 58.23	6.87 / 7.21	1.09 / 1.26	$\text{Li}_{0.99}\text{Co}_{0.96}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$
$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$	53.62 / 57.82	6.79 / 7.24	1.35 / 1.52	$\text{Li}_{1.00}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$

Tableau D-I : résultat des dosages chimiques par AES-ICP des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$.

D.3.1.2. Microscopie électronique à balayage.

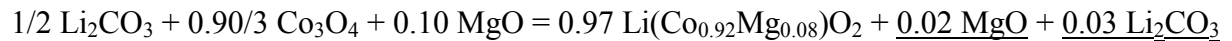
L'étude menée par microscopie électronique à balayage sur les phases dopées au magnésium permet de mettre en évidence un comportement similaire à celui observé dans le cas des matériaux non substitués. En effet, les phases stoechiométriques en lithium $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ (Fig. D.2a) et $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ (Fig. D.2b) présentent des particules de taille comparable (environ 1 μm) à ceux de la phase LiCoO_2 stoechiométrique (Fig. B.2). De la même manière que pour la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ (Fig. B.2), la phase $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ (Fig. D.2c) possède des particules d'environ 15 μm en raison du flux créé par le carbonate de lithium à haute température ^{17,18}.

Ces différences notables dans la taille des particules des matériaux stoechiométriques et surstoechiométriques en lithium (respectivement sans et avec excès de lithium) confortent l'hypothèse de la substitution préférentielle du magnésium au cobalt. En effet, si le magnésium avait occupé le site du lithium, conduisant à la formule $[\text{Li}^{\text{I}}_{1-y}\text{Mg}^{\text{II}}_y]_{(3a)}[\text{Co}^{\text{III}}_{1-y}\text{Co}^{\text{II}}_y]_{(3b)}[\text{O}_2]_{(6c)}$, le bilan de matière résultant de la stoechiométrie de départ aurait été (dans les cas d'un matériau substitué avec 5% de Mg par exemple) :



L'excès de lithium ainsi introduit aurait contribué à favoriser la coalescence importante des particules, phénomène observé seulement lorsqu'un excès de lithium est apporté délibérément au départ.

De la même manière, ce bilan de matière assez schématique peut expliquer la taille légèrement supérieure des particules du mélange “ $\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ ” (Fig. D.2d) par rapport aux matériaux stoechiométriques monophasés. En effet, dans l’hypothèse où la limite de solution solide est proche de $\text{LiCo}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{O}_2$, on obtient :



Ces 3% de Li_2CO_3 résiduel contribuent à créer un flux qui peut permettre la croissance des particules.

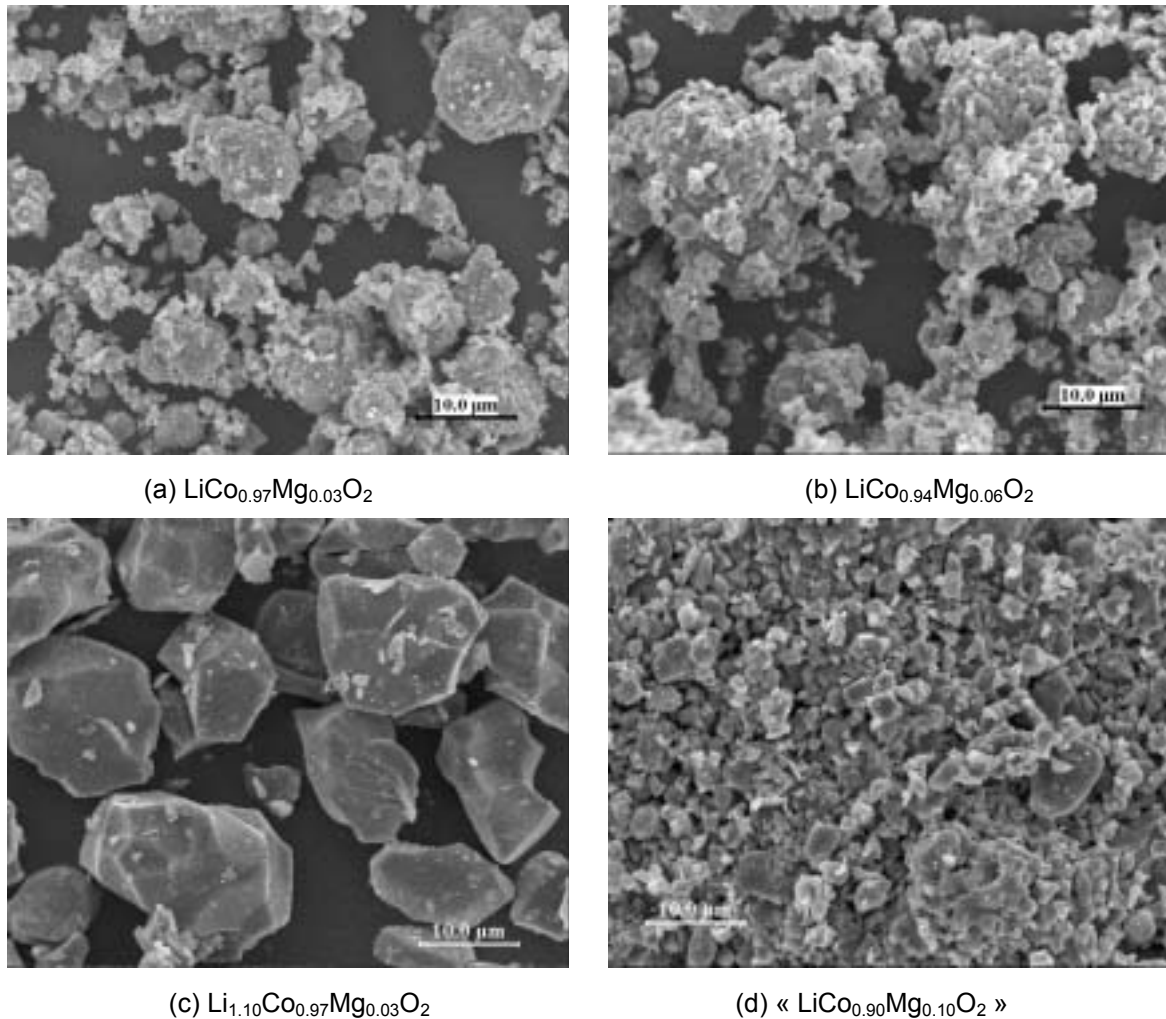


Fig. D.2 : clichés de microscopie électronique à balayage des matériaux $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ (a), $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ (b), $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ (c) et « $\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ » (d), x2000.

D.3.1.3. Affinements Rietveld

Nous avons affiné les diffractogrammes des divers matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ par la méthode de Rietveld afin de déterminer l’évolution des paramètres structuraux lors de la substitution et d’essayer d’obtenir la distribution cationique dans la structure. Cette étude a été

réalisée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés selon les conditions suivantes : 10 - 120° 2θ , par pas de 0.02° , avec un temps de comptage entre 30 et 40 s par pas. Seuls les résultats obtenus dans le cas de la phase $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ sont présentés ici, tous les diffractogrammes affinés étant identiques et similaires à ceux rapportés dans la littérature ^{10,11,13} (Fig. D.3). Comme la morphologie des particules peut influencer considérablement les rapports d'intensité sur les diagrammes de diffraction, tous les échantillons ont été préparés de manière à minimiser une éventuelle orientation préférentielle ¹⁹.

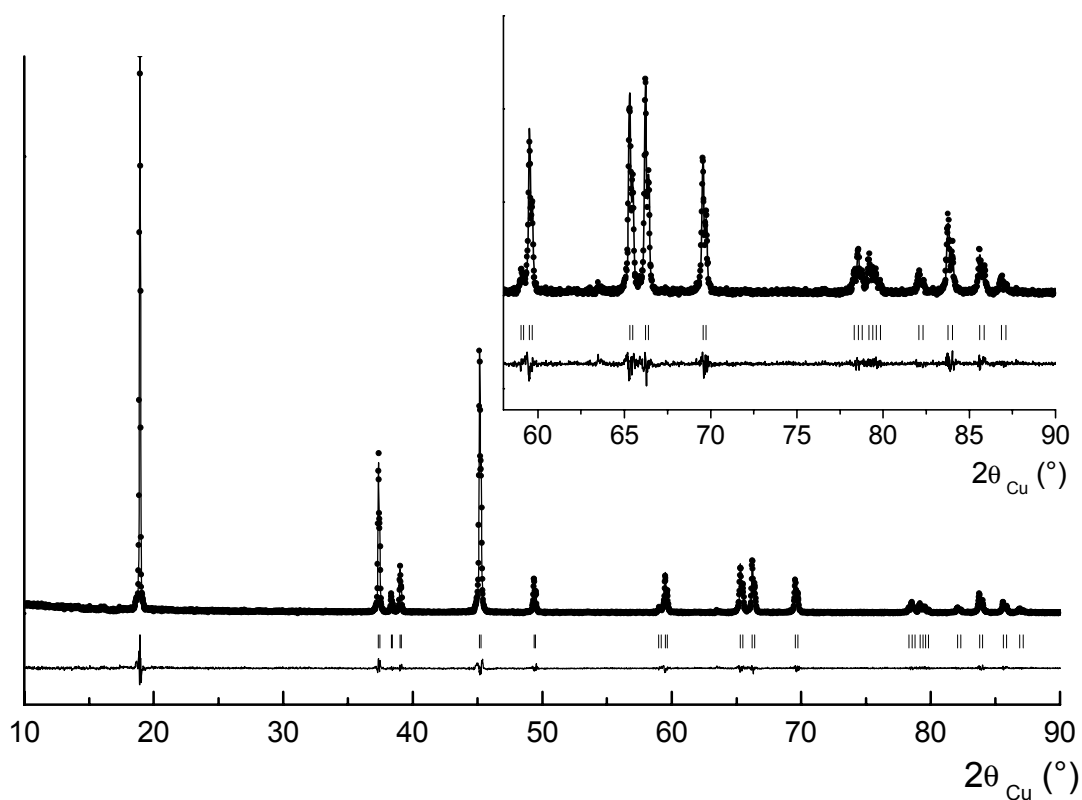


Fig. D.3 : diffractogrammes X observé (points) et simulé (traits pleins) de la phase $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$.

Dans un premier temps, l'affinement a été mené en considérant un modèle strictement lamellaire où le magnésium se substitue uniquement au cobalt. Les taux d'occupation des sites 3a $[(1-y)\text{Co}+y\text{Mg}]$, 3b (Li) et 6c (O) ont été fixés à 1.0. En raison de l'absorption due au cobalt, la libération des taux d'occupation des sites 3a et 3b conduit invariablement à une diminution de la proportion d'ions Co dans le site 3a (Co/Mg), aucune variation n'étant par ailleurs observable sur le site du lithium (3b). Les résultats de l'affinement du

diffraction X de la phase $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ sont présentés dans le Tableau D-II et confirment les données structurales rapportées dans la littérature ^{10,20}. Lors des affinements Rietveld que nous avons conduits sur les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, l'hypothèse de la présence d'une fraction d'ions Mg ou Co sur le site 3b du lithium est rejetée, l'affinement conduisant invariablement à des taux d'occupation négatifs ou nuls. Enfin, en raison de l'impossibilité de quantifier l'absorption du cobalt en géométrie Bragg-Brentano, aucune conclusion ne peut être avancée quant à la présence éventuelle de lithium sur le site du Co/Mg.

$\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ S.G. : R-3m $a_{\text{hex.}} = 2.8212(1) \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.}} = 14.082(1) \text{ \AA}$						
Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(\AA^2)
		x	y	z		
Li (1)	3b	0	0	1/2	1.0	0.60(60)
Mg (1)	3a	0	0	0	0.06	0.06(6)
Co (1)	3a	0	0	0	0.94	0.06(6)
O	6c	0	0	0.2601(4)	1.0	0.16(15)

Profile function : pseudo-Voigt $\text{PV} = \eta\text{L} + (1 - \eta)\text{G}$; $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$

$$U = 0.038(6), V = -0.004(4), W = 0.004(1), \eta_0 = 0.60(6), X = 0.0006(10)$$

Conventional Rietveld factors : $R_{\text{wp}} = 20.7$, $R_B = 2.99$, $\chi^2 = 1.81$, 14 refined parameters

The standard deviations were multiplied by the Scorr parameter (Scorr = 2) to correct for local correlations.

Tableau D-II : résultats de l'affinement Rietveld du diffractogramme X de la phase $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$.

Une comparaison des données structurales déduites des affinements Rietveld pour les divers matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ est donnée dans le Tableau D-III ; l'évolution des paramètres de maille hexagonale en fonction de la teneur nominale en magnésium est montrée sur la Fig. D.4. On note une augmentation significative des paramètres de maille $a_{\text{hex.}}$ et $c_{\text{hex.}}$ avec le taux de magnésium y, en raison du rayon ionique important du magnésium, comparé au cobalt ($r_{\text{Co}^{\text{III}}} = 0.545 \text{ \AA}$; $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$ ¹⁶). Le rapport c/a reste cependant constant et identique à celui des matériaux non substitués, indiquant la conservation du caractère

lamellaire des matériaux substitués, en bon accord avec la valeur constante et élevée de la cote de l'oxygène (z_{ox}) dans tous les matériaux ($z_{\text{ox}} = 0.25$ pour une maille cubique).

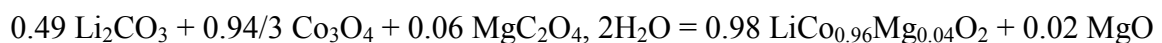
Sample	$a_{\text{hex.}} (\text{Å})$	$c_{\text{hex.}} (\text{Å})$	c/a	$z_{\text{ox.}}^{(a)}$
$\text{LiCoO}_2^{(b)}$	2.8150(1)	14.0516(08)	4.99	0.2603(4)
$\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$	2.8178(1)	14.0723(10)	4.99	0.2602(6)
$\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$	2.8190(1)	14.0666(09)	4.99	0.2598(6)
$\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	2.82002(9)	14.0735(6)	4.99	0.2594(6)
$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$	2.8212(1)	14.0821(10)	4.99	0.2601(6)
$\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$	2.8220(1)	14.0814(10)	4.99	0.2600(6)
« $\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ »	2.8233(1)	14.0880(10)	4.99	0.2593(8)
« $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ »	2.8184(2)	14.0735(10)	5.00	0.2602(6)
« $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ » 900° C annealed	2.8165(1)	14.0625(10)	4.99	0.2602(4)

(a) 6c oxygen z position (3a site : Co, Mg),

(b) Chapitre B.

Tableau D-III : paramètres de maille hexagonaux déduits des affinements Rietveld des diffractogrammes X des divers matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$.

On peut voir sur la Fig. D.4 que le matériau « $\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ », qui contient des traces de MgO, possède des paramètres de maille correspondant à une teneur en Mg inférieure à 10% et proche de 7-8%, en accord avec les résultats obtenus par Tukamoto *et al.* qui avaient fixé la limite de solution solide $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ à $y = 0.08$ ¹⁰. Le diffractogramme du matériau de composition « $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ » montre la présence de traces d'oxyde de magnésium MgO. Un tel résultat peut aisément être expliqué si l'on tient compte de l'équation de réaction suivante :



Ce schéma réactionnel, dans lequel la formation volontaire d'une phase sous-stoechiométrique en lithium est considéré comme impossible, conduit à la présence d'une phase de type

$\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ moins riche en magnésium et d'oxyde de magnésium MgO résiduel, en bon accord avec les diffractogrammes X et avec les valeurs de paramètres de maille obtenus.

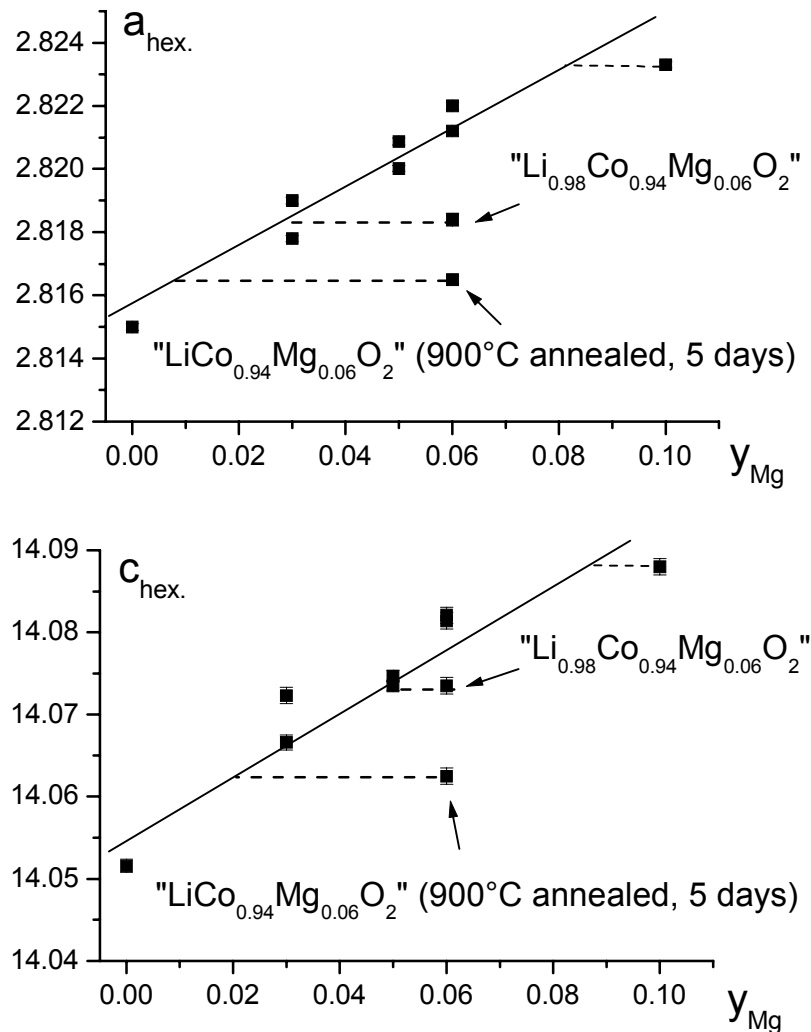
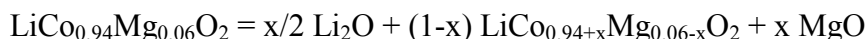


Fig. D.4 : évolution des paramètres de maille affinés a_{hex} et c_{hex} des divers matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ en fonction du taux nominal de Mg.

Enfin, le diffractogramme X du matériau $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ recuit à 900°C pendant 5 jours sous oxygène montre la présence d'une quantité importante de MgO . De plus, les paramètres de maille affinés de ce matériau recuit ont des valeurs très proches de celles de LiCoO_2 stoechiométrique. Comme dans le cas des phases de type $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ ayant subi un recuit long, une démixtion s'opère au sein du matériau à 900°C en raison de l'instabilité relative des ions Co paramagnétiques comparé aux ions Co^{III} diamagnétiques et de la tendance

à la délithiation de ce type de matériaux lamellaires à haute température²¹. On peut donc écrire l'équation bilan suivante après recuit à 900°C :



L'absence de Li_2O sur les diffractogrammes X du matériau recuit, comme dans le cas du recuit long de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$, suggère que l'oxyde de lithium généré par la démixtion se sublime à des températures de l'ordre de 900° C.

Il convient de noter que l'ensemble de ces résultats, comparés à ceux obtenus par analyses chimique et microscopie à balayage permettent de conclure en affirmant que le magnésium se substitue au cobalt dans la structure.

D.3.2. Etude des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($x = 0, 1$; $0 \leq y \leq 0.1$) par RMN MAS du ^7Li

D.3.2.1. *Matériaux synthétisés sans excès de lithium*

Les spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des matériaux $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$, « $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ », $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ et « $\text{LiCo}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ » préparés par chimie du solide sont présentés sur les Fig. D.5 et D.6. Sur tous les spectres, en plus du signal fin centré sur 0 ppm, caractéristique d'ions Li^+ en présence d'ions Co^{III} diamagnétiques, on note la présence d'un signal vers 55 ppm assez mal défini dont l'intensité augmente avec le taux de magnésium réel dans la structure. Si l'on se réfère aux résultats de l'étude par RMN MAS du ^7Li des matériaux peu désintercalés Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$; $0.94 < x \leq 1.0$) (cf. chapitre A.), on sait que la présence d'ions Co^{IV} localisés dans la matrice diamagnétique d'ions Co^{III} de LiCoO_2 conduit à la perte d'observabilité des ions Li^+ voisins et à une brutale diminution de l'intensité globale du signal, en raison de la forte interaction entre l'orbitale de l'ion Li^+ et l'électron célibataire dans l'orbitale t_{2g} de l'ion Co^{IV} voisin. Au contraire, nous avons montré que l'existence d'électrons itinérants (résultants d'ions Co^{IV}) conduit quant à elle, dans ces mêmes matériaux Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$; $x \leq 0.94$), à l'apparition d'un nouveau signal fin déplacé dans le domaine 50-120 ppm dû à une interaction de type « déplacement de Knight » résultant de la participation de l'orbitale 2s du lithium à la densité d'états au niveau de Fermi (Fig. A.11 et A.12). Sur la base de ces travaux antérieurs, nous considérons que le signal à 55 ppm présent sur les spectres de RMN du ^7Li des matériaux $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ (Fig. D.5) est de type

« déplacement de Knight » et résulte de la présence d'électrons itinérants (provenant d'ions Co^{IV}) induisant un caractère pseudo-métallique dans l'échantillon à l'échelle locale. Afin de conserver l'électronneutralité à cette même échelle, ces centres métalliques restent situés autour des ions Mg^{2+} . Il s'agit donc de domaines de taille très restreinte, d'où l'aspect mal défini du signal de RMN du ^7Li comparé au cas de Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$) où la délocalisation électronique se fait macroscopiquement et intéresse tout le matériau.

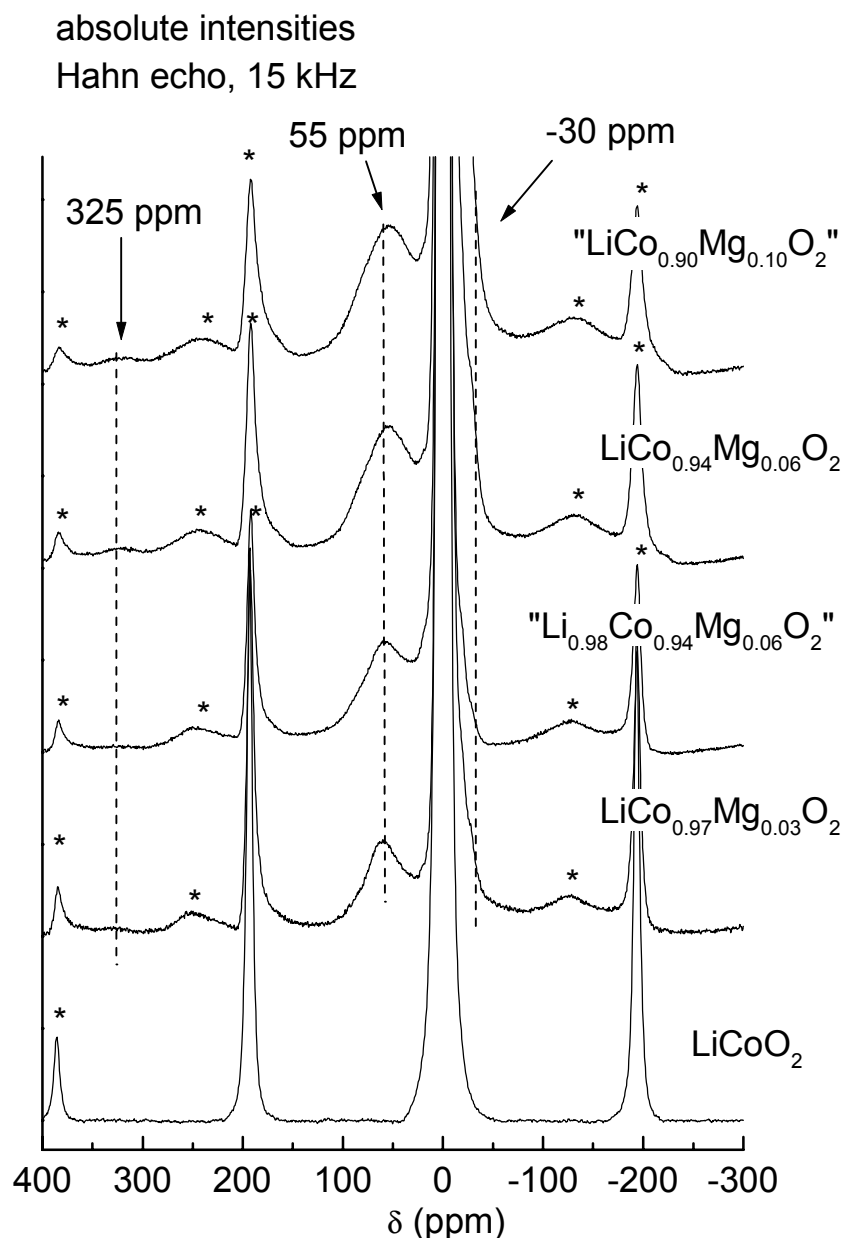


Fig. D.5 : spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($x_0 \leq 1.0$),
* = bandes de rotation.

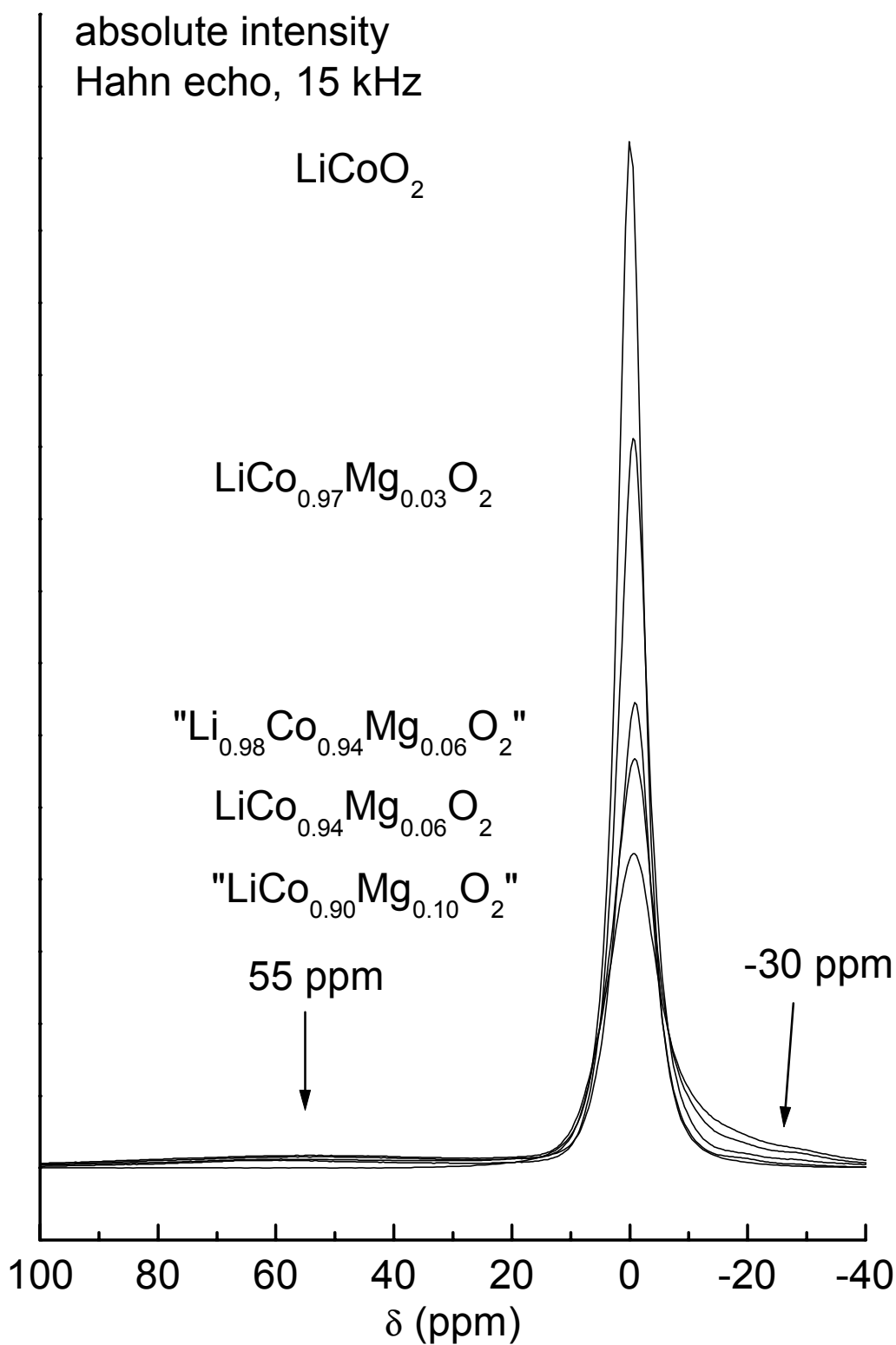


Fig. D.6 : détail de la raie centrale des spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($x_0 \leq 1.0$).

Il convient de noter qu'en raison de l'utilisation d'une séquence d'écho pour l'enregistrement des spectres de RMN, les intensités absolues ne peuvent être strictement comparées puisque deux types d'interactions sont simultanément présents dans les échantillons ; il convient de prendre en compte le fait que le signal provenant d'un « déplacement de Knight » à 55 ppm est moins refocalisé par la séquence d'écho que le signal à 0 ppm en raison de la mobilité électronique associée à ce signal et donc d'un temps de relaxation T2 (relaxation spin-spin) plus court. La totalité de l'intensité provenant de cette interaction n'est donc pas récupérée. Dans le système Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$; $0.94 < x \leq 1.0$) (cf. chapitre A.), la perte d'observabilité du signal de RMN, ne conduit à aucun élargissement de la largeur à mi-hauteur de la raie centrale et l'intensité perdue au niveau du signal central ne conduit pas à l'apparition de nouveaux signaux dans le domaine de fréquences étudié. Sur la base de cette précédente étude, nous considérons donc que les spectres de RMN MAS du ^7Li ne présentent pas de perte d'observabilité significative lors de la substitution au Mg et qu'il n'y a pas d'ions Co^{IV} localisés dans les matériaux $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$.

En plus du signal à 55 ppm, on observe sur la Fig. D.5 la présence d'un signal net et de faible intensité à -30 ppm au pied de la raie centrale et d'un signal diffus autour de 325 ppm dans les matériaux dopés au Mg, d'autant plus important que le taux de magnésium dans la structure est élevé. Nous discuterons l'origine de ces deux signaux dans le paragraphe suivant (D.3.2.2)

Matériau recuit :

Les spectres de RMN MAS du ^7Li du matériau $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ avant et après recuit à 900°C pendant 5 jours sous oxygène sont présentés sur la Fig. D.7.

Après recuit, on observe la disparition quasi-totale des signaux relatifs à la présence d'ions magnésium dans la structure du matériau (c.à.d. 325, 55 et -30 ppm). Comme lors du recuit long de la phase non dopée au magnésium $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$, le spectre de RMN du ^7Li du matériau recuit est très proche de celui obtenu dans le cas de LiCoO_2 stoechiométrique. Ces observations valident totalement les résultats obtenus par DRX et confirment la tendance à la démixtion qui existe dans ces matériaux lamellaires $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$.

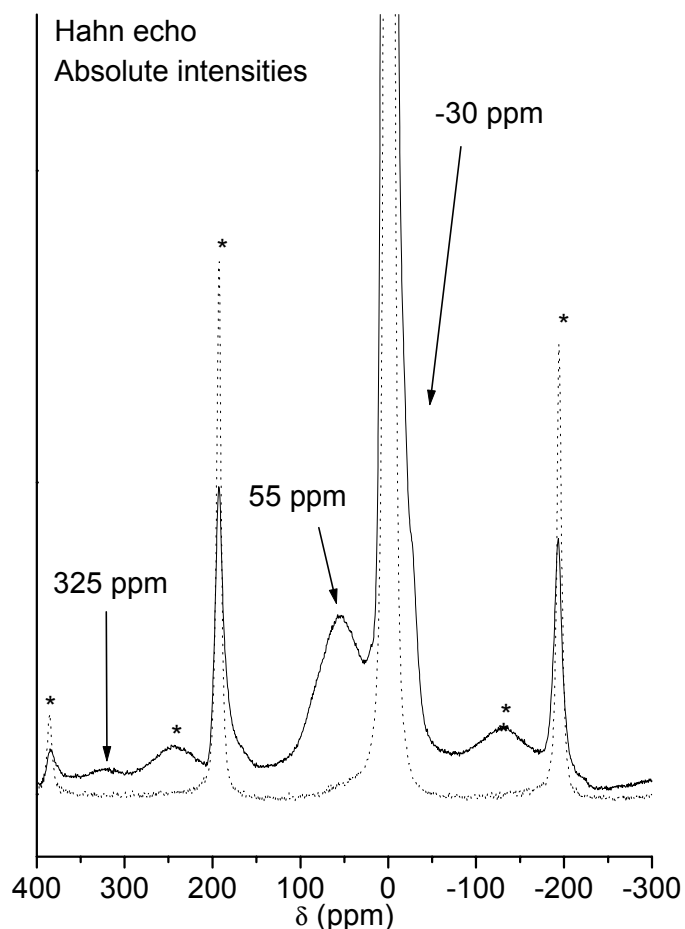


Fig. D.7 : spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz du matériau $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ avant (traits pleins) et après (pointillés) recuit à 900°C (* = bandes de rotation).

D.3.2.2. Matériaux synthétisés avec excès de lithium

Les spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des matériaux $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ préparés par chimie du solide sont présentés sur les Fig. D.8 et D.9 et comparés aux spectres des phases stoechiométriques en lithium $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ et $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$.

On note là encore l'existence du signal à 55 ppm lié à la présence de zones pseudo-métalliques autour des ions Co^{IV} . Néanmoins, dans le cas des matériaux surstoechiométriques en lithium, ce signal est très mal défini. Cette « destruction » partielle de l'interaction de type « déplacement de Knight » est similaire à celle observée lors de la désintercalation du lithium dans le système Li_xCoO_2 ($x_0 > 1.0$), où, en raison de la présence

d'un défaut structural, la délocalisation électronique lors de l'oxydation du matériau s'opère dans des petites zones du cristal (cf. Chapitre B.).

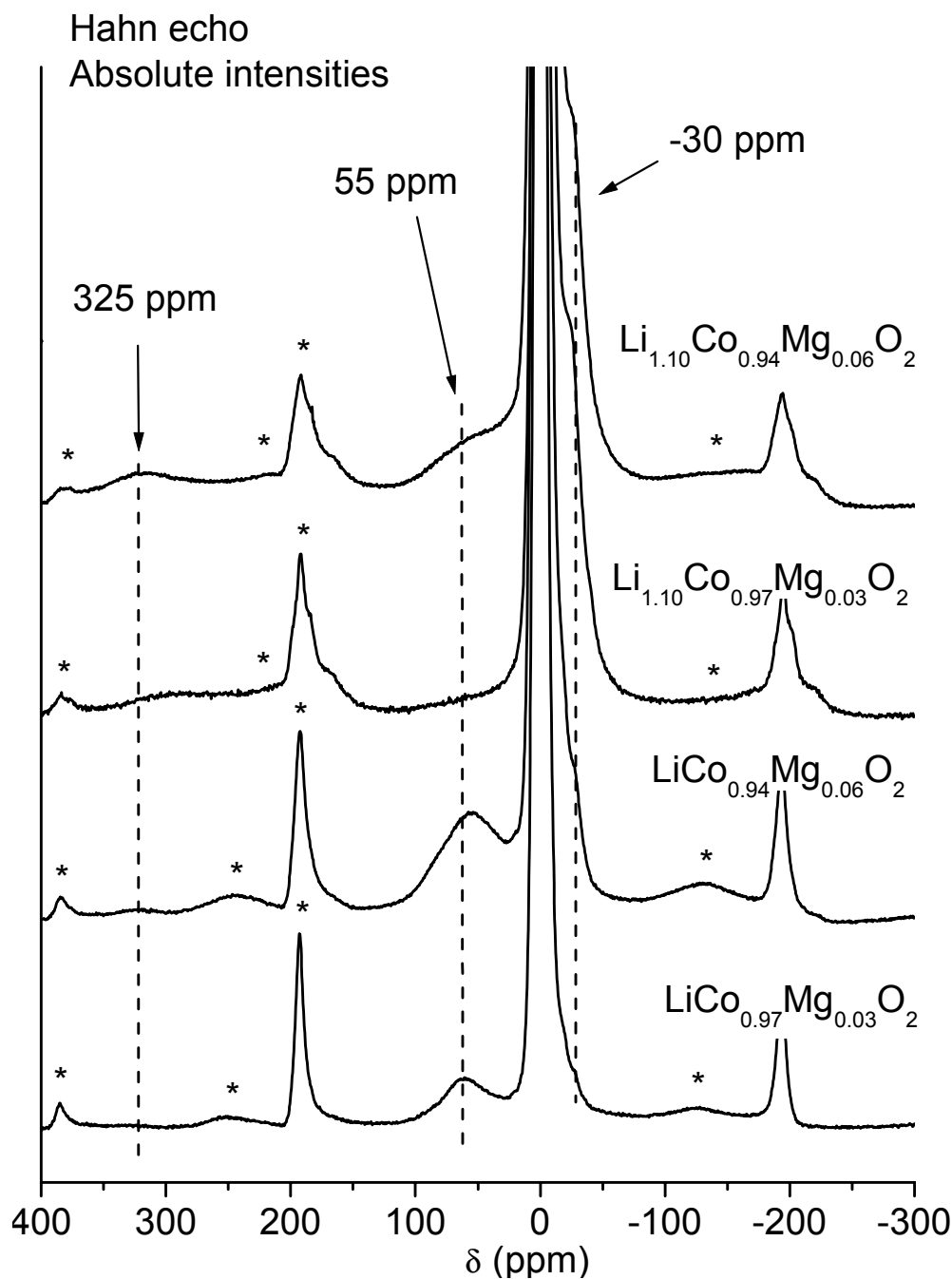


Fig. D.8 : spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.03$ et 0.06), * = bandes de rotation.

On voit très distinctement sur les spectres de RMN des phases surstoéchiométriques en lithium les signaux à 325 et -30 ppm déjà observés sur les spectres des phases

stoechiométriques en Li, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ et $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$. De plus, les deux épaulements entourant la raie centrale à 8 et -9 ppm et que l'on pouvait deviner dans le cas des phases stoechiométriques en lithium sont, pour les phases surstoechiométriques en lithium, clairement visibles (Fig. D.9). Cet ensemble de signaux particuliers à 325, 8, -9 et -30 ppm n'est pas sans rappeler ceux observés dans le cas des phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$). En effet, dans ce système, comme nous l'avons vu précédemment, trois signaux à 190, -18 et -40 ppm sont observables, associés à deux épaulements sur le signal central à 5 et -7 ppm, dont l'origine a été attribuée à des ions Li^+ à proximité d'ions paramagnétiques Co^{3+} spin intermédiaire associés à l'existence d'une lacune d'oxygène dans la structure. Le signal à 190 ppm résulterait de la présence d'ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ premiers voisins (interaction à 90° via l'oxygène), ceux à -18 et -40 ppm, d'ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ seconds voisins (interaction à 180° via l'oxygène). En raison du grand nombre de configurations géométriques qui existent autour du défaut, les épaulements à 5 et -7 ppm sont attribués à des ions Li^+ à proximité de la lacune d'oxygène, qui génère différents mécanismes de transfert d'interaction hyperfine (cf. chapitre B.).

La grande similitude qui existe entre les spectres de RMN du ^7Li des phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$) et $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ nous amène à penser qu'un défaut structural conduisant à la fois à la présence d'ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ associé à une lacune d'oxygène existe aussi dans les phases dopées au Mg ; nous attribuons le signal à 325 ppm à la présence d'ions Li^+ premiers voisins d'ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ (interaction à 90°), le signal à -30 ppm provenant des ions lithium ayant des ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ seconds voisins (interaction à 180°). Les épaulements à 8 et -9 ppm résultent quant à eux d'ions Li^+ à proximité du défaut d'oxygène. Il convient de remarquer que ces épaulements sur le signal central existent aussi sur les spectres de RMN du ^7Li des phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ stoechiométriques en lithium mais leur intensité est bien plus faible que dans les cas des phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($x_0 > 1.0$). Les écarts observés dans les valeurs de déplacement isotrope entre les phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$) et $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ proviennent vraisemblablement du fait que les distances interatomiques sont différentes dans les deux systèmes. En effet, même si les paramètres de maille augmentent avec l'introduction du magnésium dans la structure, la taille moyenne des octaèdres $(\text{Co},\text{Mg})\text{O}_6$ est régie par la taille de l'ion Co^{III} spin faible, largement majoritaire dans la structure. La substitution du magnésium au cobalt entraîne donc localement la création d'octaèdres MgO_6 de taille plus importante, les octaèdres CoO_6 adjacents étant déformés. En conséquence, la force des

interactions hyperfines électroniques et donc le déplacement isotrope observé s'en trouvent modifiés.

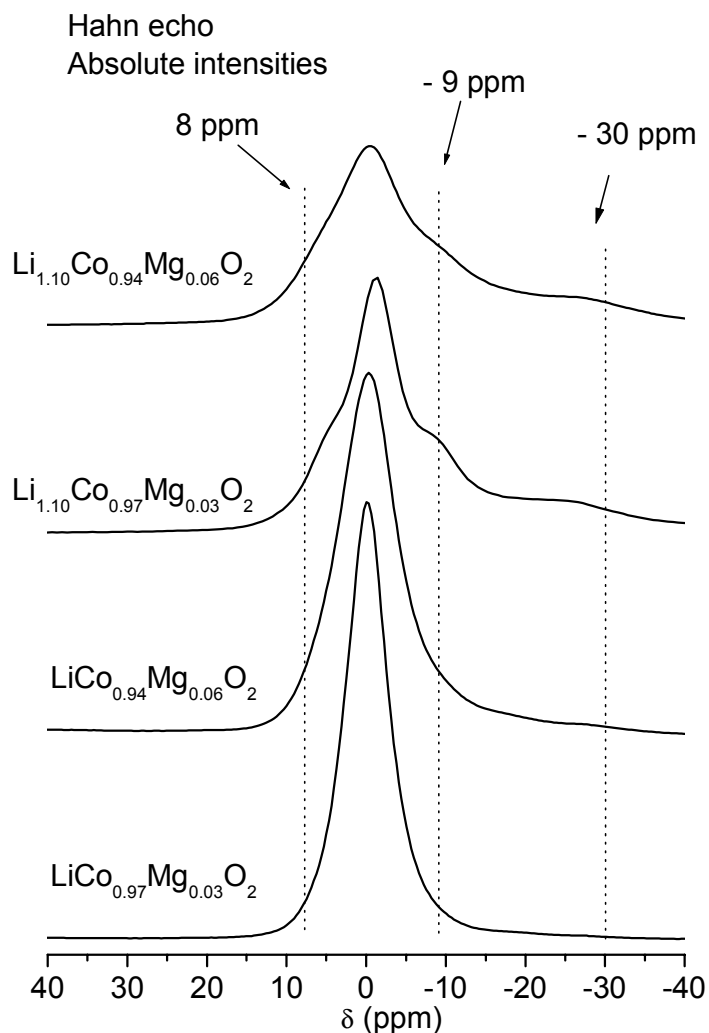


Fig. D.9 : détail de la raie centrale des spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.03$ et 0.06).

D.3.3. Mesures électriques

D.3.3.1. *Conductivité électronique*

La figure D.10 montre la variation thermique du logarithme de la conductivité électronique des matériaux LiCoO_2 stoechiométrique, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ et $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$. A titre de comparaison, les courbes de conductivité des phases désintercalées $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ sont aussi représentées (cf. Chapitre A.).

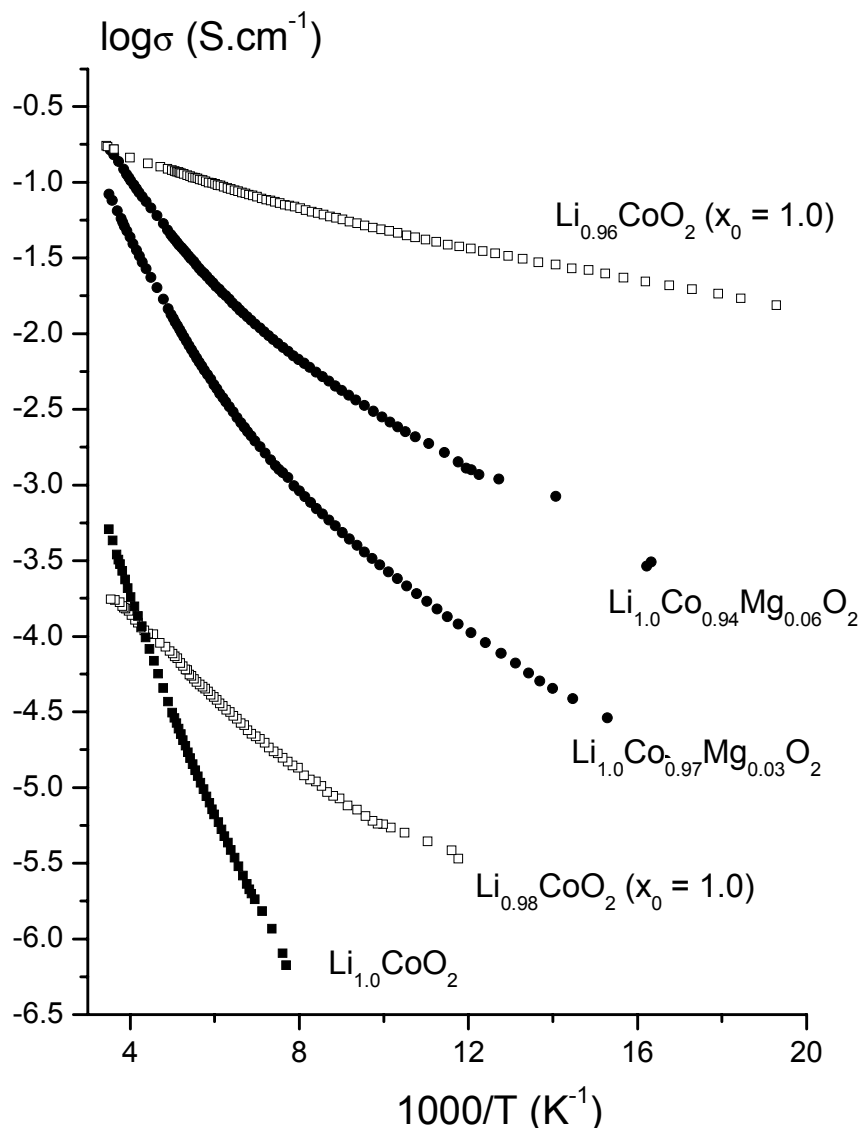


Fig. D.10 : variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température dans les phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.0, 0.03$ et 0.06). Les courbes des phases désintercalées Li_xCoO_2 ($y = 0.98$ et 0.96) sont aussi présentées.

Comme cela a été mis en évidence par les études antérieures, la conductivité augmente très fortement avec le taux de magnésium^{10,11}. Néanmoins, dans tous les cas, un comportement de type semi-conducteur est observé, la conductivité DC restant thermiquement activée quel que soit le taux de Mg. On note cependant que l'énergie d'activation décroît avec l'augmentation du taux de magnésium dans la structure (Tableau D-IV). Ceci résulte de la création, lors de la substitution du Mg, de trous électroniques dans la bande t_{2g} du cobalt. Un phénomène similaire a été observé lors des mesures de conductivité électronique des phases désintercalées issues de LiCoO_2 ²². Néanmoins, le caractère semi-conducteur global des phases dopées au Mg reste très marqué puisque les énergies d'activation correspondantes sont

largement supérieures à celles des phases $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ (qui contiennent respectivement 2% et 4% environ d'ions Co^{IV}). Ce point sera discuté par la suite.

	$\text{Li}_{1.0}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$	$\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$
	2	($x_0 = 1.0$)	($x_0 = 1.0$)	2	
ΔE_a (eV)					
(190K - 290K range)	0.16	0.05	0.02	0.11	0.07

Tableau D-IV : énergie d'activation de la conductivité électrique des phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.0, 0.03$ et 0.06) et des phases désintercalées Li_xCoO_2 ($y = 0.98$ et 0.96).

D.3.3.2. Pouvoir thermoélectronique

La variation thermique du pouvoir thermoélectrique, entre 77 et 300 K, des diverses phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.0, 0.03$ et 0.06) est représentée sur la Fig. D.11. Dans tous les cas, la valeur positive du coefficient Seebeck confirme que les porteurs de charges majoritaires sont des trous électroniques. En effet, lors de la substitution du Mg^{2+} au Co^{III} , des ions Co^{IV} avec un électron célibataire dans l'orbitale t_{2g} (t_{2g}^5) sont créés afin d'assurer la compensation des charges ^{10,11}.

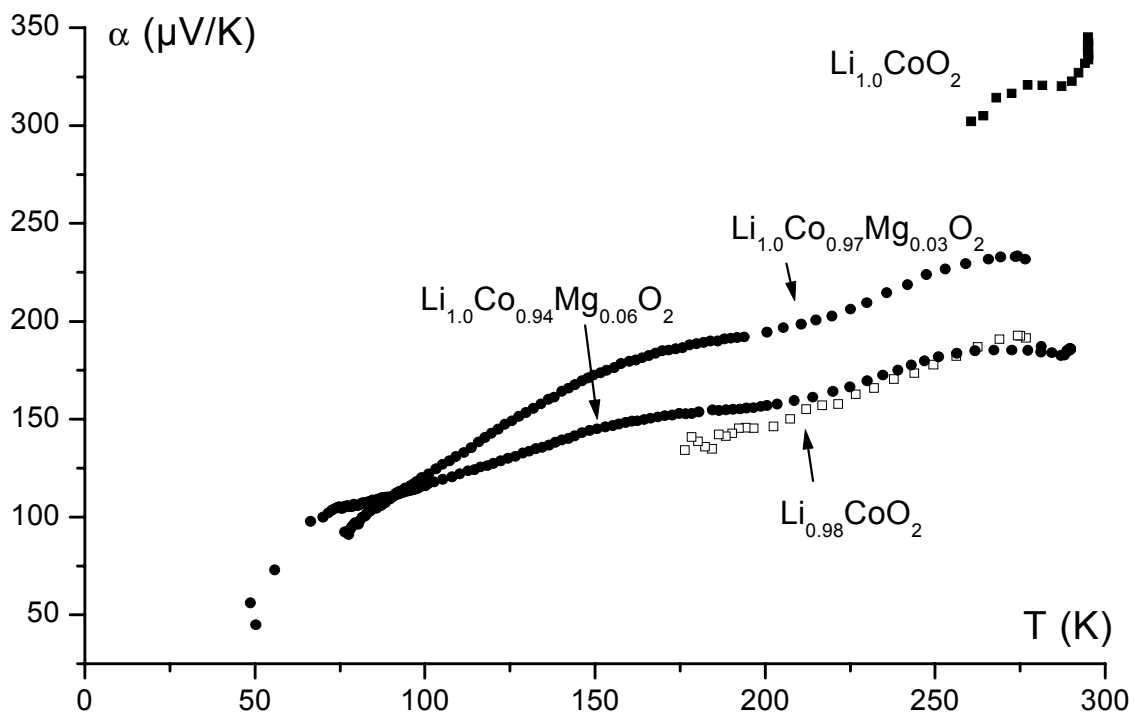


Fig. D.11 : variation thermique du coefficient Seebeck des phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.0, 0.03$ et 0.06).

La valeur importante du pouvoir thermoélectrique pour tous les matériaux est typique d'un caractère semi-conducteur, ce qui est en bon accord avec les résultats des mesures de conductivité électronique. On voit de plus que la valeur du coefficient Seebeck diminue avec l'augmentation du taux de magnésium dans les matériaux de départ. Ceci est dû au fait que la concentration en porteurs de charges augmente avec le taux de magnésium.

D.3.3.3. Discussion des propriétés électriques

La comparaison des mesures de conductivité DC des phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.0, 0.03$ et 0.06) avec celle des phases désintercalées $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ doit se faire en prenant en compte le fait que les mécanismes de conduction qui régissent ces deux systèmes sont très différents.

En effet, dans le système Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$), les phases peu désintercalées $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$ et $\text{Li}_{0.96}\text{CoO}_2$ présentent un caractère semi-conducteur global résultant d'un hopping $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{IV}}$ qui s'instaure dans tout le matériau et qui est associé à l'existence, dans l'espace interfeuillet, d'une mobilité des ions et des lacunes de lithium. Ce phénomène de hopping contribue d'autant plus à la conductivité que le nombre d'ions Co^{IV} localisés est élevé ; la conductivité DC augmente donc lors de la désintercalation du lithium. Lorsque la quantité d'ions Co^{IV} augmente plus encore, une délocalisation électronique apparaît, induisant un comportement métallique et une augmentation drastique de la conductivité DC (cf. Chapitre A.). Dans les phases substituées au magnésium, l'étude par RMN du ^7Li a mis en évidence la présence de « zones métalliques » situées autour des ions magnésium et qui interagissent vraisemblablement peu entre elles, ne menant pas, à l'échelle macroscopique, à un comportement métallique. La valeur absolue de la conductivité DC augmente et l'énergie d'activation diminue avec le taux de magnésium dans les phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ car le nombre et la proximité de ces « domaines métalliques » augmentent mais l'énergie d'activation reste importante car il n'y a pas d'interaction majeure entre ces domaines qui sont séparés par des zones de type LiCoO_2 de conductivité très faible.

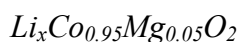
Au regard des mesures de conductivité DC, il apparaît donc que le hopping $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{IV}}$ s'instaurant lors de la désintercalation du lithium dans LiCoO_2 permet d'obtenir une conductivité plus élevée que celle générée par l'existence de petites « zones métalliques »

situées autour des ions Mg^{2+} comme dans les phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, et séparées par des zones de faible conductivité.

Dans le système Li_xCoO_2 , quel que soit le taux de lithium dans la structure, la distance Co-Co est inférieure à la valeur R_c (cf. chapitre A). Une délocalisation électronique est alors attendue quelque soit x . Le caractère semi-conducteur des phases Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$; $0.94 < x \leq 1.0$) n'est qu'une conséquence de la faible proportion d'ions Co^{IV} et le nombre de trous dans la bande t_{2g} . Il convient alors de remarquer l'influence de l'effet stérique du magnésium sur les propriétés électroniques très particulières des phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$. Considérant la taille importante de l'ion Mg^{2+} (en site octaédrique : $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{\text{III}}} = 0.545 \text{ \AA}$, $r_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ \AA}$ ¹⁶) en substitution du cobalt, les octaèdres CoO_6 qui entourent l'octaèdre MgO_6 se trouvent comprimés. Le caractère métallique induit localement par l'ion Mg^{2+} provient alors vraisemblablement de la contrainte imposée par la taille de l'ion Mg^{2+} , rôle qui n'est pas assuré par les lacunes de lithium générées lors de la désintercalation dans les phases Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$; $0.94 < x \leq 1.0$).

D.4. Etude des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0.50 \leq x \leq 1.0$)

L'étude structurale et physico-chimique du système $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ a permis de montrer que ces matériaux substitués possèdent une structure lamellaire isotype de celle de LiCoO_2 , les ions magnésium occupant uniquement le site du Co. Néanmoins, quel que soit le taux de Mg dans la structure, la substitution du Mg au Co s'accompagne toujours de la présence d'un défaut structural associé à l'existence d'ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ et d'un déficit en oxygène. Nous avons de plus confirmé que la substitution du magnésium au cobalt s'accompagne d'une forte augmentation de la conductivité DC des phases de départ grâce à un comportement électronique tout à fait particulier. En effet, le dopage par les ions Mg^{2+} conduit à la création d'électrons itinérants dans des petites « zones métalliques ». Considérant que la phase non substituée LiCoO_2 possède un caractère isolant très marqué, cette amélioration de la conductivité de départ rend les phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ intéressantes d'un point de vue industriel. Nous avons donc mené une étude complète sur les matériaux désintercalés $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ afin de tester leur intérêt d'un point de vue appliqué en tant que matériau d'électrode positive pour des batteries au lithium et, de manière plus fondamentale, afin de suivre l'évolution de ces propriétés électroniques tout à fait particulières au cours de la charge.

D.4.1. Etude électrochimiqueD.4.1.1. *Étude des transitions de phase dans le système*

Les courbes de charge galvanostatique à régime lent (C/200) des batteries $\text{Li}/\text{LIPF}_6\text{-PC-EC-DEC}/\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$; $y = 0.0$ et 0.05) sont montrées sur la Fig. D.12. Alors que la courbe de charge de LiCoO_2 stoechiométrique présente un plateau de potentiel autour de 3.93 V associé au domaine biphasé pour $0.75 \leq x \leq 0.94$ et la trace de la distorsion monoclinique pour $x = 0.50$ associée à l'ordre lithium/lacune dans l'espace interfeuillet, l'évolution monotone du potentiel de charge lors de la désintercalation du lithium dans $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ suggère que la présence d'un taux significatif d'ions Mg^{2+} dans le matériau entraîne la disparition des deux transitions de phase. Les courbes dérivées $-dX/dV = f(x)$ correspondant au premier cycle dans les deux matériaux sont aussi représentées en insert. Aucun pic fin caractéristique d'une transition du premier ordre n'est observé sur la courbe dérivée issue du matériau substitué $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ au cours du cyclage, confirmant l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition étudié.

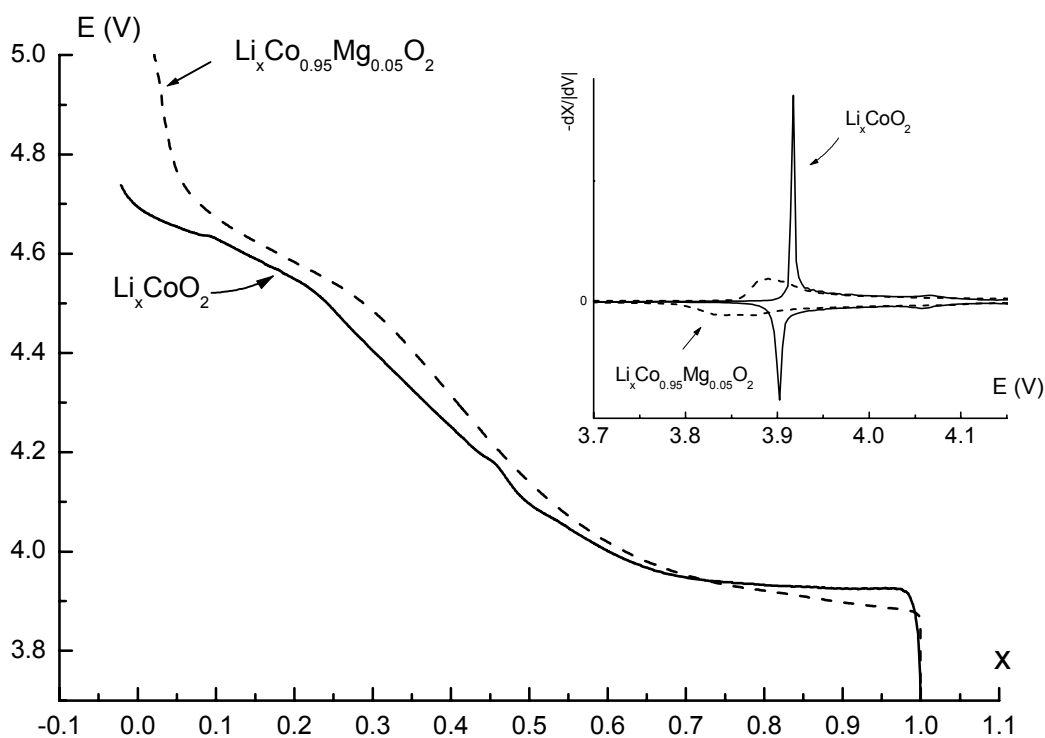


Fig. D.12 : courbe de première charge à régime lent (C/200) des batteries $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$; $y = 0.0$ et 0.05)

Afin de vérifier l'hypothèse de la présence d'une solution solide lors de la désintercalation du lithium dans $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, nous avons mené une étude par DRX sur des matériaux désintercalés électrochimiquement. Les diffractogrammes X des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ($0.30 \leq x \leq 1.0$), présentés Fig. D.13, montrent que toutes les phases cristallisent dans le système rhomboédrique avec le groupe d'espace $R\bar{3}m$ et qu'une solution solide existe sur tout le domaine de composition étudié. Ceci complète les résultats de Tukamoto *et al.* qui avaient montré que la substitution du Mg au Co permettait de supprimer le domaine biphasé observé au début de la charge de LiCoO_2 ¹⁰.

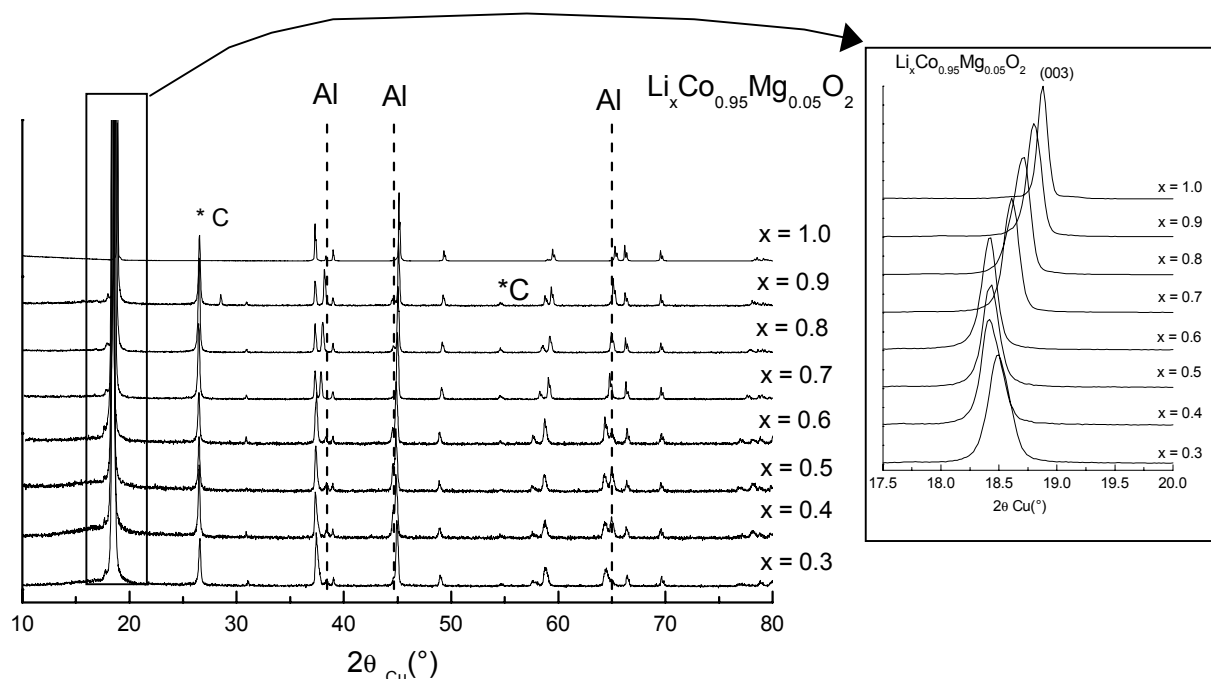


Fig. D.13 : diffractogrammes X des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ($0.30 \leq x \leq 1.0$) désintercalées électrochimiquement. A droite, détail de l'évolution de la raie (003).

L'évolution des paramètres de maille hexagonaux a_{hex} et c_{hex} est représentée Fig. D.14 et comparée à celle du système Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$) qui présente un domaine biphasé entre $x = 0.75$ et 0.94 . On retrouve l'évolution logique des paramètres de maille observés lors de la désintercalation du lithium dans les oxydes Li_xMO_2 . En effet, au cours de la désintercalation électrochimique, il y a, dans un premier temps, diminution de la distance métal-métal interfeuille (paramètre a_{hex}) en raison de l'oxydation des cations de transition et augmentation de la distance interfeuille ($c_{\text{hex}}/3$) en raison de l'accroissement des répulsions électrostatiques entre les feuillets suite à la création de lacunes dans l'espace interfeuille. Dans le cas du système $\text{Li}_x\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, au delà de $x = 0.50$, nous pouvons remarquer une chute du paramètre c_{hex} en raison de l'augmentation de la covalence de la liaison Co-O qui

conduit à la fois à un écrasement des feuillets et à une réorganisation des charges autour des ions oxygène conduisant à une diminution des répulsions électrostatiques entre les feuillets.

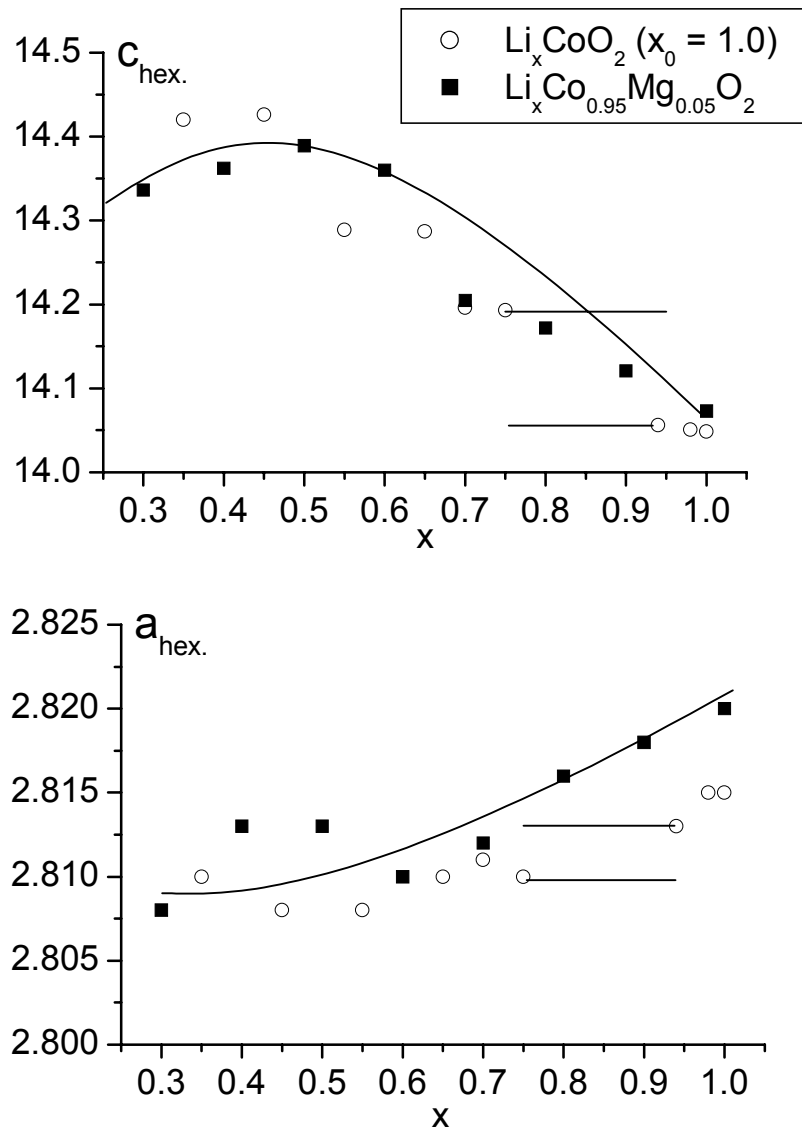


Fig. D.14 : évolution des paramètres de maille hexagonaux a_{hex} et c_{hex} des systèmes $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$; $y = 0.0$ et 0.05) au cours de la charge électrochimique.

Discussion

Nous venons de mettre en évidence que la substitution du magnésium au cobalt se traduit par l'absence de transitions de phase lors de la charge de la batterie. Deux raisons peuvent expliquer ce résultat :

- Il est connu en effet que la substitution d'un tiers élément M au cobalt dans LiCoO_2 conduit à la disparition des transitions de phase lors de la désintercalation du

lithium ($M = \text{Ni}^{23}, \text{Fe}^9, \text{Al}^{24}, \text{Mn}^5$..etc). Ce phénomène est aussi couramment observé dans le composé parent LiNiO_2 ^{12,25-27}. En effet, les éléments M en se substituant au cobalt (ou au nickel) perturbent l'ordonnement des cations métalliques et empêchent les réarrangements ioniques et électroniques qui s'opèrent normalement lors de l'oxydation du matériau conduisant ainsi à l'existence d'une solution solide lors de la désintercalation du lithium. Il convient néanmoins de remarquer que, si dans le système parent $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$, il est nécessaire de substituer plus de 10% d'ions Ni au Co pour permettre la disparition de la distorsion monoclinique, dans le cas présent, une faible quantité d'ions Mg^{2+} (5%) suffit à faire disparaître totalement les transitions de phase lors de la désintercalation du lithium des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$.

- il convient de prendre en compte que tous les matériaux substitués $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ possèdent un défaut structural associé à la présence d'ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ et à un déficit en oxygène dans le matériau, défaut dont l'origine avait été attribué dans le cas des phases non dopées au Mg à une surstoéchiométrie en lithium lors de la synthèse. Il a déjà été montré que ce défaut supprime toutes les transitions de phase lors de la désintercalation du lithium dans les matériaux $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$ ²⁸ et $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2$ comme nous l'avons vu dans les deux chapitres précédents.

D.4.1.2. Évaluation des performances électrochimiques en cyclage

Les batteries $\text{Li}/\text{LiClO}_4\text{-PC}/\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ont été cyclées à régime C/20 (un électron échangé en 20 h) entre 2.7 et 4.15V ($j = 400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $m_{\text{Li}(\text{CoMg})\text{O}_2} = 15 \text{ mg}$). Les tests ont été menés sur les matériaux contenant 3, 5 et 6% de magnésium et sont comparés sur la Fig. D.15 à ceux obtenus pour LiCoO_2 stoechiométrique. Les valeurs de capacité réversible sont aussi notées sur la figure pour le premier et le dixième cycle.

L'allure des courbes électrochimiques montre que, quel que soit les taux de magnésium dans le matériau actif, la réversibilité du processus de désintercalation-intercalation des ions lithium est très satisfaisante. De plus, la polarisation des batteries est faible dans tous les cas. Néanmoins, il convient de remarquer que la fin de décharge des matériaux substitués présente une pente moins abrupte comparée à la brutale chute du potentiel observée dans le système non substitué. Cette particularité, déjà observée dans le cas de la phase non substituée surstoéchiométrique en lithium $\text{Li}_{1.10}\text{CoO}_2$, suggère que la capacité récupérée en décharge sera alors fortement dépendante du potentiel limite de fin de

décharge. Par analogie avec les résultats de l'étude en cyclage des phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ surstoéchiométriques en lithium (chapitre B.3.1.2), cette évolution particulière de la forme des courbes de cyclage des phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ avec y suggère qu'il y a un taux croissant de défauts structuraux lorsque le taux de Mg augmente, en bon accord avec les résultats des mesures de spectroscopie de RMN (chapitre D.3.2).

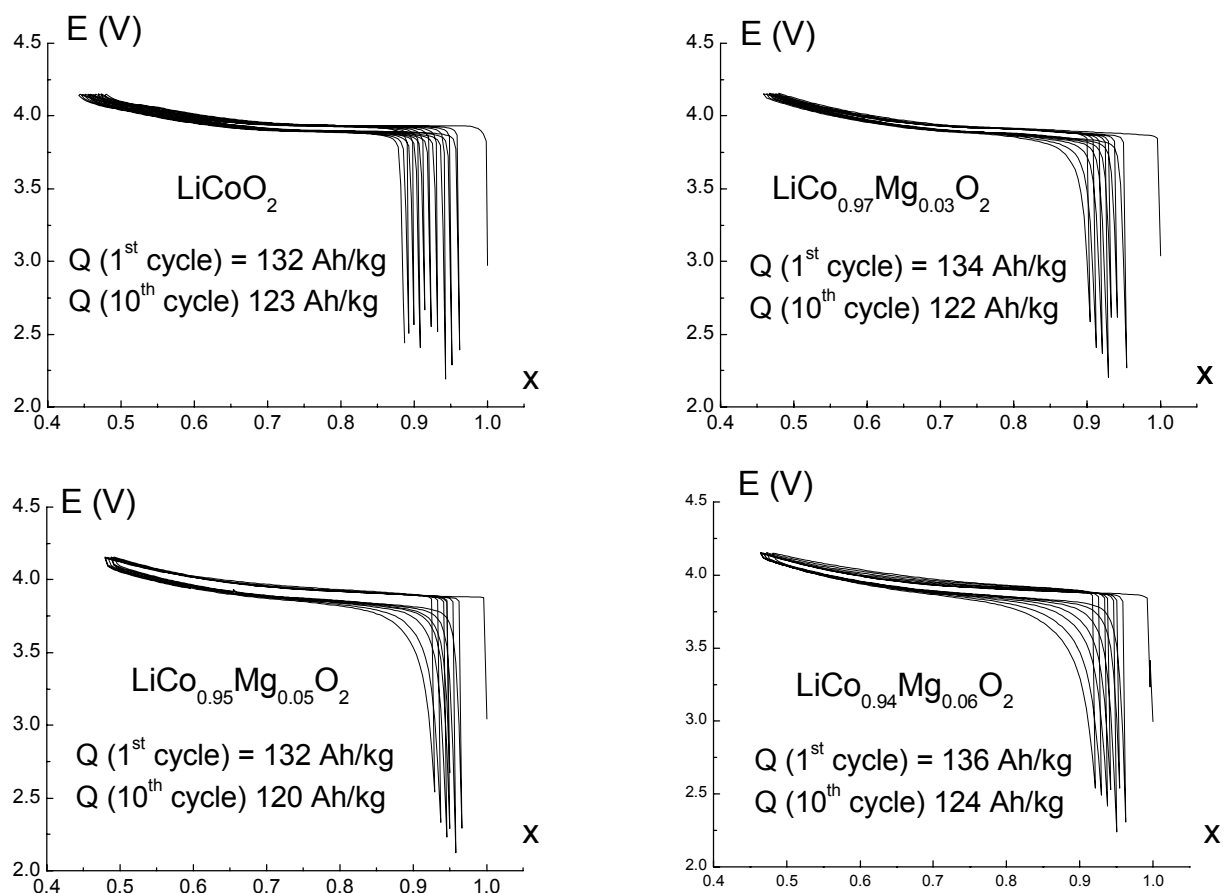


Fig. D.15 : courbes de cyclage galvanostatique à C/20 des $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($y = 0.0, 0.03, 0.05$ et 0.06).

D.4.1.3. Stabilité structurale en cyclage

Afin de tester la stabilité structurale en cyclage des phases dopées au Mg, nous avons mené une étude par diffraction des rayons X sur une phase $\text{Li}_x\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ayant subi 60 cycles. A la fin de la dernière décharge, une série de relaxations-décharges a permis de réintercaler un maximum d'ions Li^+ ($x_{\text{final}} \# 0.97$; $j = 400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $m_{\text{Li}(\text{CoMg})\text{O}_2} = 15 \text{ mg}$, entre 2.7 et 4.15 V, critère de stabilité en relaxation = 0.1 mV/h). L'affinement des paramètres

de maille mené sur le diffractogramme X de la phase cyclée montre que la structure rhomboédrique est conservée et que les paramètres de maille de la phase cyclée déchargée sont très proches de ceux de la phase de départ (Fig. D.16).

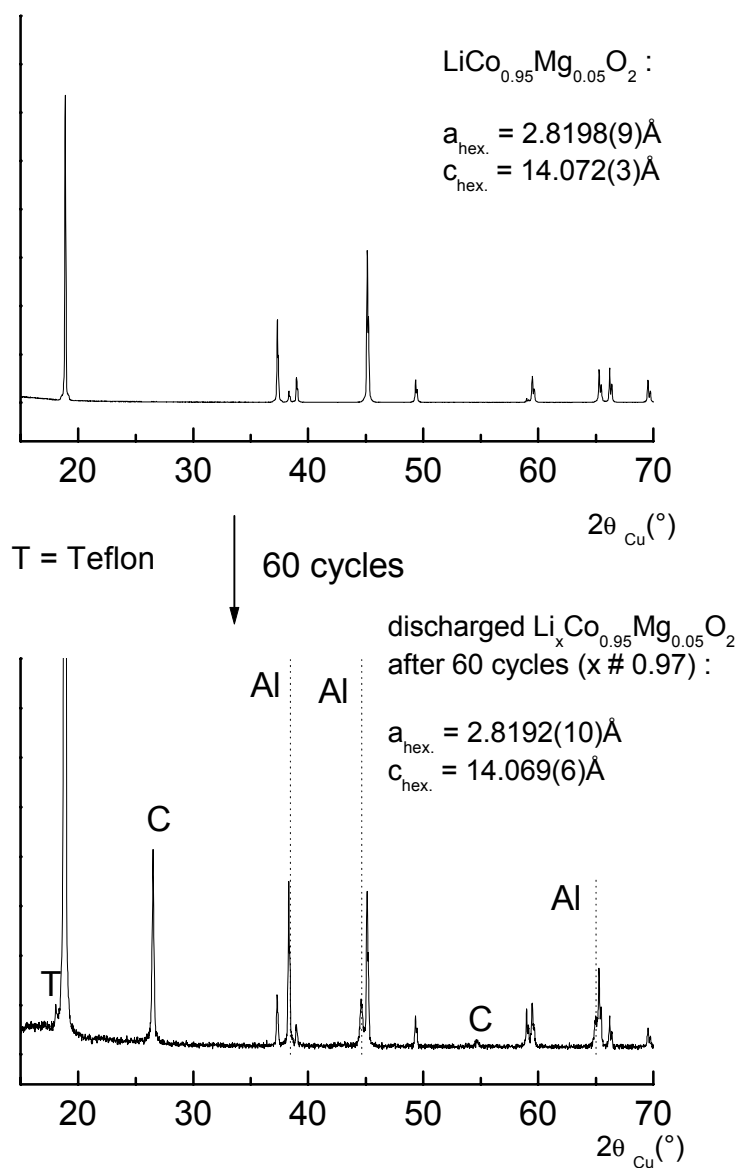


Fig. D.16 : diffractogrammes X de la phase de départ $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ et de la phase $\text{Li}_x\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ récupérée après 60 cycles. Les paramètres de maille sont aussi indiqués.

Ceci suggère qu'il n'y a aucune migration des ions Mg^{2+} du feuillet vers l'interfeuillet, contrairement à ce qui est observé dans le système parent $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mg})\text{O}_2$ au cours du cyclage électrochimique. En effet, alors que pour la phase de départ $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$, les paramètres de maille sont $a_{\text{hex.}} = 2.8751(2)\text{Å}$ et $c_{\text{hex.}} = 14.219(2)\text{Å}$, la phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.92}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ cyclée 50 fois possède un paramètre $a_{\text{hex.}} = 2.8816(2)\text{Å}$ légèrement plus élevé ($c_{\text{hex.}} = 14.236(2)\text{Å}$). Cette augmentation du paramètre $a_{\text{hex.}}$ après cyclage a été attribuée à la migration du

magnésium du feuillet vers l'espace interfeuillet, les lacunes ainsi générées dans le feuillet contribuant à une augmentation significative de la distance moyenne « Ni-Ni » intrafeuillet¹². On note de plus que les raies de diffraction sont très fines même après cyclage, ce qui témoigne de la conservation d'une bonne cristallinité résultant d'une relaxation douce des contraintes imposées par les variations de volume lors du cyclage.

D.4.2. Etude par RMN MAS du ^7Li des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$) et ($x_0 = 1.10$).

D.4.2.1. *Le système $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$)*

Les Fig. D.17 et D.18 montrent les spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des divers matériaux $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$) pour $0.50 \leq x \leq 1.0$. Ces spectres ont été, en partie, enregistrés à Strasbourg en collaboration avec J. Hirschinger.

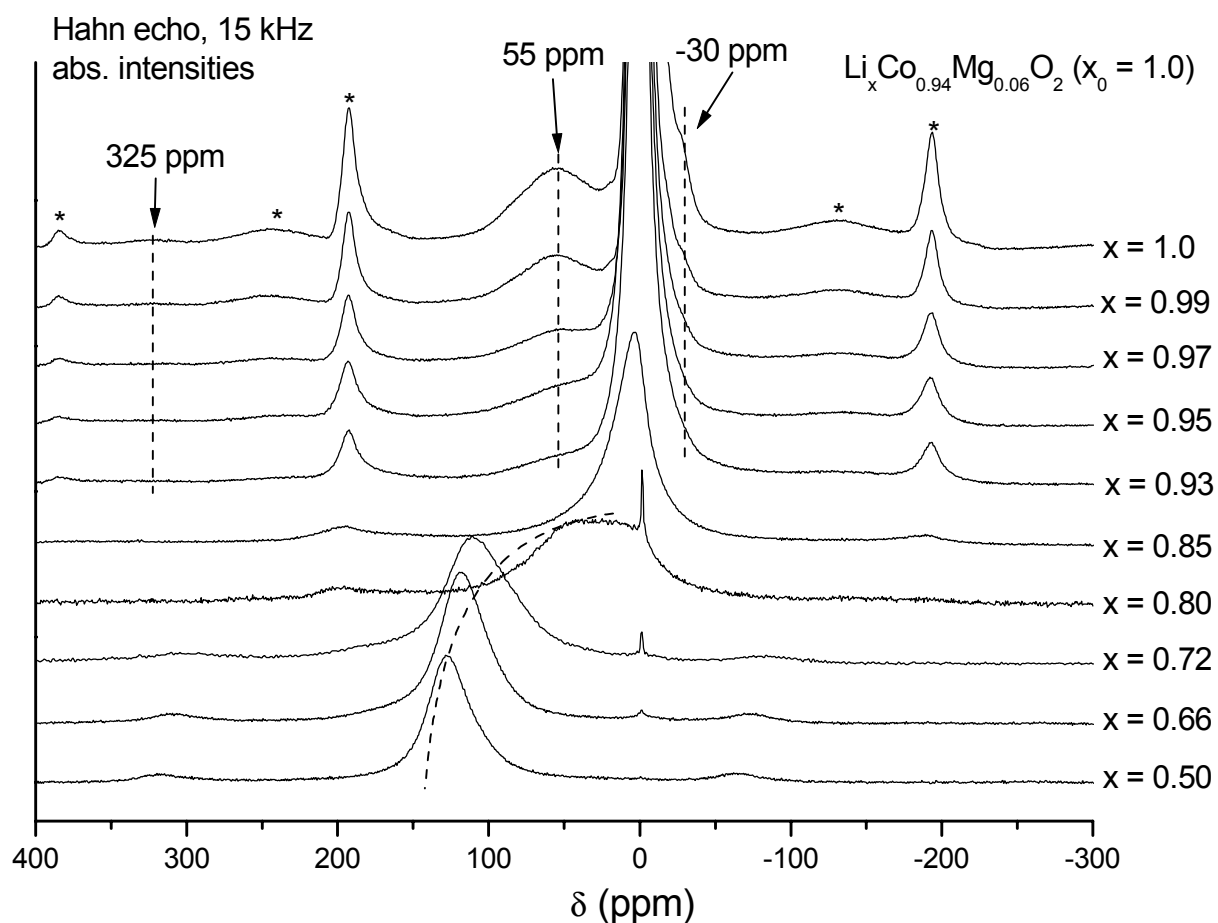


Fig. D.177 : spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$) pour $0.50 \leq x \leq 1.0$., * = bandes de rotation.

Pour $0.85 \leq x \leq 1.0$, comme dans le cas du système non substitué Li_xCoO_2 ($x_0 > 1.0$) mais de manière moins rapide, l'oxydation des ions cobalt conduit dans un premier temps à la disparition des signaux relatifs aux ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$, à 325, -10 et -30 ppm. Dans le même temps, on observe une nette diminution de l'intensité du signal central à 0 ppm ainsi que du « déplacement de Knight » à 55 ppm relatif aux ions Co^{IV} soumis à une délocalisation électronique autour des ions Mg^{2+} . La désintercalation du lithium conduit donc, dans un premier temps, à une perte globale d'intensité du signal résultant de la création d'ions Co^{IV} localisés lors de l'oxydation du cobalt dans le domaine de composition $0.85 \leq x \leq 1.0$. En effet, comme nous l'avons vu en détail dans le chapitre A, la présence d'ions Co^{IV} localisés conduit à une perte d'observabilité des ions Li^+ environnants et donc à une diminution rapide de l'intensité totale du signal ²².

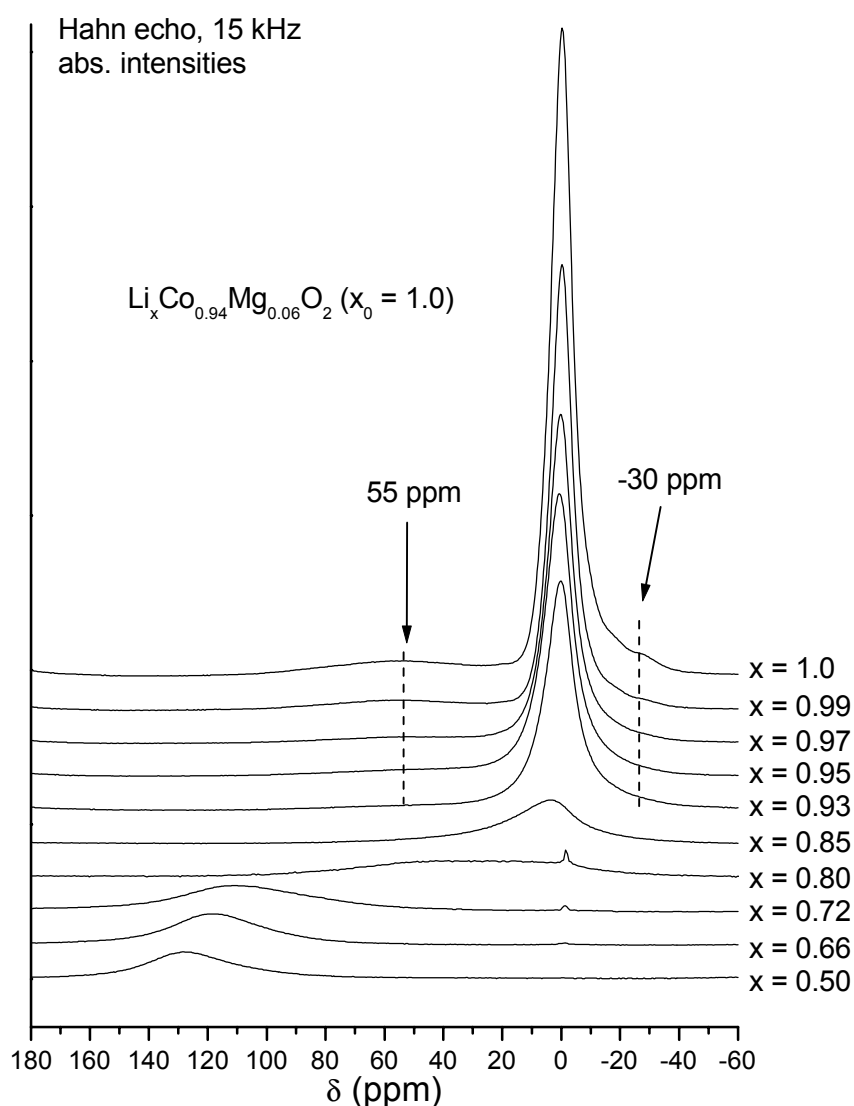


Fig. D.18 : détail du signal central des spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$) pour $0.50 \leq x \leq 1.0$.

Pour $0.72 \leq x < 0.85$, un nouveau signal croît aux dépens du signal à 0 ppm et dont la position se déplace lors de la désintercalation dans le domaine 40-100 ppm. Par analogie avec le système non substitué Li_xCoO_2 ($x_0 > 1.0$), nous attribuons ce signal déplacé à une interaction de type « déplacement de Knight ». Cela suggère qu'il existe, dans un deuxième temps de la désintercalation, une tendance à la délocalisation électronique mais qu'elle ne s'amorce que dans des zones de petite taille au sein du cristal (cf. chapitre B).

Pour $x < 0.72$, le signal à 0 ppm a disparu et le nouveau signal se déplace avec l'augmentation du caractère métallique du matériau.

D.4.2.2. Le système $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.10$)

Les Fig. D.19 et D.20 montrent les spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des divers matériaux $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($0.60 \leq x \leq 1.10$) issus de la phase $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ synthétisée avec excès de lithium. L'évolution générale est la même que dans le cas des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$).

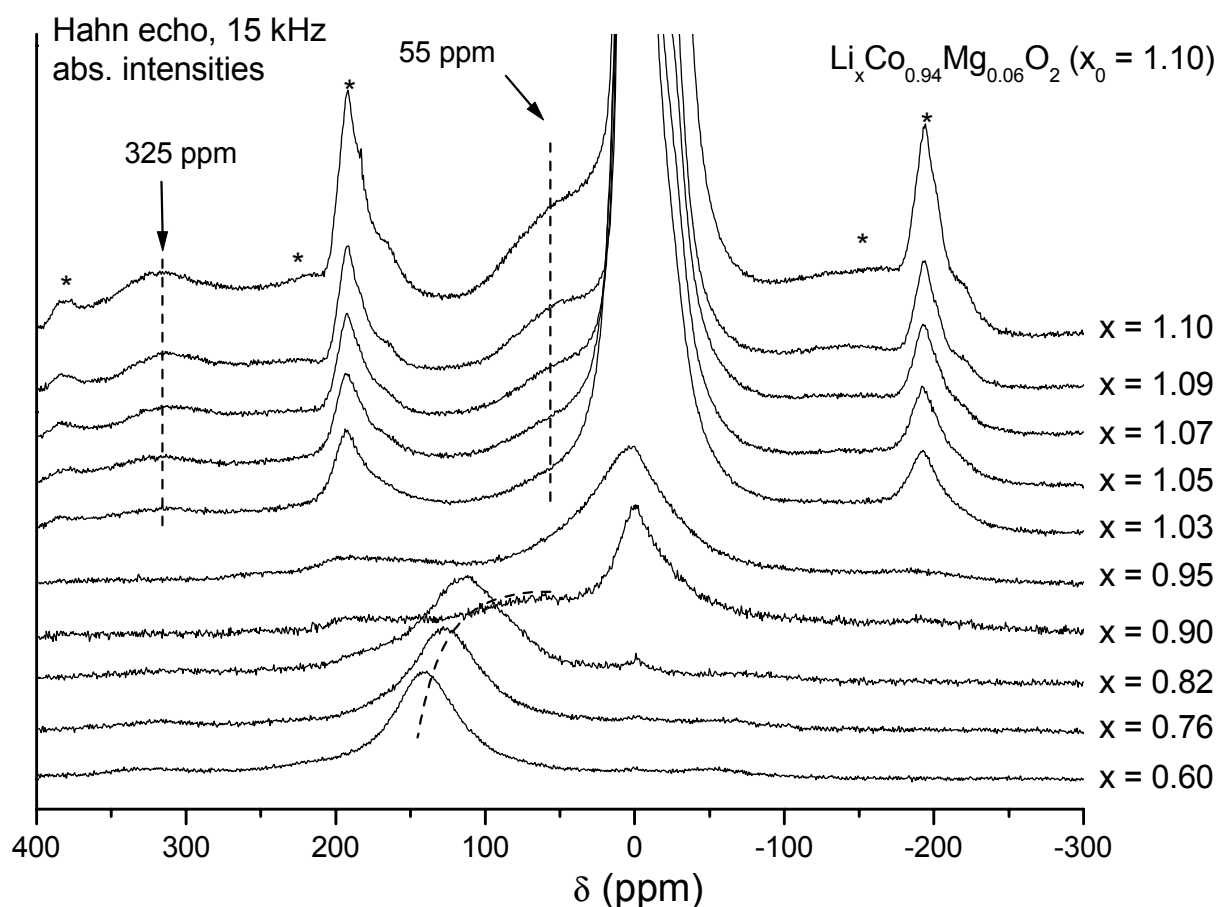


Fig. D.19 : spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.10$) pour $0.60 \leq x \leq 1.10$, * = bandes de rotation.

Pour $0.95 \leq x \leq 1.10$, on observe d'abord la disparition des signaux relatifs aux ions Co^{3+} au début de la désintercalation. Dans le même temps, le signal à 55 ppm relatif aux ions Co^{IV} soumis à une délocalisation électronique autour des ions Mg^{2+} diminue très fortement indiquant là encore une tendance très marquée à la localisation électronique dans le système lors de la désintercalation du lithium. Le caractère localisé des ions Co^{IV} générés lors de l'oxydation du matériau est particulièrement évident à partir de $x = 0.95$, l'intensité globale du signal étant très faible comparativement à celle de la phase de départ.

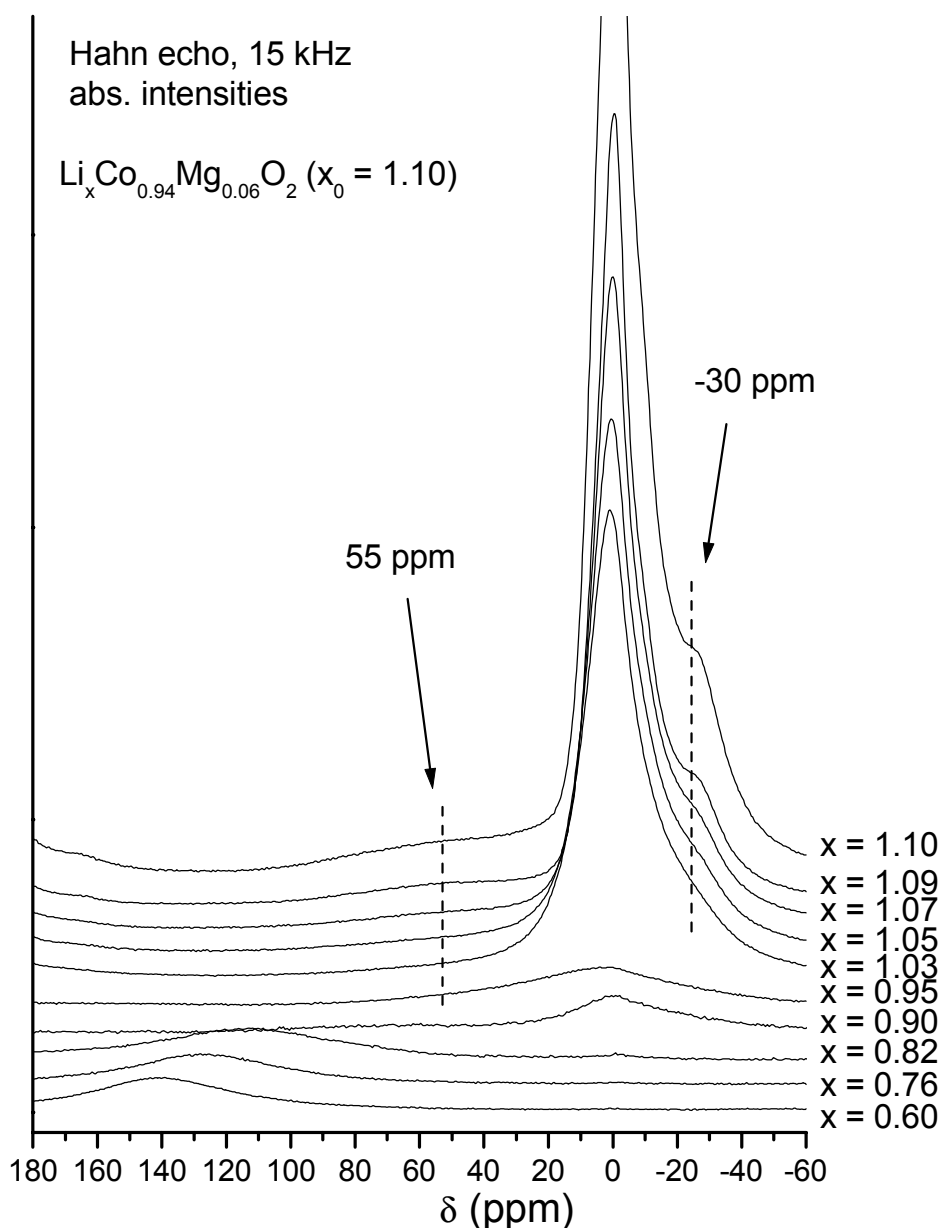


Fig. D.20 : détail du signal central des spectres de RMN MAS du ^7Li à 15 kHz des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2 (x_0 = 1.10)$ pour $0.60 \leq x \leq 1.10$.

Pour $0.82 \leq x \leq 0.95$, comme observé précédemment, un deuxième signal déplacé dans le domaine 50-100 ppm croît aux dépens du signal à 0 ppm, résultant de l'existence et de la croissance, à l'échelle locale, de domaines pseudo-métalliques dans le matériau.

Pour $x < 0.82$, seul le nouveau signal subsiste, dont le déplacement augmente avec le caractère métallique dans le matériau.

D.4.3. Propriétés électriques des phases désintercalées

$\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$) et ($x_0 = 1.10$).

Les résultats de RMN MAS du ^7Li des systèmes $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$ et 1.10) pour $0.50 \leq x \leq 1.0$ ont montré que l'évolution des propriétés électroniques est la même, quel que soit le taux de lithium introduit nominale. Les résultats des mesures électriques confirment ces similitudes puisqu'ils sont identiques pour les deux systèmes $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$ et 1.10). En conséquence, seules les courbes relatives au matériaux $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$) seront présentées.

D.4.3.1. Conductivité électronique

Les courbes de variation du logarithme de la conductivité électronique en fonction de l'inverse de la température pour les matériaux $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$), $0.50 \leq x \leq 1.0$ sont présentées Fig. D.21.

Dans tous les cas, la conductivité est thermiquement activée, puisqu'elle augmente avec la température. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un phénomène de saut électronique $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{IV}}$ se met en place dans le matériau au début de la désintercalation du lithium. En effet, la RMN du ^7Li a montré la forte localisation des électrons dans les phases peu désintercalées $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$, l'oxydation des ions Co^{III} diamagnétiques conduisant à la création d'ions Co^{IV} localisés avec électron célibataire dans l'orbitale t_{2g} (t_{2g}^5)²². Pour $0.85 \leq x \leq 1.0$, la conductivité augmente et l'énergie d'activation diminue lors de l'oxydation du cobalt car le nombre et la mobilité des porteurs de charges augmentent. Ce résultat montre, comme nous l'avons discuté précédemment (chapitre D.3.3.3), que le hopping $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Co}^{\text{IV}}$ s'instaurant lors de la désintercalation du lithium permet d'obtenir une conductivité plus

élevée que celle générée par l'existence de petites « zones métalliques » situées autour des ions Mg^{2+} et séparées par des zones de faible conductivité (sans Mg) dans les phases de départ $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$.

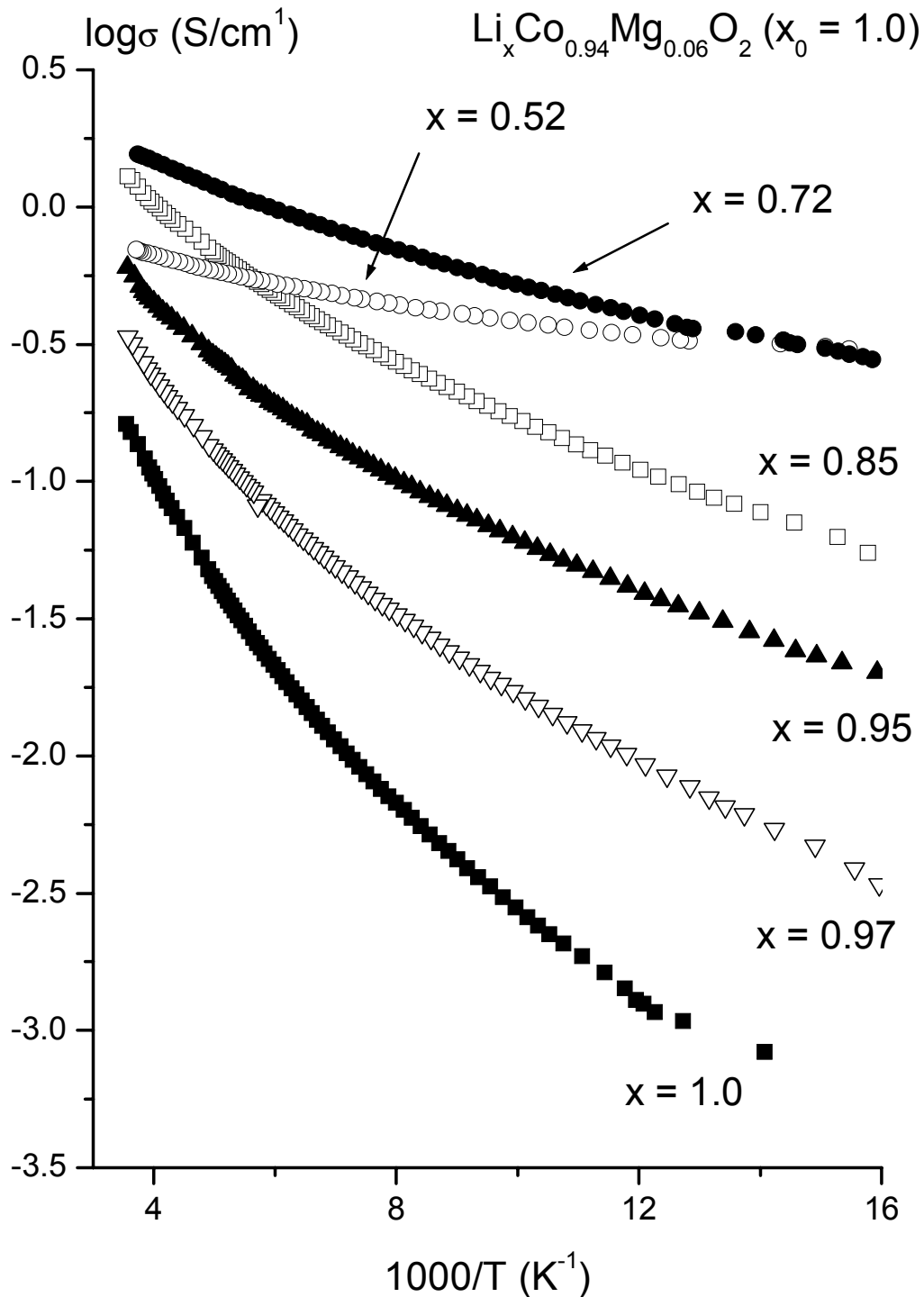


Fig. D.21 : variation du logarithme de la conductivité électronique en fonction de l'inverse de la température pour les matériaux $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$), $0.50 \leq x \leq 1.0$

Nous pouvons remarquer que la courbe de conductivité du matériau $\text{Li}_{0.52}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$) présentée Fig. D.21 est peu dépendante de la température. Compte tenu des résultats obtenus par RMN du ^7Li sur les matériaux très désintercalés ($0.50 \leq x \leq 0.72$), on peut s'étonner de ne pas observer un réel comportement métallique sur les courbes de conductivité. Ceci pourrait résulter de la présence dans le matériau des ions Mg^{2+} qui bloquent la délocalisation à l'échelle macroscopique mais pourrait aussi être expliqué par le fait que les mesures de conductivité sur pastilles frittées sont très sensibles à leur compacité, et dans le cas des matériaux désintercalés, les variations de paramètres de maille induisent des contraintes conduisant à des pertes locales de contact inter-granulaire.

D.4.3.2. Pouvoir thermoélectronique

La Fig. D.22 montre les variations du coefficient Seebeck en fonction de la température pour les phases $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$), $0.50 \leq x \leq 1.0$.

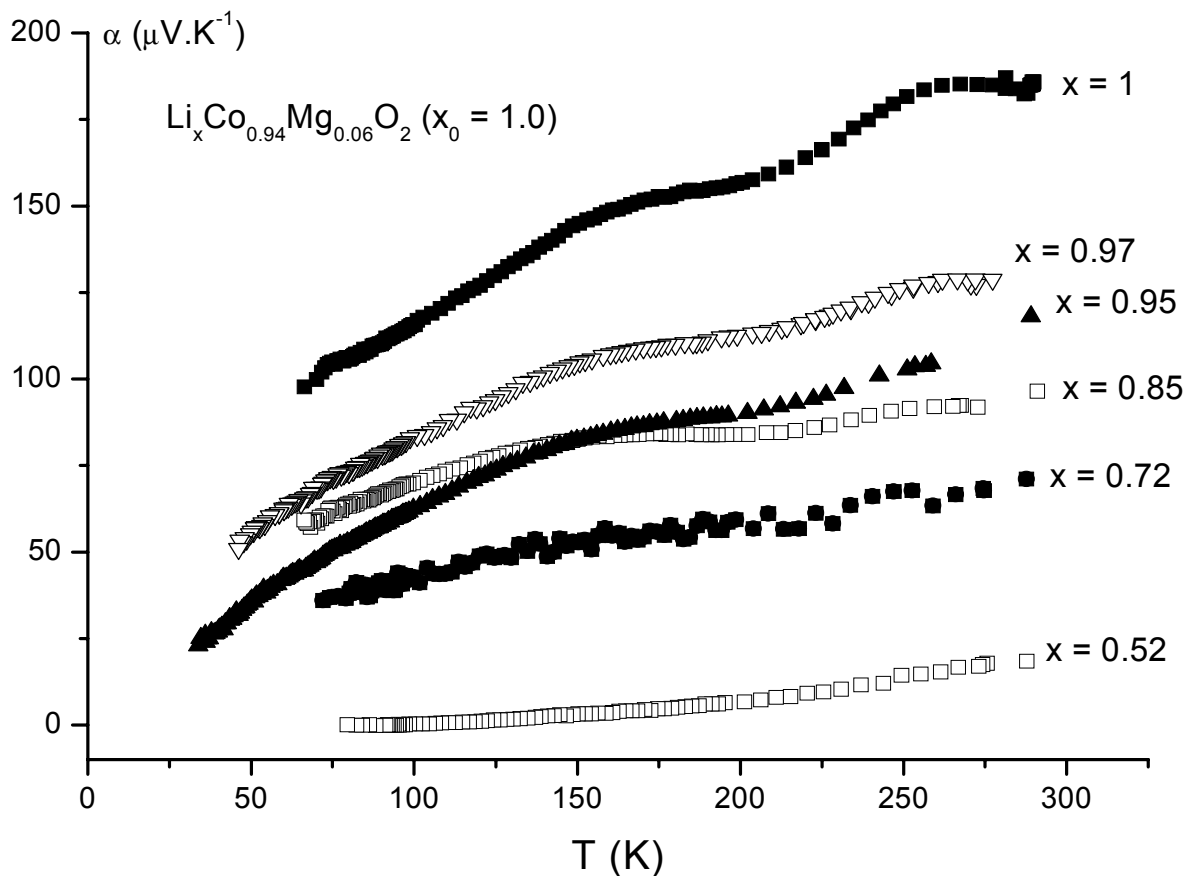


Fig. D.22 : variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour les phases $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$), $0.50 \leq x \leq 1.0$.

Les résultats sont comparables à ceux obtenus dans le cas des matériaux désintercalés non substitués au Mg (cf. chapitres A. et B.)^{22,28}. Dans tous les cas, la valeur positive du coefficient Seebeck montre que les porteurs de charge majoritaires sont des trous électroniques provenant de la présence dans le matériau d'ions Co^{IV} en configuration électronique t_{2g}^5 . Pour $0.93 \leq x \leq 1.0$, la valeur élevée du pouvoir thermoélectronique ainsi que sa variation non linéaire avec la température sont typiques d'un comportement semi-conducteur, en bon accord avec les observations faites précédemment par RMN et mesures de conductivité électronique. Pour les matériaux les plus désintercalés ($\text{Li}_{0.52}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$)) la linéarité de la courbe $\alpha = f(T)$ et les faibles valeurs de coefficient Seebeck, qui tend vers 0 lorsque la température décroît, sont caractéristiques d'un comportement pseudo-métallique en total accord avec les mesures de RMN MAS du ^7Li .

D.5. Discussion générale. Conclusion

Cette étude reprend les résultats antérieurs de Tukamoto *et al.*, confirmant le caractère lamellaire des phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ et montrant ainsi que les ions Mg^{2+} se substituent aux ions Co^{III} et conduisent à la création d'ions Co^{IV} qui induisent des « domaines métalliques »^{10,11}. Néanmoins, afin de conserver l'électronéutralité à l'échelle locale, les ions Co^{IV} et donc les domaines métalliques restent à proximité des ions Mg^{2+} . Ce comportement très particulier de délocalisation électronique à courte distance conduit à une augmentation significative de la conductivité DC par rapport à LiCoO_2 .

Néanmoins, une étude détaillée par spectroscopie de RMN MAS du ^7Li et diffraction des rayons X a montré qu'il n'était pas possible de synthétiser des phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ où le magnésium, en se substituant au Co, ne conduirait qu'à la création d'ions Co^{IV} menant à la formule chimique $[\text{Li}]_{\text{interfeuille}}[(\text{Co}^{\text{IV}}_y\text{Mg}^{2+}_y\text{Co}^{\text{III}}_{1-2y})_{\text{feuille}}\text{O}_2$. En effet, la substitution du Mg au Co conduit toujours à la création d'un défaut structural générant des ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ associés à des lacunes d'oxygène dans le matériau dans les phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$) (Chapitre B). Cette tendance à générer à la fois des ions Co^{IV} une autre espèce d'ions Co paramagnétiques, induisant des résultats de RMN comparables à ceux obtenus pour les phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$) a déjà été mentionnée par Carewska *et al.*¹¹. Ceci est confirmé par nos

tentatives infructueuses de préparer une phase volontairement déficitaire en lithium, $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$, qui n'aurait contenu que des ions Co^{IV} .

Il convient de noter que ces ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ particuliers sont situés à proximité de certains ions Mg^{2+} . En effet, les valeurs de déplacement isotrope observées par RMN du ^7Li dans les phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ pour les ions Li^+ à proximité d'ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ sont sensiblement différentes de celles observées dans les systèmes $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$) (cf. chapitres B.), suggérant donc que l'ion magnésium en substitution perturbe l'environnement géométrique des ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$. Dans le même temps, la délocalisation électronique induite par les ions Co^{IV} autour du Mg et associée au signal à 55 ppm sur les spectres de RMN du ^7Li est fortement perturbée dans les phases $\text{Li}_{1.10}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ surstoichiométriques en Li où de nombreux ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ (et défauts structuraux) sont mis en évidence par rapport aux phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ stoechiométriques en Li. Enfin, ce défaut structural est systématiquement induit par la présence de Mg dans la structure ; on peut remarquer que la démixtion après un recuit long de la phase $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ conduit à la fois à l'expulsion du Mg^{2+} et la disparition de la majorité des signaux de RMN associés aux ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$, ce qui montre encore l'association du magnésium avec le défaut. Ce phénomène, déjà mis en évidence pour les phases non substituées $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$) (cf. Chapitre B.), suggère que la force motrice de la démixtion est l'instabilité du défaut oxygéné (ou des ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ paramagnétiques comparé aux ions Co^{III} diamagnétiques).

Il convient de revenir sur la distribution très particulière de degrés d'oxydation du Co qui coexistent dans les phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$; on trouve dans la structure des ions Co^{III} , Co^{IV} (associés aux ions Mg^{2+} et qui partagent un électron itinérant avec les Co^{III} voisins) et des ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ piégés dans un défaut structural associé à une lacune d'oxygène. En effet, dans le cas des phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$), la présence d'ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$, associés à un rapport Li/Co strictement supérieur à 1.0 nous a conduit à faire l'hypothèse d'une formule chimique de type $[\text{Li}]_{\text{interfeuille}}[\text{Co}^{\text{III}}_{1-3t}\text{Co}^{3+}_{(\text{is})2t}\text{Li}^+]_{\text{feuille}}[\text{O}_{2-t}]$ (cf. chapitre B.4). Dans le cas des phases dopées $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($x_0 = 1.0$), on peut imaginer un modèle où les ions Mg^{2+} en substitution des ions Co^{III} joueraient le rôle des ions Li^+ dans $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$. Lorsque deux octaèdres MgO_6 partagent des arêtes, la compensation des charges à l'échelle locale ne conduirait pas à la création de deux ions Co^{IV} (qui partagent un électron itinérant avec les Co^{III} voisins), mais à la création d'une lacune d'oxygène associée à ces deux ions Mg^{2+} qui se situent alors dans des pyramides à base carrée MgO_5 . Conséquemment, la troisième pyramide à base carrée qui

partage une lacune (sommet) avec les deux pyramides à base carrée MgO_5 est distordu et conduit à la stabilisation d'un ion $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ (Fig. D.23).

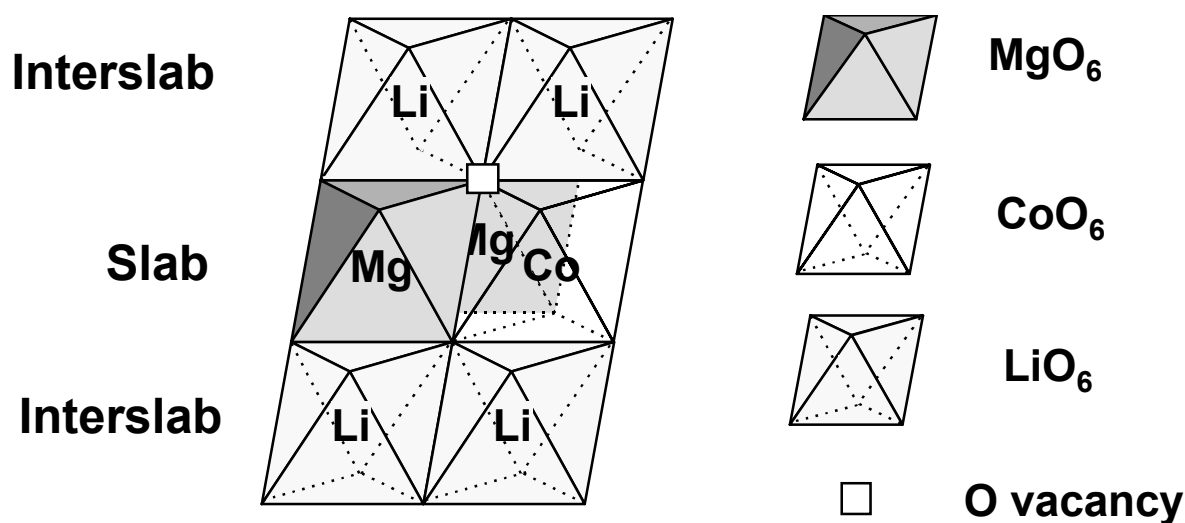


Fig. D.23 : représentation schématique de la configuration locale du défaut structural mis en évidence dans les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$.

La géométrie locale imposée par ces deux pyramides à base carrée MgO_5 adjacentes conduit, pour l'ion $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ associé, à des distances Li-O et Co-O (et donc à des valeurs de déplacement isotrope sur les spectres de RMN du ^7Li) différentes de celles existant dans le système $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$). Ce modèle conduit donc à une formule chimique de type $[\text{Li}]_{\text{interfeuille}}[\text{Co}^{\text{III}}_{1-\delta-t-y}\text{Co}^{3+}_{\text{is}}\delta\text{Co}^{\text{IV}}_t\text{Mg}^{2+}_y]_{\text{feuille}}[\text{O}_{2-\delta}]$. Lorsqu'on ajoute un excès de lithium dans les phases substituées au Mg, le même mécanisme que celui déjà observé dans les phases $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ semble se mettre en place. Néanmoins, les déplacements de contact de Fermi observés pour les signaux de RMN du ^7Li sont les mêmes que dans les phases $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ stoechiométriques en Li et différents de ceux observés dans le système $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$. Ceci suggère que les ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$ (et conséquemment les défauts d'oxygène) liés à la compensation des charges pour les ions Mg^{2+} et Li^+ sont les mêmes dans les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$. Dans tous les cas, si l'on peut aisément imaginer que les conditions de synthèse ne sont pas suffisamment oxydantes pour générer de nombreux ions Co^{IV} dans les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, les raisons qui privilégient la création de lacunes d'oxygène (et d'ions $\text{Co}^{3+}_{\text{is}}$) lorsque deux ions Mg^{2+} sont adjacents dans les phases de type $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ restent inconnues. En effet, dans le système parent $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$, pour les forts taux de substitution ($y > 0.10$), afin de

diminuer le degré d'oxydation moyen du Ni, le magnésium se substitue simultanément au nickel et au lithium ^{29,30}.

L'étude électrochimique a permis d'établir que les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ présentent un bon comportement réversible en cyclage quel que soit le taux de Mg dans la structure. Elles offrent de plus une stabilité structurale satisfaisante en cyclage de « longue » durée puisqu'après 60 cycles aucune modification structurale du matériau n'est décelable par diffraction des rayons X pour la phase $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$. Cette bonne réversibilité des processus de désintercalation / intercalation a été confirmée par l'étude structurale des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ($0.30 \leq x \leq 1.0$) qui a permis de montrer que la structure rhomboédrique était conservée dans tout le domaine de composition étudié, les ions magnésium et/ou le défaut structural empêchant les transitions de phase habituellement observées lors de l'oxydation du matériau stoechiométrique non substitué. Cet ensemble de résultats montre que les phases de type $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ présentent un intérêt certain d'un point de vue appliqué en tant que matériau d'électrode positive pour les batteries Li-ion.

Enfin, l'étude par RMN du ^7Li sur les phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_2$ ($0.50 \leq x \leq 1.0$) a permis de montrer les évolutions très originales des propriétés électroniques des ions cobalt lors de l'oxydation du matériau. En effet, malgré le caractère « métallique » localement induit par les ions Co^{IV} générés dans la phase de départ par le biais de la substitution, l'oxydation lors de charge ne débute pas de ces « zones métalliques » autour des ions Mg^{2+} , mais conduit à la création d'ions Co^{IV} localisés, conférant ainsi au matériau un fort caractère semi-conducteur (même si il en résulte une meilleure conductivité DC à température ambiante). Au delà de $x = 0.85$, comme dans le cas des matériaux Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.10$), on observe une tendance à la délocalisation électronique qui s'amorce dans des zones de petite taille au sein du cristal, et n'induit de ce fait pas de transition de phase vers une phase métallique. Le comportement général des phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ lors de la désintercalation du lithium est donc très proche de celui des phases non dopées $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$), indépendamment de la présence des ions Mg^{2+} dans la structure.

D.6. Bibliographie Partie D.

- 1 C. Delmas, I. Saadoune and A. Rougier, *J. Power Sources*, 1993, **43-44**, 595.
- 2 I. Saadoune and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 193.
- 3 A. Ueda and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 2010.
- 4 R. Stoyanova, E. Zhecheva and L. Zarkova, *Solid State Ionics*, 1994, **73**, 233.
- 5 S. Waki, K. Dokko, T. Itoh, M. Nishizawa, T. Abe and I. Uchida, *J. Solid State Electrochem.*, 2000, **4**, 205.
- 6 C. D. W. Jones, E. Rossen and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, 1994, **68**, 65.
- 7 Y. I. Jang, B. Huang, H. Wang, G. R. Maslaly, G. Ceder, D. R. Sadoway, Y. M. Chiang, H. Liu and H. Tamura, *J. Power Sources*, 1999, **81-82**, 589.
- 8 G. A. Nazri, A. Rougier and C. Julien, *Extended Abstracts of the 12th International conference on Solid State Ionics*, Halkidiki, Greece, 7th - 11th June 1999,
- 9 H. Kobayachi, H. Shigemura, M. Tabuchi, H. Sakaebe, K. Ado, H. Kageyama, A. Hirano, R. Kanno, M. Wakita, S. Morimoto and S. Nasu, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 960.
- 10 H. Tukamoto and A. R. West, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3164.
- 11 M. Carewska, S. Scaccia, S. Arumugam, Y. Wang and S. Greenbaum, *Solid State Ionics*, 1997, **93**, 227.
- 12 C. Pouillierie, L. Croguennec and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 2000, **132**, 15.
- 13 C. Julien, M. A. Camacho-Lopez, T. Mohan, S. Chitra, P. Kalyani and S. Gopukumar, *Solid State Ionics*, 2000, **135**, 241.
- 14 J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire L. Brillouin (CEA-CNRS)*, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>, 1990.
- 15 P. Dordor, E. Marquestaut and G. Villeneuve, *Revue Phys. Appl.*, 1980, **15**, 1607.
- 16 R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 1969, **B25**, 925.
- 17 E. Antolini, L. Giorgi and M. Carewska, *J. Mater. Sc. Let.*, 1999, **18**, 325.
- 18 A. Lundblad and B. Bergman, *Solid State Ionics*, 1997, **96**, 183.
- 19 L. B. Mccusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 36.
- 20 H. J. Orman and P. J. Wiseman, *Acta Cryst.*, 1984, **C**, 12.
- 21 A. Rougier, *Thesis*, University of Bordeaux I, France, 1995.

- 22 M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 1135.
- 23 J. N. Reimers, J. R. Dahn and U. Von Sacken, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 2752.
- 24 G. A. Nazri, A. Rougier and K. F. Kia, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 635.
- 25 J. Kim and K. Amine, *Electrochem. Comm.*, 2001, **3**, 52.
- 26 Y. Sato, T. Koyano, M. Mukai and K. Kobayakawa, *Denki Kagaku*, 1998, **66**, 1215.
- 27 T. Ohzuku, A. Ueda and M. Kouguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 4033.
- 28 S. Levasseur, M. Menetrier, E. Suard and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 2000, **128**, 11.
- 29 C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, I. Saadoune, A. Rougier, C. Pouillierie, G. Prado, M. Grüne and L. Fournès, *Electrochim. Acta*, 1999, **45**, 243.
- 30 C. Pouillierie, L. Croguennec, P. Biensan, P. Willmann and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 2061.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude des matériaux lamellaires LiMO_2 susceptibles d'être utilisés comme matériaux d'électrode positive pour les batteries Li-ion. L'oxyde de cobalt lithié, LiCoO_2 , est actuellement le matériau d'électrode positive le plus utilisé en raison de ses excellentes propriétés en cyclage électrochimique et à l'optimisation constante des procédés de fabrication à grande échelle. Son hégémonie actuelle sur le marché des matériaux d'électrode positive est définitivement renforcée par le fait que de nombreuses unités de production de masse sont spécialement dédiées à sa fabrication.

Les travaux que nous avons réalisés dans le cadre de cette thèse avaient deux objectifs :

- en raison de ses remarquables propriétés électrochimiques, LiCoO_2 fait l'objet de peu de travaux de recherche. Le premier objectif était donc d'apporter une contribution fondamentale dans ce domaine en déterminant les mécanismes qui régissent les propriétés de LiCoO_2 en fonction des paramètres de synthèse.
- le deuxième objectif, plus appliqué était de déterminer l'influence de la substitution du Ni et du Mg au Co sur les propriétés structurales et électrochimiques des phases $\text{LiCo}(\text{Mg ou Ni})\text{O}_2$ et identifier les mécanismes structuraux intervenant au cours du cyclage électrochimique.

L'étude des phases Li_xCoO_2 issues de la désintercalation électrochimique de LiCoO_2 par des mesures électriques et par spectroscopie de RMN du ^7Li a permis de confirmer les travaux antérieurs menés sur le sujet et de montrer que la séparation de phase pour $0.75 \leq x \leq 0.94$ était d'origine électronique, le matériau subissant une transition isolant-métal à l'échelle macroscopique lors de la désintercalation du lithium. En outre, cette étude a montré l'intérêt de la spectroscopie de RMN du ^7Li comme outil d'analyse privilégié des matériaux possédant des ions de transition paramagnétiques.

Ce travail préliminaire a aussi permis de poser les bases d'une étude beaucoup plus générale sur l'influence des conditions de préparation, et en particulier le rapport nominal Li/Co (x_0), sur les propriétés finales des phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$. Nous avons en effet montré que l'introduction d'un rapport nominal Li/Co > 1.0 lors de la préparation à haute température conduit, dans le matériau final, à la présence d'ions lithium excédentaires en substitution du cobalt, menant à une formule chimique proche de $[\text{Li}]_{\text{interfeuille}}[\text{Co}^{\text{III}}_{1-3t}\text{Co}^{3+}_{(is)2t}\text{Li}^+_t]_{\text{feuille}}[\text{O}_{2-t}]$, la compensation de charge due à la substitution Li/Co étant assurée par la création d'une lacune d'oxygène et conduisant à la stabilisation d'ions paramagnétiques Co^{3+} dans une configuration très particulière de spin intermédiaire. De plus, nous avons montré que ces défauts structuraux, même s'ils sont métastables, gênent la délocalisation électronique à l'échelle macroscopique et suppriment toutes les transitions de phase généralement observées lors de la désintercalation du lithium dans Li_xCoO_2 ($x_0 = 1.0$).

L'étude structurale et électrochimique des phases $\text{Li}(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2$ riches en Co a permis de montrer que la présence de 3% d'ions Ni substitués au Co permet de supprimer le domaine biphasé observé au début du processus de charge dans Li_xCoO_2 . Alors qu'une très faible quantité d'ions Ni suffit ainsi à bloquer la délocalisation électronique qui s'instaure entre les ions Co lors de la désintercalation du lithium dans le système non substitué, il faut plus de 10% d'ions Ni substitués au Co pour supprimer la distorsion monoclinique due à l'ordre lithium/lacune dans l'espace interfeuille pour $\text{Li}_{0.50}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$. En revanche, l'introduction d'un rapport Li/(Co+Ni) > 1.0 lors de la synthèse supprime, comme dans le cas des phases $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$), toutes les transitions de phase lors de la désintercalation du lithium. La spectroscopie de RMN MAS du ^7Li a permis de montrer dans ces matériaux la coexistence d'ions Co^{III} , Ni^{III} et Co^{3+} spin intermédiaire et suggère l'existence de défauts structuraux dans les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 > 1.0$) identiques à ceux observés dans les phases non dopées $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$).

Enfin, l'étude du système $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ par XRD, spectroscopie de RMN du ^7Li , mesures électriques et galvanostatiques a permis de confirmer les travaux antérieurs en montrant que les ions Mg^{2+} se substituent aux ions Co^{III} et conduisent à la création de « clusters métalliques » issues des ions Co^{IV} qui contribuent à l'augmentation de la conductivité DC des phases substituées par rapport à LiCoO_2 . Cette étude a aussi permis de

mettre en évidence qu'il n'est pas possible de synthétiser des phases de formule $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ puisque l'introduction de Mg dans la structure s'accompagne toujours de la présence d'un défaut structural associé à une lacune d'oxygène et à des ions Co^{3+} spin intermédiaire dans le matériau, et ce, même sans ajout d'un excès de lithium lors de la synthèse. En effet, deux ions Mg^{2+} adjacents substitués au cobalt peuvent entraîner, par compensation de charge, la création d'une lacune d'oxygène et la stabilisation d'un ion Co^{3+} spin intermédiaire, conduisant à la formule chimique $[\text{Li}]_{\text{interfeuille}}[\text{Co}^{\text{III}}_{1-\delta-t-y}\text{Co}^{3+}_{(\text{is})\delta}\text{Co}^{\text{IV}}\text{Mg}^+_y]_{\text{feuille}}[\text{O}_{2-\delta}]$. Néanmoins, la RMN du ^7Li suggère que la nature exacte de ce défaut structural diffère de celui mis en évidence dans les phases $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($x_0 > 1.0$) et $\text{Li}_{x_0}\text{CoO}_2$ ($x_0 > 1.0$).

L'étude électrochimique menée sur les phases $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ a permis de montrer leur intérêt d'un point de vue appliqué en tant que matériau d'électrode positive pour les batteries Li-ion. Par ailleurs, l'étude des propriétés électroniques des phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ a permis de montrer un comportement similaire à celui des phases Li_xCoO_2 ($x_0 > 1.0$) au cours de la charge électrochimique, indépendamment de la présence de Mg dans la structure.

A travers ces résultats et interprétations, nous espérons avoir contribué à une meilleure connaissance fondamentale d'une famille de matériaux dont l'intérêt dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie n'est plus à démontrer. Par le biais de nombreuses études complémentaires, nous avons tenté de faire la lumière sur divers phénomènes souvent observés mais jusqu'alors encore inexplicables. Néanmoins, de nombreux travaux restent encore à accomplir afin de comprendre, entre autres choses, l'origine et la nature exacte du défaut structural mis en évidence dans les divers systèmes $\text{Li}_{x_0}\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ que nous avons étudiés.

Annexe I : affinements structuraux par la méthode de Rietveld

La structure des divers matériaux étudiés dans ce manuscrit est déterminée par affinement des diagrammes de diffraction des rayons X en utilisant la méthode de Rietveld¹ (à l'aide du programme Fullprof²).

Les diffractogrammes X expérimentaux doivent être de très bonne qualité. En conséquence, la préparation de l'échantillon est un facteur déterminant, l'orientation préférentielle des cristallites devant être minimisée³. L'acquisition est faite dans le domaine angulaire de $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ par pas de 0.02° . Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 3040 X'pert MBP et d'un Siemens D5000 (radiation $K\alpha$ du cuivre, monochromateur arrière en graphite, géométrie Bragg-Brentano).

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

- les paramètres structuraux : paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation de chaque site par les atomes, facteurs de déplacements atomiques isotropes,
- les paramètres de profil des raies : η_0 , X, U, V et W définis ci-dessous. Dans le cas de cette étude, le profil des raies est décrit par une fonction de type pseudo-Voigt. Cette fonction est une combinaison linéaire de fonctions lorentzienne et gaussienne : $PV = \eta L + (1-\eta)G$ où L et G représentent les composantes lorentzienne et gaussienne, η étant le paramètre de "mélange" qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne $\eta = 0$ et lorentzienne $\eta = 1$. η peut varier avec l'angle de diffraction 2θ selon l'équation $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$ avec X, la contribution de la distribution spectrale de la radiation utilisée. La dépendance angulaire de la largeur des raies est habituellement

décrite par une relation de type Caglioti : $H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$ où U , V et W sont les coefficients de Caglioti.

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

Afin de mesurer l'accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé pour une certaine hypothèse structurale, des facteurs de reliabilité sont utilisés :

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

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

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

w_i est le poids statistique de chaque intensité.

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

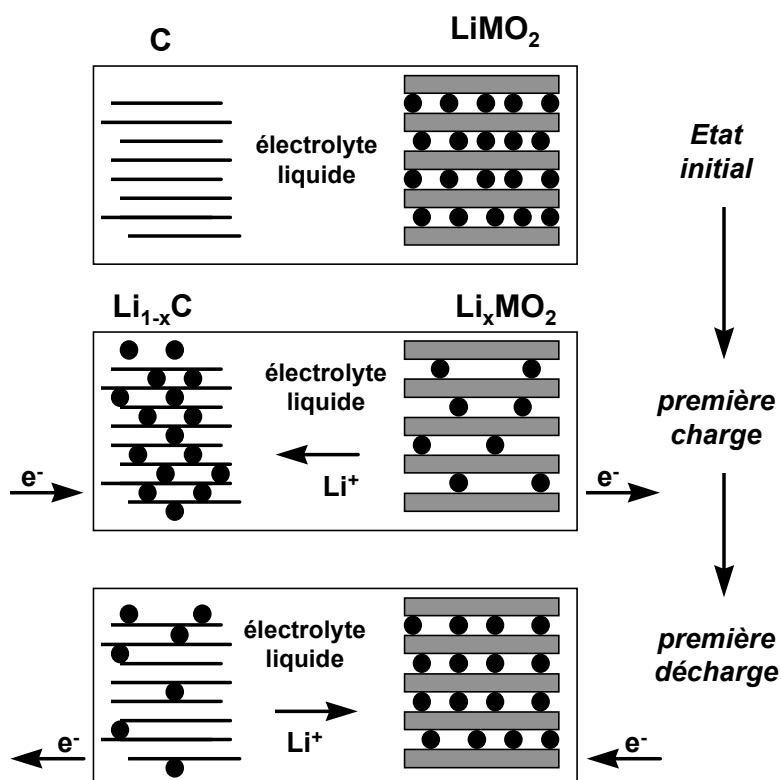
où I_i est l'intensité intégrée de la réflexion i .

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

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

Annexe II : Réalisation des tests électrochimiques

Les batteries sont formées par une chaîne électrochimique formée de deux couples oxydo-réducteurs de potentiels thermodynamiques différents et reliés par un électrolyte (liquide dans notre cas). Le fonctionnement d'une batterie Li-ion est illustré par le schéma ci-dessous :



Lors de la charge, à l'électrode positive, il y a désintercalation des ions lithium de la structure hôte provoquant ainsi l'oxydation des cations de transition présents dans le matériau d'électrode positive. Alors que les ions lithium migrent à travers l'électrolyte, qui doit présenter de bonnes propriétés de conduction ionique mais qui doit être aussi un isolant électronique, une quantité molaire équivalente d'électrons est imposée par le circuit électrique extérieur. A l'électrode négative, il y a intercalation des ions lithium dans la structure hôte du composé carboné, ce dernier étant réduit. Lors de la décharge, le processus inverse se produit. L'énergie électrique emmagasinée sous forme chimique lors de la charge est alors restituée au système.

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

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

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

I (A) : courant traversant le générateur,

t (h) : durée de passage de courant,

m (g) : masse du matériau électrochimiquement actif,

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

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

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

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

Annexe III : Mesures électriques

Conductivité électrique

Mise en œuvre des mesures

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées en courant continu selon la méthode dite des quatre pointes en ligne développée par J. Laplume à l'aide d'un dispositif expérimental mis au point au laboratoire par Dordor *et al.* ^{5,6}. Les quatre pointes métalliques sont alignées sur la surface de l'échantillon, et soudées à la laque d'argent. On impose alors un courant I entre les deux pointes les plus éloignées - un gradient de potentiel est alors généré dans l'échantillon - et on mesure la tension V entre les deux bornes internes. La conductivité électrique σ est alors obtenue par la relation :

$$\sigma = K.I/V$$

où K (généralement égal à 1.0 dans notre cas) est le facteur de forme qui dépend de la géométrie de l'échantillon (distance entre les pointes, épaisseur...) et dont la valeur peut être aisément calculée à partir d'abaques ⁵. De manière à réduire au maximum les erreurs dues aux f.e.m. de contact et aux inhomogénéités de température au sein de l'échantillon (effet Thomson ou Peltier), le courant est inversé lors de la mesure de tension grâce à un inverseur. La tension V qui intervient alors dans le calcul de la conductivité σ sera la moyenne des tensions mesurées lorsque le courant circule dans les deux sens pour une intensité donnée.

Dans notre étude, les mesures ont été effectuées sur des pastilles frittées (180 mg de poudre environ, 8mm de diam. soit 1mm d'épaisseur environ, pression de 600 MPa, frittage à 800° C pendant 12h sous courant d'oxygène). La gamme de température utilisée est comprise entre 70 et 300 K.

Il convient de remarquer que ce type de mesure sur des poudres polycristallines doit être traité avec attention, la résistivité généralement élevée des joints de grain pouvant fausser totalement le résultat de la mesure. De nombreux essais ont été effectués qui permettent d'affirmer que :

- la valeur absolue de la conductivité dépend très fortement de la compacité et de la morphologie du matériau étudié. En conséquence, ces valeurs doivent être considérées avec

attention. Ceci est d'autant plus vrai pour les matériaux désintercalés électrochimiquement qui subissent des variations de volume importantes lors de la charge électrochimique, qui nuisent aux contacts intergrains.

- les valeurs d'énergie d'activation (qui dépendent elles aussi de la compacité et de la morphologie du matériau étudié) déduites des courbes de conductivité en fonction de la température des phases semi-conductrices peuvent être considérées comme valables uniquement lorsque les pastilles ont été frittées. En effet, des mesures de conductivité réalisées par D. Carlier en collaboration avec J.C. Badot du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (ENSCP) par impédance à haute fréquence sur des matériaux $\text{Li}_x(\text{Co},\text{Ni})\text{O}_2$ désintercalés électrochimiquement ont permis d'aboutir aux mêmes valeurs d'énergie d'activation que celles déterminées par la méthode des quatre points, validant totalement cette dernière ⁷.

Un peu de théorie

Les termes métal et isolant (ou semi-conducteur) répondent ici à la définition classique :

- pour un métal, la conductivité diminue avec la température et tend vers une valeur finie non nulle pour $T = 0 \text{ K}$,
- pour un isolant (ou semi-conducteur), la conductivité augmente avec la température et est égale à 0 pour $T = 0 \text{ K}$.

Si l'on considère le modèle établi par Mott, les électrons d'un métal sont délocalisés car les puits de potentiel périodiques que constituent les cations du réseau cristallin sont écrantés par la propagation des autres électrons. Les électrons délocalisés d'un métal n'ont donc pas de coordonnée spatiale définie (ils ne sont pas rattachés à un cation métallique donné) et sont définis par des fonctions d'onde, les niveaux d'énergie étant étendus à l'ensemble du cristal. L'introduction d'imperfections dans la périodicité du réseau cristallin a pour effet de perturber la propagation des électrons délocalisés. Si la concentration en électrons délocalisés diminue, l'effet d'écrantage s'affaiblit. En deçà d'une valeur critique de la concentration, les électrons restent liés aux cations du réseau et sont alors définis par une fonction d'onde localisée dans l'espace (localisation d'Anderson). Une transition métal-isolant s'opère alors au sein du matériau ^{8,9}.

Ceci est vrai à très basse température, néanmoins, la plupart de ces « isolants » possèdent une conductivité qui augmente avec la température. Ce caractère particulier (dit semi-conducteur) peut avoir plusieurs origines :

- semi-conducteur intrinsèque : tous les isolants possèdent une bande de valence remplie et un certain nombre de niveaux de plus haute énergie totalement vides. Si la température est suffisamment élevée, quelques électrons thermiquement excités passeront de la bande de valence vers la bande vide de plus basse énergie (bande de conduction). Les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence ainsi générés sont alors libres de se déplacer sous l'action d'un potentiel.
- semi-conducteur dopé : le dopage par un élément d'électronégativité différente de celle de l'élément qui constitue le matériau permet de moduler le nombre de porteurs de charge et de générer des niveaux d'énergie intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction, minimisant ainsi les énergies d'activation nécessaires au saut des électrons thermiquement excités, et permettant ainsi d'accroître la conductivité par rapport à un semi-conducteur intrinsèque.

La conductivité d'un semi-conducteur peut alors être décrite comme la somme de la conductivité associée aux électrons et de la conductivité associée aux trous d'électrons :

$$\sigma = \sigma_h + \sigma_e = e \cdot (n_h \cdot \mu_h + n_e \cdot \mu_e)$$

où e est la valeur absolue de la charge de l'électron, n_h et n_e les concentrations et μ_h et μ_e les mobilités en trous et électrons respectivement. Généralement, le mécanisme de conduction est dominé par l'un des porteurs de charge, et sa variation avec la température est souvent interprétée via l'équation d'Arrhénius :

$$\sigma = A \cdot \exp(-E_\sigma/kT)$$

où E_σ est l'énergie d'activation de la conduction et correspond à la somme de l'énergie nécessaire à un porteur de charge pour sauter d'un site à l'autre (E_μ) et de l'énergie nécessaire à la création des porteurs de charge (E_a). Il est tentant d'assimiler l'énergie d'activation de la conduction (E_σ) à l'énergie de création des porteurs de charge (E_a). Néanmoins, ceci n'est possible que si la mobilité des porteurs de charge varie peu avec la température. En effet, dans le cas de la conduction par petits polarons (porteur de charge associé à la distorsion du site cristallographique dans lequel il est piégé, l'ensemble se déplaçant simultanément), la mobilité varie fortement avec la température selon :

$$\mu = B/kT \cdot \exp(-E_\mu/kT)$$

l'énergie d'activation de la conduction E_{σ} est alors très proche de E_{μ} , la concentration en porteurs de charge variant peu avec la température ^{10,11}.

De plus, à basse température, il est courant d'observer un phénomène de « variable range hopping ». En effet, l'énergie thermique n'est plus assez importante pour permettre aux porteurs de charge de sauter sur le site voisin, et la proportion de sauts à plus longue distance (où la différence de potentiel est plus faible) est alors majoritaire. La conductivité varie alors selon :

$$\sigma = A \exp[-(T_0/T)^{1/\nu}]$$

où $\nu = 2$ ou 4 (mécanisme tridimensionnel), suivant l'intensité des interactions coulombiennes ^{12,13}.

Pouvoir thermoélectrique

Mise en œuvre des mesures

Le pouvoir thermoélectrique de nos échantillons a été mesuré grâce à un dispositif expérimental développé au laboratoire par Dordor et al. ⁶.

Lorsqu'il existe une différence de température ΔT entre deux matériaux différents en contact, il se crée une différence de potentiel ΔV telle que :

$$\Delta V = \alpha \cdot \Delta T$$

où α est le coefficient Seebeck.

L'échantillon est plaqué entre deux blocs de cuivre. La différence de température ΔT se mesure entre les deux faces de l'échantillon dont l'une est à la température T et l'autre à la température T' . Elle est calculée à partir des tensions obtenues grâce à deux thermocouples. Le pouvoir thermoélectrique pouvant être négatif ou positif, il importe de définir un sens de variation pour les températures et les f.e.m. thermiques :

- $\Delta T > 0$ de la source froide vers la source chaude,
- $\Delta V > 0$ si le potentiel de la source froide est supérieur à celui de la source chaude.

Dans notre étude, les mesures ont été effectuées sur des pastilles frittées (180 mg de poudre environ, 8mm de diam. soit 1mm d'épaisseur environ, pression de 600 MPa, frittage à 800° C pendant 12h sous courant d'oxygène). La gamme de température utilisée est comprise entre 77 et 300 K, sous vide dynamique afin d'éviter tout problème de convection ⁶.

Un peu de théorie

Pour les métaux, la valeur du coefficient Seebeck est faible et varie en général linéairement avec la température selon l'équation $\alpha = A.T$ ¹¹.

Dans le cas des matériaux semi-conducteurs, la forme des courbes $\alpha = f(T)$ peut être très différente suivant le matériau étudié. Néanmoins, le signe du coefficient Seebeck permet souvent de renseigner sur la nature des porteurs de charge majoritaires puisque si $\alpha > 0$, alors les porteurs de charge majoritaires sont des trous d'électrons alors que si $\alpha < 0$, la conduction s'effectue principalement grâce aux électrons. Ceci est vrai si la mobilité des électrons et des trous est du même ordre de grandeur dans le matériau considéré. ¹¹

La valeur absolue du coefficient Seebeck est en général beaucoup plus élevée que pour les métaux et diminue lorsque le nombre de porteurs de charge et/ou la mobilité augmente. Enfin, la manière dont varie le coefficient Seebeck avec la température permet souvent d'obtenir de nombreuses informations sur la valeur de l'énergie d'activation de la conduction et de ses composantes (énergie de création et énergie de saut des porteurs), afin de déterminer les mécanismes principaux qui régissent la conduction ^{11,14}.

Dans le cas des semi-conducteurs non dégénérés (semi-conducteurs où $E_c - E_f \gg kT$), où le nombre de porteurs de charge augmente avec la température, la mobilité étant relativement constante, la valeur absolue du coefficient Seebeck varie linéairement avec l'inverse de la température selon :

$$\alpha = -(k/e)[(E_c - E_f)/kT + A] \text{ si la conduction se fait par les électrons (type } n),$$

$$\alpha = +(k/e)[(E_f - E_v)/kT + A] \text{ si la conduction se fait par les trous d'électrons (type } p).$$

Le terme A (ordre de grandeur 1), qui traduit la variation de la mobilité des porteurs avec l'énergie des bandes, est en général négligeable par rapport à l'autre terme de l'équation ci-dessus.

Au contraire, dans le cas où la conduction se fait majoritairement par hopping par petits polarons, la valeur du coefficient Seebeck est théoriquement indépendante de la température et égale à ¹⁵ :

$$\alpha = -(k/e) \cdot \ln((1-c)/c)$$

où $c = n/N$, n étant le nombre de porteurs de charge localisés et N le nombre de sites de saut disponibles. Une baisse du coefficient Seebeck avec la température est néanmoins possible en présence d'effets de polarisation de spin dans les semi-conducteurs magnétiques au dessus de

la température de transition magnétique¹⁶. En réalité, il n'est pas rare que c , dans les domaines de température proche de l'ambiante, soit fonction de la température, la quantité de porteurs de charge et de sites de saut disponibles variant avec T ¹⁴.

A basse température, en présence de « variable range hopping », quand la densité d'état varie peu avec l'énergie, le coefficient Seebeck varie en $T^{1/2}$ ¹². Néanmoins, dans la plupart des semi-conducteurs, en présence d'un régime de « variable range hopping », on observe souvent une variation importante de la densité d'états et la dépendance en température du coefficient Seebeck est souvent plus faible que théoriquement¹⁷.

Annexe IV : Les diverses interactions rencontrées en RMN du solide 18-20

L'interaction hyperfine

La RMN est sensible à la présence d'électrons célibataires dans l'environnement du noyau sondé. Le couplage hyperfin entre un noyau et un électron non apparié donne lieu à un déplacement et à un élargissement des signaux de RMN.

L'interaction de contact de Fermi

L'interaction de contact de Fermi est due à la présence d'une certaine densité d'électrons célibataires sur le site du noyau sondé par RMN. Cette interaction provoque en général de grands déplacements des signaux de RMN, habituellement appelés « déplacements de contact de Fermi »^{21,22}.

Le contact de Fermi est considéré comme additif, si bien que le déplacement dû à plusieurs ions paramagnétiques peut être considéré comme la somme des déplacements générés par chaque ion sur le noyau sondé. Parfois, l'interaction est si forte que les signaux, très larges et très déplacés, ne sont plus observables²³.

Les expressions mathématiques du déplacement de contact de Fermi montrent le lien qui existe entre l'amplitude de celui-ci et la susceptibilité magnétique du matériau. Ainsi, on attend une diminution du déplacement isotrope lorsque la température augmente, puisque la susceptibilité magnétique d'un matériau paramagnétique suit une loi de type Curie-Weiss et diminue donc lorsque la température augmente²³.

L'interaction dipolaire

L'autre contribution au couplage hyperfin est l'interaction dipolaire qui s'opère à travers l'espace et varie en $1/r^3$. L'importance de cette interaction est donc dépendante de la proximité de l'électron célibataire et du noyau sondé.

Contrairement au contact de Fermi, cette interaction contient une contribution anisotrope ; elle est donc moyennée à une contribution isotrope si le spectre de RMN est

enregistré en rotation à l'angle magique avec une vitesse de rotation suffisamment élevée. La contribution isotrope ainsi obtenue est appelée déplacement dipolaire ou "pseudocontact".

Le déplacement observé est donc la somme des déplacements de contact de Fermi et du pseudocontact. La seconde contribution est généralement beaucoup plus faible que la première ; le terme de contact de Fermi est donc considéré comme prédominant dans l'amplitude du déplacement observé pour différents oxydes²⁴⁻²⁶, et ceci doit être également vrai pour les oxydes lamellaires de type A_xMO_2 .

L'amplitude du déplacement de contact de Fermi dépend du transfert d'une densité de spin électronique vers le site du noyau sondé et donc, dans notre cas, du recouvrement entre l'orbitale 2s de l'ion Li^+ et les orbitales t_{2g} et e_g des ions 3d. Ce recouvrement peut s'effectuer directement ou via les orbitales 2p des ions oxygène et les mécanismes de transfert de la densité électronique ont été discutés en détail au chapitre A.

Le signal enregistré est alors composé du signal isotrope et de bandes de rotation dont l'enveloppe représente la largeur du signal statique (dans le cas de vitesses de rotation assez faibles). La composante anisotrope de la partie dipolaire de l'interaction hyperfine est en partie responsable de cette largeur. Si la vitesse de rotation est insuffisante pour moyenniser complètement cette interaction, une certaine largeur résiduelle subsiste alors dans le signal isotrope.

Le déplacement de Knight

Le déplacement de Knight est observé pour les phases métalliques. Tout comme le déplacement de contact de Fermi, le déplacement de Knight a pour origine la présence d'une certaine densité de spin électronique sur le noyau sondé. Cependant, pour les phases métalliques, cette densité dépend de la contribution de l'orbitale 2s du noyau sondé au niveau de Fermi.

La susceptibilité χ_s^e qui intervient dans l'expression du déplacement de Knight²⁷ est la susceptibilité de Pauli des électrons de conduction au niveau de Fermi. Aucun déplacement du signal avec la température n'est donc attendu pour des phases métalliques idéales. Ce type d'interaction électron-noyau conduit à des déplacements de Knight positifs et en général assez forts²⁷.

Bibliographie des annexes

- 1 H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 1969, **2**, 65.
- 2 J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire L. Brillouin (CEA-CNRS)*, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>, 1990.
- 3 L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, 1999, **32**, 36.
- 4 J. F. Berar and Lelann, *J. Appl. Cryst.*, 1991, **24**, 1.
- 5 J. Laplume, *l'onde électrique*, 1955, **335**, 113.
- 6 P. Dordor, E. Marquestaut and G. Villeneuve, *Revue Phys. Appl.*, 1980, **15**, 1607.
- 7 D. Carlier and J. C. Badot, *Communication privée*, 2001.
- 8 N. F. Mott, *J. Non-cryst. Solids*, 1968, **1**, 1.
- 9 P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1492.
- 10 T. Holstein, *Ann. Phys.*, New York, 1959, **8**, 343.
- 11 P. A. Cox, *Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structure and Properties*, Oxford Press.
- 12 N. F. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, Oxford Press.
- 13 A. L. Efros and B. I. Shklovskii, *Electron-Electron Interactions in Disordered Systems*, ed. Efros and Pollak, 1985.
- 14 F. Zhou, *Thesis*, University of Bordeaux I, France, 1997.
- 15 R. R. Heikes, *Thermoelectricity: Science and Engineering*, Interscience pub., 1961, **4**.
- 16 N.-L. H. Liu and E. D., *Phys. Rev. B*, 1984, **30**, 3250.
- 17 I. P. Zvyagin, *Hopping Transport in Solides*, ed. Pollak and Shklovskii, 1991.
- 18 D. Canet, *La RMN : Concepts et méthodes*, Interéditions, Paris, 1991.
- 19 C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- 20 D. Carlier, *Thesis*, University of Bordeaux I, 2001.
- 21 H. M. McConnell and R. E. Roberston, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 1361.
- 22 H. M. McConnell and D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 107.
- 23 I. Bertini and C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, Benjamin/Cummings publishing company, 1986.
- 24 P. Mustarelli, V. Massarotti, M. Bini and D. Capsoni, *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 12018.
- 25 Y. J. Lee, F. Wang and C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12601.

- 26 G. Engelhardt, M. Feuerstein, P. Sieger, D. Markgraber, G. Stucky and V. Srdanov, *Chem Commun*, 1996, 729.
- 27 C. P. Slichter, *Philosophical Magazine B - Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 1999, **79**, 1253.

Résumé :

Des matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion de formule $\text{Li}_{x_0}(\text{Co},\text{M})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$; $x_0 \geq 1.0$) ont été préparés à haute température (900°C) et caractérisés par diffraction des rayons X, tests galvanostatiques, spectroscopie de RMN MAS du ^7Li et mesures électriques. Alors que les propriétés de la phase LiCoO_2 sont en accord avec la littérature, dans tous les cas, l'ajout d'un excès de lithium lors de la synthèse conduit dans le matériau final à la présence d'un défaut structural constitué de lacunes d'oxygène et d'ions Co^{3+} spin intermédiaire ($\text{Co}^{3+(\text{IS})}$) en site pyramidal à base carrée. Ce défaut influe considérablement sur les propriétés des phases désintercalées puisqu'il supprime toutes les transitions de phase habituellement observées lors du cyclage galvanostatique de la phase LiCoO_2 . La substitution du nickel au cobalt permet de séparer la contribution des ions Ni^{III} et $\text{Co}^{3+(\text{IS})}$ quant à la disparition des transitions de phase lors de la désintercalation du lithium. La substitution du magnésium au cobalt, même sans excès de lithium, induit systématiquement la présence de ce type de défaut ($\text{Co}^{3+(\text{IS})}$). Cette particularité a été corrélée au comportement électrochimique de ces matériaux $\text{Li}_x(\text{Co},\text{Mg})\text{O}_2$ en cyclage.

Mots clés :

- LiCoO_2
- batteries au Li
- défaut structural
- RMN du ^7Li
- propriétés électriques
- oxyde lamellaire
- substitution
- diffraction des rayons X
- cyclage galvanostatique

Abstract :

$\text{Li}_{x_0}(\text{Co},\text{M})\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}$; $x_0 \geq 1.0$) materials used as positive electrode for Li-ion batteries have been prepared at high temperature (900°C) and characterised by X-ray diffraction, galvanostatic measurements, ^7Li MAS NMR spectroscopy and electrical properties measurements. If the results on the LiCoO_2 phase agree with the literature, the adding of an excess of lithium during synthesis leads to the presence in the actual materials to the presence of oxygen vacancies and intermediate spin Co^{3+} ions ($\text{Co}^{3+(\text{IS})}$) in a square-based environment. This defect suppresses all the phase transitions usually observed upon lithium deintercalation in Li_xCoO_2 . The partial substitution by Ni ions allows us to separate the relative contribution of Ni^{III} and $\text{Co}^{3+(\text{IS})}$ ions in the suppression of the various phase transitions upon cycling. Mg doping, even without any lithium excess, systematically induces some oxygen vacancies and $\text{Co}^{3+(\text{IS})}$ ions in the material. This observation had been correlated to the behaviour of the $\text{Li}_x(\text{Co},\text{Mg})\text{O}_2$ system upon cycling.

Keywords :

- LiCoO_2
- Li batteries
- structural defect
- ^7Li NMR
- electrical properties
- layered oxide
- substitution
- X-ray diffraction
- galvanostatic measurements