

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS APPLICATIONS

PAR

Nathalie ANDREU dit BOUSSUT

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : **Chimie Physique**

Réactivité de surface d'oxydes lamellaires, matériaux d'électrode positive dans des accumulateurs au lithium – approches expérimentale et théorique

Soutenue le 13 juillet 2012

Après avis de :

M. F. BOUCHER Directeur de Recherche CNRS Rapporteur
Université de Nantes

Mme. D. COSTA Chargé de Recherche CNRS Rapporteur
École Nationale Supérieure de Chimie Paris

Membres du jury :

Mme. I. BARAILLE Professeur

M. F. BOUCHER Directeur de Recherche CNRS

Mme. M. CALATAYUD Maître de Conférences

Mme. D. COSTA Chargé de Recherche CNRS

Mme. L. CROGUENNEC Chargé de Recherche CNRS

Mme. D. GONBEAU Directeur de Recherche CNRS

M. H. MARTINEZ Professeur

Remerciements

Dans un premier temps, je souhaite remercier le Directeur de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM-UMR5254) O. Donard de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Que M^{me} Costa et M^r Boucher soient également remerciés d'avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Leurs suggestions, ainsi que celles de M^{me} Croguennec et M^r Scoyer – membres du jury – ont été prises en considération et permettront certainement l'ouverture de nouvelles pistes de recherche. Je les remercie de leur implication lors de l'oral.

Il m'est impossible de ne pas remercier M^r Martinez, à la fois président du jury mais également conseiller pédagogique de mes années universitaires ! Il m'a permis de concrétiser mes désirs professionnels en me conduisant jusqu'à la thèse. Merci encore, Hervé, c'était vraiment important que j'y arrive.

Je souhaite également remercier chaleureusement Mr Minot et Mme Calatayud pour leur accueil et les précieux conseils (indispensables !) qu'ils m'ont donné au cours de la thèse.

D'autre part, je remercie la société UMICORE qui nous a permis de travailler sur des matériaux synthétisés dans leurs laboratoires.

Cette thèse n'aurait jamais pu aboutir sans l'investissement sans limite de mes deux directrices de thèse : M^{me} D. Gonbeau et M^{me} I. Baraille. M^{me} Baraille a été présente depuis ma première année de fac et a su me reconforter chaque fin d'année scolaire sans rechigner ! Elles m'ont donnée une méthodologie de travail rigoureuse et ont toujours été disponibles dans mes moments de doute. Nos discussions scientifiques et

personnelles ont été très enrichissantes et je leur suis profondément reconnaissante de tout ce temps que nous avons partagé.

J'ai eu la chance de pouvoir travailler avec un grand nombre de membres de l'Équipe de Chimie Physique, que je souhaite donc chaleureusement remercier : M^r Loudet, vos schémas nous ont permis de toujours mieux comprendre; Rémi pour son expertise XPS, je lui souhaite le meilleur ainsi qu'à sa petite, Delphine pour son implication sans rien attendre en retour (!!!), son soutien moral sans faille et son sourire, nos pauses et multiples discussions ; Dom pour l'aide qu'elle m'a régulièrement apportée et sa bonne humeur ; Germain, expert LaTeX, sans qui ce manuscrit n'aurait pas cette forme (!!!), bon courage pour la reprise de mes travaux ; J-B, notre réparateur TV, téléphone, congélateur, alias Mc Gyver, merci pour son humour décalé sans lequel on aurait déprimé devant le Kratos ! Mais également, merci à Jany et Pat, ma p'tite Maman du labo, qui ont toujours été souriantes, attentionnées, aimables... Merci à toute l'Équipe, à ceux que j'oublie sans mauvaise pensée...

J'ai passé 3 (bon d'accord 4 ...) super années grâce évidemment à tous les non-permanents : Cécile, une jeune femme formidable à qui je souhaite le meilleur ; Pierre F, nos pauses m'ont bien manquées, qu'il profite de tout, on verra bien quand et s'il retournera en France ! Ju, première rencontre pendant le stage « Voix et Gestes », avec les mêmes rêves... Je le remercie de sa confiance en moi et de m'avoir ouvert les portes des nanos ! Je croise les doigts pour son avenir, même si je ne m'en inquiète pas vraiment. Laurent avec qui j'ai débuté la thèse, on s'est soutenu, on a soutenu, j'espère l'entendre bientôt chanter ! Marianne, l'incarnation de la douceur, je croise les doigts pour son avenir professionnel, le perso c'est bon. Lulu, « la grande Lucille », toujours souriante ! À elle aussi je souhaite le meilleur. Je suis certaine qu'elle trouvera un job dans lequel elle s'épanouira. Berty, si timide au début, mais que de caractère caché qu'on a pu découvrir ! Une 4^{ème} année pour lui aussi, qui passera vite, heureusement. Et tous les autres non-

permanents, Arnaud, Benoît, Lucile, Pierre, Wangjie, Solenne, Tien Khoa, Marc-Alexandre, Charlène, grâce à vous tous, j'ai adoré ces années de thèse !

Enfin, je n'aurais jamais pu arriver là sans ma famille... Ce sont ces personnes là qui sont le plus importantes, et les mots sont bien plus difficiles à trouver pour eux. Papa et Maman, vous m'avez toujours soutenue, toujours cru que j'y arriverais... Toutes ces années d'études ont enfin abouti, j'espère que le plus beau est devant ! Merci de votre amour, de votre présence, de votre soutien... Je n'aurais pas pu avoir de meilleure famille, vous êtes mes piliers. Papi, tu m'as dit un jour « accroche toi, même si ce n'est pas demain, le travail paie », tu avais raison, raconte tout à Mamie, à elle aussi je dois beaucoup. Mes tantes et marraine ont également été très présentes, d'ailleurs j'ai eu la chance d'avoir un bon modèle! Merci Tata ! Un jour, on montrera nos manuscrits à Nahia et Sara ! Et ma sœur, Steph, ma meilleure amie... je n'ai pas de mot pour toi, tu t'en doutes... Je t'aime. Merci d'être toi, de savoir quoi dire dans tous les cas, je ne veux pour toi que le meilleur et je serais toujours là pour toi quoi qu'il se passe...

Et Romain, mon futur mari (enfin !), quelle patience ces derniers temps ! Il t'aura fallu du courage pour me supporter ! Toi aussi, tu y as cru, tu n'as jamais douté... Merci pour tout, et en avant pour la suite de nos rêves...

C'est finalement assez particulier de tourner une page aussi importante ... Je ne peux que souhaiter bon courage aux nouveaux thésards tout en enviant un peu leur naïveté et leur enthousiasme de début de thèse !

*« Visez toujours la lune.
Même si vous la ratez, vous atterrirez parmi les étoiles »*
Inconnu

Table des matières

Introduction générale	5
1 Propriétés de surface de LiCoO₂	15
1.1 Approches théoriques	19
1.2 Structure cristallographique de LiCoO ₂	20
1.3 Étude théorique de matériau massif LiCoO ₂	21
1.3.1 Effet de base	22
1.3.2 Choix du paramètre de Hubbard	24
1.3.3 Comparaison des méthodes de calcul (LCAO-B3LYP/PAW-GGA+U)	27
1.4 Étude théorique des propriétés de surface de LiCoO ₂	28
1.4.1 Position du problème	28
1.4.2 La surface (1 1 0)	31
1.4.3 La surface (0 0 1)	35
1.4.4 Énergies de formation des surfaces (0 0 1) et (1 1 0)	37
1.5 Conclusion	39
2 Réactivité de surface de LiCoO₂ et influence d'une substitution du cobalt par l'aluminium	45
2.1 Contexte de l'étude	49
2.2 Approches expérimentales	50
2.2.1 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X - XPS	50

TABLE DES MATIÈRES

2.2.2	Couplage adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS	52
2.3	Étude des phases LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$	54
2.3.1	Étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) des ma- tériaux LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$	55
2.3.2	Étude par adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS	59
2.4	Étude des matériaux LiCoO_2 et LiCoO_2 avec "coating" de Al_2O_3	60
2.4.1	Étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) des ma- tériaux LiCoO_2 et LiCoO_2 coaté Al_2O_3	62
2.4.2	Étude par adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS	64
2.4.3	Conclusions	65
2.5	Étude théorique de l'adsorption de SO_2 et CO_2 sur LiCoO_2 et $\alpha\text{-LiAlO}_2$	65
2.5.1	$\alpha\text{-LiAlO}_2$ - Matériau massif et surface (1 1 0)	65
2.5.2	Stratégie calculatoire	69
2.5.3	Adsorption de SO_2 sur LiCoO_2 et $\alpha\text{-LiAlO}_2$	71
2.5.4	Adsorption de CO_2 sur LiCoO_2 et $\alpha\text{-LiAlO}_2$	78
2.6	Conclusions	81
3	Réactivité de surface de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ - influence de la nature du métal de transition	87
3.1	Contexte de l'étude	91
3.2	Étude de matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$	93
3.2.1	Étude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ et $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté"	93
3.2.2	Étude par adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS	100
3.3	Étude théorique de l'adsorption de SO_2 sur LiMnO_2 et LiNiO_2	101
3.3.1	LiMnO_2 et LiNiO_2 - surface (1 1 0)	102
3.3.2	Adsorption de SO_2 sur LiMnO_2 et LiNiO_2	106
3.4	Conclusions	117

Conclusion générale	125
A Partie théorique - Approche quantique des systèmes cristallins parfaits	129
A.1 Calcul de fonctions d'onde électroniques : généralités	131
A.1.1 Position du problème	131
A.1.2 Les fondements de la méthode Hartree-Fock	134
A.1.3 Le problème de la corrélation électronique	135
A.1.4 Les méthodes Density Functional Theory	137
A.1.5 Les bases de développement	140
A.2 Application aux systèmes périodiques	143
A.2.1 Méthode de calcul à base de pseudopotentiels (utilisée dans VASP)	144
A.2.2 Méthode de calcul à bases d'orbitales atomiques (utilisée dans CRYSTAL)	145
B Partie expérimentale - Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) et adsorption de sondes gazeuses	151
B.1 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X	153
B.1.1 Principe général de la photoémission	153
B.1.2 Mesure expérimentale d'énergie de liaison	154
B.1.3 Pics de coeur	155
B.1.4 Spectres de valence	162
B.1.5 Appareillage utilisé	163
B.1.6 Traitement numérique des données XPS	163
B.2 Appareillage d'adsorption de sondes gazeuses	165
B.2.1 Autochem 2920 - Micromeritics	165
B.2.2 Protocole expérimental	166

Introduction générale

L'énergie est devenue l'un des enjeux majeurs du XXI^{ème} siècle en raison de la croissance spectaculaire de la consommation énergétique mondiale ces dernières décennies, des problèmes divers associés (diminution des ressources en combustibles fossiles, impacts d'ordre environnemental) et de la demande accrue en sources d'énergie alternatives (en particulier renouvelables). Dans ce contexte, le stockage de l'énergie a été identifié dans de nombreux pays comme l'un des thèmes prioritaires de la recherche scientifique.

Parmi les différents moyens de stockage, l'un des plus efficaces et des plus pratiques est le stockage électrochimique. Depuis l'invention de l'accumulateur de Planté en 1859, des progrès significatifs ont été observés, les accumulateurs lithium-ion (Li-ion) étant incontestablement ceux qui ont connu le plus grand succès ces vingt dernières années. Les travaux en recherche menés dans les années 1980 ont abouti à la commercialisation par Sony de la première batterie type Li-ion en 1991 [1]. Ces accumulateurs offrent l'avantage d'une grande densité d'énergie massique et volumique pour un poids et un encombrement réduits avec une longue durée de vie, une bonne fiabilité et un risque mesuré pour l'environnement. C'est le développement de cette technologie qui a rendu possible le formidable essor de l'électronique portable dans notre vie quotidienne (téléphones et ordinateurs portables, appareils photos numériques, etc...). À court et moyen terme, les systèmes électrochimiques semblent être l'option la plus prometteuse pour le système embarqué dans les véhicules électriques ou hybrides rechargeables.

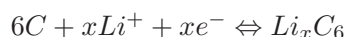
Le principe d'un accumulateur électrochimique repose sur la restitution sous forme électrique d'énergie stockée sous forme chimique, grâce à des réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes (matériaux d'insertion) avec échanges ioniques (ions Li^+) *via* l'électrolyte et électroniques *via* le circuit extérieur. Le fonctionnement optimal de ces accumulateurs est lié à leur bonne cyclabilité, et l'objectif est en conséquence de parvenir à une réversibilité maximale de l'insertion des ions Li^+ dans les matériaux d'électrode négative et positive. Cette réversibilité est gouvernée par la structure électronique et cristallographique des matériaux d'électrode, mais est également liée à l'interface électrode/électrolyte, dont la stabilité est essentielle à l'obtention d'un système performant.

Actuellement, la quasi-totalité des batteries lithium-ion pour applications portables utilise LiCoO_2 en tant que matériau d'électrode positive (réservoir initial d'ions lithium) et le graphite en tant que matériau d'électrode négative - l'électrolyte étant constitué d'un sel de lithium (tel LiPF_6) dans des

Introduction générale

mélanges de carbonates organiques.

Les réactions rédox mises en jeu sont des réactions d'insertion / désinsertion du lithium :



Il faut noter que pour $LiCoO_2$, identifié dès 1980 comme pouvant servir de matériau d'électrode positive [2], il n'est possible de désinsérer réversiblement que 0,5 mole de lithium, ce qui correspond à un potentiel de fin de charge de 4,2 V et une capacité d'environ 140 mAh.g¹.

D'autres oxydes lamellaires tels que $LiNiO_2$, $LiMnO_2$... ont fait l'objet de nombreux travaux ces trois dernières décennies.

$LiNiO_2$ a été considéré pendant de nombreuses années comme une alternative à $LiCoO_2$ en raison de son faible coût, de sa faible toxicité et d'une capacité réversible plus élevée [3]. Néanmoins, le matériau $LiNiO_2$ stoechiométrique reste très difficile à synthétiser : la présence d'une faible quantité d'ions nickel sur les sites cristallographique occupés par les ions lithium conduit à la formulation réelle $Li_{1-y}Ni_{1+y}O_2$. Cet écart à la stoechiométrie du matériau final qui dépend des conditions de synthèse, influe considérablement sur les performances électrochimiques. L'utilisation de ce matériau a également été différée en raison de problèmes d'instabilité à l'état chargé liés à une réaction fortement exothermique en présence d'électrolytes organiques (formation de NiO au-dessus de 4,2 V déstabilisant la structure lamellaire et conduisant à un dégagement d'oxygène) [4, 5].

Le composé lamellaire $LiMnO_2$ a rapidement été identifié comme l'un des plus prometteurs au plan économique et environnemental. L'accès à ce matériau par des voies classiques de synthèse est cependant difficile, même si différents travaux ont permis sa préparation par réaction d'échange ionique à partir de $NaMnO_2$ [6, 7]. Ses performances électrochimiques se sont avérées peu attrayantes en raison d'une transformation, au cours du cyclage, de la structure lamellaire vers la structure spinelle $LiMn_2O_4$ plus stable thermodynamiquement [8–11].

Afin de combiner le meilleur de ces oxydes lamellaires à base de Co, Ni et Mn, différentes études basées sur des approches solutions solides ont été engagées sur des dérivés di ou trisubstitués. C'est ainsi que dans $LiNiO_2$ la substitution d'ions nickel, par des ions aluminium (élément inactif d'un point de vue électrochimique) ou cobalt, a fait l'objet de nombreux travaux, en relation avec l'existence

des solutions solides $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) [12–15] et $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1/2$) [16, 17]. La réactivité électrochimique et la stabilité structurale de LiNiO_2 ont été considérablement améliorées et des matériaux aux performances électrochimiques intéressantes ont été identifiés. La co-substitution des atomes de nickel par les atomes de cobalt et d'aluminium a ainsi conduit à un matériau très intéressant : $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. Dans LiMnO_2 la substitution des ions manganèse par des ions nickel ou cobalt a fait l'objet de différents travaux. Le système $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ a, en particulier, mobilisé beaucoup d'efforts qui ont conduit à l'obtention d'un nouveau composé $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ aux nombreux avantages [18–20] : capacité réversible élevée, meilleure stabilité thermique que LiCoO_2 et LiNiO_2 ... Des résultats encore plus prometteurs ont été obtenus pour le matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ identifié dès 2001 [21]. Ce matériau peut être considéré comme une solution solide 1 :1 :1 de LiCoO_2 , LiNiO_2 et LiMnO_2 ou une solution solide 1 :2 entre LiCoO_2 et $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$). Ses performances électrochimiques très attractives peuvent s'expliquer par un désordre cationique moins important que dans $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ et également par les faibles fluctuations en volume de $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ lors des cycles de charge/décharge. De plus, en raison d'une perte faible d'oxygène des matériaux chargés, il répond à des aspects sécurité particulièrement importants pour certaines applications.

Parmi les voies adoptées pour améliorer les performances des accumulateurs Li-ion, et notamment celles du matériau d'électrode positive à haut potentiel ($> 4,2$ V), on peut citer l'enrobage du matériau par différents "coatings" (ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 ...). Cet enrobage vise en particulier à assurer une protection vis-à-vis de la dissolution des éléments métalliques du matériau dans l'électrolyte lors du fonctionnement de l'accumulateur.

Différents travaux ont montré que les "coating" à base d'aluminium (Al_2O_3 , AlPO_4 ...) permettaient, bien que fortement dépendants de la qualité et de la robustesse de l'enrobage, d'améliorer de façon très significative les performances électrochimiques d'oxydes lamellaires lithiés (LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ [22–29]).

Il faut également noter qu'une autre solution envisagée pour limiter la forte réactivité électrode/électrolyte des systèmes à haut potentiel est l'ajout d'additifs dans l'électrolyte pour générer "in situ" une couche protectrice sur les matériaux d'électrode.

L'ensemble de ces travaux met en relief l'importance des phénomènes qui interviennent en surface des matériaux d'électrode. Cependant, et contrairement au grand nombre d'études traitant des propriétés

Introduction générale

de coeur de ces matériaux, peu d'auteurs se sont intéressés à leurs propriétés de réactivité de surface. Ceci nous a conduits à entreprendre, dans ce travail de thèse, l'étude de la réactivité de surface du matériau de référence LiCoO_2 et à analyser l'influence de la substitution de l'atome de cobalt par d'autres éléments métalliques (Al, Ni, Mn).

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux travaux font état des propriétés de surface d'oxydes de métaux de transition, tels que NiO , TiO_2 , Cr_2O_3 [...]. Ces travaux concernent à la fois des études expérimentales généralement réalisées sur des surfaces bien définies, et des études théoriques (qui se sont intensifiées ces dernières années).

Parmi les moyens mis en oeuvre, on trouve généralement [30] :

- des approches visant à déterminer la structure géométrique en surface (phénomènes de relaxation / de reconstruction, présence de défauts, *etc.*), comprenant des techniques expérimentales (diffraction d'électrons lents, microscopie à force atomique, *etc.*) et théoriques (calculs quantiques périodiques) ;
- des approches s'intéressant aux propriétés de surface, comprenant des techniques expérimentales (spectroscopies de photoémission, microscopie à effet tunnel, *etc.*) et théoriques (calculs quantiques moléculaires et périodiques) ;
- des approches ayant pour but la caractérisation de la réactivité de surface du matériau, soit par le biais d'adsorption de molécules sondes gazeuses couplée à des techniques d'analyse de surface (spectroscopie photoélectronique à rayonnement X par exemple), soit par des approches théoriques (calculs quantiques moléculaires ou périodiques).

Pour l'étude des propriétés réactionnelles de surface des matériaux "actifs" en batterie Li-ion, centre d'intérêt de ce travail de thèse, plusieurs de ces approches ont été combinées.

Ce travail de thèse s'articule en trois parties :

- le premier chapitre est consacré à l'étude théorique au niveau PAW¹ des propriétés de surface de LiCoO_2 à l'aide du code de calcul quantique périodique VASP [31–33], récemment mis en oeuvre au laboratoire. Les résultats sont comparés à ceux précédemment obtenus au sein du laboratoire dans une approche périodique de type LCAO² (code CRYSTAL [34]) ;
- dans le second chapitre, nous nous sommes intéressés à la réactivité de surface de LiCoO_2 , et à l'influence d'une substitution des ions cobalt par des ions aluminium en relation avec l'effet bénéfique des enrobages à base d'alumine. Nous avons étudié, par couplage d'adsorption de molécules

1. PAW : *Planes Augmented Waves*

2. LCAO : *Linear Combination of Atomic Orbitals*

sondes gazeuses et caractérisation par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) la réactivité de LiCoO_2 , LiCoO_2 "coaté" Al_2O_3 et des phases mixtes $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 1/2$ et 1). Nous avons confronté ces résultats expérimentaux avec une approche de type PAW-DFT³ dans laquelle nous avons modélisé l'adsorption de molécules sondes sur la surface (1 1 0) des matériaux LiCoO_2 et $\alpha\text{-LiAlO}_2$;

- dans le troisième chapitre, l'étude est élargie à d'autres matériaux lamellaires, pour comprendre l'influence de la nature du métal de transition sur les propriétés réactionnelles de surface. Après l'étude expérimentale couplant adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS sur des matériaux de type $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (avec et sans "coating" d'alumine), nous avons modélisé l'adsorption de molécules sondes sur la surface (1 1 0) de matériaux modèles LiNiO_2 et LiMnO_2 . Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur LiCoO_2 .

Bibliographie

-
- [1] Sony Inc. *JEC Batt. Newsletter* 2, (1994) 31.
- [2] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough. *Mater. Res. Bull.* 15, (1980) 783.
- [3] J. R. Dahn, U. Vonsacken, M. W. Juskow, and H. Aljanaby. *J. Electrochem. Soc.* 139, (1991) 2207.
- [4] T. Amriou, B. Khelifa, H. Aourag, S. M. Aouadi, and C. Mathieu. *Mater. Chem. Phys.* 92, (2005) 499.
- [5] H. Liu, Y. Yang, and J. Zhang. *J. Power Sources* 173, (2007) 556.
- [6] F. Capitaine, P. Gravereau, and C. Delmas. *Solid State Ionics* 89, (1996) 197.
- [7] P. G. Bruce, A. R. Armstrong, and R. L. Gitzendanner. *J. Mater. Chem.* 9, (1999) 193.
- [8] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, R. Gitzendanner, C. S. Johnson, and M. M. Thackeray. *J. Electrochem. Soc.* 146, (1999) 2404.
- [9] H. Wang, Y. I. Jang, and Y. M. Chiang. *Solid State Ionics V* 548, (1999) 143.
- [10] B. Ammundsen, J. Desilvestro, T. Groutso, D. Hassell, J. B. Metson, E. Regan, R. Steiner, and P. J. Pickering. *J. Electrochem. Soc.* 147, (2000) 4078.
- [11] Y. S. Lee and M. Yoshio. *Electrochem. Solid-State Lett.* 4, (2001) A166.
- [12] I. Saadoune and C. Delmas. *J. Mater. Chem.* 6, (1996) 193.
- [13] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann, and C. Delmas. *Solid State Ionics* 90, (1996) 83.
- [14] C. Delmas, M. Menetrier, L. Croguennec, I. Saadoune, A. Rougier, C. Pouillierie, G. Prado, M. Grune, and L. Fournes. *Electrochim. Acta* 38, (1999) 243.
- [15] R. V. Chebiam, F. Prado, and A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.* 148, (2001) A49.
- [16] T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Kouguchi. *J. Electrochem. Soc.* 142, (1995) 4033.
- [17] L. Croguennec, Y. Shao-Horn, A. Gloter, C. Colliex, M. Guilmard, F. Fauth, and C. Delmas. *Chem. Mater.* 21, (2009) 1051.
- [18] E. Rossen, C. D. W. Jones, and J. R. Dahn. *Solid State Ionics* 57, (1992) 311.
- [19] T. Ohzuku and Y. Makimura. *Chem. Lett.*, (2001) 744.
- [20] Z. H. Lu, D. D. MacNeil, and J. R. Dahn. *Electrochem. Solid-State Lett.* 4, (2001) A200.

BIBLIOGRAPHIE

- [21] T. Ohzuku and Y. Makimura. *Chem. Lett.*, (2001) 642.
- [22] Y. Bai, Y. Yin, N. Liu, B. Guo, H. Shi, J. Liu, Z. Wang, and L. Chen. *J. Power Sources* 174, (2007) 328.
- [23] S. B. Park, H. C. Shin, W.-G. Lee, W. I. Cho, and H. Jang. *J. Power Sources* 180.
- [24] N. Kosova, E. Devyatkina, A. Slobodyuk, and V. Kaichev. *Solid State Ionics* 179, (2008) 1745.
- [25] J. Xiang, C. Chang, L. Yuan, and J. Sun. *Electrochem. Commun.* 10, (2008) 1360.
- [26] F. Wu, M. Wang, Y. Su, S. Chen, and B. Xu. *J. Power Sources* 191, (2009) 628.
- [27] J. Liu and A. Manthiram. *Chem. Mater.* 21, (2009) 1695.
- [28] J. Liu and A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.* 156, (2009) A66.
- [29] G. T.-K. Fey, C.-S. Chang, and T. P. Kumar. *J. Solid State Electrochem.* 14, (2010) 17.
- [30] V. E. Henrich. *The surface science of metal oxides. Cambridge University Press*, 1994.
- [31] G. Kresse and J. Furthmuller. *Comput. Mater. Sci.* 6, (1996) 15.
- [32] G. Kresse and J. Furthermuller. *Phys. Rev. B* 55, (1996) 11196.
- [33] G. Kresse and D. Joubert. *Phys. Rev. B* 59, (1999) 1758.
- [34] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, N. M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. J. Bush, Ph. D'Arco, and M. Llunell. *Crystal03 user's manual*.

CHAPITRE 1

Propriétés de surface de LiCoO_2

Chapitre 1 :

Propriétés de surface de LiCoO_2

Sommaire

1.1	Approches théoriques	19
1.2	Structure cristallographique de LiCoO_2	20
1.3	Étude théorique de matériau massif LiCoO_2	21
1.3.1	Effet de base	22
1.3.2	Choix du paramètre de Hubbard	24
1.3.3	Comparaison des méthodes de calcul (LCAO-B3LYP/PAW-GGA+U)	27
1.4	Étude théorique des propriétés de surface de LiCoO_2	28
1.4.1	Position du problème	28
1.4.2	La surface (1 1 0)	31
1.4.3	La surface (0 0 1)	35
1.4.4	Énergies de formation des surfaces (0 0 1) et (1 1 0)	37
1.5	Conclusion	39

La modélisation de l'adsorption de molécules sondes sur la surface d'un matériau repose, dans le cadre d'une approche périodique, sur la mise en oeuvre d'une stratégie calculatoire en plusieurs étapes.

Le choix d'une telle approche ne peut être envisagée sans une étude préalable du matériau massif qui permet de déterminer les conditions de calcul optimales (base, hamiltonien). Dans un deuxième temps, il s'agit d'identifier les surfaces les plus probables et d'en caractériser complètement les propriétés électroniques et structurales avant d'aborder leur réactivité dans les chapitres suivants, au travers d'un super système molécule+surface, le paramètre de la maille unité d'un tel système étant imposé par le taux de recouvrement de la surface.

1.1 *Approches théoriques*

Dans ce travail, les calculs sont réalisés avec la méthode PAW¹-DFT² implémentée dans le code VASP³ récemment acquis au laboratoire. En effet, ce code, basé sur l'utilisation d'une base d'ondes planes pour les électrons de valence et de pseudopotentiels à conservation de norme pour les électrons de coeur, permet de modéliser des systèmes périodiques dont le motif possède un nombre important d'atomes, ce qui est nécessaire pour les systèmes molécule/surface cristalline que nous aborderons dans la suite. La méthode LCAO⁴-DFT développée dans le code CRYSTAL, traditionnellement utilisée au laboratoire, est beaucoup plus coûteuse en temps de calcul et taille mémoire pour des systèmes de taille équivalente en raison de base d'orbitales atomiques "tous électrons" développées sur des fonctions gaussiennes.

Ce type d'approche est difficile à mettre en oeuvre pour des calculs d'adsorption de molécules sur des surfaces qui reposent sur des systèmes de type super maille ne présentant aucune symétrie du fait de la répétition périodique de la molécule au dessus de la surface.

Néanmoins, nous avons comparé les deux méthodes PAW et LCAO pour évaluer l'effet de la base (ondes planes ou orbitales atomiques localisées) sur les résultats obtenus pour le matériau massif et les surfaces.

Dans le cas des solides, l'avantage des bases d'orbitales atomiques est, d'une part, de traduire les densités électroniques fortement localisées et, d'autre part, de transposer au niveau périodique les analyses des propriétés électroniques réalisées en chimie quantique sur les systèmes moléculaires, en termes d'environnements chimiques. La méthode LCAO est, pour ces raisons, très utilisée par les chimistes. Les ondes planes, quant à elles, ne dépendent ni de la position, ni de la nature des atomes présents dans la maille. Elles possèdent un caractère fortement délocalisé dans l'espace, ce qui leur donne une meilleure capacité à décrire la délocalisation électronique qui caractérise les matériaux conducteurs. Bien qu'elles soient adaptées à la symétrie de translation caractéristique des systèmes périodiques, elles le sont moins pour une analyse fine de la liaison chimique en terme d'orbitales atomiques.

1. PAW : *Planes Augmented Waves*
2. DFT : *Density Functional Theory*
3. VASP : *Vienna Ab-initio Simulation Package*
4. LCAO : *Linear Combination of Atomic Orbitals*

Pour les deux méthodes, nous avons réalisé des calculs avec la même fonctionnelle PWGGA⁵, développée sur les fonctionnelles de Perdew-Wang [1–4], que ce soit pour les potentiels d'échange ou ceux de corrélation. En ce qui concerne le choix de l'hamiltonien, pour palier les défauts de la DFT liés aux problèmes de self interaction, nous avons réalisé des calculs basés sur la méthode hybride B3LYP (qui repose sur la fonctionnelle d'échange de Becke [5] couplée à la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr [6]) et sur le modèle de Hubbard (DFT+U).

En effet, la prise en compte du terme d'échange au travers d'un potentiel dans les méthodes DFT conduit à une surévaluation de l'interaction coulombienne entre les électrons due à la non compensation des termes de Coulomb et d'échange quand l'électron interagit avec lui-même. Cette surévaluation favorise la délocalisation des électrons qui tendent alors à minimiser leur répulsion d'où l'erreur systématique, bien connue, de la DFT qui tend à sous-estimer les gaps (bande d'énergie interdite). Ce défaut peut s'avérer crucial dans le cas des systèmes fortement corrélés, en particulier pour les métaux de transition qui possèdent des électrons d ou f fortement localisés. Une manière d'améliorer le modèle consiste à séparer le traitement de la densité électronique délocalisée par l'hamiltonien Kohn-Sham et celui des électrons localisés par un terme correctif supplémentaire de type Hubbard qui nécessite la détermination d'un paramètre U traduisant la répulsion moyenne entre les électrons concernés. L'alternative des fonctionnelles hybrides repose, quant à elle, sur l'introduction d'une partie de l'échange Hartree-Fock exact dans le potentiel d'échange, la paramétrisation intervenant au niveau du pourcentage de mélange adopté.

Les détails des méthodes de calculs utilisées sont développés dans l'annexe A.

1.2 Structure cristallographique de LiCoO_2

Lorsqu'il est synthétisé à haute température ($> 700^\circ\text{C}$), LiCoO_2 cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$, n°166) avec une structure isotype du composé $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [7]. La différence entre les rayons ioniques du lithium et du cobalt ($r(\text{Li}^+) = 0,76 \text{ \AA}$ et $r(\text{Co}^{3+}) = 0,542 \text{ \AA}$) [8] entraîne un ordonnancement selon la direction $[1\ 1\ 1]$ cubique, qui explique la distorsion rhomboédrique du réseau (voir figure 1.1). A basse température (T voisin de 400°C), on obtient la phase $\text{LiCoO}_2\text{-BT}$, possédant une structure spinelle pour laquelle environ 6% d'atomes de cobalt sont situés dans les sites des ions lithium [9, 10].

5. PW-GGA : Perdew Wang - Generalized Gradient Approximation

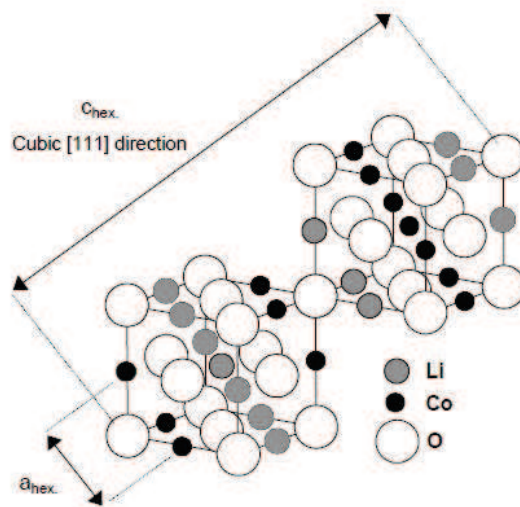


Figure 1.1 – Représentation de la structure de LiCoO_2

Afin de décrire simplement la structure du composé synthétisé à haute température, la maille unitaire hexagonale est communément adoptée (voir figure 1.2).

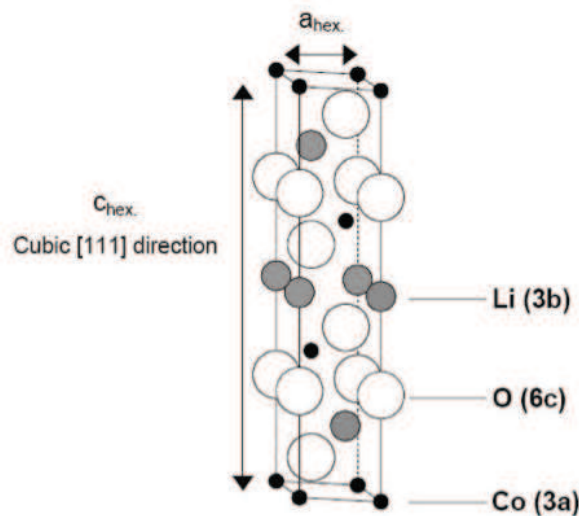


Figure 1.2 – Représentation de la maille hexagonale de LiCoO_2 , (groupe d'espace $R\bar{3}m$)

Une nomenclature spécifique est employée pour différencier les empilements adoptés par les matériaux A_xMO_2 [11]. Dans le cas de la structure de LiCoO_2 , l'empilement est dit de type O3 puisque les ions alcalins occupent les sites octaédriques et que trois couches sont nécessaires pour décrire la maille. Les plans des atomes d'oxygène occupent successivement les positions AB CA BC AB du réseau triangulaire suivant l'axe c_{hex} ; les ions alcalins et les ions du métal de transition sont situés dans des sites octaédriques qui partagent des arêtes entre eux. Les atomes de cobalt, de lithium et d'oxygène

occupent respectivement les positions cristallographiques de Wyckoff 3a (0, 0, 0), 3b (0, 0, 0.5) et 6c (0, 0, z_{ox}).

Cette structure peut donc également être décrite comme un empilement de feuillets CoO₂ constitués d'octaèdres CoO₆ à arêtes communes, les ions lithium se plaçant dans les sites octaédriques de l'espace interfeuillelet (voir figure 1.3). Ces feuillets sont liés aux atomes de lithium par des liaisons faibles (puisque de nature plus ionique que les liaisons Co-O possédant un caractère covalent marqué), permettant ainsi la désintercalation réversible des ions lithium sans modification structurale du réseau hôte.

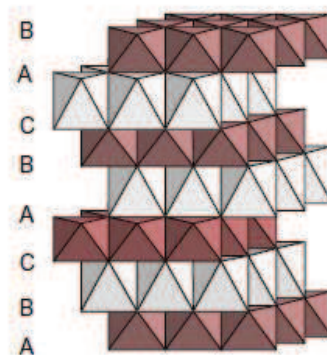


Figure 1.3 – Représentation schématique de la structure lamellaire de LiCoO₂

1.3 Étude théorique de matériau massif LiCoO₂

Tous les calculs sur le matériau massif sont réalisés dans le modèle de la double occupation des orbitales cristallines, sans polarisation de spin. Les calculs préalables que nous avons réalisés sur ce système en spin polarisé confirment les résultats obtenus en RMN du ⁷Li. En effet, cette technique qui est très sensible à la présence de spins électroniques ou d'électrons délocalisés, permet une caractérisation très fine de la structure locale des matériaux d'intercalation. Dans le cas de LiCoO₂, elle confirme sans ambiguïté l'état de bas spin du cobalt trivalent dans un champ cristallin octaédrique [12–14]. De plus, Van Elp *et al.* [15] ont mis en évidence une distance atomique courte entre les atomes de cobalt et d'oxygène, montrant que le champ de ligand est assez fort pour stabiliser l'état bas spin.

Au niveau PAW, l'énergie de coupure considérée est égale à E_{cut-off}= 400 eV et 38 points k pavent la zone de Brillouin. Au niveau LCAO, les bases atomiques utilisées pour décrire l'ensemble des électrons

sont du type 6-1G [16], 86-411d41G [17] et 8-411d1 [18] pour Li, Co et O respectivement. Le pavage de la zone irréductible de Brillouin est assuré par 20 points k.

1.3.1 Effet de base

Les positions atomiques et les paramètres de maille de la structure ont été optimisés par la méthode PWGGA, puis confrontés aux données expérimentales issues des travaux de Orman *et al.* [7] (voir tableau 1.1).

3D	Expérimental	PAW-GGA	LCAO-GGA
a (Å)	2,815	2,855	2,856
c (Å)	14,050	14,010	14,056
volume maille (Å ³)	96,419	98,897	99,291
z(O)	0,262	0,261	0,260
Co-O (Å)	1,912	1,936	1,943
Li-O (Å)	2,102	2,112	2,109
gap (eV)	2,7	0,9	1,6

Tableau 1.1 – Paramètres de maille et données géométriques optimisés avec la fonctionnelle GGA obtenus pour LiCoO_2

Les données structurales obtenues après relaxation sont en accord satisfaisant avec les données expérimentales malgré un paramètre c légèrement sous évalué par la méthode PAW.

En ce qui concerne la valeur du gap, différentes valeurs expérimentales sont reportées dans la littérature. Ghosh *et al.* [19] prévoient une valeur de bande interdite de 1,7 eV après analyse par spectroscopie UV-visible sur la phase haute température de LiCoO_2 . Kushida *et al.* [20] observent 2,1 eV pour des échantillons de films minces par spectroscopie UV-visible. Un gap de 2,5 eV a été trouvé par Rosolen *et al.* par analyses photoélectrochimiques. Enfin, Van Elp *et al.* [15] déterminent une valeur de 2,7 eV (+/- 0,3 eV) par combinaison de mesures de spectroscopie bremsstrahlung isochromat (BIS) et spectroscopie de photoémission X (XPS).

Au niveau théorique, les valeurs que nous avons obtenues sont largement sous évaluées par rapport à la valeur expérimentale (2,7 eV), conformément à l'erreur de 30 à 40% usuellement reportée dans la littérature pour des oxydes métalliques. De plus, ces résultats qui montrent la dépendance du gap avec la nature de la base sont en accord avec ceux reportés par l'équipe de Czyżyk *et al.* [21] au niveau

Chapitre 1 : Propriétés de surface de LiCoO_2

L(S)DA (Approximation de la Densité Locale de Spin) sur LiCoO_2 . Au delà de la valeur du gap, la connaissance approfondie de la nature des états présents dans les bandes de valence et de conduction est primordiale, surtout dans le contexte de ce travail dédié à la réactivité.

La confrontation entre la bande de valence XPS et les densités d'états calculées donne des indications sur la validité des résultats obtenus. La comparaison des densités d'états obtenues avec les deux méthodes (voir figure 1.4) montrent des allures similaires :

- une bande entre -20 et -18 eV principalement développée sur les orbitales atomiques 2s de l'atome d'oxygène.
- deux massifs au niveau de la bande de valence : le premier entre -7,5 eV et -2 eV fait principalement intervenir les orbitales atomiques 2p(O) de l'atome d'oxygène en interaction avec les orbitales 3d(Co) de l'atome de cobalt. Le dernier massif est essentiellement développé sur les orbitales atomiques 3d(Co) correspondant à l'éclatement t_{2g} de ces orbitales dans le champ cristallin octaédrique
- la bande de conduction correspond aux orbitales atomiques 3d(Co) de type e_g qui interagissent avec les 2p(O).

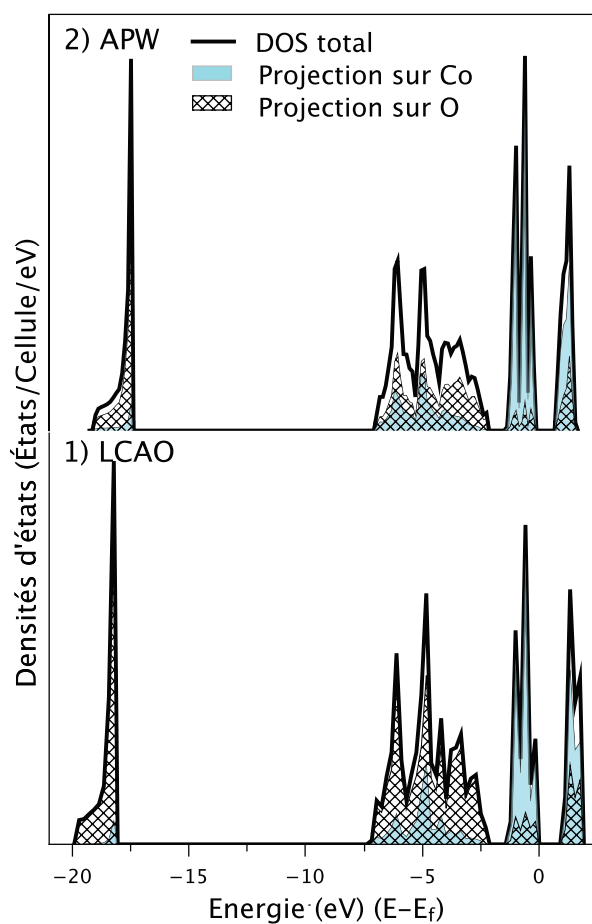


Figure 1.4 – Courbes de densités d'états totales (trait plein) et projections sur les atomes de cobalt et d'oxygène (respectivement représentés par les domaines colorés en bleu et hachurés) obtenues pour le matériau massif LiCoO_2 1) méthode LCAO 2) méthode PAW

La bande de valence expérimentale (voir figure 1.5) est, quant à elle, composée d'un massif aux plus hautes énergies de liaison correspondant aux orbitales $2s(\text{O})$, d'un satellite de type shake-up (E) [15, 22] (non modélisable dans les approches utilisées qui ne prennent pas en compte les effets d'états finals) entre -14 et -10 eV et d'un massif plus large, structuré, que l'on peut décomposer en une bande fine d'intensité importante juste en-dessous du niveau de Fermi (A) et d'une bande plus large et moins intense entre -8 et -3 eV (B, C, D).

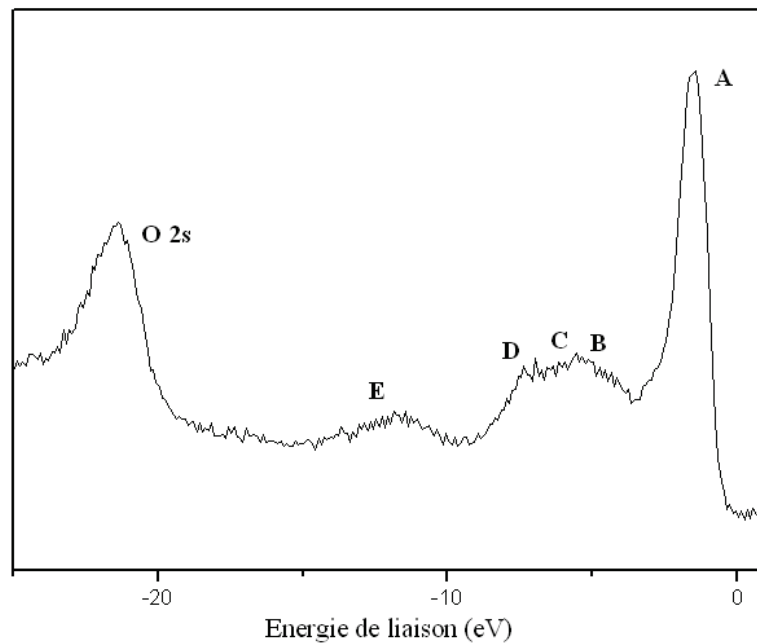


Figure 1.5 – Spectre de valence expérimental de LiCoO_2

La représentation théorique de la bande de valence par deux massifs séparés entre -7 eV et le niveau de Fermi ne correspond pas à la bande de valence expérimentale obtenue en XPS qui présente un unique massif structuré dans la même région énergétique. Ce défaut de représentation des états de valence est certainement attribuable à une mauvaise traduction par la fonctionnelle PWGGA des états 3d localisés des atomes de cobalt dans les deux approches (ondes planes ou orbitales atomiques) en relation avec l'erreur de self interaction.

Pour améliorer les résultats obtenus, deux alternatives ont été envisagées :

- calculs avec la fonctionnelle hybride B3LYP en LCAO
- prise en compte de la correction de Hubbard au niveau PAW qui nécessite une étude préalable pour déterminer la valeur du paramètre U intervenant dans la correction.

1.3.2 Choix du paramètre de Hubbard

Au vu de l'éventail des valeurs de U utilisées dans la littérature, une analyse systématique des paramètres structuraux et des densités d'états obtenues pour des valeurs de U comprises entre 0 et 7 eV a été nécessaire.

En effet, l'équipe de Laubach et al. [23], qui a travaillé sur les changements structuraux et électro-

1.3 Étude théorique de matériau massif LiCoO_2

niques de LiCoO_2 durant l'insertion/dé-insertion du lithium au niveau PAW-PBE⁶ avec un paramètre de Hubbard égal à 3 eV, reproduit le comportement semi-conducteur de LiCoO_2 et reporte une bande de valence dominée par les orbitales atomiques 3d de l'atome de cobalt, ce qui est en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

D'autres travaux combinant également études XPS et théorique de la structure électronique de LiCoO_2 proposent une valeur du paramètre de Hubbard différent. Ensling *et al.* [24] ont testé la fonctionnelle PAW-PBE avec U variant de 0 à 4,91 eV et la fonctionnelle hybride B3LYP (méthode LCAO). L'étude des courbes de densités d'états obtenues dans chacun des cas a révélé un U optimal de 2,9 eV, qui ne reproduit pas seulement le gap optique de façon satisfaisante mais qui donne aussi le meilleur accord entre la bande de valence expérimentale et la courbe de densités d'états théorique.

D'autre part, l'étude détaillée de la structure électronique de l'atome de cobalt dans LiCoO_2 par analyses XANES aux seuils K du cobalt et de l'oxygène et calculs DFT (PAW-PBE) menée récemment par Juhin *et al.* [25], a mis en évidence l'importance de la prise en compte de la correction de Hubbard pour décrire au mieux les spectres XANES de LiCoO_2 . Dans cette étude, un paramètre U de 5,6 eV a été considéré, qui conduit à une estimation du gap de 2,3 eV, très proche de la valeur expérimentale (2,7 eV).

Nous avons donc repris les calculs PAW avec la fonctionnelle PWGGA pour différentes valeurs de U.

Les résultats obtenus regroupés dans le tableau 1.2 confirment que la prise en compte de la correction de Hubbard aboutit à l'augmentation de la valeur du gap.

	Expérimental [7]	U = 0 eV	U = 3,0 eV	U = 4,0 eV	U = 5,0 eV	U = 7,0 eV
a (Å)	2,815	2,855	2,811	2,863	2,867	2,884
c (Å)	14,050	14,010	13,889	14,073	14,070	14,114
volume (Å³)	96,419	98,897	95,044	99,900	100,157	101,665
z(O)	0,2616	0,2610	0,2593	0,2561	0,2558	0,2568
Co-O (Å)	1,912	1,936	1,921	1,978	1,982	1,985
Li-O (Å)	2,102	2,112	2,071	2,078	2,077	2,095
gap (eV)	2,7	0,9	1,0	1,9	2,5	4,1

Tableau 1.2 – paramètres géométriques optimisés de LiCoO_2 massif avec U variant de 0,0 eV à 7,0 eV

Globalement, les propriétés structurales ne sont pas significativement bouleversées par le paramètre

6. PBE : *Perdew- Burke-Ernzerhof*

de Hubbard, même s'il est à noter un volume de maille plus important pour les valeurs de U les plus élevées (5,0 et 7,0 eV). Les distances Co-O demeurent sur-évaluées jusqu'à 4% pour $U = 7$ eV tandis que les distances Li-O sont sous-évaluées (jusqu'à 1,5% pour $U = 3$ eV).

D'après ces premiers résultats, il est possible d'écarter certaines valeurs du U , telles que $U = 3$ et 7 eV. En effet, les paramètres structuraux optimisés dans ces conditions sont assez éloignés des données expérimentales. De plus, le gap n'est pas significativement amélioré pour $U = 3$ eV alors qu'il est largement surévalué pour $U = 7$ eV.

L'évolution des DOS en fonction de la valeur de U permet de retrouver les caractéristiques mises en évidence pour $U = 0$ (voir figure 1.6) avec un élargissement du massif attribué aux orbitales atomiques 3d(Co). Les deux massifs distincts qui composent la bande de valence évoluent vers un seul massif pour les valeurs de U supérieures ou égales à 4 eV, ce qui est conforme à l'allure de la bande de valence expérimentale obtenue en XPS. Pour $U = 7$ eV, l'étalement des niveaux 3d(Co) sur l'ensemble de la bande de valence conduit à la perte de la signature de ces orbitales atomiques, pourtant identifiables sur le spectre expérimental. Cette valeur est définitivement écartée.

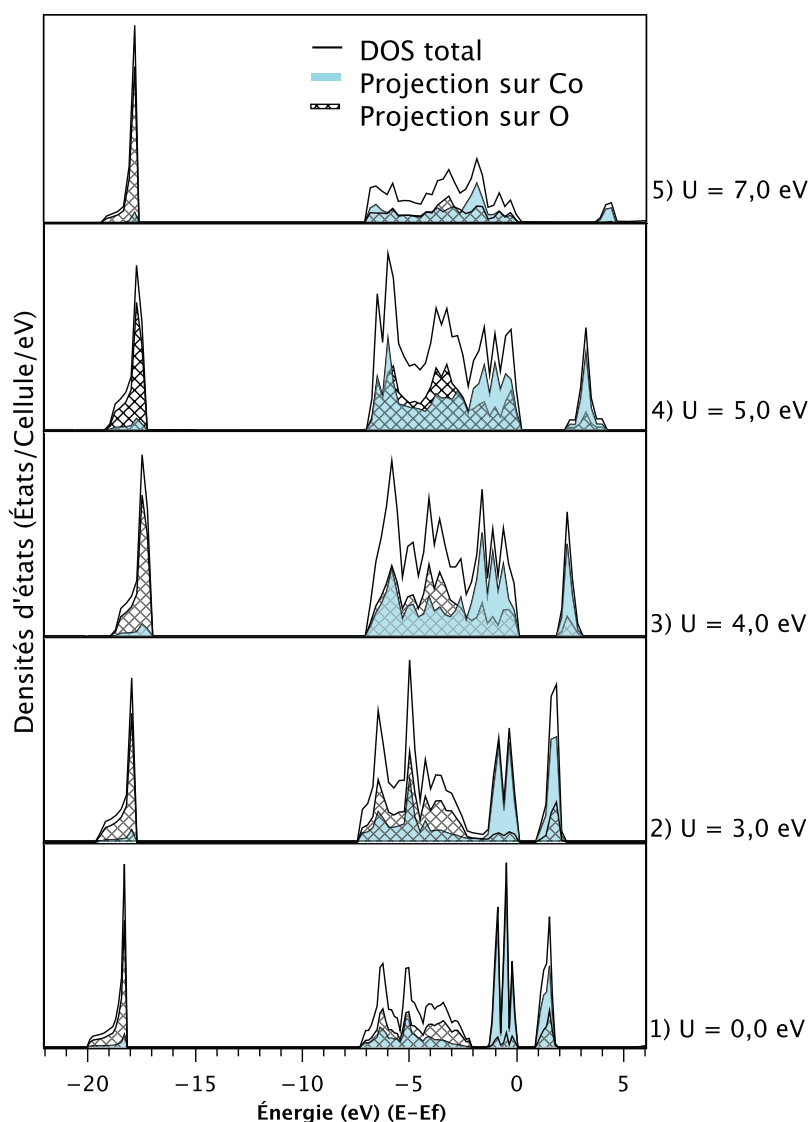


Figure 1.6 – Courbes de densités d'états totale (trait plein) et projections sur les atomes de cobalt et d'oxygène (respectivement représentées par les domaines grisés et hachurés) obtenues pour le matériau massif LiCoO_2 1) $U = 0 \text{ eV}$, 2) $U = 3 \text{ eV}$, 3) $U = 4 \text{ eV}$, 4) $U = 5 \text{ eV}$, 5) $U = 7 \text{ eV}$

Dans un deuxième temps, les courbes de densités d'états pour $U = 4$ et 5 eV , modulées par les sections efficaces de photoionisation [26] (0,1405 pour O 2s, 0,0193 pour O 2p et 0,2610 pour Co 3d), ont été confrontées au spectre de valence expérimental obtenu en XPS (voir figure 1.7) permettant d'affiner l'interprétation : le pic D de la bande de valence expérimentale à $7,3 \text{ eV}$ provient des interactions entre O 2p et Co 3d le pic C à $5,7 \text{ eV}$ résulte de l'interaction entre les orbitales O 2p et Co 3d et la composante B à $4,4 \text{ eV}$ est associée aux orbitales O 2p. Enfin, le pic fin et intense A, situé à $1,7 \text{ eV}$, est principalement attribué aux orbitales 3d du cobalt (t_{2g}).

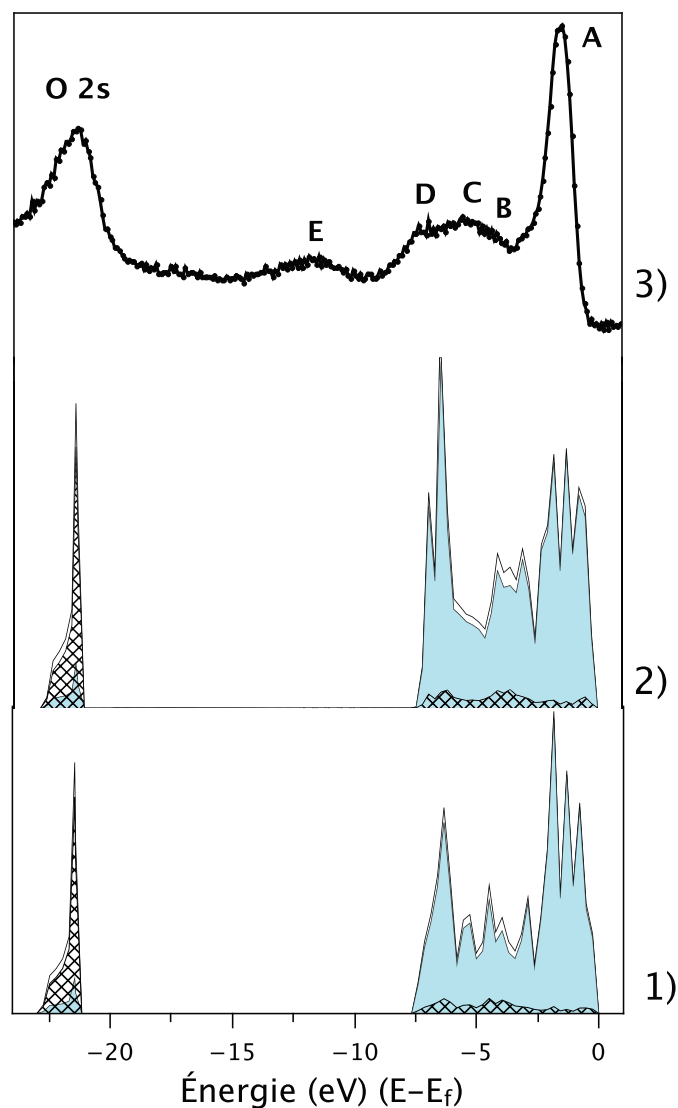


Figure 1.7 – Spectre de valence obtenu en XPS pour LiCoO_2 (3) comparé au tracé des courbes de densités d'états partielles par type d'orbitale modulées par les sections efficaces de photoionisation 1) $U = 4$ eV et 2) $U = 5$ eV, les projections sur les atomes de cobalt et d'oxygène sont représentées en gris et bleu hachuré respectivement.

Ces derniers résultats sont globalement en accord avec les résultats de la littérature [24, 27] concernant l'interprétation de la bande de valence de LiCoO_2 .

Chacune des deux valeurs de U finalement retenues traduit correctement les deux massifs principaux de la bande de valence expérimentale, respectivement caractéristiques des orbitales O 2s et de l'interaction 3d(Co) / 2p(O). La valeur $U = 4$ eV est la mieux adaptée pour traduire les intensités relatives des

différents pics. Cette valeur présente un compromis acceptable pour la valeur du gap et la nature des états de valence, qu'il est nécessaire de traduire au mieux pour aborder l'étude des surfaces et de leur réactivité.

Cette première étape a permis de déterminer la valeur de la correction de Hubbard la plus adéquate pour le matériau étudié (LiCoO_2), soit 4 eV. Cette valeur se situe dans la gamme de celles reportées dans la littérature, qui varient globalement de 3 à 6 eV.

Dans la partie suivante, nous avons étudié le possible effet de base dû à l'utilisation de deux méthodes différentes : LCAO (base d'orbitales atomiques) et PAW (base d'ondes planes). Il est en effet important d'évaluer l'impact de ce phénomène sur les paramètres structuraux et électroniques de LiCoO_2 .

1.3.3 Comparaison des méthodes de calcul (LCAO-B3LYP/PAW-GGA+U)

Les positions atomiques et paramètres de maille de la structure de LiCoO_2 optimisées avec la fonctionnelle PWGGA + U = 4 eV dans la méthode PAW et avec la fonctionnelle B3LYP dans la méthode LCAO sont regroupées dans le tableau 1.3.

3D	expérimental	théorique	
		B3LYP	GGA + U (4 eV)
a (Å)	2,815	2,842	2,863
c (Å)	14,050	14,148	14,073
volume maille (Å ³)	96,419	98,963	99,900
z(O)	0,2616	0,2605	0,2561
Co-O (Å)	1,912	1,938	1,978
Li-O (Å)	2,102	2,110	2,078
gap (eV)	2,7	4,1	1,9

Tableau 1.3 – Paramètres de maille et données géométriques optimisés obtenus pour LiCoO_2 avec les fonctionnelles B3LYP et GGA + U

Au niveau structural, les résultats obtenus en B3LYP sont plus proches des résultats expérimentaux que ceux obtenus au niveau GGA+U. En effet, on observe une sur-estimation de la liaison Co-O de 3,5% avec la correction de Hubbard, alors qu'elle se limite à 1,4% avec la fonctionnelle hybride. Dans le cas de la liaison Li-O, la méthode B3LYP la sur-évalue (3,8%), tandis qu'elle est sous-estimée par la méthode PAW (1,1 %).

La valeur du gap obtenue en B3LYP est largement sur-évaluée alors que cette fonctionnelle est connue pour donner des gap de meilleure qualité que ceux des approches DFT "pures". La disparité des valeurs obtenues pour le gap tend à confirmer la grande sensibilité de cette donnée aux différentes conditions de calculs (base et hamiltonien) (de 4,1 eV avec B3LYP à 1,9 eV avec GGA+U).

En complément, nous avons comparé les densités d'états totales et projetées sur les atomes de cobalt et d'oxygène obtenues avec les méthodes LCAO et PAW (voir figure 1.8). Les deux fonctionnelles traduisent la forte contribution des orbitales 3d des atomes de cobalt juste en-dessous du niveau de Fermi. La différence la plus importante est observée pour la valeur du gap.

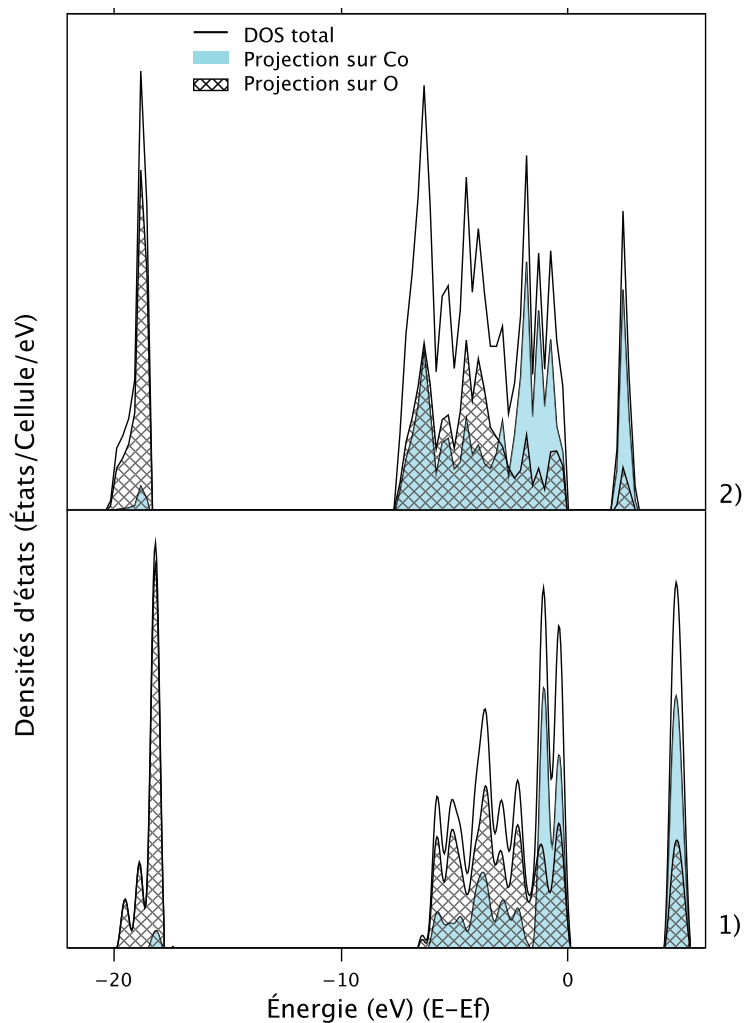


Figure 1.8 – Courbes de densités d'états totale (trait plein) et projections sur les atomes de cobalt et d'oxygène (respectivement représentées par les domaines colorés en bleu et hachurés) obtenues pour le matériau massif LiCoO_2 1) LCAO-B3LYP et 2) PAW-GGA+U

1.3.3.1 Charges nettes

En complément, et dans le but d'analyser la densité électronique des atomes de LiCoO_2 , nous avons effectué une analyse de population de type Bader [28] avec la méthode PAW et de type Mulliken [29] avec la méthode LCAO. Les résultats obtenus suivent la même tendance dans les deux cas avec une faible influence de la correction de Hubbard sur les populations atomiques.

3D	LCAO-DFT (Mulliken)		PAW-DFT (Bader)	
	B3LYP	GGA	GGA	GGA + U
Li	+ 0,962	+ 0,962	+ 0,870	+ 0,866
Co	+ 1,547	+ 1,448	+ 1,240	+ 1,260
O	- 1,254	- 1,205	- 1,055	- 1,063

Tableau 1.4 – Charges nettes sur les atomes Li, Co et O de LiCoO_2 massif

1.4 Étude théorique des propriétés de surface de LiCoO_2

1.4.1 Position du problème

Malgré le grand nombre d'études théoriques traitant des propriétés de coeur de LiCoO_2 , peu d'auteurs se sont intéressés à ses propriétés de surface.

Kramer *et al.* [30] ont calculé les énergies de formation de plusieurs surfaces de LiCoO_2 en fonction des potentiels chimiques des atomes de lithium et d'oxygène, par des calculs DFT, avec la méthode $\text{GGA} + \text{U} = 3,3 \text{ eV}$. Trois surfaces non polaires, (1 1 0), (1 0 0) et (1 0 4) ainsi que deux surfaces polaires (0 0 1) et (0 1 2) ont été envisagées. Trois d'entre elles ((0 0 1), (1 0 4) et (0 1 2)) apparaissent les plus stables. La présence des deux surfaces polaires n'est cependant possible que sous atmosphère oxydante. Ces surfaces sont stabilisées par l'oxydation de l'atome de cobalt de sous-surface en ion Co^{4+} . Les auteurs ont montré que les terminaisons favorisées thermodynamiquement dépendent de l'environnement ; en effet, la surface (0 1 2) est directement sensible au potentiel chimique de l'oxygène, tandis que la surface (0 0 1) est, elle, dépendante à la fois du potentiel chimique des atomes de lithium et d'oxygène. Ces travaux soulignent l'importance des conditions opératoires de synthèse pour favoriser ou pas la formation de surfaces particulières.

Dans une étude récente menée au sein du laboratoire, une approche couplant calculs quantiques

périodiques (LCAO-B3LYP) et spectroscopie photoélectronique a permis de caractériser précisément certaines de ces surfaces [31]. Les calculs quantiques ont été réalisés sur les deux types de surfaces *a priori* les plus probables, (0 0 1) et (1 1 0) (voir figure 1.9).

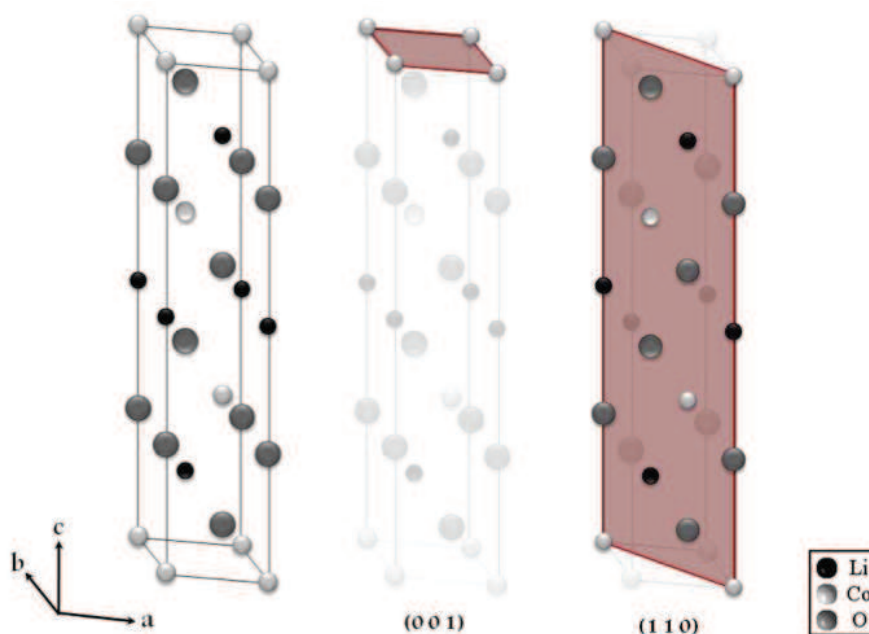


Figure 1.9 – Représentation des surfaces (0 0 1) et (1 1 0) de LiCoO_2

Ces calculs ont permis d'accéder aux distributions de charge sur les atomes de surface (*via* des analyses de population de Mulliken). Il est ainsi apparu que la surface (0 0 1) se caractérise par des atomes d'extrême surface nettement moins chargés que ceux du coeur du matériau. Une telle différence n'existe pas pour la surface (1 1 0) où les atomes d'oxygène présents sur le dernier plan atomique sont porteurs d'une charge similaire à ceux du coeur du matériau. Ce résultat a permis de proposer une interprétation des données obtenues en XPS sur un échantillon LiCoO_2 . Ainsi, les deux composantes du pic de coeur O 1s ont pu être attribuées : en particulier, la composante minoritaire à haute énergie de liaison, qui ne peut pas être interprétée sur la seule base d'une contamination de surface (carbones oxydés, groupements hydroxyles), inclurait également les atomes d'oxygène d'extrême surface des surfaces (0 0 1), qui sont moins chargés que ceux du coeur du matériau. L'évolution du pic O 1s observée pour un matériau sur-stoechiométrique en lithium $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ présentant une plus grande proportion de plans orientés (0 0 1), de même que l'adsorption de NH_3 n'ayant pas conduit à l'identification de sites de Brönsted, tendent à renforcer cette attribution. La composante majoritaire du pic O 1s a été associée aux autres atomes d'oxygène du matériau (voir figure 1.10).

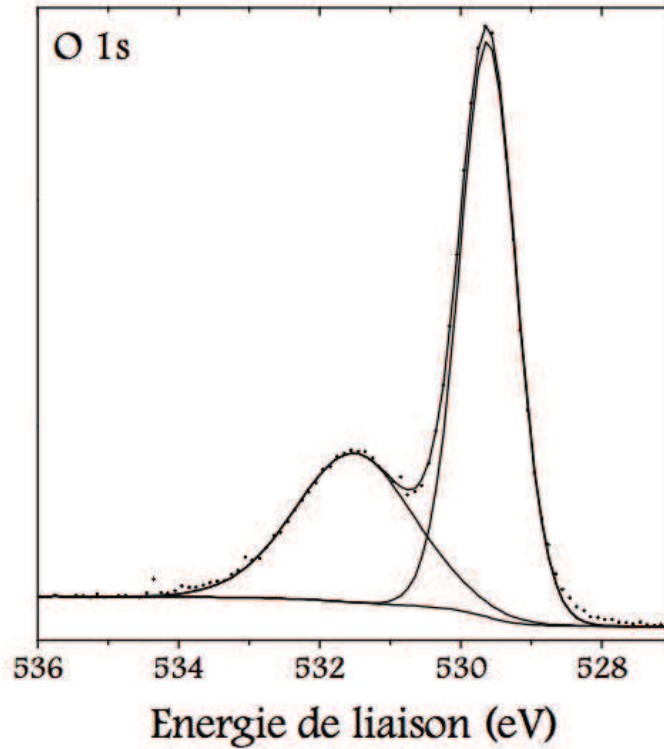


Figure 1.10 – Pic de coeur O 1s de LiCoO_2

Ces calculs montrent également que la formation de la surface (0 0 1) est la plus défavorisée d'un point de vue énergétique. Cependant, dans les particules de LiCoO_2 , des plans (0 0 1) sont également présents, au même titre que les plans (1 1 0), comme le montrent les images MEB - Microscopie Électronique à Balayage - (voir figure 1.11). Les aspects cinétiques n'étant pas pris en compte dans l'approche théorique, celle-ci ne peut exclure une surface en raison d'une énergie de formation moins favorable.

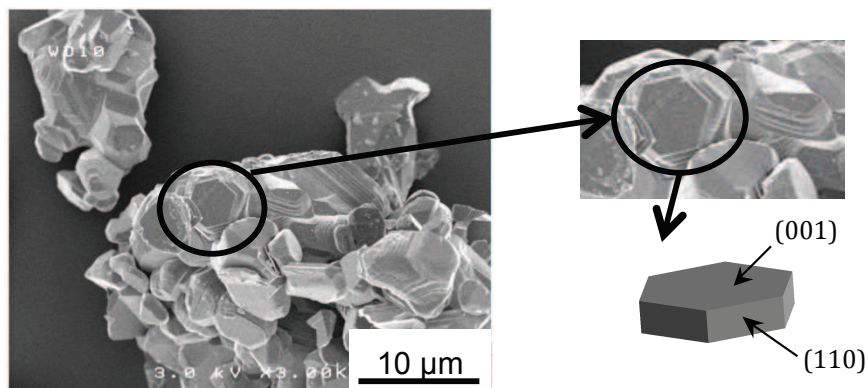


Figure 1.11 – Images MEB de LiCoO_2

Nous avons repris les calculs réalisés sur ces deux types de surface au niveau PAW.

Au niveau de la modélisation des surfaces, les systèmes modèles ou slab reposent sur un nombre fini de couches atomiques qui permet de définir un motif répété périodiquement suivant les deux directions parallèles à la surface, définissant ainsi une maille bipériodique. Si au niveau LCAO, la nature locale de la base permet d'envisager une approche bipériodique, au niveau PAW, la délocalisation à l'espace entier induite par l'utilisation des ondes planes impose une périodicité suivant la direction perpendiculaire à la surface dans le modèle "multislab" schématisé sur la figure 1.12. Le volume vide entre deux slabs, fixé par la valeur du paramètre c , doit être suffisant pour éviter toute interaction entre les dernières couches de deux "surfaces" consécutives. Cependant, plus c est grand, plus la valeur du paramètre c^* , dans le réseau réciproque est faible, augmentant la taille de la base d'ondes planes imposées par l'énergie de cut-off :

$$E_{cut-off} = \frac{h(k+K)^2}{8\pi^2m}$$

dans laquelle h est la constante de Planck, k un vecteur de la première zone de Brillouin, K un vecteur de translation du réseau réciproque et m la masse d'un électron.

Au delà de la valeur choisie pour le paramètre c qui doit constituer un compromis entre une absence d'interactions et la taille de la base, le nombre de couches atomiques considéré doit être suffisant pour reproduire les propriétés d'une surface semi-infinie ; la limitation à ce stade repose sur le nombre d'atomes par maille en relation avec le coût des calculs en temps et taille mémoire.

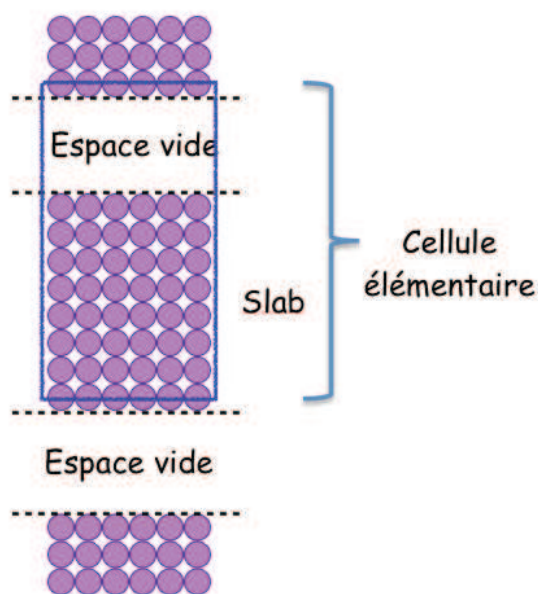


Figure 1.12 – Représentation schématique de la cellule élémentaire dans le modèle "multi-slab".

Pour chaque système, notre stratégie, qui repose sur la comparaison des approches LCAO-B3LYP et PAW-(GGA+U) avec $U = 4$ eV, nécessite une optimisation préalable de la structure géométrique suivie d'une analyse de la densité électronique en terme de charges atomiques (Bader [28] pour PAW et Mulliken [29] pour LCAO) pour confronter les résultats obtenus aux pics de coeur XPS. En effet, il existe une relation au premier ordre (modèle des charges électrostatiques) entre les déplacements chimiques des pics de coeur et la charge nette de l'atome A ionisé : $\Delta E_L \leftrightarrow qA$ (voir Annexe B).

Dans une deuxième étape, nous avons réalisé des calculs "unrestricted" afin de déterminer une polarisation de spin éventuelle sur les couches atomiques d'extrême surface. Enfin, nous avons calculé les énergies de formation de surface des deux systèmes pour évaluer leur stabilité relative, au niveau thermodynamique. Notons que l'optimisation est réalisée à volume constant au niveau PAW (c'est-à-dire à paramètres de maille fixes) alors que les résultats reportés au niveau LCAO reposent sur une optimisation complète de tous les paramètres géométriques.

1.4.2 La surface (1 1 0)

Chaque couche de la surface (1 1 0) est composée des trois atomes constitutifs du matériau, soit lithium, cobalt et oxygène, en proportions stoechiométriques. D'autre part, la coordinence des atomes d'extrême surface est de quatre, alors qu'elle est égale à six pour les atomes au coeur du matériau. C'est une surface non polaire, de type 1 selon Tasker [32], c'est-à-dire dont chaque plan parallèle à la surface respecte la stoechiométrie. Dans la suite, nous allons examiner pour ce système un modèle à 4 couches (voir figure 1.13), qui sera utilisé pour la modélisation de l'adsorption de molécules sondes présentée dans les chapitres suivants.

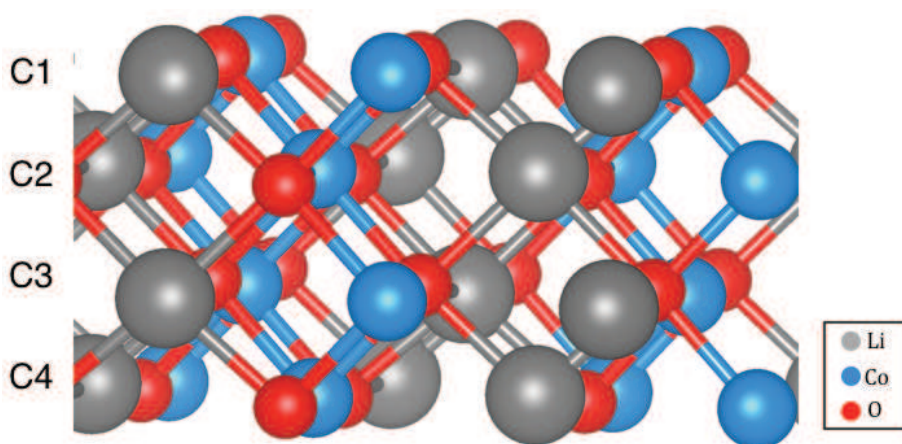


Figure 1.13 – Représentation schématique de la surface (1 1 0) de LiCoO_2

Les calculs ont été réalisés avec une énergie de coupure $E_{\text{cut-off}} = 400$ eV et 25 points k dans la zone de Brillouin dans la méthode PAW. L'espace vide compris entre deux slabs est supérieur à 10 \AA . Dans la méthode LCAO, les calculs ont été réalisés avec 20 points k dans la zone de Brillouin.

Le tableau 1.5 présente les principaux résultats structuraux obtenus avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la fonctionnelle PWGGA + $U = 4$ eV, en comparaison avec les surfaces non relaxées théoriques et expérimentales.

Notons que l'optimisation totale au niveau B3LYP modifie peu les paramètres de maille (moins de 1%), conduisant à une diminution du volume de la maille de 0,2%. Il n'était donc pas nécessaire de fixer le volume constant (de même qu'avec la méthode PAW), celui-ci ne varie quasiment pas lors de l'optimisation.

Les tendances structurales sont les mêmes pour les deux méthodes utilisées. En effet, des phénomènes de contraction/relaxation sont mis en évidence : la distance entre les couches C_1 et C_2 est plus faible

2D (1 1 0)	Exp (non relaxé)	B3LYP (non relaxé)	B3LYP (relaxé)	GGA + U (non relaxé)	GGA + U (relaxé)
a (Å)	4,957	4,993	4,917	4,952	4,952
b (Å)	5,701	5,745	6,238	5,716	5,716
volume maille (Å ³)	96,591	98,943	98,201	98,523	99,216
d (C ₁ - C ₂) (Å)	1,408	1,421	1,369	1,411	1,356
d (C ₂ - C ₃) (Å)	1,408	1,421	1,425	1,411	1,437
d (Li ₁ -O ₁) (Å)	2,102	2,110	2,189	2,078	2,054
d (Li ₂ -O ₂) (Å)	2,102	2,110	2,140	2,078	2,080
d (Co ₁ -O ₁) (Å)	1,912	1,938	1,862	1,978	1,834
d (Co ₂ -O ₂) (Å)	1,912	1,938	1,913	1,978	1,932
d (Li ₁ -O ₂) (Å)	2,102	2,110	2,000	2,078	1,971
d (Co ₁ -O ₂) (Å)	1,912	1,938	1,999	1,978	1,983
d (Li ₂ -O ₁) (Å)	2,102	2,110	2,034	2,078	2,035
d (Co ₂ -O ₁) (Å)	1,912	1,938	1,908	1,978	1,943
d (Li ₂ -O ₃) (Å)	2,102	2,110	2,060	2,078	2,046
d (Co ₂ -O ₃) (Å)	1,912	1,938	1,983	1,978	1,988

Tableau 1.5 – Paramètres de maille et géométriques optimisés obtenus pour la surface (1 1 0) de LiCoO_2 , $d(\text{C}_x-\text{C}_y)$ représente la distance entre la $x^{\text{ème}}$ couche et la $y^{\text{ème}}$ couche; $d(\text{A}_x-\text{B}_y)$ représente la distance atomique entre les atomes A et B, appartenant respectivement à la $x^{\text{ème}}$ couche et la $y^{\text{ème}}$ couche

après relaxation de la surface et les couches C₂ et C₃ sont plus éloignées l'une de l'autre. Le phénomène de relaxation peut être vu comme un processus en "accordéon", rapprochant deux feuillets, éloignant les suivants, *etc.*

En ce qui concerne les distances entre atomes, on distingue deux types de liaison : les liaisons entre les atomes d'un même feuillet, et les liaisons entre atomes appartenant à deux feuillets voisins. Les distances inter-atomiques concernant les atomes d'un même plan sont plus courtes dans les systèmes relaxés. Quant aux distances impliquant des atomes de deux feuillets différents, elles sont conformes au phénomène de contraction/relaxation. Globalement, les longueurs de liaison évoluent dans le même sens pour les deux approches.

1.4.2.1 Charges nettes

Pour analyser les perturbations induites par la formation de la surface au niveau de la densité électronique, nous comparons les charges atomiques des surfaces relaxées et du bulk, évaluées par deux approches différentes : analyse de Bader pour PAW, population de Mulliken pour LCAO.

Les différences entre les charges atomiques de la surface relaxée et le bulk ne dépassent pas $3 \cdot 10^{-2}$ électron dans le cas des atomes de lithium et d'oxygène (voir tableau 1.6) pour les deux approches. Pour les atomes de cobalt au niveau PAW, la différence est de l'ordre de 0,1 électron avec des atomes d'extrême surface qui se "déchargent" légèrement au profit des atomes de cobalt à l'intérieur du slab.

Ces résultats confirment que les atomes d'extrême surface ne peuvent pas être distingués des atomes de coeur du matériau au niveau XPS.

atome	3D		2D (1 1 0)	
	LCAO-B3LYP	PAW-GGA + U	LCAO-B3LYP	PAW-GGA + U
Li ₁	+ 0,962	+ 0,866	+ 0,956	+ 0,873
Li ₂			+ 0,949	+ 0,854
Co ₁	+ 1,547	+ 1,260	+ 1,592	+ 1,328
Co ₂			+ 1,571	+ 1,264
O ₁	- 1,254	- 1,063	- 1,287	- 1,061
O ₂			- 1,246	- 1,113

Tableau 1.6 – Charges atomiques nettes résultant d'une analyse de population de Bader (méthode PAW) et de Mulliken (méthode LCAO) sur la surface (1 1 0) de LiCoO₂ : comparaison avec les valeurs obtenues pour le matériau massif

1.4.2.2 États de spin des atomes de cobalt

Enfin, nous avons déterminé l'état de spin des atomes de cobalt de la surface (1 1 0) (tableau 1.7).

2D (1 1 0)	LCAO - B3LYP	PAW - PWGGA + U
$n_\alpha - n_\beta$ (Co_1)	2,89	2,91
$n_\alpha - n_\beta$ (Co_2)	0,33	0,02

Tableau 1.7 – État de spin des atomes de cobalt de la surface (1 1 0) de LiCoO_2

Il est possible d'expliquer l'état de spin non nul de l'atome de cobalt de surface par une sous-coordination des atomes de surface (coordination égale à 4) par rapport aux atomes de coeur (coordination égale à 6). L'éclatement t_{2g}/e_g des orbitales 3d du cobalt caractéristique d'un environnement octaédrique évolue vers un environnement C_{2v} dans lequel une répartition haut spin des électrons de valence des atomes de cobalt d'extrême surface peut être envisagée sur les cinq niveaux énergétiques associés aux orbitales atomiques 3d (voir figures 1.14 et 1.15).

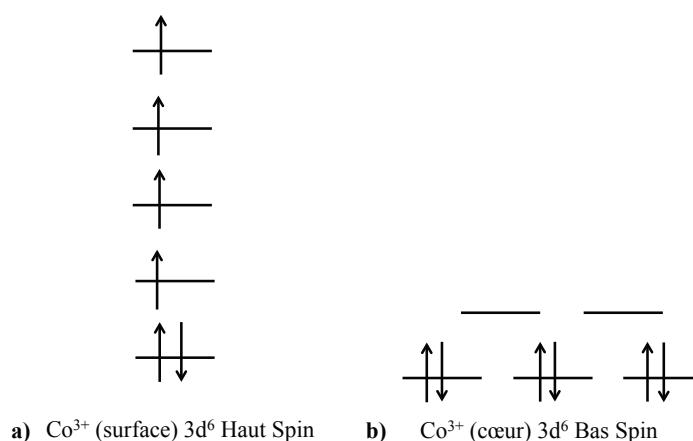


Figure 1.14 – Représentation schématique des différents états de spin des atomes de cobalt de LiCoO_2 dans le slab (1 1 0)

Notons que les deux méthodes donnent exactement les mêmes tendances. Cette information, jamais reportée dans la littérature à notre connaissance, est fondamentale pour l'étude de la réactivité de surface de LiCoO_2 .

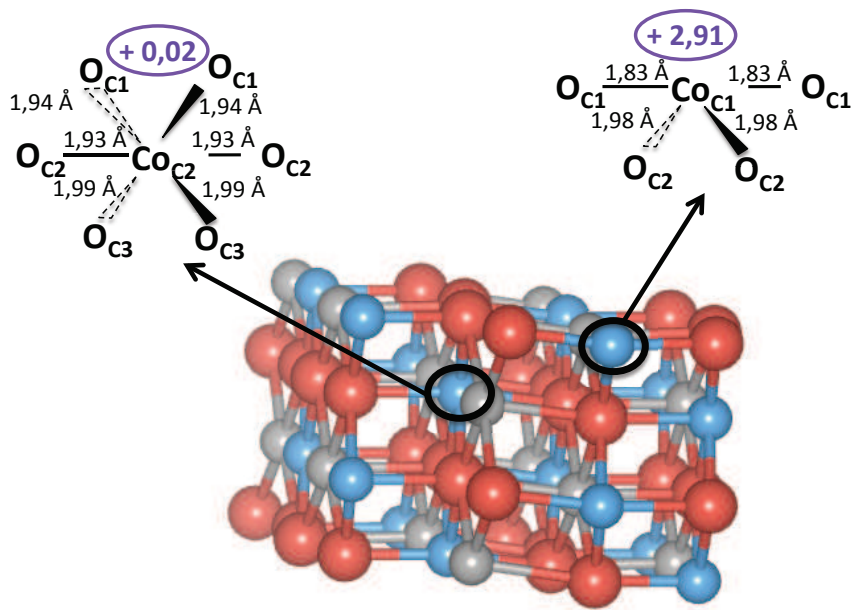


Figure 1.15 – Représentation schématique des environnements géométriques des atomes de cobalt dans la surface (1 1 0) de LiCoO_2 . Le nombre d'électrons célibataires n_α - n_β est noté en violet - PAW-GGA+U

Lorsque nous augmentons le nombre de couches (jusqu'à 8), la polarisation de spin autour de l'atome métallique de surface persiste.

1.4.3 La surface (0 0 1)

La surface (0 0 1) (voir figure 1.16) est une surface polaire de type 3 selon Tasker. Dans ce type de surface, le motif présente un moment dipolaire non nul dû à l'alternance de plans d'anions et de cations. Contrairement à la surface (1 1 0), la stoechiométrie n'est pas respectée au sein de chaque couche. Il est à noter que chacune des couches est constituée d'un seul type d'atome : Li, Co ou O.

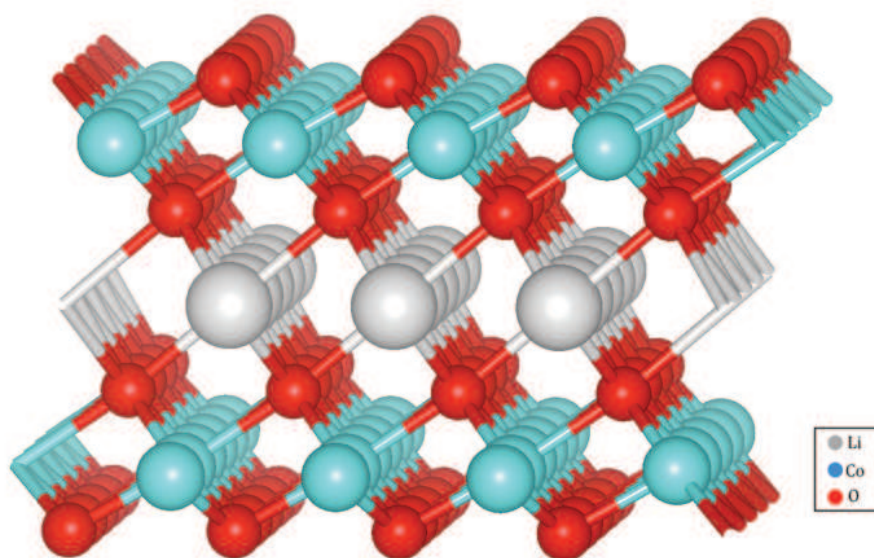


Figure 1.16 – Représentation schématique de la surface (0 0 1) de LiCoO_2 par un modèle à 7 couches

Pour décrire ce système tout en respectant la stoechiométrie du matériau LiCoO_2 , quatre couches au minimum sont nécessaires : O - Co - O - Li. Cependant, une couche d'extrême surface composée d'atomes de lithium est peu vraisemblable d'un point de vue chimique. Nous avons donc choisi de travailler avec un système symétrique, terminé de chaque côté par une couche d'atomes d'oxygène. La séquence d'empilement choisie pour le modèle à 7 couches est la suivante :

O - Co - O - Li - O - Co - O

(où les couches considérées comme d'extrême surface sont les feuillets d'atomes d'oxygène)

Les calculs ont été réalisés avec une énergie de coupure $E_{\text{cut-off}} = 400$ eV et 25 points k dans la zone de Brillouin dans la méthode PAW. La distance entre deux slabs consécutifs est égale à $14,57 \text{ \AA}$. Dans la méthode LCAO, les calculs ont été réalisés avec 20 points k dans la zone de Brillouin.

Les paramètres structuraux reportés dans le tableau 1.8 montrent l'importance de la relaxation dans le cas de cette surface, en particulier dans le cas des trois premières couches. La distance entre deux couches d'extrême surface diminue de 14,5% au niveau B3LYP et de 26,4% au niveau (GGA + U). Dans le même temps, la distance C_2-C_3 augmente légèrement (+ 4,5% au niveau B3LYP et + 2,6% au niveau (GGA + U)). La distance C_3-C_4 n'est quasiment pas affectée par la relaxation au niveau B3LYP tandis qu'elle augmente légèrement au niveau (GGA + U).

Globalement, les deux méthodes conduisent à un volume de maille relaxé de l'ordre de $45,8 \text{ \AA}^3$ inférieur à celui des systèmes non relaxés théoriques et expérimentaux.

Chapitre 1 : Propriétés de surface de LiCoO_2

Les longueurs de liaison Co-O suivent les mêmes tendances que les distances inter-feuillets : $d(\text{Co-O}_{\text{C}_3})$ augmente par rapport à la liaison Co-O dans le matériau massif, tandis que $d(\text{Co-O}_{\text{C}_1})$ diminue fortement (4% avec LCAO et 5% avec PAW). Peu d'évolutions sont à noter pour la longueur de liaison Li-O dans les deux approches.

2D (0 0 1)	Exp (non relaxé)	LCAO-B3LYP (non relaxé)	LCAO-B3LYP (relaxé)	PAW-GGA+U (non relaxé)	PAW-GGA+U (relaxé)
a (Å)	2,815	2,842	2,838	2,863	2,863
volume maille (Å³)	50,413	47,397	45,708	48,725	45,786
d(C₁- C₂) (Å)	1,334	1,031	0,883	1,087	0,900
d(C₂- C₃) (Å)	1,334	1,031	1,066	1,087	1,115
d(C₃- C₄) (Å)	1,334	1,327	1,328	1,259	1,310
z(C1) (Å)	3,673	3,388	3,277	3,432	3,225
z(C2) (Å)	2,339	2,358	2,394	2,345	2,425
z(C3) (Å)	1,008	1,327	1,328	1,259	1,310
Co-O₁ (Å)	1,912	1,938	1,861	1,978	1,882
Co-O₃ (Å)	1,912	1,938	1,954	1,978	1,994
Li-O (Å)	2,112	2,110	2,109	2,078	2,109

Tableau 1.8 – Paramètres de maille et données géométriques optimisés avec les fonctionnelles B3LYP et GGA + U pour la surface (0 0 1) de LiCoO_2

1.4.3.1 Charges nettes

Les charges nettes des atomes de lithium au coeur de la surface sont identiques à celles obtenues pour le matériau massif (voir tableau 1.9). La densité électronique autour des atomes de cobalt est légèrement perturbée par rapport au matériau massif avec des charges nettes qui augmentent légèrement (+ 0,053 et + 0,076 au niveau B3LYP et (GGA + U) respectivement). Les charges nettes permettent de distinguer les deux types d'atomes d'oxygène présents dans le système. Ces différences peuvent s'expliquer par la polarité de la surface (0 0 1), qui implique une réorganisation électronique au niveau de la couche d'extrême surface formée par des atomes d'oxygène.

	3D		2D (0 0 1)	
	LCAO-B3LYP	PAW-GGA+U	LCAO-B3LYP	PAW-GGA+U
Li	+ 0,962	+ 0,866	+ 0,962	+ 0,861
Co	+ 1,547	+ 1,260	+ 1,590	+ 1,385
O ₃	- 1,254	- 1,063	- 1,280	- 1,042
O ₁			- 0,791	- 0,774

Tableau 1.9 – Charges atomiques nettes résultant d'une analyse de population de Bader (méthode PAW) et Mulliken (méthode LCAO) sur la surface (0 0 1) de LiCoO_2 , en comparaison avec les valeurs obtenues pour le matériau massif

1.4.3.2 États de spin des atomes de cobalt

Les deux méthodes (LCAO et DFT), utilisées en spin polarisé, confirment l'absence de polarisation de spin au niveau de cette surface (voir tableau 1.10) quelle que soit la fonctionnelle (PWGGA ou B3LYP).

2d (0 0 1)	LCAO - B3LYP	PAW - PWGGA + U
$n_\alpha - n_\beta$ (Co _{C2})	0,00	0,37

Tableau 1.10 – État de spin des atomes de cobalt de la surface (0 0 1) de LiCoO_2

1.4.4 Énergies de formation des surfaces (0 0 1) et (1 1 0)

Les énergies de formation de surface des plans (0 0 1) et (1 1 0) contribuent à une meilleure connaissance de la surface de LiCoO_2 (voir tableau ??). Pour calculer l'énergie de formation de surface, il faut prendre en compte le nombre de groupements formulaires LiCoO_2 créés par surface ainsi que le nombre de groupements formulaires contenus dans la maille unité en 3D [33]. L'énergie de formation de la surface est alors définie par :

$$E(\text{surf}) = \frac{[E(\text{slab}) - nE(\text{bulk})]}{2A}$$

où $E(\text{slab})$ est l'énergie du slab contenant n unités LiCoO_2 , $E(\text{bulk})$ est l'énergie de la cellule unité du matériau massif, et A l'aire de la surface de la cellule unité. La surface la plus stable apparaît être la surface (1 1 0) quelle que soit la méthode de calcul utilisée. Cependant, il est à noter que pour le calcul de ces énergies de formation de surface, nous avons considéré la surface (0 0 1) à 8 couches,

soit une séquence O - Co - O - Li - O - Co - O - Li. La partie inférieure du slab est alors terminée par des atomes de lithium, ce qui induit probablement une surestimation de l'énergie de surface, du fait de la différence de terminaison des deux côtés du slab.

	E(surf) (eV.Å⁻²)			
	LCAO-DFT		PAW-DFT	
	B3LYP	GGA	GGA	GGA + U
(0 0 1)	0,252	0,151	0,126	0,083
(1 1 0)	0,158	0,145	0,104	0,064

Tableau 1.11 – énergies de formation des surfaces (0 0 1) et (1 1 0) de LiCoO₂

Les résultats obtenus avec la fonctionnelle GGA sont du même ordre de grandeur, tandis que d'importantes variations sont observées entre les valeurs issues d'un calcul B3LYP ou GGA+U (existence d'un facteur 3 au minimum entre les deux énergies de formation). Dans une étude précédente, les surfaces (0 0 1) et (1 1 0) LiCoO₂ avaient été modélisées avec la méthode B3LYP (et des pseudopotentiels pour traiter les électrons de coeur) et avaient conduit à des énergies de formation de respectivement 0,228 et 0,149 eV.Å⁻². Ces valeurs, tout à fait cohérentes avec celles obtenues avec la méthode B3LYP "tous électrons", mettent en évidence l'influence des bases (ondes planes ou orbitales atomiques) sur les données énergétiques.

1.5 Conclusion

L'étude théorique des deux surfaces (1 1 0) et (0 0 1) de LiCoO_2 par deux méthodes de calcul différentes (LCAO et PAW) a permis de mettre en évidence l'absence d'effet de base sur les résultats structuraux. Cependant, l'analyse de la valeur du gap du matériau massif avait révélé l'importance de la prise de la corrélation électronique pour traduire correctement les états de valence. Nous avons alors considéré la fonctionnelle B3LYP dans la méthode LCAO et la correction de Hubbard avec la fonctionnelle GGA + U dans la méthode PAW, et nous avons observé là encore des tendances structurales similaires quelles que soient les bases ou les fonctionnelles utilisées.

Dans la suite de ce travail, nous étudierons la réactivité de la surface (1 1 0) de LiCoO_2 avec la méthode PAW (qui permet de travailler avec un nombre important d'atomes, contrairement à la méthode LCAO) et la fonctionnelle GGA + U (une description correcte des états proches du niveau de Fermi étant fondamentale pour traduire au mieux la réactivité des atomes). La surface (0 0 1) de LiCoO_2 est une surface polaire. Ce type de surface est souvent sujet à des réorganisations géométriques de surface afin d'assurer une neutralité globale de la maille. Ces reconstructions de surface peuvent être observées expérimentalement, notamment par des techniques spectroscopiques [34–36]. Il n'existe pas, à notre connaissance, de données expérimentales mettant en avant une reconstruction ou non de la surface (0 0 1) de LiCoO_2 . L'étude de la réactivité de surface d'un point de vue théorique étant basée sur des données expérimentales, il nous a paru cohérent de concentrer notre travail sur la surface non polaire (1 1 0). Dans ce cas, un point important identifié est l'état de spin non nul des atomes de cobalt d'extrême surface.

Au-delà, les calculs réalisés ont permis d'accéder, *via* des analyses de population, aux distributions de charges sur les atomes de surface. La surface (1 1 0) présente des charges nettes équivalentes à celles observées dans le matériau massif, malgré la présence d'atomes sous-coordinés (coordination 4) à la surface du matériau. Au contraire, il est apparu que la surface (0 0 1) se caractérisait par des atomes d'oxygène d'extrême surface nettement moins chargés que les atomes d'oxygène de coeur.

Bibliographie

-
- [1] J. P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 23, (1981) 5048.
- [2] J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B* 33, (1986) 8800.
- [3] *Electronic Structure of Solids*. Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [4] J. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B* 45, (1992) 244.
- [5] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* 98, (1993) 5648.
- [6] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B* 37, (1988) 785.
- [7] H. J. Orman and P. J. Wiseman. *Acta Cryst. C* 40, (1984) 12.
- [8] R.D. Shannon and C.T. Prewitt. *Acta Cryst. B* 25, (1969) 925.
- [9] R.J. Gummow, D.C. Liles, M.M. Thackeray, and W.I.F. David. *Mat. Res. Bull.* 28, (1993) 1177.
- [10] E. Rossen, J.N. Reimers, and J.R. Dahn. *Solid State Ionics* 62, (1993) 53.
- [11] C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller. *Physica B+C* 99, (1980) 81.
- [12] I. Saadoune and C. Delmas. *J. Mater. Chem.* 6, (1996) 193.
- [13] M. Menetrier, A. Rougier, and C. Delmas. *Solid State Comm.* 90, (1994) 439.
- [14] C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Menetrier, A. Rougier, and C. Delmas. *Inorg. Chem.* 34, (1995) 1773.
- [15] J. Van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, and T. S. Turner. *Phys. Rev. B* 44, (1991) 6090.
- [16] B. Civalieri, A. M. Ferrari, M. Llunell, R. Orlando, M. Merawa, and P. Ugliengo. *Chem. Mater.* 15, (2003) 3996.
- [17] R. Dovesi, F. Freyria Fava, C. Roetti, and V. R. Saunders. *Faraday Discuss.* 106, (1997) 173.
- [18] T. Bredow, K. Jug, and R. A. Evarestov. *Physica Status Solidi B* 243, (2006) R10.
- [19] P. Ghosh, S. Mahanty, M. W. Raja, R. N. Basu, and H. S. Maiti. *J. Mater. Res.* 22, (2007) 1162.
- [20] K. Kushida and K. Kuriyama. *Solid State Commun.* 123, (2002) 349.
- [21] M. T. Czyzyk, R. Potze, and G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* 46, (1992)3729.
- [22] C.-H. Chen, B.-J Hwang, C.-Y. Chen, S.-K. Hu, J.-M. Chen, H.-S. Sheu, and J.-F. Lee. *J. Power Sources*, 174, (2007) 938.

BIBLIOGRAPHIE

- [23] S. Laubach, S. Laubach, P. C. Schmidt, D. Enslin, S. Schmid, W. Jaegermann, A. Thiben, K. Nikolowski, and H. Ehrenberg. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, (2009) 3278.
- [24] D. Enslin, A. Thissen, S. Laubach, P. C. Schmidt, and W. Jaegermann. *Phys. Rev. B* **82**, (2010) 195431.
- [25] A. Juhin, F. de Groot, G. Vanko, M. Calandra, and C. Brouder. *Phys. Rev. B* **81**, (2010) 115115.
- [26] J. H. Scofield. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **8**, (1976) 129.
- [27] L. Daheron, H. Martinez, R. Dedryvere, I. Baraille, M. Menetrier, C. Denage, C. Delmas, and D. Gonbeau. *J. Phys. Chem. C* **113**, (2009) 5843.
- [28] R. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*. Oxford University Press, New York, 1990.
- [29] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **23**, (1955) 1833.
- [30] D. Kramer and G. Ceder. *Chem. Mater.* **21**, (2009) 3799.
- [31] L. Daheron, R. Dedryvere, H. Martinez, M. Menetrier, C. Delmas, and D. Gonbeau. *Chem. Mater.* **20**, (2008) 583.
- [32] P. W. Tasker. *Journal of Physical Chemistry C : Solid State Physics* **12**, (1979) 4977.
- [33] A. Beltran, J. R. Sambrano, M. Catalayud, F. R. Sensato, and J. Andres. *Surf. Sci.* **490**, (2001) 116.
- [34] C. Noguera. *J. Phys. : Condens. Matter.* **12**, (2000) R367.
- [35] C. Hagendorf, R. Shantyr, K. Meinel, K.-M.; Schindler, and H. Neddermeyer. *Surf. Sci.* **532-535**, (2003) 346.
- [36] S. Entani, M. Kiguchi, and K. Saiki. *Surf. Sci.* **566-568**, (2004) 165.

CHAPITRE 2

Réactivité de surface de LiCoO_2 et influence
d'une substitution du cobalt par l'aluminium

Chapitre 2 :

Réactivité de surface de LiCoO_2 et influence d'une substitution du cobalt par l'aluminium

Sommaire

2.1	Contexte de l'étude	49
2.2	Approches expérimentales	50
2.2.1	La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X - XPS	50
2.2.2	Couplage adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS	52
2.3	Étude des phases LiCoO_2, $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$	54
2.3.1	Étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) des matériaux LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$	55
2.3.2	Étude par adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS	59
2.4	Étude des matériaux LiCoO_2 et LiCoO_2 avec "coating" de Al_2O_3	60
2.4.1	Étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) des matériaux LiCoO_2 et LiCoO_2 coaté Al_2O_3	62
2.4.2	Étude par adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS	64
2.4.3	Conclusions	65
2.5	Étude théorique de l'adsorption de SO_2 et CO_2 sur LiCoO_2 et $\alpha\text{-LiAlO}_2$	65
2.5.1	$\alpha\text{-LiAlO}_2$ - Matériau massif et surface (1 1 0)	65
2.5.2	Stratégie calculatoire	69
2.5.3	Adsorption de SO_2 sur LiCoO_2 et $\alpha\text{-LiAlO}_2$	71
2.5.4	Adsorption de CO_2 sur LiCoO_2 et $\alpha\text{-LiAlO}_2$	78
2.6	Conclusions	81

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude de la réactivité de surface de LiCoO_2 par le biais d'une approche couplant expérience et théorie.

En relation avec l'influence bénéfique des "coatings" à base d'alumine sur les performances électrochimiques de LiCoO_2 et la mise en évidence expérimentale d'une solution solide $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, notre objectif a été de mieux comprendre l'impact d'une substitution d'un atome de cobalt par un atome d'aluminium sur les mécanismes mis en jeu.

2.1 Contexte de l'étude

Parmi les voies adoptées pour augmenter les performances des batteries lithium-ion et améliorer la stabilité structurale de LiCoO_2 au-delà de 4,2 V, l'enrobage du matériau par une couche de surface appelée "coating" s'est révélé être une méthode particulièrement efficace. Plusieurs oxydes tels que Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , AlPO_4 , [...] ont montré leur rôle bénéfique en tant que "coating" dans l'augmentation de la durée de vie et de la capacité de LiCoO_2 [1–3]. La présence d'un "coating" peut améliorer la rétention de capacité au cours du cyclage à haut potentiel, sans pour autant impliquer une perte de capacité réversible initiale. En particulier, les "coatings" à base d'aluminium (Al_2O_3 ou AlPO_4) ont permis d'améliorer significativement les performances en cyclage de LiCoO_2 en tant que matériau d'électrode positive à des potentiels supérieurs à 4,2 V [1, 4, 5]. Cependant, bien qu'il soit admis que le mode d'action de ces "coatings" est lié à leur efficacité en tant que barrière de protection vis-à-vis de la dissolution du cobalt à haut potentiel, les mécanismes d'amélioration des performances électrochimiques de LiCoO_2 ne sont pas encore totalement compris.

Plusieurs études ont montré que la présence du "coating" peut modifier la réactivité de la surface des particules de matière active vis-à-vis de l'électrolyte, avec un effet bénéfique à la fois sur les performances électrochimiques et sur la stabilité thermique au cours du cyclage [2, 6–8]. Certains travaux ont mis en évidence que les nanoparticules de "coating" déposées à la surface des particules de LiCoO_2 pouvaient réagir avec celles-ci durant l'étape de traitement thermique, en modifiant la microstructure et la composition de la surface [9]. L'existence d'une solution solide $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ entre le matériau et le "coating" à base d'aluminium (Al_2O_3 ou AlPO_4) a été proposée par différents auteurs [5, 10–12]. Cependant, sa mise en évidence par diffraction des rayons X est extrêmement difficile étant données la faible épaisseur du coating à la surface des particules, et la faible proportion en masse de cette solution solide. Dans une étude récente effectuée dans notre laboratoire [13], ainsi que dans une étude effectuée simultanément par Y. Shao-Horn *et al.* [14], l'existence de cette solution solide $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ a pu être clairement mise en évidence par XPS. Cette solution solide résulte de la réaction du "coating" avec LiCoO_2 lors de l'étape de traitement thermique, et on suppose que sa présence joue un rôle particulier dans l'amélioration des performances électrochimiques de LiCoO_2 .

Les composés de cette solution solide ont fait l'objet d'études structurales et électrochimiques [15, 16]. Bien qu'ils montrent des capacités réversibles plus faibles liées à la présence d'ions Al^{3+} électrochimi-

quement inactifs, ils présentent l'avantage d'avoir un potentiel d'intercalation plus élevé que celui de LiCoO₂, et permettent de limiter la dissolution du cobalt jusqu'à un potentiel de 4,5 V (vs Li⁺/Li) [15].

Les phénomènes de dissolution du cobalt étant liés aux interactions à l'interface électrode/électrolyte, tous ces travaux et résultats ouvrent la voie vers des études fondamentales sur la réactivité de surface des oxydes lithiés LiMO₂. Dans ce chapitre, nous abordons l'étude de la réactivité de surface de LiCoO₂ et de l'influence d'une substitution Al/Co sur la base d'approches expérimentale et théorique.

Au plan expérimental, nous avons fait appel à un couplage utilisé avec succès dans le domaine de la catalyse associant l'adsorption de sondes gazeuses à des analyses par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS). Suite à des travaux préliminaires, la sonde SO₂ a été choisie pour ces expériences. L'étude a été réalisée sur trois matériaux LiCoO₂, LiCo_{0,5}Al_{0,5}O₂ et α-LiAlO₂. Nous avons complété ces analyses en examinant également un matériau LiCoO₂ ayant fait l'objet d'un "coating" à base d'alumine. Ce travail expérimental sera présenté dans la première partie de ce chapitre.

Afin de mieux comprendre l'impact d'une substitution des atomes cobalt par les atomes d'aluminium, une étude théorique sur la modélisation de l'adsorption de SO₂ sur LiCoO₂ et α-LiAlO₂ a été menée en méthode PAW-DFT . Nous avons également cherché à évaluer l'influence d'un changement de nature de l'adsorbat en modélisant l'adsorption de CO₂ sur ces deux matériaux. Les résultats obtenus seront présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

2.2 Approches expérimentales

2.2.1 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X - XPS

Nous rappelons ici brièvement les caractéristiques essentielles de cette spectroscopie ainsi que ses principaux modes d'exploitation.

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse d'extrême surface (≈ 5 nm) très bien adaptée pour l'obtention d'informations sur l'environnement chimique des atomes et la structure électronique des solides. Elle correspond à l'analyse des électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X (photoélectrons).

L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} du photoélectron k à son énergie de liaison E_L ou potentiel d'ionisation par la relation :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k)$$

d'où

$$E_L(k) = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) = h\nu - E_{cin}(k)$$

E_i et E_f étant les énergies du système dans les états fondamentaux initial (neutre à N électrons) et final (ionisé à $N-1$ électrons).

Le principe de la mesure consiste donc à irradier l'échantillon à l'aide d'un rayonnement X monochromatique, et à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons émis pour en déduire les énergies de liaison. On distingue généralement les potentiels d'ionisation de valence (≈ 0 à 30 eV) de ceux de coeur (≈ 30 à 1000 eV).

Pics de coeur (déplacement chimique)

L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux pics de coeur réside dans la sensibilité de ces grandeurs à l'environnement chimique des atomes. La notion de déplacement chimique (variation de l'énergie de liaison) peut être interprétée sur la base des propriétés liées à l'état initial et, au premier ordre, est fonction de la charge portée par l'atome considéré. De façon globale et sur la base de références, l'analyse en haute résolution des pics de coeur, qui constitue le mode principal d'exploitation de cette technique, fournit des informations sur l'environnement chimique des atomes à l'échelle locale, les degrés d'oxydations, les transferts électroniques, etc. Il convient toutefois de souligner que, lors du phénomène de photoionisation, des processus multiélectroniques ont une certaine probabilité de se produire, ceci se traduisant par l'apparition de pics satellites à côté du pic principal. Bien que moins courante que celle des pics de coeur, l'exploitation des pics satellites se révèle dans certains cas mieux adaptée pour différencier des états d'oxydation des éléments.

L'analyse des pics de coeur permet également l'obtention d'informations quantitatives. En effet, la mesure de leur intensité ainsi que la connaissance des sections efficaces de photoionisation et des énergies cinétiques correspondantes permettent de déterminer la composition élémentaire de surface d'un matériau.

Spectres de valence

L'analyse des spectres de valence permet la visualisation expérimentale des densités des états électroniques occupés du matériau analysé. Ces spectres sont susceptibles de renseigner sur la nature des liaisons chimiques, les interactions entre atomes, ou peuvent encore servir d'empreinte pour de fins détails structuraux. L'étude approfondie et l'interprétation de ces spectres requiert fréquemment le support de modélisations théoriques et de confrontations expérience-théorie.

Les principes de la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, ses modes d'exploitation et les conditions d'analyse sont détaillés en Annexe B.

2.2.2 Couplage adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS

Parmi les différentes méthodes d'analyse permettant l'étude des propriétés réactionnelles d'un matériau (interaction avec des atomes ou molécules à l'état gazeux ou liquide), la spectroscopie XPS occupe une place spécifique de part son caractère d'analyse d'extrême surface. Son couplage avec des expériences d'adsorption de sondes gazeuses permet de renseigner sur les espèces chimisorbées (nature et détermination quantitative) et ainsi d'obtenir des informations sur les sites actifs de surface et les mécanismes mis en jeu.

Il existe deux grands types de mécanismes d'adsorption, de type dissociatif ou non dissociatif, des distinctions pouvant être établies selon les interactions mises en jeu. Ces interactions peuvent être de différentes natures :

- interactions faibles de type "électrostatique" et non directionnelles caractéristiques des mécanismes non dissociatifs classiquement identifiés comme des phénomènes de physisorption (réversibles)
- interactions de type acido-basique. Dans ce cas, l'adsorbat peut jouer un rôle d'accepteur ou donneur de paire libre correspondant dans une vision moléculaire, au schéma 2.1 ci-dessous ;

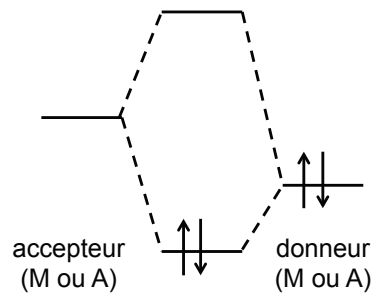


Figure 2.1 – Schéma orbitalaire représentatif d'une interaction de type acido-basique avec M le métal et A l'adsorbat

- interactions de type oxydo-réduction. Dans ce cas, il y a changement de l'état d'oxydation de l'adsorbat avec transfert d'électrons comme visualisé sur le schéma 2.2 ci-dessous (formation d'une liaison MA avec transfert d'électron - oxydation de A et réduction de M) ;

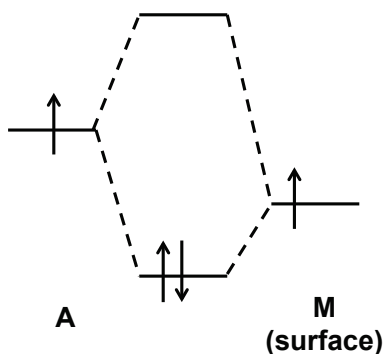


Figure 2.2 – Schéma orbitalaire représentatif d'une interaction de type oxydo-réduction avec M le métal et A l'adsorbat

Compte tenu des faibles forces d'interaction mises en jeu dans les phénomènes de physisorption, ces phénomènes ne sont pas à considérer dans les conditions d'ultra vide classiquement utilisées en XPS.

Le choix des molécules gazeuses est fonction de la propriété sondée mais également de la méthode d'analyse choisie. En XPS, deux sondes sont particulièrement intéressantes, l'ammoniac (NH_3) et le dioxyde de soufre (SO_2). Les deux éléments azote et soufre ont des plages importantes de déplacements chimiques et, en général, ne sont pas initialement présents dans les composés étudiés.

Citons à titre d'exemples quelques interactions possibles dans le cas de NH_3 (figure 2.3) :

- interaction avec les sites acides de Lewis par transfert électronique de la paire libre de l'atome d'azote qui forme alors une liaison dative avec un acide de Lewis à la surface (élément métallique M), conduisant à une énergie de liaison du pic de coeur N 1s aux environs de 399 - 401,5 eV. La variation d'énergie de liaison dépend alors du transfert de charge ainsi que de la force acide du site considéré ;
- interaction avec les sites acides de Brønsted (groupements hydroxyles de surface) qui conduit à la formation de " NH_4^+ " associé à une énergie de liaison du pic N 1s aux environs de 401,5 - 402,8 eV ;
- interaction forte avec dissociation de la molécule NH_3 sur un site acide de Lewis caractérisée par une énergie de liaison du pic N 1s d'environ 398 - 399 eV.

Le dioxyde de soufre peut être donneur ou accepteur, mais peut également être oxydé ou réduit. Il est susceptible de donner lieu à diverses interactions avec une surface :

- interaction de l'atome de soufre avec un atome d'oxygène de la surface conduisant à la formation d'espèces sulfite (SO_3^{2-}), caractérisées par une énergie de liaison du pic de coeur S 2p aux alentours de 167,5 eV (sans changement d'état d'oxydation par rapport à SO_2) ;
- interaction de l'atome de soufre avec deux atomes d'oxygène de surface avec formation de sulfates (SO_4^{2-}) associés à une énergie de liaison du pic S 2p ≈ 169 eV ;
- interaction de l'atome de soufre avec un élément métallique de la surface par mécanisme dissociatif ($\text{S}^{2-} \approx 162$ eV).

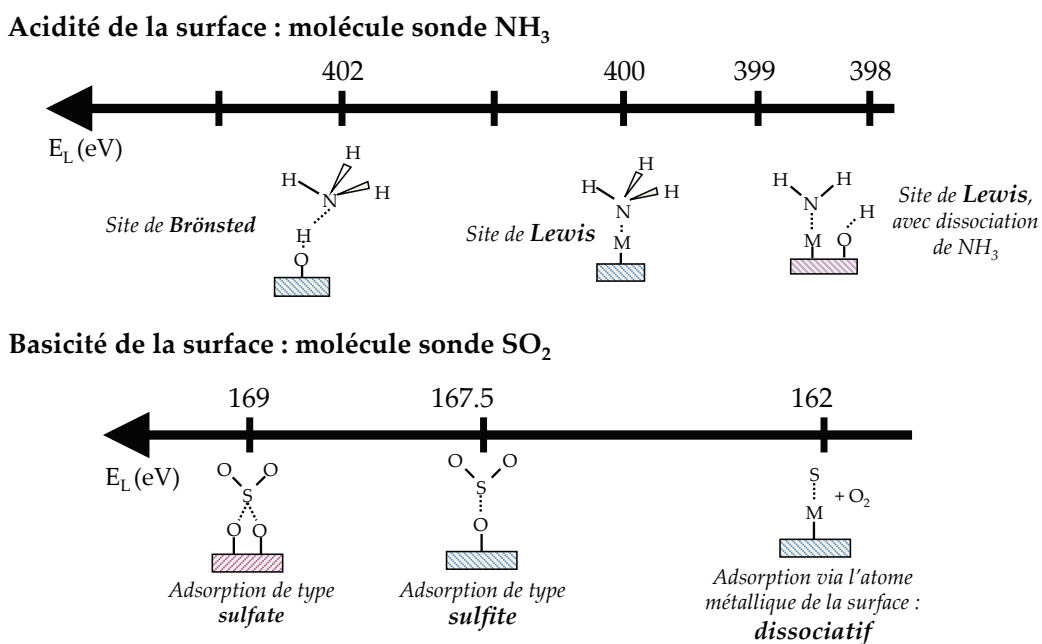


Figure 2.3 – Gamme d'énergies de liaison des pics de coeur N 1s et S 2p accessibles avec les molécules sondes NH_3 et SO_2

Pour réaliser l'adsorption des sondes gazeuses, nous avons mis en oeuvre un nouvel appareillage acquis au laboratoire. De nombreux tests ont été nécessaires afin d'établir un protocole expérimental précis, adapté aux matériaux étudiés et conduisant à des résultats reproductibles. Cet appareillage est présenté en annexe B.

Signalons que l'ensemble de la séquence expérimentale (adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS) a été réitéré au minimum trois fois sur chaque composé analysé.

2.3 Étude des phases LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$

Laurence Dahéron, au cours de sa thèse au laboratoire [17], a mené une étude sur les phases $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). En collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), ces matériaux ont été synthétisés, caractérisés par Diffraction des Rayons X (DRX)/Affinement Rietveld, Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et une étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) a été réalisée [16, 17].

Ces matériaux ont été préparés à partir d'un précurseur citrate mais signalons que pour $x = 1$ (LiAlO_2) cette méthode conduit à la forme quadratique $\gamma\text{-LiAlO}_2$ la plus stable. La forme rhomboédrique $\alpha\text{-LiAlO}_2$ a donc été obtenue par une synthèse voie solide spécifique. Pour ces matériaux, L. Dahéron a mis en évidence un domaine de solution solide s'étendant jusqu'à $x \approx 0,6$, les composés possédant la même structure que LiCoO_2 décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Au-delà et par exemple pour $x = 0,75$, les composés sont biphasiques.

Par ailleurs, les clichés MEB ont montré que LiCoO_2 est formé de cristaux se présentant sous forme de plaquettes d'environ 500 nm et que cette taille diminue lors de la substitution des ions cobalt par les ions aluminium. Ainsi, pour le composé $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$, la taille des particules est d'environ 50 nm et pour la phase rhomboédrique $\alpha\text{-LiAlO}_2$ d'environ 10 nm (ceci étant probablement lié au mode de synthèse utilisée).

L'évolution des données XPS a montré, lors de la substitution des atomes cobalt par les atomes d'aluminium, une augmentation du caractère ionique des liaisons Co-O par rapport à LiCoO_2 . Enfin, une première étude couplant adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS sur quelques composés dont LiCoO_2 (mais non $\alpha\text{-LiAlO}_2$) a révélé une sensibilité nettement plus grande de ces matériaux à SO_2 qu'à NH_3 , ce qui s'interprète en première approche comme étant lié à une forte basicité.

Dans ce travail, nous avons entrepris une étude approfondie de la réactivité de surface de ces matériaux sur la base du même couplage, mais avec le nouvel appareillage de chimisorption. Nous nous sommes focalisés sur l'adsorption de SO_2 sur trois composés LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$, l'objectif étant de disposer de données fiables et comparables sur l'influence d'une substitution d'un atome de cobalt par un atome d'aluminium.

2.3.1 Étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) des matériaux LiCoO₂, LiCo_{0,5}Al_{0,5}O₂ et α -LiAlO₂

Avant de présenter les résultats obtenus après adsorption de SO₂, nous détaillons les données XPS obtenues sur les trois matériaux LiCoO₂, LiCo_{0,5}Al_{0,5}O₂ et α -LiAlO₂.

Des tests visant à déterminer une possible dégradation des échantillons sous l'impact du flux de photons ont été systématiquement réalisés (spectres de contrôle en début et fin de chaque analyse).

Les pics de coeur Co 2p, Li 1s, Co 3p, Al 2p et O 1s sont présentés sur les figures 2.4, 2.5 et 2.6 et les spectres de valence sur la figure 2.7. Les résultats quantitatifs obtenus à partir de ces analyses XPS sont présentés dans le tableau 2.1.

2.3.1.1 Pics de coeur Co 2p

La figure 2.4 présente le pic de coeur Co 2p de LiCoO₂. Le spectre est divisé en deux composantes (Co 2p_{3/2} et Co 2p_{1/2}) en raison du couplage spin-orbite, avec un rapport d'intensité de 2/1. Chaque composante est constituée d'un pic principal et d'un pic satellite. Le pic Co 2p_{3/2} présente un pic principal à 780 eV avec un pic satellite à 790 eV, et le pic Co 2p_{1/2} se divise en un pic principal à 795 eV et un pic satellite à 805 eV. La présence du pic satellite (shake-up) résulte d'un transfert de charge ligand-métal se produisant lors du processus de photoémission et peut être interprétée, en première approximation, par une description sur la base d'orbitales moléculaires [18–20]. À l'état initial, LiCoO₂ possède 6 électrons dans les orbitales 3d de l'atome de cobalt et une couche L du ligand (couche 2p de l'atome d'oxygène) totalement remplie, ce qui peut s'écrire sous la forme 2p⁶3d⁶L. Le processus de photoémission du pic de coeur Co 2p peut aboutir à plusieurs états finals après la création du trou en coeur (2p⁵). Le pic principal est majoritairement caractérisé par la configuration 2p⁵3d⁷L⁻¹, pour laquelle un électron est transféré de la couche L du ligand vers l'orbitale 3d du métal (phénomène d'écrantage du trou de coeur, ce qui correspond à une stabilisation).

Quant au satellite shake-up, il peut être associé aux configurations 2p⁵3d⁶L et 2p⁵3d⁸L⁻². On peut remarquer que les pics principaux Co 2p_{3/2} et Co 2p_{1/2} présentent tous deux un léger épaulement, situé vers 781 eV et 796 eV. Cet épaulement pourrait avoir son origine dans un effet d'état final et correspondre à un phénomène d'écrantage "non localisé" (transfert d'électrons de la couche L' du ligand d'un métal voisin comme dans NiO [21]).

Lors de la substitution de l'atome de cobalt par l'atome d'aluminium dans le composé $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$, la forme du spectre du pic de coeur Co 2p reste inchangée, même si le faible épaulement au niveau des composantes $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ n'est plus observé ici. L'énergie de liaison ainsi que l'aire relative du pic satellite par rapport au pic principal ($\approx 9 - 10\%$) ne sont pas modifiées. Cela signifie que l'état d'oxydation de l'atome de cobalt lors de la substitution de l'atome de cobalt par l'atome d'aluminium demeure +III.

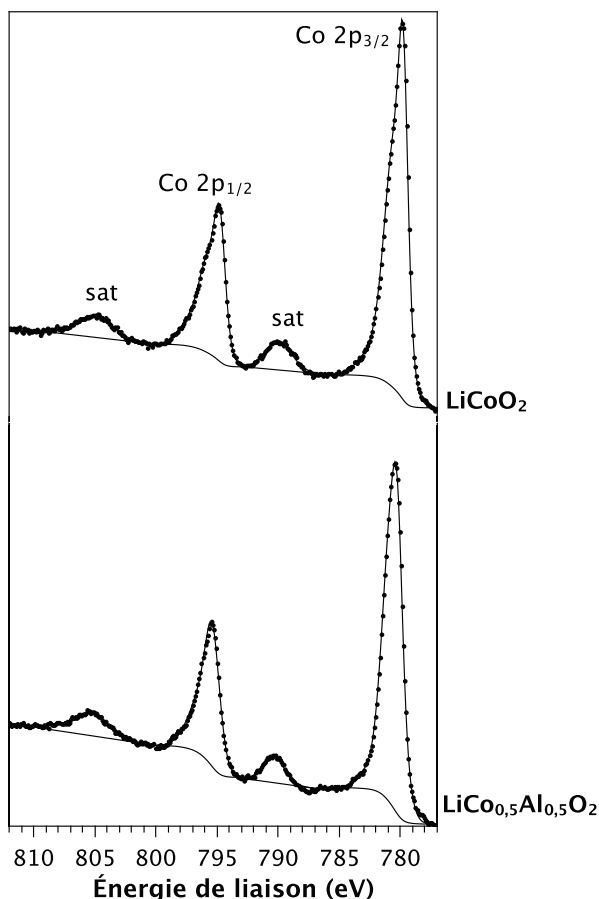


Figure 2.4 – Pics de coeur Co 2p des échantillons rhomboédriques LiCoO_2 et $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$

2.3.1.2 Pics de coeur Al 2p, Co 3p et Li 1s

La figure 2.5 présente les pics de coeur Al 2p, Co 3p et Li 1s de LiCoO_2 . De la même façon que pour Co 2p, le spectre Co 3p est composé d'un pic principal et d'un pic satellite de type shake-up (respectivement à 61 et 71 eV, l'éclatement $3p_{3/2} - 3p_{1/2}$ étant trop faible pour être observé). Le spectre Li 1s présente deux pics : le premier situé aux environs de 54,5 eV est attribué aux ions Li^+ dans le réseau cristallin LiCoO_2 . Le second observé aux environs de 55,5 eV correspond au carbonate

de lithium Li_2CO_3 qui est présent en faible quantité à la surface du matériau.

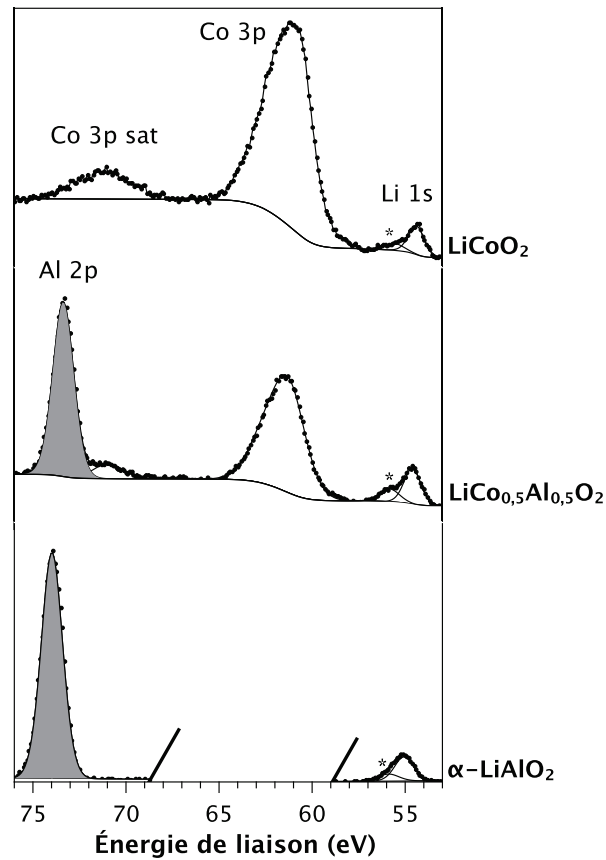


Figure 2.5 – Pics de coeur Al 2p, Co 3p et Li 1s des échantillons rhomboédriques LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (* : Li_2CO_3)

Le pic de coeur Al 2p de l'échantillon $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ est composé d'un pic unique à 73,5 eV.

Ce résultat est à rapprocher de l'étude XPS faite au laboratoire sur LiCoO_2 enrobé d' Al_2O_3 [13] qui a permis de mettre en évidence la présence d'une solution solide $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ se formant lors du traitement thermique de préparation du coating. En effet, le spectre Al 2p de LiCoO_2 enrobé d' Al_2O_3 comporte deux composantes : une composante à 73,3 eV caractéristique de la solution solide $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, et une composante à 74,3 eV attribuée à Al_2O_3 . Le pic de coeur Al 2p de $\alpha\text{-LiAlO}_2$ présente quant à lui une composante unique à 74 eV.

2.3.1.3 Pics de coeur O 1s

Comme cela a été évoqué dans le chapitre 1, le spectre O 1s de LiCoO_2 est composé de deux pics (figure 2.6) : le pic fin et intense à 529,5 eV est caractéristique des atomes d'oxygène du réseau

cristallin ; le pic plus large à haute énergie de liaison (531,7 eV) est attribué à la présence d'atomes d'oxygène sous-coordinés en extrême surface, et à la contribution d'espèces adsorbées en surface en proportions variables selon, en particulier, les conditions de synthèse utilisées. Les proportions relatives de ces deux composantes sont ici de 44% pour celle à 529,5 eV et de 56% pour celle à 531,7 eV. Lors de l'étude antérieure réalisée au laboratoire [22], elles étaient respectivement de 65% et 35%.

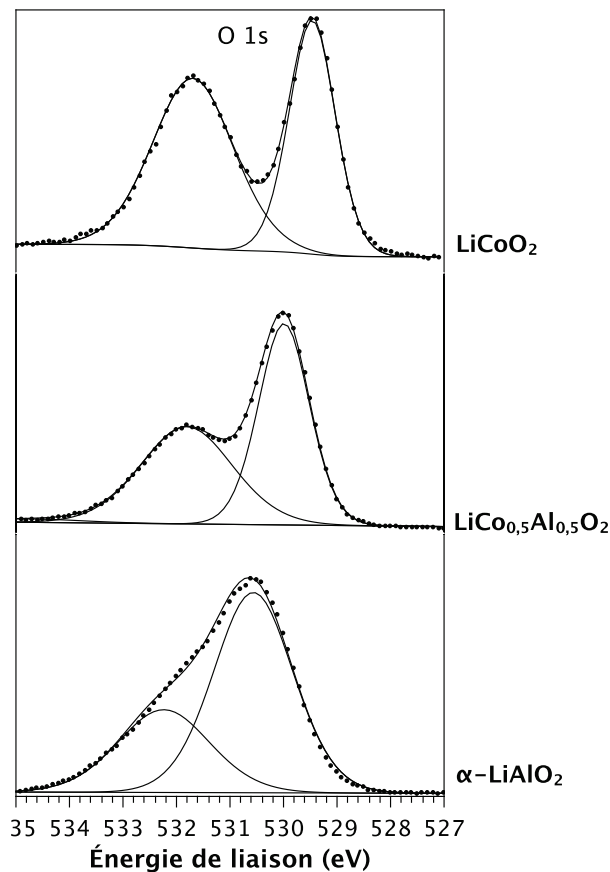


Figure 2.6 – Pics de coeurs O 1s de LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$

La position du pic de coeur O 1s caractéristique des atomes d'oxygène du réseau cristallin varie lors de la substitution de l'atome de cobalt par l'atome d'aluminium, son énergie de liaison évoluant de 529,5 eV pour LiCoO_2 à 530,5 eV pour $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Cependant, la composante à haute énergie de liaison reste constante dans LiCoO_2 et $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ (aux environs de 531,8 eV), mais est décalée vers les plus hautes énergies de liaison dans $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (532,2 eV).

La stoechiométrie des matériaux a été contrôlée par l'analyse quantitative des éléments par XPS (tableau 2.1). Les résultats obtenus sont globalement en accord satisfaisant avec la formule chimique des matériaux (LiMO_2).

	LiCoO_2		$\text{LiAl}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$		$\alpha\text{-LiAlO}_2$	
	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%
Li 1s	54,2	10,9	54,7	15,2	55,0	13,0
	55,4	9,5	55,5	3,0	56,0	3,7
	20,4		18,2		16,7	
Co 2p	779,7	11,3	780,5	6,8		
Al 2p			73,5	9,8	74,0	16,6
C 1s	285,0	12,2	285,0	9,9	285,0	13,4
	286,4	1,5	286,5	1,3	286,2	3,0
	288,5	1,1	288,8	0,8	288,5	1,0
	290,0	4,9	290,0	2,3	290,0	1,6
	19,7		14,3		19,0	
O 1s	529,5	21,2	530,0	27,3	530,5	32,3
	531,7	27,5	531,8	23,7	532,2	15,4
	48,7		51,0		47,7	

Tableau 2.1 – Énergies de liaison (eV) et pourcentages atomiques (%) des éléments Li, Co, Al, C et O obtenus à partir des spectres XPS des matériaux $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.5$ et 1)

2.3.1.4 Spectres de valence

La figure 2.7 présente les spectres de valence des matériaux LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$.

Rappelons que le spectre du matériau LiCoO_2 est caractérisé par plusieurs composantes :

- le pic fin et intense situé à 1,7 eV est attribué aux orbitales 3d de l'atome de cobalt (t_{2g}) ;
- les composantes formant le massif situé entre 4 et 8 eV sont associées aux orbitales O 2p et à leurs interactions avec les orbitales Co 3d ;
- le pic aux environs de 12 eV correspond à un satellite de type shake-up ;
- le pic à 21,5 eV correspond aux orbitales O 2s.

Pour le matériau $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$, on observe une diminution nette de l'intensité du pic associé aux orbitales 3d du cobalt. Un léger changement de l'allure du massif situé entre 4 et 10 eV est noté, les autres composantes du spectre (pic satellite et pic O 2s) étant peu modifiées.

Le spectre de valence du matériau $\alpha\text{-LiAlO}_2$ correspond à un massif large présentant deux maxima (à 3,8 et 7,5 eV) et un pic O 2s intense. Ce spectre fera l'objet d'une discussion plus détaillée lors de la présentation de l'étude théorique.

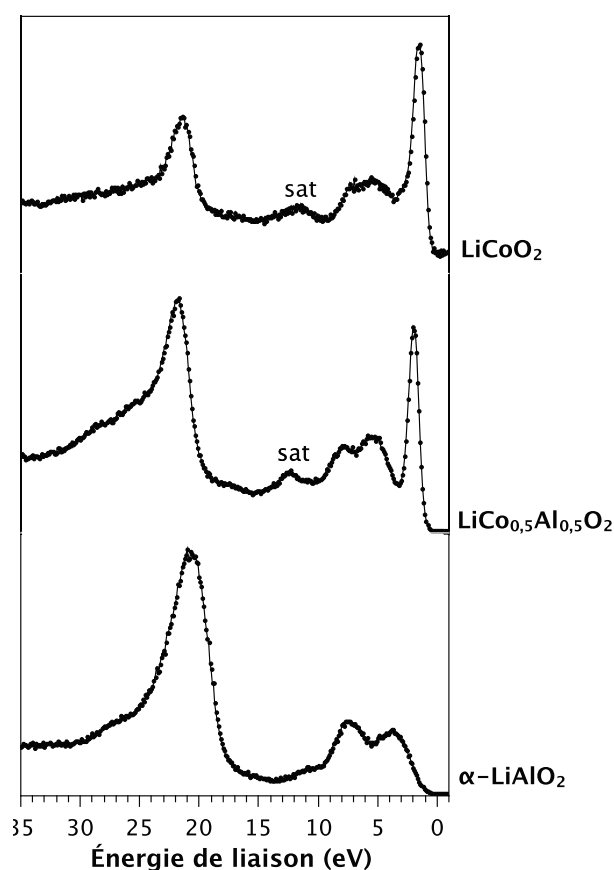


Figure 2.7 – Spectres de valence des matériaux LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$

2.3.2 Étude par adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS

Les premiers travaux d'adsorption de sondes gazeuses sur les matériaux $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ayant montré une faible sensibilité à NH_3 et au contraire une réactivité notable vis-à-vis de SO_2 , c'est avec cette dernière sonde que nous avons mené l'étude présentée dans ce chapitre.

Dans le but de travailler à partir de surfaces les plus "propres" possibles, les matériaux ont dans un premier temps subi un pré-traitement afin d'éliminer, en particulier, les espèces physisorbées, ce traitement consistant en une "activation" à 623 K sous flux d'hélium, pendant 4 heures, suivi d'une heure à 353 K sous flux d'hélium. Ensuite, l'adsorption de sondes gazeuses (SO_2) a été réalisée en soumettant les matériaux au flux SO_2 (1000 ppm dans He) pendant 15 minutes à 353 K. Les matériaux ont ensuite été soumis pendant 1 heure à cette même température à un balayage d'hélium afin d'éliminer le plus possible les molécules physisorbées (phase de désorption) (voir Annexe B).

Ils ont ensuite été transférés dans la boîte à gants couplée au spectromètre XPS sans aucun contact

avec l'atmosphère avant analyse.

L'analyse XPS des trois matériaux après adsorption de SO_2 a permis d'identifier la présence de soufre (pic S 2p) à côté des éléments détectés et antérieurement commentés pour les matériaux bruts (Li, Co, O, C).

La figure 2.8 présente les pics de coeur Al 2p, Co 3p et Li 1s obtenus lors d'une adsorption de SO_2 sur les matériaux LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Aucune modification significative n'est observée.

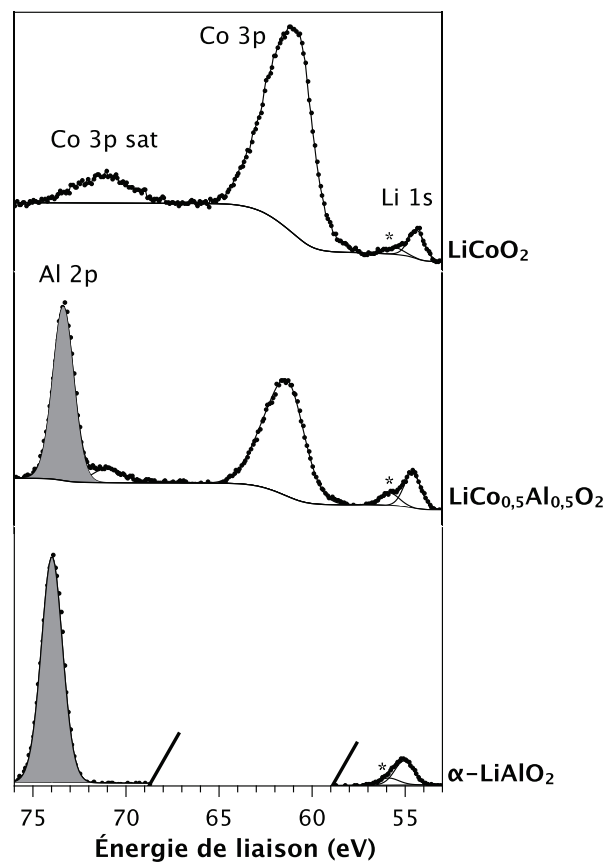


Figure 2.8 – Pics de coeur Al 2p, Co 3p et Li 1s de LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (* : Li_2CO_3)

La figure 2.9 présente le pic de coeur S 2p de LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$ après pré-traitement à 623 K et adsorption de SO_2 à 353 K. En raison du couplage spin-orbite, le spectre se divise en deux composantes S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$, avec un rapport d'intensité 2/1. Le rapport S/M (M = Co et/ou Al) évalué à partir des données XPS (pourcentages atomiques) permet de quantifier la concentration de sites "actifs" à la surface du matériau (excepté les plus faibles). Les résultats suivants ont été obtenus :

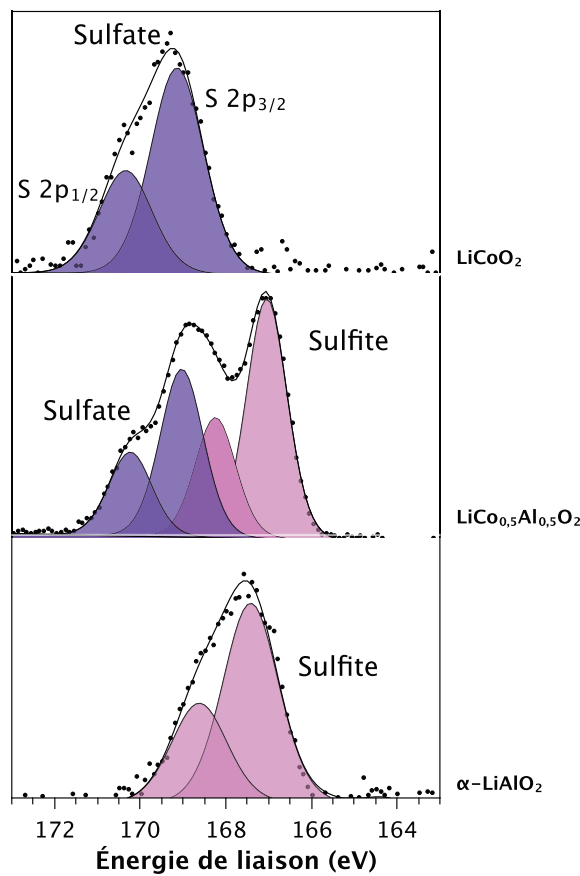


Figure 2.9 – Pics de coeur S 2p de LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$

- LiCoO_2 : le rapport S/M est égal à 0,39 et les uniques espèces adsorbées observées à la surface du matériau sont des groupements sulfates ($E_i(\text{S } 2p_{3/2}) = 169,1 \text{ eV}$).
- $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$: le rapport S/M est égal à 0,28 et les atomes de soufre des espèces adsorbées sont à 49% de type sulfate ($E_i(\text{S } 2p_{3/2}) = 169,0 \text{ eV}$) et 51% de type sulfite ($E_i(\text{S } 2p_{3/2}) = 167,0 \text{ eV}$).
- $\alpha\text{-LiAlO}_2$: le rapport S/M est égal à 0,09 et les uniques espèces adsorbées à la surface sont de type sulfite ($E_i(\text{S } 2p_{3/2}) = 167,4 \text{ eV}$).

L'évolution du rapport S/M pour ces trois composés montre clairement une diminution de la réactivité de surface lorsque les ions cobalt sont substitués par les ions aluminium. Cette diminution ne peut pas être liée à un effet de taille de particules. Rappelons en effet que l'étude morphologique de ces composés a montré que la taille des particules diminuait considérablement et donc la surface spécifique de ces matériaux augmentait lors de la substitution Al/Co. La diminution du rapport S/M lors de la substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Co}^{3+}$ serait sûrement plus marquée pour des tailles de particules équivalentes. Il y a donc un effet très important de diminution de la réactivité de surface des matériaux $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$

lorsque x augmente. Cette diminution de réactivité pourrait donc expliquer l'impact de l'enrobage par de l'alumine dans l'amélioration des performances. Ainsi, cela tend à montrer que la solution solide formée à l'interface coating/ LiCoO_2 lors du traitement thermique participe à la protection contre la dissolution du cobalt, en rendant la surface du matériau moins réactive vis-à-vis de l'électrolyte.

Par ailleurs, il est à noter que l'adsorption de SO_2 sur LiCoO_2 a pour conséquence la formation unique de sulfates ($E_{\text{I}} (\text{S } 2p_{3/2}) = 169,0 \text{ eV}$), alors que la présence de groupements sulfites ($E_{\text{I}} (\text{S } 2p_{3/2}) \approx 167 \text{ eV}$) a été identifiée comme étant liée à la substitution des atomes de cobalt par des atomes d'aluminium.

2.4 Étude des matériaux LiCoO_2 et LiCoO_2 avec "coating" de Al_2O_3

Il nous a paru important de compléter ce travail expérimental orienté vers la réactivité de surface de LiCoO_2 en analysant un matériau ayant fait l'objet d'un "coating" à base d'alumine. Ce matériau, synthétisé par voie solide, a été fourni par la société UMICORE et nous l'avons comparé au matériau LiCoO_2 de départ.

Ces deux matériaux ont été caractérisés par DRX et présentent la structure attendue. La distribution de tailles de particules (déterminée par diffraction laser) a conduit à des résultats similaires ($D_{90} < 18,8 \mu\text{m}$, $D_{50} < 10,3 \mu\text{m}$ pour le matériau non "coaté" et $D_{90} < 19,5 \mu\text{m}$, $D_{50} < 10,4 \mu\text{m}$ pour le matériau "coaté") et des surfaces spécifiques (déterminées par BET) similaires ($0,33 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les deux matériaux).

2.4.1 Étude par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) des matériaux LiCoO_2 et LiCoO_2 coaté Al_2O_3

Nous avons analysé par XPS les matériaux bruts, avant adsorption de dioxyde de soufre.

Les pics de coeur Co 2p, Co 3p, Li 1s, O 1s des deux matériaux sont présentés dans les figures 2.10, 2.11, 2.12 et les spectres de valence dans la figure 2.13.

Les spectres Co 2p des LiCoO_2 et LiCoO_2 avec "coating alumine" (figure 2.10) présentent des caractéristiques similaires, identiques à celles commentées précédemment.

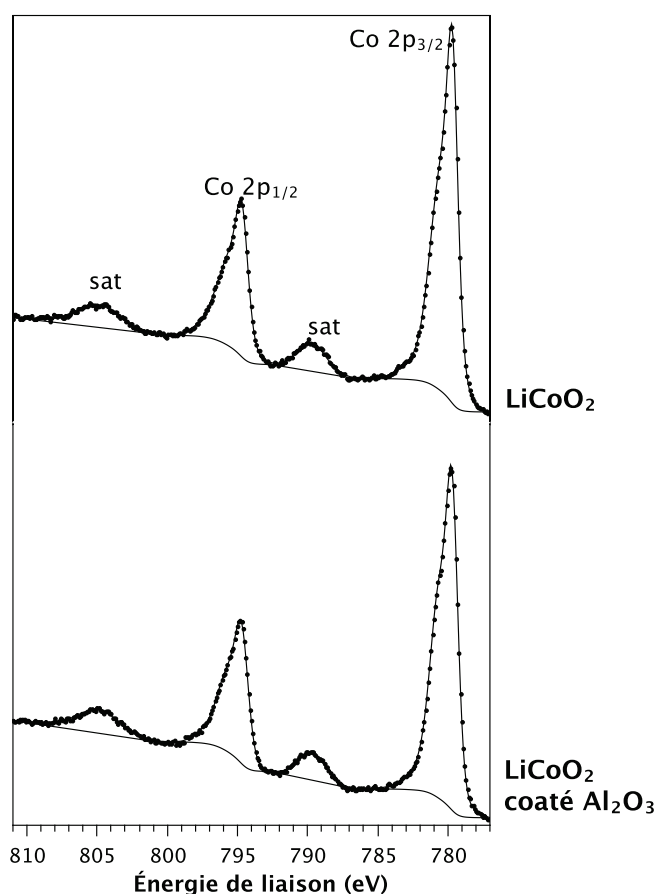


Figure 2.10 – Pics de coeurs Co 2p de LiCoO_2 "coaté" et non "coaté"

La région 50-80 eV (figure 2.11) permet, comme précédemment, de distinguer les pics Co 3p et Li 1s avec pour ce dernier la présence de deux composantes, celle à 54,3 eV majoritaire, caractéristique des atomes de lithium du réseau cristallin et celle vers 55,5 eV associée à une faible quantité de Li_2CO_3 . Pour LiCoO_2 avec "coating" d'alumine, le pic Al 2p révèle comme attendu la présence d'aluminium en surface, la proportion étant ici d'environ 5% (en pourcentage atomique).

Le pic Al 2p apparaît à une énergie de liaison de 73,8 eV sensiblement différente de celle observée lors de l'étude antérieure réalisée au laboratoire (73,3 eV), ce qui suggère une différence dans la composition chimique du "coating".

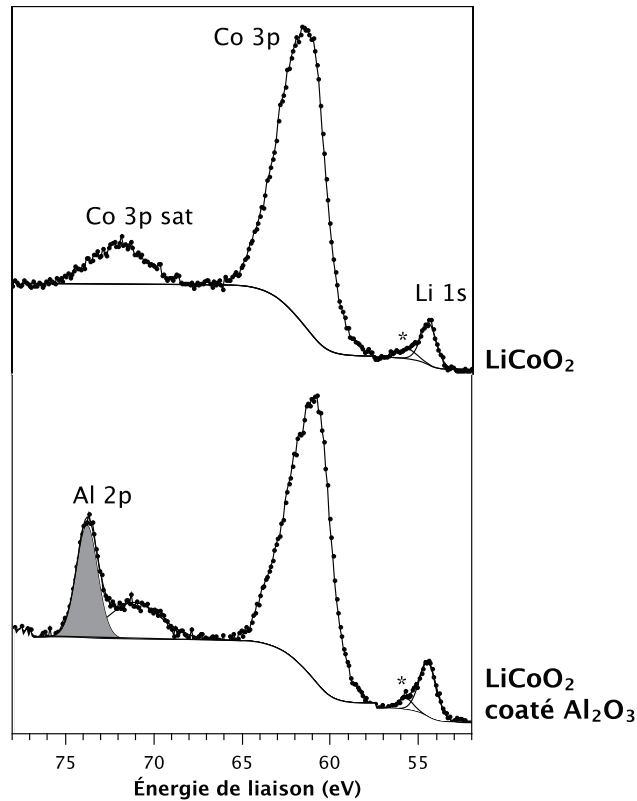


Figure 2.11 – Pics de coeur Al 2p, Co 3p et Li 1s de LiCoO_2 non "coaté" et "coaté" (* : Li_2CO_3)

La figure 2.12 présente les pics O 1s des deux matériaux avec, comme précédemment, deux composantes identifiables : celle à 529,5 eV (caractéristique des atomes d'oxygène du réseau cristallin) et celle à 531,7 eV (atomes d'oxygène sous-coordinés d'extrême surface et espèces adsorbées), les proportions respectives étant de 55% et 45%. Pour le matériau LiCoO_2 avec "coating" alumine, ces proportions relatives sont de 54% et 46%.

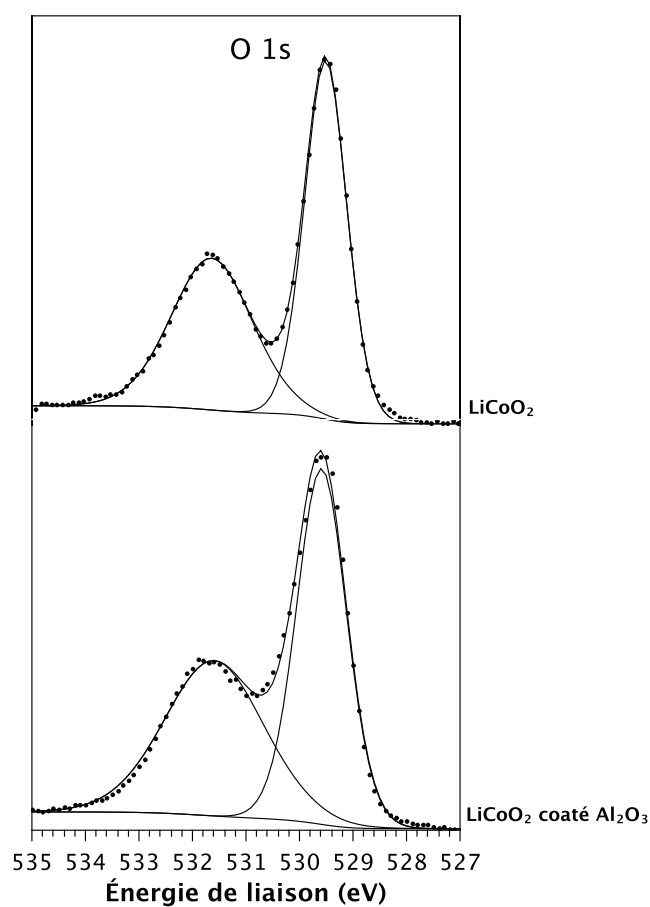


Figure 2.12 – Pics de coeur O 1s de LiCoO_2 non "coaté" et "coaté"

La stoechiométrie des matériaux en surface a été contrôlée par l'analyse quantitative des éléments par XPS (voir tableau 2.2). Les deux matériaux présentent les mêmes proportions de lithium, cobalt et oxygène, en bon accord avec la composition attendue.

	LiCoO_2		LiCoO_2 coaté	
	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%
Li 1s	54,3	14,6	54,3	14,8
	55,5	3,3	55,4	2,1
		<u>17,9</u>		<u>16,9</u>
Co 2p	779,7	12,5	779,7	8,3
Al 2p			73,8	4,6
C 1s	285,0	22,2	285,0	22,1
	286,2	1,7	286,2	2,4
	288,7	1,5	288,8	1,4
	290,0	2,0	289,9	1,2
		<u>27,4</u>		<u>27,1</u>
O 1s	529,5	23,3	529,5	23,1
	531,6	18,9	531,6	20,1
		<u>42,2</u>		<u>43,1</u>

Tableau 2.2 – Énergies de liaison (eV) et pourcentages atomiques (%) des éléments Li, Co, Al, C et O obtenus à partir des spectres XPS des matériaux LiCoO_2 non coaté et coaté

Il est également intéressant d'observer que les spectres de valence des deux matériaux sont quasi superposables (figure 2.13). Ceci est lié à la très faible épaisseur de la couche de "coating" et au fait que la profondeur d'analyse est plus importante dans le cas des spectres de valence que dans celui des pics de coeur (l'énergie cinétique des photoélectrons de valence étant proche de 1480 eV).

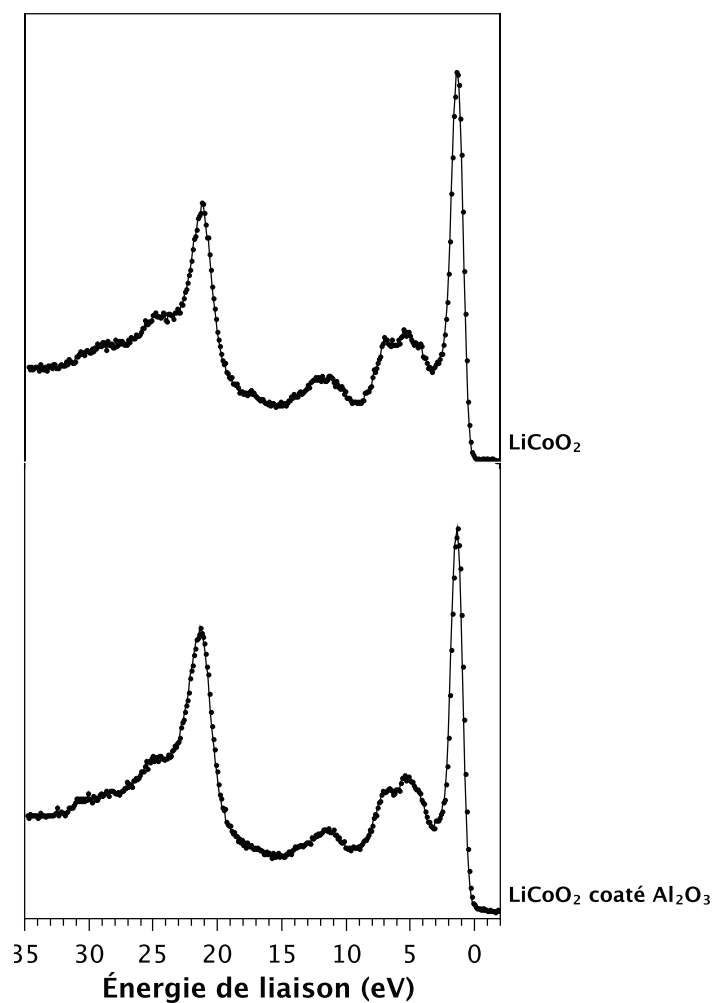


Figure 2.13 – Spectres de valence de LiCoO_2 non "coaté" et "coaté"

2.4.2 Étude par adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS

L'adsorption de SO_2 sur les deux matériaux LiCoO_2 et LiCoO_2 avec "coating" alumine a été réalisée selon le même protocole expérimental que celui utilisé pour l'étude précédente.

La figure 2.14 présente les pics de coeur Al 2p, Co 3p et Li 1s obtenus après adsorption de SO_2 sur les matériaux LiCoO_2 "coaté" et non "coaté". Aucun changement significatif n'est observé par rapport aux spectres des matériaux bruts.

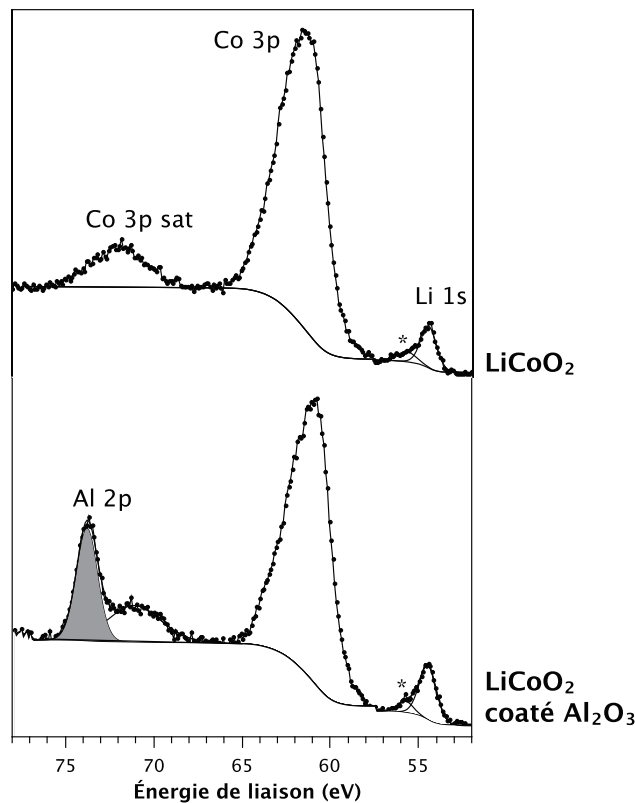


Figure 2.14 – Pics de coeur Al 2p, Co 3p et Li 1s de LiCoO_2 non "coaté" et "coaté" après adsorption de SO_2 (* : Li_2CO_3)

Comme attendu, après adsorption de SO_2 un pic S 2p est clairement identifiable pour les deux matériaux (figure 2.15). Le rapport S/M (M = Co ou Co + Al), a été évalué à 0,27 et 0,19 respectivement pour LiCoO_2 et LiCoO_2 coaté.

Le maximum d'intensité du pic S $2p_{3/2}$ de LiCoO_2 est situé à une énergie de liaison de 169,0 eV, nous permettant d'attribuer cette composante à des atomes de soufre environnés de 4 atomes d'oxygène (type sulfate).

Le spectre S 2p de LiCoO_2 "coaté" met en évidence la présence de deux doublets dont les composantes S $2p_{3/2}$ sont situés à 169,0 et 167,0 eV correspondant respectivement à des atomes de soufre de type sulfate et sulfite.

La diminution du rapport S/M entre LiCoO_2 et LiCoO_2 "coaté" traduit une baisse de réactivité de surface de ce dernier matériau. Ce résultat nouveau (aucune étude antérieure de ce type n'ayant été réalisée sur des matériaux LiCoO_2 "coaté" et non "coaté") pourrait ainsi constituer un élément

d'interprétation de l'efficacité des "coatings" à base d'aluminium sur LiCoO_2 .

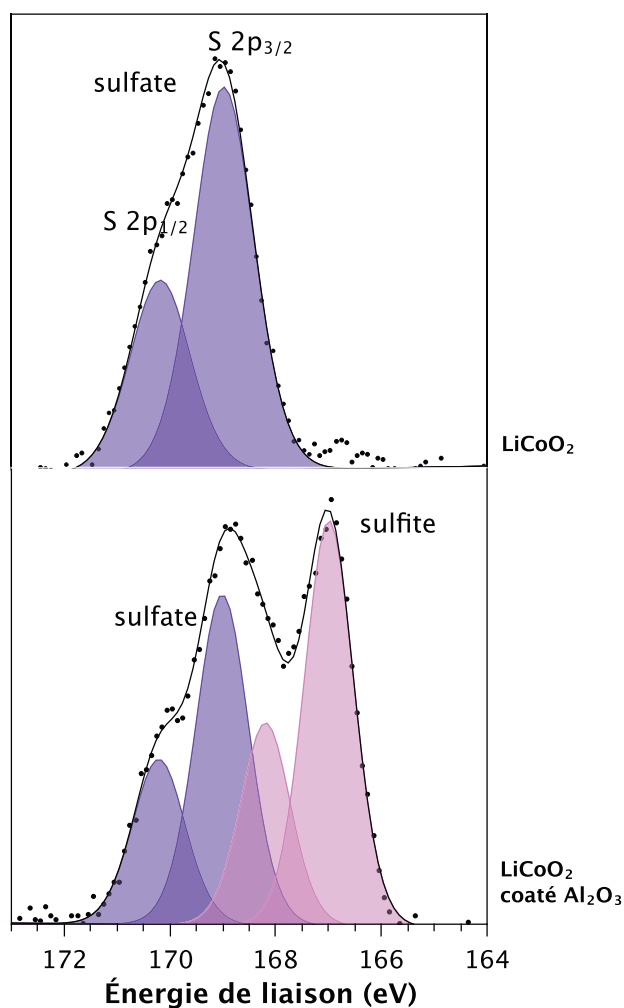


Figure 2.15 – Pics de coeur S 2p de LiCoO_2 non "coaté" et "coaté" après adsorption de SO_2

D'autre part, il est intéressant de noter l'apparition d'adsorbats de type sulfite sur le matériau "coaté", ces espèces n'existant pas sur le matériau non "coaté". Ce résultat est cohérent avec l'étude précédente qui avait mis en évidence l'influence de l'atome d'aluminium sur la réactivité de surface, induisant la formation de sulfite à la surface du matériau.

2.4.3 Conclusions

L'étude expérimentale réalisée par adsorption de SO_2 et analyses XPS sur les matériaux examinés dans ce chapitre a conduit à des résultats complémentaires et cohérents.

Pour LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$ et $\alpha\text{-LiAlO}_2$, nous avons mis en évidence une diminution nette de réacti-

tivité lors de la substitution des ions cobalt par les ions aluminium. De plus, alors que seuls des sulfates ont été identifiés pour LiCoO₂ et seuls des sulfites pour α -LiAlO₂, la présence de sulfates et sulfites a été observée pour LiCo_{0,5}Al_{0,5}O₂.

Pour le matériau LiCoO₂ ayant subi un "coating" à base d'alumine, nous avons également observé une diminution de réactivité par rapport à LiCoO₂ brut et la présence simultanée de sulfites et de sulfates.

Au-delà de ces résultats se posait le problème de la compréhension de la réactivité de surface de LiCoO₂ et celle de l'impact de la substitution des atomes de cobalt par les atomes d'aluminium, ce qui nous a conduit à entreprendre une étude théorique.

2.5 Étude théorique de l'adsorption de SO₂ et CO₂ sur LiCoO₂ et α -LiAlO₂

Afin d'éclairer les résultats expérimentaux précédemment décrits, nous avons choisi de modéliser l'adsorption de SO₂ sur LiCoO₂ et α -LiAlO₂.

Par le biais de calculs réalisés en méthode PAW-DFT (code VASP), nous avons déterminé les modes d'adsorption thermodynamiquement favorables pour les deux matériaux, mais également analysé et comparé les interactions mises en jeu.

L'étude a été élargie à l'adsorption de CO₂, molécule classiquement utilisée pour sonder la basicité de surface d'oxydes métalliques et ayant fait à ce titre, contrairement à SO₂, l'objet de différents travaux théoriques [23–27]. Ceci nous a permis, en outre, d'analyser l'influence de la nature de l'adsorbat sur les interactions mises en jeu.

2.5.1 α -LiAlO₂- Matériau massif et surface (1 1 0)

α -LiAlO₂ cristallise dans le même groupe d'espace que LiCoO₂, soit dans un système rhomboédrique iso-structural de α -NaFeO₂ ($R\bar{3}m$). Cette structure est caractérisée par les paramètres de maille a_{hex} et c_{hex} , représentant respectivement les distances Al-Al intra et inter-couches ($c_{\text{hex}}/3$), et par z_{ox} , représentant la position de l'atome d'oxygène selon l'axe c_{hex} .

Les matériaux LiMO₂ ont été le sujet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques, cependant, aucune étude théorique de ce type n'a été reportée sur α -LiAlO₂ à notre connaissance.

2.5.1.1 Étude théorique du matériau massif

De façon similaire à l'étude théorique sur LiCoO₂ décrite dans le premier chapitre, les calculs DFT ont été réalisés avec le code VASP. L'énergie de coupure est égale à $E_{\text{cut-off}} = 400$ eV et 38 points k pavent la zone de Brillouin. Les calculs ont été effectués sans polarisation de spin.

Les positions atomiques et les paramètres de maille ont été optimisés par la méthode PW-GGA, puis comparés aux données expérimentales issues des travaux de Marezio *et al.* [28] (tableau 2.3).

Les données structurales obtenues après relaxation sont en accord satisfaisant avec les données expérimentales : l'optimisation géométrique conserve un paramètre c_{hex} plus important pour α-LiAlO₂ que pour LiCoO₂ et des longueurs de liaisons Li-O plus longues et M-O plus courtes pour α-LiAlO₂ que pour LiCoO₂.

3D	α-LiAlO ₂		LiCoO ₂	
	Expérimental	PW-GGA	Expérimental	PW-GGA+U
a_{hex} (Å)	2,810	2,826	2,815	2,863
c_{hex} (Å)	14,152	14,346	14,050	14,073
z_{ox}	0,263	0,262	0,262	0,256
M-O	1,903	1,933	1,912	1,978
Li-O	2,119	2,131	2,102	2,078

Tableau 2.3 – Paramètres de maille et géométriques optimisés obtenus pour α-LiAlO₂ et LiCoO₂

L'analyse des densités d'états totale et par type d'atome (figure 2.16) révèle la contribution majoritaire des orbitales 2s des atomes d'oxygène entre -15 et -18 eV, avec une faible participation des orbitales 3p et 3s des atomes d'aluminium.

Le massif large situé juste en dessous du niveau de Fermi est caractéristique des orbitales 2p des atomes d'oxygène en faible interaction avec les orbitales 3p et 3s des atomes d'aluminium, intervenant principalement dans la partie basse énergie de ce massif (-4 ; -5 eV).

α-LiAlO₂ peut être défini comme un matériau isolant, comme montré par la bande interdite calculée à 6 eV. Cependant, il n'existe à notre connaissance aucune donnée expérimentale le confirmant. Notons une participation non négligeable des orbitales atomiques 2s(Li) au niveau de la bande de conduction.

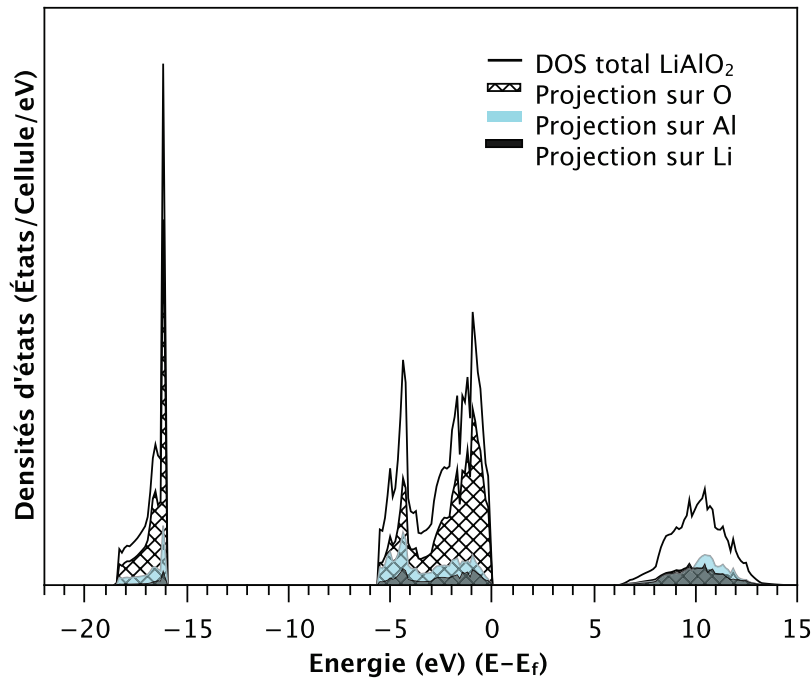


Figure 2.16 – Courbes de densité d'états totale (trait plein) et projections sur les états des atomes d'aluminium, d'oxygène et de lithium (respectivement représentés par les domaines colorés en bleu, hachurés et en noir) de $\alpha\text{-LiAlO}_2$ massif

De façon à corrélérer calculs et résultats expérimentaux, nous avons effectué une modulation (par les sections efficaces de photoionisation [29]) des densités d'états partielles par type d'atome. La figure 2.17 reporte les résultats de cette modulation pour le matériau $\alpha\text{-LiAlO}_2$, en comparaison avec le spectre de valence expérimental obtenu en XPS.

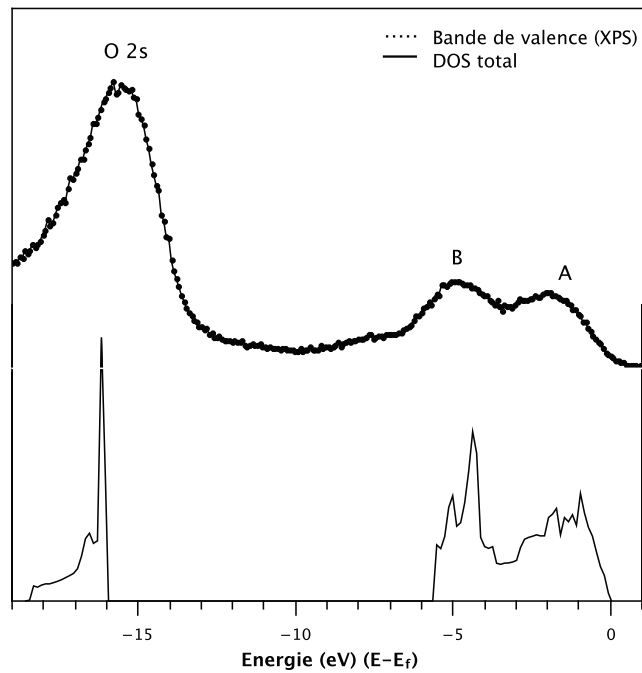


Figure 2.17 – Spectre de valence obtenu en XPS pour $\alpha-LiAlO_2$ comparé au tracé des courbes de densités d'états partielles par type d'atome modulées par les sections efficaces de photoionisation

La courbe de densités d'états théorique présente deux massifs distincts sous le niveau de Fermi, en accord avec la bande de valence expérimentale (massifs A et B).

En complément, et dans le but d'analyser la densité électronique des atomes de $\alpha-LiAlO_2$, nous avons effectué une analyse de population de type Bader [30] et comparé les charges nettes avec celles obtenues pour $LiCoO_2$ (tableau 2.4).

3D	$\alpha-LiAlO_2$	$LiCoO_2$
Li	+ 0,865	+ 0,866
Al/Co	+ 2,488	+ 1,260
O	- 1,671	- 1,063

Tableau 2.4 – Charges nettes sur les atomes, Li, Co/Al et O de $\alpha-LiAlO_2$ et $LiCoO_2$ massifs.

Les résultats révèlent des différences significatives au niveau des liaisons iono-covalentes M-O entre $\alpha-LiAlO_2$ et $LiCoO_2$, mises en évidence par des atomes d'oxygène beaucoup plus négatifs pour l'oxyde lithié d'aluminium.

2.5.1.2 Étude théorique de la surface (1 1 0) de $\alpha\text{-LiAlO}_2$

Dans le modèle choisi (4 couches), la relaxation de surface a été prise en compte par l'optimisation de toutes les positions atomiques. Après relaxation complète, des modifications sont observées (en référence aux positions atomiques initiales du matériau massif optimisé), avec les mêmes tendances pour $\alpha\text{-LiAlO}_2$ et LiCoO_2 . La première couche d'atomes C_1 est déplacée vers la seconde couche C_2 , et cette contraction de la distance entre les deux premières couches est compensée par une augmentation de la distance entre la deuxième et troisième couches ($d [C_2-C_3]$) pour les deux composés (figure 2.18). Il est à noter que, en comparaison avec une terminaison de type "bulk", les atomes d'oxygène se déplacent légèrement vers le haut dans les deux cas tandis que les cations s'enfoncent légèrement dans le matériau (Li de façon plus importante que Co dans LiCoO_2 et Al de façon plus importante que Li dans $\alpha\text{-LiAlO}_2$). D'autre part, il est important de signaler que les octaèdres MO_6 sont légèrement déformés, et ce, de façon, plus significative pour $\alpha\text{-LiAlO}_2$ que pour LiCoO_2 (figure 2.19).

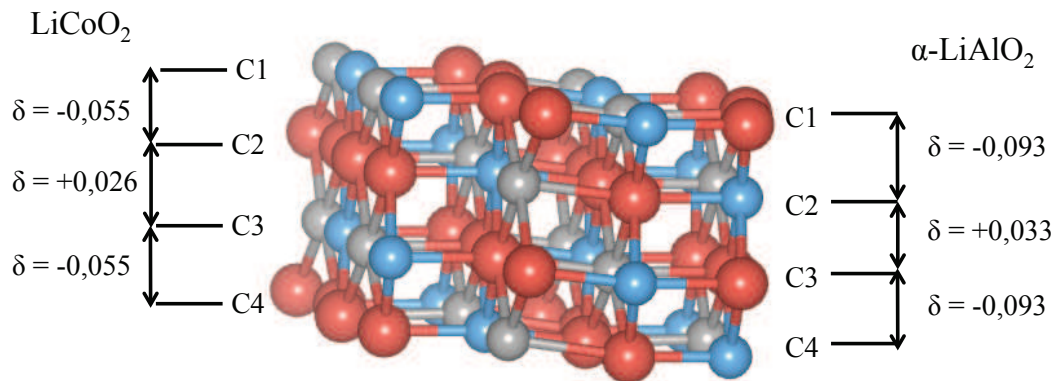


Figure 2.18 – Représentation schématique de la surface (1 1 0) - paramètres géométriques des surfaces relaxées de $\alpha\text{-LiAlO}_2$ et LiCoO_2 . Evolution en Å en référence aux valeurs issues du matériau massif optimisé

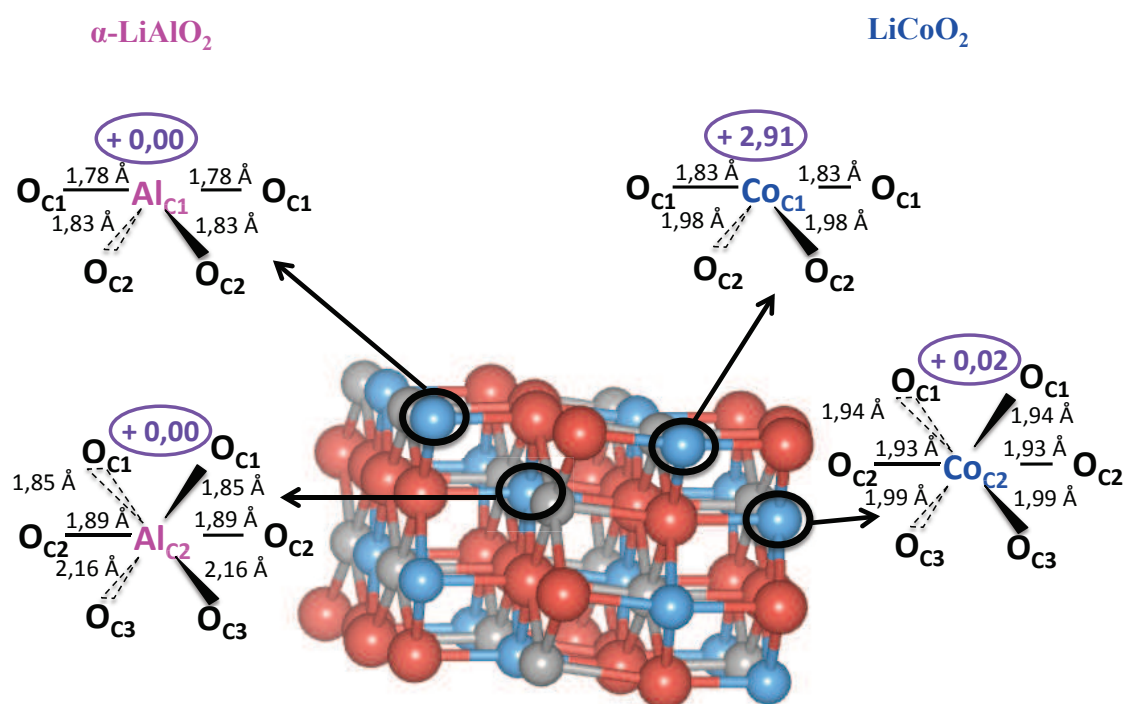


Figure 2.19 – Représentation schématique des environnements géométriques des atomes de cobalt/aluminium dans la surface (1 1 0) de $LiCoO_2$ et $\alpha-LiAlO_2$ (le nombre d'électrons célibataires $n_\alpha-n_\beta$ est noté en violet)

L'analyse des charges de Bader montre des différences entre les surfaces (1 1 0) et les matériaux massifs. Cependant les mêmes évolutions sont observées pour les deux matériaux, avec des atomes d'oxygène plus négatifs dans le cas de $\alpha-LiAlO_2$ (de façon similaire aux charges nettes calculées dans les matériaux massifs).

atome	$\alpha-LiAlO_2$		$LiCoO_2$	
	3D	2D	3D	2D
Li_{C1}	+ 0,865	+ 0,881	+ 0,866	+ 0,878
Li_{C2}		+ 0,858		+ 0,861
Al_{C1}/Co_{C1}	+ 2,477	+ 2,398	+ 1,260	+ 1,328
Al_{C2}/Co_{C2}		+ 2,454		+ 1,264
O_{C1}	- 1,671	- 1,625	- 1,063	- 1,061
O_{C2}		- 1,671		- 1,113

Tableau 2.5 – Charges atomiques nettes résultant d'une analyse de population de Bader sur les surfaces (1 1 0) de $\alpha-LiAlO_2$ et $LiCoO_2$, en comparaison avec les valeurs obtenues pour les matériaux massifs

2.5.2 Stratégie calculatoire

Au travers de la modélisation de l'adsorption de SO₂ et CO₂ sur LiCoO₂ et α -LiAlO₂, nous avons cherché à comprendre l'influence d'une part d'une modification du substrat (substitution des atomes de cobalt par les atomes d'aluminium), et d'autre part celle de la nature de l'adsorbat. SO₂ et CO₂ sont généralement considérés comme des acides de Lewis susceptibles de s'adsorber sur les sites anioniques de surface. Ils sont ainsi utilisés comme des molécules sondes pour tester la basicité des surfaces. Il faut toutefois noter que SO₂ peut être oxydé ou réduit et CO₂ réduit.

Peu d'études théoriques ont été menées sur l'adsorption de SO₂ sur des oxydes métalliques. Des calculs sur des oxydes d'alcalino-terreux basés sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) ont mis en évidence que SO₂ s'adsorbe comme un simple acide de Lewis, les énergies d'adsorption augmentant uniformément à mesure que le numéro atomique de l'alcalino-terreux croît [24, 26]. Une étude récente en DFT+U [23] a montré que l'adsorption de SO₂ à la surface de Cr₂O₃ résultait d'un processus de chimisorption avec formation de sulfites mais aucune espèce de type sulfate n'a été identifiée. L'adsorption de CO₂ a fait l'objet de plusieurs études et un certain nombre de tendances se dégagent. Sur les oxydes métalliques dont les cations sont dans leur état d'oxydation le plus élevé, tels que MgO et TiO₂, CO₂ s'adsorbe faiblement sur la surface *via* ses atomes d'oxygène [25, 27, 31]. Les interactions impliquant l'atome de carbone de CO₂ ne se produisent que lorsque les oxydes métalliques possèdent des cations n'étant pas dans leur état d'oxydation le plus élevé [32]. Les adsorptions impliquent alors soit un mécanisme d'oxydo-réduction avec formation de (CO₂)²⁻, soit les ions O²⁻ de la surface sont suffisamment basiques pour se lier à CO₂ et former des carbonates (CO₃)²⁻ [24, 26].

Ces études théoriques sur les oxydes métalliques ont révélé des mécanismes d'adsorption complexes, cumulant plusieurs interactions de type acide-base accompagnées dans certains cas de transferts électroniques (processus redox).

Dans le but d'apprécier les propriétés acide-base et rédox des oxydes lamellaires LiCoO₂ et α -LiAlO₂, nous avons entrepris une étude systématique de l'adsorption de SO₂ et CO₂ sur leur surface (1 1 0).

Le protocole théorique employé pour l'adsorption de SO₂ et CO₂ sur les surfaces (1 1 0) de LiCoO₂ et α -LiAlO₂ est similaire à celui utilisé pour les surfaces isolées (PAW/GGA - spin polarisé, U = 4,0 eV pour LiCoO₂ et spin non polarisé, U = 0 eV pour α -LiAlO₂ - E_{cut-off} = 400 eV); la simulation a été réalisée avec un modèle à quatre couches et une épaisseur de vide entre deux slabs successifs

2.5 Étude théorique de l'adsorption de SO₂ et CO₂ sur LiCoO₂ et α-LiAlO₂

supérieure à 10 Å. La maille unité (1x1) ($a_S = 4,952$ Å, $b_S = 5,716$ Å) est présentée dans la figure 2.20-a).

Différentes approches ont été considérées avec deux recouvrement de la surface soit une supermaille (2x2) (faible recouvrement) et une supermaille (2x1) (recouvrement intermédiaire) (figure 2.20). Les molécules adsorbées ont été positionnées suffisamment loin les unes des autres (> 6 Å) pour éviter toute interaction éventuelle entre elles.

Figure 2.20 – Vue de dessus de la maille unité. Modes d'adsorption sur la surface (1 1 0) de LiMO₂ a) maille unité (1x1), b) supermaille (2x2) - faible recouvrement et c) supermaille (2x1) - recouvrement intermédiaire

Les énergies d'adsorption sont calculées comme suit :

$$E_{ads} = E_{surface+SO_2/CO_2} - E_{surface} - E_{SO_2/CO_2}$$

où $E_{surface+SO_2/CO_2}$ représente l'énergie du super système (surface + adsorbat), $E_{surface}$ l'énergie de la surface (1 1 0) et E_{SO_2/CO_2} l'énergie de la molécule isolée. L'énergie E_{SO_2/CO_2} a été calculée avec le code de calcul VASP en considérant SO₂ (ou CO₂) dans une boîte cubique d'arrête 10 Å. Le volume de la maille est maintenu fixe et la position de tous les atomes a été optimisée. Pour le super système, le vecteur de translation perpendiculaire à la surface est de 20 Å et la distance de vide entre deux surfaces consécutives est supérieure à 10 Å.

D'autre part, lorsque la géométrie de l'adsorbat est proche de celle d'un sulfate, nous avons modifié, comme proposé dans une étude antérieure [33], le nombre total d'électrons célibataires de deux unités pour rendre compte du couplage de deux électrons ; ceci a amélioré l'énergie d'adsorption de SO₂ dans le cas de LiCoO₂ pour les deux types de recouvrement.

2.5.3 Adsorption de SO₂ sur LiCoO₂ et α-LiAlO₂

Deux sortes d'approches ont été sélectionnées avec le plan de SO₂ perpendiculaire ou parallèle à la surface (1 1 0). Le dioxyde de soufre est une molécule coudée avec des liaisons S-O et un angle O-S-O calculés de 1,45 Å et 119,4°, en accord avec la structure expérimentale (S-O = 1,43 Å et O-S-O = 119,3°). La plus haute orbitale atomique (HOMO) correspond à la paire libre (sp) de l'atome de soufre et la plus basse orbitale vacante (LUMO) est de type π^*_{SO} .

Dans la suite, les atomes de SO_2 seront notés O_1 et O_2 , les symboles O_3 et O_4 désigneront les atomes appartenant à la surface.

2.5.3.1 Adsorption sur les sites cationiques

Bien que la molécule SO_2 soit classiquement utilisée pour tester la basicité des oxydes métalliques, nous avons considéré l'adsorption de SO_2 via ses atomes d'oxygène sur les sites cationiques de la surface, de façon à comparer les propriétés dites "acides" de la surface de chacun des composés. Différents modes d'adsorption stables ont été identifiés pour les deux matériaux et des résultats similaires ont été obtenus dans le cas des deux recouvrements (respectivement 1 SO_2 pour une supermaille 2×1 et 1 SO_2 pour une supermaille 2×2).

Ces deux modes sont caractérisés par des interactions différentes entre les atomes d'oxygène (SO_2) et les atomes de cobalt/aluminium et lithium de surface. Pour LiCoO_2 , l'énergie d'adsorption varie de -0,14 eV à -0,29 eV et de -0,20 eV à -0,47 eV pour $\alpha\text{-LiAlO}_2$, correspondant à une physisorption ou à une faible chimisorption lorsque les interactions impliquent deux sites cationiques de la surface (figure 2.21).

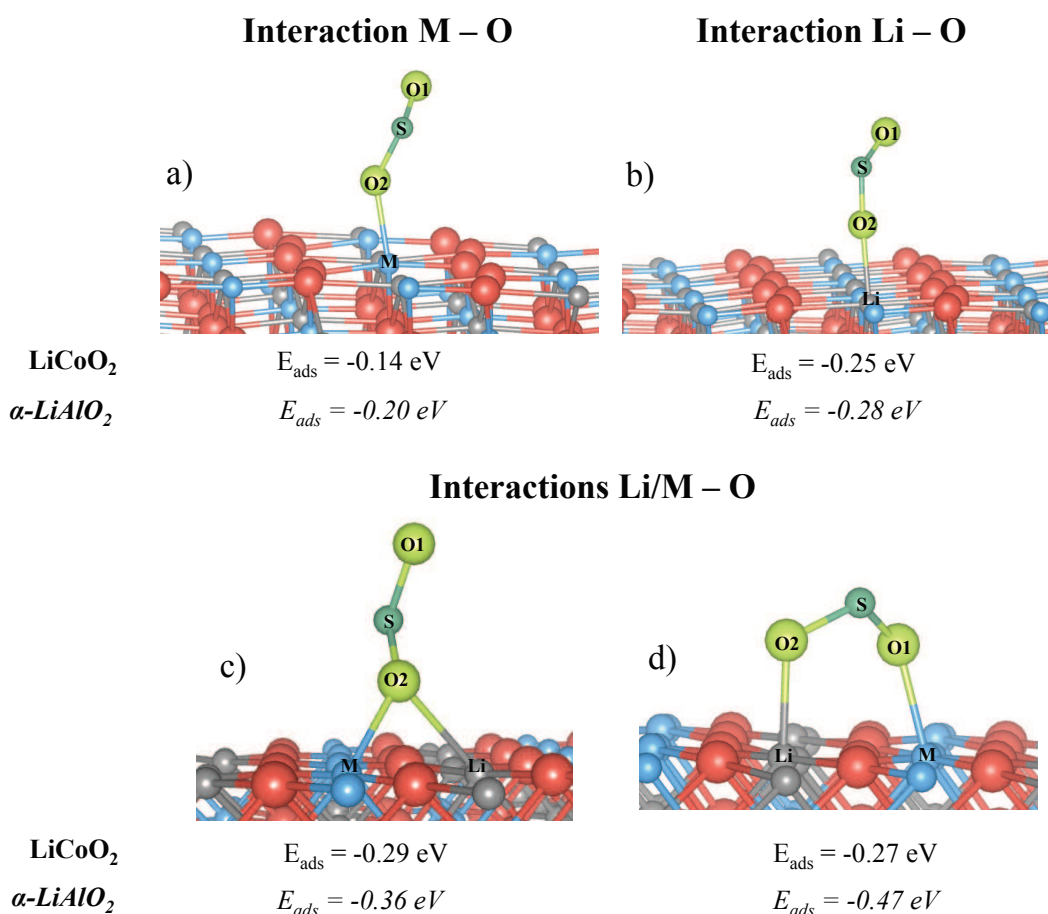


Figure 2.21 – Adsorption de SO_2 sur les sites cationiques de la surface (1 1 0) de $LiCoO_2$ et $\alpha-LiAlO_2$ a) un atome d'oxygène de SO_2 (noté O_2) au-dessus d'un cation métallique, b) un atome d'oxygène de SO_2 au-dessus d'un ion lithium, c) un atome d'oxygène entre deux cations (métal et lithium) et d) deux atomes d'oxygène de SO_2 (notés O_1 et O_2) au-dessus d'un cation métallique et d'un ion lithium

Ces faibles énergies d'adsorption sont associées à une légère perturbation de la structure géométrique de l'adsorbat en comparaison avec la structure de SO_2 isolé (augmentation de la liaison S-O de 0,02 à 0,04 Å et diminution de l'angle $O - \widehat{S} - O$ de 2 à 4°) mais à des distances M- $O_{1,2}$ /Li- $O_{1,2}$ plus longues de 0,3 à 0,4 Å que les longueurs de liaisons au sein des matériaux massifs. De faibles transferts de charges de la surface vers SO_2 sont observés (de 0,05 - 0,11 électron à 0,14 - 0,19 électron lorsque une ou deux liaisons sont formées).

Les stabilisations plus fortes obtenues pour $\alpha-LiAlO_2$ sont liées à des interactions un peu plus importantes, mises en évidence par des transferts électroniques légèrement plus élevés de la surface vers le dioxyde de soufre (de 0,05 à 0,15 électron pour $LiCoO_2$; de 0,07 à 0,19 électron pour $\alpha-LiAlO_2$).

2.5.3.2 Adsorption sur les sites anioniques (O^{2-})

Nous avons également exploré l'adsorption de SO_2 (atomes d'oxygène notés O_1 et O_2) avec l'atome de soufre positionné au-dessus d'un site oxygène (O_3) de la surface de façon à tester la basicité de la surface.

Les géométries d'adsorption stables peuvent être divisées en deux catégories correspondant à la formation d'espèces de type sulfite ou sulfate, comme illustré sur les figures 2.22 et 2.25.

a) Formation d'espèces adsorbées type "sulfite"

Dans le premier cas qui correspond aux sulfites (figure 2.22), la situation est énergétiquement plus favorable pour $\alpha\text{-LiAlO}_2$ ($E_{\text{ads}}(2\times 2) = -1,82$ eV, $E_{\text{ads}}(2\times 1) = -1,67$ eV) que pour LiCoO_2 ($E_{\text{ads}}(2\times 2) = -1,34$ eV et $E_{\text{ads}}(2\times 1) = -1,06$ eV).

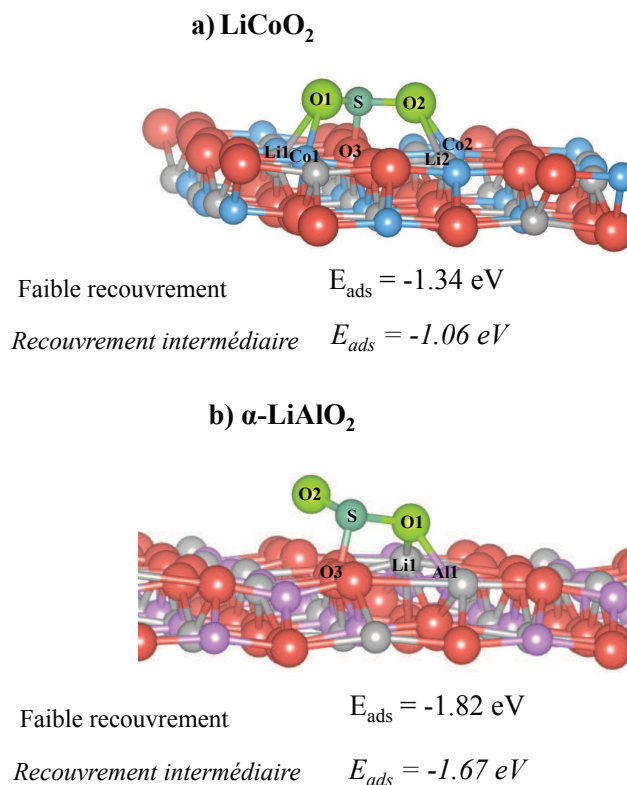


Figure 2.22 – Adsorption de SO_2 sur les sites oxygène de la surface (1 1 0) des matériaux LiMO_2 - Formation d'espèces de type sulfite - a) LiCoO_2 et b) $\alpha\text{-LiAlO}_2$

Ces espèces de type sulfite sont fortement ancrées à la surface par la formation d'une liaison S-O_3 et la coexistence de plusieurs autres interactions. À côté de l'interaction soufre-oxygène S-O_3

2.5 Étude théorique de l'adsorption de SO₂ et CO₂ sur LiCoO₂ et α-LiAlO₂

attendue, associée à une distance S-O₃ d'environ 1,6 Å similaire pour LiCoO₂ et α-LiAlO₂, nous observons également des interactions secondaires (tableau 2.6, figure 2.22). Ces interactions fortes interviennent entre les atomes d'oxygène de SO₂ et les cations de la surface (M_{1,2} et Li_{1,2}) voisins de O₃. Dans le cas de LiCoO₂, chacun des deux fragments SO_i est en forte interaction avec la surface, conduisant à des distances O-Co_{1,2}/Li_{1,2} légèrement plus longues que les longueurs de liaison existant dans le matériau massif (O-Co_{1,2} : ≈ 2 Å, O-Co_{bulk} : 1,98 Å- O-Li_{1,2} : ≈ 2,5 Å, O-Li_{bulk} : 2,08 Å). Pour α-LiAlO₂, un seul des atomes d'oxygène de SO₂ est en interaction avec les cations Al₁/Li₁ de la surface mais dans ce cas, les distances O-Al₁/Li₁ sont légèrement plus courtes ou équivalentes aux longueurs de liaisons du matériau massif (O-Al₁ : ≈ 1,8 Å, O-Al_{bulk} : 1,93 Å- O-Li₁ : 2,12 Å, O-Li_{bulk} : 2,13 Å). Des observations similaires ont été faites lors d'un travail antérieur sur la modélisation de l'adsorption de SO₂ sur CaO [26].

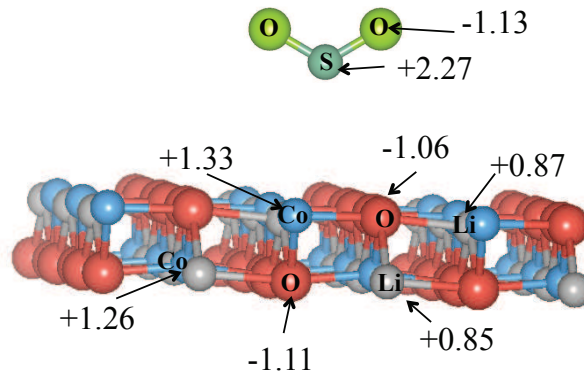
SULFITE	LiCoO ₂		α-LiAlO ₂	
	Faible recouvrement	Recouvrement intermédiaire	Faible recouvrement	Recouvrement intermédiaire
O ₁ -S/O ₂ -S	1,53/1,59	1,54/1,55	1,48/1,66	1,46/1,63
O ₃ -S	1,59	1,63	1,62	1,66
O ₁ -M ₁ /O ₂ -M ₂	2,10/1,96	2,13/2,06	1,80/ >3	1,78/ >3
O ₁ -Li ₁ /O ₂ -Li ₂	2,55/2,49	2,41/2,41	2,12/ >3	2,15/ >3
O ₁ SO ₂	117°	116°	110°	107°
Systèmes isolés				
O-S (SO ₂)		1,45		
O-S-O (SO ₂)		119,4°		
O-M (bulk)	1,98		1,93	
O-Li (bulk)	2,08		2,13	

Tableau 2.6 – Adsorption de SO₂ sous forme sulfite sur les surfaces (1 1 0) de LiCoO₂ et α-LiAlO₂. Les distances sont données en Å et les angles en degrés - se référer à la figure 2.22 pour la géométrie de SO₂ et la notations des atomes

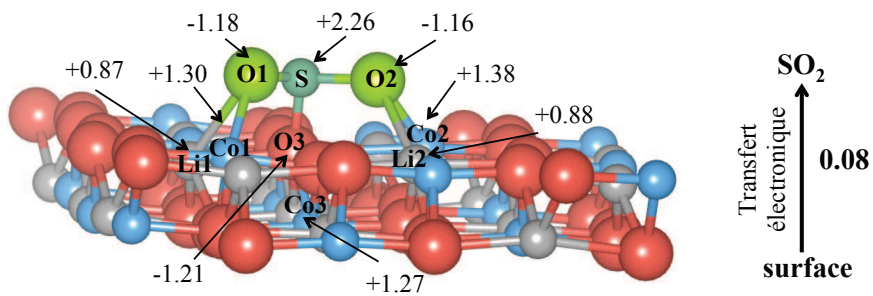
Ces interactions conduisent à un transfert électronique global de la surface vers SO₂, évalué par analyse des charges de Bader, plus important pour α-LiAlO₂ (0,35 électron (2x2) - 0,37 électron (2x1)) que pour LiCoO₂ (0,08 électron (2x2) - 0,13 électron (2x1)) (figure 2.23) .

LiCoO_2

a) LiCoO_2 et SO_2 isolés



b) $\text{LiCoO}_2 + \text{SO}_2$ *Faible recouvrement*



c) $\text{LiCoO}_2 + \text{SO}_2$ *Recouvrement intermédiaire*

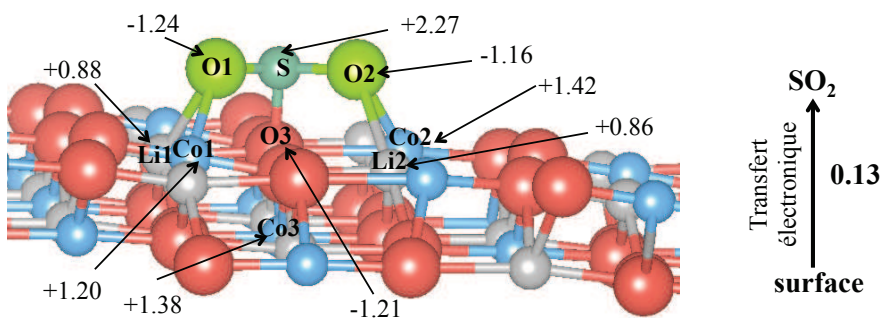
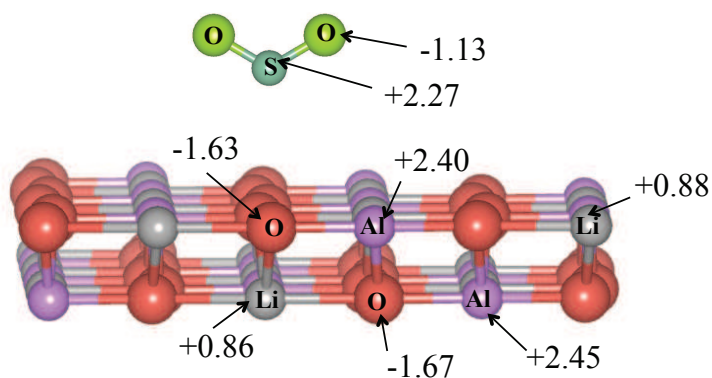


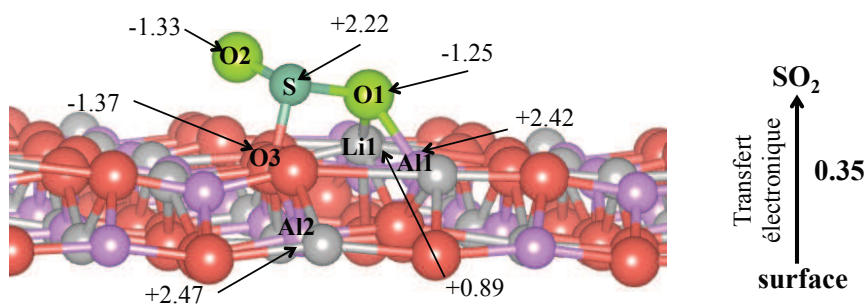
Figure 2.23 – Charges de Bader dans le cas de la formation d'espèces de type sulfite sur LiCoO_2 : a) systèmes isolés, b) faible recouvrement, c) recouvrement intermédiaire

$\alpha\text{-LiAlO}_2$

a) $\alpha\text{-LiAlO}_2$ et SO_2 isolés



b) $\alpha\text{-LiAlO}_2 + \text{SO}_2$
Faible recouvrement



c) $\alpha\text{-LiAlO}_2 + \text{SO}_2$
Recouvrement intermédiaire

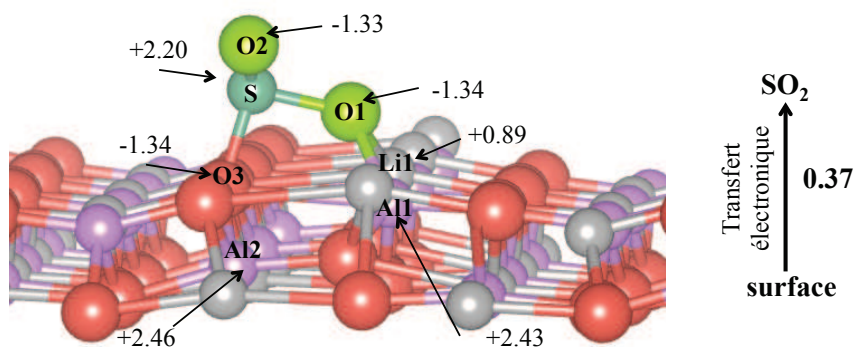


Figure 2.24 – Charges de Bader dans le cas de la formation d'espèces de type sulfite sur $\alpha\text{-LiAlO}_2$: a) systèmes isolés, b) faible recouvrement et c) recouvrement intermédiaire

Ceci est principalement dû à un transfert $\text{O}_3 \rightarrow \text{S}$ plus important, en relation avec des atomes d'oxygène de surface O_3 plus négatifs dans $\alpha\text{-LiAlO}_2$ ($q_{\text{O}_3} = -1,63 \text{ e}$) que dans LiCoO_2 ($q_{\text{O}_3} = -1,09 \text{ e}$). Cette interaction de type π avec O_3 apparaît être la force motrice pour le mode d'adsorption sulfite, contrôlé par les propriétés basiques de la surface.

b) Formation d'espèces adsorbées type "sulfate"

L'autre mode d'adsorption conduit à la formation d'espèces de type sulfate (figure 2.25), identifiées uniquement dans le cas de LiCoO_2 . Après adsorption, un des atomes d'oxygène de SO_2 (O_1) est orienté vers les cations de la surface les plus proches (Co et Li) et interagit avec eux; l'autre liaison S-O (S-O_2) n'est pas perturbée par l'adsorption (figure 2.25).

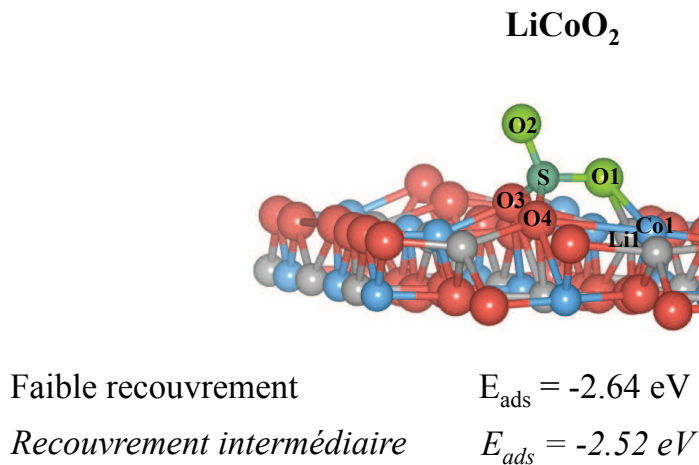


Figure 2.25 – Adsorption de SO_2 sur les sites oxygène de la surface (1 1 0) des matériaux LiCoO_2 dans le cas de la formation d'espèces de type sulfate

L'interaction la plus importante se produit entre l'atome de soufre (particulièrement la paire libre sp) et les atomes d'oxygène de la surface, conduisant à des distances S-O (S-O_3 et S-O_4) de l'ordre de 1,52 - 1,55 Å (tableau 2.7). Ce type d'adsorption correspond à une liaison forte (chimisorption) et est associé à un transfert électronique significatif d'environ 1,1 électron de SO_2 vers la surface. Il concerne plus précisément l'atome de soufre, avec une charge nette $q_{\text{S}}(\text{SO}_2) = +2,26$ avant adsorption et une charge nette $q_{\text{S}}(\text{sulfate } (2 \times 2) \text{ et } (2 \times 1)) = +3,67$ après adsorption (figure 2.26).

L'analyse des charges de Bader montre la nature délocalisée de ce transfert électronique sur la surface. Il affecte les atomes d'oxygène en interaction directe avec l'atome de soufre, l'atome de cobalt Co_1 de la surface mais également les atomes de cobalt (Co_2 et Co_3) de la seconde couche. Cette sensibilité de la couche de sous-surface à la présence d'atomes adsorbés a également été reportée dans une

2.5 Étude théorique de l'adsorption de SO₂ et CO₂ sur LiCoO₂ et α-LiAlO₂

étude théorique récente [32]. Ces résultats reflètent la variation de l'état d'oxydation de l'atome de soufre de +IV à +VI et en parallèle, le processus de réduction des cations de cobalt à la surface et en sous-surface de LiCoO₂. On constate une charge positive légèrement plus faible sur ces atomes de cobalt comparativement aux valeurs déterminées avant adsorption (figure 2.26). La preuve la plus claire de ce transfert électronique du SO₂ vers les atomes de cobalt de sous-surface (Co₂ et Co₃) est la variation du nombre d'électrons non appariés $n_{\alpha}-n_{\beta}$ (de 0 (bas spin) à ≈ 3 (haut spin)).

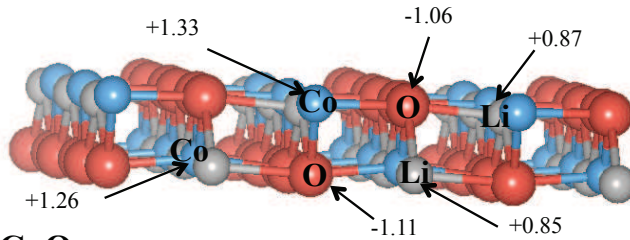
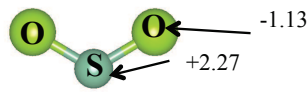
SULFATE	LiCoO ₂	
	Faible recouvrement	Recouvrement intermédiaire
O ₁ -S/O ₂ -S	1,52/1,44	1,51/1,44
O ₃ -S/O ₄ -S	1,55/1,52	1,55/1,53
O ₁ -M ₁	2,07	2,03
O ₁ -Li ₁	2,16	2,24
O ₁ SO ₂	115°	115°
Systèmes isolés		
O-S (SO ₂)	1,45	
O-S-O (SO ₂)	119,4°	
O-M (bulk)	1,98	
O-Li (bulk)	2,08	

Tableau 2.7 – Adsorption de SO₂ sous forme sulfate sur les sites oxygène de la surface (1 1 0) de LiCoO₂. Les distances sont données en Å et les angles en degrés - se référer à la figure 2.25 pour la géométrie de SO₂ et la notations des atomes

Il est possible de relier la modification des états de spin de certains atomes de cobalt à la modification de l'environnement géométrique de ces derniers, comme illustré sur la figure 2.27 pour le recouvrement intermédiaire. Ainsi, pour l'atome de cobalt Co₁, on note un allongement significatif de la distance Co₁-O₄ (de 1,83 Å à 2,63 Å) et la formation d'une liaison Co₁-O₁ à 2,03 Å. De même pour l'atome de cobalt Co₂ de sous-surface, on observe un allongement important des distances Co₂-O₃ et Co₂-O₄, ce qui conduit à des valeurs respectivement de 2,38 Å et 2,64 Å. Cet atome de cobalt initialement en environnement octaédrique se retrouve en "coordination 4" avec un environnement de type C_{2v}; cette modification structurale s'accompagne de l'apparition d'une polarisation de spin analogue à celle des atomes de cobalt d'extrême surface.

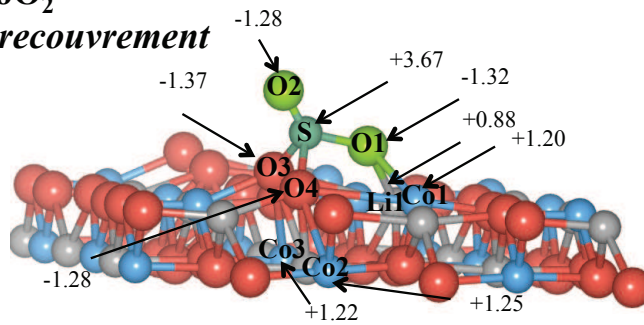
Simultanément, les atomes Co_{C1} et Co_{C2} non concernés par l'adsorption conservent leurs environnements mais quelques évolutions sont notées au niveau de certaines distances entre atomes.

a) LiCoO_2 et SO_2 isolés



b) LiCoO_2

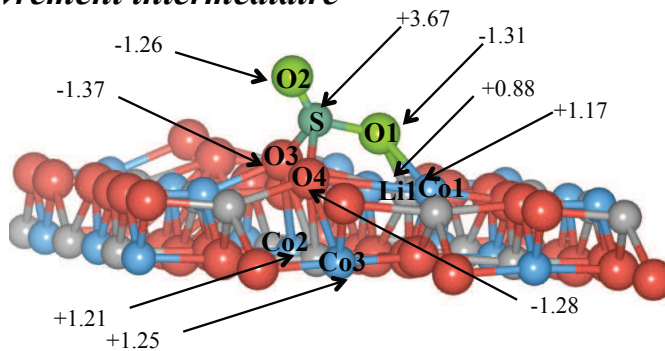
Faible recouvrement



SO_2
 ↓
 Transfert électronique
 1.07
 ↓
 surface

c) LiCoO_2

Recouvrement intermédiaire



SO_2
 ↓
 Transfert électronique
 1.08
 ↓
 surface

Figure 2.26 – Charges de Bader dans le cas de la formation d'espèces de type sulfate : a) systèmes isolés, b) faible recouvrement et c) recouvrement intermédiaire

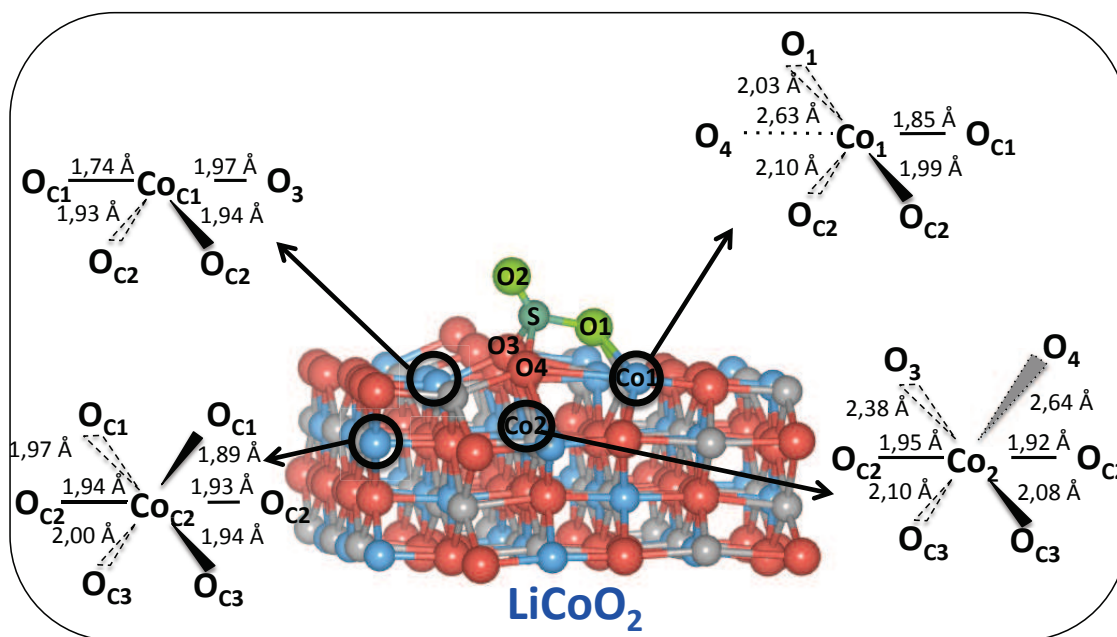


Figure 2.27 – Représentation schématique des environnements géométriques des atomes de cobalt dans le cas de la formation d'espèces de type sulfate sur $LiCoO_2$ - Recouvrement intermédiaire

Ce mode d'adsorption de type sulfate correspond à une chimisorption forte ($E_{ads}(2 \times 2) = -2,64$ eV, $E_{ads}(2 \times 1) = -2,52$ eV) énergétiquement plus favorable que le type sulfite ($E_{ads}(2 \times 2) = -1,34$ eV, $E_{ads}(2 \times 1) = -1,06$ eV) existant également pour $LiCoO_2$. Ce résultat met en lumière un point important, à savoir que le mode d'adsorption de SO_2 sur $LiCoO_2$ n'est pas contrôlé par des propriétés acido-basiques mais par un processus d'oxydo-réduction.

2.5.4 Adsorption de CO₂ sur LiCoO₂ et α -LiAlO₂

Pour améliorer nos connaissances sur la réactivité de surface de ces deux matériaux, nous avons également modélisé l'adsorption de CO₂ sur la surface (1 1 0) de LiCoO₂ et α -LiAlO₂. CO₂ est un acide de Lewis relativement faible et des différences sont attendues vis-à-vis de l'adsorption de SO₂. Un seul type de recouvrement (recouvrement intermédiaire) a été considéré dans cette étude. Comme précédemment, nous avons analysé l'adsorption sur les sites cationiques de la surface, via les atomes d'oxygène de CO₂ (notés O₁ et O₂ dans la suite du paragraphe) et l'adsorption avec l'atome de carbone positionné au-dessus d'un site oxygène de la surface. CO₂ est une molécule linéaire avec des longueurs de liaison C-O calculées de 1,18 Å (valeur expérimentale : 1,16 Å). La HOMO et la LUMO sont respectivement associées à la combinaison de symétrie π_g de paires libres de l'oxygène et à l'orbitale anti-liante π_u (π^*_{C-O}).

2.5.4.1 Adsorption sur les sites cationiques

Pour les adsorptions sur les sites cationiques de la surface, différentes configurations géométriques initiales ont été envisagées, mais une seule configuration stable a été identifiée pour les deux matériaux. Pour ce type d'adsorption, la géométrie de CO₂ reste quasiment inchangée par rapport à la molécule isolée (CO₂ linéaire, $d_{C-O} = 1,17$ Å), avec un atome d'oxygène en interaction avec un atome de lithium de la surface (longueur Li_s-O de l'ordre de 2,2 - 2,3 Å). Les valeurs d'énergies d'adsorption sont faibles (- 0,08 eV pour LiCoO₂ et - 0,17 eV pour α -LiAlO₂), correspondant à un processus de physisorption (figure 2.28). Ces résultats sont cohérents avec le très faible transfert de charge évalué de la surface vers CO₂ (0,01 électron - 0,02 électron).

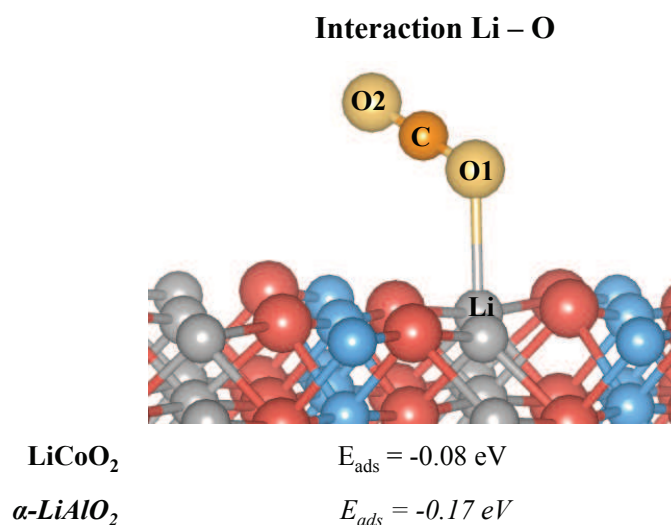


Figure 2.28 – Adsorption de CO_2 sur les sites cationiques de la surface (1 1 0) de $LiCoO_2$ et $\alpha-LiAlO_2$

2.5.4.2 Adsorption sur les sites anioniques (O^{2-})

Nous avons également exploré l'adsorption de CO_2 avec l'atome de carbone positionné au départ au-dessus d'un site oxygène (O_3) de la surface. Les résultats obtenus mettent en évidence une chimisorption forte pour $LiCoO_2$ et $\alpha-LiAlO_2$, avec la formation d'espèces de type "carbonate" quasiment planes (formation de "tridentates"), fortement ancrées à la surface. La géométrie de l'entité CO_2 est fortement modifiée avec des longueurs C-O de l'ordre de 1,24 - 1,30 Å (1,17 Å dans la molécule isolée) et un ensemble coudé avec un angle $O - \widehat{C} - O$ de 128° (tableau 2.8). Pour $LiCoO_2$ comme pour $\alpha-LiAlO_2$, la distance C- O_3 est courte (environ 1,35 Å), proche des autres longueurs C-O, et de fortes interactions interviennent entre les atomes d'oxygène de CO_2 et les atomes Co/Al et Li à la surface, au voisinage de O_3 . Les distances M-O sont légèrement plus courtes que les distances M-O au sein du matériau massif (Co- $O_{(CO_2)}$: 1,91 Å, Co- $O_{(bulk)}$: 1,98 Å, Al- $O_{(CO_2)}$: 1,81 Å, Al- $O_{(bulk)}$: 1,93 Å) et les distances Li-O (environ 2,1 Å) sont du même ordre que celles dans la structure "bulk" (2,08 - 2,13 Å).

CARBONATE	LiCoO_2	$\alpha\text{-LiAlO}_2$
$\text{O}_1\text{-C}/\text{O}_2\text{-C}$	1,23/1,30	1,24/1,31
$\text{O}_3\text{-C}$	1,37	1,35
$\text{O}_1\text{-Li}_1$	2,12	2,05
$\text{O}_2\text{-M}_2$	1,91	1,81
O_1CO_2	128°	128°
Systèmes isolés		
O-C (CO_2)	1,17	
O-M (bulk)	1,98	1,93
O-Li (bulk)	2,08	2,13

Tableau 2.8 – Adsorption de CO_2 sur les sites anioniques de la surface (1 1 0) de LiCoO_2 et $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (les distances sont données en Å et les angles en degrés - se référer à la figure 2.29 pour la géométrie de CO_2 et la notations des atomes)

Il est également à noter que la formation des espèces type "carbonate" s'accompagne de phénomènes d'extraction du lithium de surface participant au "tridentate", particulièrement significatifs dans le cas de $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (figure 2.29).

Cela conduit à des adsorptions relativement fortes et des énergies d'adsorption plus élevées pour $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (-1,62 eV) que pour LiCoO_2 (- 1,16 eV).

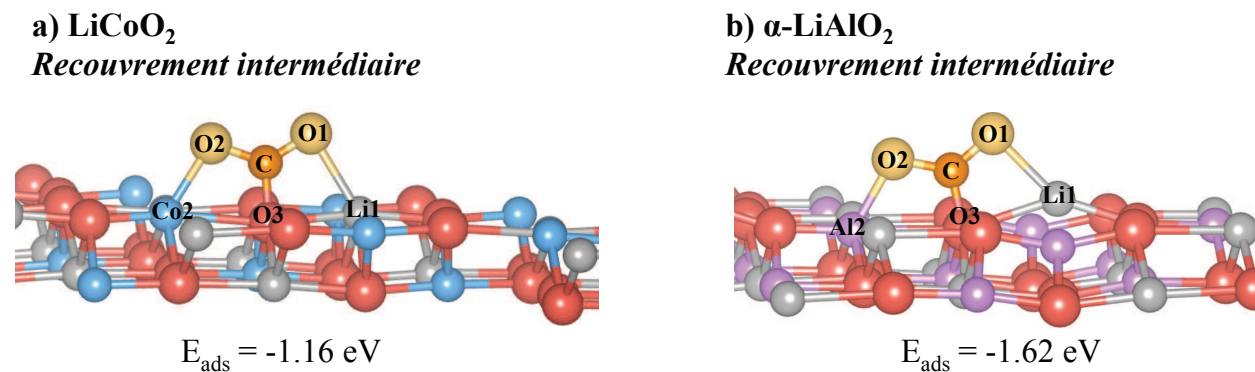


Figure 2.29 – Adsorption de CO_2 sur les sites anioniques de la surface (1 1 0) de LiCoO_2 et $\alpha\text{-LiAlO}_2$

Ces différentes interactions, impliquent un changement d'hybridation de l'atome de carbone associé au processus de "coudage" de la molécule. De faibles transferts électroniques des atomes de cobalt de la surface vers CO_2 sont observés, sans aucune modification des états de spin (figure 2.30). Globalement, ces transferts de charge sont moins importants dans le cas de LiCoO_2 (0,13 électron) que dans le cas

2.5 Étude théorique de l'adsorption de SO_2 et CO_2 sur $LiCoO_2$ et α - $LiAlO_2$

de α - $LiAlO_2$ (0,35 électron), en accord avec la basicité des atomes d'oxygène en surface plus marquée pour α - $LiAlO_2$ que pour $LiCoO_2$.

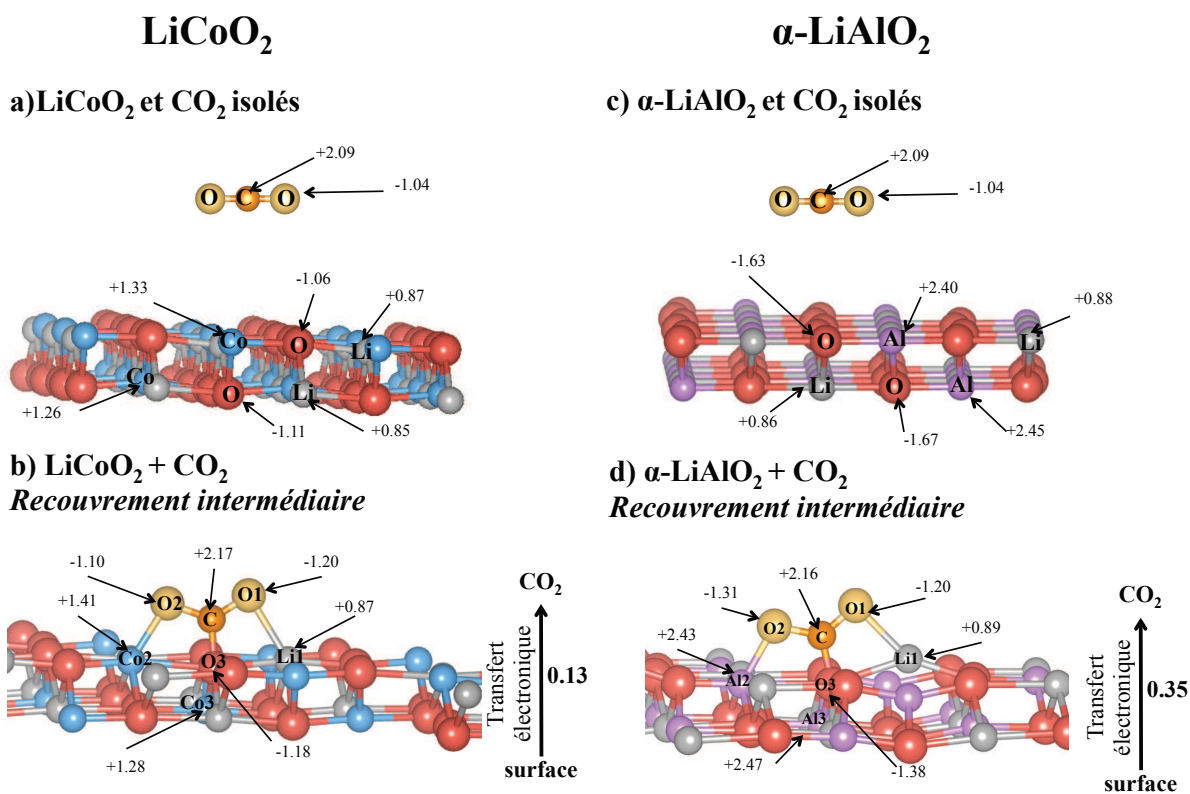


Figure 2.30 – Charges de Bader dans le cas de la formation de carbonate a) et b) $LiCoO_2$, c) et d) α - $LiAlO_2$

Une publication de ces résultats a été soumise à Journal of Physical Chemistry (C).

2.6 Conclusions

Cette étude met en évidence les différences de réactivité des surfaces (1 1 0) de LiCoO₂ et α -LiAlO₂ et apportent de nouvelles informations concernant les facteurs contrôlant les adsorptions de SO₂ et CO₂. La distinction entre les réactions de type acido-basique et oxydo-réduction, fondamentale au plan chimique, joue un rôle primordial à ce niveau.

Dans tous les cas, l'adsorption sur les sites cationiques apparaît moins favorable que sur les sites anioniques (oxygène), indiquant clairement que les surfaces (1 1 0) de LiCoO₂ et α -LiAlO₂ possèdent un caractère basique.

Concernant l'adsorption de SO₂, nous avons mis en évidence la formation d'espèces de type sulfite et sulfate fortement ancrées sur la surface avec coexistence de plusieurs interactions.

Pour les sulfites existant pour LiCoO₂ et α -LiAlO₂, l'adsorption s'effectue sans transfert de charge significatif, mettant en jeu des interactions de type acide-base (donneur-accepteur). Les énergies d'adsorption plus élevées obtenues pour α -LiAlO₂ indiquent un caractère basique de la surface plus marqué que pour LiCoO₂.

Lorsque la chimisorption conduit à la formation de sulfates, le caractère redox du processus apparaît clairement associé à une adsorption forte, la plus favorable (quel que soit le recouvrement) dans le cas de LiCoO₂. Le transfert électronique se produit de l'atome de soufre vers la surface, avec une forte délocalisation à ce niveau. Des modifications structurales importantes sont observées au niveau des atomes de cobalt de sous-surface (Co₂ et Co₃), accompagnées de l'apparition d'une polarisation de spin analogue à celles des atomes de cobalt d'extrême surface.

Concernant l'adsorption de CO₂, la formation de carbonates fortement ancrés sur la surface est observée pour les deux matériaux. L'adsorption la plus importante, dans le cas de α -LiAlO₂, est en accord avec la forte basicité de la surface (1 1 0) et l'absence de mécanisme rédox pour LiCoO₂.

La tendance qui émerge de ces résultats est que la réactivité de surface de α -LiAlO₂ est contrôlée par la basicité de Lewis des atomes d'oxygène (O²⁻). La situation est plus complexe pour LiCoO₂ avec un mode d'adsorption contrôlé soit par un transfert électronique / processus redox (chimisorption de SO₂ conduisant à des sulfates) soit par des interactions acido-basiques (chimisorption de CO₂ conduisant à des "carbonates" sans transfert d'électron).

Ces résultats permettent de mieux comprendre les évolutions significatives observées expérimentalement lors de l'adsorption de SO_2 lorsqu'on passe de LiCoO_2 à $\alpha\text{-LiAlO}_2$. Ils ont ainsi révélé un point important, à savoir que la diminution de réactivité de surface lors de la substitution des ions Co^{3+} par les ions Al^{3+} est liée à un changement de mode d'adsorption : évolution d'adsorption forte, contrôlée par les propriétés redox dans le cas de LiCoO_2 , vers un mode d'adsorption énergétiquement moins favorable et contrôlé par les propriétés acido-basiques dans le cas de $\alpha\text{-LiAlO}_2$.

Les résultats expérimentaux ont également mis en évidence que la substitution des atomes de cobalt par les atomes d'aluminium conduisait à une modification de la réactivité de surface de LiCoO_2 . En effet, seules des espèces de type sulfate ont été identifiées pour LiCoO_2 , tandis que des espèces sulfite et sulfate ont été caractérisées pour les composés $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$. Les résultats théoriques concernant les processus thermodynamiquement favorisés et rendant compte d'un changement de nature des espèces adsorbées ; de type sulfate pour LiCoO_2 et de type sulfite pour $\alpha\text{-LiAlO}_2$, sont cohérents avec cette évolution.

Bibliographie

-
- [1] C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, H. Liu, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, and H. Q. Wu. *Electrochim. Acta* 51, (2006) 3872.
- [2] Y. J. Kim, J. Cho, T.-J. Kim, and B. Park. *J. Electrochem. Soc.* 150, (2003) A1723.
- [3] G. T. K. Fey, H. M. Kao, P. Muralidharan, T. P. Kumar, and Y. D. Cho. *J. Power Sources* 163, (2006) 135.
- [4] J. Cho. *Electrochim. Acta* 48, (2003) 2807.
- [5] J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park. *J. Electrochem. Soc.* 148, (2001) A1110.
- [6] Z. Chen and J. R. Dahn. *Electrochem. Solid-State Lett.* 5, (2002) A213.
- [7] J.-G. Lee, B. Kim, J. Cho, Y.-W. Kim, and B. Park. *J. Electrochem. Soc.* 151, (2004) A801.
- [8] J. Cho, T. G. Kim, C. Kim, J. G. Lee, Y. W. Kim, and B. Park. *J. Power Sources* 146, (2005) 58.
- [9] B. Kim, C. Kim, T. G. Kim, D. Ahn, and B. Park. *J. Electrochem. Soc.* 153, (2006) A1773.
- [10] J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park. *Chem. Mater.* 12, (2000) 3788.
- [11] G. T. K. Fey, Z. X. Weng, J. G. Chen, C. Z. Lu, T. P. Kumar, S. P. Naik, A. S. T. Chiang, D. C. Lee, and J. R. Lin. *J. Appl. Electrochem.* 34, (2004) 715.
- [12] G. T. K. Fey, J. G. Chen, and T. P. Kumar. *J. Power Sources* 146, (2005) 250.
- [13] S. Verdier, L. El Ouatani, R. Dedryvere, F. Bonhomme, P. Biensan, and D. Gonbeau. *J. Electrochem. Soc.* 154, (2007) A1088.
- [14] A. T. Appapillai, A. N. Mansour, J. Cho, and Y. Shao-Horn. *Chem. Mater.* 19, (2007) 5748.
- [15] S.-T. Myung, N. Kumagai, S. Komaba, and H.-T. Chung. *Solid State Ionics* 139, (2001) 47.
- [16] L. Daheron, R. Dedryvere, H. Martinez, D. Flahaut, M. Menetrier, C. Delmas, and D. Gonbeau. *Chem. Mater.* 21, (2009) 5607.
- [17] L. Daheron. *Etude des transferts electroniques et proprietes de surface d'oxydes lamellaires, materiaux d'electrode positive dans les batteries Li-ion*. PhD thesis, Universite de Pau et des Pays de l'Adour, 2009.
- [18] "Photoelectron Spectroscopy : Principles and Applications". Berlin, 1995.
- [19] "Electron Spectroscopy : Theory, Techniques and Applications". New York, 1978.
- [20] S. Hufner. *Adv. Phys.* 43, (1994) 183.

BIBLIOGRAPHIE

- [21] F. Parmigiani and L. Sangaletti. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 98-99, (1999) 287.
- [22] L. Daheron, R. Dedryvere, H. Martinez, M. Menetrier, C. Delmas, and D. Gonbeau. *Chem. Mater.* 20, (2008) 583.
- [23] V. A. Ranea, S. N. Hernandez, S. Medina, I. M. Irurzun, I. D. Coria, and E. E. Mola. *Surf. Sci.* 605, (2011) 489.
- [24] E. J. Karlsen, M. A. Nygren, and L. G. M. Petterson. *J. Phys. Chem. B* 107, (2003) 7795.
- [25] M. Calatayud, A. Markovits, M. Menetrey, N. Mguig, and C. Minot. *Catal. Today* 85, (2003) 125.
- [26] W. F. Schneider. *J. Phys. Chem. B* 108, (2004) 273.
- [27] M. Calatayud, A. Markovits, and C. Minot. *Catal. Today* 89, (2004) 269.
- [28] M. Marezio and J. P. Remeika. *J. Chem. Phys.* 44, (1966) 3143.
- [29] J. H. Scofield. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8, (1976) 129.
- [30] R. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*. Oxford University Press, New York, 1990.
- [31] A. Markovits, A. Fahmi, and C. Minot. *J. Mol. Struct. Theochem.* 371, (1996) 219.
- [32] A. M. Asaduzzaman and P. Kruger. *J. Phys. Chem. C* 112, (2008) 19616.
- [33] R. Hammami, A. Dhouib, S. Fernandez, and C. Minot. *Catal. Today* 139, (2008) 227.

CHAPITRE 3

Réactivité de surface de
 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ - influence de la
nature du métal de transition

Chapitre 3 :

Réactivité de surface de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ - influence de la nature du métal de transition

Sommaire

3.1	Contexte de l'étude	91
3.2	Étude de matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$	93
3.2.1	Étude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ et $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté"	93
3.2.2	Étude par adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS	100
3.3	Étude théorique de l'adsorption de SO_2 sur LiMnO_2 et LiNiO_2	101
3.3.1	LiMnO_2 et LiNiO_2 - surface (1 1 0)	102
3.3.2	Adsorption de SO_2 sur LiMnO_2 et LiNiO_2	106
3.4	Conclusions	117

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude de la réactivité de surface de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ par adsorption de SO_2 couplée à des analyses XPS. Comme précédemment pour LiCoO_2 , l'influence d'un "coating" à base d'alumine a également été examinée. À côté de ce travail expérimental et dans le but de mieux comprendre l'influence de la nature du métal de transition, nous avons mené une étude théorique en modélisant l'adsorption de SO_2 sur les matériaux modèles LiMnO_2 et LiNiO_2 et confronté les résultats avec ceux précédemment obtenus sur LiCoO_2 .

3.1 Contexte de l'étude

Depuis plusieurs années, des recherches sont engagées pour trouver des matériaux alternatifs à LiCoO_2 moins coûteux, de moins grande toxicité et présentant de meilleures performances électrochimiques. Les travaux réalisés sur les oxydes lamellaires LiMO_2 ont montré que les systèmes mixtes combinant au moins deux métaux de transition (tels $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$...) présentaient, au plan électrochimique et vis-à-vis des aspects sécurité, de meilleures performances que les oxydes de base monocationiques.

Les systèmes mixtes $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) ont suscité un grand intérêt et ont fait l'objet de nombreuses études [1–7].

Des résultats particulièrement prometteurs ont été obtenus dès 2001 pour $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$. Ce matériau présente une meilleure stabilité à haut potentiel de charge que LiNiO_2 et LiCoO_2 [8, 9] (pas de dégradation structurale lors d'une charge à 4,6 V) et des performances électrochimiques très intéressantes (capacité d' $\approx 200 \text{ mAh.g}^{-1}$ entre 2,5 et 4,6 V) [8]. L'équipe d'Ohzuku a été la première à proposer, sur la base de calculs théoriques, l'existence d'une superstructure $[\sqrt{3}\times\sqrt{3}] R30^\circ$ [7]. Ces mêmes auteurs, suite à des études en DRX, XAS et diffraction d'électrons ont suggéré que la superstructure adoptait un groupe d'espace $P\bar{3}12$ [8] sans apporter une preuve définitive de l'existence de cette superstructure. Sur la base d'études en diffraction de neutrons, Whitfield *et al.* [10] ont conclu à une distribution aléatoire des atomes Mn, Ni et Co sur le site 3a, alors que Cahill *et al.* ont mis en évidence, suite à des travaux RMN du ^6Li , un ordre local $\text{Ni}^{2+}\text{-Mn}^{4+}$. Cet ordre à courte distance est cohérent avec les résultats d'autres études RMN [11], RPE [12] et XAS [13].

De nombreux travaux ont été menés sur $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ pour clarifier le mécanisme de compensation de charge pendant la déintercalation et réintercalation du lithium (charge et décharge de l'accumulateur). Sur la base d'études combinant RMN et spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS), Yoon *et al.* [14, 15] ont montré que la compensation de charge majoritaire sur le site métallique, pendant la déintercalation du lithium était réalisée par l'oxydation des ions Ni^{2+} en Ni^{3+} (surface) et Ni^{4+} (coeur), tandis que les ions Mn^{4+} restaient dans leur état de valence initial, l'évolution des ions Co^{3+} étant plus difficile à analyser. Ils ont également mis en évidence qu'une partie de la compensation de charge impliquait les atomes d'oxygène, probablement en relation avec la présence d'atomes de cobalt dans ces matériaux. Cette participation des atomes d'oxygène paraît cohérente avec les résultats en XAS reportés par Tsai *et al.* [13], mais non avec ceux plus récents de Miao *et al.* [16].

Chapitre 3 : Réactivité de surface de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ - influence de la nature du métal de transition

Par ailleurs, Hwang *et al.* ont réalisé une étude couplant expérimental (données XANES) et théorie (calculs DFT) qui montre que les couples rédox dans $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ sont respectivement $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ et $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ pour la gamme $0 \leq x \leq 1/3$, $1/3 \leq x \leq 2/3$ et $2/3 \leq x \leq 1$ [17]. Kim *et al.* [18], sur la base de données en XAS, envisagent que le couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ intervienne tout au long du processus de charge.

Comme pour LiCoO_2 , les procédés d'enrobage de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ par différents "coatings" (ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 ...) ont été utilisés pour limiter, lors du cyclage, la dissolution des éléments métalliques du matériau dans l'électrolyte. Ils se sont révélés très efficaces pour l'amélioration des performances électrochimiques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la réactivité de surface du matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ sur la base d'approches expérimentale et théorique, selon la même démarche que celle adoptée dans le chapitre précédent.

Au plan expérimental, nous avons couplé l'adsorption de SO_2 sur $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ à des analyses par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X. Nous avons complété cette étude en examinant également un matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ayant fait l'objet d'un "coating" à base d'alumine. Ce travail expérimental est présenté dans la première partie de ce chapitre.

Une modélisation du mécanisme d'adsorption de SO_2 sur le composé $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ étant difficilement réalisable au plan calculatoire, en raison de la présence des trois métaux (Ni, Mn et Co) en surface, nous avons choisi de travailler sur les systèmes modèles LiMnO_2 et LiNiO_2 , dans le but de mieux comprendre l'influence de la nature du métal de transition sur la réactivité de surface. En effet, l'étude du mécanisme d'adsorption nécessite plusieurs étapes calculatoires, la première consistant à modéliser les surfaces de matériau mono-métallique. L'étude de surface composée de deux métaux de transition se déroulerait dans une seconde étape, la troisième permettant enfin de modéliser une surface à trois métaux de transition. Les résultats obtenus lors de la première étape sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre.

3.2 Étude de matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$

Nous avons étudié deux matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, synthétisés par voie solide et fournis par la société UMICORE, l'un des deux composés ayant subi un traitement d'enrobage ("coating" à base d'alumine).

Les deux matériaux ont été caractérisés par Diffraction des Rayons X (DRX) : les résultats obtenus montrent une structure lamellaire de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

La distribution de taille des particules, déterminée par diffraction laser, a conduit à des résultats similaires pour $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ($D_{90} < 16,7 \mu\text{m}$, $D_{50} < 9,7 \mu\text{m}$ et $D_{10} < 5,6 \mu\text{m}$) et $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté" ($D_{90} < 16,4 \mu\text{m}$, $D_{50} < 9,5 \mu\text{m}$ et $D_{10} < 5,4 \mu\text{m}$). Les surfaces spécifiques des matériaux "coaté" et non "coaté", déterminées par BET, sont du même ordre de grandeur (respectivement $0,35 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,28 \text{ m}^2/\text{g}$).

3.2.1 Étude par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ et $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté"

Les matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ et $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté" ont été étudiés par XPS, avec une analyse approfondie des pics de coeur ainsi que des spectres de valence.

3.2.1.1 Pic de coeur Co 2p

Le spectre Co 2p des deux matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ est similaire à celui commenté antérieurement pour LiCoO_2 . Il présente une composante principale Co $2p_{3/2}$ à 779,9 eV accompagnée d'un pic satellite à 789,6 eV, ainsi qu'une composante Co $2p_{1/2}$ à 794,8 eV accompagnée d'un pic satellite à 804,7 eV (figure 3.1).

L'aire relative du pic satellite par rapport à la composante $2p_{3/2}$ est d'environ 10% pour les deux échantillons analysés. Cette aire relative ainsi que la position du pic satellite [19] (à ≈ 10 eV du pic principal) permettent de conclure à la présence d'ions Co^{3+} dans les matériaux considérés.

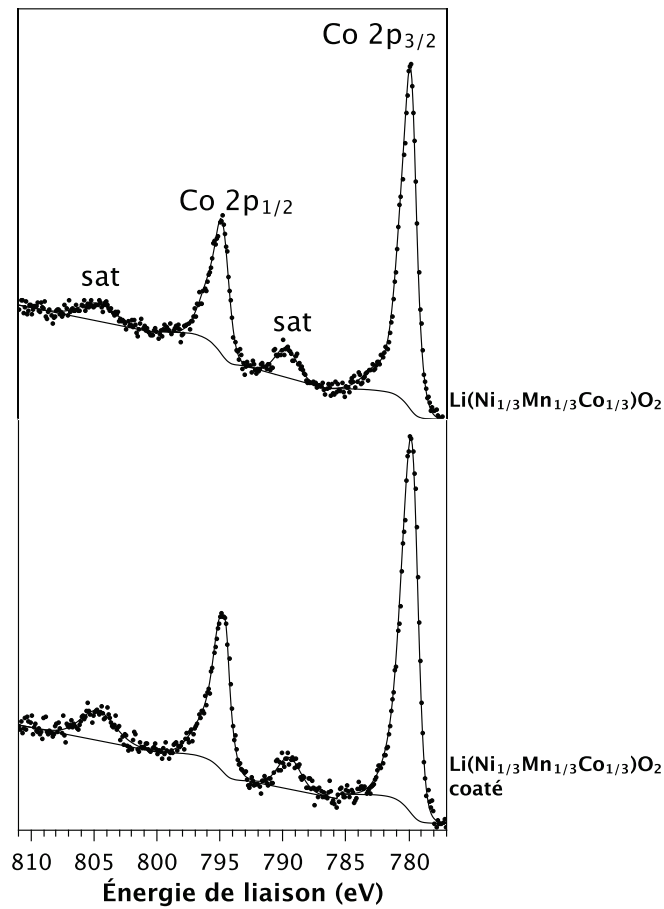


Figure 3.1 – Pics de coeur Co 2p de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ non "coaté" et "coaté"

3.2.1.2 Pic de coeur Ni 2p

Le spectre Ni 2p des matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ est constitué de deux composantes principales Ni $2p_{3/2}$ à 854,5 eV et Ni $2p_{1/2}$ à 872,1 eV, chacune accompagnée d'un pic satellite respectivement aux environs de 861,1 eV et 878 eV (figure 3.2). L'aire relative du pic satellite par rapport au pic principal est d' $\approx 33\%$ et $\approx 40\%$ pour les matériaux respectivement sans et avec "coating".

Afin de préciser l'état d'oxydation de l'atome de nickel, il est nécessaire de confronter ces données à celles de composés de référence tels que NiO et LiNiO_2 .

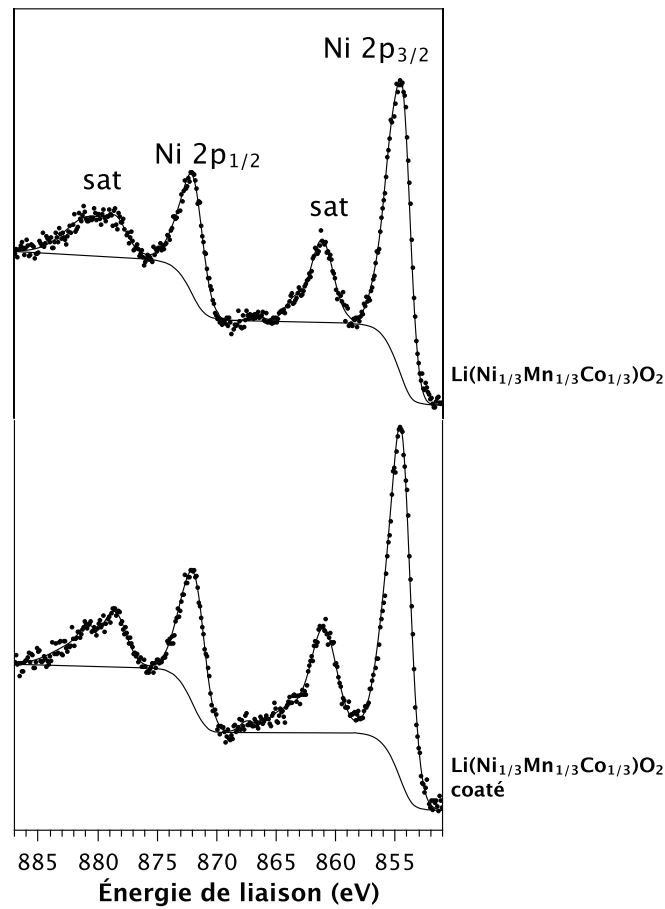


Figure 3.2 – Pics de coeurs Ni 2p de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ non "coaté" et "coaté"

De nombreuses études XPS ont été menées sur l'oxyde de nickel NiO [20–37] dans le but de comprendre la structure fine de sa composante Ni $2p_{3/2}$ (pics A, A') (figure 3.3). Cette structure fine a été expliquée sur la base d'un modèle d'écrantage local et non-local [38]. D'après ce modèle, en plus de l'état final écranté (local) usuel $2p^53d^9L^{-1}$ conduisant au pic principal et de l'état final non-écranté $2p^53d^8L$ conduisant au satellite shake-up, un autre état final existe, dans lequel l'électron transféré à la couche 3d du métal est produit par la création d'un trou dans la couche L' du ligand d'un métal voisin. Cet écrantage non-local conduit à l'état final $2p^53d^9L$ ($2p^63d^8L'^{-1}$), avec une légère différence d'énergie entre les états finals local et non-local.

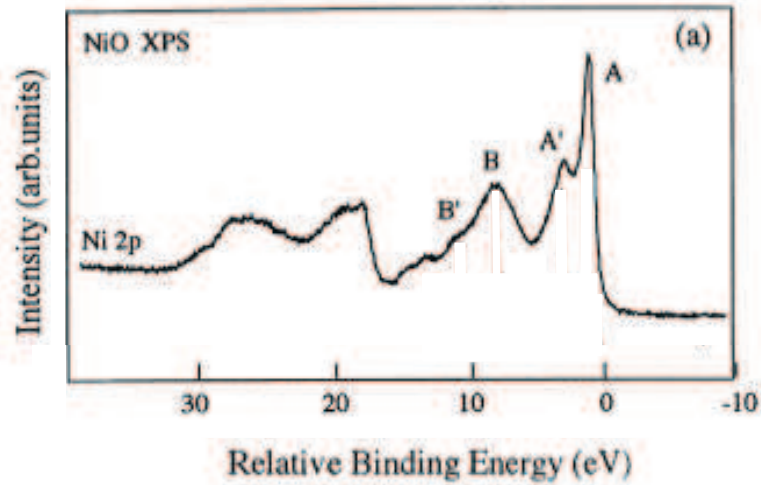


Figure 3.3 – Pics de coeur Ni 2p NiO [38] - A-A' correspondent au pic principal et B-B' au pic satellite. L'échelle d'énergie de liaison est une échelle relative, différente de celle reportée dans nos spectres XPS.

Concernant LiNiO_2 , très peu de travaux XPS sur une analyse détaillée des pics de coeur sont reportés dans la littérature. Dans l'étude réalisée par Moses *et al.* [39], le pic Ni 2p de LiNiO_2 présente une allure similaire à celle observée pour NiO (surface (1 0 0)) (figure 3.4) avec des écarts énergétiques pic satellite - pic principal similaires. On note toutefois une disparition de la structure fine de la composante $2p_{3/2}$ pour LiNiO_2 , et une diminution d'intensité du pic satellite par rapport au pic principal. Des remarques similaires ont été faites lors d'un travail antérieur réalisé au laboratoire [40]. Les différences sont ici beaucoup moins importantes que celles observées entre CoO et LiCoO_2 . Par ailleurs, l'exploitation du pic Ni 3s n'a pas été possible en raison d'un recouvrement partiel avec le pic Co 3s.

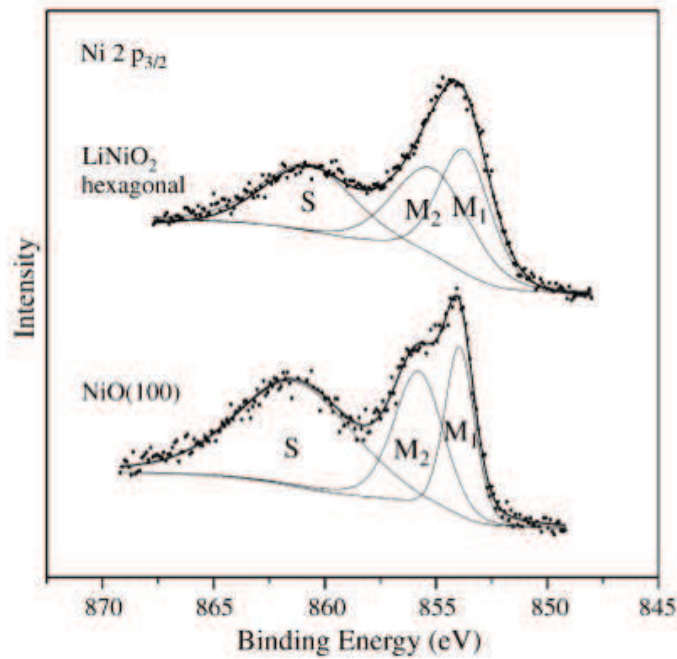


Figure 3.4 – Pics de coeur Ni $2p_{3/2}$ de NiO (1 0 0) et LiNiO_2 hexagonal [39]
(pic principal desommé sous forme de 2 composantes M_1 et M_2 , S correspondant au pic satellite)

L'ensemble des données tend à suggérer la présence d'ions Ni^{2+} à la surface de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, sans exclure la possibilité de présence d'ions Ni^{3+} .

3.2.1.3 Pic de coeur Mn 2p

De la même manière que pour les métaux de transition Co et Ni, le spectre Mn 2p des deux matériaux se divise en deux composantes Mn $2p_{3/2}$ et Mn $2p_{1/2}$, avec un rapport d'intensité égal à 2/1 (figure 3.5). Cependant, le satellite shake-up de la composante Mn $2p_{3/2}$ est occulté par la présence du pic principal Mn $2p_{1/2}$.

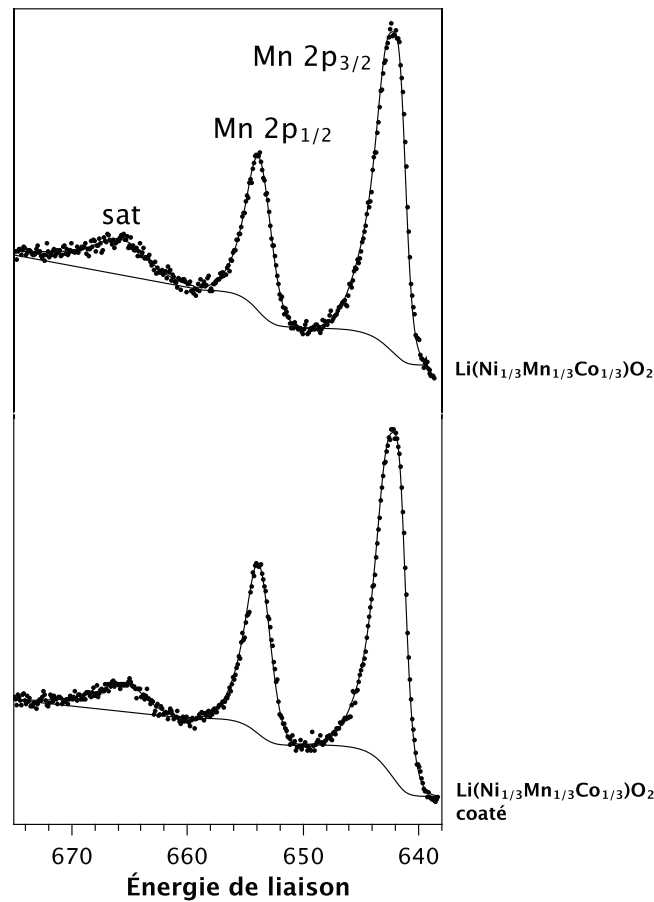


Figure 3.5 – Pics de coeur Mn 2p de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ non "coaté" et "coaté"

Le spectre Mn 2p des matériaux est composé d'un pic principal Mn $2p_{3/2}$ à 642,3 eV et un pic $2p_{1/2}$ à 653,8 eV accompagnés d'un pic satellite aux alentours de 685,8 eV. Une étude précédente réalisée au laboratoire [41] sur des échantillons de référence synthétisés à l'ICMCB présentant les degrés d'oxydation +III et/ou +IV (Li_2MnO_3 (Mn^{4+}), MnO_2 (Mn^{4+}), LiMn_2O_4 (Mn^{3+} et Mn^{4+}) et Mn_2O_3 (Mn^{3+})) a permis de mettre en évidence les signatures des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . L'énergie de liaison du maximum de la composante $2p_{3/2}$ décroît de 642-643 eV pour Mn^{4+} à environ 641 eV pour Mn^{3+} (figure 3.6).

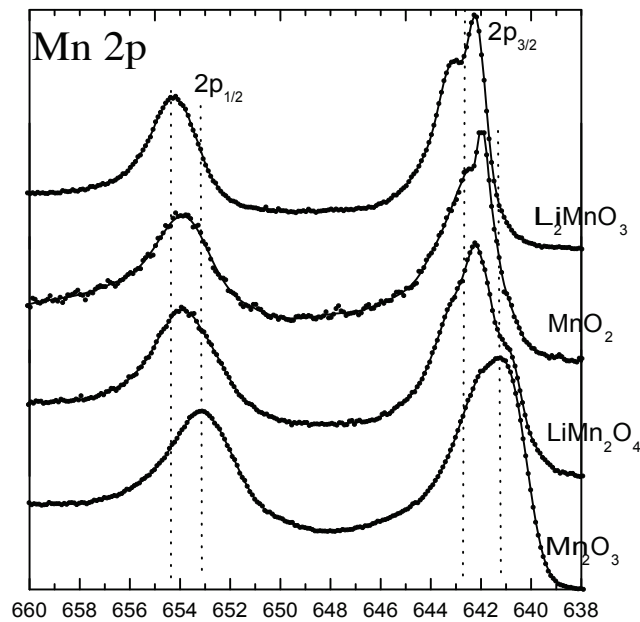


Figure 3.6 – Pics de coeur Mn 2p des matériaux de référence Li_2MnO_3 , MnO_2 , LiMn_2O_4 et Mn_2O_3 [41]

L'énergie de liaison de Mn $2p_{3/2}$ à 642,3 eV dans le matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ laisse ainsi envisager un état d'oxydation +IV de l'atome de manganèse.

3.2.1.4 Pic de coeur Mn 3s

L'analyse de la structure en multiplet du pic Mn 3s est très utile pour préciser l'état d'oxydation du métal de transition. En effet, il a été montré que l'éclatement de ce pic en deux composantes, qui résultent de l'existence de deux états finals de photoémission, est dépendant du nombre d'électrons 3d. Les éclatements sont d'environ 6,5 eV pour des ions Mn^{2+} , 5,5 eV pour des ions Mn^{3+} et 4,5 eV pour des ions Mn^{4+} [42, 43]. Le spectre Mn 3s des deux matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ présente deux composantes situées à 84,4 et 88,8 eV. L'éclatement de 4,4 eV permet de conclure à la présence d'ions Mn^{4+} dans le matériau (figure 3.7), confirmant la conclusion déduite de l'étude du pic de coeur Mn 2p.

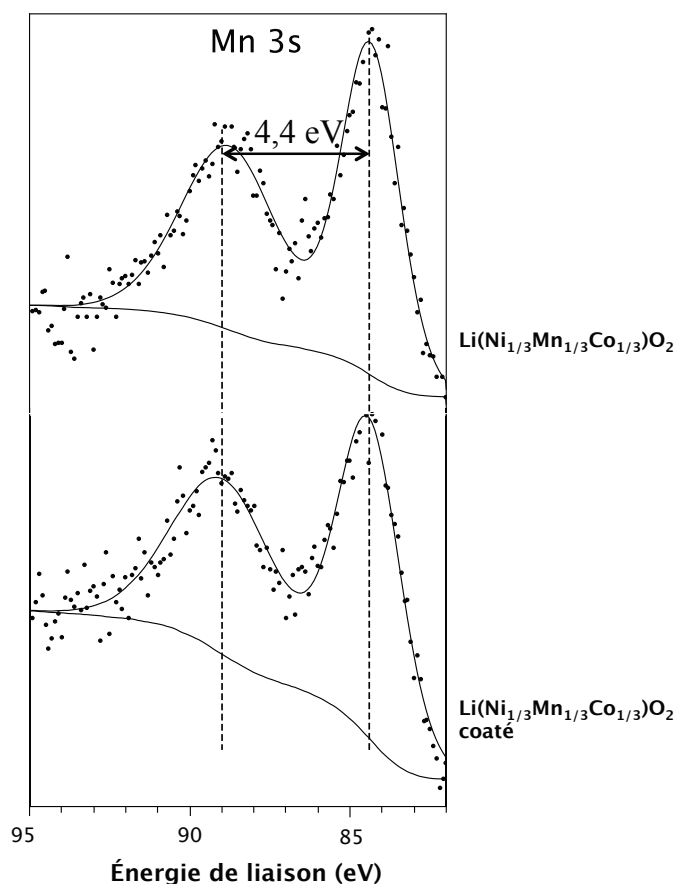


Figure 3.7 – Pics de coeur Mn 3s de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ non "coaté" et "coaté"

3.2.1.5 Pics de coeur Ni 3p, Co 3p, Mn 3p, Li 1s et Al 2p

Les états d'oxydation des atomes de cobalt et manganèse à la surface de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ correspondent à des valeurs + 3 et +4, en accord avec les attributions antérieures (données XAS et calculs théoriques [44]). L'analyse du pic de coeur Ni 2p ne permet pas d'exclure la présence en extrême surface d'ions Ni^{3+} à côté d'ions Ni^{2+} .

En complément, l'analyse de la région d'énergie de liaison 50-80 eV permet l'étude des pics de coeur Co 3p, Ni 3p, Mn 3p et Li 1s ainsi que le pic Al 2p pour le matériau "coaté". $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ présente un pic principal Mn 3p (les deux composantes Mn $3p_{3/2}$ et Mn $3p_{1/2}$ résultant du couplage spin-orbite étant trop proches pour être différenciées) situé à 49,7 eV, un pic principal Co 3p situé à 61,0 eV et un pic principal Ni 3p situé à 67,3 eV (figure 3.8). Les pics satellites éventuels ne peuvent être mis en évidence en raison du chevauchement de ces pics dans la faible gamme énergétique considérée. Aucun changement n'est observé pour les spectres Co 3p, Ni 3p et Mn 3p sur le matériau

avec "coating" d'alumine.

Le spectre Li 1s présente deux composantes, de la même manière que pour les matériaux LiCoO_2 . Le pic à 54,3 eV est caractéristique des ions Li^+ du réseau cristallin. Le pic très minoritaire à 55,6 eV est attribué à Li_2CO_3 .

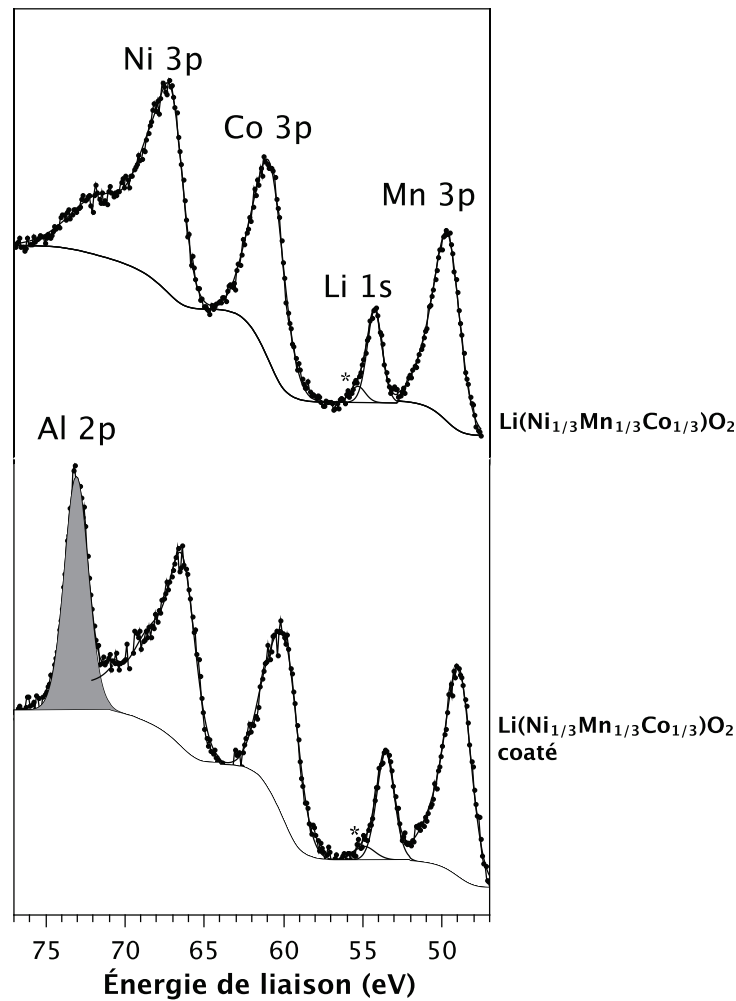


Figure 3.8 – Pics de coeur Al 2p, Ni 3p, Co 3p, Mn 3p et Li 1s de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ non "coaté" et "coaté" (* : Li_2CO_3)

Tous ces spectres sont similaires pour les deux matériaux mais on distingue clairement sur le composé ayant subi le traitement par "coating" alumine la présence du pic Al 2p. La proportion relative d'aluminium est comparable à celle obtenue sur LiCoO_2 "coaté" (3,9% pour $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ et 4,6% pour LiCoO_2). L'énergie de liaison associée à ce pic est de 73,8 eV, identique à celle observée et commentée pour LiCoO_2 , ce qui permet d'envisager des similitudes quant à l'environnement des atomes d'aluminium.

3.2.1.6 Pic de coeur O 1s

Les spectres O 1s sont constitués de 2 pics (figure 3.9). Le pic fin, situé à 529,5 eV est caractéristique des anions O^{2-} du réseau cristallin. Le second pic, à plus haute énergie de liaison (aux alentours de 531,7 eV) peut être attribué au carbonate de lithium Li_2CO_3 de surface et à d'autres espèces adsorbées en surface mais peut également correspondre à des atomes d'oxygène sous-coordinés d'extrême surface du matériau. Les proportions relatives des deux pics à 529,5 eV et 531,7 eV sont respectivement de 48% et 52%.

La différence d'allure observée pour le matériau avec un "coating" d'alumine est certainement liée à la présence de celui-ci.

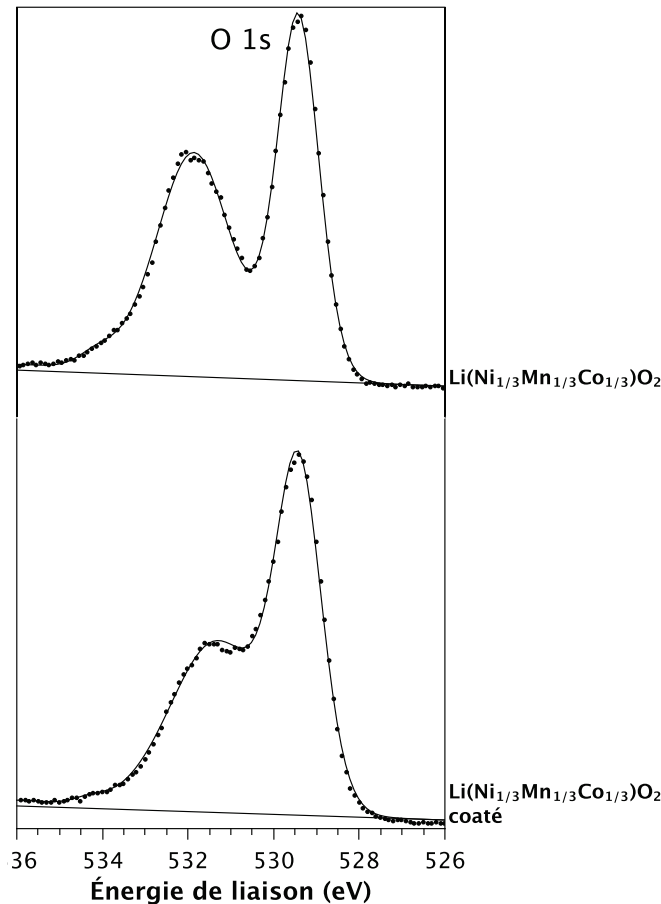


Figure 3.9 – Pics de coeur O 1s de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ non "coaté" et "coaté"

3.2.1.7 Spectres de valence

La figure 3.10 présente les spectres de valence de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ non "coaté" et "coaté". Le massif situé autour de 22 eV correspond aux orbitales 2s de l'atome d'oxygène, et le pic fin et intense juste au-dessous du niveau de Fermi est attribué aux orbitales 3d des métaux de transition. On peut observer la variation d'intensité de ce pic fin pour le matériau avec "coating", mettant ainsi en évidence la formation d'une couche à la surface du matériau. Enfin, entre 4 et 9 eV, sont situées les orbitales O 2p de l'atome d'oxygène, en interaction avec les orbitales 3d des atomes de nickel, manganèse et cobalt.

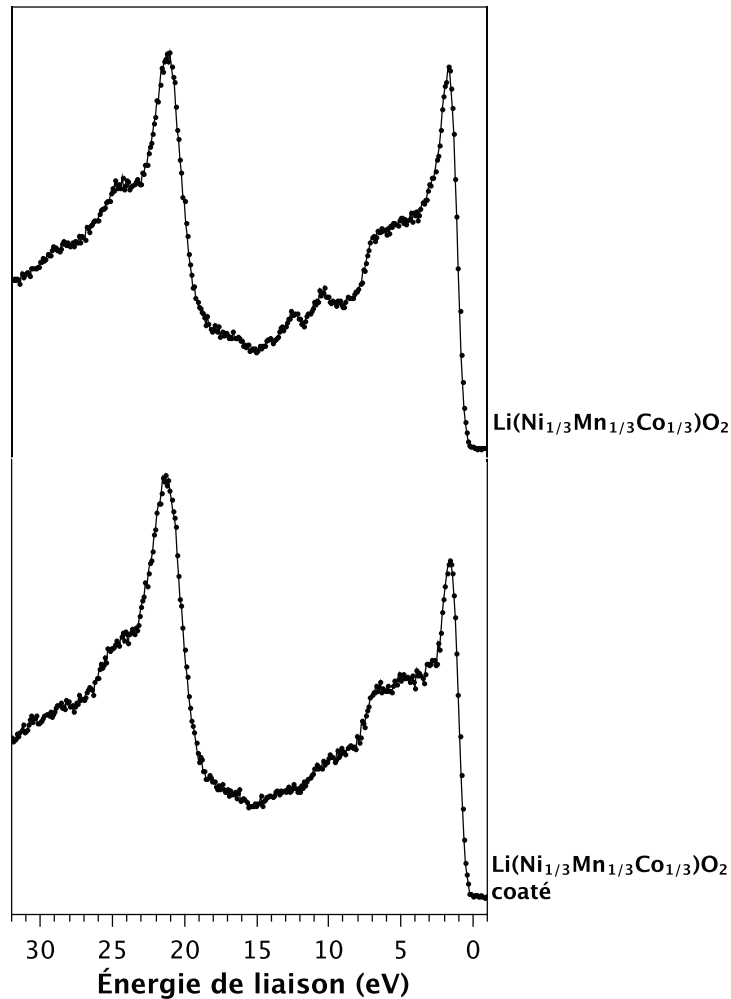


Figure 3.10 – Spectres de valence XPS de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ non "coaté" et "coaté"

Chapitre 3 : Réactivité de surface de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ - influence de la nature du métal de transition

La stoechiométrie en surface des matériaux a été déterminée par l'analyse quantitative des éléments par XPS (tableau 3.1). Pour le matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, les proportions relatives en lithium, métaux de transition et oxygène de réseau sont en assez bon accord avec la composition attendue. Pour le matériau avec "coating", on remarque une teneur en carbone inférieure à celle du matériau sans "coating". Il faut de plus noter que les proportions relatives en nickel, cobalt et manganèse n'évoluent pas entre les matériaux "coaté" et non "coaté", avec une teneur en Mn légèrement supérieure et en Co légèrement inférieure pour les deux matériaux par rapport à la stoechiométrie attendue.

	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$		$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté"	
	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%
Li 1s	54,3	14,4	54,3	12,8
	55,6	1,4	55,7	2,0
		15,8		14,8
Ni 2p	854,5	3,3	854,5	4,6
Co 2p	779,9	2,8	779,9	3,3
Mn 2p	642,3	4,6	642,3	6,0
Al 2p			73,8	3,9
C 1s	285,0	25,2	285,0	11,8
	286,3	3,3	286,1	1,9
	289,0	1,6	288,4	1,1
	290,1	1,3	289,9	1,2
		31,4		15,9
O 1s	529,4	20,0	529,4	25,5
	531,9	22,1	531,4	26,0
		42,1		51,5

Tableau 3.1 – Énergies de liaison (eV) et pourcentages atomiques (%) des éléments Li, Ni, Co, Mn, Al, C et O obtenus à partir des spectres XPS des matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ et $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté"

3.2.2 Étude par adsorption de sondes gazeuses et analyses XPS

L'adsorption de SO_2 a été réalisée avec l'appareillage Autochem 2920 - Micromeritics (cf. annexe B) dans des conditions identiques pour les deux matériaux, similaires à celles antérieurement utilisées pour les matériaux LiCoO_2 afin de disposer d'un ensemble de résultats comparables.

Rappelons que les matériaux subissent dans un premier temps un pré-traitement afin d'éliminer les espèces physisorbées, ce traitement consistant en une "activation" à 623 K sous flux d'hélium, pendant 4 heures, suivi d'1 heure à 353 K. L'adsorption de sonde gazeuse (SO_2) est réalisée en soumettant les matériaux à un flux de SO_2 (1000 ppm dans He) pendant 15 minutes à 353 K. Les matériaux sont soumis pendant 1 heure à cette même température à un balayage d'hélium afin d'éliminer le plus possible les molécules physisorbées (phase de désorption).

Les matériaux sont ensuite transférés dans la boîte à gants directement couplée au spectromètre XPS sans aucun contact avec l'atmosphère avant analyse.

L'ensemble de l'étude expérimentale (adsorption de SO_2 et analyse XPS) a été répétée trois fois pour chaque matériau afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus.

L'analyse XPS des matériaux après adsorption de SO_2 a permis de confirmer la présence de soufre (pic S 2p) à côté des éléments détectés et antérieurement commentés pour les matériaux bruts (Li, Ni, Mn, Co, O et C).

La figure 3.11 présente les pics de coeur Al 2p, Ni 3p, Co 3p, Mn 3p et Li 1s obtenus lors d'une adsorption de SO_2 sur les matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté" et non "coaté". L'analyse des pics de coeur Ni 3p, Co 3p et Mn 3p permet de contrôler que l'adsorption de SO_2 n'a pas entraîné de modification du matériau. D'autre part, cette adsorption n'induit pas de changement significatif de la stoechiométrie, ni de la proportion relative des métaux de transition.

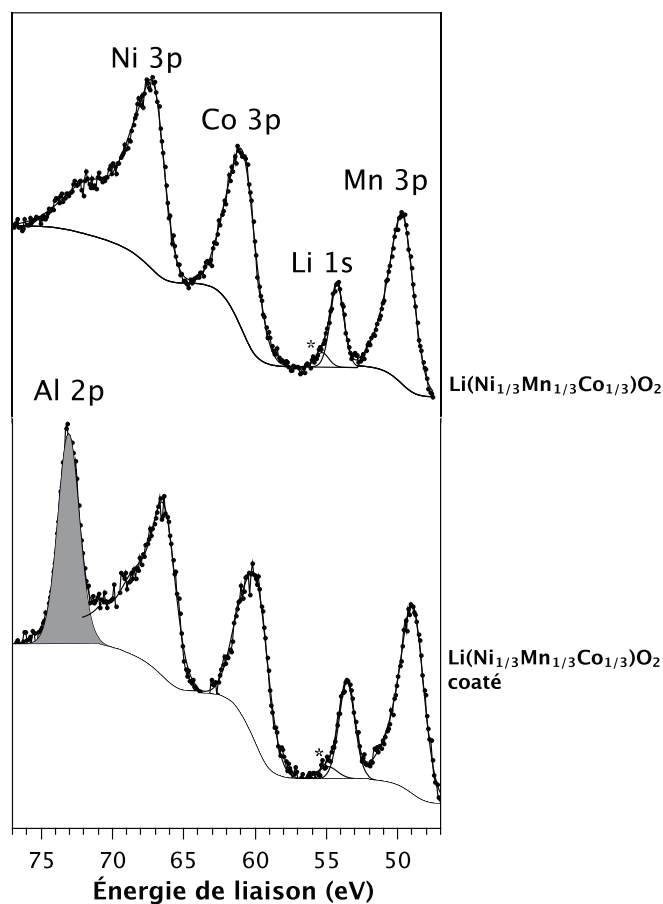


Figure 3.11 – Pics de coeur Al 2p, Ni 3p, Co 3p, Mn 3p et Li 1s de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ non "coaté" et "coaté" après adsorption de SO_2 (* : Li_2O_3)

Les rapports S/M (où M = métaux de transition ou métaux de transition + Al) valent respectivement 0,31 et 0,10 pour $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ et $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté", soit une diminution significative dans ce dernier cas.

La figure 3.12 présente le pic de coeur S 2p de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté" et non "coaté" après adsorption de SO_2 . En raison du couplage spin-orbite, le spectre se divise en deux composantes S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$, avec un rapport d'intensité égal à 2/1.

Les maxima d'intensité des doublets du pic S $2p_{3/2}$ de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ sont situés à des énergies de liaison de 168,9 et 166,8 eV, nous permettant d'attribuer ces composantes à des atomes de soufre de types sulfate (68%) et sulfite (32%).

Le spectre S 2p de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté" présente également deux doublets dont les maxima d'intensité sont situés à 168,8 eV et 166,8 eV correspondant à des atomes de soufre de type sulfate (83%) et sulfite (17%) respectivement.

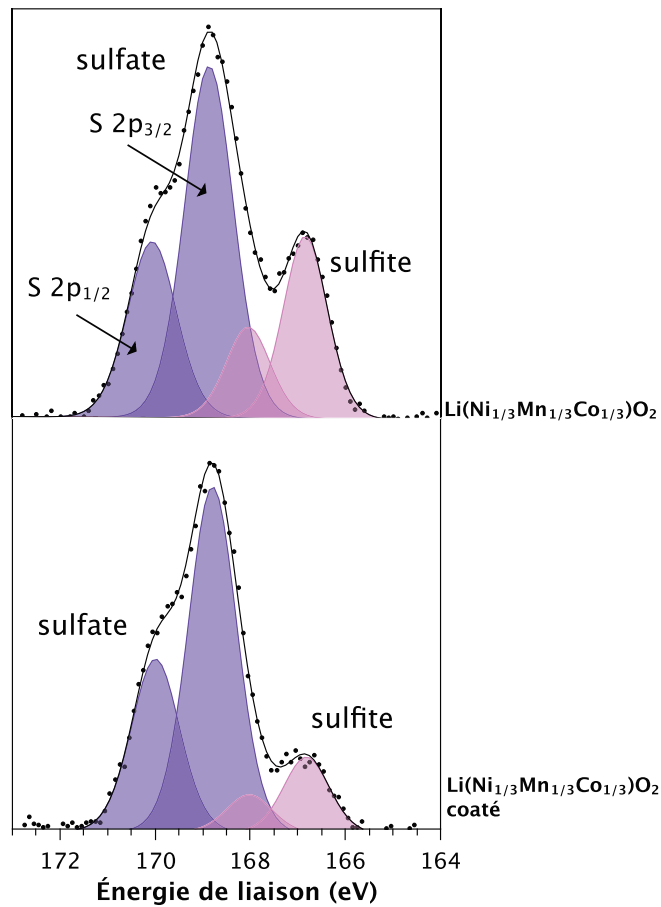


Figure 3.12 – Pics de coeur S 2p de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ non "coaté" et "coaté" après adsorption de SO_2

De même que lors de l'étude de LiCoO_2 "coaté" et non "coaté", le "coating" modifie la réactivité de surface du matériau.

Ces résultats après adsorption de SO_2 sur $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ et $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ "coaté" mettent en évidence, par l'évolution du rapport S/M, une diminution de réactivité pour ce dernier matériau, résultat cohérent avec l'efficacité de "coatings" à base d'alumine reportée dans des travaux récents [45], comme pour LiCoO_2 . Des différences plus fines apparaissent entre les deux matériaux telles que la modification des proportions des espèces sulfite et sulfate.

À côté de l'influence du "coating", il est intéressant de noter que le passage de LiCoO_2 à $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ conduit à une modification de la nature des espèces adsorbées. Alors que seuls des sulfates ont été identifiés pour LiCoO_2 , nous avons systématiquement observé pour les matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ analysés la présence de sulfites en quantité significative à côté des sulfates.

3.3 Étude théorique de l'adsorption de SO_2 sur LiMnO_2 et LiNiO_2

Les résultats expérimentaux précédemment commentés ont mis en évidence des différences au niveau des espèces identifiées par XPS, suite à l'adsorption de SO_2 entre les matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ et LiCoO_2 . De telles différences nous ont conduits à entreprendre une étude théorique afin de tenter de rationaliser ces observations.

Peu de travaux théoriques sur le matériaux massif $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ sont reportés dans la littérature [46–48]. L'étude de Koyama *et al.* [48] réalisée au niveau PAW-L(S)DA a montré qu'un modèle superstructure type $[\sqrt{3}\times\sqrt{3}]$ R30° était énergétiquement favorisé par rapport à un modèle en couches CoO_2 , NiO_2 , MnO_2 . Hwang *et al.* [47] ont combiné études expérimentale (XANES) et théorique (au niveau PAW-GGA) pour identifier les centres rédox actifs et l'évolution des propriétés électroniques pendant l'intercalation et la déintercalation du lithium dans $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$.

Dans ce travail, l'analyse des données géométriques du matériau totalement lithié montre l'absence de distorsion locale Jahn-Teller, ce qui implique l'absence d'ions Ni^{3+} ou Mn^{3+} . De plus, l'existence de liaisons longues ($\approx 2\text{Å}$) suggère l'état d'oxydation +II de l'ion nickel.

L'intégration des densités de spin a permis de conclure que les atomes métalliques Ni, Co et Mn étaient respectivement dans les états d'oxydation +II, +III et +IV, valeurs confirmées par l'analyse des spectres XANES. Les évolutions observées lors de l'extraction du lithium (calculs réalisés pour $x = 2/3$, $1/3$ et 0), ont montré que l'ion Ni^{2+} s'oxyde en Ni^{3+} , puis en Ni^{4+} , et ensuite l'ion Co^{3+} s'oxyde en Co^{4+} .

La modélisation du mécanisme d'adsorption de SO_2 sur le matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ étant difficilement réalisable, la structure de ce matériau n'étant pas complètement établie et faisant encore l'objet de débats, nous avons fait le choix de travailler sur les systèmes modèles LiMnO_2 et LiNiO_2 , l'objectif étant de mieux comprendre l'influence de la nature du métal de transition sur les propriétés de surface.

Nous avons tout d'abord procédé à des calculs sur les surfaces (1 1 0) de LiMnO_2 et LiNiO_2 dans des conditions similaires à celles antérieurement adoptées pour LiCoO_2 , puis nous avons simulé l'adsorption de SO_2 sur les deux composés et confronté les résultats à ceux obtenus pour LiCoO_2 .

3.3.1 $LiMnO_2$ et $LiNiO_2$ - surface (1 1 0)

La synthèse haute température de $LiMnO_2$ [49] conduit à une structure type NaCl [50, 51]. La synthèse par chimie douce [52] qui consiste à une réaction d'échange ionique à partir de α - $NaMnO_2$ a permis l'obtention de $LiMnO_2$ lamellaire. L'affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X a permis de classer le matériau dans le groupe d'espace $C_{2/m}$ et a également montré que les octaèdres MnO_6 sont fortement distordus, ceci résultant de l'effet Jahn-Teller sur les ions Mn^{3+} . Cette distorsion induit la formation de deux groupes de liaison Mn-O ; deux liaisons longues de 2,27 Å et quatre courtes de 1,92 Å.

Des calculs théoriques (PAW-L(S)DA et PAW-GGA) [53, 54] ont été menés sur la structure monoclinique de $LiMnO_2$ afin de comprendre les propriétés électroniques du matériau. Les travaux de Huang *et al.* [54] ont confirmé la présence de l'ion Mn^{3+} à l'état haut spin dans $LiMnO_2$ lamellaire. L'état fondamental apparaît être un état isolant avec compétition des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

Le matériau $LiNiO_2$ a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années, cependant les structures électroniques et géométriques locales font toujours débat. Deux longueurs de liaison Ni-O différentes ont été observées par EXAFS [55, 56] et diffraction de neutron [57], attribuées à une distorsion locale de type Jahn-Teller avec des longueurs de liaison divisées en liaisons longues ($\approx 2,05$ Å) et liaisons courtes ($\approx 1,93$ Å). $LiNiO_2$ est un composé semi-conducteur de faible gap (0,5 eV).

Les calculs théoriques les plus récents réalisés à un niveau PAW-PBEGGA (avec variation du paramètre U) [58] ont eu pour but d'analyser différentes structures géométriques de symétrie $C_{2/m}$, $P_{2_1/c}$ et $P_{2/c}$. Les résultats obtenus montrent que $LiNiO_2$ peut adopter des structures de symétrie $P_{2_1/c}$ et $P_{2/c}$ d'énergies très voisines avec l'état fondamental ferromagnétique légèrement favorisé par rapport à l'antiferromagnétique. L'une d'entre elles ($P_{2/c}$) met en évidence une dismutation de l'ion Ni^{3+} en ions Ni^{2+} et Ni^{4+} avec des longueurs de liaison Ni-O calculées en accord avec les données expérimentales et permet de rendre compte du comportement semi-conducteur du matériau.

L'objectif de cette première approche étant de comprendre l'influence de la nature du métal de transition sur la réactivité de surface des oxydes lithiés $LiMO_2$, nous avons fait le choix de travailler dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (de $LiCoO_2$) avec des surfaces (1 1 0) construites à partir de ce groupe d'espace.

Chapitre 3 : Réactivité de surface de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ - influence de la nature du métal de transition

Tous les calculs sont réalisés avec la méthode PAW-DFT+U implémentée dans le code VASP. L'énergie de coupure considérée est égale à $E_{\text{cut-off}} = 500$ eV et 25 points k pavent la zone de Brillouin. Le paramètre U utilisé est de 5,0 eV pour l'atome de nickel [59] et 4,0 eV pour l'atome de manganèse [60]. Nous avons choisi de travailler en spin polarisé de façon à pouvoir comparer les états ferromagnétiques des trois systèmes (LiCoO_2 , LiMnO_2 et LiNiO_2). Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres de maille et positions atomiques des matériaux massifs, puis à partir des données optimisées, nous avons construit et relaxé les surfaces (1 1 0).

Comme dans le cas de LiCoO_2 , nous avons travaillé dans un modèle 8 couches, chaque couche de la surface (1 1 0) de LiNiO_2 et LiMnO_2 étant composée des trois atomes constitutifs du matériau, en proportions stoechiométriques. De ce fait, la coordinence des atomes métalliques d'extrême surface est de quatre, alors qu'elle est égale à six pour les atomes au coeur du matériau.

Pour plus de clarté, les structures géométriques autour des éléments de transition sont représentées dans la figure 3.13, avec les données déduites des calculs 3D ($R\bar{3}m$) ainsi que les valeurs expérimentales dans chaque cas. Les états de spin sont visualisés dans la figure 3.14.

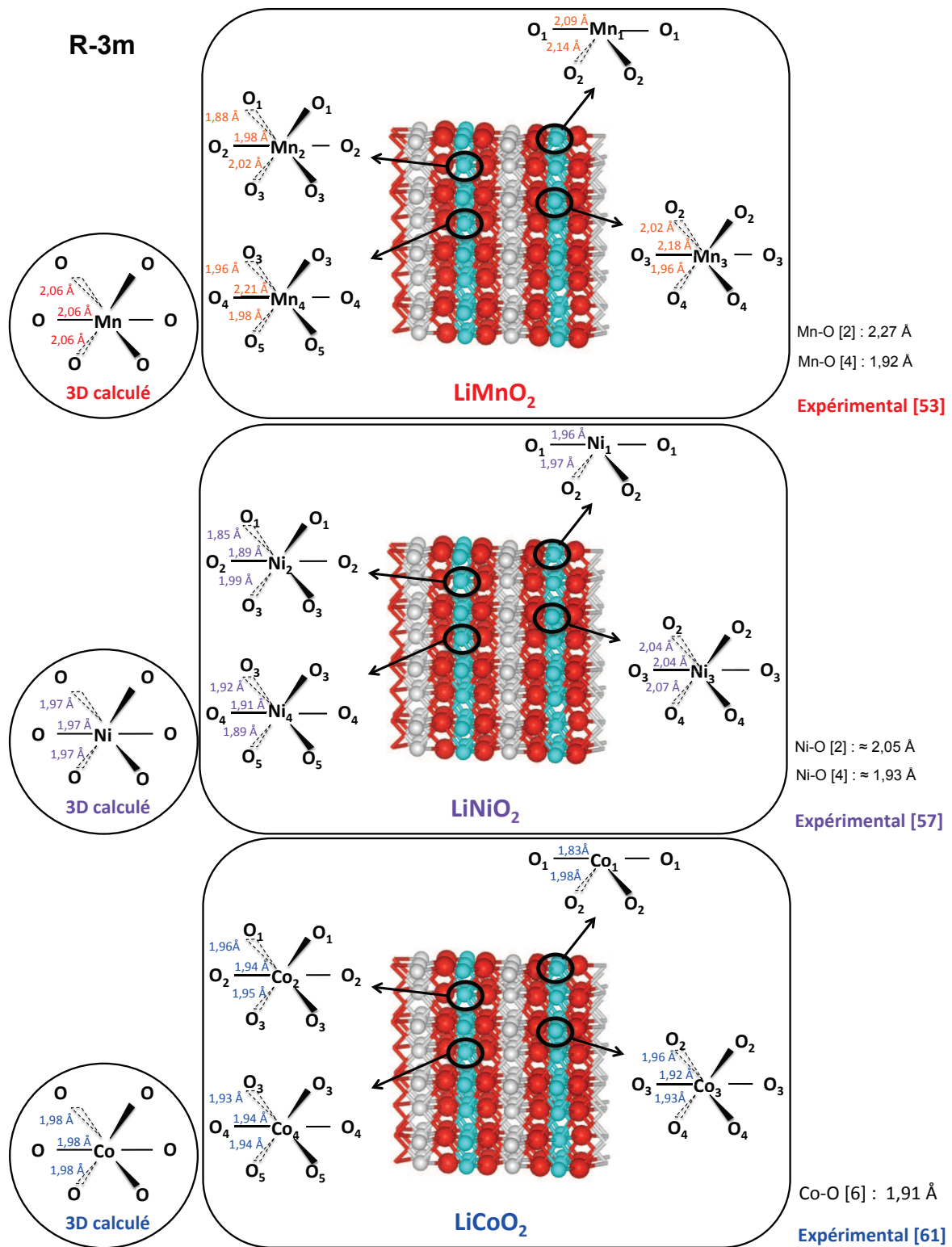


Figure 3.13 – Représentation schématique des environnements des métaux de transition dans le modèle 8 couches de la surface (1 1 0) de $LiMnO_2$, $LiNiO_2$ et $LiCoO_2$ (les longueurs de liaison M-O sont en Å)

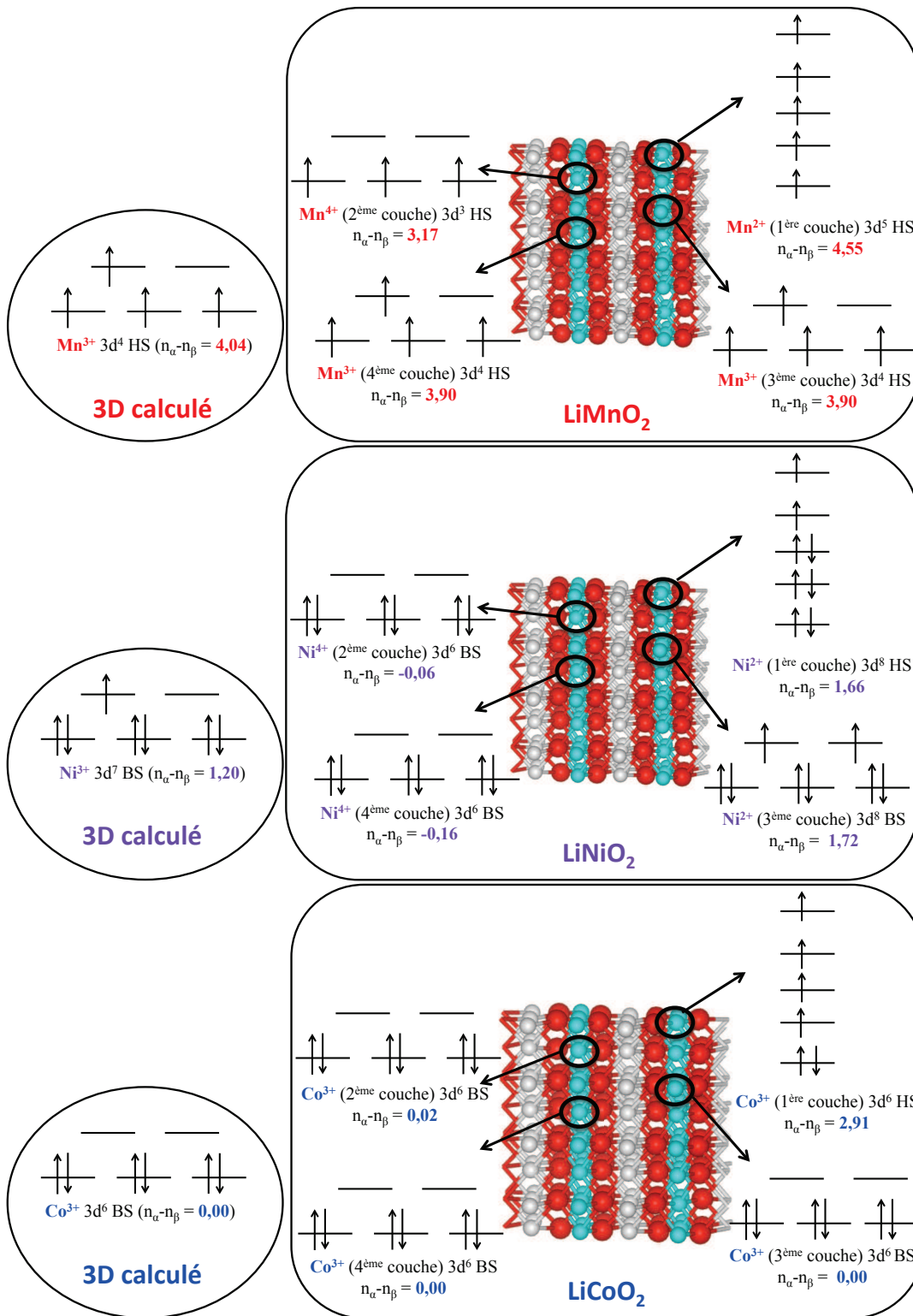


Figure 3.14 – Représentation schématique des états de spin des métaux de transition dans le modèle 8 couches de la surface (1 1 0) de LiMnO_2 , LiNiO_2 et LiCoO_2 ($n_\alpha - n_\beta =$ nombre d'électrons célibataires)

3.3 Étude théorique de l'adsorption de SO_2 sur $LiMnO_2$ et $LiNiO_2$

- Au niveau de la première couche, il est intéressant de noter que l'environnement géométrique de l'atome Ni_1 est moins perturbé que dans le cas de l'atome Mn_1 . Les métaux de transition présentent une charge de Bader (tableau 3.2) inférieure à celle du matériau 3D, ce qui suggère des ions M^{2+} . L'étude des densités de spin confirme ce résultat et révèle des états haut spin pour les deux atomes (figure 3.14). La présence de ces ions M^{2+} à l'extrême surface conduit à des liaisons $M^{2+}-O$ nettement plus longues ($Mn_1-O_1 = 2,09 \text{ \AA}$, $Ni_1-O_1 = 1,96 \text{ \AA}$) que les liaisons $Co^{3+}-O_1$ ($1,83 \text{ \AA}$), traduisant une covalence plus importante dans ce dernier cas.
- Au niveau de la deuxième couche, on observe une diminution des longueurs de liaison M_2-O_1 , qui est due à la contraction importante des deux premières couches lors de la relaxation de la surface ($\approx 0,18 \text{ \AA}$ pour les deux composés). Les charges nettes des cations métalliques plus élevées que dans le matériau massif, ainsi que le nombre d'électrons célibataires confirment l'existence d'ions Mn^{4+} haut spin et Ni^{4+} bas spin.
- Au niveau de la troisième couche, l'atome de manganèse présente des longueurs de liaison du même ordre de grandeur que celles relevées expérimentalement et traduisant une distorsion de type Jahn-Teller. L'analyse des charges et des états de spin révèle des ions Mn^{3+} haut spin. La situation est différente pour l'atome Ni_3 , autour duquel toutes les liaisons Ni_3-O sont équivalentes et similaires aux liaisons dites "longues" expérimentales [58]. L'atome de nickel est présent sous forme Ni^{2+} bas spin.
- Au niveau de la quatrième couche, les longueurs de liaison Ni_4-O sont du même ordre de grandeur que les liaisons "courtes" expérimentales ($\approx 1,91 \text{ \AA}$ pour $\approx 1,93 \text{ \AA}$ exp.). L'atome de nickel est dans un état d'oxydation +IV, en configuration bas spin. Concernant l'atome de manganèse, aucune variation n'est observée par rapport à la troisième couche, il se trouve sous forme Mn^{3+} haut spin.

Globalement, ces résultats révèlent un processus de dismutation du métal de transition (Mn et Ni) en surface pour les deux matériaux. Cet effet est localisé sur les premières couches surfaciques pour $LiMnO_2$ qui présente des ions Mn^{3+} dans les couches centrales, tandis qu'une alternance $Ni^{2+}-Ni^{4+}$ est relevée pour $LiNiO_2$.

Rappelons que dans le travail récent de Chen *et al.* [58] sur $LiNiO_2$, un phénomène de dismutation des cations "attendus" Ni^{3+} en Ni^{2+} et Ni^{4+} a également été mis en évidence.

Ce phénomène n'est pas observé pour $LiCoO_2$, pour lequel seul un changement d'état de spin de l'atome de cobalt d'extrême surface est noté. La contraction des deux premières couches est moins importante pour $LiCoO_2$ que pour $LiMnO_2$ et $LiNiO_2$ ($-0,06 \text{ \AA}$ pour $LiCoO_2$ et $-0,18 \text{ \AA}$ pour $LiMnO_2$

et LiNiO_2), probablement en relation avec la dismutation des ions Mn^{3+} et Ni^{3+} .

atome	LiMnO_2		LiNiO_2		LiCoO_2	
	2D (1 1 0)	3D	2D (1 1 0)	3D	2D (1 1 0)	3D
Li₁	+0,867		+0,867		+0,878	
Li₂	+ 0,866	+ 0,867	+ 0,861	+ 0,866	+ 0,861	+ 0,866
Li₃	+ 0,863		+ 0,857		+ 0,862	
Li₄	+ 0,866		+ 0,861		+ 0,868	
M₁	+ 1,251		+ 1,053		+ 1,320	
M₂	+ 1,728	+ 1,587	+ 1,279	+ 1,217	+ 1,258	+ 1,260
M₃	+ 1,625		+ 1,174		+ 1,275	
M₄	+ 1,615		+ 1,215		+ 1,270	
O₁	- 1,170		- 1,004		- 1,059	
O₂	- 1,216	- 1,228	- 1,071	- 1,041	- 1,119	- 1,063
O₃	- 1,222		- 1,045		- 1,054	
O₄	- 1,233		- 0,964		- 1,064	

Tableau 3.2 – Charges atomiques nettes résultant d'une analyse de population de Bader sur les surfaces (1 1 0) de LiMnO_2 , LiNiO_2 et LiCoO_2

Les surfaces (1 1 0) de LiMnO_2 , LiNiO_2 et LiCoO_2 ont également été modélisées par un système à 4 couches. Les propriétés électroniques et structurales des deux premières couches de chacun des matériaux sont tout à fait comparables à celles du modèle à 8 couches précédemment décrit, ce qui valide l'utilisation d'un "slab" 4 couches lors de la simulation de l'adsorption de SO_2 sur la surface.

3.3.2 Adsorption de SO_2 sur LiMnO_2 et LiNiO_2

Dans le but d'apprécier les propriétés acide-base et rédox des oxydes LiMnO_2 et LiNiO_2 , nous avons entrepris une étude systématique de l'adsorption du dioxyde de soufre sur leur surface (1 1 0).

Nous avons exploré l'adsorption de SO_2 (atomes d'oxygène notés O_1 et O_2) avec l'atome de soufre positionné au-dessus d'un ou deux sites anioniques de la surface des deux matériaux LiMnO_2 et LiNiO_2 .

De la même façon que pour LiCoO_2 et $\alpha\text{-LiAlO}_2$, différentes configurations géométriques ont été testées et deux recouvrements ont été considérés (figure 3.15). Les géométries d'adsorption stables peuvent être divisées en deux catégories : des espèces de type sulfite ou sulfate.

Figure 3.15 – Vue de dessus de la maille unité / modes d'adsorption sur la surface (1 1 0) de $LiMnO_2$ et $LiNiO_2$ a) maille unité (1x1), b) supermaille (2x2) (faible recouvrement) et c) supermaille 2x1 (recouvrement intermédiaire)

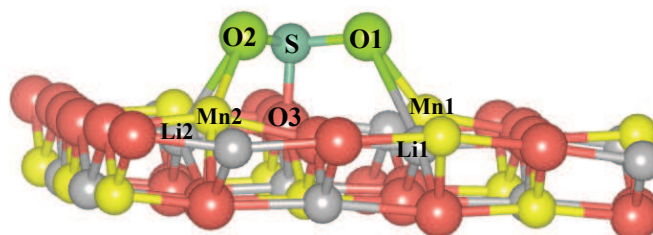
Le protocole employé pour l'adsorption de SO_2 sur les surfaces (1 1 0) de $LiMnO_2$ et $LiNiO_2$ est identique à celui utilisé précédemment pour $LiCoO_2$ (PAW-GGA - spin polarisé - $E_{cut-off} = 500$ eV - $U = 4,0$ eV pour $LiMnO_2$ et $U = 5,0$ eV pour $LiNiO_2$). La modélisation a été réalisée en considérant une épaisseur de vide entre deux slabs consécutifs supérieure à 10 Å. Enfin, lorsque la géométrie de l'adsorbat est proche de celle d'un sulfate, nous avons modifié le nombre total d'électrons célibataires de deux unités pour prendre en compte toutes les possibilités résultant de la mise en jeu d'un processus rédox.

3.3.2.1 Adsorption conduisant à des sulfites

L'adsorbat se fixe sur un atome d'oxygène de la surface *via* l'atome de soufre pour former une espèce de type sulfite (SO_3^{2-}).

La situation est énergétiquement comparable pour les deux composés ($LiMnO_2$: $E_{ads} (2x2) = -1,90$ eV et $E_{ads} (2x1) = -1,83$ eV, $LiNiO_2$: $E_{ads} (2x2) = -1,92$ eV, $E_{ads} (2x1) = -1,85$ eV). Ces espèces de type sulfite sont fortement ancrées sur la surface. En dehors de la liaison attendue S- O_3 d'environ 1,65 Å pour $LiMnO_2$ et 1,60 Å pour $LiNiO_2$, nous observons également des interactions secondaires (tableau 3.3, figure 3.16). Ces interactions fortes se produisent entre les atomes d'oxygène de SO_2 et les cations de la surface ($M_{1,2}$ et $Li_{1,2}$) voisins de O_3 .

a) LiMnO_2



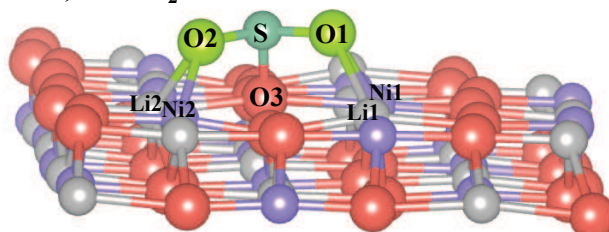
Faible recouvrement

$$E_{\text{ads}} = -1,90 \text{ eV}$$

Recouvrement intermédiaire

$$E_{\text{ads}} = -1,83 \text{ eV}$$

b) LiNiO_2



Faible recouvrement

$$E_{\text{ads}} = -1,92 \text{ eV}$$

Recouvrement intermédiaire

$$E_{\text{ads}} = -1,85 \text{ eV}$$

Figure 3.16 – Adsorption de SO_2 sur les sites anioniques de la surface (1 1 0) des matériaux LiMO_2
- Formation d'espèces de type sulfite a) LiMnO_2 et b) LiNiO_2

3.3 Étude théorique de l'adsorption de SO_2 sur $LiMnO_2$ et $LiNiO_2$

SULFITE	LiMnO ₂		LiNiO ₂	
	Faible recouvrement	Recouvrement intermédiaire	Faible recouvrement	Recouvrement intermédiaire
O ₁ -S/O ₂ -S	1,55/1,53	1,54/1,52	1,55/1,58	1,55/1,58
O ₃ -S	1,64	1,66	1,60	1,61
O ₁ -M ₁ /O ₂ -M ₂	2,11/2,25	2,11/2,25	2,21/1,99	2,23/1,99
O ₁ -Li ₁ /O ₂ -Li ₂	-/2,68	-/2,52	2,28/2,31	2,12/2,27
O ₁ SO ₂	114°	113°	118°	118°
Systèmes isolés				
O-S (SO ₂)			1,45	
O-S-O (SO ₂)			119,4°	
O-M (bulk)	2,06		1,97	
O-Li (bulk)	2,18		2,12	

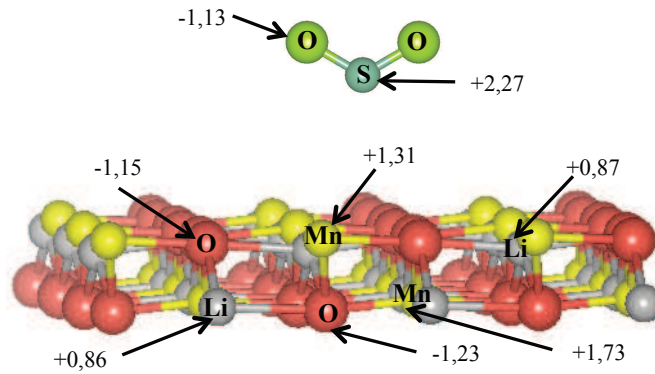
Tableau 3.3 – Adsorption de SO_2 sous forme sulfite sur les sites anioniques des surfaces (1 1 0) de $LiMnO_2$ et $LiNiO_2$ (les distances sont données en Å et les angles en degrés - se référer à la figure 3.16 pour la géométrie de SO_2 et la notation des atomes)

Dans le cas de $LiNiO_2$, chacun des deux fragments S-O_i est en interaction avec la surface et conduit à des distances O-M_{1,2}/Li_{1,2} plus longues que les longueurs de liaison relevées dans le matériau massif. Pour $LiMnO_2$, les atomes d'oxygène de SO_2 sont en interaction avec les atomes de manganèse de la surface ainsi qu'avec un atome de lithium.

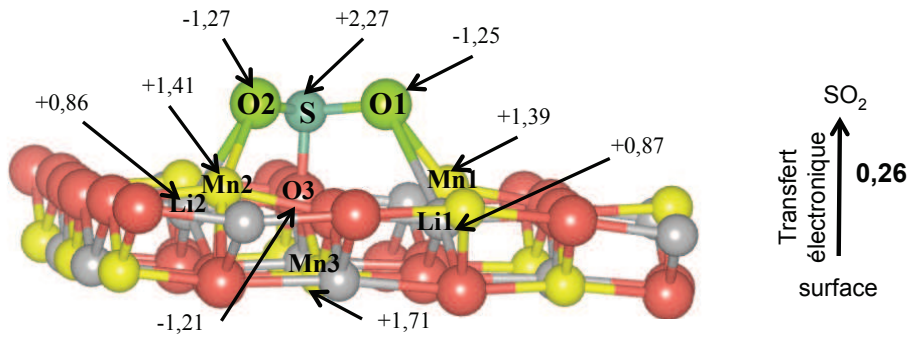
Ces interactions conduisent à un transfert électronique total de la surface vers SO_2 , évalué par analyse des charges de Bader, légèrement plus important pour $LiMnO_2$ (0,26 électron - pour les deux recouvrements) que pour $LiNiO_2$ (0,11 électron - pour les deux recouvrements) (figure 3.18). Les phénomènes impliqués sont sensiblement différents pour les deux matériaux. Dans le cas de $LiMnO_2$, la charge de l'atome de soufre ne varie pas après adsorption, les transferts électroniques se produisent des atomes de manganèse de la surface vers les atomes d'oxygène de SO_2 (Mn₁→O₁ et Mn₂→O₂) qui deviennent plus négatifs (gain d'≈ 0,13 électron sur chacun). Dans le cas de $LiNiO_2$, la dissymétrie observée au niveau des transferts Ni→O₁/O₂ (gain d'≈ 0,1 électron sur l'un deux et 0 sur l'autre) et l'évolution de charge significative sur O₃ peuvent s'interpréter sur la base d'un phénomène de repolarisation (redistribution de la densité électronique par mélange des niveaux occupés et vacants) de la surface sous l'influence de l'adsorbat.

Ce même phénomène est présent dans le cas de $LiCoO_2$ analysé antérieurement.

a) LiMnO_2 et SO_2 isolés



b) LiMnO_2 / sulfite (faible recouvrement)



c) LiMnO_2 / sulfite (recouvrement intermédiaire)

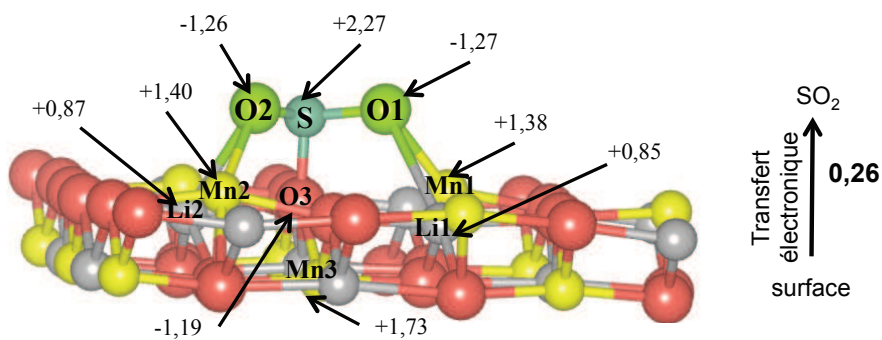


Figure 3.17 – Charges de Bader dans le cas de la formation d'espèces de type sulfite sur LiMnO_2 : a) systèmes isolés, b) faible recouvrement, c) recouvrement intermédiaire

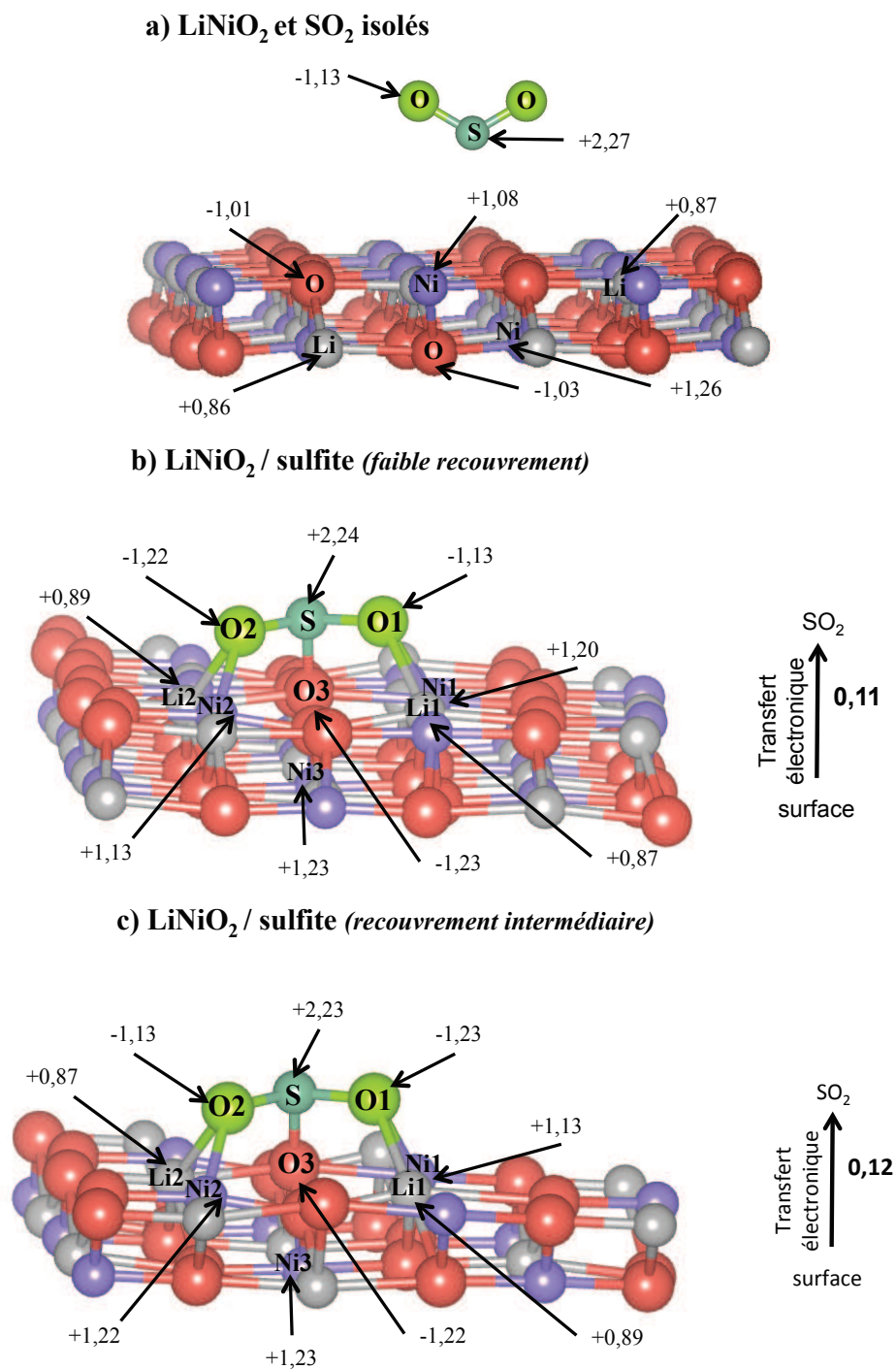


Figure 3.18 – Charges de Bader dans le cas de la formation d'espèces de type sulfite sur $LiNiO_2$: a) systèmes isolés, b) faible recouvrement, c) recouvrement intermédiaire

Rappelons que le mode d'adsorption "sulfite" sur LiCoO_2 avait conduit à des énergies d'adsorption inférieures (tableau 3.4), associées à un faible transfert de charge de la surface vers le SO_2 (0,08 électron (2x2) - 0,13 électron (2x1)).

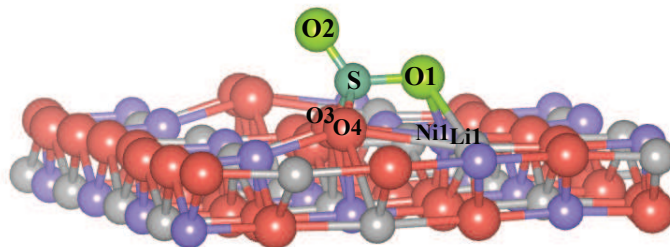
	LiMnO_2	LiNiO_2	LiCoO_2
faible recouvrement	-1,90 eV	-1,92 eV	-1,34 eV
recouvrement intermédiaire	-1,83 eV	-1,85 eV	-1,16 eV

Tableau 3.4 – Énergie d'adsorption de type sulfite sur LiMnO_2 , LiNiO_2 et LiCoO_2

3.3.2.2 Adsorption de type sulfate

L'autre mode d'adsorption conduit à la formation d'espèces de type sulfate observées dans les deux cas, comme le montrent les énergies d'adsorption reportées (figure 3.19).

a) LiNiO_2



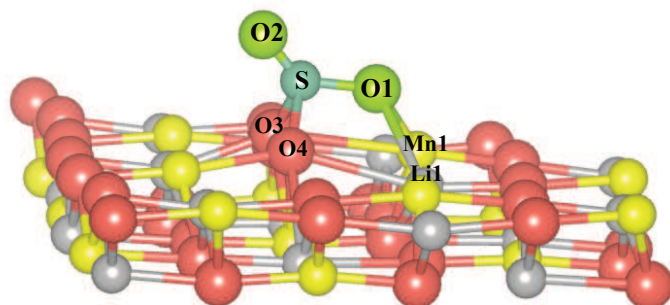
Faible recouvrement

$$E_{\text{ads}} = -4,08 \text{ eV}$$

Recouvrement intermédiaire

$$E_{\text{ads}} = -3,73 \text{ eV}$$

b) LiMnO_2



Faible recouvrement

$$E_{\text{ads}} = -2,52 \text{ eV}$$

Recouvrement intermédiaire

$$E_{\text{ads}} = -2,40 \text{ eV}$$

Figure 3.19 – Adsorption de SO_2 sur les sites anioniques de la surface (1 1 0) des matériaux LiMO_2 - Formation d'espèces de type sulfate a) LiNiO_2 et b) LiMnO_2

3.3 Étude théorique de l'adsorption de SO₂ sur LiMnO₂ et LiNiO₂

Après adsorption, un unique atome d'oxygène de SO₂ (O₁) est orienté vers les cations de la surface les plus proches (Ni/Mn et Li) et interagit avec eux; l'autre liaison S-O n'est pas perturbée par l'adsorption. L'interaction la plus importante se produit entre l'atome de soufre (via une hybridation "adaptée", résultant d'un mélange des orbitales occupées et vacantes localisées sur cet atome) et les atomes d'oxygène de la surface, conduisant à des distances S-O (S-O₃ et S-O₄) de l'ordre de 1,53 - 1,56 Å (tableau 3.5 et figure 3.20), de même qu'observé sur LiCoO₂.

SULFATE	LiMnO ₂		LiNiO ₂	
	Faible recouvrement	Recouvrement intermédiaire	Faible recouvrement	Recouvrement intermédiaire
O ₁ -S/O ₂ -S	1,51/1,45	1,51/1,44	1,52/1,44	1,50/1,45
O ₃ -S/O ₄ -S	1,56/1,53	1,56/1,54	1,56/1,54	1,56/1,56
O ₁ -M ₁	2,16	2,16	2,09	2,19
O ₁ -Li ₁	2,42	2,31	2,14	2,13
O ₁ SO ₂	115°	115°	115°	115°
Systèmes isolés				
O-S (SO ₂)			1,45	
O-S-O (SO ₂)			119,4°	
O-M (bulk)	2,06		1,97	
O-Li (bulk)	2,18		2,12	

Tableau 3.5 – Adsorption de SO₂ sous forme sulfate sur les sites anioniques des surfaces (1 1 0) de LiMnO₂ et LiNiO₂ (les distances sont données en Å et les angles en degrés - se référer à la figure 3.16 pour la géométrie de SO₂ et la notation des atomes)

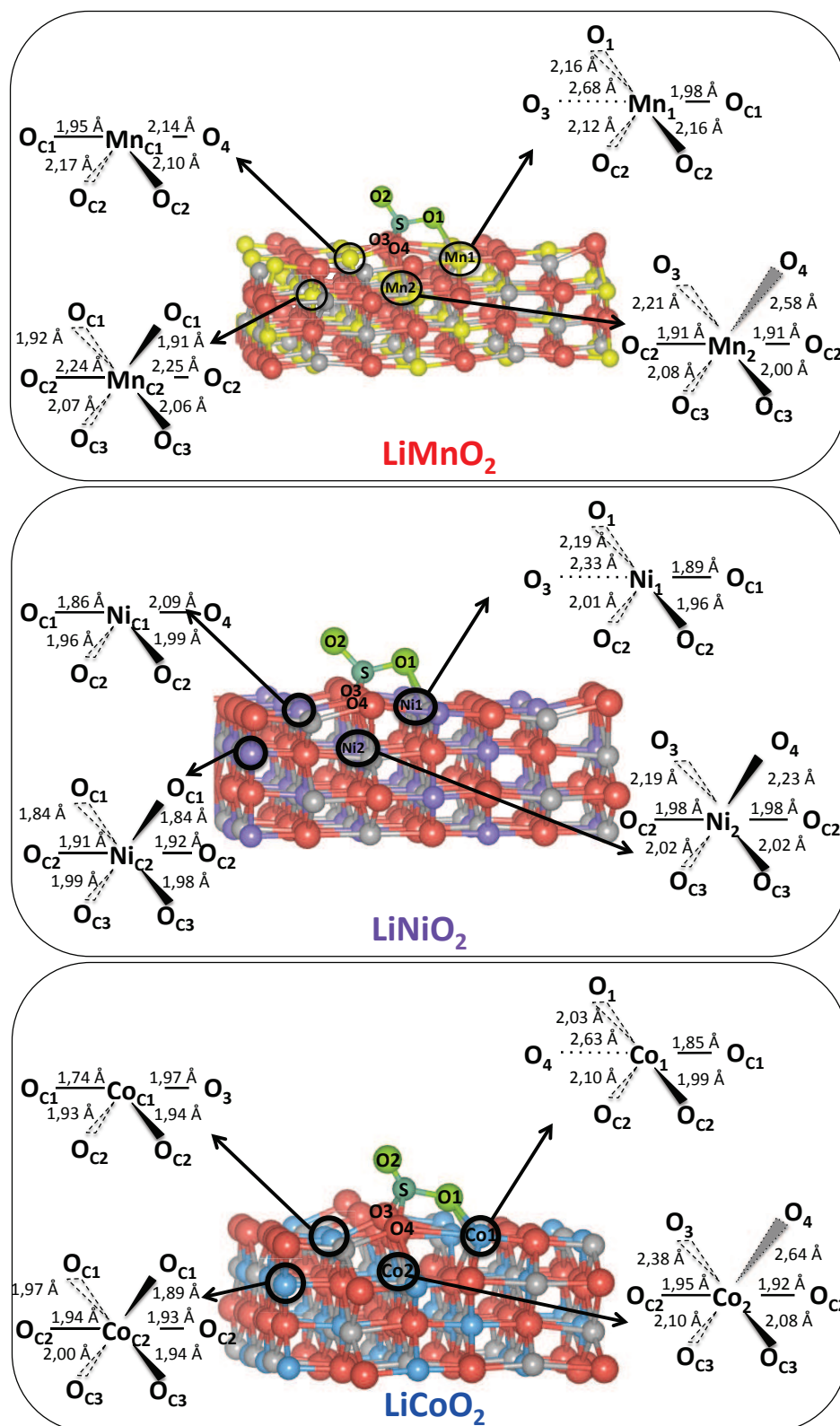


Figure 3.20 – Représentation schématique des environnements géométriques des atomes de manganèse et nickel dans le cas de la formation d'espèces de type sulfate sur LiMnO_2 et LiNiO_2 . Les environnements géométriques de l'atome de cobalt sont représentés pour comparaison - Recouvrement intermédiaire

3.3 Étude théorique de l'adsorption de SO₂ sur LiMnO₂ et LiNiO₂

Des différences sont observées entre LiMnO₂ et LiNiO₂ au niveau des modifications géométriques en surface suite à l'adsorption de SO₂ (figure 3.20).

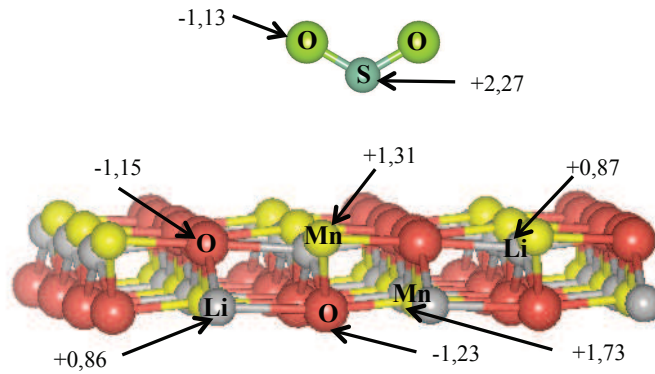
Dans le cas de LiMnO₂, un allongement important de la liaison Mn₁-O₃ est noté (2,68 Å comparé à 2,08 Å pour la surface isolée) avec dans le même temps la création d'une liaison Mn₁-O₁ de 2,16 Å, ce qui conduit à conserver une coordinence 4 autour de cet atome. Au niveau de l'atome de sous-surface Mn₂, on observe un allongement significatif des distances Mn₂-O₃ et Mn₂-O₄ (2,21 Å et 2,58 Å au lieu de 1,87 Å dans la surface isolée) et l'octaèdre autour de Mn₂ apparaît distordu (distances Mn-O comprises entre 1,91 Å et 2,58 Å).

Les déformations géométriques sont moins importantes dans le cas de LiNiO₂. Si un allongement de la liaison Ni₁-O₃ est observé par rapport à la surface isolée (2,33 au lieu de 1,97 Å), l'octaèdre autour de Ni₂ est peu perturbé, avec des liaisons Ni-O comprises entre 1,98 Å et 2,23 Å.

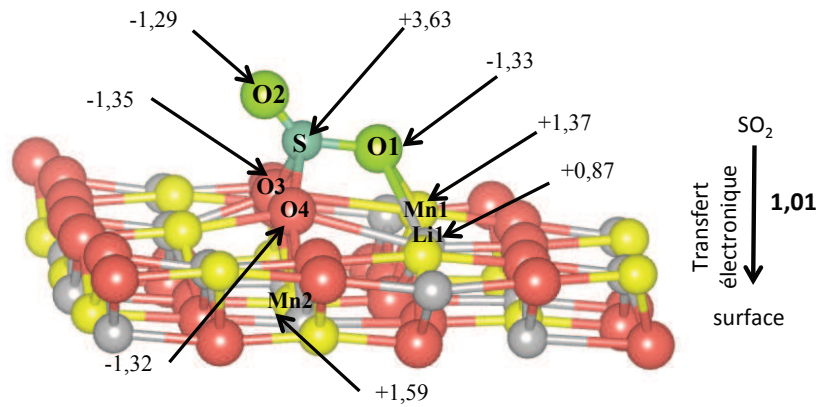
Rappelons que dans le cas de LiCoO₂, des évolutions importantes apparaissent tant au niveau de Co₁ qu'en ce qui concerne l'octaèdre bien distordu autour de Co₂.

Ce type d'adsorption, conduisant à des sulfates, correspond à une chimisorption forte et est associé à un transfert électronique significatif d'environ 1,0 électron de SO₂ vers la surface pour LiMnO₂ et d'environ 1,1 pour LiNiO₂. L'atome de soufre participe pour beaucoup à ce transfert, puisque sa charge nette varie de + 2,26 dans SO₂ à + 3,62 dans le sulfate sur LiMnO₂ et à + 3,60 dans le sulfate sur LiNiO₂ (figures 3.21 et 3.22). Un phénomène similaire a été mis en évidence sur LiCoO₂, avec un transfert électronique d'environ 1,1 électrons de SO₂ vers la surface.

a) LiMnO_2 et SO_2 isolés



b) LiMnO_2 / sulfate (faible recouvrement)



c) LiMnO_2 / sulfate (recouvrement intermédiaire)

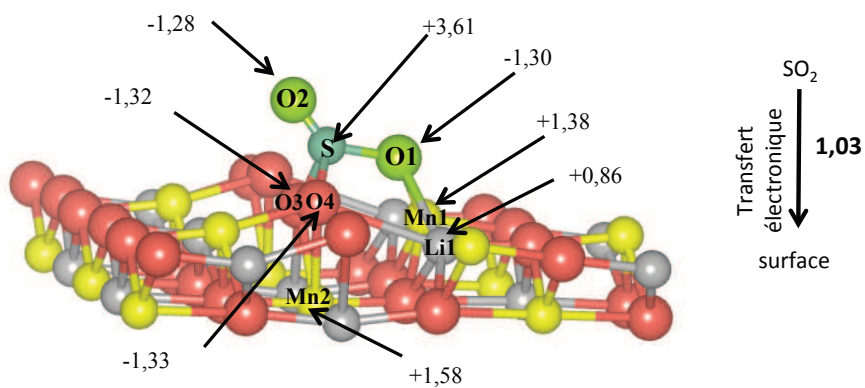


Figure 3.21 – Charges de Bader - Formation d'espèces de type sulfate sur LiMnO_2 (a) systèmes isolés, b) faible recouvrement, c) recouvrement intermédiaire)

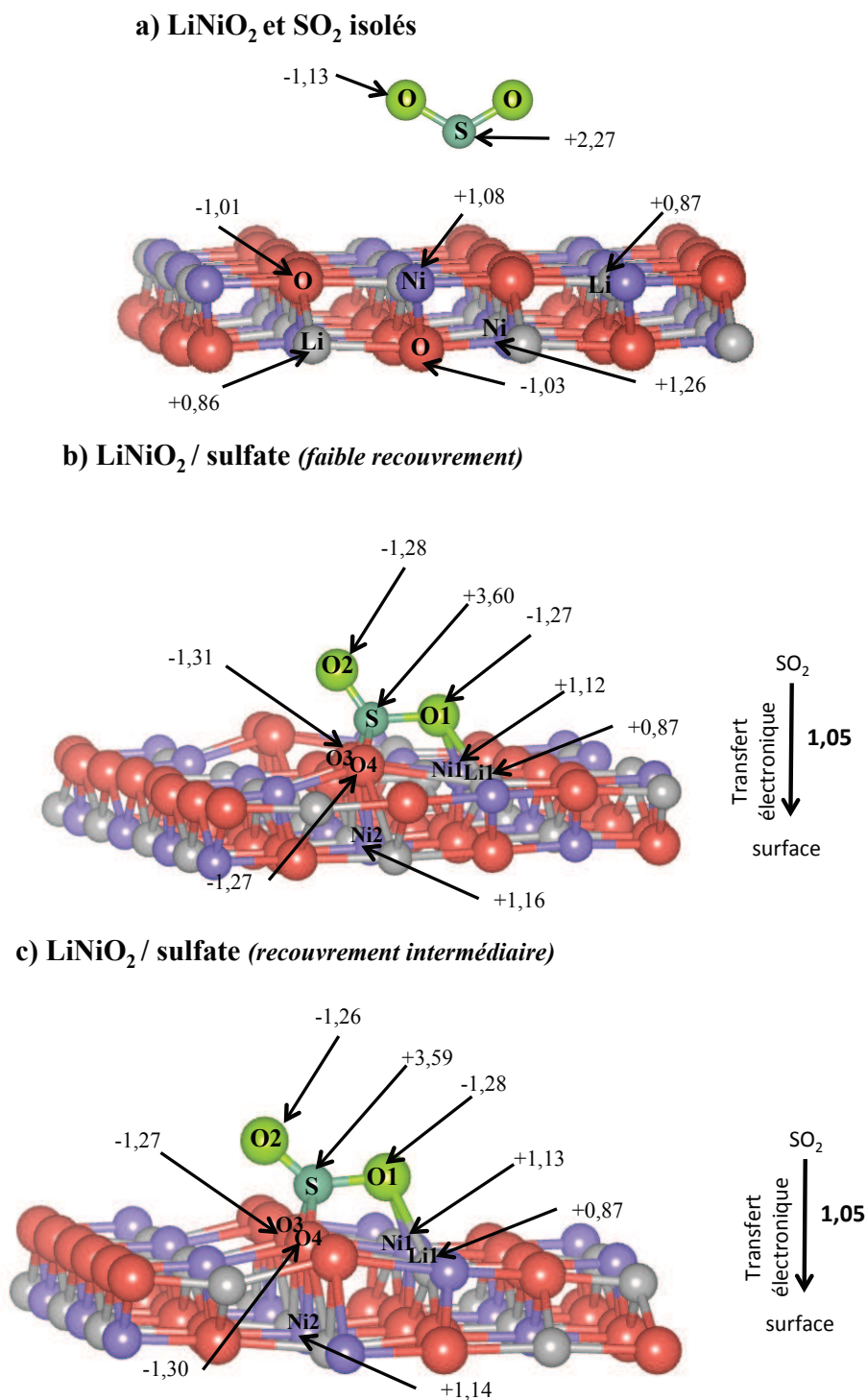


Figure 3.22 – Charges de Bader - Formation d'espèces de type sulfate sur $LiNiO_2$ (a) systèmes isolés, b) faible recouvrement, c) recouvrement intermédiaire)

Chapitre 3 : Réactivité de surface de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ - influence de la nature du métal de transition

L'analyse des charges de Bader montre la nature délocalisée de ce transfert électronique sur la surface. Il affecte les atomes d'oxygène en interaction directe avec l'atome de soufre, et les atomes métalliques (Mn_2 et Ni_2) de la seconde couche, qui voient leur charge positive diminuer d'environ 8 à 9 %. Par contre, aucune diminution de la charge positive des atomes métalliques Mn_1 et Ni_1 n'est observée. Ces résultats reflètent la variation de l'état d'oxydation de l'atome de soufre de +IV à +VI et en parallèle, le processus de réduction des cations métalliques en sous-surface des matériaux.

Rappelons que pour LiCoO_2 , nous avons observé, lors de la formation de sulfates, une diminution des charges de Bader des atomes de cobalt Co_1 et Co_2 traduisant un processus de réduction en extrême surface et en sous-surface.

L'évolution des états de spin des cations métalliques lors de l'adsorption de SO_2 est reportée dans la figure 3.23 pour LiMnO_2 , LiNiO_2 et LiCoO_2 . Elle apparaît cohérente avec l'évolution des charges de Bader et met en lumière les différences existant entre les trois matériaux vis-à-vis des processus de réduction intervenant en surface en réponse à l'oxydation de l'adsorbat.

En effet, pour LiMnO_2 , les cations Mn_1^{2+} d'extrême surface conservent leur état d'oxydation alors que ceux de sous-surface Mn_2^{4+} se réduisent en Mn_2^{3+} .

Dans le cas de LiNiO_2 , les cations Ni_1^{2+} d'extrême surface apparaissent inchangés après l'adsorption alors que de fortes modifications sont observées en sous-surface avec évolution, *via* un processus à deux électrons, des ions Ni_2^{4+} vers des ions Ni_2^{2+} .

Concernant LiCoO_2 pour lequel des cations Co^{3+} sont présents au niveau de la première couche Co_1^{3+} (HS) et de la deuxième couche Co_2^{3+} (BS), les processus de réduction vers des ions Co^{2+} sont identifiables en extrême surface et en sous-surface comme vu antérieurement.

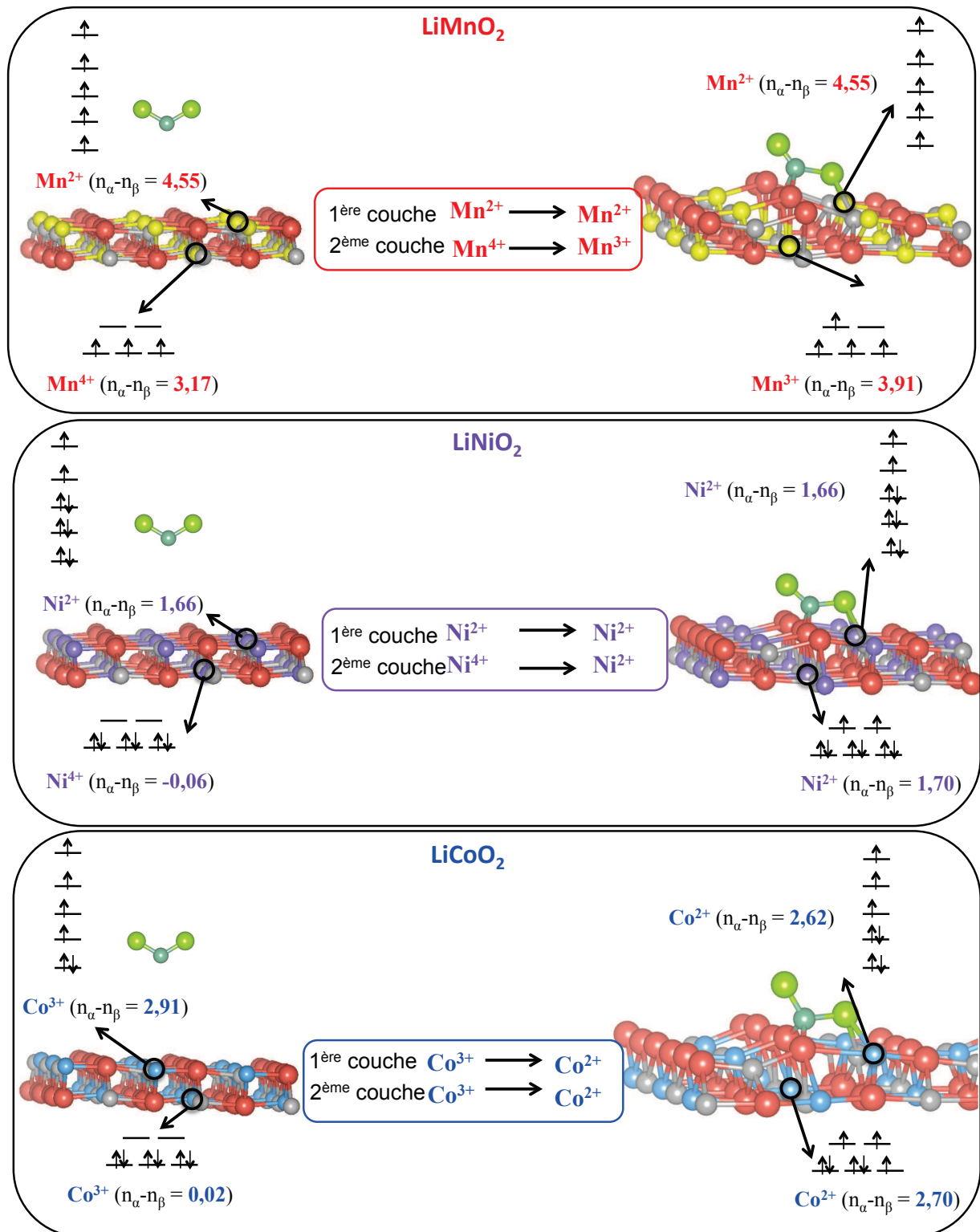


Figure 3.23 – Représentation schématique des états de spin des métaux de transition dans le cas de la formation de sulfates sur $LiMnO_2$, $LiNiO_2$ et $LiCoO_2$ ($n_\alpha - n_\beta =$ nombre d'électrons célibataires)

Chapitre 3 : Réactivité de surface de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ - influence de la nature du métal de transition

Ce mode d'adsorption de type sulfate correspond à la formation de liaisons fortes (chimisorption) et à des énergies très favorables (tableau 3.6). Les énergies d'adsorption sont plus importantes que celles évaluées dans le cas des sulfites, comme le montrent les résultats reportés pour LiMnO_2 , LiNiO_2 et LiCoO_2 dans la figure 3.24.

	LiMnO₂		LiNiO₂		LiCoO₂	
	sulfate	sulfite	sulfate	sulfite	sulfate	sulfite
faible recouvrement	-2,52 eV	-1,90 eV	-4,08 eV	-1,92 eV	-2,64 eV	-1,34 eV
recouvrement intermédiaire	-2,40 eV	-1,83 eV	-3,73 eV	-1,85 eV	-2,52 eV	-1,16 eV

Tableau 3.6 – Énergies d'adsorption associées à la formation des sulfates et sulfites sur LiMnO_2 , LiNiO_2 et LiCoO_2

3.3 Étude théorique de l'adsorption de SO_2 sur $LiMnO_2$ et $LiNiO_2$

À la lumière de ces résultats théoriques, une interprétation des données expérimentales peut être proposée.

Dans le matériau $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$, nous avons caractérisé par XPS, en accord avec des travaux antérieurs (XAS et calcul DFT), des états d'oxydation Mn^{4+} et Co^{3+} pour les atomes de manganèse et de cobalt et probablement Ni^{2+} pour les atomes de nickel (même si la présence d'ions Ni^{3+} ne peut être exclue en surface). Concernant l'adsorption de SO_2 sous forme de sulfates, le processus thermodynamiquement favorisé correspond à la réduction des ions Ni^{4+} (en ions Ni^{2+}) (figure 3.24), ceux-ci n'étant pas présents dans le matériau, ce processus n'est pas à considérer.

La formation de sulfates serait donc liée à la présence des ions Mn^{4+} et Co^{3+} évoluant en surface *via* des processus d'énergie comparable vers des ions Mn^{3+} et Co^{2+} . L'adsorption de SO_2 sous forme de sulfites *via* des interactions de type acide-base serait, quant à elle, liée à la présence des ions Ni^{2+} . La teneur en sulfites, de l'ordre de 33% est cohérente avec cette interprétation.

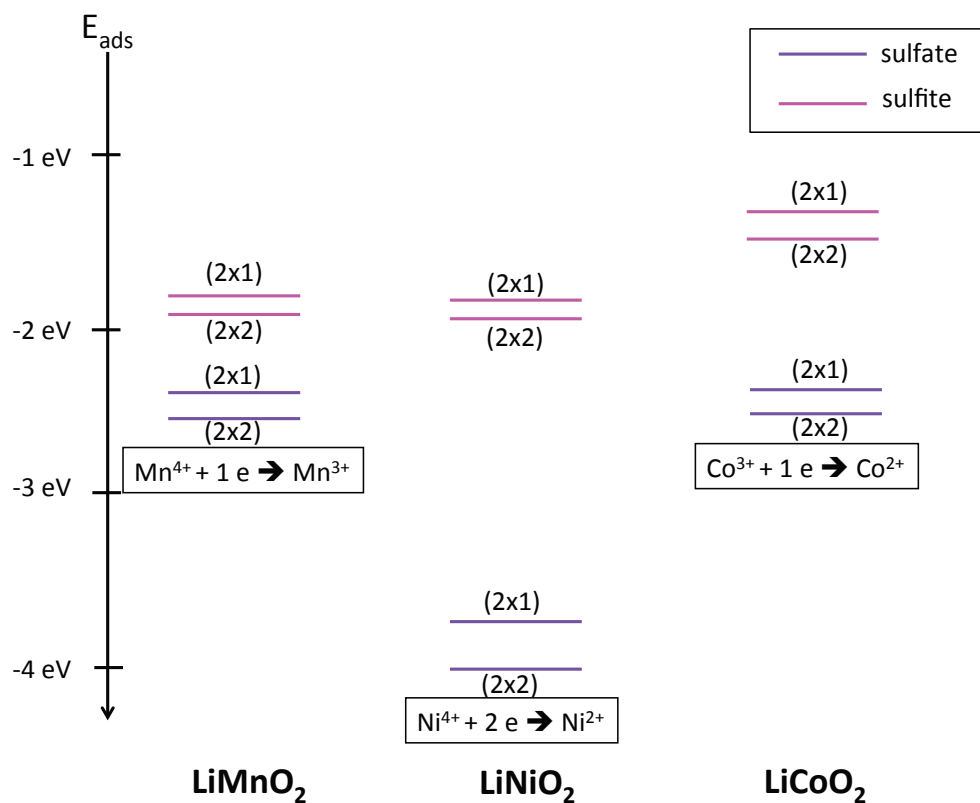


Figure 3.24 – Énergies d'adsorption associées à la formation des sulfites et sulfates sur $LiMnO_2$, $LiNiO_2$ et $LiCoO_2$

3.4 Conclusions

L'étude expérimentale, couplant adsorption de SO_2 et analyses XPS, sur les matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ non "coaté" et "coaté" a montré, comme pour LiCoO_2 , une diminution de la réactivité de surface liée à la présence, en extrême surface des matériaux, du "coating" d'alumine. Par contre, les résultats obtenus ont mis en évidence des différences au niveau de la nature des espèces adsorbées, avec la présence systématique de sulfates et de sulfites dans le cas du matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, alors que seuls des sulfates ont été identifiés pour LiCoO_2 .

Ce dernier résultat, difficile à interpréter sur la base de concepts simples, a suscité une étude théorique qui, compte tenu de la complexité du matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, a été réalisée, dans une première approche, sur les matériaux plus simples LiMnO_2 et LiNiO_2 .

L'analyse, dans le même formalisme que celui utilisé pour LiCoO_2 , des propriétés de la surface (1 1 0) de LiMnO_2 et LiNiO_2 a révélé un processus de dismutation de surface des ions M^{3+} en ions M^{2+} et M^{4+} . Ce phénomène, jamais reporté à notre connaissance, est plus surfacique pour LiMnO_2 (des ions Mn^{3+} étant identifiés dès la troisième couche) que pour LiNiO_2 .

La modélisation du processus d'adsorption de SO_2 a mis en évidence la formation de sulfites fortement ancrés sur la surface (1 1 0) *via* des interactions de type acide-base. Les énergies d'adsorption sont similaires pour LiMnO_2 et LiNiO_2 , plus favorables que pour LiCoO_2 , ceci étant probablement lié à des interactions métal-adsorbat moins importantes dans ce dernier cas.

La formation d'espèces de type sulfate, associées à la mise en jeu d'un processus rédox, a été identifiée comme énergétiquement favorisée (quel que soit le recouvrement) pour les deux matériaux. L'analyse des évolutions géométriques, des charges de Bader et des densités de spin intégrées a fait apparaître certaines similitudes, mais également des différences selon la nature du métal de transition. À côté des perturbations géométriques d'extrême surface (dernière couche atomique), des distorsions géométriques significatives sont apparues au niveau des octaèdres des métaux de sous-surface plus marquées dans le cas des atomes de manganèse et de cobalt que dans celui des atomes de nickel. Pour les trois matériaux, le processus de réduction implique les cations de sous-surface mais avec la mise en jeu de processus différents à deux électrons pour LiNiO_2 (situation la plus favorable énergétiquement) et à un électron pour LiMnO_2 et LiCoO_2 . LiCoO_2 se différencie des deux autres matériaux par l'implication supplémentaire des cations Co^{3+} d'extrême surface dans le processus de réduction. L'intégration des densités de spin est apparue comme le moyen le plus efficace de caractériser ces processus de réduction

de surface.

Ces résultats déduits de l'étude théorique, nous conduisent à proposer pour le matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ où coexistent les ions Ni^{2+} , Mn^{4+} et Co^{3+} , que la formation de sulfites, mise en évidence expérimentalement, soit associée à la présence des ions Ni^{2+} et celle de sulfates à la présence des ions Mn^{4+} et Co^{3+} .

Bibliographie

-
- [1] D. D. MacNeil, Z. Lu, and J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 149, (2002) A1332.
- [2] H. Noguchi, M. Yoshio, J. Itoh, M. Okada, and T. Mouri. *J. Power Sources* 90, (2000) 176.
- [3] Z. H. Lu, D. D. MacNeil, and J. R. Dahn. *Electrochem. Solid-State Lett.* 4, (2001) A200.
- [4] J. K. Ngala, N. A. Chernova, M. M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham. *J. Mater. Chem.* 14, (2004) 214.
- [5] J. Jiang, K. W. Eberman, L. J. Krause, and J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 152, (2005) A566.
- [6] M. S. Whittingham, J. Xiao, and N. A. Chernova. *Chem. Mater.* 20, (2008) 7454.
- [7] T. Ohzuku and Y. Makimura. *Chem. Lett.*, (2001) 744.
- [8] N. Yabuuchi and T. Ohzuku. *J. Power Sources* 119, (2003) 171.
- [9] Y. D. Wang, J. W. Jiang, and J. R. Dahn. *Electrochem. Commun.* 9, (2007) 2534.
- [10] P. S. Whitfield, I. J. Davidson, L. M. D. Cranswick, I. P. Swainson, and P. W. Stephens. *Solid State Ionics* 176, (2005) 463.
- [11] D. L. Zeng, J. Cabana, J. L. Breger, W. S. Yoon, and C. P. Grey. *Chem. Mater.* 19, (2007) 6277.
- [12] E. Shinova, R. Stoyanova, E. Zhecheva, G. F. Ortiz, P. Lavela, and J. L. Tirado. *Solid State Ionics* 179, (2008) 2198.
- [13] Y. W. Tsai, B. J. Hwang, G. Ceder, H. S. Sheu, D. G. Liu, and J. F. Lee. *Chem. Mater.* 17, (2005) 3191.
- [14] W. S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X. Q. Yang, D. A. Fischer, and J. McBreen. *J. Electrochem. Solid-State Lett.* 7, (2004) A53.
- [15] W. S. Yoon, M. Balasubramanian, K. Y. Chung, X. Q. Yang, J. McBreen, C. P. Grey, and D. A. Fischer. *J. Am. Chem. Soc.* 127, (2005) 17479.
- [16] S. Miao, M. Kocher, P. Rez, B. Fultz, Y. Ozawa, R. Yazami, and C. C. Ahn. *J. Phys. Chem. B* 109, (2005) 23473.
- [17] B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, and G. Ceder. *Chem. Mater.* 15, (2003) 3676.
- [18] J. M. Kim and H. T. Chung. *Electrochim. Acta* 49, (2004) 937.
- [19] R. Dedryvere, S. Laruelle, S. Grugeon, P. Poizot, D. Gonbeau, and J.-M. Tarascon. *Chem. Mater.* 16, (2004) 1056.

BIBLIOGRAPHIE

- [20] C. N. R. Rao, V. Vijaykrishnan, G. U. Kulkarni, and M. K. Rajumon. *Appl. Surf. Sci.* 84, (1994) 285.
- [21] K. Hirokawa, F. Honda, and M. Oku. *J. Electron Spectrosc.* 6, (1975) 333.
- [22] M. Oku and K. Hirokawa. *J. Electron Spectrosc.* 10, (1977) 103.
- [23] K. S. Kim, W. E. Baittinger, J. W. Amy, and N. Winograd. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 5, (1974) 351.
- [24] G. Tyuliev, P. Stefanov, and M. Atanasov. *J. electron spectrosc. relat. phenom.* 63. (1993) 267.
- [25] C. L. Bianchi, M. G. Cattania, and P. Villa. *Appl. Surf. Sci.* 70/71, (1993) 211.
- [26] M. Oku, H. Tokuda, and K. Hirokawa. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 50, (1990) 61.
- [27] M. Oku, H. Tokuda, and K. Hirokawa. *J. electron spectrosc. relat. phenom.* 53. (1991) 201.
- [28] T. Sugano, T. Ohta, and H. Kuroda. *J. Appl. Phys., Suppl.* 2, Pt. 2, (1974) 779.
- [29] ST. Uhlenbrock, C. Scharfschwerdt, M. Neumann, G. Illing, and H. J. Freund. *J. Phys. : Condens. Matter.* 4, (1992) 7973.
- [30] M. A. Van Veenendaal and G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* 70, (1993) 2459.
- [31] S. Hufner and G. K. Wertheim. *Phys. Rev. B* 8, (1973) 4857.
- [32] H. Beens. *Chem. Phys. Lett.* 31, (1975) 428.
- [33] M. W. Roberts and R. ST. C. Smart. *Chem. Phys. Lett.* 8, (1980) 234.
- [34] K. S. Kim. *Chem. Phys. Lett.* 26, (1974) 234.
- [35] J. M. Fernandez-Rodrigues, L. Hernan, J. Morales, and J. L. Tirado. *Mat. Res. Bull* 23, (1988) 899.
- [36] J. Morales, C. Perez-Vicente, and J. L. Tirado. *Mat. Res. Bull.* 25, (1990) 623.
- [37] *in Chemical Physics of Intercalation.* Plenum Press New York, 1988.
- [38] F. Parmigiani and L. Sangaletti. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 98-99, (1999) 287.
- [39] A. W. Moses, H. G. Garcia Flores, J.G. Kim, and M. A. Langell. *Applied Surface Science* 253, (2007) 4782.
- [40] J. C. Dupin. *Etude par Spectroscopie Photoelectronique a rayonnement X (XPS) des caracteristiques electroniques de couches minces d'oxydes et d'oxysulfures de metaux de transition.* PhD thesis, Universite de Pau et des Pays de l'Adour, 1998.

- [41] R. Dedryvere, *Communication privée*.
- [42] V. A. M. Brabers, F. M. Van Setten, and P. S. A. Knapen. *J. Solid State Chem.* 49, (1983) 93.
- [43] C. Allen, S. J. Harris, J. A. Jutson, and J. M. Dyke. *Appl. Surf. Sci.* 37, (1999) 111.
- [44] Y. Makimura and T. Ohzuku. Positive electrode : Layered mixed metal oxides. *Elsevier*, 2009.
- [45] G. T.-K. Fey, C.-S. Chang, and T. P. Kumar. *J. Solid State Electrochem.* 14, (2010) 17.
- [46] J. Reed and G. Ceder. *Electrochem. and Solid State Lett.* 5, (2002) A145.
- [47] B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, and G. Ceder. *Chem. Mater.* 15, (2003) 3676.
- [48] Y. Koyama, Y. Makimura, I. Tanaka, H. Adachi, and T. Ohzuku. *J. Electrochem. Soc.* 151, (2004) A1499.
- [49] R. Hoppe, G. Brachtel, and M. Jansen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 417, (1975) 1.
- [50] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayam, Y. Iwakoshi, and H. Komori. *Electrochim. Acta* 38, (1993) 1159.
- [51] J. N. Reimers, E. W. Fuller, E. Rossen, and J. R. Dahn. *J. Electrochem. Soc.* 140, (1993) 3396.
- [52] F. Capitaine, P. Gravereau, and C. Delmas. *Solid State Ionics* 89, (1996) 197.
- [53] D. J. Singh. *Phys. Rev. B* 55, (1997) 309.
- [54] Z.-F. Huang, C.-Z. Wang, X. Meng, Y. Sun, and G. Chen. *Comp. Mat. Sci.* 42, (2008) 504.
- [55] A. Rougier, C. Delmas, and A. V. Chadwick. *Solid State Commun.* 94, (1995) 123.
- [56] I. Nakai, K. Takahashi, Y. Shiraishi, T. Nakagome, and F. Nishikawa. *J. solid state chem.* 140, (1998) 145.
- [57] J. H. Chung, Th. Proffen, S. Shamoto, A. M. Ghorayeb, L. Croguennec, W. Tian, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, and T. Egami. *Phys. Rev. B* 71, (2005) 064410.
- [58] H. Chen, C. L. Freeman, and J. H. Harding. *Phys. Rev. B* 84, (2011) 085108.
- [59] A. L. Dalverny, J. S. Filhol, F. Lemoigno, and M. L. Doublet. *J. Phys. Chem. C* 114, (2010) 21750.
- [60] H. Wadati, D. G. Hawthorn, T. Z. Regier, G. Chen, T. Hitosugi, T. Mizokawa, A. Tanaka, and G. A. Sawatzky. *Appl. Phys. Lett.* 97, (2010) 022106.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre général d'études des propriétés de surface de matériaux d'électrode pour accumulateurs Li-ion. Dans ce secteur, les avancées de ces dernières années ont montré que le contrôle de la chimie de surface des matériaux d'électrode et la maîtrise des interfaces électrode/électrolyte, sont deux aspects essentiels pour progresser dans le domaine. L'objectif de ce travail est de contribuer, par le biais d'approches expérimentales et théoriques, à une meilleure compréhension fondamentale de la réactivité de surface de matériaux d'électrode positive et plus spécifiquement d'oxydes lamellaires lithiés LiMO_2 . Au plan expérimental, la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS), mode d'analyse de surface puissant pour sonder la structure chimique et les propriétés électroniques de matériaux a été utilisée, couplée à des expériences de chimisorption de sondes gazeuses. Dans ce cadre, les approches théoriques de type DFT constituent un outil complémentaire de choix, qui permet d'approfondir, à l'échelle atomique, les propriétés réactives des interfaces gaz/solide. La première partie de ce travail, qui propose une étude préalable sur le matériau massif LiCoO_2 et ses surfaces les plus probables, permet, au travers d'une comparaison entre les approches LCAO-DFT et PAW-DFT, de déterminer les conditions de calculs optimales pour aborder les interfaces gaz/solide au travers d'un super-système modèle (molécule + surface non polaire (1 1 0)), traité en PAW-GGA+U. La comparaison de différentes approches permet d'écarter tout effet de base et de choix d'hamiltonien DFT sur les propriétés électroniques et structurales des systèmes étudiés. En particulier, les méthodes LCAO-B3LYP et PAW-GGA+U reproduisent les mêmes tendances au niveau des états de spin des atomes de cobalt d'extrême surface. Ce point est fondamental pour la suite du travail, qui repose, en partie, sur l'analyse des états de spin, pour identifier les processus rédox induits par la chimisorption de SO_2 sur la surface.

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes intéressés à la réactivité de surface du matériau LiCoO_2 et à l'influence d'une substitution de l'atome de cobalt par l'atome d'aluminium, point clé pour avancer dans la compréhension de l'effet bénéfique des "coatings" à base d'alumine.

L'étude expérimentale a été centrée sur l'adsorption de SO_2 , molécule classiquement utilisée pour sonder les propriétés basiques de surface mais pouvant également s'oxyder et se réduire.

Les résultats obtenus sur LiCoO_2 , $\alpha\text{-LiAlO}_2$, le composé mixte $\text{LiCo}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_2$, et un matériau LiCoO_2 avec "coating" d'alumine, constituent un ensemble cohérent, montrant que la substitution des atomes de cobalt par des atomes d'aluminium conduit à une diminution de réactivité et à une adsorption de SO_2 générant des espèces de type sulfite, différentes des sulfates seuls identifiés pour LiCoO_2 .

Conclusion générale

La modélisation de l'adsorption de SO_2 sur la surface (1 1 0) de LiCoO_2 et $\alpha\text{-LiAlO}_2$ a permis d'identifier différents processus de chimisorption avec des espèces adsorbées fortement ancrées sur la surface par la coexistence de plusieurs interactions. Les résultats obtenus pour LiCoO_2 ont permis une distinction, fondamentale du point de vue chimique, entre réactions acide-base et processus rédox, avec formation de sulfites et sulfates, ces derniers étant associés au processus thermodynamiquement favorisé. La comparaison avec $\alpha\text{-LiAlO}_2$ a montré que la diminution de réactivité lors de la substitution des atomes de cobalt par les atomes d'aluminium était liée à une modification du mode d'adsorption avec passage d'un contrôle rédox pour LiCoO_2 à un contrôle acido-basique pour $\alpha\text{-LiAlO}_2$ associé à un processus thermodynamiquement moins favorable.

L'extension de l'étude à l'adsorption de CO_2 a montré l'influence de la nature de l'adsorbat, le mode d'adsorption étant alors contrôlé par des interactions acide-base conduisant à la formation de carbonates pour les deux matériaux.

En relation avec les problématiques des accumulateurs Li-ion, un autre aspect abordé dans ce travail est l'étude de l'influence de la nature du métal de transition sur la réactivité de surface du matériau LiMO_2 . Dans cette première approche, le choix a été fait de mener une étude théorique sur LiMnO_2 et LiNiO_2 , dans des conditions comparables à celles utilisées pour LiCoO_2 .

L'étude des surfaces (1 1 0) a révélé, dans les deux cas, des phénomènes de dismutation des ions M^{3+} "attendus" en ions M^{2+} et M^{4+} . Ces phénomènes, induits par la formation de la surface et la rupture de symétrie, sont apparus plus surfaciques pour LiMnO_2 que pour LiNiO_2 .

La modélisation de l'adsorption de SO_2 sur ces surfaces a mis en évidence deux processus de chimisorption forte, associés à la formation de sulfites et de sulfates, comme pour LiCoO_2 . Si le contrôle rédox apparaît énergétiquement le plus favorable pour les trois matériaux, l'analyse des évolutions géométriques, des charges de Bader et en particulier des états de spin, a permis de mieux comprendre les processus mis en jeu. Vis-à-vis de la formation de sulfites et du contrôle acido-basique, le processus énergétiquement le moins favorable est celui relatif à LiCoO_2 . Les résultats obtenus révèlent le caractère basique des surfaces de ces oxydes lamellaires lithiés au travers d'interactions métal de transition - adsorbat (pour $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$), situation différente de celle observée pour $\alpha\text{-LiAlO}_2$, où la basicité de Lewis des atomes d'oxygène de surface joue un rôle majeur.

Concernant la formation de sulfates, les résultats obtenus ont montré, pour les trois matériaux, le rôle important des cations de sous-surface dans les processus de réduction associés à l'oxydation de l'adsorbat. La situation énergétiquement très favorable pour LiNiO_2 s'interprète par la mise en jeu

d'un processus à deux électrons, bien identifié par l'évolution des densités de spin, contrairement à LiMnO_2 et LiCoO_2 , où un seul électron est impliqué. Cette étude théorique a permis de proposer une interprétation des résultats expérimentaux obtenus pour le matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, parmi l'un des plus utilisés dans le secteur des accumulateurs Li-ion. La présence de sulfites à côté des sulfates seuls observés pour LiCoO_2 résulterait de la présence des ions Ni^{2+} , alors que celle des sulfates serait liée à la présence des ions Mn^{4+} et Co^{3+} dans ce matériau.

Cet ensemble constitue une première étape vers une meilleure compréhension de la réactivité de surface de matériaux LiMO_2 qui joue un rôle important vis-à-vis des réactions parasites avec l'électrolyte souvent invoquées mais encore mal connues.

Parmi les perspectives envisagées dans le prolongement de ce travail, il serait intéressant :

- d'étudier selon la même démarche, couplant expérience et théorie, le rôle conjoint des métaux de transition dans des oxydes mixtes du type $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ ou encore $\text{Li}(\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_2$. Les travaux expérimentaux amorcés dans la famille des oxydes lamellaires $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) pourraient être élargis à d'autres compositions
- d'approfondir les premiers apports de ce travail sur l'influence de la nature de l'adsorbat. Si la molécule sonde SO_2 s'est révélée intéressante pour discriminer propriétés acido-basiques et rédox, l'étude de l'adsorption d'autres molécules telles que CO_2 mériterait d'être poursuivie.

Enfin, pour ce type de matériaux, l'accès et l'étude de surfaces bien définies demeure un enjeu important qui permettrait de préciser certains aspects abordés dans ce travail.

ANNEXE A

Partie théorique - Approche quantique des systèmes cristallins parfaits

A.1 Calcul de fonctions d'onde électroniques : généralités

L'approche théorique présentée dans ce travail a été réalisée à partir de deux approches périodiques :

- de type LCAO-DFT (Linear Combination of Atomic Orbitals - Density Functional Theory)
- et de type PAW-DFT (Augmented Plane Waves - Density Functional Theory).

A.1 Calcul de fonctions d'onde électroniques : généralités

Une grande partie de ce travail repose sur le calcul de la fonction d'onde électronique décrivant les systèmes cristallins dans le cadre du modèle à particules indépendantes (ou approximation orbitale) ; plusieurs stratégies peuvent être envisagées :

- l'approximation Hartree-Fock qui conduit à la résolution de l'équation monoélectronique de Fock mais qui introduit une erreur systématique dans le calcul de l'énergie du système, la différence entre la valeur réelle et la limite de la valeur calculée étant appelée énergie de corrélation ;
- les méthodes dites de la fonctionnelle densité (développées depuis une quinzaine d'années) qui permettent le calcul des observables à partir de la densité électronique. L'avantage de ces méthodes définitivement adoptées par la communauté des chimistes du solide, est de prendre en compte une partie de la corrélation électronique dans le formalisme monodéterminantal.

A.1.1 Position du problème

La simulation des propriétés électroniques et structurales d'un système constitué de n électrons et N noyaux (molécules, agrégats ou systèmes organisés) peut être envisagée à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps.

Le Hamiltonien (non relativiste) exact qui traduit les forces Coulombiennes existant au sein de cet ensemble de charges (noyaux de charges $+Z_j e$ et électrons de charge $-e$) s'écrit sous la forme d'une somme de deux contributions, cinétique et potentielle :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{N,N} \quad (\text{A.1.1})$$

Dans cette expression \hat{T}_N et \hat{T}_e désignent les opérateurs cinétiques associés respectivement aux noyaux et aux électrons. Ils s'expriment sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_N = -\sum_{J=1}^N \frac{1}{2M_J} \Delta_J^2 \quad (\text{A.1.2})$$

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i^2 \quad (\text{A.1.3})$$

M_J représente la masse du noyau J , Δ_J^2 et Δ_i^2 désignant respectivement les opérateurs laplaciens relatifs aux coordonnées des noyaux J (R_J) ou aux coordonnées de l'électron i (r_i).

Les différentes contributions intervenant dans l'expression de l'opérateur énergie potentielle traduisent les interactions coulombiennes de type électron-noyau ($V_{e,N}$), noyau-noyau ($V_{N,N}$) et électron-électron ($V_{e,e}$) :

$$\hat{V}_{e,N} = -\sum_J^N \sum_i^n \frac{Z_J}{|r_i - R_J|} \quad (\text{A.1.4})$$

$$\hat{V}_{N,N} = -\sum_J^N \sum_{I>J}^N \frac{Z_J Z_I}{|R_I - R_J|} \quad (\text{A.1.5})$$

$$\hat{V}_{e,e} = -\sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_j - r_i|} \quad (\text{A.1.6})$$

où r_i et R_J désignent respectivement le vecteur position de l'électron i et du noyau J .

Le problème à $(n + N)$ corps qui découle de l'équation de Schrödinger aux états stationnaires ne peut pas être résolu. Pour en calculer des solutions approchées, il est nécessaire de mettre en oeuvre un certain nombre d'approximations.

L'approximation de Born-Oppenheimer (ou approximation adiabatique) conduit à la définition du Hamiltonien électronique ; en effet, la différence de masse entre un noyau et un électron permet d'envisager les mouvements des électrons dans une configuration nucléaire fixe. Le Hamiltonien électronique non relativiste qui en résulte a pour expression :

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^n \hat{T}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{J=1}^N \left(\frac{-Z_J}{|r_i - R_J|} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right) + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \left(\frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right) \quad (\text{A.1.7})$$

Les fonctions d'onde ψ_L solutions de l'équation de Schrödinger électronique qui en découle sont des

A.1 Calcul de fonctions d'onde électroniques : généralités

fonctions des $3n$ coordonnées spatiales des n électrons. La densité électronique associée à chaque fonction ψ_L qui se définit comme :

$$\rho(r_1) = n \int_{\text{espace}} \Psi_L \times (r_1, r_2, \dots, r_n) \psi_L(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad (\text{A.1.8})$$

traduit la probabilité de trouver n'importe lequel des n électrons au point r_1 de l'espace.

Dans **l'approximation orbitale**, chaque électron i est représenté par une spin orbitale $\varphi_i(r_i, s_i)$, produit d'une fonction d'espace $\psi_i(r_i)$ (orbitale atomique, moléculaire ou cristalline) et d'une fonction de spin $\Omega_i(s_i)$

$$\varphi_i(\tau_i) = \Psi_i(r_i) \Omega_i(s_i) \quad (\text{A.1.9})$$

qui est fonction propre de l'opérateur "moment angulaire de spin" \hat{S}_Z , $\tau_i(r_i, s_i)$ désignant l'ensemble des coordonnées (position r_i et spin s_i) d'un électron i :

$$\hat{S}_Z \varphi_i = \lambda_i \varphi_i(r_i, s_i) \quad (\text{A.1.10})$$

avec $\lambda_i = \pm \frac{1}{2}$

Dans ce cadre, les fonctions d'onde pluriélectroniques sont écrites sous la forme d'un produit antisymétrisé de spin-orbitales φ_i (appelé déterminant de Slater [1]) :

$$\psi_L(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_n) = \hat{A} \prod_{i=1}^n \varphi_i(\tau_i) \quad (\text{A.1.11})$$

$$\psi_L(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \dots & \varphi_i(\tau_1) & \dots & \varphi_n(\tau_1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(\tau_n) & \dots & \varphi_i(\tau_n) & \dots & \varphi_n(\tau_n) \end{vmatrix} \quad (\text{A.1.12})$$

L'opérateur antisymétrisation \hat{A} traduit l'indiscernabilité des électrons du système : deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique d'après le principe de Pauli.

Cette expression monodéterminantale de la fonction d'onde pluriélectronique conduit à une expression simplifiée de la densité électronique :

$$\rho(r_1) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r_1)|^2 \quad (\text{A.1.13})$$

Pour des systèmes à polarisation de spins, il est impératif qu'au cours du processus SCF, les matrices densités "spin α " et "spin β " soient différentes. Par souci de clarté, dans cette annexe, on s'intéresse uniquement au calcul de la fonction d'onde électronique de l'état fondamental ψ_0 d'un système à n électrons décrit par un simple déterminant de Slater construit sur des orbitales cristallines doublement occupées. Dans la suite, pour simplifier les notations, on ne fera apparaître que les variables positions r_i pour décrire les électrons du système.

A.1.2 Les fondements de la méthode Hartree-Fock

Le principe de la méthode Hartree-Fock (HF) repose sur la détermination des spin-orbitales optimales pour décrire l'état fondamental comme un seul déterminant de Slater :

$$\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_n) = \Phi^{HF}(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_n) = \hat{A} \prod_{i=1}^n \varphi_i^{HF}(r_i) \quad (\text{A.1.14})$$

L'application du principe variationnel conduit au calcul de l'énergie électronique totale par minimisation de la valeur moyenne du Hamiltonien électronique :

$$E^{HF} = \langle \Phi^{HF} | \hat{H} | \Phi^{HF} \rangle = \min(E [\Phi^{HF}]) \quad (\text{A.1.15})$$

ce qui conduit à la résolution de l'équation monoélectronique suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{J=1}^N \left(\frac{-Z_J}{|r_1 - R_J|} \right) + \sum_{j=1}^n \int_{\text{espace}} \frac{|\varphi_j(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_2 \right] \varphi_i(r_1) - \sum_{j=1}^n \left[\int_{\text{espace}} \frac{\varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \right] \varphi_j(r_1) = \epsilon_i \varphi_i(r_1) \quad (\text{A.1.16})$$

A.1 Calcul de fonctions d'onde électroniques : généralités

Les fonctions d'onde monoélectroniques (orbitales moléculaires ou cristallines), solutions de cette équation intégrale différentielle sont les fonctions propres de l'opérateur monoélectronique \hat{F}_1 qui se définit comme la somme de quatre termes :

$$\hat{F}_1 = \hat{T}_1 + V_{ext}(r_1) + U(r_1) + V_x(r_1) \quad (\text{A.1.17})$$

- $\hat{T}_1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2$ est l'opérateur énergie cinétique de l'électron 1
- Le potentiel externe $V_{ext}(r_1) = \sum_{J=1}^N \frac{-Z_J}{|r_1 - R_J|}$ traduit l'interaction coulombienne de l'électron 1 avec les N noyaux du système. Ce terme directement issu du Hamiltonien électronique global H_e possède les propriétés de symétrie du système.
- Le terme biélectronique qui traduit la partie classique de l'interaction coulombienne peut s'exprimer en fonction de la densité électronique du système : $U(r_1) = \int_{\text{espace}} \frac{|\rho(r_2)|}{|r_1 - r_2|} dr_2$
- Le dernier terme correspond à l'opérateur d'échange $V_x(r_1)$ qui est un terme purement quantique découlant du principe d'indiscernabilité des électrons.

A.1.3 Le problème de la corrélation électronique

L'approche HF introduit une erreur systématique sur l'énergie totale due à l'approximation orbitale qui ne tient pas compte du fait que les mouvements des électrons sont corrélés. D'une façon générale, deux événements sont corrélés si la probabilité de l'un est modifiée par la survenue de l'autre. Dans ce cadre, la corrélation électronique repose sur deux phénomènes.

- Deux électrons se repoussent en tant que corpuscules chargés négativement.
- Deux électrons de même spin se repoussent en tant que fermions.

Ainsi la présence d'un électron en un point diminue-t-elle la probabilité de présence d'un second électron à proximité, a fortiori s'il est de même spin. L'introduction de la fonction de distribution de paire $g(r_1, r_2)$ qui se définit comme la probabilité de trouver un électron à la position $r_1 + r_2$ si un autre électron est en position r_2 permet de mieux comprendre la représentation imagée de ce phénomène : "trou de Coulomb" et "trou de Fermi". Ils annihilent plus ou moins, respectivement, l'apparition dans le voisinage immédiat d'un électron donné, d'une particule négative et d'une particule de même spin. Par exemple, le tracé de la fonction de distribution de paire [2] dans le cas d'un gaz homogène d'électrons (voir figure A.1) montre que la probabilité de présence des deux électrons en un même point ($g(r)=0$) est égale à 1/2 au niveau Hartree-Fock, ce qui constitue une conséquence directe de l'application du

principe de Pauli. L'ajout de la corrélation électronique permet de réduire cette valeur, en améliorant la prise en compte de la répulsion électronique entre les deux électrons qui devient importante quand les électrons se rapprochent.

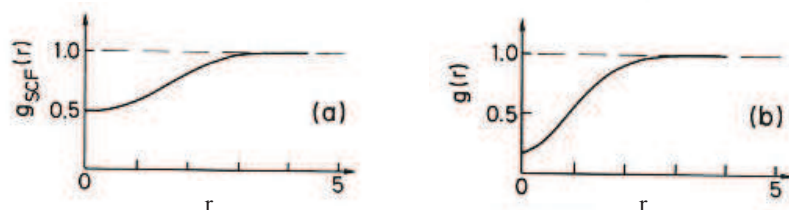


Figure A.1 – Fonction de distribution de paire dans le cas d'un gaz homogène d'électrons : (a) dans l'approximation des électrons indépendants ; (b) en incluant la corrélation électronique

Les méthodes post-Hartree-Fock mises en oeuvre pour pallier les déficiences de la méthode HF reposent sur une expression multiconfigurationnelle de la fonction d'onde multiélectronique à partir d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater Δ_I correspondant à différentes configurations électroniques. Elles reposent sur la détermination des coefficients C_I du développement de la fonction d'onde dans la base des déterminants de Slater Δ_I construits à partir de la base des fonctions d'onde monoélectroniques, déduites du calcul Hartree-Fock initial :

$$\Psi_L = \sum_I C_{IL} \Delta_I \quad (\text{A.1.18})$$

Les méthodes post-Hartree-Fock peuvent être classées, de manière formelle, en trois grandes familles selon la démarche adoptée pour résoudre l'équation électronique :

- les méthodes perturbatives nécessitent la définition d'une base de qualité et le choix d'une partition (de type Moller-Plesset [3] (MP_n), par exemple) de l'opérateur Hamiltonien qui influera sur la convergence de la série perturbative dans une approche de type Rayleigh-Schrödinger ;
- les méthodes d'interaction de configurations (IC) visent à résoudre variationnellement l'équation de Schrödinger aux états propres en utilisant une base de configurations qui peut être construite a priori (SDQCI) ou itérativement sur un critère perturbatif (MRSDCI [4]) ;
- les méthodes dites de paires, comme la méthode coupled cluster [5, 6], qui évaluent l'énergie de corrélation de paires d'électrons en interaction présentent l'avantage, considéré actuellement comme essentiel, d'assurer la n-dépendance de l'énergie (problème de la "size consistency").

Le problème essentiel posé par ces approches réside dans la dimensionnalité de la base des déterminants et donc dans la manière dont on sélectionne les configurations intervenant dans la base de développement, en théorie de dimension infinie. En effet, même pour une base de fonctions mono-électroniques de dimension modeste, le nombre de configurations à considérer dépasse très vite les possibilités des algorithmes de diagonalisation les plus performants. En conséquence, dans l'état actuel des moyens de calcul informatiques, ces méthodes ne peuvent être appliquées qu'à des systèmes moléculaires possédant un faible nombre d'atomes. Elles se révèlent donc inadaptées pour les systèmes de grande dimensionnalité auxquels nous nous sommes intéressés. Pour ces derniers, la prise en compte de la corrélation électronique repose essentiellement sur la mise en oeuvre des méthodes monodéterminantales de type Density Functional Theory : elles permettent de réduire nettement les temps de calcul, tout en donnant, généralement, compte tenu de la paramétrisation bien adaptée des potentiels d'échange et de corrélation disponibles, des résultats comparables à ceux des méthodes post-Hartree Fock les plus performantes dans le cas des systèmes moléculaires. Néanmoins, notons que plusieurs équipes travaillent sur la mise en oeuvre de méthodes post-Hartree Fock adaptées au traitement des systèmes périodiques. Par exemple, le programme CRYSCOR [7] développé par l'équipe du professeur Dovesi repose sur une approche locale de la corrélation électronique au niveau MP_2 .

A.1.4 Les méthodes Density Functional Theory

Les méthodes de type **DFT [8] (Density Functional Theory)** présentent l'avantage d'introduire les effets de corrélation électronique dans une approche de type Hamiltonien monoélectronique. Le formalisme des méthodes DFT est basé sur les deux théorèmes fondateurs de Hohenberg et Kohn [9] selon lesquels la densité électronique $\rho(r)$ contient toutes les caractéristiques physiques du système dans l'état fondamental. En particulier, l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ qui a pour expression :

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{NCT}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{A.1.19})$$

dans laquelle :

– l'énergie cinétique $T[\rho]$ est une fonctionnelle inconnue que l'on décompose selon :

$$T[\rho] = T_{HF}[\rho] + T_C[\rho] \quad (\text{A.1.20})$$

Chapitre A : Partie théorique - Approche quantique des systèmes cristallins parfaits

à partir de l'énergie cinétique obtenue dans l'approche orbitale HF. La fonctionnelle $T_C[\rho]$ est toujours inconnue ;

– l'énergie potentielle $U[\rho]$ traduit l'interaction coulombienne classique entre deux densités de charges :

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int_{\text{espace}} \int_{\text{espace}} \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{A.1.21})$$

– $E_{NCT}[\rho]$ contient tous les termes purement quantiques résultant de cette interaction (échange et corrélation électronique)

– $V_{ext}[\rho] = \int_{\text{espace}} V_{ext}(r)\rho(r)dr$ se réfère à l'interaction entre la densité de charge $\rho(r)$ et l'ensemble des noyaux atomiques, $V_{ext}(r)$ étant le potentiel défini dans l'équation B.1.17.

En réalité, l'expression de la fonctionnelle énergie utilisée dans l'approche DFT regroupe tous les termes inconnus dans le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$:

$$E[\rho] = T_{HF}[\rho] + U[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{A.1.22})$$

Par analogie avec le principe variationnel, Hohenberg et Kohn ont montré que la densité électronique exacte de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie :

$$E_O = \min(E[\rho]) \quad (\text{A.1.23})$$

À partir de cette propriété variationnelle, Kohn et Sham [10, 11], ont proposé d'exprimer la densité électronique à partir de fonctions monoélectroniques ou orbitales Kohn-Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i^{KS}(r)|^2 \quad (\text{A.1.24})$$

ce qui revient à considérer le système étudié comme un ensemble d'électrons sans interaction mais de même densité électronique que le système étudié. Cette densité électronique correspondrait à une fonction d'onde monodéterminante construite sur les spin-orbitales $\varphi_i^{KS}(r)$. La réintroduction d'une telle fonction d'onde permet de calculer l'énergie cinétique du système de manière exacte. Dans ce cadre, la détermination de la densité électronique se ramène à la recherche des fonctions propres de l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham :

$$\hat{F}_1^{KS} = \frac{-\nabla_1^2}{2} + U(r_1) + V_{ext}(r_1) + V_{XC}(r_1) \quad (\text{A.1.25})$$

dans lequel le potentiel d'échange corrélation $V_{XC}(r)$ s'écrit $V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)}$.

On se ramène alors à la résolution de l'équation intégral-différentielle suivante :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \sum_{J=1}^N \left(\frac{-Z_J}{|r_1 - R_J|} \right) + \int_{\text{espace}} \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_2 + V_{XC}(r_1) \right] \varphi_i(r_1) = \epsilon_i \varphi_i(r_1) \quad (\text{A.1.26})$$

A ce stade, le problème principal reste la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation pour laquelle il n'existe pas d'expression analytique. Deux approximations sont couramment utilisées pour calculer cette fonctionnelle universelle :

- l'approximation locale : Local Density Approximation (LDA)
- l'approximation non locale : Generalised Gradient Approximation (GGA).

Dans **l'approximation locale (LDA)** qui s'appuie sur les propriétés du gaz homogène d'électrons, la densité électronique est considérée comme étant localement constante et la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\varphi(r)]$ s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int_{\text{espace}} V_{XC}[\rho(r)] dr \quad (\text{A.1.27})$$

V_{XC} représente la densité d'énergie d'échange-corrélation, abusivement appelée « énergie d'échange corrélation monoélectronique ». La partition de $V_{XC}[\rho]$ en deux termes (d'échange V_X et de corrélation V_C) permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac pour le gaz homogène d'électrons.

$$V_X[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{3}{4}} \quad (\text{A.1.28})$$

En revanche, l'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons n'est pas connue exactement mais des expressions approchées permettent de décrire les faibles et les hautes densités électroniques. Dans la pratique, cette approximation qui considère que, localement, la densité électronique se comporte comme dans le cas d'un système homogène donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Cependant, certaines grandeurs comme les énergies de cohésion sont fortement surestimées (de l'ordre de 15%) ; d'autres telles que les longueurs de liaisons et les gaps sont sous-estimées.

Au-delà des méthodes dites locales, la prise en compte de la non-uniformité de la densité électronique conduit à introduire le gradient de la densité électronique $\nabla_r(\rho)$ dans les expressions de V_{XC} . Ces approches dites GGA (Generalized Gradient Approximation) améliorent la description de certains systèmes (comme les systèmes ioniques) par rapport à la LDA, mais conservent toujours un mauvais comportement asymptotique de la fonction de distribution.

La prise en compte du terme d'échange au travers d'un potentiel dans les méthodes DFT conduit à une surévaluation de l'interaction coulombienne entre les électrons due à la non compensation des termes de Coulomb et d'échange quand l'électron interagit avec lui-même. Cette surévaluation favorise la délocalisation des électrons qui tendent alors à minimiser leur répulsion, d'où l'erreur systématique, bien connue, de la DFT qui tend à sous-estimer les gaps (bande d'énergie interdite). Ce défaut peut s'avérer crucial dans le cas des systèmes fortement corrélés, en particulier pour les métaux de transition qui possèdent des électrons d ou f fortement localisés. Une manière d'améliorer le modèle consiste à séparer le traitement de la densité électronique délocalisée par l'hamiltonien Kohn-Sham et celui des électrons localisés par un terme correctif supplémentaire de type Hubbard qui nécessite la détermination d'un paramètre U traduisant la répulsion moyenne entre les électrons concernés. L'alternative des fonctionnelles hybrides repose, quant à elle, sur l'introduction d'une partie de l'échange Hartree-Fock exact dans le potentiel d'échange, la paramétrisation intervenant au niveau du pourcentage de mélange adopté.

L'objectif des méthodes utilisant des fonctionnelles hybrides est de mélanger les énergies d'échange calculées de manière exacte dans la méthode HF avec celles obtenues par des méthodes de la DFT afin d'obtenir le meilleur résultat dans la description du système. Parmi ces méthodes mixtes, la méthode B3LYP [12], dans laquelle l'énergie d'échange est calculée par la méthode de Becke [13] à trois paramètres et la corrélation par la méthode de Lee, Yang et Parr [14], est très utilisée par les chimistes.

A.1.5 Les bases de développement

Les deux types d'approches que nous venons de décrire, HF et DFT, s'inscrivent dans le cadre d'une description monodéterminantale de la fonction d'onde pluriélectronique de l'état fondamental. Elles reposent sur la résolution d'une équation integro-différentielle du type :

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} + U(r) + V_{ext}(r) + V_{XC}(r) \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (\text{A.1.29})$$

La différence entre les deux méthodes intervient au niveau de terme $V_{XC}(r)$ qui ne contient que le terme d'échange dans l'approximation Hartree Fock.

En pratique, les orbitales moléculaires (ou cristallines) sont développées sur une base de fonctions $\chi_\mu(r)$ qui doit réaliser un pavage de l'espace moléculaire ou cristallin le plus complet possible. Le choix de la base de développement conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. Pour une mise en œuvre efficace, une base de développement doit répondre à certaines caractéristiques :

- le nombre de fonctions nécessaires pour un pavage efficace de l'espace ne doit pas être trop élevé ;
- le calcul des représentations des différents opérateurs dans la base considérée doit être rapide et aisé d'un point de vue algorithmique ;
- la description de l'espace moléculaire ou cristallin doit pouvoir être améliorée par l'ajout de fonction de même nature ;
- elle doit garantir un pavage homogène de l'espace aussi bien autour des noyaux que dans l'espace internucléaire ;

Les fonctions de base utilisées peuvent être de nature très diverse, surtout pour traiter les systèmes cristallins.

- L'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) utilisée dans le cadre des calculs moléculaires repose sur l'utilisation de **fonctions de base localisées** de type orbitales atomiques, produits d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire (généralement une harmonique sphérique), centrées sur les sites atomiques. Les différents types de bases localisées s'identifient par le choix des fonctions qui traduisent les parties radiales des orbitales atomiques. L'utilisation de combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes (GTO) de la forme : $g(\alpha, r) = C e^{-\alpha r^2} x^{m_1} y^{m_2} z^{m_3}$ simplifie notablement le calcul des intégrales biélectroniques qui interviennent dans le calcul de la représentation de l'opérateur monoélectronique. Néanmoins les orbitales de Slater (STO) : $s(\xi, r) = C r^{n-1} e^{(-\xi r)} x^{m_1} y^{m_2} z^{m_3}$ sont plus précises pour décrire la zone de l'espace autour des noyaux. Une autre possibilité est l'utilisation de fonctions purement numériques. Dans le cas des solides, malgré la nécessaire mise en œuvre d'algorithmes de calcul d'intégrales plus sophistiqués, l'avantage de bases de fonctions atomiques, en plus de leur aptitude à traduire les densités électroniques fortement localisées, est de permettre de transposer, au niveau périodique, les analyses

des propriétés électroniques en termes d'orbitales atomiques et d'environnements chimiques, très utilisées au niveau moléculaire par la communauté des chimistes théoriciens.

- **Les ondes planes** qui ne dépendent ni de la position, ni de la nature des atomes présents dans la maille apparaissent comme les fonctions idéales pour décrire les systèmes cristallins. De plus, comme, par essence, elles possèdent un caractère fortement délocalisé dans l'espace, elles semblent plus aptes à décrire la délocalisation électronique qui caractérise les matériaux conducteurs. Cependant, elles s'avèrent inaptées à décrire précisément l'évolution des propriétés électroniques à proximité des noyaux où l'évolution du potentiel se traduit par une fonction variant en $1/r$. L'utilisation de ces bases est alors, en général, couplée à la mise en œuvre de pseudopotentiels visant à reproduire la variation du potentiel au voisinage des noyaux.
- Une alternative développée dans le cadre des approches PAW (Augmented Plane Wave) ou LAPW (Linear Augmented Plane Wave) consiste, pour les systèmes cristallins, à utiliser des **bases mixtes** constituées de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes.

L'introduction des fonctions de base $\chi_\mu(r)$, quelle que soit leur nature, permet de se ramener, à partir de l'équation (B.1.29) à la résolution d'un système d'équations du type :

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{i\nu} = 0 \quad (\text{A.1.30})$$

dans lesquelles :

- $F_{\mu\nu} = \int_{\text{espace}} \chi_\mu(r) \hat{F} \chi_\nu(r) dr$ est un des éléments de la représentation F de l'opérateur monoélectronique dans la base de développement.
- $S_{\mu\nu} = \int_{\text{espace}} \chi_\mu(r) \chi_\nu(r) dr$ est l'intégrale de recouvrement entre les deux fonctions χ_μ et χ_ν .
- $C_{i\nu}$ est le coefficient du développement de la fonction monoélectronique φ_i sur la fonction χ_ν :

$$\varphi_i = \sum_{\nu} C_{i\nu} \chi_\nu$$

En pratique, la résolution de ces équations nécessite la mise en œuvre de l'algorithme itératif du champ autocohérent (Self Consistent Field). Comme le montre la figure 2, à chaque itération, on résout une équation matricielle [15] du type :

$$FC = SCE \quad (\text{A.1.31})$$

dans laquelle C est la matrice des coefficients $C_{i\nu}$, E la matrice diagonale des énergies orbitales ϵ_i et S la matrice des recouvrements $S_{\mu\nu}$.

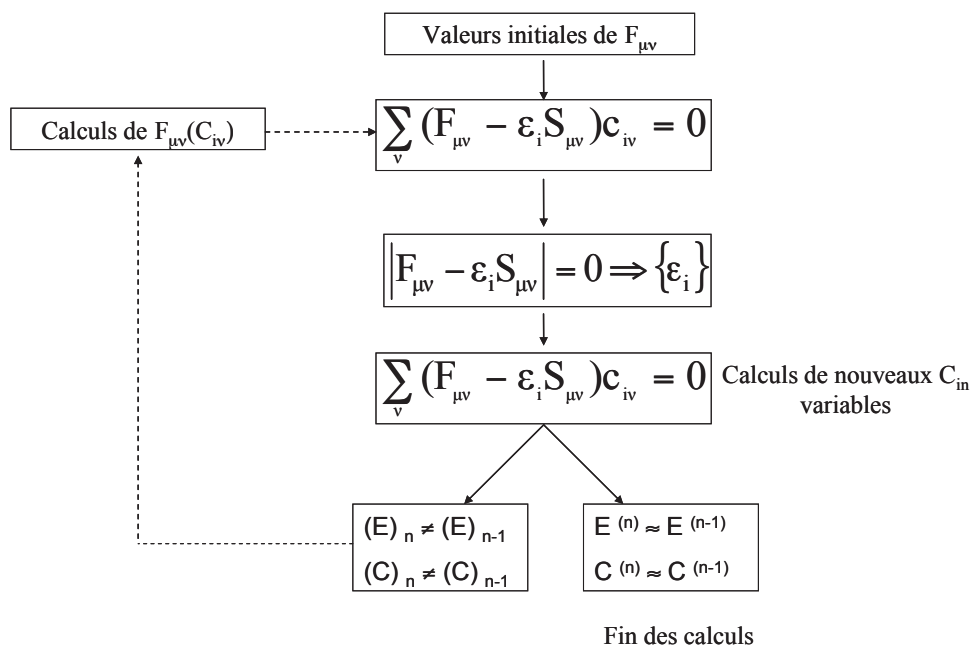


Figure A.2 – Description de l’algorithme du champ autocohérent

A.2 Application aux systèmes périodiques

Malgré des progrès techniques considérables au niveau des calculateurs informatiques, la limitation majeure des approches quantiques au niveau de leur mise en œuvre est due à leur coût en taille mémoire et temps de calcul qui augmente très vite avec la taille de la base de développement et donc du nombre d’atomes présents dans le système.

Dans ce cadre, le traitement quantique des systèmes cristallins (bulk ou surface), en théorie de taille infinie, ne peut être envisagé qu’en exploitant leur périodicité, ce qui permet de se ramener à un nombre fini de particules, celles qui appartiennent à la maille élémentaire. Plusieurs logiciels de calcul de structures électroniques des systèmes périodiques existent à l’heure actuelle, parmi lesquels on peut citer ABINIT [16], ADF-BAND [17, 18], CRYSTAL [19], SIESTA [20], VASP [21–23], WIEN2K [24], GAUSSIAN09 [25], Leur point commun réside dans la résolution variationnelle d’un Hamiltonien monoélectronique de type Fock ou Kohn-Sham en exploitant les propriétés de symétrie de translation des systèmes considérés au travers de l’application du théorème de Bloch. Notons que cela suppose que l’opérateur monoélectronique de Fock défini dans le cadre de la méthode Hartree-Fock ou celui de

Kohn-Sham dans la méthode de la fonctionnelle densité possède la périodicité de l'édifice cristallin (ce qui n'est pas nécessairement acquis compte tenu du comportement à longue distance de l'opérateur de Coulomb, par exemple). Ces programmes de calcul se différencient, comme le montre la figure 3, essentiellement par le choix de la base de développement qu'ils utilisent (bases localisées pour ADF-BAND [17], CRYSTAL [19] et SIESTA [20], bases d'ondes planes pour ABINIT [16], VASP [21] et bases mixtes pour WIEN2K [24]) et la forme du potentiel qui peut être prise en compte par des pseudopotentiels (VASP [21], ABINIT [16], SIESTA [20]) ou des potentiels de type Muffin-tin (WIEN2K [24]). Remarquons que dans certains codes, certains effets relativistes peuvent être introduits au niveau du terme énergie cinétique.

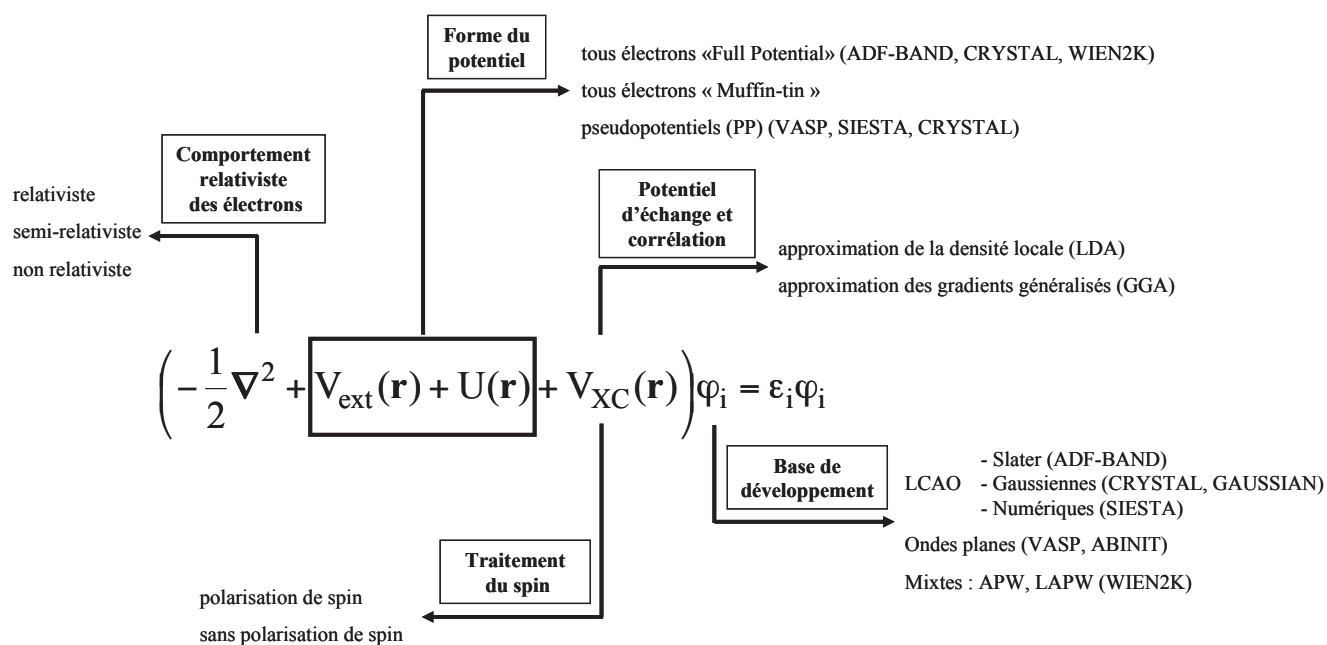


Figure A.3 – Schéma présentant les différentes options proposées par les logiciels de calculs de fonctions d'onde électroniques périodiques

A.2.1 Méthode de calcul à base de pseudopotentiels (utilisée dans VASP)

L'approche par pseudo-potentiels (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques. Il s'agit d'un couplage d'onde plane et de PP, moyennant l'utilisation de la technique de transformée de Fourier. L'avantage d'une telle méthode est qu'elle est extrêmement précise et rapide pour la modélisation des matériaux. Dans la méthode PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées lorsque la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs méthodes ont été élaborées dans ce cadre et

intégrés dans des codes tels que CASTEP, SIESTA, ABINIT ou VASP. Dans le cas de nos calculs, nous avons utilisé des PP standards.

Dans la plupart des systèmes, les électrons de coeur sont fortement liés au noyau et ne répondent pas au mouvement plus rapide des électrons de valence, une approximation serait alors de les considérer comme inertes. Cette approximation est appelée coeur gelé ("frozen core approximation"). Par ailleurs, la méthode à base de PP respecte les approximations suivantes :

- le potentiel de coeur est remplacé par un PP dont la fonction d'onde de l'état de base, appelée Ψ^{PS} , reproduit la fonction d'onde tous-électrons en dehors d'un rayon de coeur r_c choisi. Cela permet d'éliminer les états de coeur et autorise l'orthogonalisation des fonctions d'onde de valence.
- Les pseudo-fonctions d'ondes résultantes Ψ^{PS} sont suffisamment lisses pour de nombreux éléments, et peuvent être décrites en utilisant des ondes planes à faibles nombre de vecteurs du réseau réciproque K . Les ondes planes deviennent ainsi une base simple et efficace de Ψ^{PS} .
- Les PP nécessitent d'être générés, ce qui est la partie la plus délicate de la méthode. La durée de ce processus est plus longue que le calcul lui-même.

En 1990, David Vanderbilt a introduit une nouvelle approche dans laquelle les Ψ^{PS} doivent coïncider avec les fonctions d'onde tous-électrons au-delà de r_c . À cette fin, les grandes valeurs pour r_c sont retenues. Les pseudo-potentiels proposés par Vanderbilt sont destinés à des calculs à grande échelle où le coût de génération de PP est négligeable devant celui du calcul DFT proprement dit.

Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait à 0 K, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique. Les potentiels externes ainsi engendrés par les électrons ont une périodicité égale à la longueur l de la maille unitaire. Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur r peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$V(r + l) = V(r) \tag{A.2.1}$$

Cette expression est la condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch. Ce dernier permet d'exprimer la fonction d'onde Ψ_k d'une particule unique dans un cristal parfait en termes de fonctions de Bloch associées aux vecteurs k de la zone de Brillouin :

$$\Psi_k(r + R_L) = e^{ikR_L} \Psi_k(r) \quad (\text{A.2.2})$$

k étant un vecteur de la zone de Brillouin et R_L un vecteur de translation du réseau direct. Le terme $e^{ikR_L} \Psi_k(r)$ représente la partie périodique de la fonction d'onde. Le deuxième terme peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'onde correspondent aux vecteurs de maille réciproques de cristal. Le théorème de Bloch permet de décrire les conditions aux limites pour les fonctions d'ondes d'une particule unique selon la formulation suivante :

$$\Psi_k = e^{ikr} \sum_K C_K(k) e^{iKr} = e^{ikr} w(k, r) \quad (\text{A.2.3})$$

où K représente les vecteurs du réseau réciproque. Le traitement d'un nombre infini de mailles revient alors à exprimer la fonction d'onde en termes d'un nombre infini de vecteurs réciproques k dans la zone de Brillouin. Les fonctions d'onde des points k présents dans cette zone, s'expriment en termes d'une base d'ondes planes discrètes appartenant à une série infinie de Fourier. Chacun des coefficients $C_{G(k)}$ représente une énergie cinétique $\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |k + G|^2$. Un rayon de coupure ("cut-off") est introduit, permettant de réduire la base à une dimension finie. Ce cut-off des énergies cinétiques induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Une amélioration serait d'augmenter le rayon de coupure. Le cut-off est fonction du système étudié.

A.2.2 Méthode de calcul à bases d'orbitales atomiques (utilisée dans CRYSTAL)

Cette approche consiste à utiliser, pour des systèmes cristallins, des bases d'orbitales atomiques construites comme des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes.

Dans cette étude, nous avons travaillé avec des bases où tous les atomes sont traités en tous-électrons (voir tableau A.1).

Atome	Couche	Exposant (bohr ⁻²)	Coefficient		
			s	p	d
Cobalt	1s	341701.0	2.270E-04		
		48850.0	1.929E-03		
		10400.9000	0.0111		
		2718.9900	0.0501		
		819.6610	0.1705		
		283.8780	0.3692		
		11.0170	0.4033		
	2sp	46.4757	0.1433		
		855.5580	-0.0054	0.0088	
		206.5040	-0.00684	0.0620	
		69.0516	-0.1316	0.2165	
		27.2653	0.2616	0.4095	
		11.5384	0.6287	0.3932	
		4.2017	0.2706	0.2250	
	3sp	51.5542	0.0182	-0.0287	
		18.9092	-0.2432	-0.0937	
		7.7251	-0.8490	0.2036	
		3.5428	0.8264	1.4190	
		1.4914	1.0	1.0	
	4sp'	0.6075	1.0	1.0	
3d		29.9009			0.0617
		8.1164			0.2835
		2.6433			0.5290
		0.8869			0.4976
3d'	0.2648			1.0	
Lithium	1s	840.0	2.640E-03		
		217.5000	0.0085		
		72.3000	0.0335		
		19.6600	0.1824		
		5.0440	0.6379		
		1.5000	1.0		
		0.5140	1.0	1.0	
Oxygène	1s	8020.0	0.0011		
		1338.0	0.0080		
		255.4000	0.0532		
		69.2200	0.1681		
		23.9000	0.3581		
		9.2640	0.38855		
		3.8510	0.1468		
	2sp	1.2120	0.0728		
		49.4300	-0.0088	0.0096	
		10.4700	-0.0915	0.0696	
		3.2350	-0.0402	0.2065	
		1.2170	0.2790	0.3470	
		0.4520	1.0	1.0	
2sp''	0.1679	1.0	1.0		
	d*	0.4510			1.0

Tableau A.1 – Bases tous-électrons utilisées dans le calcul LCAO-DFT pour les atomes de cobalt, de lithium et d'oxygène (composé LiCoO₂)

Bibliographie

-
- [1] *Quantum Theory of Molecules and Solids vol. 1.* McGraw-Hill, (1969).
- [2] P. Fulde and G. Stollhoff. *Int. J. Quant. Chem.* 42, (1992) 103.
- [3] C. Moller and M. S. Plesset. *Phys. Rev.* 46, (1934) 618.
- [4] B. Huron, P. Rancunel, and J. P. Malrieu. *J. Chem. Phys.* 58, (1973) 5745.
- [5] J. A. Pople, R. Krishnan, A. B. Schlegel, and J. S. Brinkley. *Int. J. Quant. Chem.* 15, (1978) 545.
- [6] R. J. Barlett and G. D. Purvis. *Int. J. Quant. Chem.* 14, (1978) 516.
- [7] C. Pisani, M. Busso, G. Capecchi, S. Casassa, R. Dovesi, L. Maschio, C. Zicovich-Wilson, and M. Schutz. *J. Chem. Phys.* 122, (2005) 094113.
- [8] *Density Functional Theory of atoms and molecules.* (1989).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B* 136, (1964) 864.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev. A* 140, (1965) 1133.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev. A* 86, (1965) 545.
- [12] A. D. Becke. *Phys. Rev. A* 38, (1988) 3098.
- [13] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* 98, (1993) 5648.
- [14] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B* 37, (1988) 785.
- [15] C. C. J. Roothaan. *Rev. Modern. Phys.* 23, (1951) 69.
- [16] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D. R. Hamann, and D. C. Allan. *Zeit. Kristallogr.* 220, (2005) 558.
- [17] G. te Velde and E. J. Baerends. *Phys. Rev. B* 44, (1991) 7888.
- [18] G. te Velde and E. J. Baerends. *J. Comput. Phys.* 99, (1992) 84.
- [19] *CRYSTAL03, User's Manual.* Universita di Torino, Torino, (1996).
- [20] M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal. *J. Phys. : Condens. Matt.* 14, (2002) 2745.
- [21] G. Kresse and J. Furthermuller. *Comput. Mater. Sci.* 6, (1996) 15.
- [22] G. Kresse and J. Furthermuller. *Phys. Rev. B* 55, (1996) 11196.

BIBLIOGRAPHIE

- [23] G. Kresse and J. Joubert. *Phys. Rev. B* 59, (1999) 1758.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. *Comput. Phys. Commun.* 59, (1990) 399.
- [25] *Gaussian Inc.*, (2004).

ANNEXE B

Partie expérimentale - Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) et adsorption de sondes gazeuses

B.1 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X

La spectroscopie de photoélectrons occupe une place unique parmi les moyens d'étude, au plan chimique, des surfaces des matériaux. Elle doit largement sa popularité à la variété des problèmes scientifiques et technologiques qu'elle contribue à résoudre. Dans le cas des solides, elle offre un haut degré de sélectivité pour les couches de surface (20 à 50 Å), ce qui peut représenter un avantage comme un inconvénient (selon le cas). Les potentialités de la méthode pour la caractérisation des structures locales et des propriétés électroniques proviennent tant de l'examen des pics de coeur et de leurs structures satellites que de l'étude des bandes de valence.

B.1.1 Principe général de la photoémission

La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X analyse les électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation d'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} à l'énergie de liaison E_L ou potentiel d'ionisation du photoélectron k :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k)$$

$$\text{Soit } E_{cin}(k) = h\nu - E_L$$

$$\text{avec } E_L = E_f^k(N-1) - E_i^k(N)$$

où E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron

E_i et E_f sont les énergies totales du système dans les états initial (N électrons) et final ($N-1$ électrons) de la photoémission ;

$h\nu$ est l'énergie du photon - *en XPS sur les appareillages de laboratoire, deux rayonnements sont classiquement utilisés : $AlK\alpha = 1486,6$ eV ; $MgK\alpha = 1253,6$ eV.*

Les spectres fournissent la distribution énergétique des photoélectrons. L'observation d'un pic résulte de l'existence d'un état final ionisé séparé de l'état initial neutre par une quantité définie comme étant l'énergie de liaison E_L de l'électron.

Le principe de la mesure consiste à déterminer l'énergie cinétique du photoélectron. Tous les éléments (sauf H et He) peuvent être analysés.

Après la photoionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental selon deux processus :

- l'effet Auger : un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, éjecté à son tour de l'ion ;
- la fluorescence X : un électron d'une orbitale plus externe comble, là aussi, la vacance laissée par le photoélectron - cette désexcitation du système se traduit par l'émission de rayons X.

L'effet Auger se rencontre le plus souvent pour les atomes légers ($Z < 35$), tandis que la fluorescence X est plus probable pour les atomes lourds.

B.1.2 Mesure expérimentale d'énergie de liaison

La dispersion des valeurs reportées pour les énergies de liaison des niveaux électroniques de composés semblables est souvent importante [1, 2] ; cette observation met en évidence la difficulté de mesurer des énergies de liaison absolues principalement dans le cas de composés non conducteurs.

Pour un **conducteur**, en contact électrique avec le spectromètre, la situation est simplifiée par l'égalisation des niveaux de Fermi, qui sont utilisés comme niveau de référence (voir figure B.1).

$$E_L = h\nu - E_{cin} - \Phi_{spectromètre}$$

Mentionnons que $\Phi_{spectromètre}$ est une constante ; on l'élimine facilement en observant la densité d'états au niveau de Fermi et en fixant le zéro de l'échelle d'énergie.

Le problème posé par les échantillons **isolants** est double [3–5] (voir figure B.2) :

- la création d'une charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon suite à la photoionisation élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d'électrons de faible énergie, produit par un canon (flood gun), uniformise et diminue cette charge, mais le point de neutralisation est difficilement déterminé, et l'échantillon se charge généralement négativement ;
- les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont pas en équilibre ; il s'en suit une différence entre la valeur d'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre (E_L mesurée) et la valeur réelle dans l'échantillon (E_L exacte) :

$$\begin{aligned} \text{dans le spectromètre : } E_{L\text{mesurée}} &= h\nu - E_{cin} - \Phi_{spectromètre} \\ \text{par rapport à l'échantillon : } E_{L\text{exacte}} &= h\nu - E_{cin} - \Phi_{spectromètre} + \Phi^* \\ E_{L\text{exacte}} - E_{L\text{mesurée}} &= \Phi^* - \Phi_{échantillon} + \Phi_{spectromètre} \end{aligned}$$

B.1 La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X

$$= \Phi^* + \Phi_{contact}$$

Φ^* est l'énergie nécessaire pour amener l'électron du niveau du vide de l'échantillon au niveau du vide du spectromètre

$$\Phi_{contact} = \Phi_{spectromètre} - \Phi_{échantillon}$$

L'énergie de liaison mesurée diffère de l'énergie de liaison dans l'échantillon par des grandeurs dépendant de l'échantillon et des conditions expérimentales. Il est donc nécessaire d'opérer par calibrage interne. Les expérimentateurs se réfèrent fréquemment à la raie 1s du carbone de contamination posée à 285,0 eV mais cette valeur peut fluctuer selon le spectromètre, le support utilisé, etc. ; d'autres calibrages sont utilisés tel le dépôt d'un film mince d'or ou l'addition d'un composé inerte (hexatriacontane).

Le calibrage des échantillons isolants est donc un problème complexe dont on peut s'affranchir au mieux en effectuant des études comparatives avec des travaux réalisés selon la même systématique.

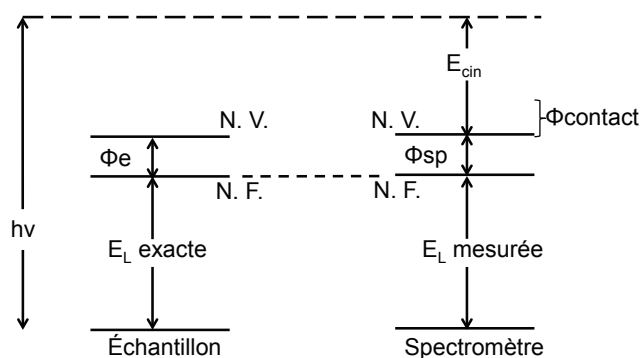


Figure B.1 – Diagramme des niveaux d'énergie pour des expériences XPS (NV : niveau du vide, NF : niveau de Fermi) pour un échantillon **conducteur**

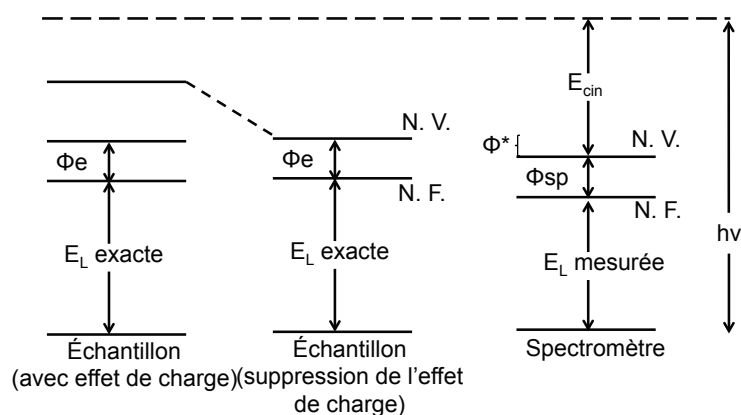


Figure B.2 – Diagramme des niveaux d'énergie pour des expériences XPS (NV : niveau du vide, NF : niveau de Fermi) pour un échantillon **isolant**

B.1.3 Pics de coeur

B.1.3.1 Caractéristiques générales

Le spectre de photoélectrons induits par rayons X se divise en deux régions : les pics de coeur et la bande de valence. Les pics de coeur correspondent à l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique ; ils émergent d'un fond continu résultant des collisions inélastiques subies par certains électrons au cours de leur trajet dans le solide. Le nombre de pics de coeur accessibles pour un élément donné est fonction de l'énergie excitatrice ; les sources généralement utilisées ($AlK\alpha$, $MgK\alpha$) permettent l'analyse d'au moins un pic de coeur pour tous les éléments à partir du lithium.

Dans la deuxième rangée du tableau périodique, qui renferme les atomes constitutifs des composés organiques (carbone, azote, oxygène, fluor), seul le niveau 1s se situe dans la région des pics de coeur. Les éléments de la rangée suivante, dont le soufre et le chlore, offrent quant à eux des possibilités plus étendues. Cependant, la raie 2p est de loin la plus étudiée ; elle apparaît en effet plus fine que son homologue 2s, et permet ainsi une analyse plus précise de l'énergie de liaison et une mise en évidence plus aisée de l'existence de différentes contributions.

À ce stade, il nous paraît intéressant de décrire brièvement les facteurs influençant la largeur de raie. On peut distinguer les facteurs liés à l'appareillage utilisé et ceux qui sont intrinsèques au processus de photoémission. Ainsi, la largeur finale du signal XPS peut dépendre de la largeur de la distribution en énergie des photons incidents. La raie excitatrice $K\alpha$ de l'aluminium présente des satellites $\alpha_{3,4}$ et β ; l'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner la raie $K\alpha_{1,2}$ et de diminuer sensiblement sa largeur naturelle. D'autre part, la largeur de raie résultant du processus de photoémission est reliée, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, au temps de vie de l'état ionisé :

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t}$$

Donc, plus la vacance électronique est instable (Δt petit), plus on observe un élargissement du signal. La photoionisation des couches électroniques de plus en plus profondes d'un atome conduit à des états ionisés dont le temps de vie devient de plus en plus court ; il en résulte donc un élargissement graduel des raies. En conséquence, l'analyse XPS se révèle généralement la plus fructueuse pour le niveau de coeur le plus externe. Ainsi se justifie le choix de la raie 2p pour les éléments de la troisième rangée.

B.1.3.2 Déplacement chimique

La principale information tirée de l'étude d'un pic de cœur est sa position sur l'échelle d'énergie de liaison. La comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques. Ainsi, dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome électroattracteur. Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie ; l'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome électropositif est donc diminuée : il apparaît sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison. Voici à titre d'exemple quelques valeurs de déplacement chimique pour des dérivés sulfurés :

Composé	E_L S $2p_{3/2-1/2}$ (eV)	$\Delta E_L(2p_{3/2})$ (eV)
Na₂S	160,0 - 161,2	-4
Li₂S	160,7 - 161,9	-3,3
GeS₂	162,8 - 164,0	-1,2
SiS₂	163,0 - 164,2	-1
S₈ (référence neutre)	164,0 - 165,2	0
<i>SO₃⁻</i>	167,0 - 168,2	+3,0
<i>SO₄²⁻</i>	169,0 - 170,2	+5,0

Le plus fréquemment, les variations de déplacement chimique sont discutées de façon qualitative sur la base de propriétés liées à l'état initial (atome porteur d'une charge plus ou moins importante par rapport à une référence neutre).

Parmi les approches théoriques développées pour estimer ces effets, la plus rigoureuse découle de la définition même de l'énergie de liaison et consiste à évaluer, pour chaque site considéré, caractérisé par un environnement chimique donné, les énergies totales des états final ionisé et initial neutre :

$$E_L = E_f - E_i$$

Le déplacement chimique s'exprime alors simplement comme une différence d'énergie de liaison ΔE_L .

A côté de ces approches basées sur l'évaluation directe de l'énergie de liaison, les modèles d'évaluation qui ont été utilisés sont les modèles de potentiel [6, 7]. Dans ce cadre, l'expression commune pour

traduire le déplacement chimique du niveau d'un atome A porteur d'une charge nette $q_A \neq 0$ par rapport à sa position dans un atome A de charge nulle est :

$$\Delta E_L = ka_A + V_B$$

- le 1er terme correspond à la variation d'énergie potentielle électrostatique ressentie au niveau du cœur suite à la distribution électronique différente dans les couches de valence ;
- le 2ème terme représente la différence dans le potentiel électrostatique résultant de la distribution de charges de tous les autres atomes dans l'environnement du site ionisé ; on l'exprime souvent comme :

$$V_B = e^2 \cdot \sum_{A \neq B} \frac{q_B}{r_{AB}}$$

Bien qu'ils ne considèrent que la polarisation dans l'état initial et ignorent la polarisation dynamique propre à l'état final, ces modèles de potentiel ont été utilisés avec succès. Il convient de noter comme nous l'avons déjà signalé que les applications les plus courantes concernent des corrélations qualitatives $\Delta E_L \propto q_A$.

Ces modèles ont leurs limites et des approches plus rigoureuses ont été mises en oeuvre ces dernières années [8, 9]. Elles permettent de confronter les différences d'énergie des pics de cœur d'un atome donné dans deux environnements différents avec les données d'analyse XPS.

B.1.3.3 Couplage spin-orbite

En termes de couplage de Russel–Saunders, le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation :

$$J = L \pm S$$

Le couplage spin-orbite est responsable de l'éclatement des raies en deux composantes sauf la raie s unique puisque $L = 0$ pour ce niveau. Les intensités de ces deux composantes sont fixées par la règle de multiplicité $2J + 1$. Ainsi, pour le niveau de cœur $2p$ de l'atome de soufre, la composante $2p_{3/2}$ est théoriquement deux fois plus intense que la composante $2p_{1/2}$; expérimentalement, ce rapport est voisin de 2. D'une manière générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique (différent du niveau s) est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et unique pour chaque niveau électronique ; ainsi, l'éclatement entre les composantes $S 2p_{3/2}$ et $S 2p_{1/2}$ est de l'ordre de 1,2 eV.

B.1.3.4 Effets d'état final

a) Relaxation

Si on suppose que le système ne réagit pas à la photoionisation, c'est-à-dire que l'énergie des niveaux électroniques n'est pas affectée par le départ d'un électron (concept des orbitales "gelées"), l'énergie de liaison du photoélectron correspond, au signe près, à l'énergie du niveau dont il provient, ϵ , calculée pour le composé neutre :

$$E_L = -\epsilon$$

Dans la réalité, l'état final "gelé" n'est pas le plus stable ; les niveaux électroniques se réarrangent vers un état final "relaxé". Le phénomène est suffisamment rapide (10⁻¹⁶ secondes) pour que l'électron émis "récupère" l'énergie gagnée. La relaxation est donc prise en compte dans la mesure. Ainsi dans le cas d'un solide, l'expression détaillée de l'énergie de liaison E_L par rapport au niveau de Fermi s'écrit :

$$E_L = -\epsilon - R_{\text{intra at.}} - R_{\text{intra mol.}} - R_{\text{extra}} - \Delta E_{\text{relat.}} - \Delta E_{\text{corr.}} - \Phi_s$$

où :

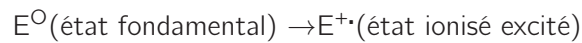
- $R_{\text{intra at.}}$ est l'énergie de relaxation atomique ; elle provient d'une stabilisation du système apportée par les orbitales de l'atome ionisé
- $R_{\text{intra mol.}}$ est l'énergie de relaxation moléculaire associée à la stabilisation apportée par tous les atomes (autres que celui ionisé) constituant la molécule
- R_{extra} est l'énergie de relaxation extramoléculaire spécifique de l'état solide ; elle résulte de la contribution des molécules voisines dans la stabilisation du système ionisé
- $\Delta E_{\text{relat.}}$ et $\Delta E_{\text{corr.}}$ correspondent aux différences d'énergie de corrections relativistes et de corrélations entre les états initial et final
- Φ_s est la fonction de travail ou travail d'extraction du solide (différence entre le niveau du vide - référence pour l'obtention de la grandeur théorique E - et le niveau de Fermi - zéro de l'échelle des énergies de liaison en XPS).

À titre d'exemple et en considérant les termes $\Delta E_{\text{relat.}}$ et $\Delta E_{\text{corr.}}$ négligeables devant les autres, l'évaluation de ces termes dans le cas du niveau C 1s du benzène [10] a conduit aux résultats suivants :

$$R_{\text{intra at.}} \approx 13,7 \text{ eV} ; R_{\text{intra mol.}} \approx 2,0 \text{ eV} ; R_{\text{extra}} \approx 1,9 \text{ eV} ; \Phi_s \approx 4,1 \text{ eV}$$

b) Raies additionnelles

Dans un processus de photoionisation, le pic primaire (généralement le plus intense) correspond au passage d'un état fondamental neutre à un état fondamental ionisé (qui bénéficie de l'intégralité de l'énergie de relaxation) :



Parmi les raies additionnelles les plus fréquemment rencontrées, on trouve les structures en multiplet et les raies "shake-up" ou "shake-off" liées aux phénomènes intrinsèques d'état final.

Structures en multiplet

Lorsque le système initial est à couche ouverte, plusieurs états finals existent suite au couplage entre les électrons non appariés de valence et l'électron de coeur non apparié résultant de la photoémission.

Ainsi l'éjection d'un électron du niveau de coeur 3s de Co^{2+} (voir figure B.3 a)) possédant des électrons "d" non appariés, conduit à deux états finals d'énergie différentes selon que le spin de l'électron célibataire de coeur est identique ou de signe opposé aux électrons de valence non appariés (voir figure B.3 b)).

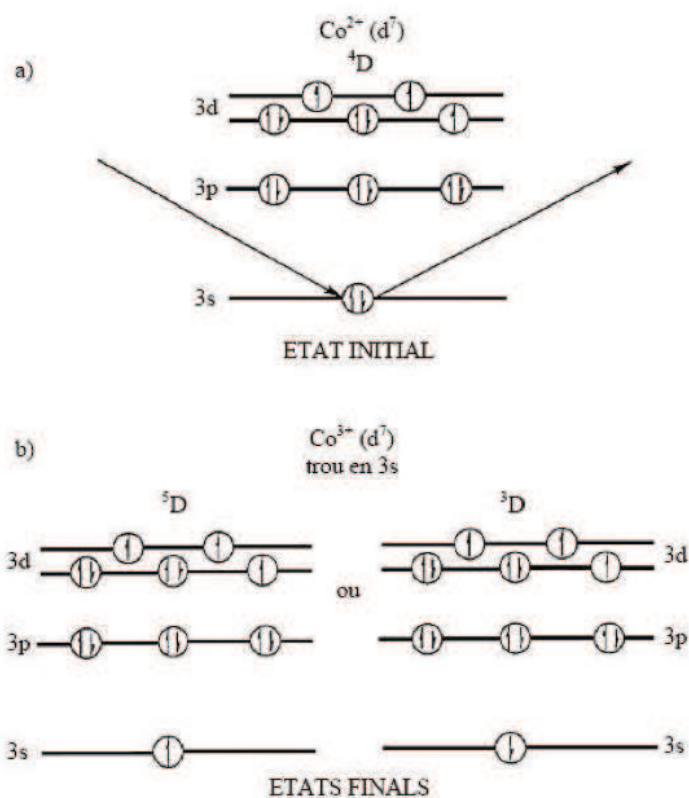


Figure B.3 – Schéma de structures en multiplet (ou "multiplet splitting") : a) état initial et b) états finals

Satellites multiélectroniques

Lors du phénomène de photoionisation, des processus à deux électrons ont une certaine probabilité à se produire. Cela se traduit par l'apparition de pics satellites, à côté du pic principal, situés vers les faibles énergies cinétiques. Quand la photoextraction d'un électron de coeur est accompagnée de la promotion d'un électron de valence vers un niveau non occupé, c'est un satellite "shake-up" ; si c'est vers un continuum d'états non liés, il y a double ionisation et on parle de satellite "shake-off". Les transitions shake-up sont généralement considérées comme un transfert de charge métal-ligand ; elles sont gouvernées par des règles de sélection monopolaire (transferts de charge entre des orbitales de même symétrie).

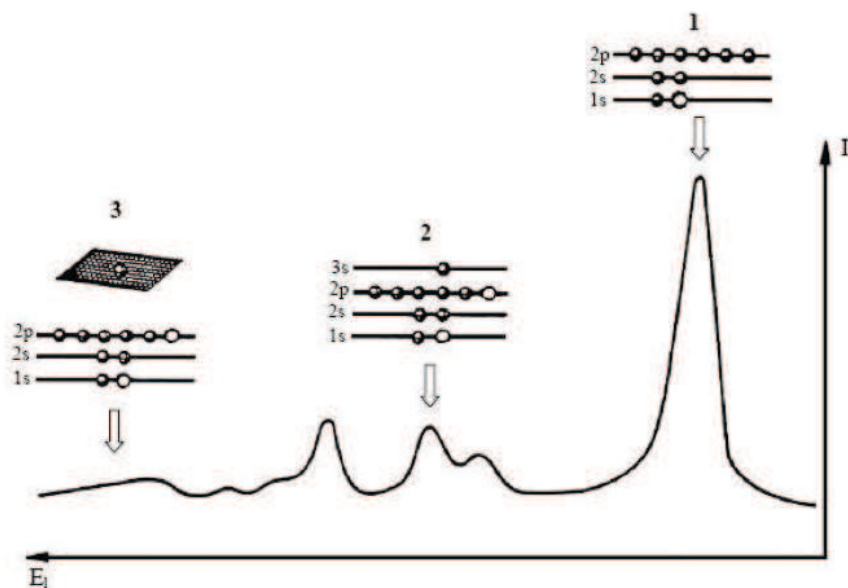


Figure B.4 – Mécanisme d'apparition des raies satellites : 1) pic principal, 2) raies satellites shake-up et 3) raies satellites shake-off

B.1.3.5 Intensités

L'étude des intensités des pics de coeur ouvre la possibilité d'analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons. Cette opération nécessite la prise en compte de nombreux facteurs, parmi lesquels on retrouve de nouveau des paramètres intrinsèques du composé étudié et d'autres fixés par le type d'appareillage utilisé.

Parmi les premiers figurent la section efficace σ , qui reflète la probabilité de photoémission. Cette grandeur, caractéristique d'un niveau donné dans un atome donné, a été déterminée théoriquement pour tous les éléments du tableau périodique [11].

L'intensité du signal photoélectrique dépend également de l'épaisseur de la couche superficielle d'où peuvent s'échapper les électrons. Ce facteur est relié à la notion de libre parcours moyen λ , qui définit la distance moyenne que peut parcourir le photoélectron dans la matière sans subir de choc inélastique. Généralement, on estime que plus de 95% des électrons contribuant aux pics du spectre - par opposition au fond continu - proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ . L'influence du libre parcours moyen sur l'intensité réside dans le fait qu'il dépend de l'énergie cinétique du photoélectron. Cette dépendance, illustrée dans la figure, montre que dans la gamme d'énergie utilisée en XPS (100 - 1500 eV), le libre parcours moyen augmente avec l'énergie cinétique [12]. Ceci implique que, pour un

même composé, les niveaux de coeur les moins liés (E_{cin} élevée) sont mieux représentés sur le spectre que les niveaux plus profonds. De même, l'analyse des niveaux de coeur profonds (E_{cin} faible donc λ faible) est plus spécifique de l'extrême surface, alors que les spectres de valence sont relativement plus représentatifs de la masse du composé. Cependant, même dans les cas limites, la profondeur d'échappement maximale ne dépasse pas 100 Å, ce qui classe la spectroscopie de photoélectrons parmi les techniques de caractérisation de surface.

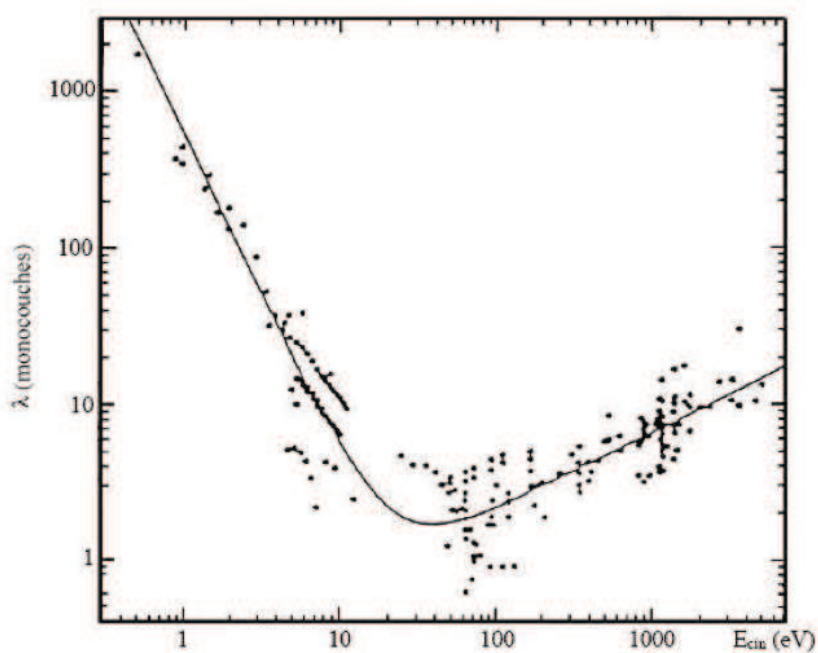


Figure B.5 – Variation du libre parcours moyen λ en fonction de l'énergie cinétique E_{cin}

Pour un matériau homogène, il est ainsi possible de déterminer le rapport des concentrations atomiques de deux éléments par la relation :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{I_i}{I_j} \times \frac{\lambda_j T_j}{\lambda_i T_i} \times \frac{\sigma_j}{\sigma_i} \approx \frac{I_i}{I_j} \times \frac{\sigma_j}{\sigma_i} \times \left(\frac{E_{cin}(j)}{E_{cin}(i)} \right)^n$$

Pratiquement, l'utilisation de cette formule nécessite la connaissance de la relation entre le libre parcours moyen et l'énergie cinétique, généralement approchée par une fonction ($\lambda = (E_{cin})^n$) ; la valeur de l'exposant n varie selon les auteurs entre 0,5 et 0,75 [13, 14].

Malgré ces approximations, l'utilisation de cette formule s'est révélée très fructueuse. Cependant, lorsque c'est possible, on préfère baser l'analyse quantitative sur les résultats obtenus pour des composés de stoechiométrie connue.

B.1.4 Spectres de valence

Le déplacement chimique des niveaux électroniques de coeur n'est que la conséquence de modifications de la structure électronique affectant les électrons de valence, lors de la formation de la liaison chimique. L'analyse des bandes de valence en XPS (énergies de liaison comprises entre 0 et 30 eV environ) permet d'approcher l'allure de la densité des états électroniques occupés du solide examiné.

Généralement, c'est la forme du spectre plus que sa position exacte qui contient les informations les plus intéressantes ; la procédure la plus courante consiste, lors de comparaisons (théorie-expérience par exemple), à ajuster les spectres par le premier maximum de la bande de valence.

Deux points méritent d'être signalés :

- les phénomènes de relaxation, de même que les effets multiélectroniques d'état final, sont moins importants que dans le cas des niveaux de coeur ;
- une véritable comparaison des spectres de valence expérimentaux avec les densités d'état théoriques nécessite une modulation par les sections efficaces de photoionisation qui sont variables en fonction de la nature de l'atome et de l'orbitale considérée.

La prise en compte des sections efficaces de photoionisation est le plus souvent effectuée dans le cadre du modèle de Gelius [15]. Cet auteur a montré qu'elles étaient proportionnelles au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde associées aux deux états final (ionisé) et initial (neutre).

Moyennant certaines hypothèses on peut exprimer la section efficace σ_j associée à une orbitale moléculaire en une somme de termes purement atomiques σ_j^A :

$$\sigma_j = \sum_A \sigma_j^A$$

Il est encore possible sur la base du modèle LCAO d'exprimer chaque section efficace atomique en tenant compte des symétries :

$$\sigma_j^A = \sum_s P_{A,s}^j \sigma_{A,s}$$

où :

- σ_j^A : section efficace de l'atome A dans l'orbitale moléculaire j
- $\sigma_{A,s}$: section efficace atomique de l'atome A de symétrie s (s = 1s, 2s, 2p, ...)
- $P_{A,s}^j$: population exprimant la participation de l'orbitale de symétrie s concernant l'atome A dans l'orbitale moléculaire j

Soit encore :

$$\sigma_j = \sum_{A,s} P_{A,s}^j \sigma_{A,s}$$

De façon parallèle, on peut définir, dans le cas d'un solide, la section efficace en un point k comme :

$$\sigma_j(\vec{k}) = \sum_{A,s} P_{A,s}^j(\vec{k}) \sigma_{A,s}$$

Et finalement exprimer le DOS (*Density Of States*) total sur la base des DOS partiels exprimés par type d'atome A et d'orbitale o ($DOS_{A,o}$) modulés par les sections efficaces de photoionisation variables selon l'atome A et l'orbitale o considérés ($\sigma_{A,o}$) :

$$DOS_{\text{total modulé}} = \sum_{A,o} \sigma_{A,o} \times DOS_{A,o}(E)$$

B.1.5 Appareillage utilisé

Les analyses XPS ont été réalisées sur un spectromètre Kratos (modèle Axis Ultra) couplé à une boîte à gants équipée d'un système de régénération puissant (taux de O₂ et H₂O inférieurs à 5 ppm) (voir figure et). Ce spectromètre utilise une lentille à immersion magnétique pour augmenter les angles solides des photoélectrons, la raie K α de l'aluminium (1496,6 eV) monochromatique focalisée (dimension du spot 300 μm x 700 μm) fonctionnant à 144 W sous une pression dans la chambre d'analyse de l'ordre de 10⁻⁷ Pa. Le spectromètre est calibré en utilisant comme référence le pic de l'or (Au 4f_{7/2} = 83,9 eV). Les effets de charge induits par le caractère isolant des échantillons sont minimisés par l'utilisation d'un neutraliseur de charges (canon à électrons lents - *flood gun*). L'analyseur hémisphérique fonctionne avec une énergie passante de 20 eV pour les spectres haute résolution et de 160 eV pour les spectres basse résolution.



Figure B.6 – Spectromètre Kratos Axis Ultra utilisé

B.1.6 Traitement numérique des données XPS

Le spectre de photoélectrons enregistré sur un ordinateur se présente sous une forme digitalisée et échantillonnée. Il est la résultante d'opérations de convolution schématisée de la façon suivante :

$$\left[\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{d'excitation} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Distribution} \\ \text{des électrons} \\ \text{dans le solide} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Fonction pertes} \\ \text{d'énergie} \end{array} \right] * \left[\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{spectromètre} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Spectre} \\ \text{théorique} \end{array} \right]$$

Les méthodes de traitement numérique ont pour but de restituer avec le plus de précision possible la fonction de distribution des électrons dans le solide, qui contient les informations physiques intéressantes.

Différentes procédures peuvent être distinguées :

- opération de lissage
- soustraction du bruit de fond
- convolution ou résolution d'un spectre en plusieurs composantes
- comparaison, addition, soustraction de spectres expérimentaux
- calcul de dérivées

B.2 Appareillage d'adsorption de sondes gazeuses

Afin d'extraire la contribution réelle d'un signal, il faut toujours éliminer les contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastique des électrons dans le solide ; dans ce but, un bruit de fond non linéaire (proportionnel à la surface) a été soustrait dans tous les cas, conformément à la proposition faite initialement par Shirley [16].

Ces opérations ayant été réalisées, l'exploitation finale d'un spectre requiert, lorsqu'il existe plusieurs composantes qui se recouvrent, l'estimation des caractéristiques de chacune d'elles (intensité, énergie...).

La procédure générale consiste au départ :

- à préciser la nature de la fonction décrivant chaque composante ainsi que les paramètres associés (position énergétique, largeur de bande à mi-hauteur dans le cas de doublet, écart entre les composantes du doublet) ;
- à définir le nombre de composantes ;
- à effectuer une synthèse de ces pics pour obtenir un spectre recomposé qui sera comparé à la courbe expérimentale.

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussien, dérivé de la fonction du spectre, et à caractère lorentzien venant du processus photoélectronique lui-même (largeur naturelle du niveau associé au temps de vie de l'état ionisé) ; un mélange de 70% de fonction gaussienne, 30% de fonction lorentzienne a été adopté conformément aux tests réalisés au laboratoire. L'ajustement entre le spectre synthétisé et la courbe expérimentale s'effectue par une méthode des moindres carrés.

Le choix au départ de différents paramètres tels la largeur de bande à mi-hauteur, l'écart entre les composantes des doublets (etc.) s'effectue en fonction de valeurs moyennes existant pour chaque type d'atome dans un environnement donné. Par ailleurs, le nombre de composantes peut être guidé par l'allure de la courbe expérimentale, selon le principe simple qui consiste à traduire cette donnée avec le nombre minimum de composantes.

B.2 Appareillage d'adsorption de sondes gazeuses

Les études de chimisorption de molécules sondes gazeuses ont été réalisées à l'aide d'un appareillage spécifique, l'Autochem 2920- Micromeritics acquis par le laboratoire au début de ce travail de thèse.

S'agissant d'une nouvelle acquisition, de nombreux tests ont été nécessaires afin de définir un protocole expérimental précis et fiable. Nous présentons brièvement les caractéristiques de cet appareil et les conditions opératoires utilisées dans ce travail.

B.2.1 Autochem 2920 – Micromeritics

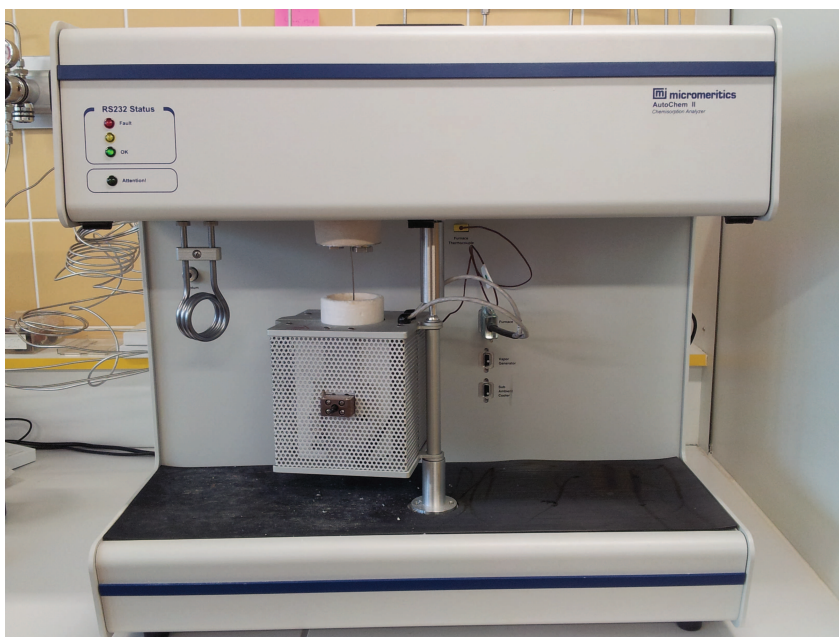
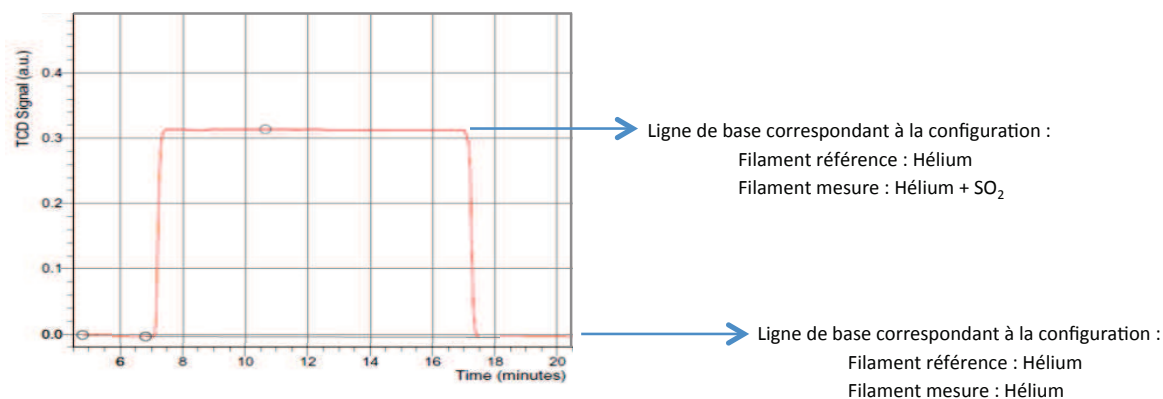


Figure B.7 – Appareillage Autochem 2920 - Micromeritics

Cet appareil permet de réaliser des chimisorptions (sous flux continu ou par envoi de doses précises de gaz réactif), des réductions à température programmée (TPR), des désorptions à température programmée (TPD) ainsi que des oxydations à température programmée (TPO). Les conditions de température du réacteur dans lequel est placé l'échantillon (de l'ambiante à 1100°C), les vitesses de chauffe, les débits de gaz, les doses de gaz actifs passant sur l'échantillon ... sont des paramètres parfaitement contrôlés. Le détecteur permettant de vérifier l'adsorption ou la désorption d'espèces est un catharomètre ou TCD (Thermal Conductivity Detector). Ce système de détection est basé sur une mesure de la variation de conductivité thermique des gaz. Le catharomètre comporte deux filaments métalliques placés dans un bloc thermostaté. L'un des filaments, correspondant à la référence, est en contact avec le gaz vecteur (généralement He ou Ar). Le second filament est en contact avec le gaz en sortie de réacteur qui correspond, dans le cas de la chimisorption, au «gaz vecteur + gaz réactif» (gaz réactif = sonde acide, basique, ...). Une variation de la conductivité thermique entre les deux gaz

est ainsi mesurée, chaque variation donnant lieu à l'apparition d'un signal sur la courbe TCD. Voici deux exemples de signaux (cf figure B.8-b ci-dessous), selon que l'on travaille en mode «flux continu» ou en mode «doses pulsées» de gaz réactif :

- Flux continu



- Doses pulsées

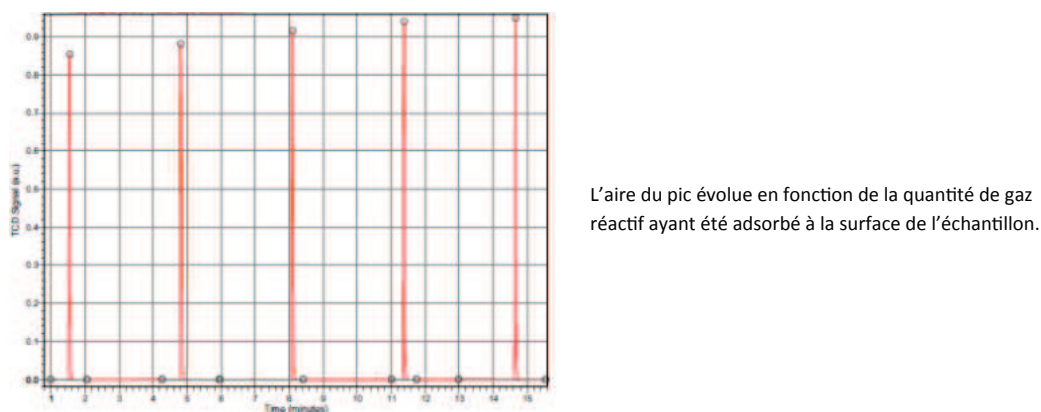


Figure B.8 – Signaux TCD obtenus lors d'une chimisorption en mode flux continu et en mode doses pulsées

Le suivi de chimisorption est possible par 2 voies différentes :

- Par analyse du signal TCD fourni par le détecteur de cet appareil. En effet, le volume de la « boucle d'injection » du gaz réactif correspond à un pic TCD d'une aire donnée. La variation de cette aire lors d'une injection de boucle peut ainsi être directement reliée à la quantité de gaz adsorbée par le matériau étudié.
- Par analyse XPS. En effet, cette analyse de l'extrême surface du matériau permet d'accéder à une étude quantitative et d'obtenir ainsi le rapport Soufre/Métal, noté ci-après S/M. Ce rapport nous informe sur la quantité de gaz adsorbé à la surface de l'échantillon. De plus, cette technique permet

également de savoir sous quelle forme chimique la molécule sonde s'est adsorbée à la surface du matériau : sulfite, sulfate... Il faut préciser que les appareils XPS du laboratoire sont équipés de boîtes à gants fonctionnant sous atmosphère contrôlée et que le réacteur de l'appareil Autochem est spécialement conçu pour être hermétiquement fermé lors de son retrait de l'appareil (figure B.9). Ainsi, ce réacteur est ouvert uniquement dans la boîte à gants directement connectée au spectromètre ce qui nous permet d'éviter tout contact du matériau activé avec l'air.



Figure B.9 – Réacteur avec système de fermeture hermétique

B.2.2 Protocole expérimental

De nombreuses expériences de chimisorption ont été réalisées, faisant varier divers paramètres d'analyse : la concentration du gaz réactif en SO_2 , le nombre d'injections de boucles, la durée du flux continu, les débits de gaz, les conditions de température d'activation et de chimisorption... Différents temps d'attente et de stockage sous vide entre la chimisorption et l'analyse XPS ont également été testés ; aucune incidence sur les résultats n'a été observée. Tout ceci nous a conduits à établir, pour les matériaux analysés, un protocole bien précis de manipulation, utilisé pour chaque chimisorption :

- Nettoyage de l'appareil (sous flux d'hélium) et du réacteur (sous flux d'hélium et à haute température)
- Activation de l'échantillon à 350°C : cette étape a pour objectif de démarrer la chimisorption d'un point de départ identique quel que soit l'échantillon, en s'affranchissant de son passif de

B.2 Appareillage d'adsorption de sondes gazeuses

- contamination, de stockage. . . , sans toutefois modifier la structure cristallographique du matériau.
- Chimisorption à 80°C : un flux continu de gaz réactif (SO_2 à 1000ppm dans Hélium) passe sur l'échantillon pendant 15 minutes.
 - "Désorption" des éventuelles espèces physisorbées à la surface du matériau, par passage d'un flux continu d'hélium à 80°C pendant 60 minutes.
 - Transfert des échantillons sans contact avec l'air, le réacteur hermétique n'étant ouvert que dans la boîte à gants directement connectée au spectromètre XPS.

Vu que la chimisorption de sondes gazeuses se fait uniquement sous flux continu de gaz réactif et non par injection de doses de gaz réactif dans le réacteur, les quantités de gaz SO_2 adsorbé sont mesurées uniquement par XPS. Suite à chaque expérience de chimisorption, une analyse XPS est effectuée. Pour chaque composé analysé, l'ensemble de la séquence expérimentale (adsorption de sondes gazeuses et analyse XPS) a été répété au minimum trois fois afin de s'affranchir de biais éventuels liés au nombre important d'étapes de ce type d'expérience.

D'autre part, nous avons contrôlé la quantité de gaz réactif envoyé sur l'échantillon. Selon la théorie cinétique des gaz, le flux F est donné par la relation de Knudsen ci-dessous, permettant de déterminer la quantité de molécules de SO_2 arrivant sur la surface de l'échantillon par unité de temps et de surface.

$$F = \frac{NP}{\sqrt{2MRT\pi}}$$

avec N le nombre d'Avogadro, P la pression, M la masse molaire moyenne du gaz réactif considéré, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Avec $P_{SO_2} = 1,013 \cdot 10^2 (Pa)$, $T = 353 K$ et M_{SO_2} , nous avons évalué un flux de SO_2 de $1,6 \cdot 10^{27}$ molécules $\cdot m^{-2}$ atteignant la surface de l'échantillon en 15 minutes. Or, celle-ci étant constituée de $4,1 \cdot 10^{18}$ molécules de $LiCoO_2$ par m^2 , nous pouvons conclure, dans nos conditions de travail, à l'obtention d'une monocouche de gaz adsorbé.

Bibliographie

-
- [1] T. E. Madey, C. D. Wagner, and A. Joshi. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 10, (1977) 359.
- [2] Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani, and S. Nakamura. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 14, (1978) 129.
- [3] R. T. Lewis and M. A. Kelly. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 20, (1980) 105.
- [4] *Practical Surface Analysis*, chapter 8. Wiley, New York, 1983.
- [5] T. L. Barr. *Appl. Surf. Sci.* 15, (1983) 1.
- [6] *Advances in Chemical Physics*, chapter vol. 23. 1973.
- [7] *Electron Spectroscopy : Theory, Techniques and Applications*. Academic Press, New York, 1978.
- [8] A. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, and P. Raybaud. *Catal. Today* 130, (2008) 149.
- [9] D. Costa and P. Marcus. *Surf. Sci.* 640, (2010) 932.
- [10] J. Riga, J. J. Pireaux, and J. J. Verbist. *Mol. Phys.* 34, (1977) 131.
- [11] J. H. Scofield. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8, (1976) 129.
- [12] T. N. Rhodin and C. F. Brucker. *Solid State Commun.* 23, (1977) 275.
- [13] J. J. Quinn. *Phys. Rev.* 126, (1962) 1453.
- [14] C. J. Powell. *Surf. Sci.* 44, (1974) 29.
- [15] *Electron Spectroscopy*. North-Holland, Amsterdam, (1972) 311.
- [16] D. A. Shirley. *Phys. Rev. B* 5, (1972) 4709.

