



HAL
open science

**Caractérisation du mécanisme de la réaction d'échange
P2-Na_{0.70}CoO₂->O₂-LiCoO₂ et du système métastable
T#2-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂ comme matériau d'électrode
positive dans les batteries au lithium**

Frédéric Tournadre

► **To cite this version:**

Frédéric Tournadre. Caractérisation du mécanisme de la réaction d'échange P2-Na_{0.70}CoO₂->O₂-LiCoO₂ et du système métastable T#2-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂ comme matériau d'électrode positive dans les batteries au lithium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2003. Français. NNT: . tel-00007233

HAL Id: tel-00007233

<https://theses.hal.science/tel-00007233>

Submitted on 27 Oct 2004

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

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

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Frédéric Tournadre**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **Physico-Chimie de la Matière Condensée**

**CARACTERISATION DU MECANISME DE LA REACTION
D'ECHANGE $P2-Na_{0.70}CoO_2 \rightarrow O2-LiCoO_2$ ET DU SYSTEME
METASTABLE $T^{\#2}-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ COMME MATERIAU
D'ELECTRODE POSITIVE DANS LES BATTERIES AU LITHIUM.**

Soutenue le : 29 septembre 2003

Après avis de :

MM.	P. DENIARD C. MASQUELIER	Chargé de recherche Professeur	Rapporteur Rapporteur
------------	-----------------------------	-----------------------------------	----------------------------------

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	J. ETOURNEAU P. DENIARD C. MASQUELIER P. WILLMANN L. CROGUENNEC C. DELMAS	Professeur Chargé de recherche Professeur CNES Chargée de recherche Directeur de recherche	Président Rapporteur Rapporteur Examineur Examineur Examineur
------------	--	---	--

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du groupe " Ionique du Solide " à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par Monsieur le Professeur Jean Etourneau et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, dirigée par Monsieur le Professeur Bernard Clin. Je leur adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

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

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Philippe Deniard, Chargé de recherche à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes et à Monsieur Christian Masquelier, Professeur au Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides de la Faculté des Sciences de l'Université de Picardie Jules Verne, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les remercie notamment pour leurs nombreuses remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années de travail en collaboration avec le Centre National d'Etudes Spatiales. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Patrick Willmann pour avoir encadré et participé au jury de cette thèse avec intérêt et enthousiasme.

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

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

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

Mes remerciements s'adressent également à Madame Emanuelle Suard de l'ILL de Grenoble, Monsieur Mathieu Morcrette de l'unité de prototypage du CNRS d'Amiens et Ismaël Saadoune du Département de Chimie (LCME) de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, pour leurs précieuses collaborations scientifiques.

Un grand merci à Cathy Denage pour les études de microscopie ainsi que pour son aide précieuse pour tous ces " petits " détails techniques qui jalonnent la vie d'un thésard...

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

Je remercie également tous les membres du groupe Ionique du Solide, en particulier Marianne mon ancienne collègue de Bureau qui m'a supporté pendant si longtemps ainsi que les Ogres, la Tordue et tous les autres..., les anciens Dany, Totophe et Stéphane, mais aussi Fred TNL, Marie-Hélène, Astrid, Reddy, Christophe l'allemand, Brigitte, Bruno, Michel, Liliane, les deux Philippe, Sabine, Maïté, Adeline, Christine, Abder, Ismaël, Yang, Cédric, Nicolas, Hideki, Frider, Robert, Kjong-Hee ... et les derniers arrivés, Géraldine, Magali, Kazuyuki, Shinichi et Shaju. Enfin je tiens à remercier tous les joueurs de basket et de squash pour les bons moments passés et tous ceux qui ont participé à la vie de l'Asdepic pendant ces trois ans, notamment Annaïg et Marie...

Sommaire

Introduction générale	1
Généralités	5
1. Structures rencontrées dans les oxydes lamellaires	5
2. Les batteries lithium-ion	9
Bibliographie – Introduction - Généralités	11
Partie A : Mécanisme de la réaction d'échange P2-Na _{0.70} CoO ₂ → O2-LiCoO ₂	15
Introduction	17
Chapitre I : Simulation de la réaction d'échange du sodium par le lithium dans P2-Na_{0.7}CoO₂	21
1. Méthodes et techniques expérimentales	21
1.1. Préparation des matériaux	21
1.2. Diffraction des rayons X.....	22
2. Résultats	23
2.1. Nucléation et croissance des domaines O2 dans le cristal P2.....	23
2.2. Simulation des diagrammes de diffraction des rayons X.....	25
2.2.1. Dans l'hypothèse restreinte où un seul type de feuillet est centre de nucléation.....	25
2.2.2. Cas général : les deux types de feuillets dont centres de nucléation	32
2.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux.....	40
3. Discussion et conclusion.....	40
Chapitre II : Etude in situ de la réaction d'échange P2-Na_{0.70}CoO₂ → O2-LiCoO₂ par diffraction des rayons X	43
1. Partie expérimentale	43
1.1. Diffraction des rayons X.....	43
1.2. Désintercalation électrochimique	45

2. Résultats	45
2.1. Description générale	45
2.2. Simulation de l'intercroissance P2-O2 au cours de l'échange ionique	51
Discussion.....	56
Bibliographie	59
Partie B : Etude du système $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	61
Introduction.....	63
Chapitre I : Structure de $\text{Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.....	65
1. Partie expérimentale	65
1.1. Diffraction des rayons X et des neutrons	65
1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	68
1.3. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).....	69
1.4. Microscopie électronique à transmission.	69
2. Résultats et discussion.....	70
2.1. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X de la phase P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	70
2.2. Synthèse de $\text{Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	74
2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	77
2.4. Détermination de la composition et des degrés d'oxydation	77
2.5. Caractérisation de la structure $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ par diffraction des neutrons	81
2.6. Etude de $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ par microscopie électronique à transmission	87
Chapitre II : Etude électrochimique de $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	91
1. Partie expérimentale	91
1.1. Caractérisation électrochimique.....	91
1.2. Diffraction des rayons X.....	92
2. Résultats et discussion.....	93
2.1. Propriétés électrochimiques.....	93
2.2. Analyse structurale.....	98
2.2.1 Evolution générale.....	98
2.2.2. Caractérisation structurale de $T^{#2}\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0.51 < x \leq 0.67$) et $T^{#2'}\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0.48 < x \leq 0.50$).....	105
2.2.3. Evolution structurale de $\text{O}6_1\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0.12 < x \leq 0.39$)..	108
2.2.4. Evolution structurale de $\text{O}6_2\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0.69 < x \leq 0.90$)..	113

Conclusion	116
Chapitre III : Stabilité thermique de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.....	117
1. <i>Partie expérimentale</i>	117
1.1. Analyses thermiques.....	117
1.2. Préparation des matériaux	117
2. <i>Domaine de stabilité de la phase $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.</i>	118
3. <i>Caractérisation de $\text{O}6_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ par diffraction des neutrons</i>	123
4. <i>Propriétés électrochimiques de $\text{O}6_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.....</i>	128
Conclusion	130
Bibliographie.....	131
Conclusion générale	137
Légende des Tableaux	141
Légendes des Figures.....	145

Introduction générale

De nos jours, les batteries au lithium sont principalement utilisées comme source d'énergie dans les téléphones portables, mais aussi dans bien d'autres systèmes électriques tels que les micro-ordinateurs portables, les caméscopes, etc... Leurs principaux avantages sont une densité d'énergie et une cyclabilité élevées. Elles peuvent être utilisées pour des systèmes électriques allant des composants mémoires pour les systèmes électroniques jusqu'aux véhicules électriques.

Les premières batteries au lithium utilisaient des sulfures comme électrode positive ; ainsi en 1976, Whittingham utilisait TiS_2 , qui est le plus étudié des sulfures [1]. Dans les années 1980, Goodenough et al. mettaient en évidence l'avenir très prometteur des batteries au lithium utilisant des oxydes de métal de transition lamellaires comme électrode positive et en particulier $LiCoO_2$ [2]. En 1992, Sony créa une véritable révolution en commercialisant les premières batteries lithium-ion, permettant une amélioration des performances en terme de densité d'énergie et de durée de vie par rapport aux accumulateurs nickel/cadmium et nickel/hydrure-métallique [3-5]. Depuis, la production de ces accumulateurs connaît une très forte croissance et de nombreuses compagnies ont entrepris leur fabrication et commercialisation (Sanyo, Panasonic, SAFT, etc...). Actuellement, la quasi-totalité des batteries Li-ion pour application portable utilise une électrode positive de $LiCoO_2$ et une électrode négative à insertion à base de carbone, l'électrolyte étant constitué d'un sel de lithium ($LiPF_6$) dans des mélanges de carbonates organiques. Même si des matériaux d'électrode positive tels que $LiMn_2O_4$ [6-8] ou les phases substituées $Li(Ni,M)O_2$ [9-12] semblent des candidats potentiellement plus intéressants que $LiCoO_2$, les coûts relatifs à la modification des chaînes de production déjà en place restent trop importants et retardent leur industrialisation potentielle. Cependant, l'exploration de nouveaux matériaux permettra sans doute à moyen terme une évolution de la situation : la percée récente de $LiFePO_4$, dont les limitations en cyclage résultant de cinétiques lentes d'intercalation et de désintercalation du lithium, ont été compensées par l'utilisation de matériaux nanocomposites comme $LiFePO_4/C$

caractérisés par une surface d'échange importante avec les collecteurs de courant [13-16], en est un exemple parmi d'autres.

Dans cette optique de recherche de nouveaux matériaux, nous nous sommes intéressés à des phases lithiées atypiques obtenues par échange ionique du sodium par le lithium dans les phases de type Na_xMO_2 . Les réactions d'échange pour la synthèse de phases Li_xMO_2 ont été découvertes il y a vingt ans dans notre laboratoire et avaient notamment permis de synthétiser une nouvelle variété de phase LiCoO_2 [17]. Plus récemment, le groupe de Dahn s'est intéressé à cette voie de synthèse pour préparer des matériaux de structures originales à base de manganèse, dont LiMnO_2 [18,19] et l'oxyde mixte de nickel et de manganèse $\text{Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ [20-22]. L'un des principaux problèmes de cette technique de synthèse par échange ionique réside dans la différence d'efficacité de la réaction suivant le matériau de départ [23-25]. Il s'avère en effet difficile, dans la majorité des cas, d'obtenir une phase pure et bien cristallisée. En effet, les conditions assez douces de la réaction d'échange conduisent souvent à la formation de phases métastables présentant des fautes d'empilement ou à la formation de structures interstratifiées qui sont le résultat d'échanges incomplets.

Dans la première partie de ce manuscrit, afin d'améliorer la connaissance du mécanisme de la réaction d'échange, nous avons étudié cette réaction dans le cas de LiCoO_2 obtenu à partir de $\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$. Nous nous sommes en particulier attachés à décrire les différentes possibilités de fautes d'empilement pouvant apparaître dans la structure échangée et à étudier leur existence ou non dans LiCoO_2 . Nous avons ensuite suivi l'échange ionique par diffraction des rayons X *in situ* afin de déterminer le mécanisme de cette réaction. Dans toutes les structures lamellaires de type A_xMO_2 , les transitions de phase résultant d'un échange ionique ou, de l'intercalation et de la désintercalation des ions alcalins, ont lieu via des glissements de feuillets. Les considérations faites lors de l'étude de la réaction d'échange $\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{O2-LiCoO}_2$ (nucléation et croissance, fautes d'empilement...) sont donc assez générales à tous les systèmes lamellaires utilisés comme matériaux d'électrode positive pour les batteries Lithium-Ion.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, parente de la phase O2-LiCoO_2 étudiée dans notre laboratoire par Dany CARLIER durant sa thèse. Celle-ci avait montré que la phase LiCoO_2 obtenue par

échange ionique présente des performances en batteries au lithium comparables à $O_3\text{-LiCoO}_2$ synthétisée directement à partir des oxydes à haute température. Néanmoins de nombreuses transformations de phase ont lieu au cours du cyclage et sont donc préjudiciables à son utilisation dans les batteries Lithium-Ion commerciales. Nous avons donc envisagé l'étude de phases substituées au manganèse qui présentent en effet un intérêt potentiel pour les applications dans les batteries au lithium, du fait, de leur faible coût, d'une faible toxicité et d'une grande sécurité. L'étude de sa structure a permis de valider les hypothèses émises jusqu'à présent quant à la position du lithium dans un empilement oxygéné de type $T^{\#2}$. Nous avons également étudié les propriétés électrochimiques de cette phase ainsi que sa stabilité thermique.

Généralités

1. Structures rencontrées dans les oxydes lamellaires

C. Delmas et coll. ont proposé une nomenclature très commode qui permet différencier les empilements oxygénés adoptés par les oxydes lamellaires de type A_xMO_2 [26]. Cette nomenclature sera utilisée dans toute la suite de ce mémoire pour désigner ces différentes phases : les lettres P, T et O décrivent l'environnement de l'ion alcalin (Prismatique, Tétraédrique ou Octaédrique, respectivement) et les chiffres 1, 2, 3... donnent le nombre de feuillets requis pour décrire la maille hexagonale [26]. Par exemple, l'empilement de la phase $NaFeO_2$, est appelé O3, puisque les ions alcalins occupent des sites octaédriques et que 3 feuillets FeO_2 sont nécessaires pour décrire la maille. Les Fig. G 1 et G 2 présentent la plupart des empilements lamellaires dans les oxydes A_xMO_2 (A = K, Na, Li ; M = métal de transition).

Structures de type P3, O3 et O1

Les trois structures de type P3, O3 et O1 représentées sur la Fig. G 1 sont caractérisées par un empilement de feuillets de type AB. Elles sont très proches les unes des autres et le passage de l'une à l'autre peut se faire par simple glissement de feuillets. Dans le réseau triangulaire ABC, un feuillet de type AB peut occuper les positions AB, BC et CA.

Dans la structure P3, l'empilement oxygéné est de type AB BC CA. L'ion alcalin occupe un prisme à base triangulaire, partageant une face avec un octaèdre MO_6 d'un feuillet MO_2 et trois arêtes avec trois octaèdres différents du feuillet MO_2 adjacent (Fig. G 1). Un site prismatique, nécessitant deux couches oxygénées superposées de part et d'autre, est formé, d'une part si l'ion alcalin est de grande taille, et d'autre part si la charge formelle des couches oxygénées est peu élevée. Ainsi, ce type structural est rencontré dans de nombreux oxydes

Na_xMO_2 [27] et K_xMO_2 [28-30] à faibles taux d'éléments alcalins. En effet, les ions Na^+ et K^+ sont gros ($r_{\text{Na}^+} = 1.02 \text{ \AA}$, $r_{\text{K}^+} = 1.38 \text{ \AA}$) et la diminution du nombre d'ions alcalins intercalés entre les feuillets MO_2 augmente la covalence de ceux-ci.

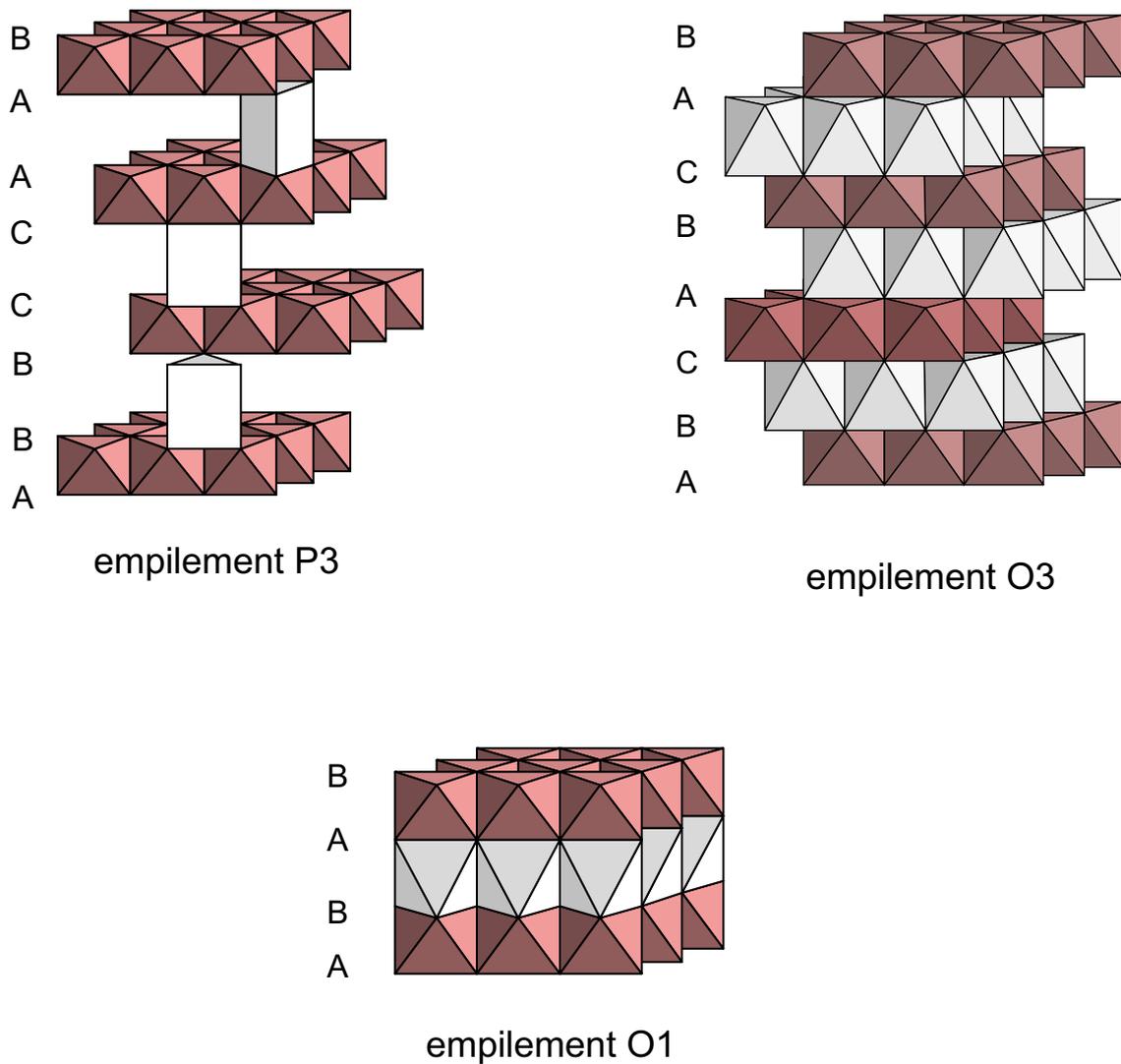


Fig. G 1 : Représentation des empilements P3, O3 et O1 des phases lamellaires A_xMO_2 (A = K, Na, Li ; M = métal de transition). Les lettres indiquent les positions des ions oxygène dans un réseau triangulaire. Les sites octaédriques occupés par les ions des métaux de transition sont représentés en gris foncé et les sites octaédriques ou prismatiques de l'espace interfeuillelet sont représentés en gris clair.

Dans la structure O3, l'empilement oxygéné est de type AB CA BC ; les ions alcalins et les ions de métal de transition sont situés dans des sites octaédriques qui partagent des arêtes entre eux (Fig. G 1). Cette structure est celle des phases de type NaFeO_2 . Elle est adoptée par la plupart des oxydes ternaires au lithium Li_xMO_2 [2,31,32].

Dans la structure de type O1, l'empilement oxygéné est de type AB. Un seul feuillet est alors nécessaire pour décrire la maille élémentaire. Les sites octaédriques de l'espace interfeuillet partagent des faces avec les octaèdres MO_6 situés de part et d'autre de l'espace interfeuillet (Fig. G 1). Il est peu observé dans les oxydes, mais il est toutefois adopté par les phases très désintercalées Li_xCoO_2 [33] et Li_xNiO_2 [34,35].

Structures de type O2, P2, T[#]2, O6

Les quatre structures de type P2, O2, T[#]2 et O6 représentées sur la Fig. G 2 sont très proches car elles sont construites par l'empilement de deux types de feuillets AB et BA. Les structures de type O2, T[#]2 et O6 sont obtenues par simples glissements de feuillets à partir de la phase P2. Dans le réseau triangulaire ABC, un feuillet de type AB peut occuper les positions AB, BC et CA et un feuillet de type BA peut occuper les positions BA, CB et AC.

Dans la structure de type P2, l'empilement oxygéné est de type AB BA. Les métaux de transition occupent des sites octaédriques et les ions alcalins sont situés dans des sites prismatiques (Fig. G 2). Deux sites sont alors disponibles pour accueillir les ions alcalins : un site qui partage seulement des faces avec les octaèdres MO_6 et un site qui partage seulement des arêtes. L'empilement P2 est celui obtenu pour les phases Na_xCoO_2 ($0.64 < x \leq 0.74$) [36] et K_xCoO_2 ($0.55 < x \leq 0.70$) [37].

Dans la structure de type O2, l'empilement oxygéné est de type AB CB. Deux feuillets sont alors nécessaires pour décrire la maille élémentaire. L'ion alcalin occupe un site octaédrique, partageant une face avec un octaèdre MO_6 d'un feuillet MO_2 et trois arêtes avec trois octaèdres différents du feuillet MO_2 adjacent (Fig. G 2). Cet empilement est celui adopté par LiCoO_2 préparé par échange ionique à partir de la phase P2- $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ [17,38,39], dont la réaction d'échange est étudiée dans la partie A de ce manuscrit.

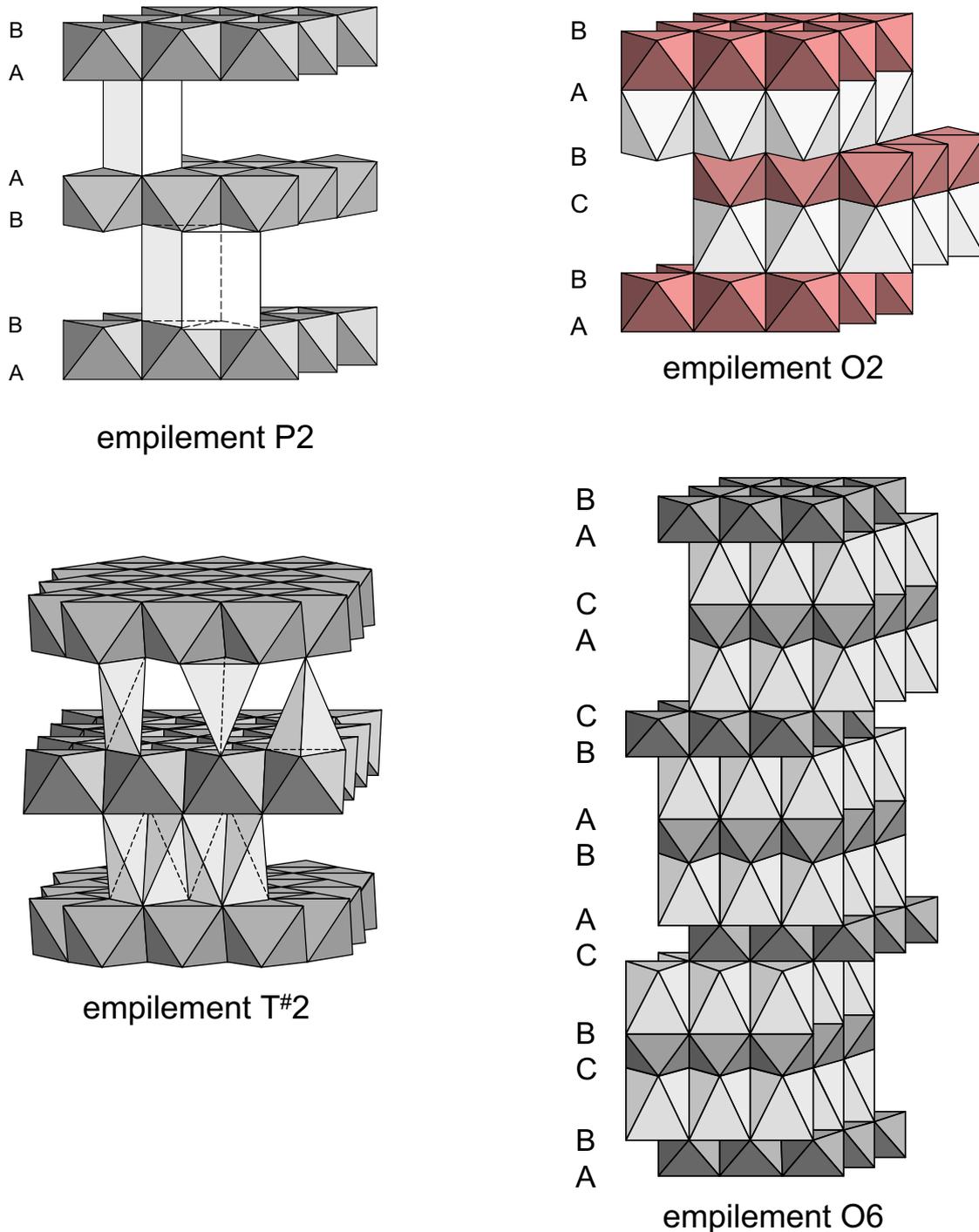


Fig. G 2 : Représentation des empilements P2, O2, T#2 et O6 des phases lamellaires A_xMO_2 ($A = K, Na, Li$; $M =$ métal de transition). Les lettres indiquent les positions des ions oxygène dans un réseau triangulaire. Les sites octaédriques occupés par les ions des métaux de transition sont représentés en gris foncé et les sites octaédriques, tétraédriques ou prismatiques de l'espace interfeuillet sont représentés en gris clair. Les positions des ions oxygène ne sont pas données pour T#2 car elles n'appartiennent pas toutes au même réseau triangulaire. Cette structure sera décrite plus en détail dans la suite du manuscrit.

Les structures de type $T^{\#}2$ et $O6$ sont observées pour des phases de type Li_xMO_2 directement synthétisées par l'échange ionique du sodium par le lithium à partir des phases de type $P2-Na_xMO_2$ ou au cours du cyclage électrochimique de ces phases échangées. Elles seront décrites dans le détail lors de l'étude du système $Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ dans la partie B de ce manuscrit.

2. Les batteries lithium-ion

Les batteries sont formées par une chaîne électrochimique composée de deux couples oxydo-réducteurs de potentiels thermodynamiques différents, reliés par un électrolyte (liquide dans notre cas). Le fonctionnement d'une batterie Li-ion est illustré sur la Fig. G 3.

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

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

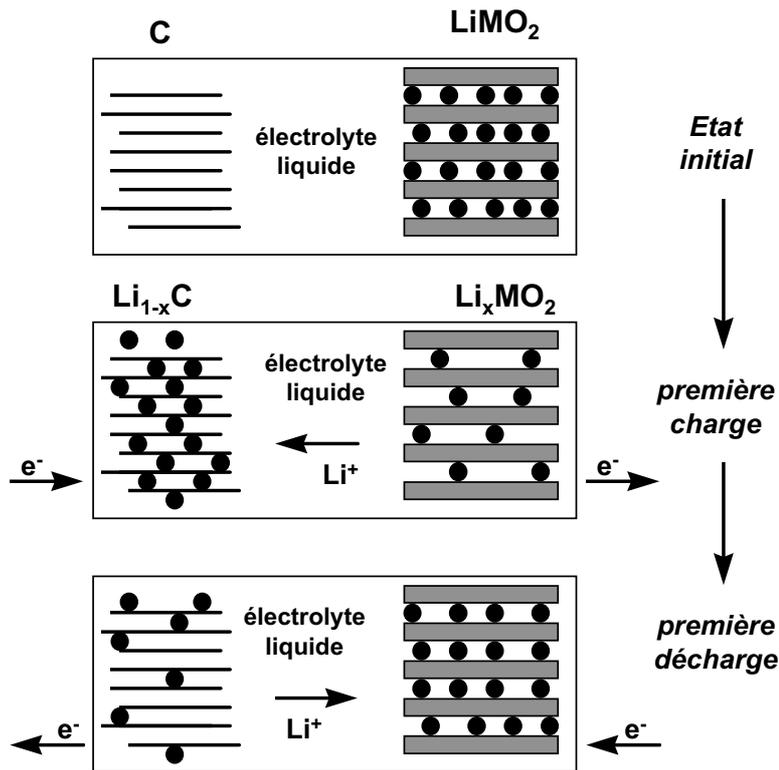


Fig. G 3 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

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

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

I (A) : courant traversant le générateur,

t (h) : durée de passage du courant,

m (g) : masse du matériau électrochimiquement actif,

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

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

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

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

Bibliographie – Introduction générale - Généralités

- 1 M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 315 (1976).
- 2 K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
- 3 M. B. Armand, in *Materials for advanced Batteries* edited by D. W. Murphy, J. Broad Lead and B. C. H. Steele (Plenum Press, New York, 1980), p. 145.
- 4 *JEC Batt. Newsletter*, **2**, 31 (1994).
- 5 A. De Guibert, *L'actualité chimique*, **3**, 15 (1998).
- 6 M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 179 (1984).
- 7 J. M. Tarascon and D. Guyomard, *Electrochim. Acta*, **38**, 1221 (1993).
- 8 J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859 (1999).
- 9 M. Broussely, F. Pertion, P. Biensan, J. M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier and J. P. Pérès, *J. Power Sources*, **54**, 109 (1995).
- 10 J. R. Dahn, U. Von Sacken, M. W. Juzkow and H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2207 (1991).
- 11 T. Ohzuku, H. Komuri, M. Nagayama, K. Sawai and T. Hirai, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **100**, 346 (1992).
- 12 A. Rougier, I. Saadoun, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **90**, 83 (1996).
- 13 A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
- 14 P. P. Prosini, D. Zane and M. Pasqueli, *Electrochim. Acta*, **46**, 3517 (2001).
- 15 H. Huang, S.-C. Yin and L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A170 (2001).

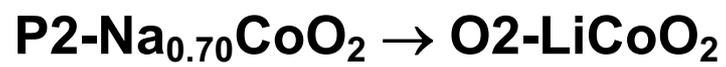
- 16 M. Morcrette, C. Wurm, J. Gaubicher and C. Masquelier, in *Extended abstract of the Lithium Battery Discussion: Electrode Materials*, Arcachon, France, 2001), Vol. 1, p. abstract 93.
- 17 C. Delmas, J. J. Braconnier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 117 (1982).
- 18 J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3560 (1999).
- 19 J. M. Paulsen and J. R. Dahn, in *The 1999 Joint International Meeting*, Hawaii (USA), (1999), Vol. 99-2.
- 20 J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 861 (2000).
- 21 J. M. Paulsen and J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 2478 (2000).
- 22 J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2862 (2000).
- 23 J. M. Paulsen, R. A. Donaberger and J. R. Dahn, *Chem. Mater.*, **12**, 2257 (2000).
- 24 Z. H. Lu, D. D. MacNeil and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A191 (2001).
- 25 K. Suzuki, Y. Yokoi, T. Onozu, Y. Oumi, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. Kikuchi, N. Yamazaki and M. Mita, in *Extended abstracts of the 12th International Conference on Solid State Ionics*, Hakkidiki (GREECE), (1999), p. 55.
- 26 C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Physica*, **99B**, 81 (1980).
- 27 J. J. Braconnier, Thèse, Université Bordeaux I (1983)
- 28 C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **13**, 165 (1975).
- 29 C. Delmas, M. Devalette, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 393 (1975).
- 30 C. Delmas and C. Fouassier, *Z. anorg. allg. Chem.*, **420**, 184 (1976).
- 31 T. A. Hewston and B. L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 97 (1987).
- 32 A. R. Armstrong and P. G. Bruce, *Nature*, **381**, 499 (1996).
- 33 G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114 (1996).
- 34 L. Croguennec, C. Poullierie and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1314 (2000).

- 35 A. N. Mansour, X. Q. Yang, X. Sun, J. Mc Breen, L. Croguennec and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2104 (2000).
- 36 C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Reau and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **6**, 532 (1973).
- 37 C. Delmas, Thèse, Université Bordeaux I (1976)
- 38 J. M. Paulsen, J. R. Mueller-Neuhaus and J. R. Dahn, in *The 1999 Joint International Meeting*, Hawaii (USA), (1999), Vol. 99-2.
- 39 D. Carlier, I. Saadoune, E. Suard, L. Croguennec, M. Ménétrier and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **144**, 263 (2001).

Partie A :

Mécanisme

de la réaction d'échange



Introduction

Les composés lamellaires LiCoO_2 peuvent présenter deux empilements différents, selon la méthode de synthèse utilisée. La phase O3- LiCoO_2 , utilisée comme matériau d'électrode positive dans la plupart des batteries Li-ion commerciales, est obtenue par traitement thermique à haute température, contrairement à la phase O2- LiCoO_2 qui fût préparée il y a vingt ans dans notre laboratoire par une réaction d'échange ionique [1]. Mendiboure et al. étudièrent alors la désintercalation du lithium à partir de la phase O2- LiCoO_2 par diffraction des rayons X [2]. Récemment Paulsen et al. se sont aussi intéressés aux structures de type O2 en reprenant en particulier l'étude du système O2- LiCoO_2 [3] ; les phases désintercalées Li_xCoO_2 ont été caractérisées par diffraction des rayons X et un nouvel empilement de type T[#]2 a été mis en évidence dans le domaine de composition $0.52 < x \leq 0.72$. Paulsen et al. ont également montré que le système O2- LiCoO_2 présente des performances électrochimiques et une stabilité thermique similaires à celles de O3- LiCoO_2 . Simultanément, Carlier et al. ont également repris l'étude des phases désintercalées obtenues à partir de O2- LiCoO_2 et caractérisé ces phases par diffraction des rayons X, par des mesures de conductivité et de pouvoir thermoélectrique et par RMN du ^7Li [4-6]. Tous ces changements structuraux résultent de glissements de feuillets.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme par lequel le glissement des feuillets induirait la transition de phase lors de l'échange ionique, nous avons étudié cette réaction dans un cas simple. P2- $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ se transforme en O2- LiCoO_2 après l'échange des ions sodium par les ions lithium dans une solution aqueuse $\text{LiCl} / \text{LiOH}$ (1: 1) [4]. Comme les ions cobalt ne sont pas stables au degré d'oxydation +4, la réaction induit aussi la réduction du matériau qui conduit à la structure LiCoO_2 . Cette transition P2 \rightarrow O2 est associée à un glissement de feuillets : un feuillet sur deux glisse d'un vecteur $(1/3, 2/3, 0)$ comme indiqué sur la Fig. A 1. Afin de décrire aisément ces structures lamellaires et les empilements de polyèdres, une vue dans la section selon le plan (110) est le plus souvent utilisée (Fig. A 1a). La Fig. A 1b présente les structures P2 et O2 en perspective et dans la section selon le plan

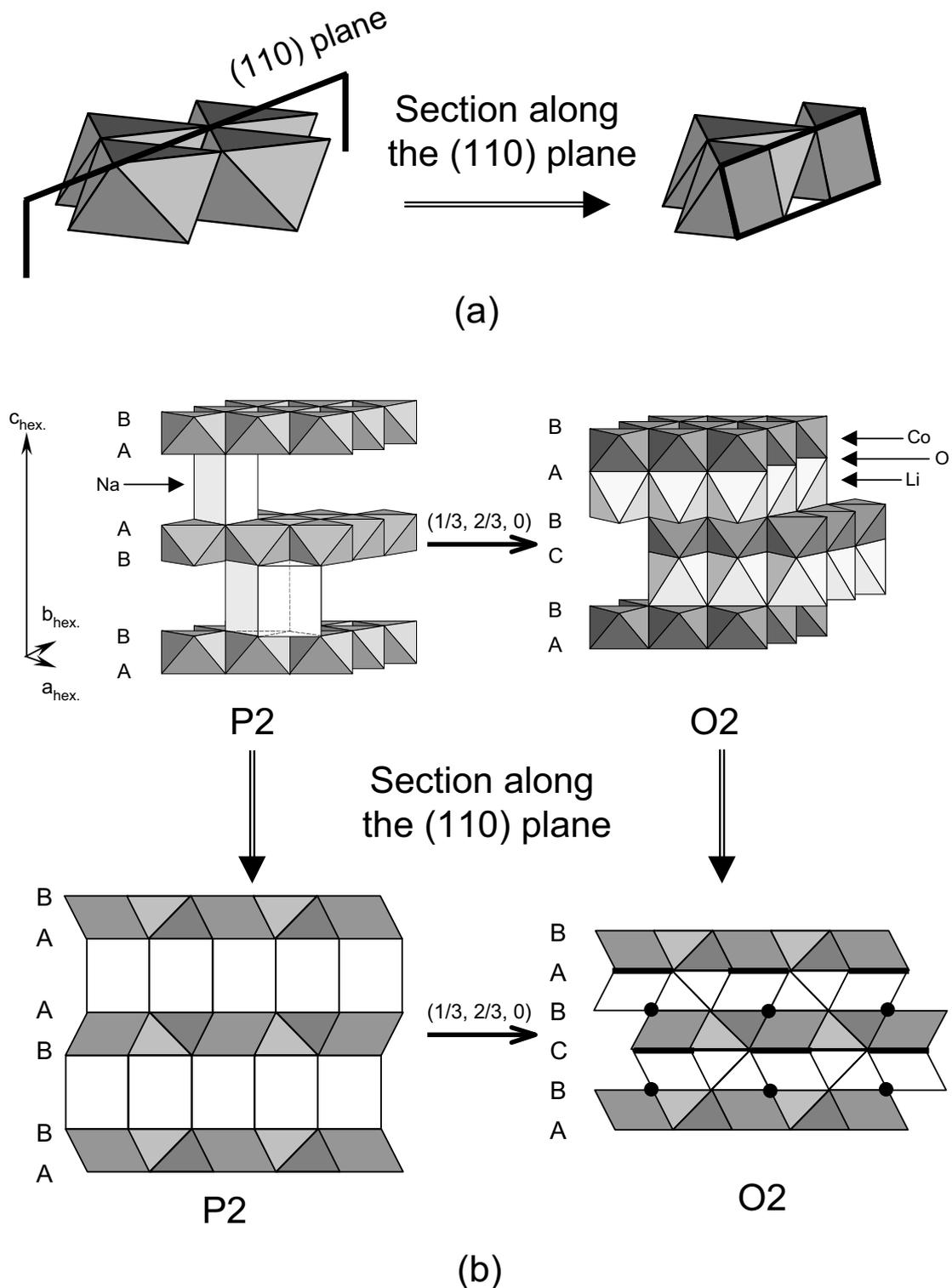


Fig. A 1 : (a) Section d'un feuillet MO_2 dans le plan (110).
 (b) Glissement de feuillets mis en jeu lors de la transition $\text{P2} \rightarrow \text{O2}$: représentation en perspective et en coupe selon la section dans le plan (110). Une face commune apparaît comme un segment partagé entre deux parallélogrammes (—) alors qu'une arête commune apparaît comme un point (•) dans la section.

(110). Dans cette section, les octaèdres sont représentés par des parallélogrammes, les tétraèdres par des triangles et les prismes par des rectangles. Une face partagée par deux octaèdres apparaît alors comme une ligne et une arête partagée comme un point (Fig. A 1a). La force motrice de la transition P2 \rightarrow O2 est la formation d'environnements octaédriques pour les ions lithium, qui sont trop petits pour être stabilisés dans des sites trigonaux prismatiques. Ces octaèdres LiO₆ partagent d'un côté une face avec les octaèdres CoO₆ et de l'autre côté trois arêtes. La même structure O2 est obtenue quand un feuillet sur deux glisse d'un vecteur $(2/3, 1/3, 0)$. Dans le premier chapitre, nous étudierons comment se déroule la réaction d'échange ionique dans un cristallite à l'échelle microscopique. En effet, la nucléation de la phase O2 peut avoir lieu dans le cristal P2 à différents endroits et peut mettre en jeu deux types de feuillets MO₂ (AB et BA) et deux glissements possibles $((1/3, 2/3, 0)$ et $(2/3, 1/3, 0))$; c'est pourquoi, des défauts peuvent se former à la jonction des différents domaines. Les diagrammes de diffraction des rayons X des différentes structures qui peuvent présenter un nombre variable de fautes d'empilement, à l'issue de l'échange ont été simulés à l'aide du programme DIFFaX et comparés au diagramme expérimental de O2-LiCoO₂. Nous étudierons également dans le Chapitre II le mécanisme de formation de O2-LiCoO₂ en suivant *in situ* par diffraction des rayons X la réaction d'échange de Na⁺ par Li⁺ dans P2-Na_{0.70}CoO₂.

Chapitre I : Simulation de la réaction d'échange du sodium par le lithium dans P2-Na_{0.7}CoO₂

Ce premier chapitre concerne l'étude du mécanisme de nucléation et de croissance de la phase O2-LiCoO₂ dans les cristaux de la phase P2-Na_{0.70}CoO₂. L'existence de deux glissements possibles, également probables, pour réaliser la transition P2 → O2 devrait, a priori, donner lieu à la formation de fautes d'empilement. Les diagrammes de diffraction des rayons X associés à ces structures plus ou moins fautées ont donc été simulés à l'aide du programme DIFFaX. Trois modèles structuraux différents ont été considérés pour décrire les structures résultant de cette réaction d'échange : le premier est un modèle simplifié qui nous a permis d'expliquer le phénomène de nucléation-croissance, le second correspond au cas général (avec deux types de feuillettes comme centres de nucléation possibles et deux vecteurs de translation (1/3, 2/3, 0) et (2/3, 1/3, 0)) et le troisième est le cas le plus général qui prend également en compte des défauts de type trigonal prismatique résultant de la présence d'ions sodium résiduels dans la structure finale.

1. Méthodes et techniques expérimentales

1.1. Préparation des matériaux

Les phases Na_xCoO₂ présentent un empilement oxygéné P2 pour les compositions $0.64 < x < 0.74$ [7]. Nous avons choisi la composition $x = 0.70$ pour préparer ce précurseur. Le matériau P2-Na_{0.70}CoO₂ a été préparé par réaction à l'état solide d'un mélange de Na₂O (Aldrich 99 % min., avec un excès de 5 %) et de Co₃O₄ (obtenu à partir de Co(NO₃)₂·6H₂O Carlo Erba 99 % min ; à 450°C pendant 12 h sous O₂). Le mélange a été broyé et pastillé dans un boîte sèche sous argon et traité à 800°C sous air. L'étude par diffraction des rayons X a montré que la phase P2-Na_{0.70}CoO₂ a été obtenue pure. Ses paramètres de maille ($a_{\text{hex.}} = 2.833(2) \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 10.81(1) \text{ \AA}$) sont en bon accord avec ceux précédemment publiés [4].

La réaction d'échange *ex situ* a été réalisée en utilisant la procédure reportée par Paulsen et coll [8] avec une solution aqueuse de LiCl / LiOH (1 : 1) 5 M. Un excès de lithium a été utilisé (Li / Na = 10) et l'échange a été mené à reflux pendant 24 h avec un lavage, séchage et broyage intermédiaire. Dans ces conditions, la phase O2-LiCoO₂ a été obtenue ($a_{\text{hex.}} = 2.804(2) \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.}} = 9.540(1) \text{ \AA}$). Comme précédemment observé [4], des traces du précurseur Na_xCoO₂ restent dans l'échantillon.

1.2. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de O2-LiCoO₂ ont été collectés sur un diffractomètre Siemens D5000 avec la radiation Cu K α et un monochromateur arrière en graphite, à température ambiante, entre 5° et 120° (2 θ) avec un temps de comptage de 40 s par pas.

La simulation des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide du programme DIFFaX [9], qui calcule les intensités diffractées en fonction des valeurs de 2 θ pour un empilement donné de feuillets CoO₂. Dans cette étude, deux types de feuillets CoO₂ ont été utilisés : empilements oxygénés de type AB et BA, avec pour chacun $a_{\text{hex.}} = 2.804(2) \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 9.540(1) \text{ \AA}$. Ces feuillets ont ensuite été empilés suivant l'axe $c_{\text{hex.}}$ avec des vecteurs d'empilement définis, certains permettant d'introduire des fautes d'empilement.

2. Résultats

2.1. Nucléation et croissance des domaines O2 dans le cristal P2

La nucléation qui est à l'origine de la transition $P2 \rightarrow O2$ peut être associée, comme indiqué sur la Fig. A-I 1, soit au glissement d'un feuillet unique (Fig. A-I 1c), soit au glissement d'un bloc entier du cristal (Fig. A-I 1a). Il en résulte que dans le premier cas deux espaces interfeuillet sont modifiés alors que dans le second cas, seulement un interfeuillet est modifié. Puisque la translation d'une grande partie du cristal n'apparaît pas favorable (la réaction nécessiterait alors beaucoup trop d'énergie), nous avons choisi de considérer seulement l'hypothèse qui associe un centre de nucléation avec le glissement d'un feuillet. En effet, le glissement d'un seul feuillet induit la formation de deux environnements octaédriques pour le lithium dans les espaces interfeuillets situés de part et d'autre du feuillet, au lieu d'un seul dans le cas du glissement d'un bloc : il en résulte donc une meilleure stabilisation du matériau dans le cas du glissement d'un feuillet.

Il est également utile d'expliquer de quelle manière la croissance se déroule. Comme indiqué sur la Fig. A-I 2, quand un feuillet du cristal P2 glisse dans une direction donnée, par exemple $(1/3, 2/3, 0)$ (flèche noire sur la Fig. A-I 2), la croissance du domaine O2 requiert que le feuillet similaire suivant glisse dans la même direction pour éviter la formation d'octaèdres LiO_6 partageant uniquement des faces avec les octaèdres CoO_6 adjacents. La croissance à partir d'un centre de nucléation conduit donc à la formation d'un domaine O2 ne comportant pas de défauts.

il en résulte la formation de blocs de structure O2 : ceux-ci sont représentés à droite sur la Fig. A-I 3b.

Dans la structure O2 idéale (empilement oxygéné AB CB), les octaèdres CoO₆ partagent d'un coté une face avec un octaèdre LiO₆ et de l'autre trois arêtes avec trois octaèdres LiO₆. Un tel environnement est mis en valeur sur la Fig. A-I 3b par les polyèdres dessinés en gras. Mais, deux types de défauts représentés par des polyèdres hachurés sur la Fig. A-I 3b, peuvent être observés localement, à la jonction entre deux blocs O2 qui ont été

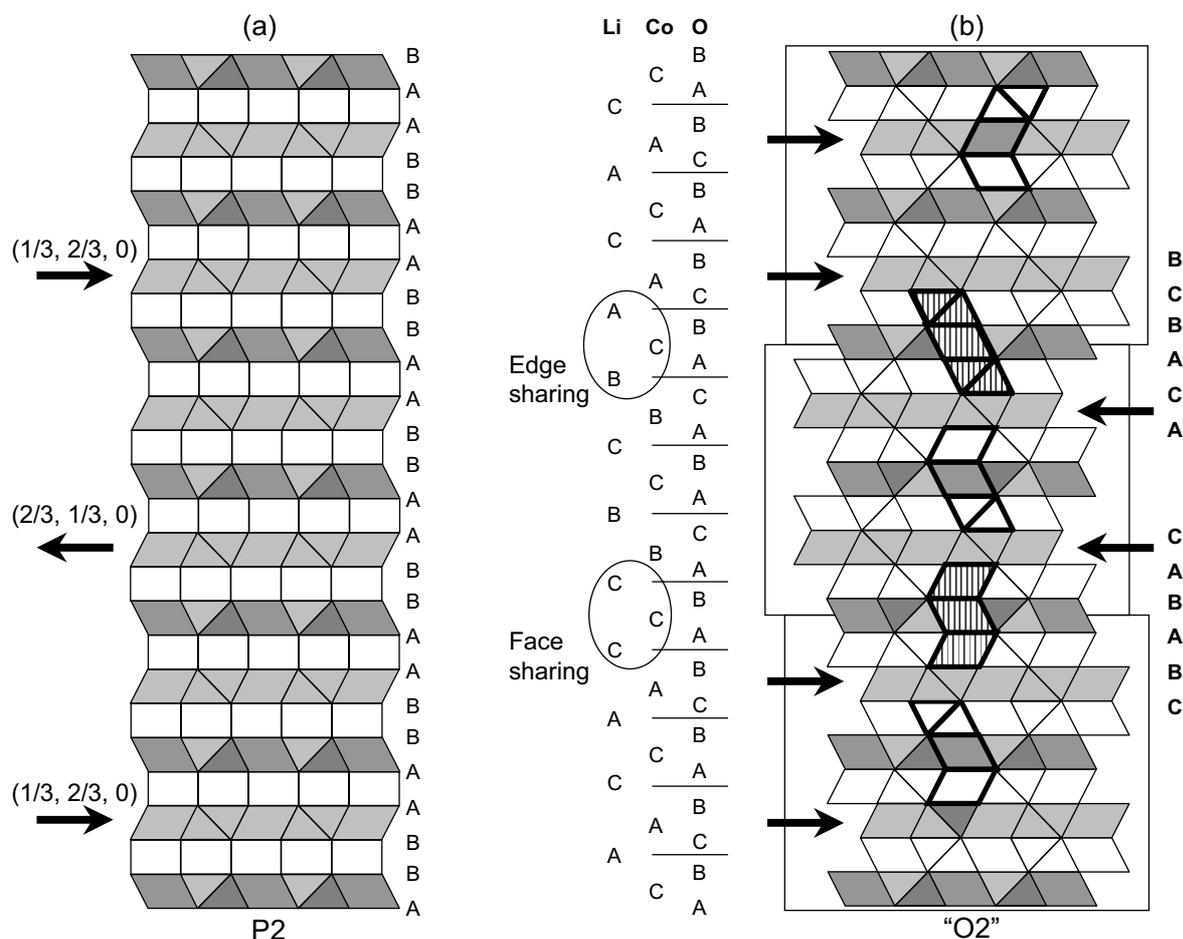


Fig. A-I 3 : Un exemple de la transition P2 → O2 suivant la section dans le plan (110). Les feuillets plus clairs sont de type BA, alors que les plus foncés sont de type AB. Les centres de nucléation sont associés à un seul type de feuillets (BA par exemple), les vecteurs de translation (flèches noires) sont (1/3, 2/3, 0) ou (2/3, 1/3, 0). Les défauts apparaissent à la jonction entre deux domaines O2. L'empilement O2 classique est mis en valeur par des polyèdres en traits gras, et les empilements fautés par des polyèdres hachurés. Pour faciliter la lecture de cette figure, les prismes de sodium sont dessinés avec la même hauteur que les octaèdres de lithium.

obtenus par des glissements dans des directions opposées ((1/3, 2/3, 0) ou (2/3, 1/3, 0)). Le premier type de défauts est caractérisé par un empilement oxygéné de type CB AB AC : les octaèdres CoO₆ partagent des faces avec les octaèdres LiO₆ adjacents. Le second type de défauts est caractérisé par un empilement oxygéné AC AB CB : les octaèdres CoO₆ partagent des arêtes avec les octaèdres LiO₆ adjacents.

La simulation des diagrammes de diffraction des rayons X de LiCoO₂ avec ces défauts a été réalisée à l'aide du programme DIFFaX. Ce programme a été développé pour modéliser des défauts dans les structures zéolites, mais il peut également être utilisé pour toutes les structures en couches. Dans le programme DIFFaX, trois types de paramètres sont nécessaires pour décrire des structures comportant des défauts : les feuillets, les vecteurs d'empilement entre deux feuillets et la probabilité associée à la transition entre deux feuillets. La probabilité qu'une transition spécifique d'un feuillet à l'autre se produise dans la séquence est pondérée par la probabilité de transition (α_{ij}), alors que la position d'un feuillet dans la séquence est toujours définie, relativement au feuillet précédent, par le vecteur d'empilement (R_{ij}).

Deux feuillets différents sont nécessaires, comme indiqué sur la Fig. A-I 4, pour modéliser la structure O2 idéale obtenue à partir de P2-Na_{0.7}CoO₂ par glissement d'un feuillet sur deux d'un vecteur (1/3, 2/3, 0) (un feuillet de type AB **(1)** et un feuillet de type BA **(2)**). En outre, dans le but de former les empilements oxygénés AB CB et CB AB, il est nécessaire d'associer les vecteurs d'empilement (1/3, 2/3, $c_{\text{hex}}/2$) et (2/3, 1/3, $c_{\text{hex}}/2$) aux empilements de feuillets **(1)→(2)** et **(2)→(1)**, respectivement. Les probabilités (α_{ij}) associées à ces transitions, du fait que cette structure est idéale, sont toujours égales à 1. Dans le but d'éviter toute confusion, il est fondamental de spécifier que le vecteur de glissement ((1/3, 2/3, 0) ou (2/3, 1/3, 0)) correspond à la translation du feuillet durant la transition P2 → O2, le vecteur d'empilement permet quant à lui de construire une structure donnée avec le programme DIFFaX : il caractérise la position d'un feuillet par rapport au précédent.

Si l'on considère maintenant la formation des structures O2 obtenues à partir de P2-Na_{0.70}CoO₂ par le glissement d'un feuillet sur deux de (2/3, 1/3, 0), les vecteurs d'empilement sont différents : dans le but de former les empilements oxygénés AB AC et AC AB, il est nécessaire d'associer respectivement les vecteurs d'empilement (2/3, 1/3, $c_{\text{hex}}/2$) et (1/3, 2/3, $c_{\text{hex}}/2$) aux empilements de feuillets **(1)→(2)** et **(2)→(1)**. Dans ce

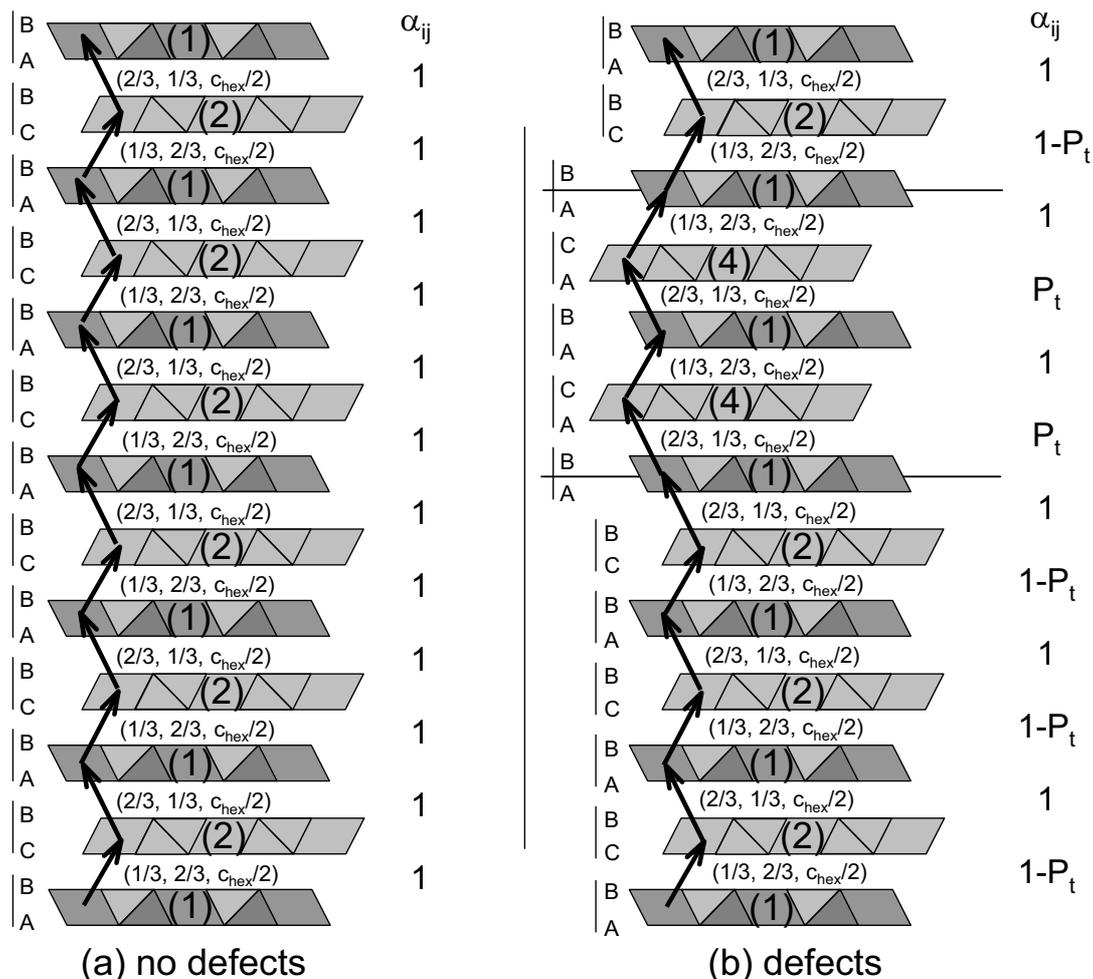


Fig. A-I 4 : Schéma des structures O2 modélisées en utilisant le programme DIFFaX pour la phase O2 idéale (a) et pour des phases présentant des fautes d'empilement (b). Les vecteurs d'empilement et les probabilités sont aussi représentés.

cas, la structure O2 est également idéale, les probabilités associées à (1)→(2) et (2)→(1) sont donc égales à 1.

Nous avons considéré un modèle structural qui permet de décrire, par la simulation de diagrammes de diffraction des rayons X à l'aide du programme DIFFaX, la transition P2 → O2 dans le cas le plus général. Suivant le vecteur d'empilement, un feuillet de type AB peut en fait correspondre à un feuillet BC ou CA. Ces feuillets sont désignés par un nombre impair : (1), (3), (5), (7), (9) ou (11). Les feuillets de type BA sont quant à eux similaires aux feuillets CB ou AC. Ils sont associés à un nombre pair (2), (4), (6), (8), (10) ou (12). Douze feuillets sont nécessaires pour décrire, dans le cas le plus général, l'empilement des structures obtenues par l'échange du sodium par le lithium dans P2-Na_{0.7}CoO₂. Comme mentionné précédemment, dans le cas particulier de la structure idéale, les feuillets (1) et (2) suffisent.

Pour prendre en compte la formation de défauts sur un feuillet spécifique (ici BA), comme indiqué sur la Fig. A-I 4 nous avons alors besoin de considérer un feuillet **(1)** de type AB et deux feuillets **(2)** et **(4)** de type BA (Nous avons considéré dans ce modèle simplifié que seuls les feuillets de type BA bougent). Les domaines O2 sont donc définis par les séries **(1)→(2)→(1)→(2)→(1)→(2)...** ou **(1)→(4)→(1)→(4)→(1)→(4)...** et les défauts sont induits par les séries **(2)→(1)→(4)** et **(4)→(1)→(2)**. Si P_t est le taux de défauts dans la structure, il correspond à la probabilité d'avoir la transition **(1)→(4)** (Fig. A-I 4b), la probabilité associée à la transition **(1)→(2)** est alors $(1-P_t)$. Comme aucun défaut ne peut correspondre à un feuillet de type AB, les probabilités associées aux transitions **(4)→(1)** et **(2)→(1)** sont égales à 1.

Les cristaux ont été considérés de taille infinie et la probabilité (P_t) de défauts variant entre 0 % et 100 %, par pas de 2 %. Pour décrire la forme des raies de diffraction, nous avons utilisé une fonction de type Pseudo-Voigt, les paramètres u , v et w étant fixés aux valeurs déterminées pour la phase P2-Na_{0.70}CoO₂. En conséquence, même si un cristal infini est simulé par le programme DIFFaX, la longueur de cohérence correspond en fait à celle du matériau avant la réaction d'échange. Trois feuillets ont été utilisés pour décrire le modèle structural, un de type AB et deux de type BA : les positions atomiques correspondantes sont reportées dans le Tab. A-I I. Le Tab. A-I II indique la probabilité (α_{ij}) de trouver le feuillet **(j)** au-dessus du feuillet **(i)**, de même que le vecteur d'empilement (R_{ij}) qui caractérise la position du feuillet **(j)** par rapport à celle du feuillet **(i)**. Les probabilités non indiquées sont nulles. Les diagrammes de diffraction des rayons X simulés sont présentés sur la Fig. A-I 5. La structure la plus désordonnée est obtenue pour une probabilité de 50 %. En effet, la structure obtenue pour $P_t = 100\%$ est aussi parfaitement ordonnée avec un empilement oxygéné AB CB. Les raies de diffraction $(00l)$ et $(11l)$ ne sont pas affectées par la présence de défauts, alors que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies $(10l)$ augmente jusqu'à 50 % de défauts et diminue après.

	Slab n° (1), (3), (5), (7), (9), (11) AB-type				Slab n° (2), (4), (6), (8), (10), (12) BA-type			
	x	y	z	Occ.	x	y	z	Occ.
Co	0.0000	0.0000	0.0000	1.00	0.0000	0.0000	0.0000	1.00
O(1)	2/3	1/3	-0.1100	1.00	2/3	1/3	0.1100	1.00
O(2)	1/3	2/3	0.1100	1.00	1/3	2/3	-0.1100	1.00

Tab. A-I I : Description structurale des feuillets de type AB (feuillelet n°(1), feuillelet n°(3), ..., feuillelet n°(11)) et des feuillets de type BA (feuillelet n°(2), feuillelet n°(4), ..., feuillelet n°(12)). Les paramètres de maille sont $a_{\text{hex.}} = b_{\text{hex.}} = 2.8035 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 9.540 \text{ \AA}$.

(i)→(j)	α_{ij}	R_{ij}		
		R_{xij}	R_{yij}	R_{zij}
(1)→(2)	$(1-P_t)$	1/3	2/3	0.5000
(1)→(4)	P_t	2/3	1/3	0.5000
(2)→(1)	1	2/3	1/3	0.5000
(4)→(1)	1	1/3	2/3	0.5000

Tab. A-I II : Modèle structural utilisé pour le calcul des diagrammes de diffraction de rayons X de O2-LiCoO₂ avec des fautes d'empilement, les centres de nucléation étant associés à un seul type de feuillets. Les probabilités de transition (α_{ij}) et les vecteurs d'empilement (R_{ij} : R_{xij} , R_{yij} , R_{zij}) sont associés aux empilements du feuillelet n°(j) au dessus du feuillelet n°(i). La probabilité de défauts P_t varie entre 0 % et 100 %, tous les 2 %.

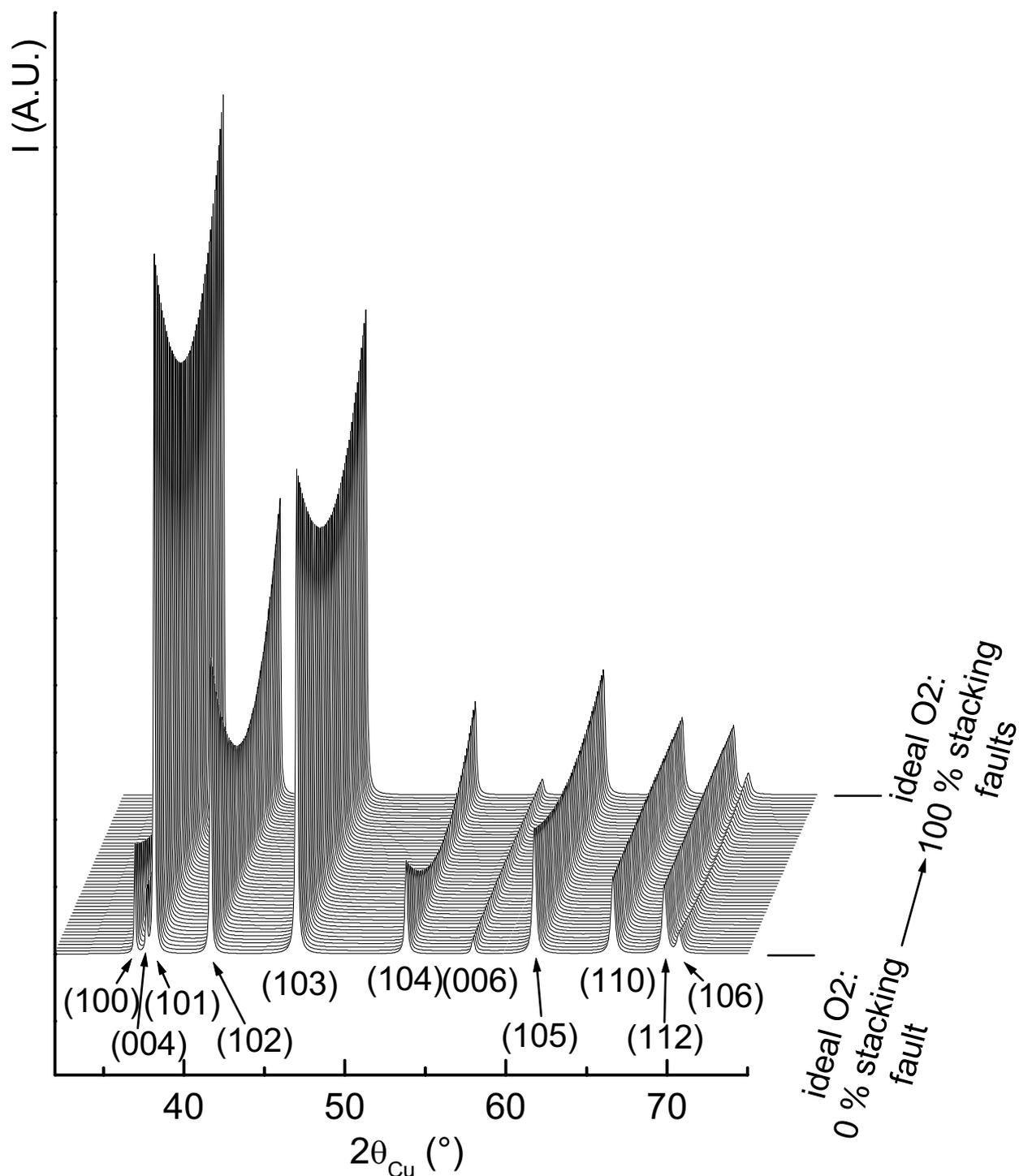


Fig. A-I 5 : Diagrammes de diffraction des rayons X calculés pour $O2-LiCoO_2$ avec des fautes d'empilement, en considérant que les centres de nucléation sont associés à un seul type de feuillets (AB ou BA). Les vecteurs de glissement sont $(1/3, 2/3, 0)$ ou $(2/3, 1/3, 0)$. La raie de diffraction (002) qui n'est pas affectée par les défauts n'est pas représentée sur la figure.

2.2.2. Cas général : les deux types de feuillets sont centres de nucléation

Comme le modèle précédent est seulement un cas particulier d'un cas plus général (seuls les feuillets de type BA sont centres de nucléation), nous allons maintenant considérer que les deux types de feuillets (AB et BA) peuvent être centres de nucléation.

La Fig. A-I 6 présente un schéma possible pour la transition $P2 \rightarrow O2$, avec l'hypothèse que les deux types de feuillets sont centres de nucléation. Les flèches indiquent le glissement du premier feuillet dans le domaine considéré. Les défauts situés à la jonction de deux domaines sont localement les mêmes que ceux observés précédemment, c'est à dire CB AB AC ou AC AB CB. Un autre type de défauts (AB BA) peut toutefois être théoriquement observé. En effet, comme indiqué sur la Fig. A-I 7a, à la jonction entre deux domaines $O2$ formés par le glissement dans la même direction de feuillets de type BA (pour le premier) et de feuillets de type AB (pour le second), un empilement oxygéné de type AB BA est localement observé, avec des sites trigonaux prismatiques dans l'espace interfeuillet. A notre connaissance, du fait de leur petite taille, les ions lithium ne sont pas stables en site trigonal prismatique dans ces oxydes lamellaires. Les défauts de type AB BA seraient donc seulement dus à la présence d'ions sodium résiduels piégés dans la structure et ne sont pas attendus dans le matériau final. Afin d'empêcher la formation de ce type de défauts, un glissement visualisé par la flèche grise sur la Fig. A-I 7c doit avoir lieu localement dans la direction opposée, car un glissement dans la même direction donnerait aussi un défaut présentant un environnement trigonal prismatique de type AC CA (Fig. A I 7b).

Le principe de la simulation a été décrit précédemment ; davantage de vecteurs d'empilement sont nécessaires pour décrire ce cas général, car cette fois la nucléation peut apparaître sur chacun des feuillets de type AB et BA. La simulation des diagrammes de diffraction des rayons X correspondants à $O2-LiCoO_2$ avec des défauts d'empilement a été réalisée en considérant une taille infinie pour le cristal et une probabilité de défauts variant entre 0 % et 100 % par pas de 2 %. Comme les feuillets AB et BA jouent un rôle similaire dans la structure, d'un point de vue énergétique, les probabilités de glisser dans les différentes

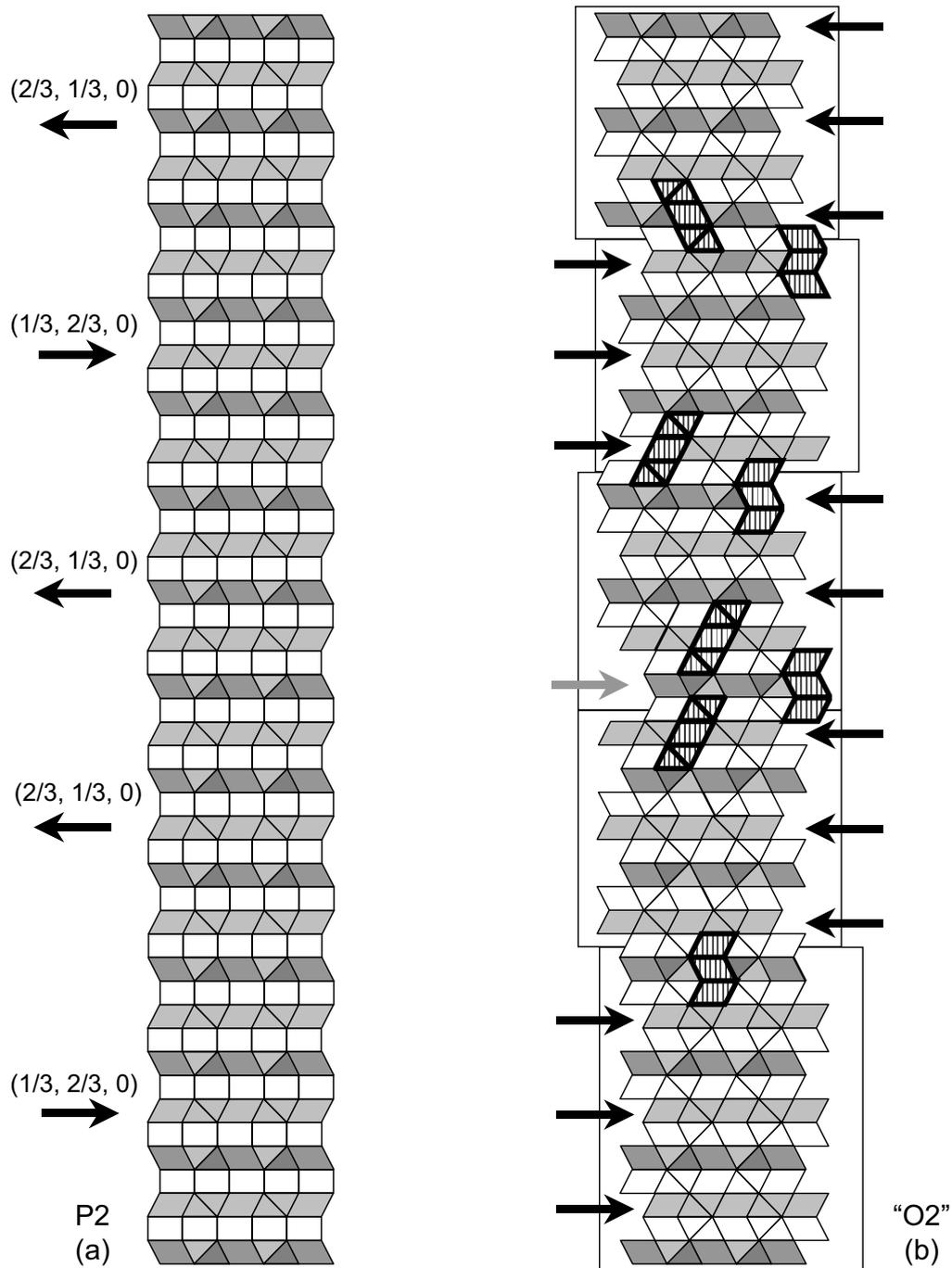


Fig. A-I 6 : Un exemple de la transition P2 \rightarrow O2 suivant la section dans le plan (110). Les feuillets plus clairs sont de type BA, alors que les plus foncés sont de type AB. Les centres de nucléation sont associés aux deux types de feuillets (AB et BA), les vecteurs de translation (flèches noires) sont $(1/3, 2/3, 0)$ ou $(2/3, 1/3, 0)$. Les défauts apparaissant à la jonction entre deux domaines O2 sont mis en valeur par des polyèdres hachurés. Les flèches noires représentent les glissements attendus pour un domaine de croissance donné et les flèches grises le glissement nécessaire pour empêcher la formation de défauts de type AB BA. Pour faciliter la lecture de cette figure, les prismes de sodium sont dessinés avec la même hauteur que les octaèdres de lithium.

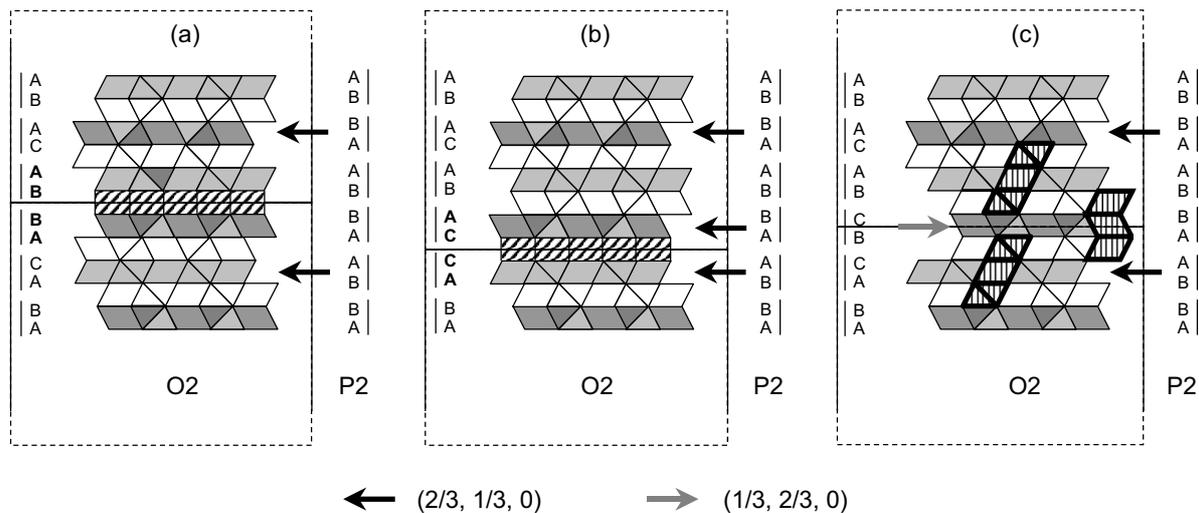


Fig. A-I 7 : Section dans le plan (110) de la jonction entre deux blocs O2 obtenus par le glissement dans la même direction de feuillets de type AB (pour le premier) et de type BA (pour le second). (a) et (b) représentent les empilements avec des défauts de type AB BA, alors que dans le cas (c) ces défauts sont empêchés par le glissement d'un feuillet dans la direction opposée. Les flèches noires représentent le glissement $(2/3, 1/3, 0)$ attendu pour la croissance d'un domaine O2 donné et les grises le glissement $(1/3, 2/3, 0)$ nécessaire pour empêcher la formation de défauts de type AB BA.

directions sont les mêmes pour les deux types de feuillets. Il y a par conséquent une seule valeur pour P_i , quel que soit le feuillet concerné par le défaut. La formation de défauts de type AB BA a été interdite dans un premier temps. Douze feuillets ont été utilisés pour décrire le modèle structural, six feuillets de type AB, (1), (3), (5), (7), (9) et (11), et six feuillets de type BA, (2), (4), (6), (8), (10) et (12) : les positions atomiques correspondantes sont reportées dans le Tab. A-I I, alors que les probabilités (α_{ij}) et vecteurs d'empilement (R_{ij}) sont reportés dans le Tab. A-I III. Les probabilités non mentionnées sont nulles.

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sont représentés à la Fig. A-I 8a. Pour les faibles taux de fautes d'empilement, l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X est similaire à celle observée à la Fig. A-I 5 pour l'hypothèse précédente, mais plus importante. Les raies $(00l)$ et $(11l)$ ne sont pas affectées par la présence de fautes d'empilement, alors que les largeurs FWHM des raies $(10l)$ augmentent rapidement jusqu'à

50 % de fautes d'empilement. Dans ce cas, la structure obtenue pour $P_t = 1$, est une structure O6, avec un empilement oxygéné AB AC BC BA CA CB AB. La Fig. A-I 9 représente la comparaison des sections dans le plan (110) des structures P2 et O6 et les glissements mis en jeu lors de la transition P2→O6. Les octaèdres CoO₆ d'un feuillet sur deux partagent des arêtes avec les octaèdres LiO₆ adjacents, alors que les octaèdres CoO₆ des autres feuillets partagent des faces avec les octaèdres LiO₆. Cet empilement oxygéné inusuel a été obtenu pour la première fois par désintercalation électrochimique du système O2-Li_xCoO₂ dans le domaine $0.33 < x \leq 0.42$ [2, 3]. Plus récemment, Dahn et coll. ont obtenu cette structure de type O6 pour le matériau Li_{0.70}Mg_{0.30}Mn_{0.70}O₂, obtenu par échange ionique du sodium par le lithium dans P2-Na_{0.70}Mg_{0.30}Mn_{0.70}O₂ [10].

Dans la partie précédente, l'existence de domaines AB BA a été exclue car les ions Li⁺ sont trop petits pour occuper les sites trigonaux prismatiques. Malgré tout, leur existence pourrait résulter de la présence résiduelle d'ions Na⁺ dans la structure. Dans le but de vérifier cette hypothèse, une simulation a été réalisée avec 5 % de défauts de type AB BA. Cette valeur de 5 % a été choisie car l'analyse chimique a montré que 3.6 % (mol.) d'ions sodium restent dans O2-LiCoO₂ à la fin de la réaction d'échange : en considérant que les espaces interfeuillets trigonaux prismatiques seraient occupés comme dans P2-Na_{0.70}CoO₂, cela mène à 5 % de défauts de type P2. Douze feuillets ont été utilisés pour décrire le modèle structural, six feuillets de type AB, **(1), (3), (5), (7), (9)** et **(11)**, et six feuillets de type BA, **(2), (4), (6), (8), (10)** et **(12)** : les positions atomiques correspondantes sont reportées dans le Tab. A-I I, alors que les probabilités (α_{ij}) et vecteurs d'empilement (R_{ij}) sont reportés dans le Tab. A-I IV. Les probabilités non mentionnées sont nulles. La comparaison des Fig. A-I 8a et Fig. A-I 8b montre que l'introduction d'une petite quantité de défauts de type AB BA (5 %) n'affecte pas fortement l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction du nombre de défauts.

(i)→(j)	α_{ij}	R_{ij}		
		R_{xij}	R_{yij}	R_{zij}
(1)→(2)	(1-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(1)→(10)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(2)→(1)	(1 -P _t)	2/3	1/3	0.5000
(2)→(9)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(3)→(6)	(1-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(3)→(8)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(4)→(5)	(1-P _t)	2/3	1/3	0.5000
(4)→(7)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(5)→(4)	(1-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(5)→(12)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(6)→(3)	(1-P _t)	2/3	1/3	0.5000
(6)→(11)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(7)→(2)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(7)→(10)	(1-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(8)→(1)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(8)→(9)	(1-P _t)	2/3	1/3	0.5000
(9)→(6)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(9)→(8)	(1-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(10)→(5)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(10)→(7)	(1-P _t)	2/3	1/3	0.5000
(11)→(4)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(11)→(12)	(1-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(12)→(3)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(12)→(11)	(1-P _t)	2/3	1/3	0.5000

Tab. A-I III : Modèle structural utilisé pour le calcul des diagrammes de diffraction de rayons X de O2-LiCoO₂ avec des fautes d'empilement, les centres de nucléation étant associés aux deux types de feuillets. Les probabilités de transition (α_{ij}) et les vecteurs d'empilement (R_{ij} : R_{xij} , R_{yij} , R_{zij}) sont associés aux empilements des feuillets n°(j) au dessus des feuillets n°(i). La probabilité de défauts P_t varie entre 0 % et 100 %, tous les 2 %.

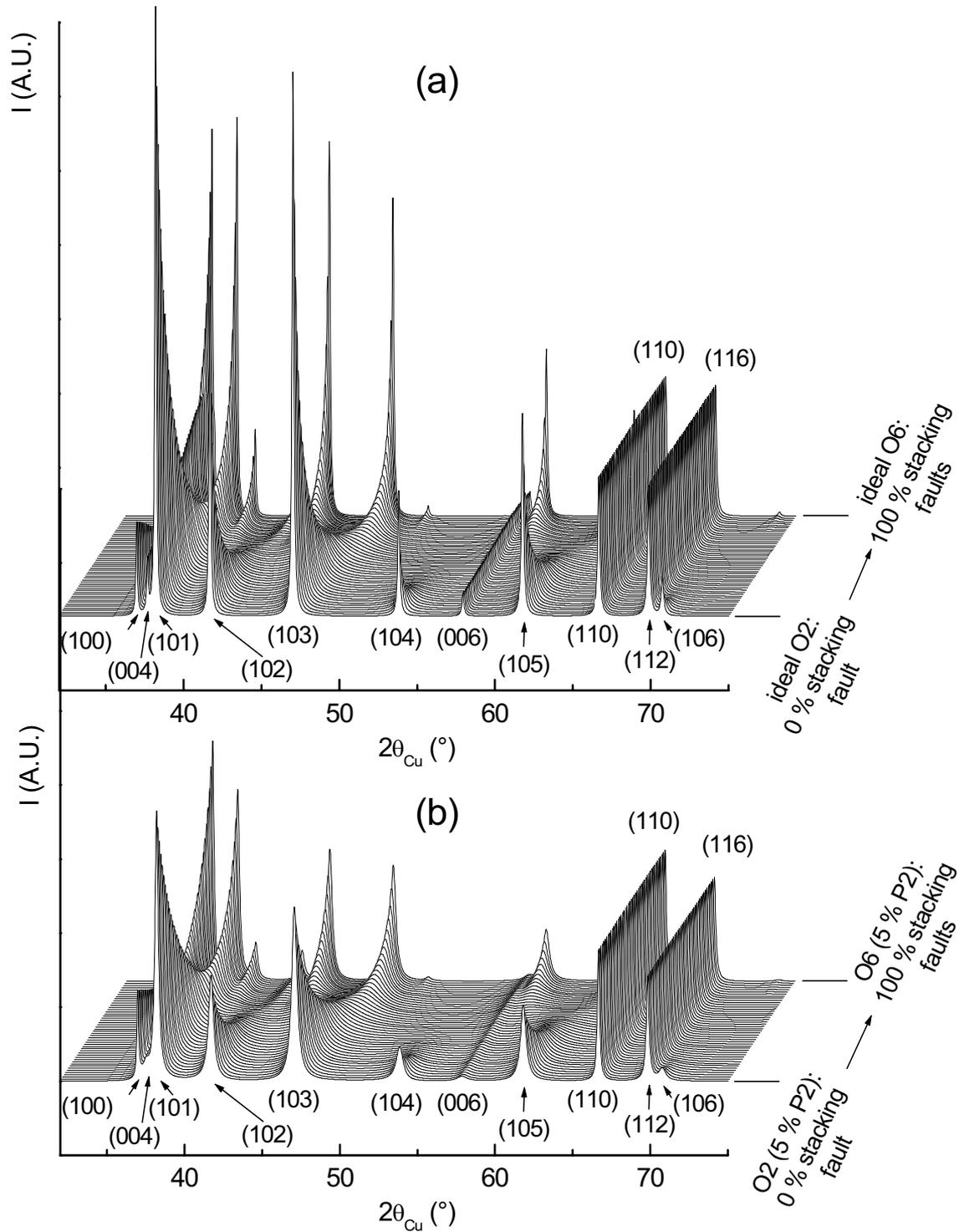


Fig. A-I 8 : Diagrammes de diffraction des rayons X calculés pour O₂-LiCoO₂ avec des fautes d'empilement (a) et avec des fautes d'empilement et 5 % de défauts trigonaux prismatiques (AB BA) (b), en considérant que les centres de nucléation sont associés aux deux types de feuillets (AB ou BA). Les vecteurs de glissement sont $(1/3, 2/3, 0)$ ou $(2/3, 1/3, 0)$.

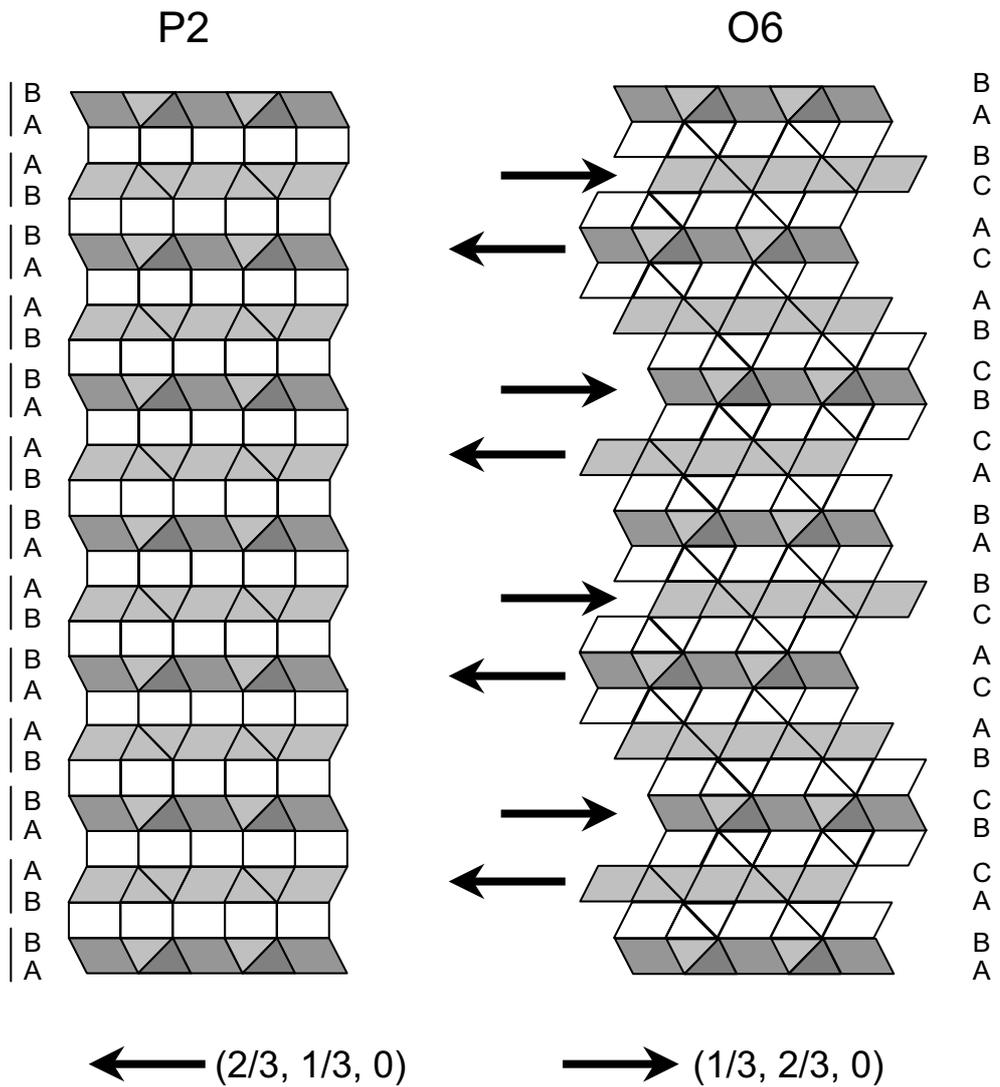


Fig. A-1 9 : Transition P2 → O6 selon la section dans le plan (110). Les feuillets plus clairs sont de type BA, alors que les plus foncés sont de type AB. Les centres de nucléation sont associés aux deux types de feuillets (AB ou BA), les vecteurs de translation (flèches noires) sont $(1/3, 2/3, 0)$ ou $(2/3, 1/3, 0)$. Pour faciliter la lecture de cette figure, les prismes de sodium sont dessinés avec la même hauteur que les octaèdres de lithium.

(i)→(j)	α_{ij}	R_{ij}		
		R_{xij}	R_{yij}	R_{zij}
(1)→(2)	(0.95-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(1)→(6)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(1)→(10)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(2)→(1)	(0.95-P _t)	2/3	1/3	0.5000
(2)→(5)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(2)→(9)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(3)→(4)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(3)→(6)	(0.095-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(3)→(8)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(4)→(3)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(4)→(5)	(0.095-P _t)	2/3	1/3	0.5000
(4)→(7)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(5)→(2)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(5)→(4)	(0.095-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(5)→(12)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(6)→(1)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(6)→(3)	(0.095-P _t)	2/3	1/3	0.5000
(6)→(11)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(7)→(2)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(7)→(10)	(0.95-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(7)→(12)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(8)→(1)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(8)→(9)	(0.95-P _t)	2/3	1/3	0.5000
(8)→(11)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(9)→(6)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(9)→(8)	(0.95-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(9)→(10)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(10)→(5)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(10)→(7)	(0.95-P _t)	2/3	1/3	0.5000
(10)→(9)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(11)→(4)	P _t	2/3	1/3	0.5000
(11)→(8)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(11)→(12)	(0.95-P _t)	1/3	2/3	0.5000
(12)→(3)	P _t	1/3	2/3	0.5000
(12)→(7)	0.05	0.0000	0.0000	0.5719
(12)→(11)	(0.95-P _t)	2/3	1/3	0.5000

Tab. A-I IV : Modèle structural utilisé pour le calcul des diagrammes de diffraction des rayons X de O2-LiCoO₂ avec des fautes d'empilement et des défauts de type AB BA, les centres de nucléation étant associés aux deux types de feuillets. Les probabilités de transition (α_{ij}) et les vecteurs d'empilement (R_{ij} : R_{xij} , R_{yij} , R_{zij}) sont associés aux empilements des feuillets n°(j) au dessus des feuillets n°(i). La probabilité de défauts P_t varie entre 0 % et 100 %, tous les 2 %. La probabilité de défauts de type AB BA est fixée à 5 %.

2.3. Comparaison avec les résultats expérimentaux

Le diagramme de diffraction des rayons X expérimental de O2-LiCoO₂ a été comparé avec ceux simulés pour 0 %, 1 %, 2 %, 4 % et 6 % de défauts (dans le cas général, sans tenir compte de la présence de défauts de type AB BA). Le meilleur ajustement a été obtenu pour 1 % de défauts d'empilement. La Fig. A-I 10 présente la comparaison entre le diagramme expérimental de O2-LiCoO₂ et celui correspondant à 1 % de défauts. Les raies de diffraction (102) et (103) sont représentées en insert sur cette figure, elles sont très sensibles à la présence de défauts. La comparaison des valeurs de FWHM pour toutes les raies de diffraction montre clairement que le taux de défaut est proche de 1 %. Ces simulations ont donc montré que la quantité de défauts est très faible dans la structure O2-LiCoO₂, et que, en conséquence, la croissance à partir d'un centre de nucléation pendant l'échange ionique du sodium par le lithium dans P2-Na_{0,70}CoO₂ était plus rapide que la multiplication des centres de nucléation.

3. Discussion et conclusion

Dans le but d'expliquer pourquoi, quand un premier feuillet CoO₂ a glissé, la croissance d'un domaine homogène est plus rapide que la nucléation, il est nécessaire de considérer les contraintes induites dans la structure par ce glissement. Durant la réaction d'échange du sodium par le lithium, il y a une diminution des distances Co-Co qui sont égales au paramètre a_{hex} . ($a_{\text{hex}} \approx 2.833 \text{ \AA}$ pour P2-Na_xCoO₂ et $a_{\text{hex}} \approx 2.804 \text{ \AA}$ pour O2-LiCoO₂). Quand le premier feuillet a glissé, il est entouré par deux couches d'ions Li⁺ comme dans O2-LiCoO₂ (Fig. A-I 1c). Par conséquent, nous pouvons supposer que la contraction de ce feuillet CoO₂ se produit, conduisant à une diminution des distances Co-Co. Les deux feuillets suivants, qui sont entourés par une couche d'ions Li⁺ d'un côté et par une couche d'ions Na⁺ de l'autre, sont alors déstabilisés. Dans le but de stabiliser localement la structure, les feuillets CoO₂ suivants glissent alors dans la même direction (pour éviter uniquement un partage de faces entre les octaèdres CoO₆ et LiO₆ voisins) et induisent ainsi une augmentation de la taille des domaines O2. La croissance des domaines O2 est donc plus facile que la création d'un nouveau domaine dans la phase de type P2.

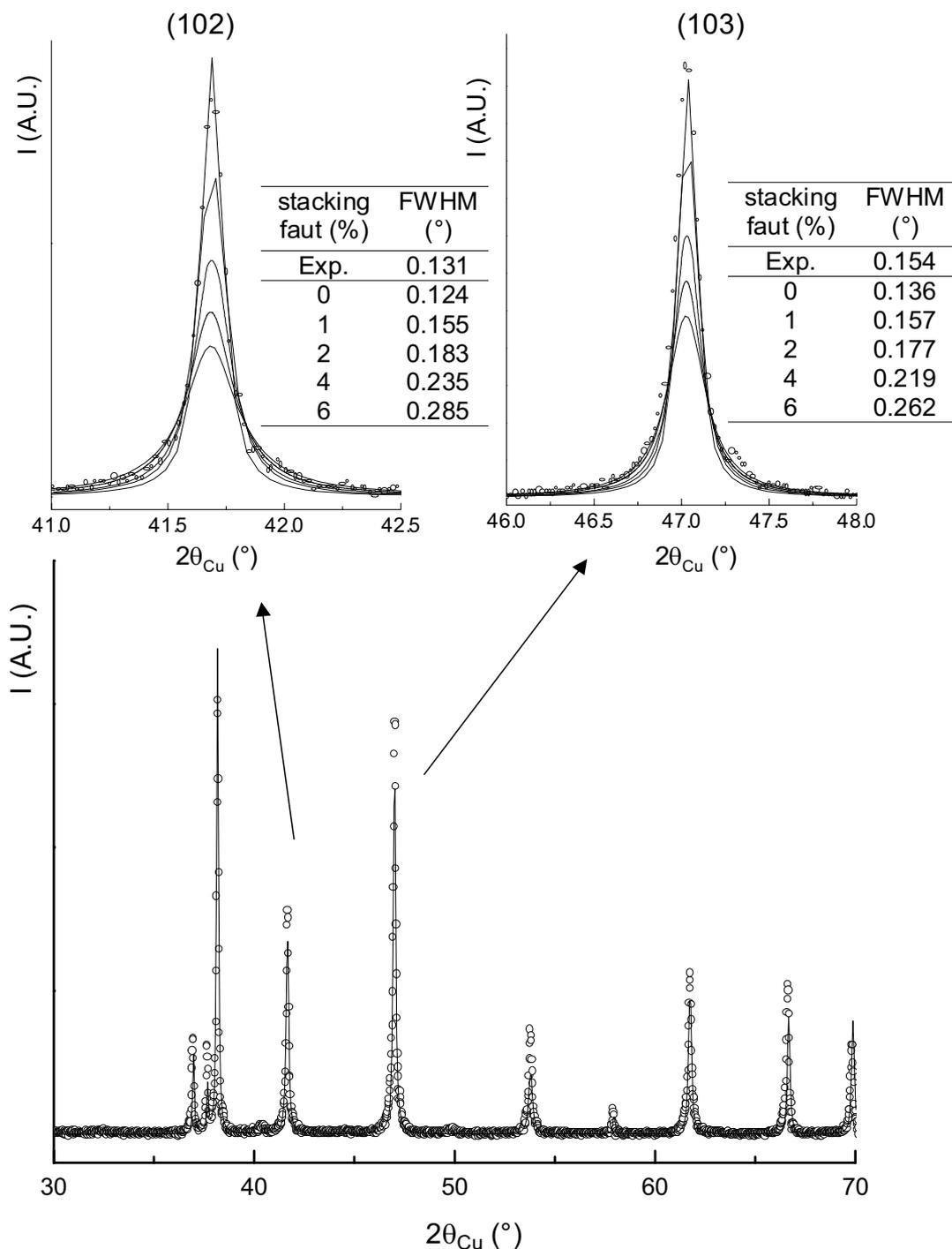


Fig. A-I 10 : Comparaison entre le diagramme expérimental de O₂-LiCoO₂ et celui calculé pour O₂-LiCoO₂ dans l'hypothèse de 1 % de défauts. Les centres de nucléation sont associés aux deux types de feuillets (AB ou BA). Les défauts de type trigonal prismatique n'ont pas été considérés. L'agrandissement des raies de diffraction (102) et (103) et des diagrammes de diffraction calculés pour O₂-LiCoO₂ dans l'hypothèse de 0 %, 1 %, 2 %, 4 % et 6 % de fautes d'empilement est donné en insert. Les valeurs de FWHM sont aussi indiquées.

Nous avons proposé un modèle pour la transition P2→O2 basé sur un processus de nucléation-croissance. La simulation des diagrammes de diffraction des rayons X et leur comparaison avec le diagramme expérimental a montré qu'il n'y a presque pas de défauts dans O2-LiCoO₂ obtenu par échange ionique dans l'eau. Nous allons dans la suite, suivre la réaction d'échange *in situ* par diffraction des rayons X afin de vérifier ces conclusions et de déterminer le mécanisme de réaction.

Chapitre II : Etude *in situ* de la réaction d'échange $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{O2-LiCoO}_2$ par diffraction des rayons X

Dans la partie précédente, nous avons montré par l'étude fine du diagramme de diffraction des rayons X de la phase O2-LiCoO_2 que ce matériau contenait très peu de défauts structuraux [11]. Ce résultat suggère que la croissance des domaines O2 dans des cristaux P2 est beaucoup plus rapide que la formation de centres de nucléation aléatoirement dans le cristal. Dans ce chapitre nous allons étudier le processus de formation de O2-LiCoO_2 à partir de $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ par diffraction des rayons X *in situ* pendant la réaction d'échange.

1. Partie expérimentale

1.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés *in situ* pendant l'échange des ions sodium par les ions lithium dans $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$, en utilisant un diffractomètre INEL CPS 120 avec un détecteur courbe et la radiation $\text{Co K}\alpha_1$. Pour faciliter la comparaison avec les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur d'autres diffractomètres, tous ces diagrammes seront reportés en utilisant la radiation $\text{Cu K}\alpha_1$ comme référence. Un porte-échantillon, représenté sur la Fig. A-II 1 et précédemment développé au laboratoire pour l'étude *in situ* de batteries alcalines en cyclage, a été utilisé pour réaliser cet échange *in situ*. La cavité en-dessous du plan de référence a été utilisée comme réservoir pour la solution saline, et la fenêtre en Kapton[®] a permis d'enregistrer les diagrammes de diffraction des rayons X sans contact avec l'air ambiant et d'éviter ainsi la carbonatation de la solution saline pendant l'expérience. Un mélange de 100 mg de $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ et de 10 mg de poudre de Ni (utilisée comme référence pour corriger le décalage de zéro de l'échantillon) a été pressé (60 Mpa pendant 5 min.) sur une mousse de nickel de 30 mm × 5 mm dans une

boite sèche sous argon. Cet échantillon a ensuite été placé dans le porte échantillon, dans le plan de référence, et en contact avec la solution aqueuse de LiCl | LiOH (1 :1) (Li / Na ≈ 5). Un total de 64 diagrammes de DRX a été enregistré pendant 16 heures, avec 10 minutes de temps d'acquisition pour chaque diagramme et 5 minutes de pause entre chaque enregistrement. L'utilisation d'un détecteur courbe pour réaliser cette expérience permet d'obtenir des diagrammes avec une bonne résolution en un temps d'acquisition très court. La détermination précise de la position des raies de diffraction a été réalisée avec le programme PROFILE [12] en considérant un profil de type Pseudo-Voigt. La taille des cristallites a été estimée en utilisant la formule de Scherrer. Tous les résultats présentés donnent donc seulement une tendance, car il est bien connu que la formule de Scherrer est un modèle rudimentaire. Le composé Na₂Ca₃Al₂F₁₄ a été utilisé comme référence dans le but de déterminer la contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies [13].

La simulation des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide du programme DIFFaX [9], dont le fonctionnement a déjà été largement expliqué dans la partie A-I.

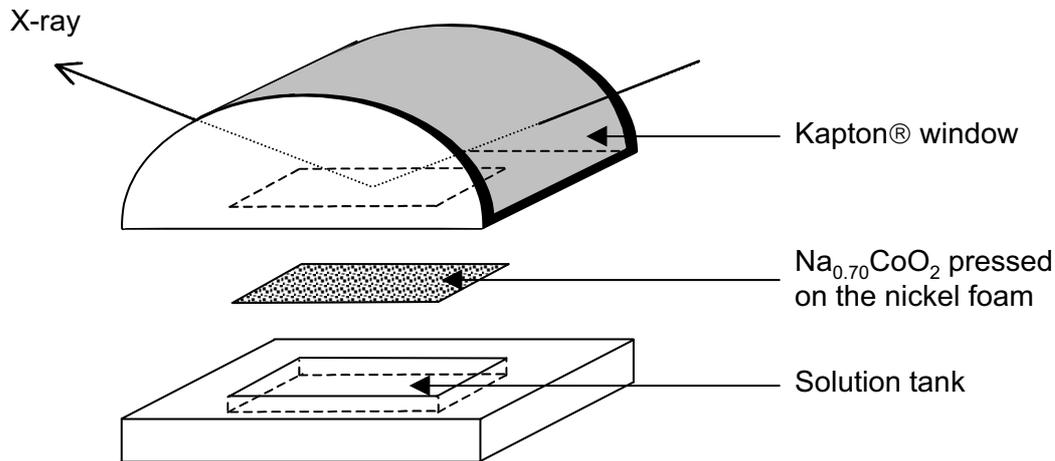


Fig. A-II 1 : Cellule *In situ* pour l'étude de l'échange ionique par diffraction des rayons X.

1.2. Désintercalation électrochimique

Les mesures du potentiel en fonction de la quantité d'ions dans la structure ont été menées à température ambiante (25° C) pour les batteries Li // Li_xCoO₂, Na // Na_xCoO₂ et Li // Na_xCoO₂. L'électrode positive est constituée d'un mélange de 88 % en masse de matière active, 2 % de PTFE (polytétrafluorethylène) et 10 % d'un mélange (1 :1) de graphite et de noir de carbone. L'électrolyte utilisé pour les batteries au lithium est LiPF₆ (1 M) dissous dans un mélange de carbonate de propylène (PC), carbonate d'éthylène (EC) et carbonate de diméthyle (DMC) (1:1:3 en volume). L'électrolyte utilisé pour les batteries au sodium est NaClO₄ (1 M) dissous dans du carbonate de propylène (PC). Les cellules électrochimiques ont été assemblées en boîte sèche sous argon et ont été cyclées à 400 μA.cm⁻² (masse active = 15 mg, régime C/20).

2. Résultats

2.1. Description générale

La Fig. A-II 2 présente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus durant la réaction d'échange ionique : on distingue nettement deux étapes pendant la réaction. Dans un premier temps, pendant les cinq premières heures, la quantité de phase O2 reste négligeable ; puis au début de la deuxième étape elle augmente brusquement, avec une croissance simultanée de la distance interfeuillet de la phase P2. Ceci est aisément observé sur l'agrandissement des diagrammes de diffraction des rayons X représenté sur la Fig. A-II 2 (domaine 14.5-19°/ 2θ_{Cu}). Dans la suite, nous nommerons P2* la nouvelle phase au sodium formée durant la réaction d'échange. Sur le diagramme de diffraction des rayons X expérimental enregistré *in situ*, et contrairement à ce qui est observé sur le diagramme enregistré *ex situ*, l'intensité des raies (00*l*) est exaltée du fait d'une importante orientation préférentielle causée par la méthode de préparation de l'échantillon (poudre pressée sur une mousse de nickel). Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés juste avant et juste après la transition de phase P2→P2* sont présentés sur la Fig. A-II 3 ; après cinq heures,

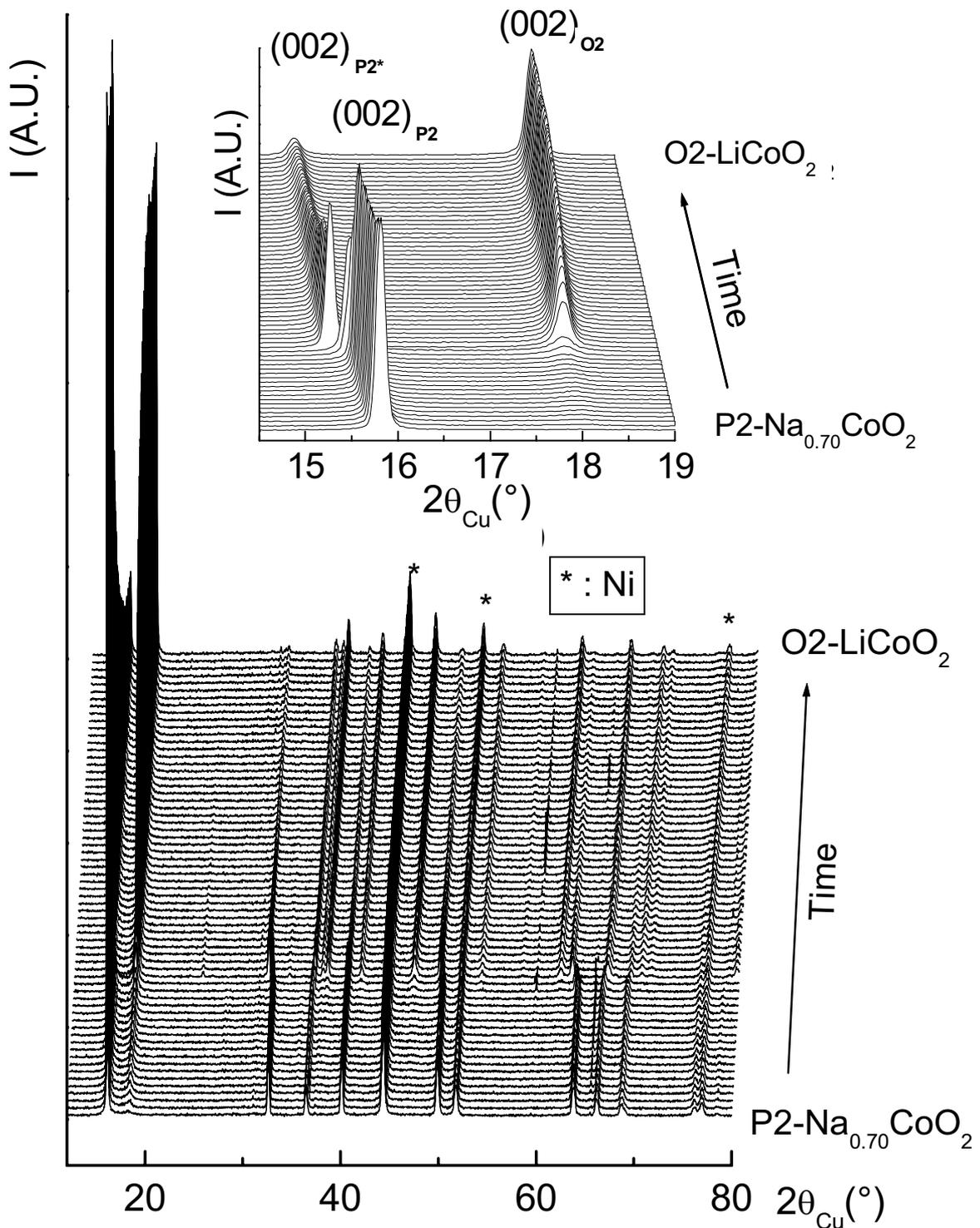


Fig. A-II 2 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés *in situ* pendant l'échange du sodium par le lithium dans $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$. Un total de 64 diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés pendant 16 h, avec un temps d'acquisition de 10 min. et 5 min. de pause entre deux acquisitions.

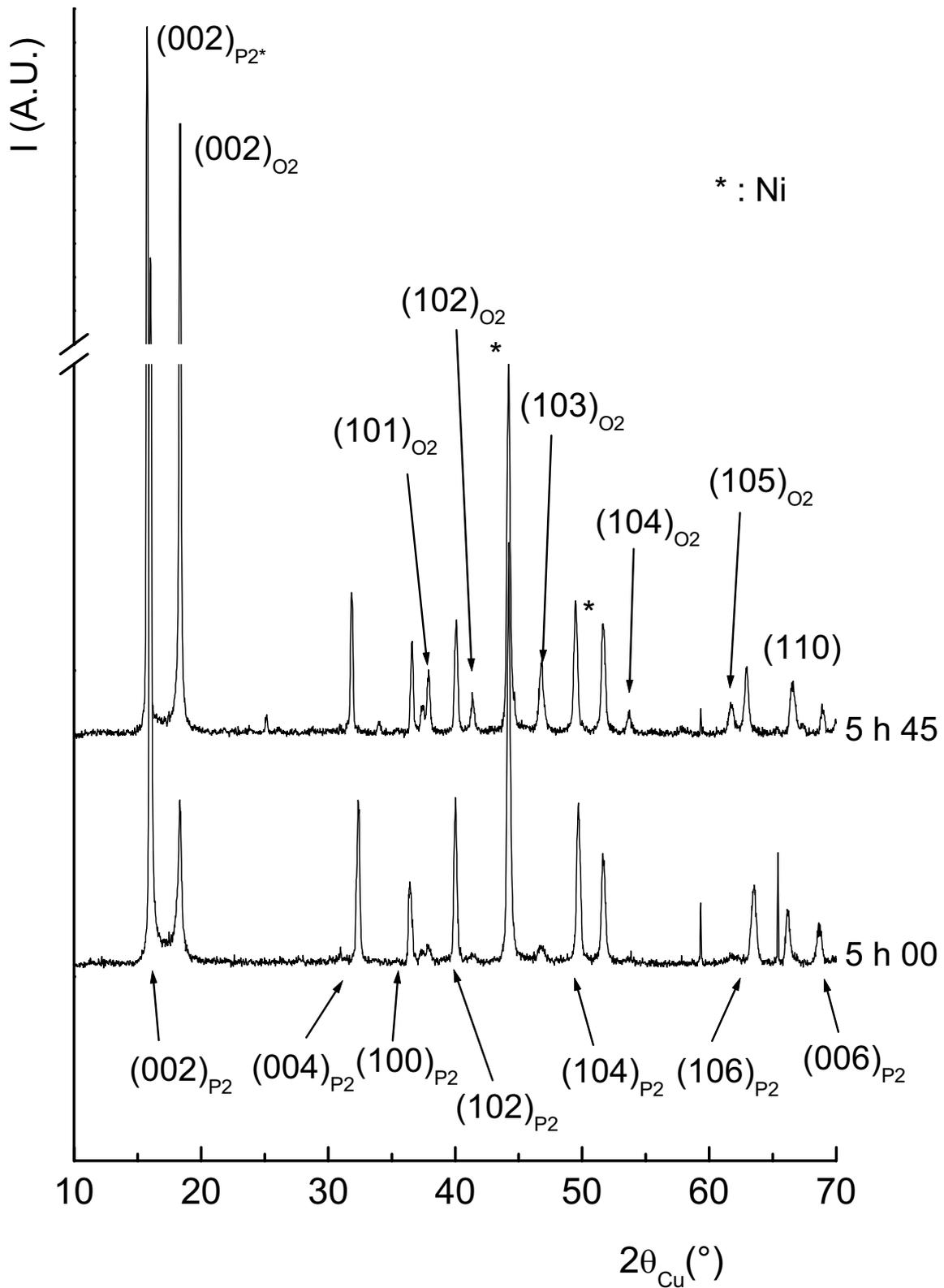


Fig. A-II 3 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés juste avant et juste après la transition de phase $P_2 \rightarrow P_2^*$.

toutes les raies de diffraction de LiCoO_2 sont présentes, mais avec une intensité très faible. Le diagramme de la phase P2^* peut être indexé, comme pour la phase $\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$, dans le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$ avec des paramètres de maille $a_{\text{hex.}}$ et $c_{\text{hex.}}$ respectivement plus petit et plus grand que ceux observés pour $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ (Tab. A-II 1). Cette évolution suggère qu'il y a une oxydation de $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$. L'extraction des ions sodium de la structure induit en effet une augmentation des répulsions électrostatiques entre les plans d'ions oxygène situés de part et d'autre de l'espace interfeuillet, et donc une augmentation de $c_{\text{hex.}}$. L'oxydation des ions cobalt induit une diminution des distances métal-métal et donc de $a_{\text{hex.}}$. Par comparaison avec les résultats obtenus électrochimiquement par Braconnier et al. pour le système $\text{Na} // \text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$, la phase P2^* correspond à $\text{Na}_{-0.5}\text{CoO}_2$ [14]. La phase résiduelle observée par Carlier et al. après l'échange *ex situ* dans l'eau, l'hexanol et le méthanol, du sodium par le lithium dans $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ correspond également à la phase P2^* [4]. A la fin de l'échange réalisé *in situ*, la phase P2^* reste en quantité plus importante qu'à la fin d'un échange *ex situ*, suggérant que la réaction n'est pas totalement achevée. Ceci peut résulter du fait que l'excès de sels de lithium utilisé pour réaliser l'échange *in situ* est plus faible que celui utilisé classiquement.

Cell parameters	$\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$	P2^*
$a_{\text{hex.}}$ (Å)	2.833(4)	2.808(3)
$c_{\text{hex.}}$ (Å)	10.81(1)	11.02(1)

Tab. A-II 1 : Paramètres de maille des phases $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ et P2^* .

L'évolution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction (002) des différentes phases pendant l'avancement de la réaction d'échange est donnée à la Fig. A-II 4. La valeur de FWHM donne directement la longueur de cohérence perpendiculairement aux feuillets. La Fig. A-II 5 représente quant à elle l'évolution de la taille moyenne des domaines O2 (donnée en nombre de feuillets) durant la réaction d'échange. Les pentes des droites, représentées dans chaque domaine (avant et après la transition de phase $\text{P2} \rightarrow \text{P2}^*$), sont reliées aux vitesses de croissance des domaines O2. Au début de la réaction d'échange, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de diffraction $(002)_{\text{P2}}$ reste quasi constante, la longueur de cohérence

associée est égale à 1400 Å et correspond à environ 250 feuilletts. Cette valeur doit être comparée à la longueur de cohérence caractéristique du matériau P2 de départ. Dans ce cas, la formule de Scherrer donne une longueur de cohérence de 4400 Å (environ 800 feuilletts) en bon accord avec l'étude réalisée en microscopie à balayage (MEB) qui a montré que la taille moyenne des cristallites $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ sans défaut apparent est proche de 5000 Å (environ 900 feuilletts). La précision sur la longueur de cohérence est très faible car les valeurs de FWHM mises en jeu sont proches des valeurs limites qui permettent d'utiliser la formule de Scherrer. Cependant, la comparaison des longueurs de cohérence, avant et après le début de l'échange ionique, montre que l'épaisseur des domaines P2 diminue rapidement au tout début de la réaction, et reste presque constante pendant les quatre heures suivantes. Sur le premier diagramme de diffraction des rayons X qui a été enregistré une heure après le début de la réaction d'échange, la raie de diffraction (002) de la phase O2 apparaît clairement. Elle est très large et correspond à 10 feuilletts de LiCoO_2 . Cette raie (002) s'affine continuellement dans un processus presque linéaire. Après cinq heures, elle correspond à des

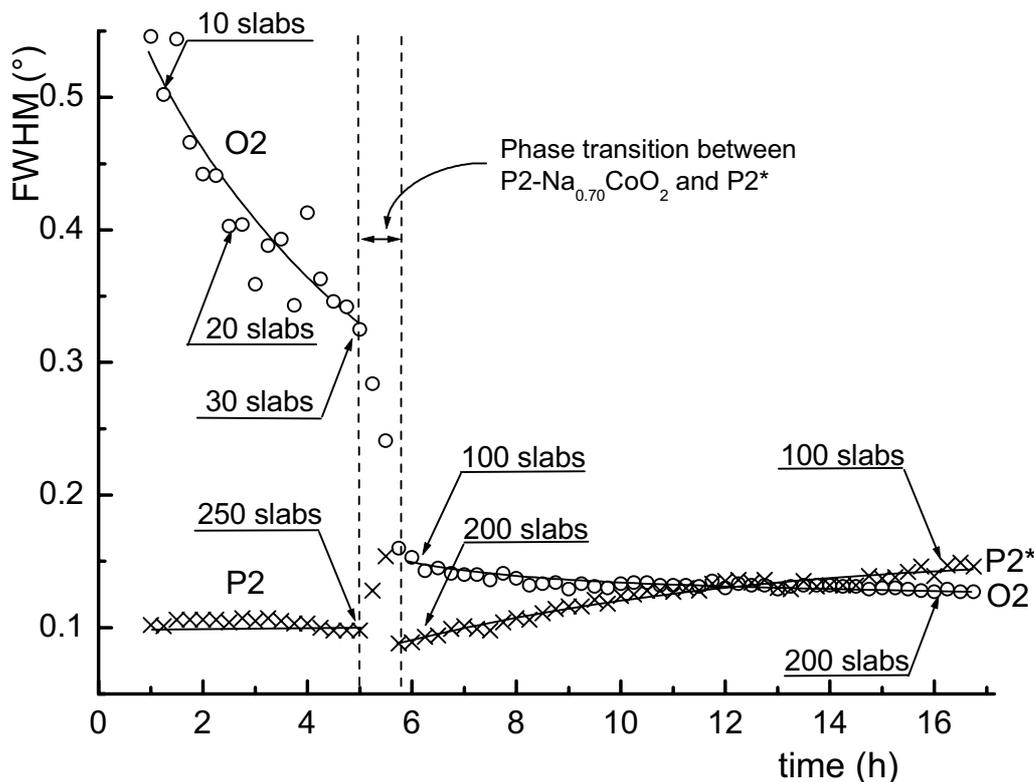


Fig. A-II 4 : Evolution des FWHM des raies de diffraction (002) associées aux phases $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ (x), $\text{P2}^*\text{-Na}_{0.50}\text{CoO}_2$ (x) et O2-LiCoO_2 (°), pendant la réaction d'échange ionique. Les longueurs de cohérence calculées avec la formule de Scherrer à partir des valeurs de FWHM expérimentales sont aussi indiquées.

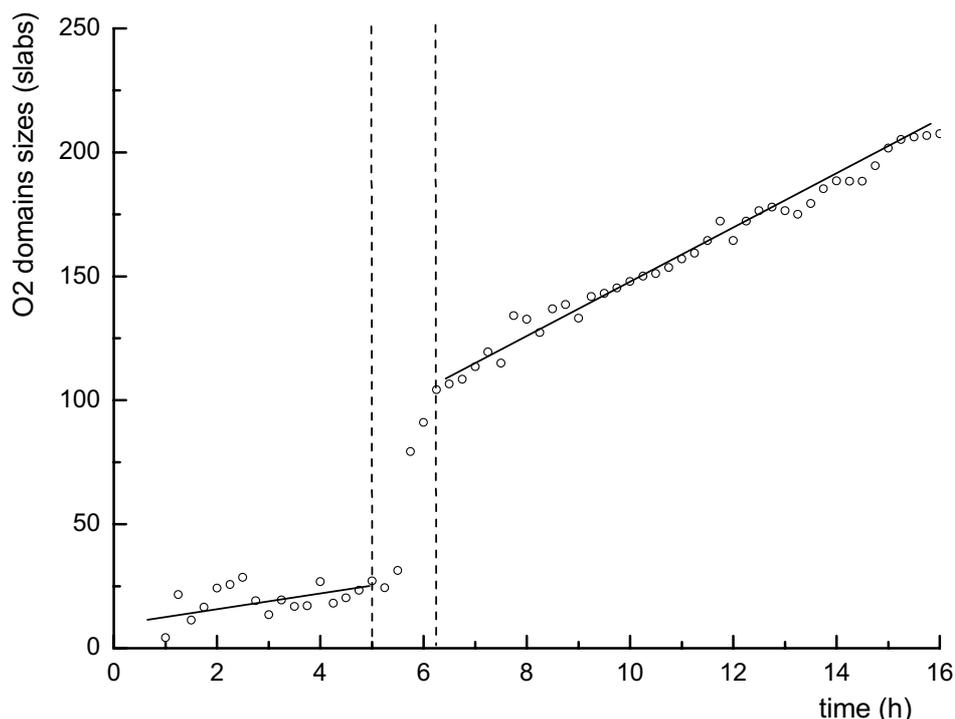


Fig. A-II 5 : Evolution de la taille moyenne des domaines O2 (en nombre de feuillets) pendant l'échange ionique.

domaines O2 de 30 feuillets. La transition de phase $P2 \rightarrow P2^*$ arrive juste après cinq heures d'échange et est associée à une soudaine augmentation, immédiatement suivie par une diminution, de la largeur à mi-hauteur de la raie $(002)_{P2}$. Ce comportement suggère la formation d'une phase intermédiaire P2 avec une distribution de distances le long de l'axe c_{hex} . A la transition, la largeur de la raie $(002)_{O2}$ diminue soudainement et reste ensuite presque constante jusqu'à la fin de la réaction : une quantité significative de O2-LiCoO_2 est donc formée après cinq heures, seules les proportions des phases O2 et $P2^*$ changent ensuite. Comme indiqué sur la Fig. A-II 5 par la comparaison des pentes des deux droites, après la transition $P2 \rightarrow P2^*$ la vitesse de croissance est fortement augmentée (quatre fois plus grande que la vitesse initiale). Après la formation de la phase O2-LiCoO_2 , la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie $(002)_{P2^*}$ augmente continuellement. Comme expliqué auparavant, cette évolution est certainement liée à la taille des domaines $P2^*$ dans les cristaux O2-LiCoO_2 . Durant cette réaction d'échange, seuls des glissements de feuillets sont à l'origine de la transition de phase $P2\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{O2-LiCoO}_2$: la structure lamellaire est donc maintenue. C'est pourquoi, dans ce cas, une intercroissance avec une variation continue du rapport entre les deux phases permet d'expliquer l'évolution des valeurs de FWHM. Le nombre moyen de feuillets reste presque constant (~ 300 feuillets) durant l'échange.

2.2. Simulation de l'intercroissance P2-O2 au cours de l'échange ionique

Dans le but de déterminer si les domaines O2 sont suffisamment grands dans les cristaux $P2-Na_{0.70}CoO_2$ pour que leurs longueurs de cohérence induisent diffraction et donc observation des raies de diffraction $(002)_{O2}$, les diagrammes de diffraction des rayons X associés à l'intercroissance P2-O2 ont été simulés à l'aide du programme DIFFaX. Dans la partie précédente, nous avons montré que la faible quantité de défauts dans la phase O2 finale résulte d'une croissance rapide par rapport à la nucléation. En conséquence, la simulation de l'intercroissance P2-O2 a été réalisée en considérant l'existence de domaines O2 idéaux dans la structure P2. Ainsi, nous avons augmenté progressivement la taille des domaines O2 dans un cristal P2. La Fig. A-II 6 présente l'empilement P2 idéal et un exemple d'intercroissance P2-O2, avec les vecteurs d'empilement (R_{ij}) et les probabilités associées (α_{ij}). Pour construire l'intercroissance P2-O2 en utilisant le programme DIFFaX, trois types de feuillets AB et trois types de feuillets BA ont été utilisés : un de chaque pour la description de la phase P2 (feuillets (1) et (2)) et les autres pour les deux descriptions O2 (croissance à partir d'un feuillet de type AB (feuillets (3) et (4)) et à partir d'un feuillet BA (feuillets (5) et (6))). Dans le but de prendre en compte la différence de distances interfeuillets entre P2 et O2, les vecteurs d'empilement sont respectivement $(\alpha, \beta, c_{hex.(P2)}/2)$ et $(\alpha', \beta', c_{hex.(O2)}/2)$ dans les domaines P2 et O2. Comme indiqué sur la Fig. A-II 6, les probabilités associées aux transitions (1)→(6) et (2)→(3) fixent la taille moyenne des domaines P2 et O2, car ces transitions initient la croissance d'un domaine O2 dans le cristal P2. Avec une probabilité de 0.4 % (1/250), il y a en moyenne la formation d'un nouveau domaine O2 tous les 250 feuillets de type P2, en bon accord avec la taille moyenne des domaines P2 (250 feuillets). Pour les domaines O2, une transition sur deux est associée à une probabilité égale à 1 ((6)→(5) ou (3)→(4)) et les autres ((5)→(6) ou (4)→(3)) à une probabilité égale à $(1-1/(n/2))$, où n est le nombre moyen de feuillets dans les domaines O2. La fin du domaine O2 est atteinte quand les transitions (6)→(2) ou (4)→(1) ont lieu avec une probabilité égale à $1/(n/2)$. Les positions atomiques des feuillets de type AB et BA sont reportées dans le Tab. A-II II, alors que les probabilités de transition et les vecteurs d'empilement associés sont reportés dans le Tab. A-II III. La Fig. A-II 7 présente les diagrammes de diffraction des rayons X calculés pour l'intercroissance P2-O2 avec une taille moyenne de cristallites de 250 feuillets ; le nombre de feuillets O2 est augmenté de 0 à 40 dans les cristaux P2. Les raies de

diffraction associées à $O2-LiCoO_2$ (notées avec “ * ”) apparaissent clairement quand la taille moyenne des domaines $O2$ devient supérieure à 6 feuillets successifs dans un cristal $P2$.

	Slab n° (1), (3), (5) AB-type				Slab n° (2), (4), (6) BA-type			
	x	y	z	Occ.	x	y	z	Occ.
Co	0.0000	0.0000	0.0000	1.00	0.0000	0.0000	0.0000	1.00
O(1)	2/3	1/3	-0.1100	1.00	2/3	1/3	0.1100	1.00
O(2)	1/3	2/3	0.1100	1.00	1/3	2/3	-0.1100	1.00

Tab. A-II II : Description des feuillets de type AB (feuillelet n°(1), feuillelet n°(3), ..., feuillelet n°(5)) et des feuillets de type BA (feuillelet n°(2), feuillelet n°(4), ..., feuillelet n°(6)). Les paramètres de maille utilisés sont $a_{hex.} = b_{hex.} = 2.8035 \text{ \AA}$ et $c_{hex.} = 9.540 \text{ \AA}$.

(i)→(j)	α_{ij}	R_{ij}		
		R_{xij}	R_{yij}	R_{zij}
(1)→(2)	0.996	0.0000	0.0000	0.5719
(1)→(6)	0.004	1/3	2/3	0.5000
(2)→(1)	0.996	0.0000	0.0000	0.5719
(2)→(3)	0.004	2/3	1/3	0.5000
(3)→(4)	1	1/3	2/3	0.5000
(4)→(1)	1/(n/2)	0.0000	0.0000	0.5719
(4)→(3)	1-(1/(n/2))	2/3	1/3	0.5000
(5)→(2)	1/(n/2)	0.0000	0.0000	0.5719
(5)→(6)	1-(1/(n/2))	1/3	2/3	0.5000
(6)→(5)	1	2/3	1/3	0.5000

Tab. A-II III : Modèle structural utilisé pour le calcul des diagrammes de diffraction des rayons X pour une intercroissance $P2-O2$. Les probabilités de translation (α_{ij}) et les vecteurs d'empilement (R_{ij} : R_{xij} , R_{yij} , R_{zij}) sont associés aux empilements des feuillets n°(j) au dessus des feuillets n°(i). La probabilité pour créer des défauts de type $O2$ est de 0.4 % (ce qui conduit à une taille moyenne de 250 feuillets pour les domaines $P2$). La variable n représente le nombre moyen de feuillets nécessaire pour décrire les domaines $O2$.

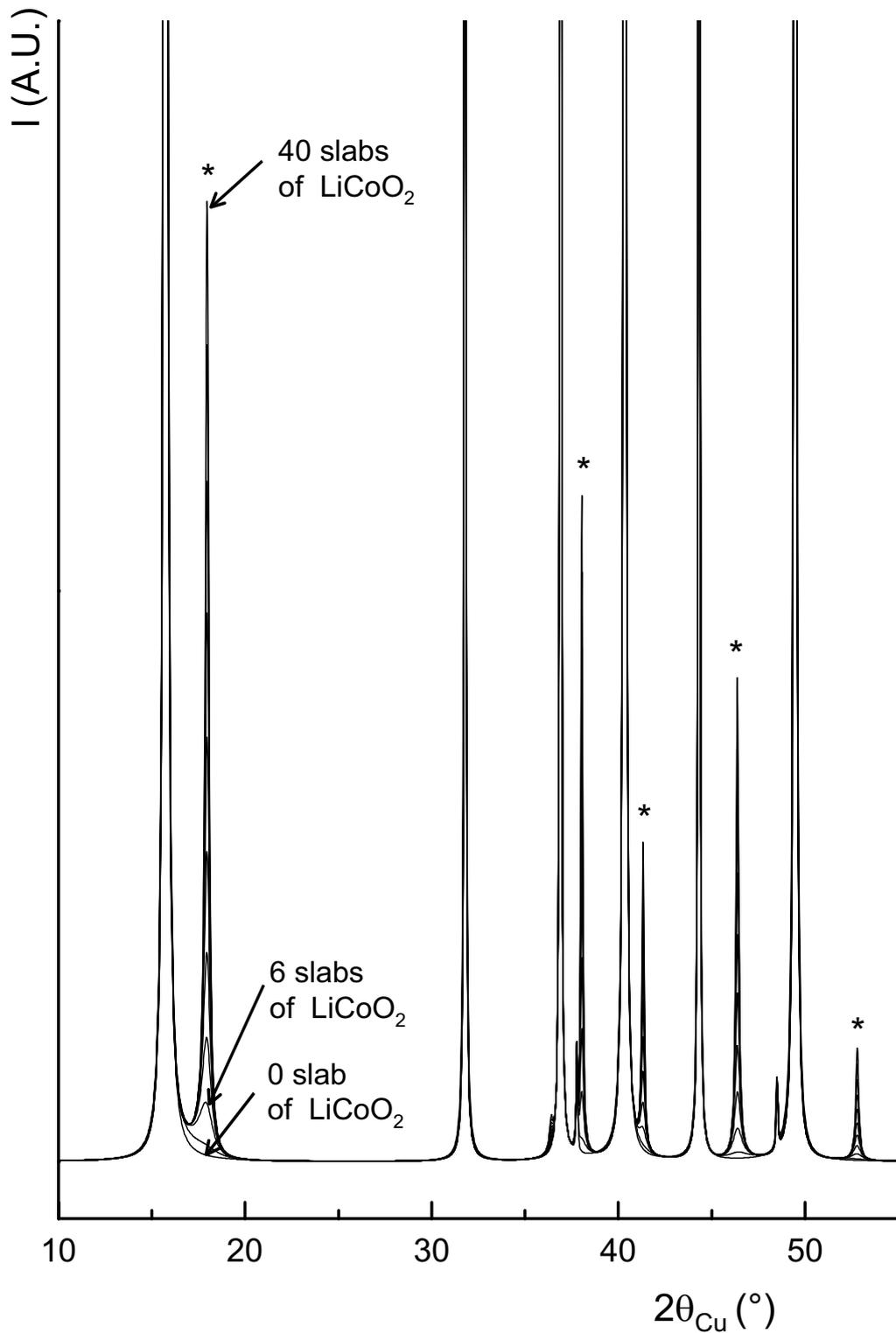


Fig. A-II 7: Diagrammes de diffraction des rayons X calculés pour l'intercroissance P2 - O2. Les "*" indiquent la position des raies de diffraction de $O2-LiCoO_2$. La taille moyenne des domaines O2 varie entre 0 et 40 feuillets.

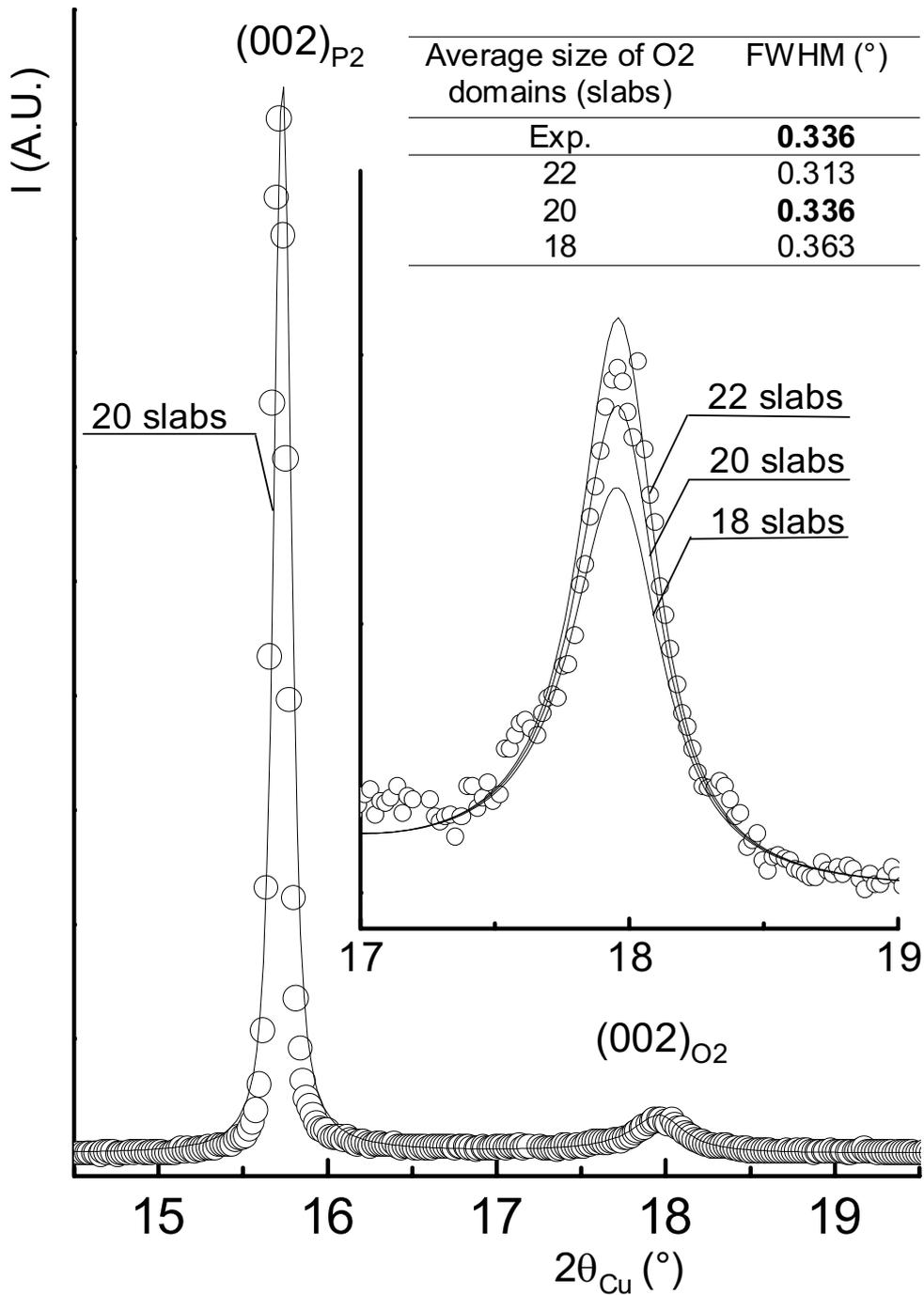


Fig. A-II 8 : Comparaison entre le diagramme de diffraction des rayons X enregistré juste avant la transition de phase $\text{P2} \rightarrow \text{P2}^*$ et celui calculé pour des domaines O2 d'une épaisseur de 20 feuillets dans les cristaux $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$. L'agrandissement de la raie de diffraction $(002)_{\text{O2}}$ et des diagrammes calculés pour une taille moyenne de 18, 20 et 22 feuillets pour les domaines O2 dans des domaines P2 est donné en insert. Les valeurs de FWHM sont aussi indiquées.

La comparaison entre les diagrammes expérimental et simulé a été réalisée, en tenant compte plus particulièrement des premières raies (00 l) de chaque phase, qui permettent de déterminer le nombre de feuillets mis en jeu. La Fig. A-II 8 présente, dans le domaine [14° - 20°] ($2\theta_{Cu}$), la comparaison entre le diagramme obtenu après cinq heures de réaction et les diagrammes calculés pour une intercroissance avec des domaines O2 de tailles comprises entre 18 et 22 feuillets, un bon accord est obtenu avec 20 feuillets. Cette valeur est en bon accord avec les 30 feuillets calculés d'après la formule de Scherrer (Fig. A-II 4).

Discussion

En partant d'un cristal $P2\text{-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ avec une taille moyenne correspondant à 800 feuillets, il apparaît qu'après une heure de réaction, il y a peu de centres de nucléation (un tous les 250 feuillets en moyenne). Ensuite, pendant la deuxième étape de la réaction d'échange (5 heures), il n'y a qu'une lente croissance des domaines O2 sans autre nucléation (en première approximation). Comme nous en avons discuté précédemment, la différence entre les distances Co-Co dans les domaines $O2\text{-LiCoO}_2$ et $P2\text{-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ aboutit à une déstabilisation des espaces interfeuillets adjacents aux domaines O2. En conséquence, la croissance est plus facile que la nucléation d'un nouveau domaine.

Après cinq heures de réaction, la taille des domaines O2 est encore petite (30 feuillets), mais après la transition de phase $P2 \rightarrow P2^*$, elle augmente rapidement à 100 feuillets alors que la taille des domaines $P2^*$ diminue à 200 feuillets. Ensuite, pendant les dix heures suivantes, l'échange se poursuit mais plus lentement. Comme le processus mis en jeu quand la phase $P2^*$ apparaît est relié à des réactions redox, nous avons comparé les comportements électrochimiques de $P2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ et de Li_xCoO_2 respectivement dans des batteries au sodium et au lithium. La Fig. A-II 9 présente les courbes électrochimiques, $V = f(x)$, obtenues pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x\text{CoO}_2$ et $\text{Na} // P2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$. Une batterie $\text{Li} / \text{NaClO}_4 / \text{Na}_x\text{CoO}_2$ a également été assemblée pour comparer le potentiel de Na_xCoO_2 dans une batterie au lithium et dans une batterie au sodium. Il apparaît une différence de potentiel de 0.3 V, due aux différents matériaux d'électrode négative. Comme illustré schématiquement sur la Fig. A-II 9,

la formation de domaines $\text{O2-Li}_x\text{CoO}_2$ dans la phase $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ induit localement un potentiel élevé (3.8 V) par rapport au lithium. Dans le but d'équilibrer le potentiel dans tout le cristal, il y a probablement simultanément une oxydation de $\text{P2-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ en $\text{P2}^*\text{-Na}_{0.52}\text{CoO}_2$ et une réduction de $\text{O2-Li}_x\text{CoO}_2$ en $\text{O2-Li}_{x\approx 1}\text{CoO}_2$. La suite de la réaction a lieu via l'oxydation de l'eau (de la solution saline) comme montré par l'équation : $2\text{Co}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Co}^{3+} + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Un dégagement gazeux a d'ailleurs été observé pendant

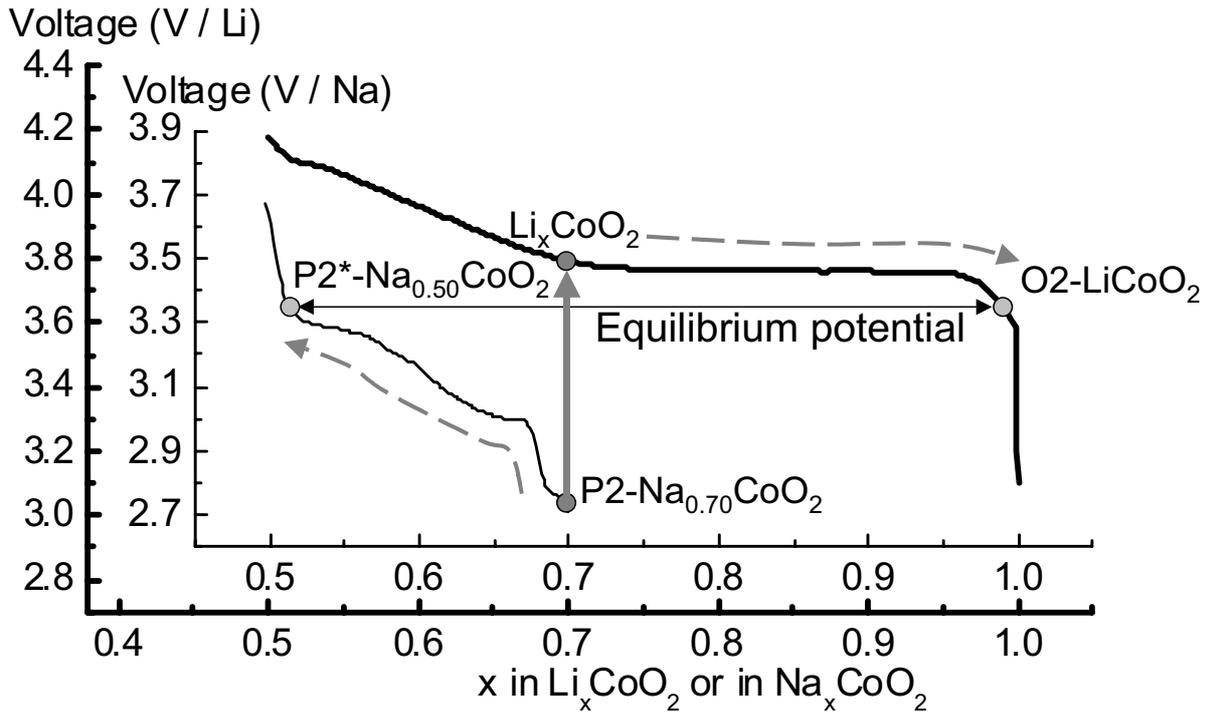


Fig. A-II 9 : Courbes électrochimiques $V = f(x)$ obtenues pour les systèmes $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ et $\text{Na}/\text{Na}_x\text{CoO}_2$. Pour une phase donnée, une différence de 0.3 V en potentiel est observée entre une batterie au sodium et une batterie au lithium.

la réaction d'échange *in situ*, via la formation de bulles à la surface de la solution.

Après la transition $\text{P2} \rightarrow \text{P2}^*$, deux paramètres doivent être pris en compte afin de discuter le mécanisme :

- Les distances Co-Co dans la phase P2^* sont maintenant très proches de celles observées pour LiCoO_2 (2.808 Å et 2.804 Å, respectivement) et devraient donc conduire à une croissance plus difficile des domaines O2 ;
- La diminution de la quantité de sodium dans la structure P2^* induit une augmentation de la distance interfeuille et conduit donc à une augmentation de la diffusion des ions

lithium à travers la structure et devrait en conséquence augmenter la cinétique de la réaction d'échange.

Comme indiqué par l'augmentation de la vitesse de la réaction d'échange après la transition $P2 \rightarrow P2^*$, l'augmentation de la diffusion du lithium dans les cristallites joue le rôle le plus important.

Bibliographie

- 1 C. Delmas, J. J. Braconnier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 117 (1982).
- 2 A. Mendiboure, C. Delmas and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 1383 (1984).
- 3 J. M. Paulsen, J. R. Mueller-Neuhaus and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 508 (2000).
- 4 D. Carlier, I. Saadoune, E. Suard, L. Croguennec, M. Ménétrier and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **144**, 263 (2001).
- 5 D. Carlier, I. Saadoune, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1136 (2002).
- 6 Y. Shao-Horn, F. Weill, L. Croguennec, D. Carlier, M. Ménétrier and C. Delmas, *Chem. Mater.*, (accepted).
- 7 C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Reau and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **6**, 532 (1973).
- 8 J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2862 (2000).
- 9 R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969).
- 10 J. M. Paulsen, R. A. Donaberger and J. R. Dahn, *Chem. Mater.*, **12**, 2257 (2000).
- 11 F. Tournadre, L. Croguennec, I. Saadoune, D. Carlier, Y. Shao-Horn, P. Willmann and C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, (submitted).
- 12 Diffrac-AT, (Siemens and Socabim, 1993).
- 13 M. Evain, P. Deniard, A. Jouanneaux and R. Brec, *J. Appl. Cryst.*, **26**, 563 (1993).
- 14 J. J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 1797 (1980).

Partie B :

Etude du système $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Introduction

Paulsen et al. ont étudié O2-LiMnO₂ obtenu par échange ionique à partir d'une phase P2 contenant du sodium et ont montré que contrairement à O3-LiMnO₂, la phase O2-LiMnO₂ ne se convertit pas en une phase spinelle au cours du cyclage électrochimique [1]. Mais, du fait de ces faibles performances électrochimiques, cette phase n'est pas prometteuse comme matériau d'électrode positive pour les batteries Li-ion.

Ces auteurs se sont donc intéressés à d'autres systèmes de structure "O2" tels T[#]2-Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ [2-4] qu'ils ont largement caractérisé. La différence principale entre les deux systèmes O2-LiCoO₂ [5,6] et T[#]2-Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ est que l'échange de Na⁺ par Li⁺ dans P2-Na_{2/3}CoO₂ est associé à la réduction des ions Co⁴⁺ en Co³⁺, alors qu'aucun processus redox n'a lieu durant l'échange de la phase P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂. Ceci est dû à la différence de stabilité entre les différents degrés d'oxydation des métaux de transition : en effet, les ions Co³⁺, Ni²⁺ et Mn⁴⁺ sont stables alors que les ions Co⁴⁺ ne le sont pas. Ceci conduit alors à la formation de O2-LiCo^{III}O₂ et de T[#]2-Li_{2/3}Ni^{II}_{1/3}Mn^{IV}_{2/3}O₂ respectivement, à partir de P2-Na_{2/3}Co^{III,IV}O₂ et de P2-Na_{2/3}Ni^{II}_{1/3}Mn^{IV}_{2/3}O₂. Les performances électrochimiques de O2-LiCoO₂ et T[#]2-Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ dans les batteries au lithium sont aussi très différentes : quand O2-LiCoO₂ peut être cyclée dans le domaine de composition en lithium $0 \leq x < 1$, T[#]2-Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ peut seulement l'être dans le domaine de composition $1/3 \leq x < 1$ [2,7]. De plus, les batteries Li//T[#]2-Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ présentent une courbe galvanostatique $V = f(x)$ caractérisée par deux domaines de potentiel et un domaine de cyclage utile $1/3 \leq x < 2/3$ [2].

Finalement, Paulsen et al. ont aussi étudié des phases substituées au cobalt, tels que les phases Li_{2/3}[Ni_{1/3-y}Co_yMn_{2/3}]O₂ ($0 < y \leq 1/3$) [8] et les phases Li_{2/3}[Ni_{1/3-y/2}Co_xMn_{2/3-y/2}]O₂ ($0 < y \leq 2/3$) ; dans ce dernier système, tous les ions manganèse sont tétravalents [9]. Pour ces deux séries de composés, il apparaît que les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour les matériaux avec le plus fort taux de cobalt. Nous pouvons également remarquer que peu de composés obtenus par échange ionique présentent une structure idéale : O2-LiCoO₂, T[#]2-Li_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ [3], et T[#]2-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂ [9]. Toutes les autres phases,

LiMnO_2 [1], $\text{Li}_{2/3}\text{Mg}_{0.30}\text{Mn}_{0.70}\text{O}_2$ [10], $\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ et $\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{2/3-x/2}]\text{O}_2$, présentent plus ou moins de fautes d'empilement [11].

Récemment, Shaju et al. ont préparé de nouveaux matériaux par intercalation chimique d'ions lithium dans des phases $\text{Li}_{2/3}\text{MO}_2$, obtenues par échange ionique à partir de phases de type P2 contenant du sodium. L'addition de LiI directement après l'échange ionique dans le mélange de sels fondus conduit à la synthèse de phases $\text{Li}_{2/3+x}\text{MO}_2$. Ces auteurs ont étudié en particulier les phases $\text{Li}_{2/3+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ [12] et $\text{Li}_{2/3+x}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{O}_2$ [13]. L'intérêt de cette lithiation chimique réside dans la formation d'un nouveau matériau qui présente, par exemple dans le cas de $\text{Li}_{2/3+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, un comportement électrochimique caractérisé par une variation continue du potentiel dans le domaine [3.6 V – 4.6 V]. En effet, le plateau à bas potentiel (2.8 V) a disparu. La capacité utile est donc fortement améliorée dans le même domaine de potentiel, de 120 mA.h.g⁻¹ pour Li// $\text{Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ à 170 mA.h.g⁻¹ pour Li// $\text{Li}_{2/3+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$.

Etant donné le très grand intérêt potentiel des phases au manganèse pour les applications du fait, de leur faible coût, d'une faible toxicité et d'une grande sécurité, nous sommes intéressés à la phase T[#]2- $\text{Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Nous allons successivement étudier dans les trois chapitres de cette partie : la structure de la phase T[#]2- $\text{Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, ses performances en batteries au lithium ainsi que les évolutions de sa structure au cours du cyclage électrochimique, et sa stabilité thermique.

Chapitre I : Structure de $\text{Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Dans ce chapitre, nous présentons la préparation et l'étude structurale de la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, avec en particulier la localisation des ions lithium dans l'espace interfeuillet.

1. Partie expérimentale

1.1. Diffraction des rayons X et des neutrons

Pour permettre un affinement structural par la méthode de Rietveld, les diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux doivent être de très bonne qualité (bonne résolution, bonne statistique et peu d'orientation préférentielle). En conséquence, la préparation de l'échantillon est un facteur déterminant, l'orientation préférentielle des cristallites devant être par exemple minimisée [14]. Pour tous les matériaux, la poudre a été tamisée ($40\ \mu\text{m}$) au-dessus du porte-échantillon puis arasée à l'aide d'une lame de rasoir. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 (monochromateur arrière en graphite, radiation $K\alpha$ ($K\alpha_1$ et $K\alpha_2$) du cuivre), dans les conditions suivantes : entre 10 et 120° (2θ), par pas de 0.02° , avec un temps de comptage de $40\ \text{s}$ par pas.

Les données de diffraction des neutrons ont été enregistrées à l'ILL (Institut Laue-Langevin) à Grenoble, sur le diffractomètre haute résolution D2B avec la longueur d'onde $1.594\ \text{\AA}$. Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été enregistrés à température ambiante dans le domaine angulaire [$0 - 162^\circ$] (2θ) par pas de 0.05° . Un tube en vanadium de $8\ \text{mm}$ de diamètre et de $5\ \text{cm}$ de hauteur a été utilisé comme porte-échantillon.

Affinement structural par la méthode de Rietveld

La structure des divers matériaux étudiés dans ce manuscrit a été déterminée par l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons à l'aide du programme Fullprof [15], en utilisant la méthode de Rietveld [16].

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

- les paramètres structuraux : paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation de chaque site par les atomes, facteurs de déplacement atomique isotrope,
- les paramètres de profil des raies : η_0 , X, U, V et W définis ci-dessous. Dans le cas de cette étude, le profil des raies est décrit par une fonction de type Pseudo-Voigt. Cette fonction est une combinaison linéaire de fonctions lorentzienne et gaussienne : $PV = \eta L + (1-\eta)G$, où L et G représentent les composantes lorentzienne et gaussienne, η étant le paramètre de "mélange" qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et lorentzienne ($\eta = 1$). η peut varier avec l'angle de diffraction 2θ selon l'équation $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$. La dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur H des raies est habituellement décrite par une relation de type Caglioti : $H^2 = U \tan^2\theta + V \tan \theta + W$ où U, V et W sont les coefficients de Caglioti.
- le fond continu : il est estimé par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution de pics n'existe.

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

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

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

$y_i(\text{calc.})$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$,
 w_i est le poids statistique de chaque intensité.

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

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

La valeur de R_{wp} tend à être dominée par la précision de la fonction de profil et est, par suite, beaucoup moins sensible aux paramètres structuraux. R_B est très sensible aux variations d'intensité des raies et donc aux variations de paramètres atomiques. L'observation directe de la courbe différence entre profils expérimental et calculé constitue aussi un moyen efficace et rapide pour juger de la qualité de l'affinement.

Il convient de noter que les écarts-types, donnés dans le fichier résultat de l'affinement, sont calculés en considérant que la statistique de comptage est la seule source d'erreur. Les erreurs systématiques introduites par un bruit de fond, une forme de raies et un modèle structural non adaptés ne peuvent être estimés. Néanmoins, plusieurs méthodes existent pour corriger les écarts-types des erreurs systématiques, dont celle qui consiste à systématiquement les multiplier par le facteur de Berar (ou Scor), donné dans le fichier résultat de l'affinement [17]. Les écarts-types donnés dans ce manuscrit tiennent compte de ce facteur de Berar.

Calcul du terme correctif d'absorption dans le cas de la diffraction des neutrons :

Le lithium et le cobalt étant des éléments relativement absorbants en diffraction des neutrons, et du fait de la géométrie de la ligne D2B (transmission), il s'est avéré indispensable d'apporter une correction d'absorption pour tenir compte, lors de l'affinement Rietveld, de la baisse de l'intensité diffractée induite par ce phénomène.

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

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

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

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

où n est le nombre d'unité par maille,
 V est le volume de la maille,
 σ_{ai} est le coefficient d'absorption atomique de l'élément i ,
 n_i est le nombre d'atome i par motif élémentaire.

Le coefficient μ_R calculé pour $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ est de 0.79.

Calcul des cartes de Fourier Différence

Le programme FOURIER calcule les densités diffractées dans la maille d'un cristal quelle que soit la symétrie. Il utilise une sous-routine de transformée de Fourier pour accélérer

le calcul de l'expression suivante : $\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} \{F(\mathbf{H}) \exp(-2\pi i(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}))\}$

où V est le volume de la maille,
 \mathbf{H} est un vecteur du réseau réciproque,
 \mathbf{r} est la position d'un vecteur dans la maille,
 $F(\mathbf{H})$ sont des coefficients de Fourier complexes utilisés pour réaliser le calcul de différentes cartes de Fourier. Dans le cas des cartes de Fourier différence :

$$F(\mathbf{H}) = \{|F_{\text{obs.}}(\mathbf{H}) - F_{\text{calc.}}(\mathbf{H})|\} \cdot \exp\{i\varphi(\mathbf{H})\}$$

avec $F_{\text{obs.}}$ et $F_{\text{calc.}}$ les facteurs de structure observé et calculé et φ la phase du facteur de structure calculé.

Les unités de ρ sont celles de $F(\mathbf{H})$ divisées par celles de V . Par exemple, si $F(\mathbf{H})$ sont donnés en neutrons (unité absolue usuelle pour la diffraction des neutrons) et V en \AA^3 , ρ est calculé en nombre de neutrons / \AA^3 .

1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).

La morphologie des cristaux des phases $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a été analysée avec un microscope à émission de champ Hitachi S-4500. Dans le but d'empêcher l'accumulation de charges à la surface des matériaux pendant

l'analyse, une couche mince de platine de 2 nm d'épaisseur a été déposée par pulvérisation cationique sur la poudre.

1.3. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).

Les données XPS présentées ont été collectées en utilisant un spectromètre G 220i-XL Escalab avec une source non monochromatisée $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ eV) et un diamètre pour la surface irradiée d'environ $250 \mu\text{m}$. La pression dans la chambre d'analyse pendant la mesure a été maintenue à environ 10^{-7} Pa. La poudre a été pressée sur une feuille d'indium, et les pics ont été enregistrés avec un mode d'énergie de passage de 20 eV. Pour déterminer quantitativement les degrés d'oxydation des ions manganèse et cobalt, le spectre expérimental a été affiné en utilisant un fond continu de type Shirley et un affinement par la méthode des moindres carrés non linéaire réalisé à l'aide d'un programme fourni par VG Scientific. Les énergies de blindages ont été calculées en fixant la raie C 1s du carbone résiduel à 285 eV avec une précision de ± 0.1 eV.

1.4. Microscopie électronique à transmission.

Les clichés de diffraction électronique ont été collectés à partir de la poudre de $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ déposée sur une grille de cuivre entrelacée de carbone, sous un potentiel de 200 keV, sur un microscope JEOL 2000FX. Du fait de la taille des cristaux, le mode de microdiffraction a été utilisé pour obtenir les clichés de diffraction.

2. Résultats et discussion

2.1. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X de la phase $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Nous avons choisi la composition $x = 2/3$ pour préparer la phase $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ par analogie avec $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ [18]. $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a été synthétisée par la méthode de la coprécipitation. Une solution de nitrates de métaux de transition ($2/3$ de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $1/3$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a été lentement ajoutée, sous agitation magnétique, à une solution de NaOH (1 M) – NH_4OH (3 M) (avec un excès de 5 % en sodium). Le précipité obtenu a été séché sous vide à 80°C pendant trois heures puis séché à l'air à 120°C pendant une nuit. Le précipité a ensuite été broyé et calciné à 950°C sous O_2 pendant 12 heures. La poudre a finalement été trempée à l'air.

La phase $\text{Na}_{2/3}(\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ présente un empilement P2. Cette structure est décrite dans le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$, avec les ions cobalt et manganèse répartis statistiquement sur la position 2a (0, 0, 0) et les ions oxygène sur la position 4f (1/3, 2/3, z). Les ions sodium peuvent être situés dans deux sites prismatiques : dans le site 2b (0, 0, 1/4), les prismes NaO_6 partagent alors des faces, de part et d'autre, avec les octaèdres MO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$), dans le site 2d (1/3, 2/3, 3/4), ils ne partagent que des arêtes. Le site 2b paraît a priori moins stable que le site 2d pour le sodium, du fait des répulsions électrostatiques avec les ions cobalt et manganèse à travers les faces communes des polyèdres NaO_6 et MO_6 .

Afin de déterminer en particulier la distribution des ions sodium entre les deux sites 2b et 2d, le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\text{P2-Na}_{2/3}(\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, obtenue par coprécipitation, a été affiné par la méthode de Rietveld.

Nous avons dans un premier temps réalisé, dans le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$, l'affinement du déplacement de l'échantillon, des paramètres de maille et du profil des raies en utilisant une fonction de type Pseudo-Voigt. Puis, les ions de la maille ont été considérés. Nous avons fixé les taux d'occupation du cobalt et du manganèse en site 2a, respectivement à $2/3$ et à $1/3$. De plus, aucune contrainte sur la teneur totale en sodium et sur la répartition du

sodium entre les deux sites possibles, 2b et 2d, n'a été imposée. Par conséquent, les taux d'occupation des sites 2b et 2d par le sodium, la coordonnée atomique z de l'oxygène, les paramètres de déplacement atomique isotrope (B) et l'orientation préférentielle selon la direction [001] perpendiculaire aux feuillets MO_2 ont été affinés.

La Fig. B-I 1 présente la comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour la phase $\text{P2-Na}_{2/3}(\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$. La faible différence observée entre ces deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré. Les résultats de cet affinement sont reportés dans le Tab. B-I I : les faibles valeurs obtenues pour les facteurs de fiabilité, $R_{\text{wp}} = 14.6\%$ et $R_{\text{B}} = 3.77\%$, confortent également la validité du modèle structural considéré. De plus, les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec ceux précédemment reportés dans la littérature pour des phases isostructurales $\text{P2-Na}_{2/3}\text{CoO}_2$ [18,19].

Le taux de sodium total ainsi affiné conduit à la formule $\text{P2-Na}_{0.73(4)}(\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, qui est en bon accord avec la composition attendue (0.67) car un excès de 5 % de sodium (0.03) a été utilisé pour la préparation de cette phase. Nous continuerons cependant, par convention, à dénommer cette phase $\text{P2-Na}_{2/3}(\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ dans la suite de ce manuscrit. L'affinement révèle comme pour $\text{P2-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ que les ions sodium occupent les deux sites prismatiques 2b et 2d. En effet, 40 % des ions sodium sont situés dans les sites prismatiques 2b qui partagent des faces avec les octaèdres MO_6 , malgré la forte répulsion électrostatique engendrée. Deux sites adjacents 2b et 2d ne peuvent pas être occupés simultanément, car la distance Na-Na serait trop courte : 1.63(2) Å par rapport aux distances Na-O : 2.40(2) Å (les rayons ioniques des ions Na^+ et O^{2-} sont $r_{\text{Na}^+} = 1.02$ Å et $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40$ Å [20]). Les paramètres de déplacement atomique isotrope (B) associés aux ions sodium dans les sites 2b et 2d sont très grands, indiquant une grande mobilité des ions sodium à température ambiante dans ces structures lamellaires. Les sites 2b seraient en fait des positions occupées temporairement lors de la diffusion du sodium d'un site 2d stable à un autre et la diffusion se ferait via les faces rectangulaires communes aux prismes NaO_6 des sites 2b et 2d.

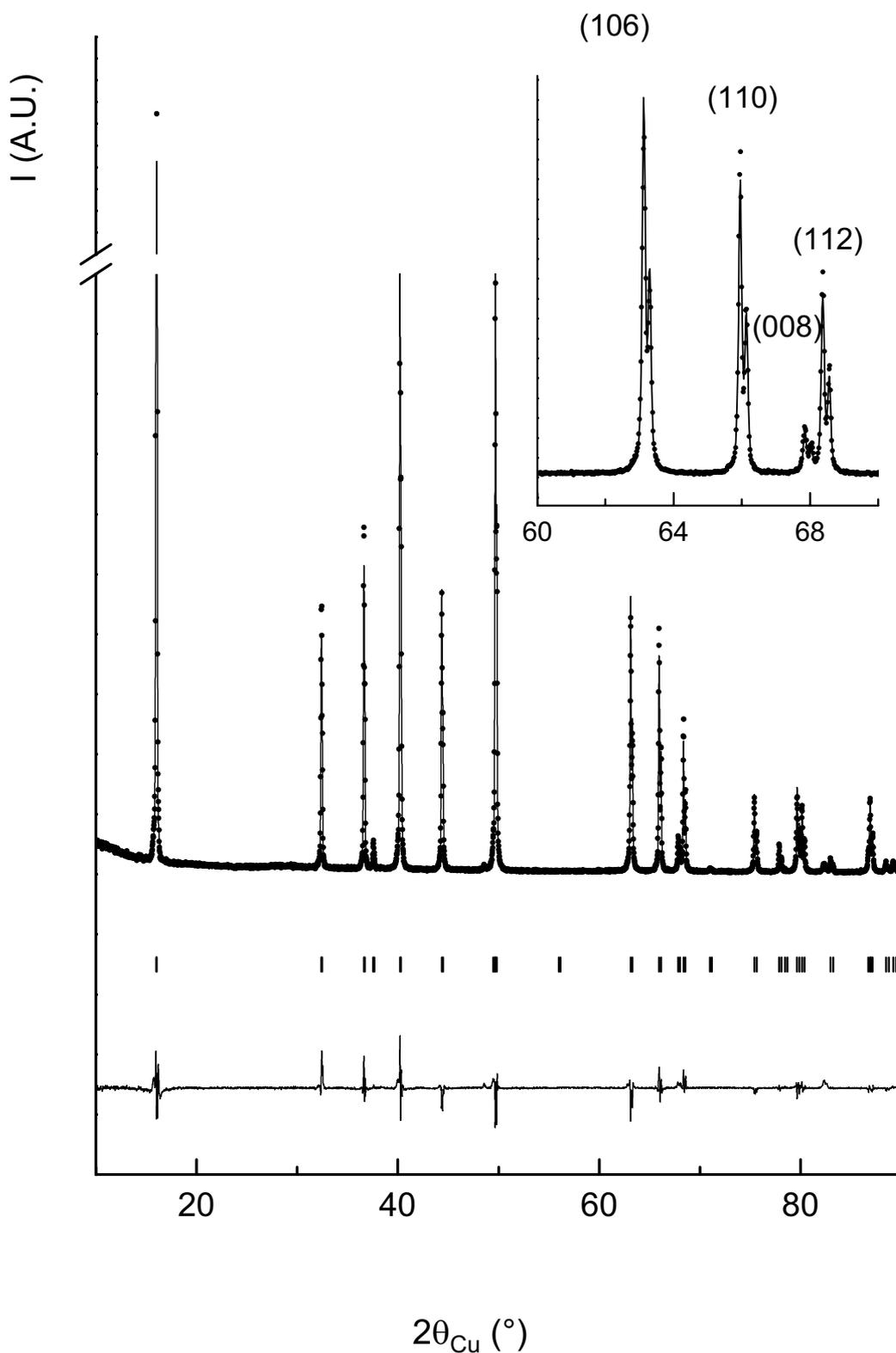


Fig B-I 1 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé par la méthode de Rietveld (-) pour la phase $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. Un agrandissement dans le domaine angulaire $[60^\circ - 70^\circ]$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) est représenté en insert.

P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Space group : $\text{P6}_3/\text{mmc}$ $a_{\text{hex.}} = 2.8294(1) \text{ \AA}$ $c_{\text{hex.}} = 11.0377(4) \text{ \AA}$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(\AA^2)
Na (1)	2b	0	0	1/4	0.29(2)	4.1(9)
Na (2)	2d	1/3	2/3	3/4	0.44(2)	3.1(6)
Co (1)	2a	0	0	0	0.6667	0.25(6)
Mn(1)	2a	0	0	0	0.3333	0.25(6)
O	4f	1/3	2/3	0.0903(8)	1.0000	0.7 (2)

Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
Step scan increment (2θ)	0.02°
Zero point (2θ)	$-0.023(2)^\circ$
Number of fitted parameters	19

Profile parameters

Pseudo-voigt function

$$\text{PV} = \eta\text{L} + (1-\eta)\text{G} \text{ with } \eta = \eta_0 + X(2\theta) \quad \begin{array}{l} \eta_0 = 0.22(3) \\ X = 0.008(1) \end{array}$$

Halfwidth parameters

$$\begin{array}{l} U = 0.007(3) \\ V = -0.002(3) \\ W = 0.010(1) \end{array}$$

Preferential orientation of the particles perpendicular to the c-axis : 0.991(6)

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 14.6 \% ; R_{\text{B}} = 3.77 \%$$

Note : Standard deviations have been multiplied by the Scor parameter (3.13) to correct from local correlations.

Tab. B-I I : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

2.2. Synthèse de $\text{Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

La phase au lithium a été préparée à partir de la phase au sodium par échange ionique de $\text{Na}^+ / \text{Li}^+$ en sels fondus. $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a été intimement mélangé à un mélange eutectique de LiNO_3 et LiCl (88 : 12, avec $\text{Li/Na} = 7$). Après une heure de traitement thermique à 280°C , le mélange a été refroidi, puis le produit a été lavé avec de l'eau déminéralisée et la phase $\text{Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a été récupérée après filtration et séchage à 120°C pendant une nuit.

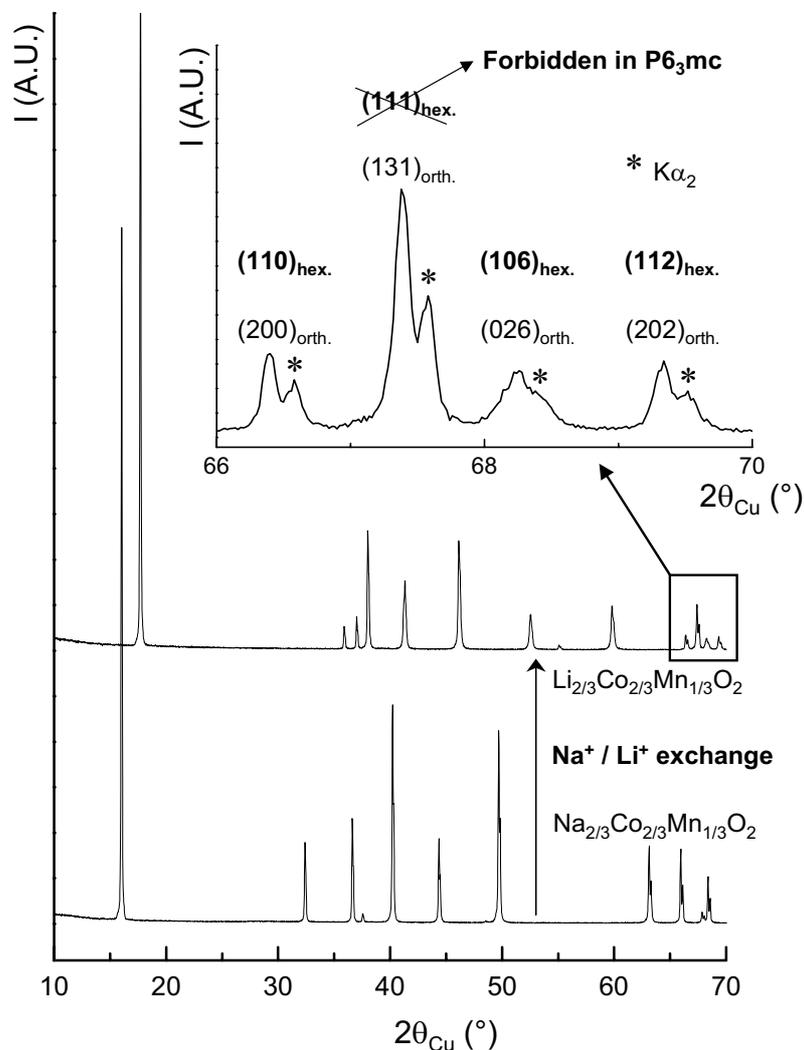


Fig. B-I 2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et $\text{T}^\#2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Un agrandissement dans le domaine angulaire $[66^\circ - 70^\circ]$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) est représenté en insert pour la phase $\text{T}^\#2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: la contribution de la radiation $\text{K}\alpha_2$ du Cu entraîne un dédoublement des raies de diffraction des rayons X pour des valeurs d'angles (2θ) élevées, comme indiqué par les “ * ”.

La Fig. B-I 2 représente les diagrammes de diffraction des rayons X des phases $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Après une heure de réaction d'échange, la formation de la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ est achevée et aucune trace résiduelle de la phase initiale n'a été observée. Le diagramme de diffraction des rayons X est typique d'un empilement oxygéné de type $\text{T}^{\#2}$ et peut être indexé dans le groupe d'espace Cmca avec $a_{\text{orth.}} = 2.8121(4) \text{ \AA}$, $b_{\text{orth.}} = 4.8506(4) \text{ \AA}$ et $c_{\text{orth.}} = 10.006(1) \text{ \AA}$. Une phase avec un empilement de type $\text{T}^{\#2}$ présente un diagramme de diffraction des rayons X très similaire à celui d'une phase avec un empilement oxygéné O2 [3,9] : la principale différence apparaît à environ 67° ($2\theta_{\text{Cu}}$). En effet, comme indiqué sur la Fig. B-I 2, la raie de Bragg $(111)_{\text{hex.}}$ qui est observée pour la phase $\text{T}^{\#2}$ est interdite dans le groupe d'espace $\text{P6}_3\text{mc}$ qui décrit l'empilement O2 [3]. Une autre petite raie de diffraction est observée pour un empilement $\text{T}^{\#2}$ à environ 73° ($2\theta_{\text{Cu}}$) (la raie $(113)_{\text{hex.}}$ qui n'est pas représentée ici).

La vue de la structure P2 dans le plan de section (110) est représentée en haut de la Fig. B-I 3, les deux couches d'oxygène d'un espace interfeuillet sont mises en valeur : les ions oxygène de la couche inférieure sont représentés par des disques noirs et ceux de la couche supérieure par des disques hachurés. Pendant l'échange ionique, comme montré sur la Fig B 1, la structure $\text{T}^{\#2}$ est obtenue par la translation d'un feuillet sur deux d'un vecteur $(0, \frac{1}{2}, 0)$. Après la transition structurale et, par conséquent, après la translation de la couche d'oxygène supérieure, tous les ions oxygène n'occupent plus les positions d'un même réseau triangulaire : des environnements tétraédriques inusuels sont formés pour les ions lithium dans l'espace interfeuillet. La perspective de la structure $\text{T}^{\#2}$ est représentée le long de l'axe $c_{\text{hex.}}$ sur la Fig. B-I 4. Trois sites différents sont disponibles dans l'espace interfeuillet pour les ions lithium. Les tétraèdres $(\text{LiO}_4)_{8c}$ sont très déformés, ils partagent une arête de chaque côté avec un octaèdre MO_6 (Fig. B-I 4). Deux autres types de sites correspondant à des positions 8f sont disponibles. Le premier, noté $8f_{\text{edges}}$, partage d'un côté trois arêtes avec trois octaèdres MO_6 et, de l'autre côté, un sommet avec trois octaèdres MO_6 . Le second, noté $8f_{\text{face}}$, partage d'un côté une face avec un octaèdre MO_6 et, de l'autre côté, un sommet avec trois octaèdres MO_6 . Les ions lithium ne sont vraisemblablement pas stables dans le site $8f_{\text{face}}$ du fait du partage d'une face avec les octaèdres MO_6 et donc de distances $\text{M}^{\text{n+}}\text{-Li}^+$ courtes.

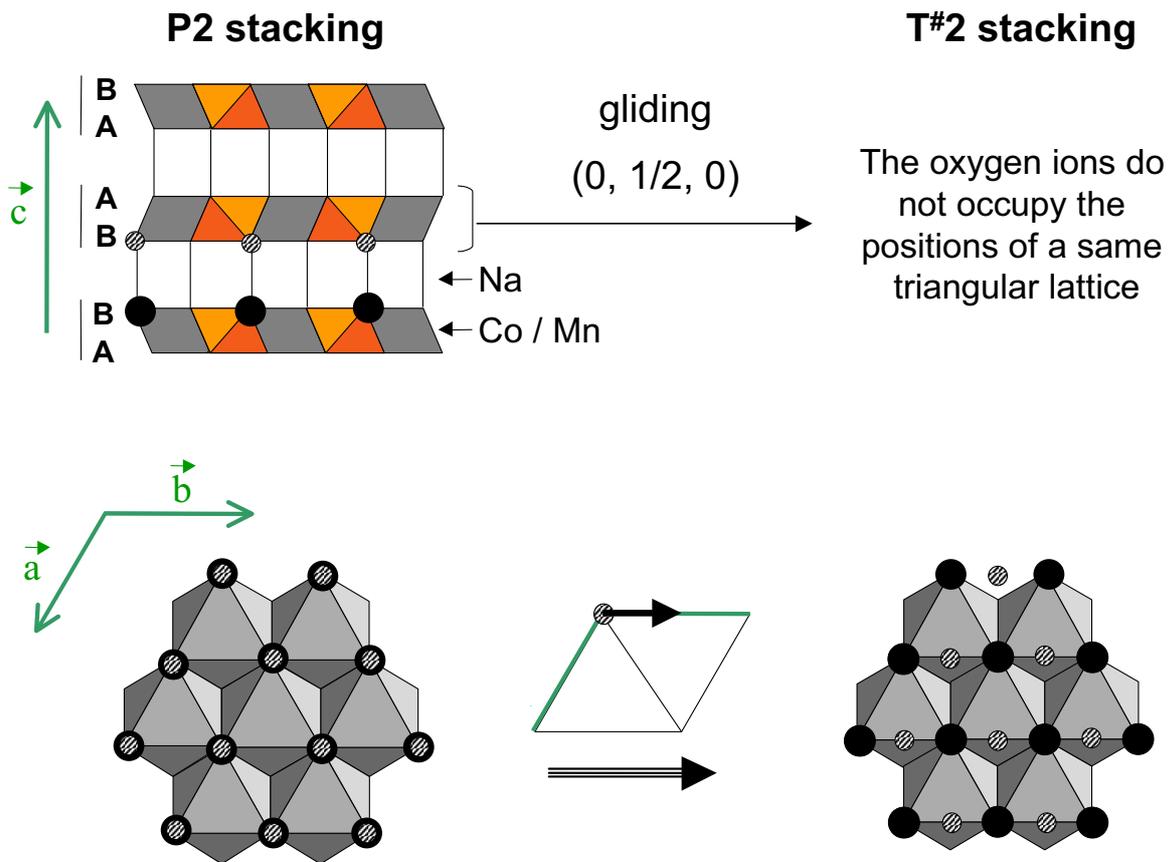


Fig. B-I 3 : Glissement de feuillets mis en jeu lors de la transition $\text{P2} \rightarrow \text{T}^{\#2}$ qui a lieu pendant le processus d'échange ionique. Représentation de la section dans le plan (110) et en vue de dessus à partir d'un espace interfeuillelet. Les deux couches d'oxygène d'un espace interfeuillelet sont mises en valeur : les ions oxygène de la couche inférieure sont représentés par des disques noirs et ceux de la couche supérieure par des disques hachurés.

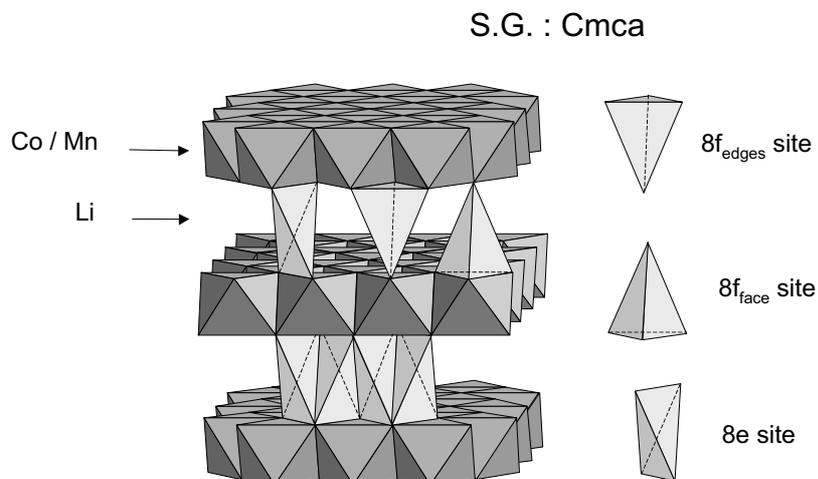


Fig. B-I 4 : Empilement oxygéné $\text{T}^{\#2}$ de la phase $\text{Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Les différents sites tétraédriques accessibles pour les ions lithium sont aussi représentés.

2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La Fig. B-I 5 montre les micrographies MEB du précurseur $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et de la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ obtenue après l'échange ionique du sodium par le lithium en sels fondus. Remarquez que contrairement à ce qui est observé pour les composés lamellaires $\text{Li}(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$ obtenus par synthèse à haute température [21,22], les particules $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sont caractérisées par une forte anisotropie, avec une forme de plaquette hexagonale. Cette anisotropie est responsable de l'orientation préférentielle du cristal perpendiculairement à l'axe $c_{\text{orth.}}$, comme observé sur les diagrammes de diffraction des rayons X [23]. Ces particules ont un diamètre compris entre 2 et 5 μm et une épaisseur comprise entre 0.5 et 1 μm . Comme le montrent les micrographies, de petites quantités de carbonate de sodium pourraient s'être formées à la surface des cristallites du fait de l'hygroscopicité de la phase au sodium. Après l'échange ionique, la forme des particules n'est pas modifiée, elle est toujours bien définie, malgré l'apparition de quelques fissures sur la tranche. La taille des particules reste identique après l'échange ionique. Pourtant, les carbonates de surfaces ont disparu, probablement du fait du lavage à l'eau déminéralisée après la réaction d'échange ionique. La forme générale et la taille des cristallites $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ sont similaires à celles observés pour O2-LiCoO_2 et $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ [4,5].

2.4. Détermination de la composition et des degrés d'oxydation

La titration par ICP (Inductively Coupled Plasma) donne la composition $\text{Li}_{0.68}[\text{Co}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$ pour la phase au lithium (les pourcentages expérimentaux sont $\text{Li} = 5.0\%$, $\text{Co} = 41.8\%$ et $\text{Mn} = 19.3\%$ alors que les pourcentages théoriques sont $\text{Li} = 4.9\%$, $\text{Co} = 41.7\%$ et $\text{Mn} = 19.4\%$, la stœchiométrie en oxygène a été considérée égale à deux), en bon accord avec l'échange de 1 Li^+ pour 1 Na^+ dans $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Pour vérifier les degrés d'oxydation des ions Co et Mn, nous avons réalisé une étude par XPS.

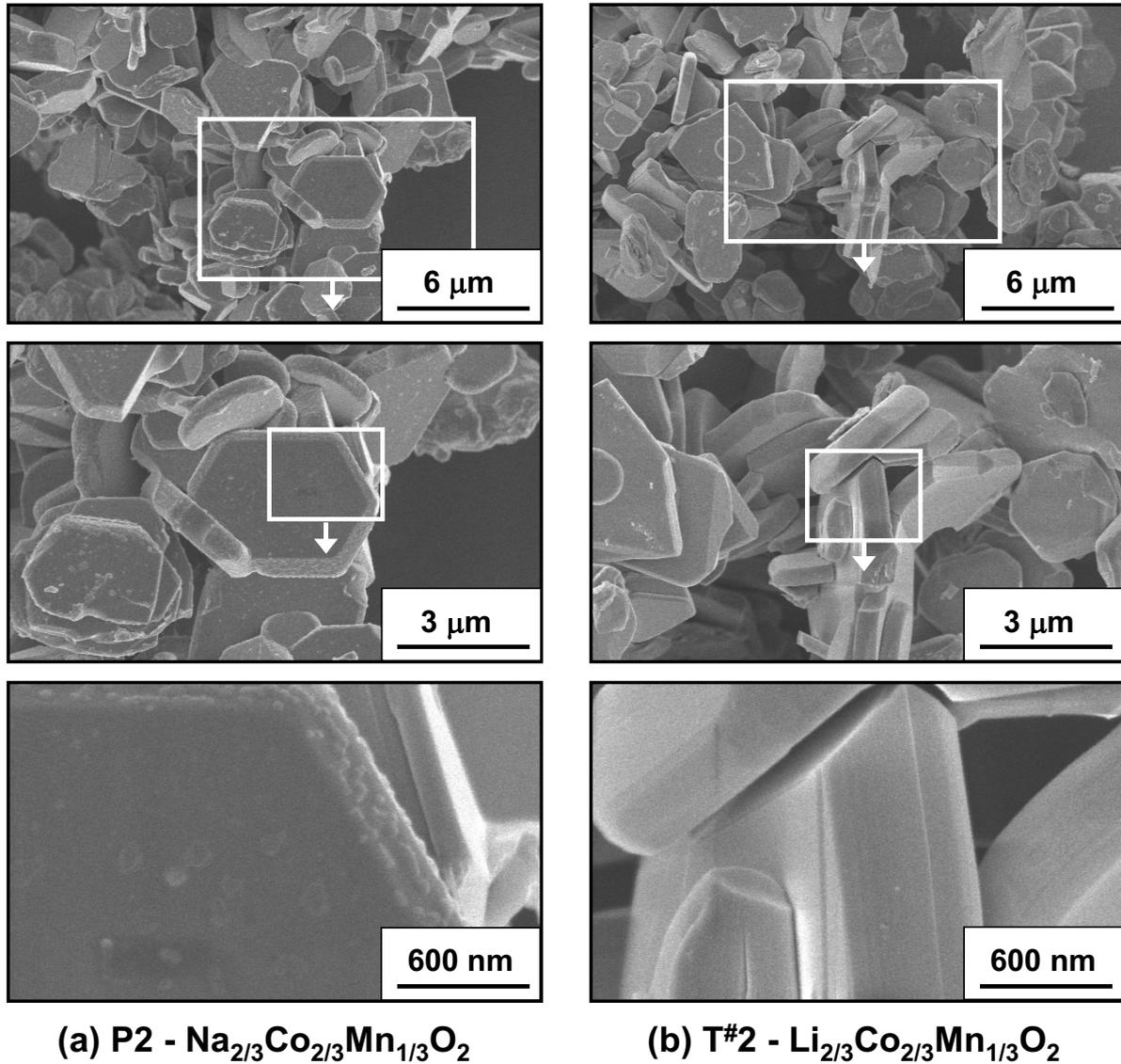


Fig. B-I 5 : Clichés de microscopie électronique à balayage du précurseur $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (a) et de la phase $\text{T}^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ après l'échange ionique (b).

Les Fig. B-I 6a et B-I 6b présentent les spectres correspondant aux ions cobalt et manganèse, avec respectivement les pics $\text{Mn } 2p_{1/2} - \text{Mn } 2p_{3/2}$ (654.0 eV, 642.6 eV) et $\text{Co } 2p_{1/2} - \text{Co } 2p_{3/2}$ (795.0 eV, 780.1 eV). Les énergies de liaison ont été déterminées par l'affinement des spectres expérimentaux. La courbe calculée a été définie par une combinaison de contributions gaussienne et lorentzienne avec une contribution anisotrope. Cette dernière a été introduite pour prendre en compte la forme asymétrique observée pour la raie 2p des métaux de transition [24]. Dans le cas des niveaux de cœur du cobalt, le spectre montre la présence d'ions Co^{+3} uniquement. En effet, l'énergie de liaison de 780.1 eV pour le pic $\text{Co } 2p_{3/2}$ est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour les ions Co^{III} (779.8 eV) dans $\text{O3-LiCo}^{\text{III}}\text{O}_2$ comparées à celles pour les ions Co^{IV} (781.5 eV) dans $\text{Li}_x\text{Co}^{\text{III,IV}}\text{O}_2$ [25]. Même si O3-LiCoO_2 et $\text{O3-Li}_x\text{CoO}_2$ ne sont pas isostructuraux à $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, ils sont aussi caractérisés par une structure lamellaire avec les ions cobalt en environnement octaédrique. Le déplacement du pic $\text{Co } 2p_{3/2}$ dépend donc juste du degré d'oxydation du cobalt. Dans le cas du manganèse, les valeurs généralement reportées pour le pic $\text{Mn } 2p_{3/2}$ sont 642.7 eV pour les ions Mn^{IV} dans $\text{LiMn}^{\text{III,IV}}_2\text{O}_4$ et $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (pyrolusite) et 641.7 eV pour les ions Mn^{III} dans $\text{LiMn}^{\text{III,IV}}_2\text{O}_4$ et $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ (bixbyite) [26]. La valeur expérimentale de 642.6 eV obtenue dans notre cas est en bon accord avec les valeurs de la littérature pour les ions Mn^{IV} . Du fait que les énergies des ions Mn^{III} et Mn^{IV} sont assez proches, nous avons essayé d'ajuster le spectre expérimental avec les deux degrés d'oxydation, mais aucune quantité significative de Mn^{III} n'a été mise en évidence. La phase au lithium obtenue par échange ionique de Na^+ par Li^+ dans $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ est donc caractérisée par la formule : $\text{Li}_{2/3}[\text{Co}^{\text{III}}_{2/3}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1/3}]\text{O}_2$ qui est en fait attendue du point de vue de la chimie du solide.

Il apparaît que durant l'échange ionique, 1 Na^+ est échangé par 1 Li^+ dans $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, contrairement à ce qui se passe pour O2-LiCoO_2 . Le taux de lithium présent dans le matériau final dépend des degrés d'oxydation des métaux de transition dans les feuillettes MO_2 . Comme les ions Co^{IV} ne sont pas stables, la formation de la phase O2-LiCoO_2 se produit via la réduction des ions Co^{IV} en ions Co^{III} et donc en échangeant 1 Li^+ pour $2/3 \text{Na}^+$ [5]. Au contraire, les ions Ni et Mn sont respectivement stables aux degrés d'oxydation II et IV, la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ est donc formée via l'échange de 1 Li^+ pour 1 Na^+ dans $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$. De la même manière, les ions cobalt et manganèse sont

respectivement stables aux degrés d'oxydation III et IV, $\text{T}^\#2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ est, en conséquence, stabilisée par l'échange de 1 Li^+ pour 1 Na^+ dans $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

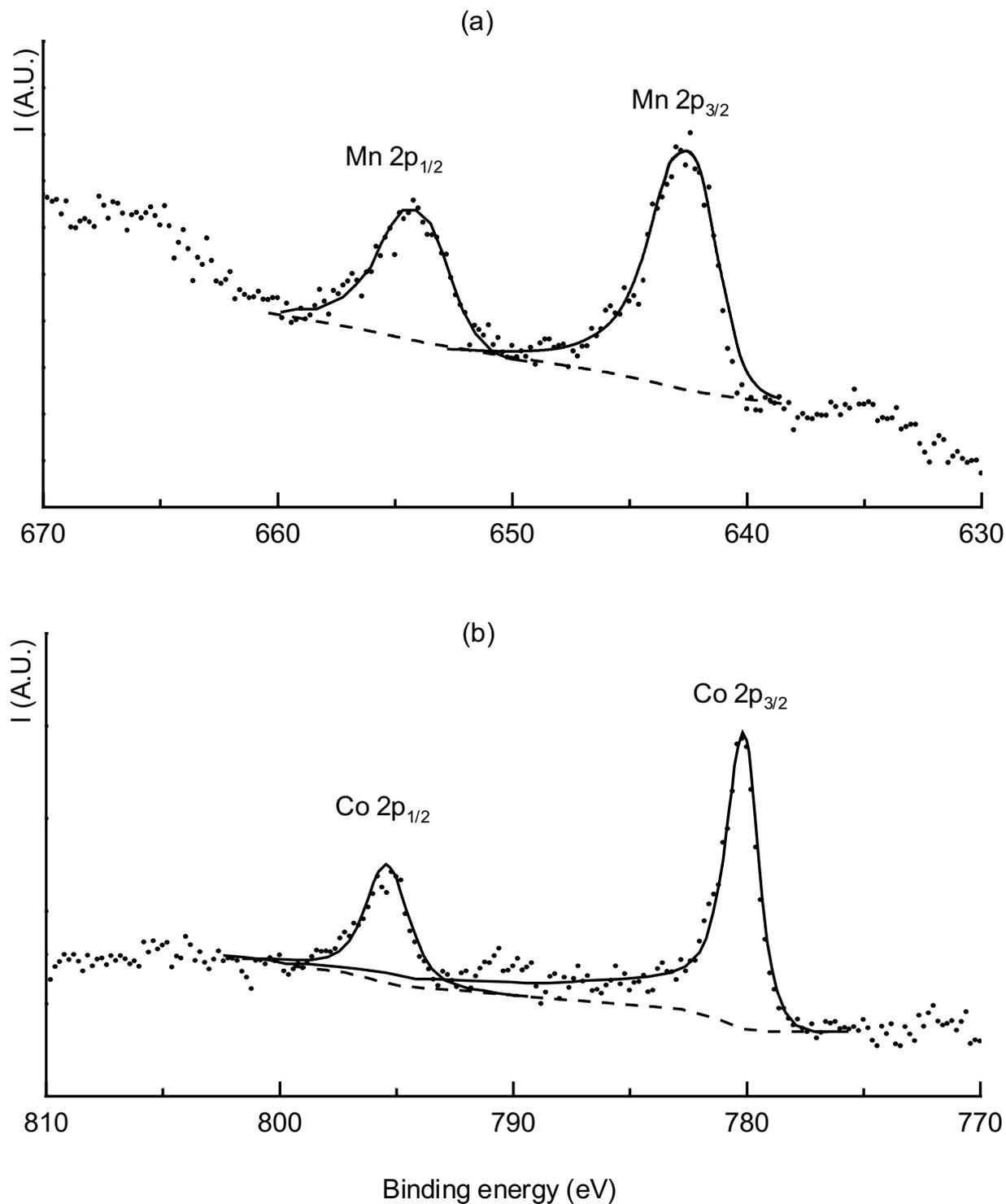


Fig. B-I 6 : Comparaison des spectres XPS Mn 2p (a) et Co 2p (b) calculés (-) avec les données expérimentales (•) obtenues pour $\text{T}^\#2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. La ligne pointillée représente le fond continu.

2.5. Caractérisation de la structure $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ par diffraction des neutrons

Une étude par diffraction des neutrons de la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a été réalisée afin en particulier de localiser les atomes de lithium dans la structure. Du fait que le pouvoir de diffraction varie quasi aléatoirement dans le Tableau périodique en diffraction des neutrons, les ions lithium, avec une longueur de Fermi égale à $-1.9 \cdot 10^{-13}$ cm, peuvent être facilement localisés dans un réseau cobalt, manganèse et oxygène ($b(\text{Co}) = 2.5 \cdot 10^{-13}$ cm, $b(\text{Mn}) = -3.7 \cdot 10^{-13}$ cm et $b(\text{O}) = 5.8 \cdot 10^{-13}$ cm), alors que ce n'est pas possible par diffraction des rayons X, du fait que le pouvoir diffractant est proportionnel au nombre d'électrons et donc faible pour le lithium. De plus, des éléments proches tels que le cobalt et le manganèse ont des longueurs de Fermi très différentes (respectivement, $2.5 \cdot 10^{-13}$ et $-3.7 \cdot 10^{-13}$ cm) alors qu'ils ont des pouvoirs diffractants très similaires en diffraction des rayons X : le signe opposé de leurs longueurs de Fermi permettra en particulier une observation aisée d'un possible ordre Co / Mn dans les feuillets.

Contrairement à ce qui est observé pour $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ par Paulsen et coll. [3,27], aucune raie de surstructure n'a été observée pour la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ dans le domaine des petits angles, montrant que les ions Co^{3+} et Mn^{4+} ne sont pas ordonnés dans le feuillet. La force motrice pour l'établissement d'un ordre est en effet plutôt due à la différence de rayons ioniques qu'à la différence de charges cationiques. Dans le cas de la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ la différence de rayons ioniques ($r_i(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$ et $r_i(\text{Mn}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$) est suffisante pour conduire à un ordre (triplement du paramètre de maille a_{orth} . [3]) alors que dans le cas de la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ aucun ordre n'est observé, les rayons ioniques sont en effet très similaires ($r_i(\text{Co}^{3+}) = 0.545 \text{ \AA}$ et $r_i(\text{Mn}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$).

Dans un premier temps, nous avons fixé le modèle de la structure à celui obtenu par l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld (*i.e.* $(\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_{4a}(\text{O}_2)_{8f}$). Les atomes de Co et de Mn sont fixés dans les positions 4a (0, 0, 0) et les atomes d'oxygène dans les positions 8f (0, ~ 0.83 , ~ 0.60) du groupe d'espace Cmca. Les paramètres de déplacement atomique (B) du cobalt, du manganèse et de l'oxygène ont été fixés à 0.5 \AA^2 , une valeur courante dans ce type de structure lamellaire, et tous les sites ont été contraints à être complètement occupés. Les paramètres de maille et les coefficients de la fonction de profil de type Pseudo-Voigt ont été affinés. Comme prévu (à cause de l'absence

des atomes de lithium dans la structure), la minimisation de la différence $|I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}|$ est obtenue avec des facteurs conventionnels de reliabilité élevés : $R_{\text{Bragg}} = 10.1\%$ et $R_{\text{wp}} = 20.0\%$.

La Fig. B-I 7 montre la vue en perspective de la moitié de la maille $T^{\#}2$ selon l'axe $c_{\text{orth.}}$, avec deux feuillets MO_2 et entre les deux un espace interfeuillelet. La couche d'oxygène au-dessus de l'espace interfeuillelet est représentée par des disques hachurés et la couche du dessous par des disques noirs. La position des différentes cartes de Fourier différence de densité nucléaire, calculées dans des plans perpendiculaires à l'axe $c_{\text{orth.}}$ en $z = 0.234$, 0.250 et 0.266 , est aussi donnée sur cette figure : ces cartes ont été utilisées pour localiser les atomes de lithium dans la structure. La carte de Fourier différence de densité nucléaire calculée dans le plan $z = 0.250$ est donnée sur la Fig. B-I 8a. La principale densité nucléaire résiduelle est clairement localisée à la position $(0.250, \sim 0.40, 0.250)$. Comme indiqué à droite de la Fig. B-I 8a, par la vue en perspective, cette position 8e correspond aux centres des tétraèdres. Pour $z = 0.266$ et $z = 0.234$, comme montré sur les Fig. B-I 8b et Fig. B-I 8c, les cartes de Fourier différence de densité nucléaire, obtenues juste au dessus ($z = 0.266$) et juste en dessous ($z = 0.234$) du site 8e, révèlent aussi de la densité nucléaire dans les sites tétraédriques $8f_{\text{edges}}$ à la position $(0, \sim 0.83, 0.266)$ et $(0, \sim 0.83, 0.234)$. Ces tétraèdres $(\text{LiO}_4)_{8f_{\text{edges}}}$ sont représentés sur les perspectives des Fig. B-I 8b et Fig. B-I 8c, les projections correspondantes étant représentées sur les cartes de Fourier. Comme attendu, du fait du partage de faces avec les octaèdres MO_6 des feuillets, aucune densité nucléaire n'a été

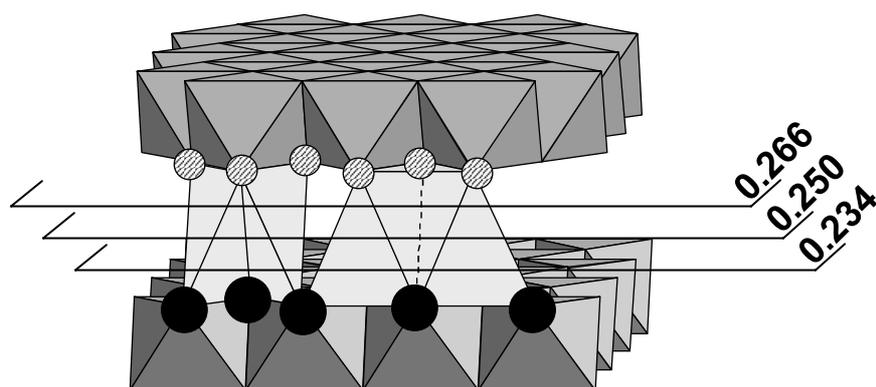
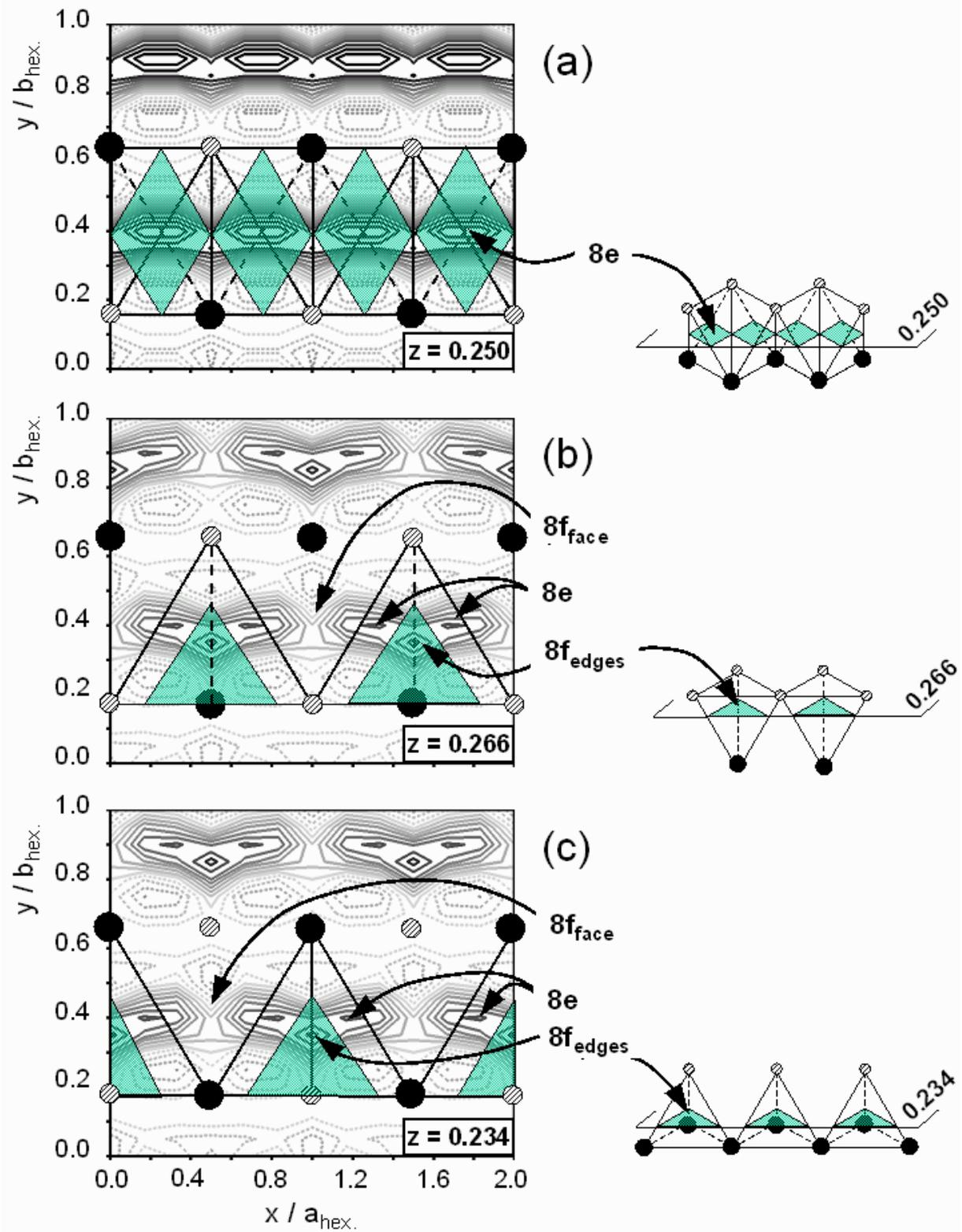


Fig. B-I 7 : Vue en perspective de la moitié de la maille $T^{\#}2$ selon l'axe $c_{\text{orth.}}$, avec deux feuillets MO_2 et entre les deux, l'espace interfeuillelet. Les atomes d'oxygène au-dessus de l'espace interfeuillelet sont représentés par des cercles hachurés et ceux du dessous par des cercles noirs. Les positions des différentes cartes de Fourier de la différence de densité nucléaire, calculées dans des plans perpendiculaires à l'axe $c_{\text{orth.}}$ en $z = 0.234$, 0.250 et 0.266 , sont aussi représentées.



perspectives représentant les différents tétraèdres reliés le long de l'axe a_{orth} dans l'espace interfeuillet. Les atomes d'oxygène au-dessus de l'espace interfeuillet sont représentés par des cercles hachurés et ceux du dessous par des cercles noirs. La section des tétraèdres dans ces différents plans est aussi représentée en gris sur les cartes.

observée dans le site $8f_{\text{face}}$. Dans un deuxième temps, nous avons ajouté les atomes de lithium au modèle structural considéré pour l'affinement par la méthode de Rietveld, ils ont été distribués sur les sites $8e$ ($1/4, \sim 0.40, 1/4$) et $8f_{\text{edges}}$ ($0, \sim 0.83, 0.266$). Les paramètres décrits précédemment ont été affinés, mais aussi la coordonnée y du lithium dans le site $8e$, les coordonnées y et z du lithium dans le site $8f_{\text{edges}}$, les coordonnées y et z de l'oxygène en position $8f$ et tous les paramètres de déplacement atomique (B), les paramètres de déplacement atomique du lithium étant contraints à être égaux pour les deux sites $8e$ et $8f_{\text{edges}}$ et la somme des taux d'occupation des sites $8e$ et $8f_{\text{edges}}$ étant contrainte à la valeur 0.34 (en accord avec la composition $\text{Li}_{0.68}[\text{Co}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$). La coordonnée atomique y du lithium en $8f_{\text{edges}}$ a été contrainte à être égale à celle de l'oxygène car le centre du tétraèdre associé au site $8f_{\text{edges}}$ est localisé à la verticale des oxygènes des feuillets MO_2 (Fig. B-I 2). Les diagrammes de diffraction de neutrons expérimental et calculé correspondants sont représentés sur la Fig. B-I 9. Les résultats de cet affinement sont reportés dans le Tab. B-I II. L'introduction du lithium dans la structure conduit à une importante diminution des facteurs de fiabilité et donc à une bonne minimisation de la différence $|\text{I}_{\text{obs}} - \text{I}_{\text{calc}}|$ ($R_{\text{bragg}} = 5.2 \%$ et $R_{\text{wp}} = 15.5 \%$). A ce point, les cartes de Fourier différence de densité nucléaire ne montrent aucune densité nucléaire résiduelle significative.

L'affinement par la méthode de Rietveld a montré que les deux sites $8e$ et $8f_{\text{edges}}$ sont occupés par le lithium, avec la formule $\text{T}^{\#2}\text{-}\{(\text{Li}_{0.63})_{8e}(\text{Li}_{0.37})_{8f}\}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ pour la phase au lithium. Ce résultat est en bon accord avec les calculs *ab initio* réalisés pour le diagramme de phase de $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ par Carlier et al., en particulier, pour $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_x\text{CoO}_2$ [28]. En effet ces calculs ont montré que l'occupation du site $8f_{\text{edges}}$ par une partie des ions lithium serait nécessaire dans le domaine de composition $0.52 < x \leq 0.72$ pour avoir une bonne minimisation des énergies calculées et donc une courbe de cyclage galvanostatique simulée en accord avec les résultats expérimentaux. L'existence de deux sites pour le lithium pour des compositions supérieures à $x = 0.5$ devrait en effet permettre la minimisation des répulsions électrostatiques dans la couche de lithium. La Fig. B-I 10 présente les différentes positions du lithium dans l'espace interfeuille par rapport au feuillet MO_2 inférieur. Sur la gauche de la figure sont indiqués les distances les plus courtes entre les sites $8e$ (en haut) ou $8f_{\text{edges}}$ (en bas). Dans tous les cas les distances entre deux sites premiers voisins sont trop courtes, empêchant donc leur occupation simultanée, ce qui n'est de toute façon pas nécessaire du fait

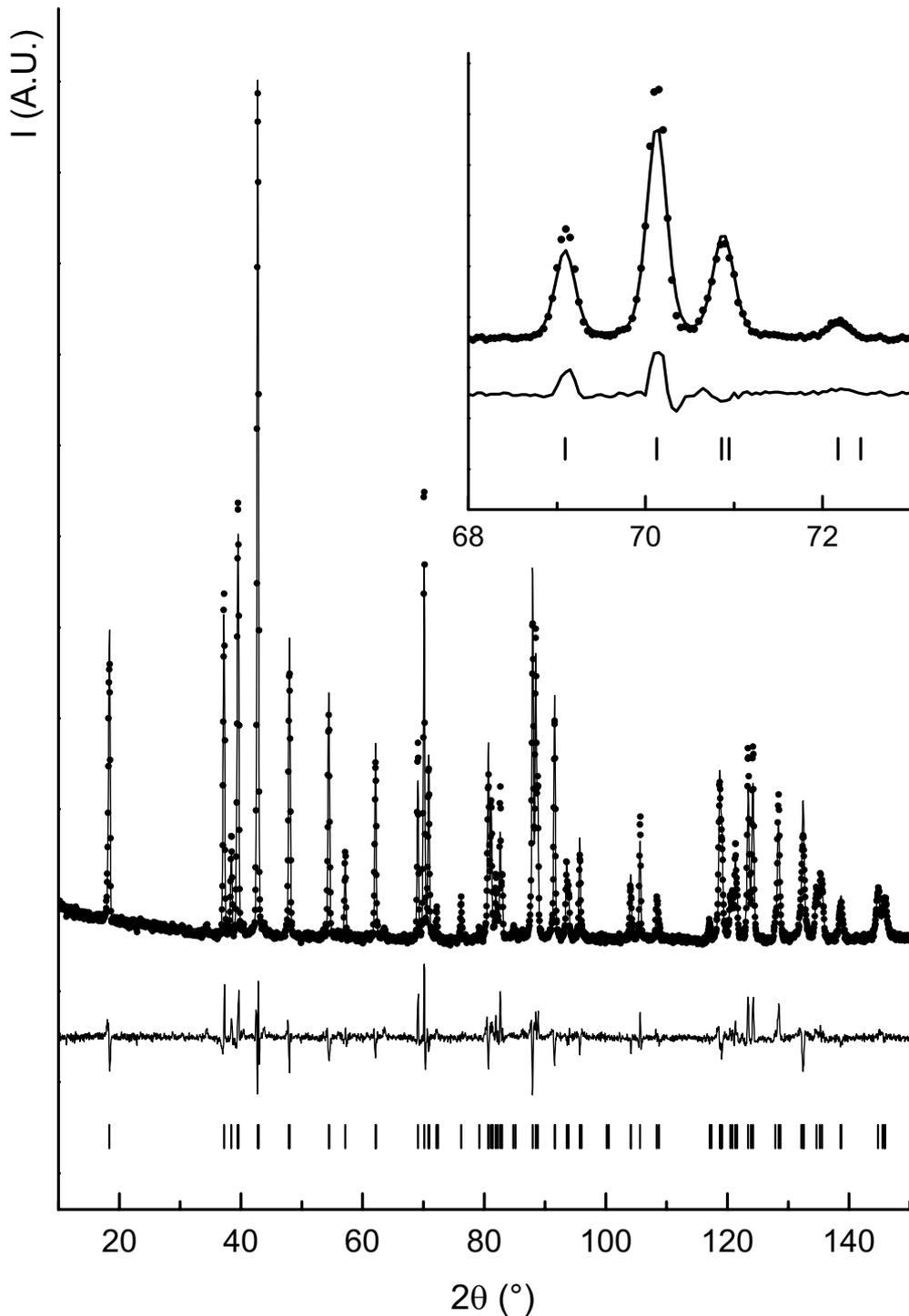


Fig B-I 9 : Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (●) et calculé par la méthode Rietveld (-) pour la phase $T^{\#2}\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. Un agrandissement dans le domaine angulaire $[68^\circ - 73^\circ] 2\theta$ est représenté en insert. La longueur d'onde des neutrons est $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$.

T[#]2-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂

Space group : Cmca

 $a_{\text{orth.}} = 2.8128(1) \text{ \AA}$ $b_{\text{orth.}} = 4.8505(2) \text{ \AA}$ $c_{\text{orth.}} = 10.0069(3) \text{ \AA}$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²)
Li (1)	8e	1/4	0.41(3)	1/4	0.22(2)	2.1(6)
Li (2)	8f	0	0.8342(4)	0.266(5)	0.12(2)	2.1(6)
Co	4a	0	0	0	0.6667	1.4(6)
Mn	4a	0	0	0	0.3333	1.4(6)
O	8f	0	0.8342(4)	0.6012(3)	1.0000	0.85(6)

Distances (Å) $d_{\text{M-M}} = 2.804(1) \times 4 / 2.813(1) \times 2$ $d_{\text{M-O}} = 1.911(1) \times 4 / 1.912(2) \times 2$ $d_{\text{Li}_{8e}\text{-O}} = 2.10(2) \times 2 / 2.00(2) \times 2$ $d_{\text{Li}_{8f\text{edges}}\text{-O}} = 2.10(3) \times 3 / 1.84(4) \times 1$ **Conditions of the run**

Temperature	300 K
Angular range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ$
Step scan increment (2 θ)	0.05°
Zero point (2 θ)	-0.051(3)°
Number of fitted parameters	21

Profile parameters

Pseudo-voigt function

PV = $\eta L + (1-\eta)G$ with $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$ $\eta_0 = 0.14(5)$ $X = 0.003(1)$

Halfwidth parameters

 $U = 0.010(8)$ $V = -0.11(5)$ $W = 0.113(5)$ **Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution**

$$R_{\text{wp}} = 15.5 \% ; R_{\text{B}} = 5.2 \%$$

Note : Standard deviations have been multiplied by the Scor number (2.15) to correct from local correlations.

Tab. B-I II : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons enregistrées pour T[#]2-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂.

du faible rapport Li^+ / nombre de sites. En conséquence, seuls des sites seconds voisins sont occupés (à droite sur la Fig. B-I 10). En considérant l'occupation des sites seconds voisins, deux distributions des ions Li^+ peuvent être considérées. La première, avec tous les ions lithium en sites 8e, conduit à des distances Li^+-Li^+ raisonnables. Le déplacement d'un lithium d'un site 8e à un site $8f_{\text{edges}}$ induit une augmentation des distances courtes entre seconds voisins de 2.80 Å à 2.95 Å, conduisant ainsi à une minimisation des répulsions électrostatiques Li^+-Li^+ dans l'espace interfeuillet et donc à une meilleure stabilisation de la structure, même si, simultanément, une diminution des distances les plus longues de 3.71 Å à 3.50 Å est observée. Ces distances intersites montrent que les sites 8e et $8f_{\text{edges}}$ peuvent être simultanément occupés, comme démontré par l'étude par diffraction des neutrons. L'occupation des sites $8f_{\text{edges}}$ doit sans doute être considérée en relation avec une diffusion importante des ions Li^+ dans cette structure. Une étude réalisée sur ce système en RMN MAS du ^7Li et qui ne sera pas présentée dans ce mémoire a effectivement montré qu'il y avait une mobilité très importante des ions lithium dans $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

2.6. Etude de $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ par microscopie électronique à transmission

Dans le but de vérifier si la distribution des ions lithium dans les deux sites pouvait être due à un ordre entre les ions lithium et les lacunes dans l'espace interfeuillet, l'échantillon $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a été étudié par diffraction électronique [29,30]. Les clichés de diffraction électronique correspondant aux axes de zone $[01\bar{1}]$, $[11\bar{1}]$ et $[21\bar{1}]$ sont présentés sur la Fig. B-I 11. Le deuxième (b) et le troisième (c) clichés de diffraction électronique ont été obtenus par la rotation du cristal autour de la direction $[022]$ du premier cliché (a). Plusieurs cristaux ont été étudiés, dans tous les cas les mêmes clichés ont été observés. Ils ont tous été indexés dans le groupe d'espace Cmca avec des paramètres de maille similaires à ceux obtenus à partir des données de la diffraction des neutrons ($a_{\text{orth.}} \approx 2.81$ Å, $b_{\text{orth.}} \approx 4.85$ Å et $c_{\text{orth.}} \approx 10.0$ Å). La reconstruction de l'espace réciproque ne montre aucune réflexion supplémentaire, et en conséquence, aucun ordre des ions lithium n'existe dans la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

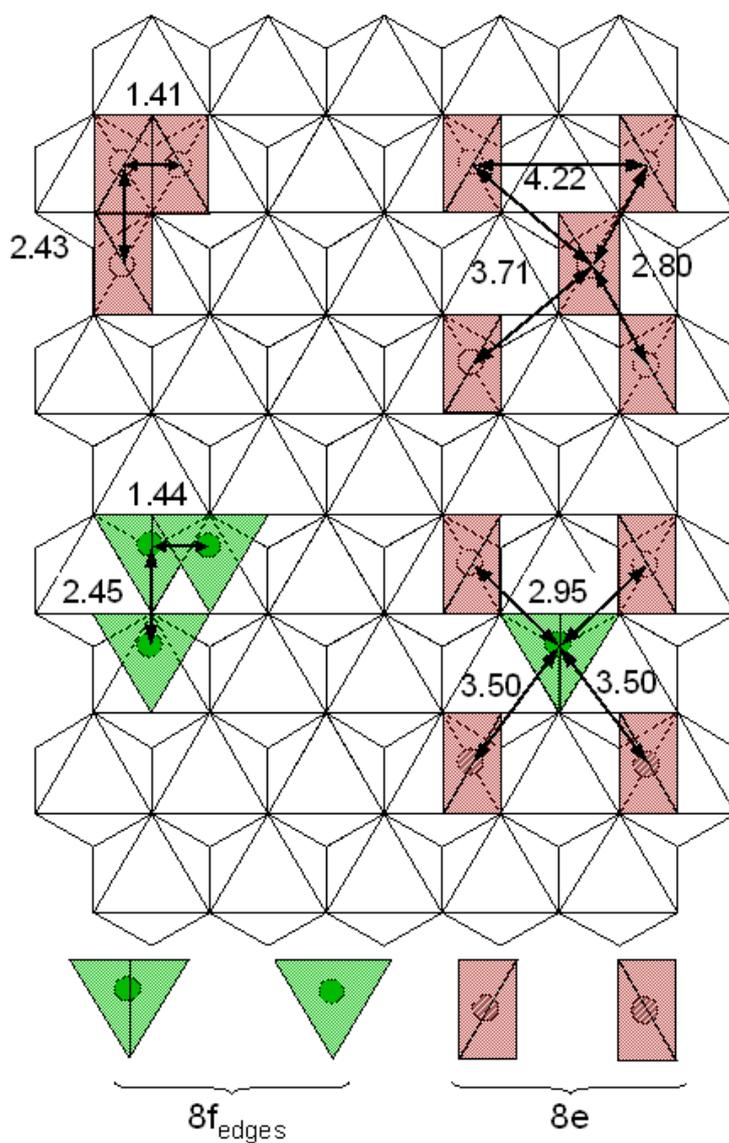


Fig B-I 10 : Sur la gauche sont reportées les distances entre les sites $8e$ premiers voisins (haut) et $8f_{\text{edges}}$ premiers voisins (bas). Sur la droite sont reportées les distances entre les sites $8e$ seconds voisins (haut) et entre les sites $8f_{\text{edges}}$ et $8e$ seconds voisins (bas).

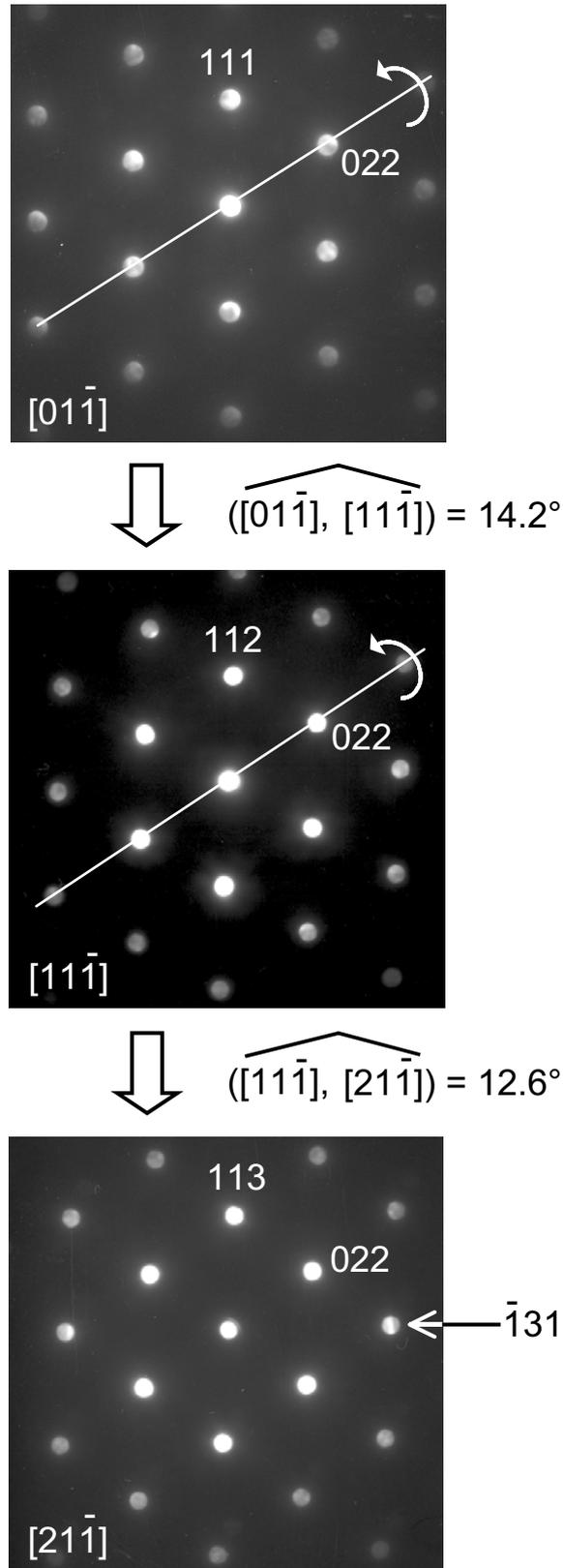


Fig. B-I 11 : Clichés de diffraction électronique obtenus pour un cristal représentatif de l'échantillon T#2- $\text{Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ et correspondant aux axes de zones $[01\bar{1}]$, $[11\bar{1}]$ et $[21\bar{1}]$. Les angles entre les axes de zones sont aussi reportés.

Ce résultat est très différent de celui observé pour $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{0.7}\text{CoO}_2$, obtenu par désintercalation électrochimique à partir de $\text{O}_2\text{-LiCoO}_2$, pour lequel des spots supplémentaires probablement dus à un ordre entre les ions lithium dans l'espace interfeuille [31] sont observés dans la majorité des clichés. Pour $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{0.7}\text{CoO}_2$ l'ordonnement des ions lithium est facilité, par la présence d'un seul type de métal de transition dans le feuillet et par la possibilité d'un transfert électronique entre les ions cobalt. Pour la phase $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ comme il n'y a pas d'ordre entre les ions Co^{3+} et Mn^{4+} dans le feuillet, l'ordonnement des ions lithium dans l'espace interfeuille est au contraire empêché.

Chapitre II : Etude électrochimique de $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Dans le chapitre B–I, en utilisant la diffraction des neutrons, nous avons montré que pour $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ obtenue par l'échange ionique de Na^+ par Li^+ dans la phase contenant du sodium, seuls les sites $8e$ et $8f_{\text{edges}}$ sont occupés [32]. De plus, la diffraction électronique a montré qu'aucun ordre n'existe entre les ions cobalt et manganèse dans les feuillets MO_2 ou entre les ions lithium et les lacunes dans l'espace interfeuillelet : une distribution statistique des ions lithium a été mise en évidence entre les sites $8e$ et $8f_{\text{edges}}$ dans l'espace interfeuillelet, avec un rapport $8e / 8f_{\text{edges}} \approx 2/3$. Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ comme matériau d'électrode positive dans les batteries au lithium. Son comportement électrochimique est reporté en détail, avec aussi, une caractérisation des modifications structurales qui se produisent au cours du cyclage électrochimique.

1. Partie expérimentale

1.1. Caractérisation électrochimique

Les mesures du potentiel en fonction du taux de lithium dans la structure ont été réalisées à température ambiante (25°C) pour les batteries $\text{Li} // \text{Li}_x[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$. L'électrolyte utilisé pour les batteries au lithium est LiPF_6 (1 M) dissous dans un mélange de carbonate de propylène (PC), de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) (1:1:3 en volume). L'électrode positive est constituée d'un mélange de 88 % en masse de matière active, 2 % de PTFE (polytetrafluoréthylène) et 10 % d'un mélange (1 :1) de graphite et de noir de carbone. Les cellules, assemblées dans une boîte sèche sous argon, ont été cyclées avec une densité de courant de $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (masse active = 15 mg, régime C/20). Les mesures OCV (Open Circuit Voltage) ont été réalisées avec une densité de courant

correspondant à un régime de C/200 appliqué durant 36 min. et avec un critère de relaxation de $\Delta V/\Delta t = 1 \text{ mV/h}$.

Dans le but de synthétiser une grande quantité de phases désintercalées $\text{Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pour la caractérisation par diffraction des rayons X *ex situ*, des cellules dans lesquelles l'électrode positive consiste en une pastille ($\phi = 8 \text{ mm}$, 600 MPa) de matière active pure (~200 mg) ont été utilisées. D'autres électrodes positives constituées de 90 % en masse de matière active et de 10 % d'un mélange (1 :1) de graphite et de noir de carbone ont été utilisées pour synthétiser les phases $\text{Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ pour des taux de lithium $x > 2/3$. Toutes ces batteries ont été chargées ou déchargées avec une faible densité de courant (C/200).

1.2. Diffraction des rayons X

Dans le but d'identifier les modifications structurales qui ont lieu pour $\text{Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ au cours du cyclage, une étude par diffraction des rayons X *in situ* a été réalisée par Mathieu Morcrette à l'Unité de prototypage du CNRS (LRCS, Amiens). Une cellule de type Swagelok spécialement adaptée a été assemblée avec $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ comme matériau d'électrode positive et du lithium métal comme électrode négative [33]. La cellule a été montée sur un diffractomètre SCINTAG avec une géométrie Bragg-Brentano, une radiation $\text{Cu K}\alpha$, et connectée à un système Mac-Pile qui travaille en mode galvanostatique (0.029 mA pour 20.4 mg de matière active), avec pendant l'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X des périodes de relaxation d'une heure tous les $\Delta x = 0.05$.

Les diagrammes de diffraction des rayons X *ex situ* enregistrés pour la caractérisation structurale des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ par la méthode Rietveld, ont été collectés à température ambiante entre 5° et 120° (2θ) avec des pas de 0.02° et un temps de comptage de 40 s par pas, sur un diffractomètre Siemens D5000 avec une radiation $\text{Cu K}\alpha$ et un monochromateur arrière en graphite. Les autres diagrammes ont été collectés entre 5° et 120° (2θ) avec des pas de 0.02° et un temps de comptage de 10 s par pas.

2. Résultats et discussion

2.1. Propriétés électrochimiques

La courbe donnant la valeur du potentiel de $Li//T^{\#}2-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ en fonction du taux de lithium et sa courbe dérivée sont représentées sur la Fig. B-II 1. Deux domaines de potentiel apparaissent clairement sur la courbe galvanostatique, le premier à environ 4.3 V correspond au couple rédox Co^{4+} / Co^{3+} , comme observé pour $O2-LiCoO_2$ [5,6] et le second à environ 2.8 V au couple rédox Mn^{4+} / Mn^{3+} , comme pour le système $O3-LiMnO_2$ [34,35]. 0.55 ion lithium est échangé à haut potentiel, avec une capacité réversible de 155 mA.h.g^{-1} à un régime de C/20. Le second domaine de potentiel aux environs de 2.8 V, correspond à une capacité de 65 mA.h.g^{-1} avec 0.23 ion lithium échangé. Comme pour $Li//O2-LiCoO_2$, le profil de la courbe $V = f(x)$ montre l'apparition de plusieurs transitions de phase au cours du cyclage. Celles-ci peuvent résulter, comme cela a été observé précédemment pour d'autres systèmes, de glissements de feuillets $(Co_{2/3}Mn_{1/3})O_2$ réversibles, d'ordres lithium / lacunes ou d'une transition non-métal métal. Comme cela apparaît sur la Fig. B-II 1, par les pics à 4.25, 4.35 et 4.65 V sur la courbe dérivée, plusieurs transitions de phases ont lieu durant la première charge (ligne continue). Les deux premiers pics sont fins et doivent correspondre à une transition de phase du premier ordre (*i.e.* à un domaine biphasé), au contraire du troisième qui est plus large. Ces pics sont également observés à la décharge suivante (ligne continue), ces transitions sont donc réversibles. Deux autres pics apparaissent à plus bas potentiel à 2.9 et 2.6 V lors de la poursuite de l'intercalation des ions lithium. Lors de la seconde charge, les trois pics associés à ceux de la première charge, à 2.9, 4.25 et 4.35 V, ont disparu. Il apparaît donc que la transition de phase qui a lieu à la première décharge à 2.9 V est irréversible et conduit à une modification structurale irréversible du système $T^{\#}2-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$.

Dans le but de bien comprendre ce qui se passe, d'autres conditions de cyclage ont été utilisées, avec des potentiels limites différents. Les courbes galvanostatiques correspondantes et leurs dérivées ($-dx / |dV| = f(x)$) sont présentées sur la Fig. B-II 2. Sur la Fig. B-II 2a sont donnés les résultats obtenus pour une cellule cyclée 10 fois, uniquement à haut potentiel, entre 3.2 V et 4.7 V. La batterie représentée à la Fig. B-II 2b a été cyclée 10 fois uniquement à bas

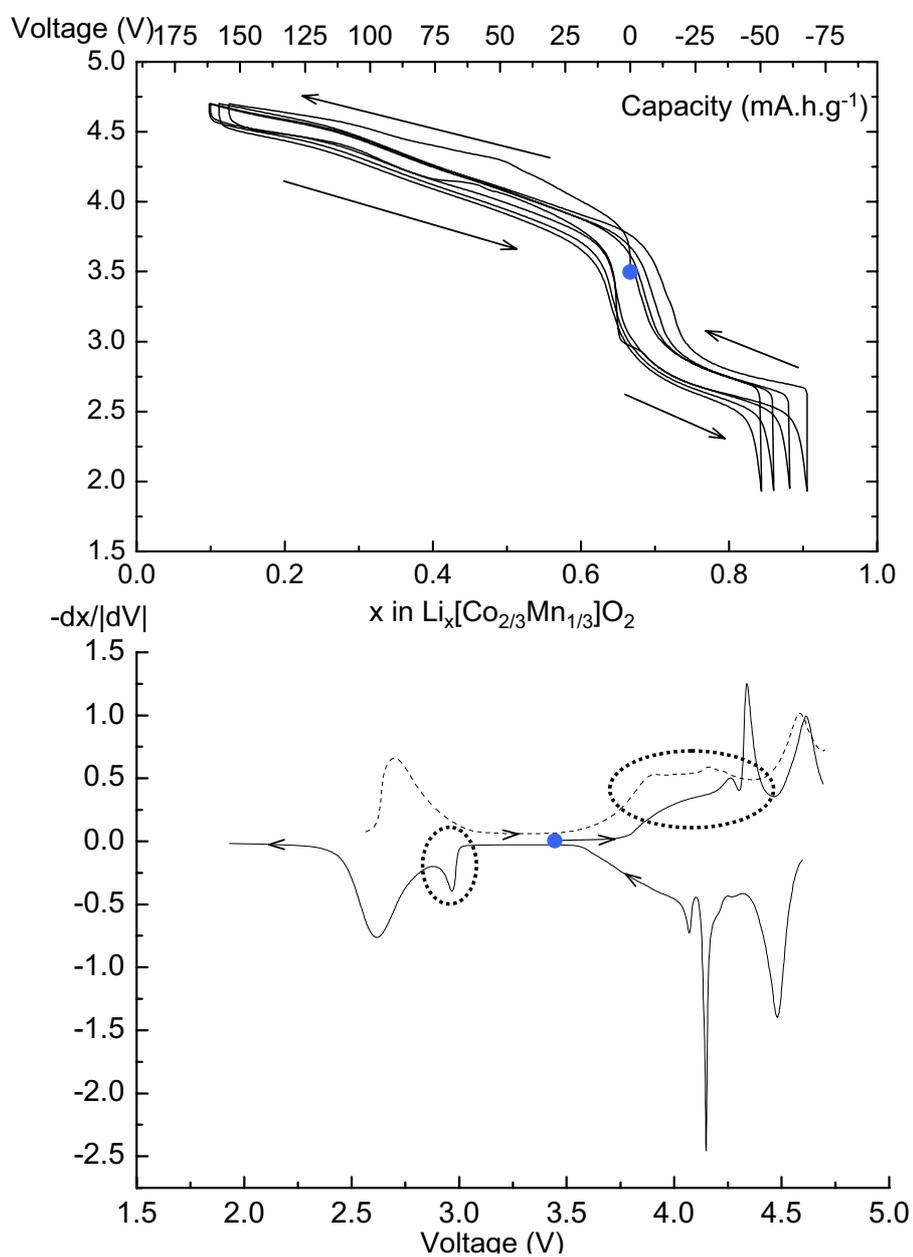


Fig. B-II 1 : Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{Li} // T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, mesurée pendant 4 cycles entre 4.7 V et 2.0 V. La courbe dérivée $-dx/dV = f(V)$ du premier cycle (ligne continue) et de la charge suivant (ligne pointillée) est aussi représentée.

potentiel, entre 2.0 V et 3.0 V, puis chargée à haut potentiel jusqu'à 4.6 V. Quand la batterie est seulement cyclée à haut potentiel, quasiment aucune différence n'est observée entre le premier et le dixième cycle : seule une diminution de l'intensité de pic observé à 4.30 V survient. Au cours du cyclage à bas potentiel, une transition de phase irréversible survient à 2.9 V dès la première décharge, conduisant à un comportement différent ensuite : en effet, contrairement à ce qui est observé à la Fig.B-II 2b, il apparaît qu'aucune transition de phase du premier ordre n'a lieu après la première décharge. Toutefois, avec ou sans cette transition de phase irréversible, $\text{Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ présente de bonnes performances en batteries au lithium, une bonne cyclabilité avec une capacité utile de 155 mA.h.g^{-1} dans le domaine $3.2 \text{ V} \leq V < 4.7 \text{ V}$.

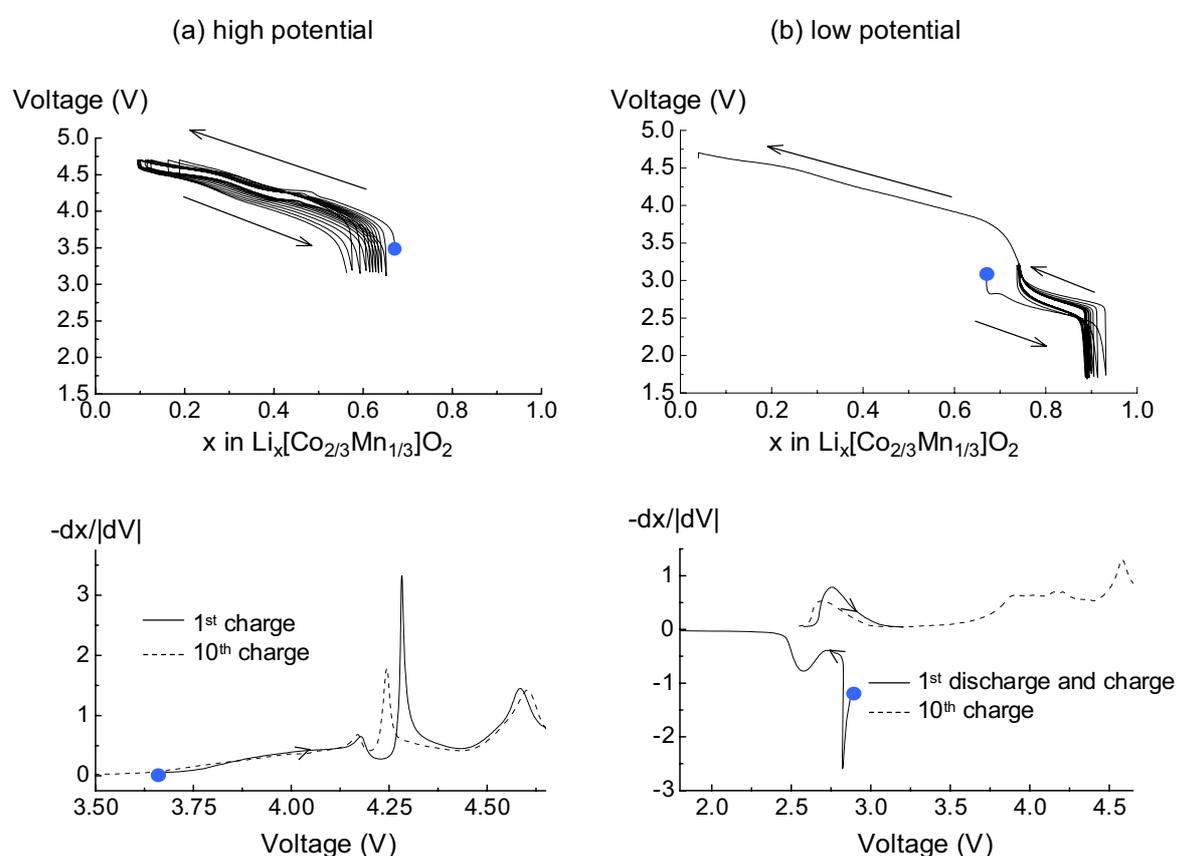


Fig. B-II 2 : (a) Courbe de cyclage d'une batterie $\text{Li} // T^{#2}\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ mesurée pendant 10 cycles entre 3.2 V et 4.7 V. La courbe dérivée $-dx/dV = f(V)$ de la première charge (ligne continue) et de la dixième charge (ligne pointillée) est aussi représentée.

(b) Courbe de cyclage d'une batterie $\text{Li} // T^{#2}\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ mesurée pendant 10 cycles entre 2.0 V et 3.0 V, puis chargée à haut potentiel jusqu'à 4.6 V. La courbe dérivée $-dx/dV = f(V)$ du premier cycle (ligne continue) et de la dixième charge (ligne pointillée) est aussi représentée.

Les courbes OCV de deux batteries différentes sont représentées sur la Fig. B-II 3. La première correspond à la désintercalation du lithium à partir de $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et la seconde à l'intercalation du lithium. L'enregistrement de la courbe OCV apporte des valeurs plus précises du potentiel car les conditions sont choisies de manière à ce que l'électrode positive soit le plus proche possible de l'équilibre : une observation plus précise des plateaux de potentiel associés aux transitions de phases est donc possible. En décharge, un plateau de potentiel est observé a priori pour $0.67 \leq x < 0.75$, avec néanmoins des "oscillations" du potentiel à la fin de la relaxation. Ce comportement suggère que l'équilibre au sein du matériau est difficile à atteindre, ou en d'autres termes, que la distribution cationique n'est pas bien définie. Pour $x > 0.75$, un comportement plus classique est observé avec une diminution du potentiel caractéristique d'une solution solide. Un résultat similaire a été observé pour $\text{O}_3\text{-LiMnO}_2$, il a été associé à une migration du manganèse du feuillet vers l'espace interfeuillet lors de la formation d'une phase de type spinelle [34]. Au cours de la migration, le matériau, et par conséquent le potentiel, ne sont pas à l'équilibre. La courbe OCV fournit également des informations sur la diffusion du lithium dans la structure, via la polarisation de la batterie. Une faible polarisation est observée au cours de la charge, alors qu'une polarisation importante est observée au cours de la décharge. A bas potentiel, la quantité de lithium dans la structure hôte est déjà importante ($x > 2/3$) : la diffusion et donc l'intercalation des ions lithium dans la structure deviennent de plus en plus difficiles. De plus, comme tendrait à l'indiquer la courbe OCV, si une migration de cations a lieu du feuillet vers l'espace interfeuillet, les répulsions électrostatiques augmentent dans l'espace interfeuillet, conduisant aussi à une diminution de la diffusion du lithium dans la structure.

Voltage (V)

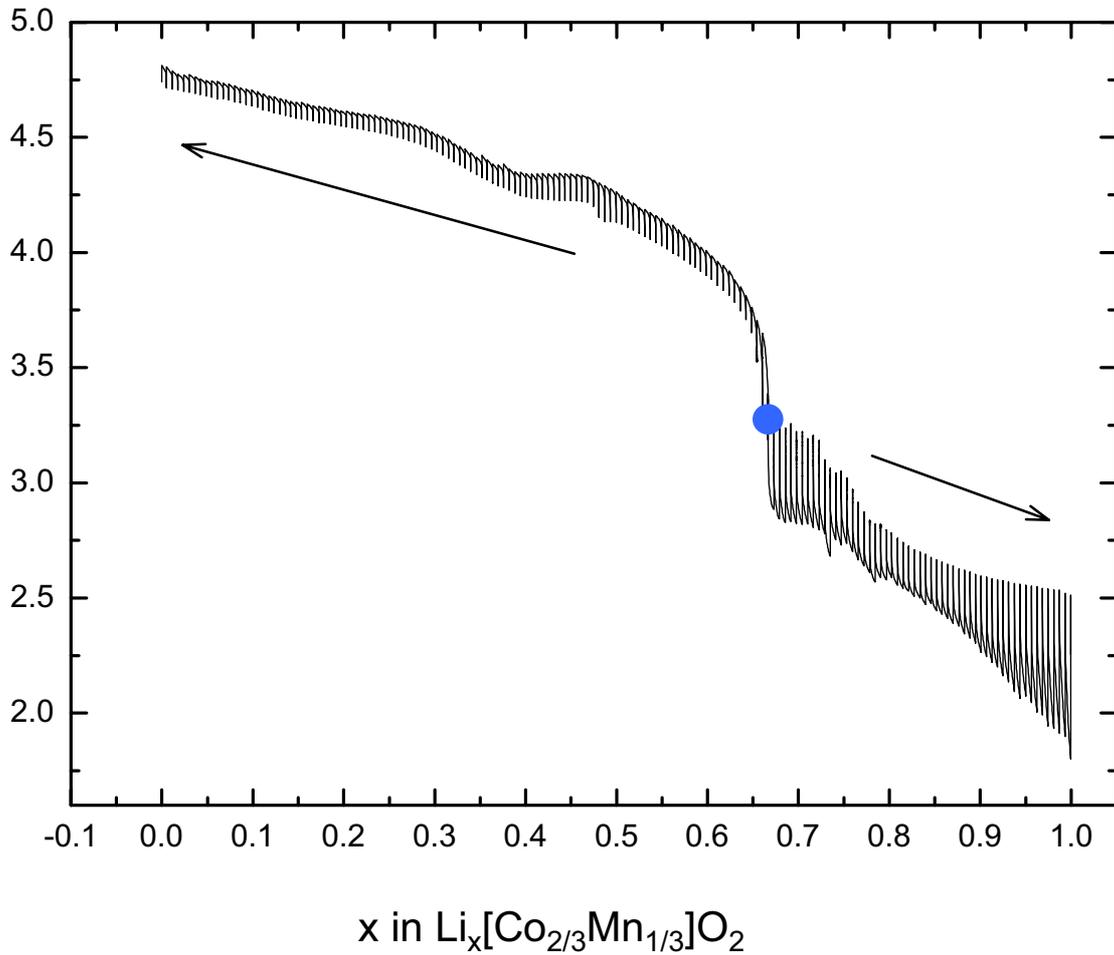


Fig. B-II 3 : Courbes OCV (Open Circuit Voltage) de deux batteries $\text{Li} // T^{#2}\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, l'une chargée et l'autre déchargée, obtenues à un régime C/200 appliqué par pas de 36 min avec un critère de relaxation de $\Delta V/\Delta t = 1 \text{ mV/h}$.

2.2. Analyse structurale

2.2.1. Evolution générale

Afin de suivre les modifications structurales qui surviennent au cours du cyclage, des diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* et *ex situ* des phases $\text{Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ont été enregistrés. Comme toutes ces phases présentent des diagrammes de diffraction des rayons X caractéristiques de matériaux lamellaires, la distance interfeuille (qui est associée à la position de la première raie de diffraction) est très sensible à la quantité de lithium dans la structure et au type d'empilement oxygéné. C'est pourquoi sur la Fig. B-II 4 nous avons reporté l'évolution enregistrée *in situ* de la première raie de diffraction en fonction de la composition en lithium. Au cours de cette expérience, la batterie a été chargée à 4.7 V dans un premier temps, puis déchargée à 2.8 V et finalement chargée de nouveau jusqu'à 4.9 V. Les compositions en lithium associées à ces potentiels sont reportées sur la droite de la figure. Nous pouvons remarquer que cette expérience montre bien, via la variation de la position de la première raie de diffraction, l'existence de différents domaines, biphasés ou monophasés.

Un diagramme de diffraction des rayons X a été enregistré *ex situ* pour certains matériaux, caractéristiques de chaque type de structure. La Fig. B-II 5 présente les diagrammes de diffraction des rayons X complets de ces échantillons. En effet, du fait d'une différence de technologie entre les électrodes positives, un film pour l'expérience réalisée *in situ* et une poudre sous forme de pastille pour celles réalisées *ex situ*, les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés *in situ* sont caractérisés contrairement à ceux enregistrés *ex situ* par une forte orientation préférentielle, qui empêche une analyse précise de la structure par la méthode Rietveld. Au cours de la première charge, dans un premier temps la structure $T^{\#2}$ est conservée, puis une phase O6, notée O6₁ dans la suite, est formée : elle est conservée même lorsque la quantité de lithium devient négligeable dans la structure, mais avec de plus en plus de fautes d'empilement. Durant la décharge, la structure $T^{\#2}$ se transforme à bas potentiel en une autre structure O6, notée O6₂ dans la suite. Les indexations des diagrammes de diffraction des rayons X de certaines de ces compositions de structures $T^{\#2}$ et O6 sont reportées sur la Fig. B-II 5, respectivement dans les groupes d'espace Cmca et R-3m.

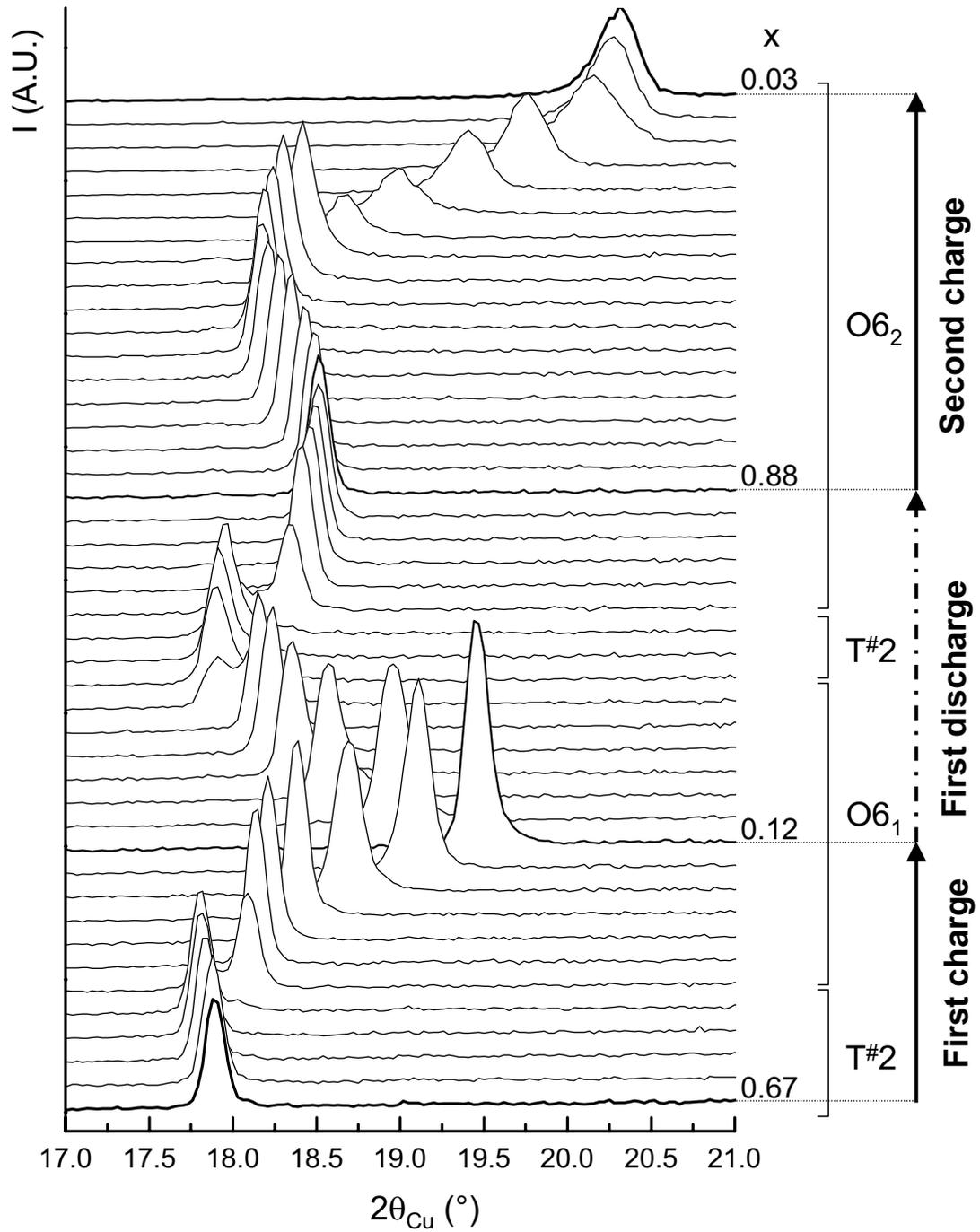


Fig. B-II 4 : Evolution de la première raie de diffraction des rayons X en fonction de la composition en lithium dans $\text{Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; évolution obtenue *in situ* par désintercalation de $\text{Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

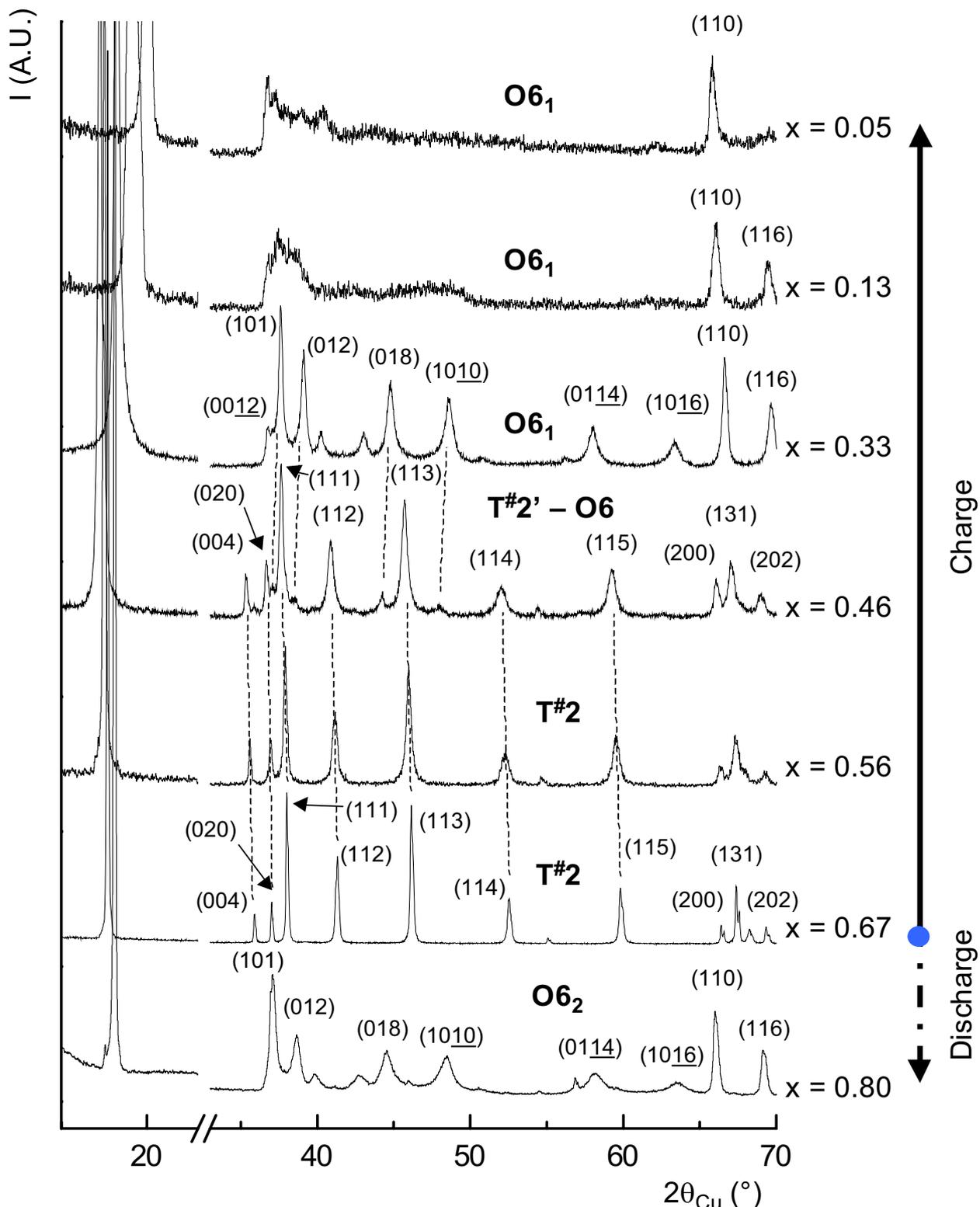


Fig. B-II 5 : Diagrammes de diffraction des rayons X caractéristiques de chaque type d'empilement observé pour le système $\text{Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: $T^{\#2}$, $T^{\#2'}$, $O6_1$ et $O6_2$.

La Fig. B-II 6a présente la courbe de première charge et décharge d'une batterie $\text{Li} // T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cyclée à un régime de C/20, avec un résumé des différentes transitions de phases. Les différentes structures seront décrites en détail dans la suite. Entre $x = 2/3$ et $x = 0.12$, nous observons plusieurs domaines :

- $0.51 < x \leq 0.67$: domaine monophasé $T^{#2}\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,
- $0.50 < x \leq 0.51$: domaine biphasé associé à la transformation $T^{#2} \rightarrow T^{#2'}$,
- $0.48 < x \leq 0.50$: domaine monophasé $T^{#2'}\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,
- $0.39 < x \leq 0.48$: domaine biphasé associé à la transformation $T^{#2'} \rightarrow O6_1$,
- $0.12 < x < 0.39$: domaine monophasé $O6_1\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Dans la première partie de la décharge (*i.e.* pour $0.12 < x \leq 0.67$), les mêmes domaines sont observés ; à plus bas potentiel deux autres domaines sont observés :

- $0.67 < x \leq 0.69$: domaine biphasé associé à la transformation $T^{#2} \rightarrow O6_2$,
- $0.69 < x \leq 0.9$: domaine monophasé $O6_2\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Après la formation de la phase $O6_2$, le comportement du système $\text{Li} // T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ change ; en effet, la structure $O6_2$ est maintenue dans tout le domaine de composition en lithium [0.1 – 0.9], comme cela est représenté sur la Fig. B-II 6b.

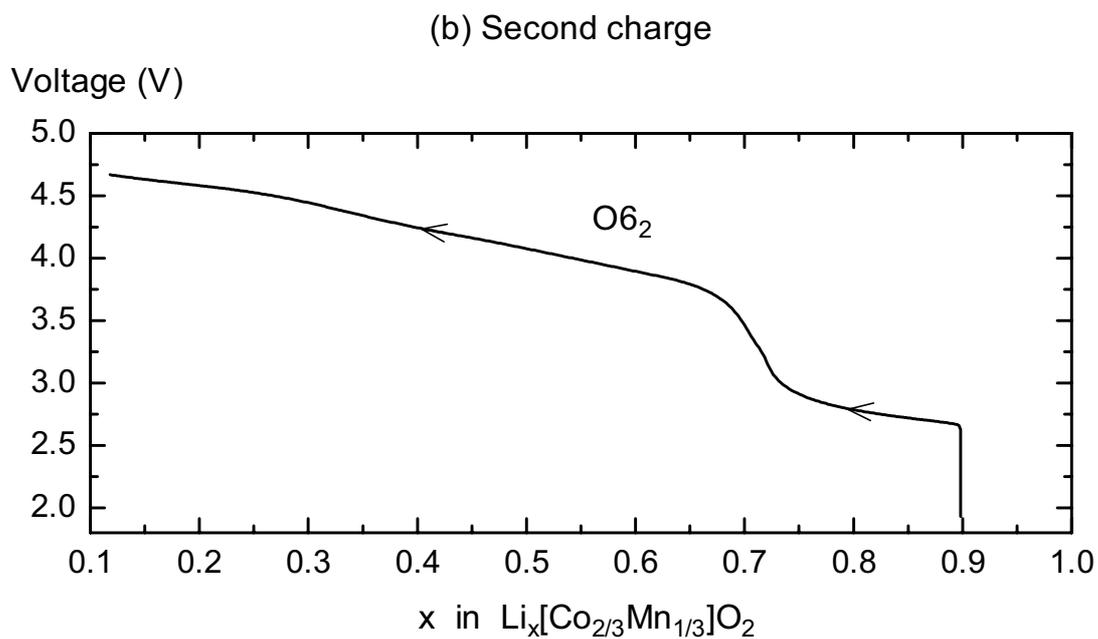
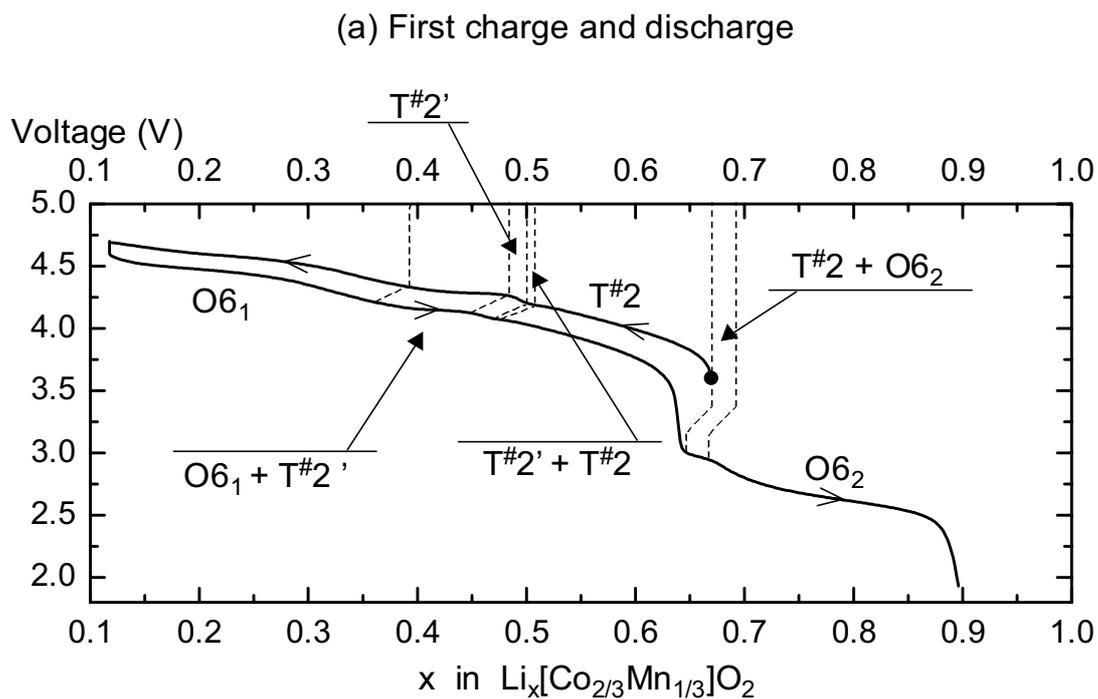


Fig. B-II 6 : Diagramme de phase du système $\text{Li}_x[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ reporté sur la courbe galvanostatique d'une batterie $\text{Li} // T^{\#2}\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ (a) avant et (b) après la transition de phase irréversible.

La Fig. B-II 7 présente l'évolution de la distance interfeuille ($d_{\text{interslab}}$) de $\text{Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ au cours du cyclage. La structure de type $T^{#2}$ présente les valeurs les plus élevées de $d_{\text{interslab}}$ (elles apparaissent en trait gras sur la figure). Au début de la première charge, dans le domaine monophasé $T^{#2}$, une faible augmentation de la distance interfeuille est observée. En effet, la désintercalation des ions lithium de la structure conduit à une augmentation des répulsions électrostatiques entre les couches d'oxygène : les ions lithium ne jouent alors plus leur rôle d'écran. Lorsque la désintercalation se poursuit, avec la formation de la phase $O6_1$, une diminution soudaine de la distance interfeuille a lieu. Elle résulte de la différence d'environnement pour les ions lithium : un environnement octaédrique dans la structure $O6_1$ et un environnement tétraédrique très distordu dans la structure $T^{#2}$. Une différence très similaire a été observée entre les distances interfeuille des phases $O6$ et $T^{#2}$ formées pour le système $O2\text{-LiCoO}_2$ [6]. Puis, lorsque les ions lithium sont désintercalés de la structure $O6_1$, celle-ci devient suffisamment covalente pour qu'il y ait une diminution des répulsions électrostatiques entre les couches d'oxygène et donc une diminution de la distance interfeuille. Une telle contraction de la distance interfeuille a été déjà observée pour d'autres matériaux lamellaires à haut potentiel, par exemple pour $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$ [36-38] et $\text{Li}_x(\text{Co},\text{M})\text{O}_2$ [39]. Pendant la décharge suivante, la réintercalation du lithium dans la structure conduit à une évolution de la distance interfeuille en fonction de la teneur en lithium similaire à celle qui est observée lors de la première charge, excepté dans le domaine monophasé $T^{#2}$ pour lequel la distance interfeuille reste plus faible que celle observée pour la structure $T^{#2}$ de départ. Lors de la réintercalation du lithium dans la structure, pour $x > 0.67$, la formation de la phase $O6_2$ à partir de la phase $T^{#2}$ conduit à une diminution de l'espace interfeuille du fait de l'occupation de sites octaédriques comme discuté précédemment. Avec l'intercalation d'ions lithium supplémentaires, la diminution de la distance interfeuille se poursuit car les ions lithium font de nouveau écran entre les couches d'oxygène. Au cours de la seconde charge, la structure de type $O6_2$ est maintenue dans tout le domaine de composition en lithium, les modifications de la distance interfeuille deviennent alors classiques : augmentation due aux répulsions électrostatiques $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ dans un premier temps puis forte diminution due au fait de la covalence de la structure hôte.

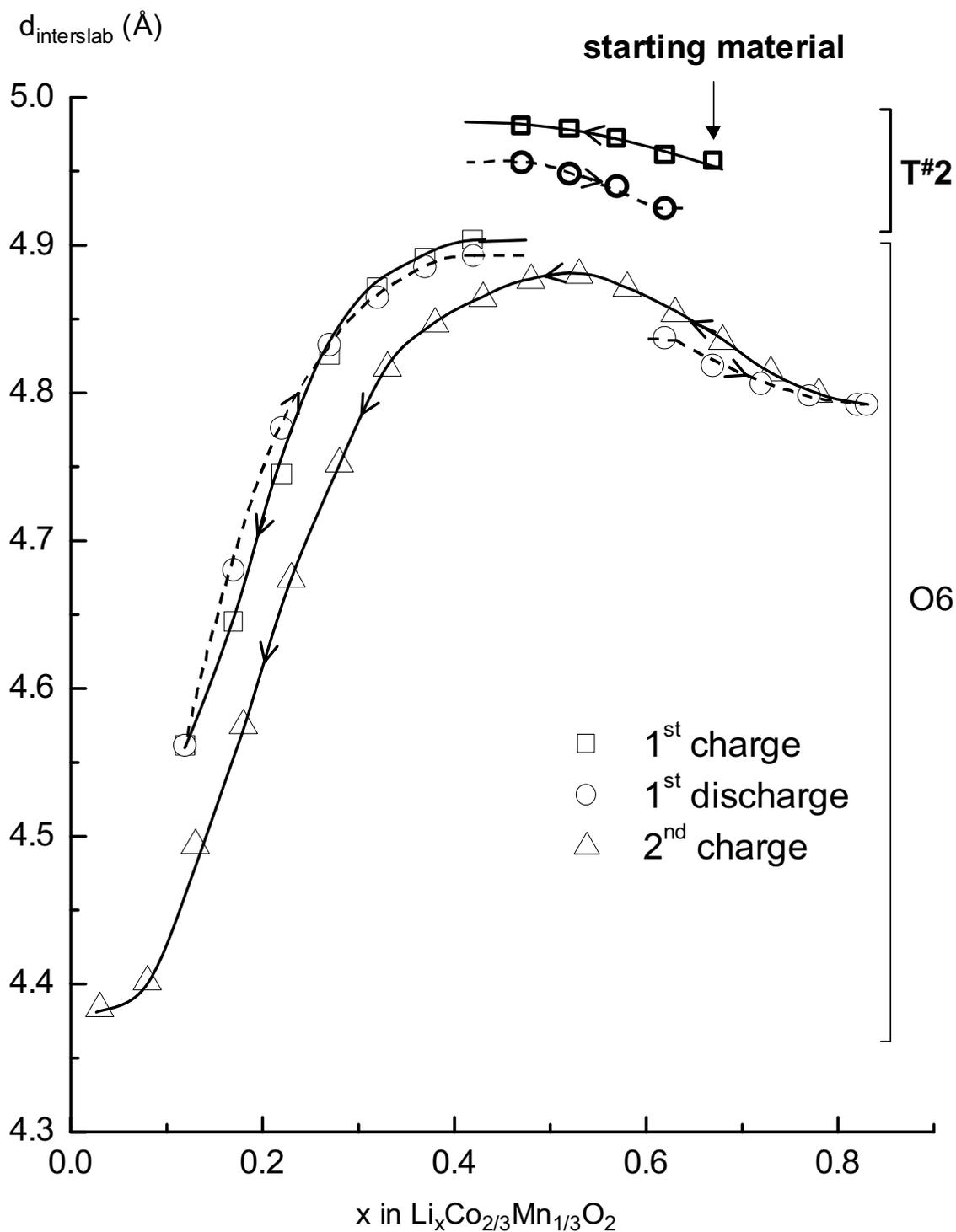


Fig. B-II 7 : Evolution de la distance interfeuillet (paramètre c / nombre de feuillets nécessaires pour décrire la maille) en fonction de la concentration en lithium dans $\text{Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Le domaine T#2 est représenté en traits gras.

2.2.2. Caractérisation structurale de $T^{#2}\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0.51 < x \leq 0.67$) et $T^{#2'}\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0.48 < x \leq 0.50$)

Au début de la désintercalation électrochimique, l'empilement oxygéné de type $T^{#2}$ est maintenu jusqu'à $x = 0.48$. Aucune différence significative n'a été observée par diffraction des rayons X entre les structures $T^{#2}$ et $T^{#2'}$; en effet, la variation de la distance interfeuillelet est continue dans le domaine de composition en lithium $[0.48 - 0.67]$, ne montrant donc aucune variation brutale du paramètre de maille c_{hex} . Un domaine biphasé autour de la composition $\text{Li}_{0.5}\text{MO}_2$ a également été observé pour les systèmes O2-LiCoO_2 [6] et $\text{O3-Li}_x\text{CoO}_2$ [40]. Dans ce dernier système, Shao-Horn et al. ont récemment montré par diffraction électronique que ce domaine biphasé était associé à une distorsion monoclinique observée pour $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ et résultent d'un ordre lithium / lacunes dans l'espace interfeuillelet [30]. Paulsen et al. ont suggéré que le domaine biphasé observé pour la composition $x = 0.5$ dans le système $\text{O2-Li}_x\text{CoO}_2$ [7] pouvait probablement être associé à un ordre lithium / lacunes.

Un affinement par la méthode Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la phase $T^{#2'}\text{-Li}_{0.48}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a été réalisé dans le groupe d'espace orthorhombique Cmca . Les ions cobalt et manganèse occupent statistiquement la position 4a (0, 0, 0) et les ions oxygène la position 8f (0, y, z). Comme nous ne pouvons pas déterminer la position des ions lithium par diffraction des rayons X, nous les avons placés uniquement dans la position 8e ($1/4, y, 1/4$), avec un taux d'occupation de 0.24 ($0.48 / 2$). Pour $T^{#2'}\text{-Li}_{0.48}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, nous avons choisi de fixer les ions lithium uniquement dans le site 8e, par analogie avec les résultats obtenus par Carlier et coll. pour $T^{#2}\text{-Li}_{0.56}\text{CoO}_2$ [6]. Des calculs *ab initio* ont d'autre part montré que pour $x = 0.50$ les ions Li^+ seraient stabilisés uniquement dans le site 8e pour ces structures, et que par contre pour $x > 0.5$ ils seraient distribués sur les deux sites 8e et 8f_{edges}. Les paramètres de maille, les paramètres de la fonction de profil de raies de type Pseudo-Voigt, l'orientation préférentielle selon la direction c_{orth} , les coordonnées y et z de l'oxygène et les paramètres de déplacement atomique isotrope du cobalt, du manganèse et de l'oxygène ont été affinés. Le paramètre de déplacement atomique du lithium a été fixé à une valeur couramment observée dans les oxydes lamellaires (1.2 \AA^2) [41]. Les diagrammes de

diffraction des rayons X expérimental et calculé sont représentés sur la Fig. B-II 8. Les résultats de cet affinement sont reportés dans le

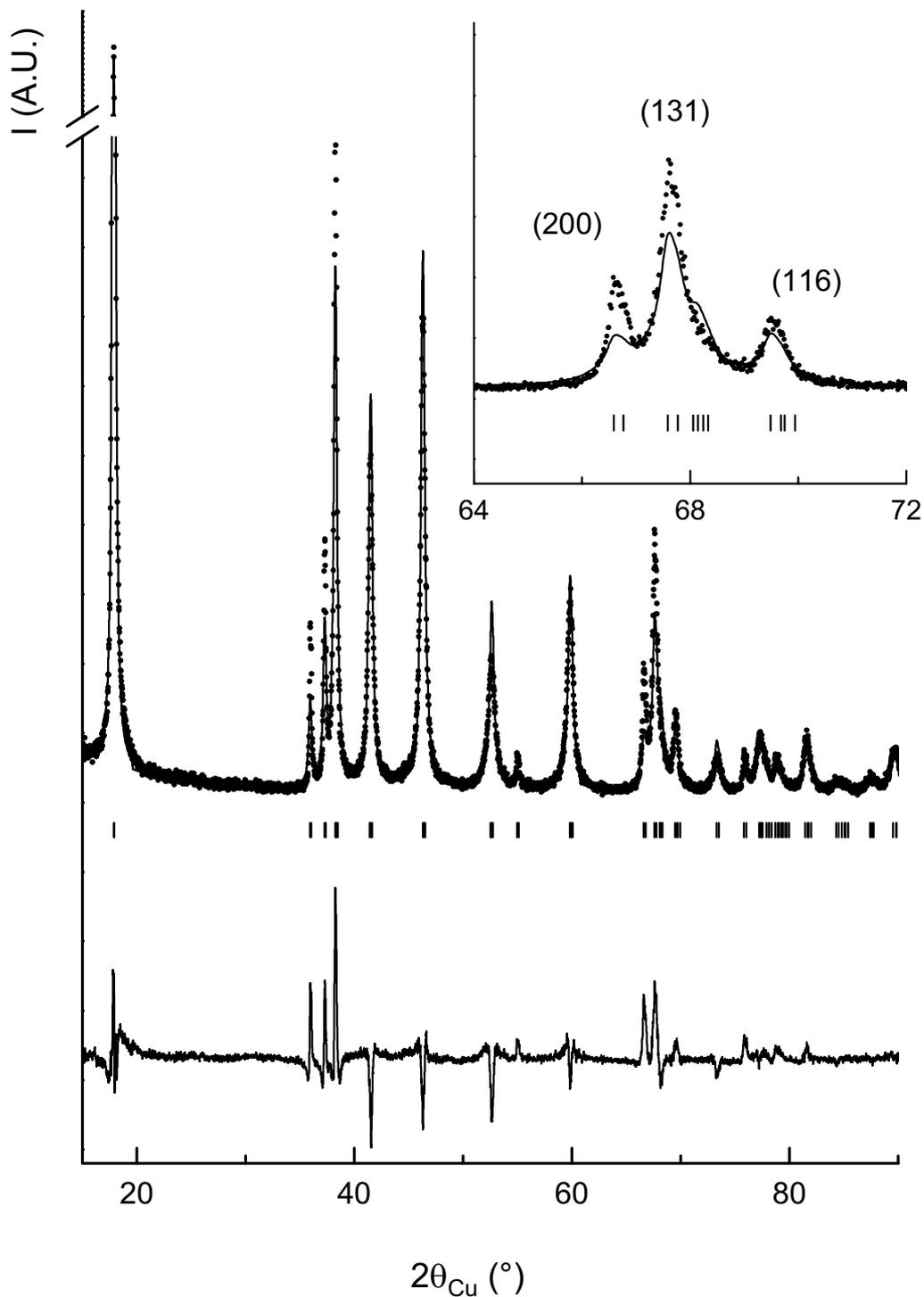


Fig. B-II 8 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé par la méthode Rietveld (-) pour la phase $T^{#2}\text{-Li}_{0.48}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. Un agrandissement dans le domaine angulaire $[64^\circ - 72^\circ]$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) est représenté en insert.

$T^{#2}\text{-Li}_{0.48}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Space group: Cmca

 $a_{\text{orth.}} = 2.8171(1) \text{ \AA}$
 $b_{\text{orth.}} = 4.8559(2) \text{ \AA}$
 $c_{\text{orth.}} = 10.0624(4) \text{ \AA}$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²)
Li (1)	8e	1/4	0.40(3)	1/4	0.24	1.2
Co	4a	0	0	0	0.6667	0.9(6)
Mn	4a	0	0	0	0.3333	0.9(6)
O	8f	0	0.842(3)	0.595(2)	1.0000	1.5(4)

Distances (Å)
 $d_{\text{M-M}} = 2.807(1) \times 4 / 2.817(2) \times 2$
 $d_{\text{M-O}} = 1.923(1) \times 4 / 1.868(2) \times 2$
 $d_{\text{Li}_{8e}\text{-O}} = 2.12(2) \times 2 / 2.08(2) \times 2$
Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
Step scan increment (2θ)	0.02°
Zero point (2θ)	$0.280(1)^\circ$
Number of fitted parameters	18

Profile parameters

Pseudo-voigt function

 $PV = \eta L + (1-\eta)G$ with $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$ $\eta_0 = 0.14(5)$
 $X = 0.008(3)$

Halfwidth parameters

 $U = -0.25(4)$
 $V = 0.48(8)$
 $W = -0.04(1)$

 Preferential orientation of the particles perpendicular to the c-axis : $1.045(2)$
Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution
 $R_{\text{wp}} = 17.6 \% ; R_{\text{B}} = 5.0 \%$

Note : Standard deviations have been multiplied by the Scorer number (3.70) to correct from local correlations.

Tab. B-II I : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour $T^{#2}\text{-Li}_{0.48}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Tab. B-II 1. Les facteurs de reliabilité ($R_{wp} = 17.6\%$, $R_B = 5.0\%$) obtenus pour l'affinement par la méthode Rietveld sont assez bons. Mais la différence $|I_{obs.} - I_{calc.}|$ n'est pas très bien minimisée car le profil des raies n'est pas parfaitement calculé par une fonction de type Pseudo-Voigt : le diagramme de diffraction des rayons X ne présente pas des raies dont la largeur varie continûment avec l'angle de diffraction. Ceci indiquerait la présence de fautes d'empilement de type O6 dans $T^{#2}$ [11,42]. L'affinement montre aussi que les particules présentent une faible tendance à s'orienter perpendiculairement à l'axe $c_{orth.}$ (Tab. B-II 1), en bon accord avec la forme de plaquette des cristallites de la phase de départ [4,5].

En comparaison avec le matériau de départ $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [32], $T^{#2'}\text{-Li}_{0.48}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ est caractérisé, en bon accord avec l'oxydation du métal de transition, par des distances M-O plus courtes (Tab. B-II II). Dans le domaine $T^{#2}\text{-}T^{#2'}$, les distance M-M sont toujours plus courtes que la valeur empirique R_c décrite par J.B Goodenough [43] ($R_c = 2.853 \text{ \AA}$ pour $x = 2/3$ et 2.848 \AA pour $x = 0.48$). Comme les bandes ne sont pas pleines ($\text{Co}^{4+} : d^5$, $\text{Co}^{3+} : d^6$), une délocalisation des électrons est donc possible via le recouvrement des orbitales $t_{2g} - t_{2g}$ à travers les arêtes des octaèdres CoO_6 des feuillet. Dans le même temps, du fait de l'augmentation des répulsions électrostatiques entre les couches d'oxygène au cours de la désintercalation, les distance Li-O augmentent (Tab. B-II II).

Distances	$T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$T^{#2'}\text{-Li}_{0.48}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
M-M (Å)	$2.804(2) \times 4$; $2.813(2) \times 2$	$2.807(2) \times 4$; $2.817(2) \times 2$
M-O (Å)	$1.911(2) \times 4$; $1.912(2) \times 2$	$1.923(2) \times 4$; $1.868(2) \times 2$
Li-O (Å)	$2.10(2) \times 2$; $2.00(2) \times 2$	$2.12(2) \times 4$; $2.08(2) \times 2$

Tab. B-II II : Distances interatomiques calculées pour les phases $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et $T^{#2'}\text{-Li}_{0.48}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

2.2.3. Evolution structurale de $\text{O6}_1\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0.12 < x \leq 0.39$)

Le diagramme de diffraction des rayons X de $\text{Li}_{0.33}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ est caractéristique d'un empilement oxygéné O6 qui est stabilisé à haut potentiel dans le domaine de composition en lithium [0.12 – 0.39]. Comme indiqué sur la vue en perspective reporté sur la

Fig. B-II 9, la structure inusuelle O6 peut être décrite par six feuillets MO_2 assemblés le long de l'axe c_{hex} . Tous les octaèdres LiO_6 partagent d'un côté une face et de l'autre trois arêtes avec les octaèdres MO_6 , comme dans la structure O2 [5]. Cependant, l'existence de deux types de feuillets MO_2 différencie la structure O6 de O2. Dans le premier type de feuillets MO_2 , les octaèdres MO_6 partagent uniquement des faces avec les octaèdres LiO_6 , alors que dans le second type, les octaèdres MO_6 partagent uniquement des arêtes avec les octaèdres LiO_6 .

L'empilement O6 est décrit dans le groupe d'espace R-3m : les ions lithium occupent des sites octaédriques (position 6c) et deux couches différentes d'ions cobalt et manganèse ($\text{Co}(1) / \text{Mn}(1)$ en position 3a et $\text{Co}(2) / \text{Mn}(2)$ en position 3b) existent. Il y a aussi deux types d'ions oxygène : O(1) et O(2), tous les deux en position 6c. Nous avons affiné le diagramme de diffraction des rayons X d'une phase O6, $\text{Li}_{0.33}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, par la méthode Rietveld. La position des ions lithium a été fixée en 6c (0, 0, 1/12), l'occupation du site étant de 0.33 et la valeur 1/12 pour z correspondant à la position centrale de l'espace interfeuillelet. Les octaèdres LiO_6 ne sont cependant pas symétriques : ils partagent une face avec un octaèdre CoO_6 d'un côté et trois arêtes avec trois octaèdres CoO_6 de l'autre, la position réelle du lithium est donc légèrement différente de $z = 1/12$. Les positions atomiques à affiner sont les coordonnées des oxygènes. Nous avons aussi affiné l'orientation préférentielle selon l'axe c_{hex} et les paramètres de déplacement atomique isotrope des ions cobalt, manganèse et oxygène. Le paramètre de déplacement atomique isotrope du lithium a été fixé à une valeur généralement observée pour ce type de composé (1.2 \AA^2) [44]. Les diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé sont représentés sur la Fig. B-II 10. Les résultats de l'affinement sont reportés dans le Tab. B-II III. L'affinement montre que les cristallites présentent une orientation préférentielle selon la direction c_{hex} , en bon accord avec leurs formes de plaquettes hexagonales (Tab. B-II III). Dans cette structure, avec les ions cobalt et manganèse dans deux sites cristallographiques 3a et 3b, chaque position indépendante des ions oxygène génère deux couches d'oxygène appartenant au même feuillet $(\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: le groupe d'espace permet donc de différencier les feuillets $(\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$. Les octaèdres partageant des faces avec les octaèdres LiO_6 ont des distances M-O égales à $1.873(3) \text{ \AA}$, alors que les octaèdres partageant des arêtes avec les octaèdres LiO_6 ont des distances M-O égales à $1.867(3) \text{ \AA}$. Mendiboure et coll. ont précédemment suggéré que, pour $\text{O6-Li}_x\text{CoO}_2$, l'existence de deux types de feuillets pouvait être due à une mise en ordre des charges des ions Co^{4+} et Co^{3+} . Les ions cobalt

trivalents seraient en effet principalement localisés dans les feuillets dans lesquels les octaèdres CoO_6 partagent des faces avec les octaèdres LiO_6 , alors que les ions cobalt tétravalents seraient dans les autres feuillets dans lesquels les octaèdres CoO_6 partagent des arêtes avec LiO_6 . Carlier et al. ont étudié les compositions $\text{O6-Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ et $\text{O6-Li}_{0.33}\text{CoO}_2$ par le calcul de spins polarisés, mais cet ordre des charges n'a pas été prédit. De plus, dans l'oxyde mixte de lithium, de cobalt et de manganèse, un ordre des charges des ions Co^{3+} , Co^{4+} et Mn^{4+} n'est pas possible car les ions Co^{3+} et Mn^{4+} ne sont pas ordonnés dans le matériau de départ $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. La ségrégation des métaux de transition trivalents et tétravalents ne peut donc pas expliquer la formation de la structure O6.

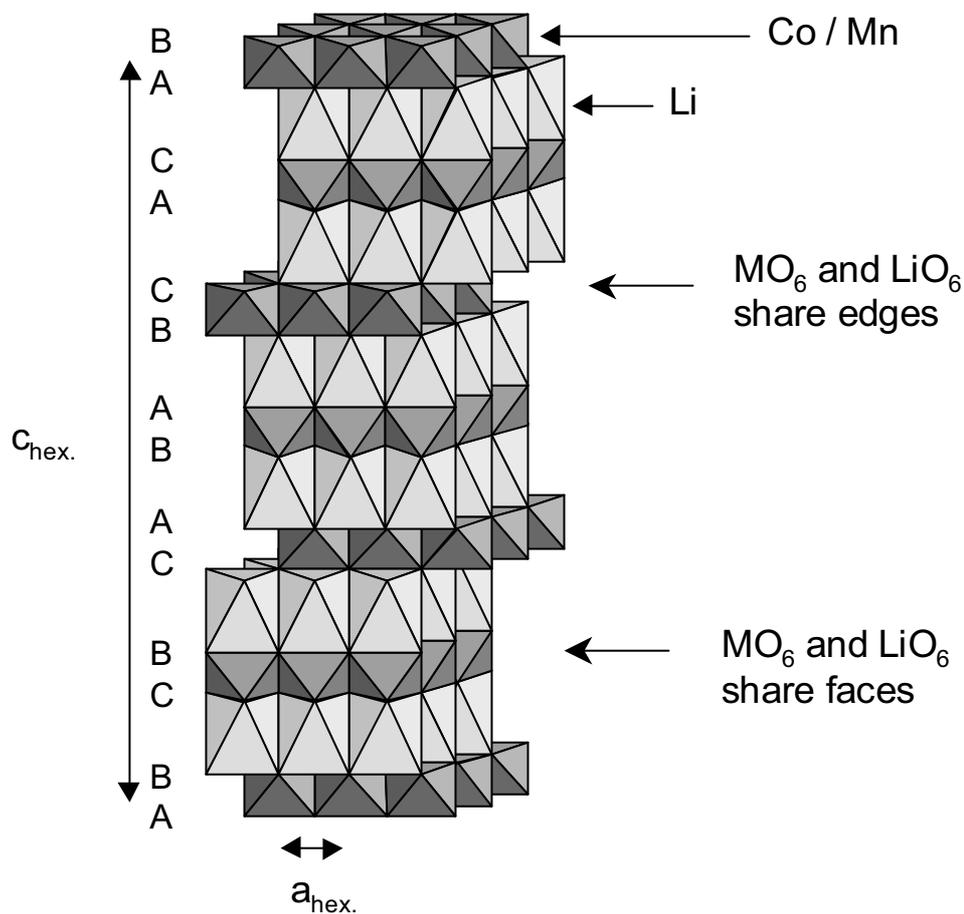


Fig. B-II 9 : Empilement O6.

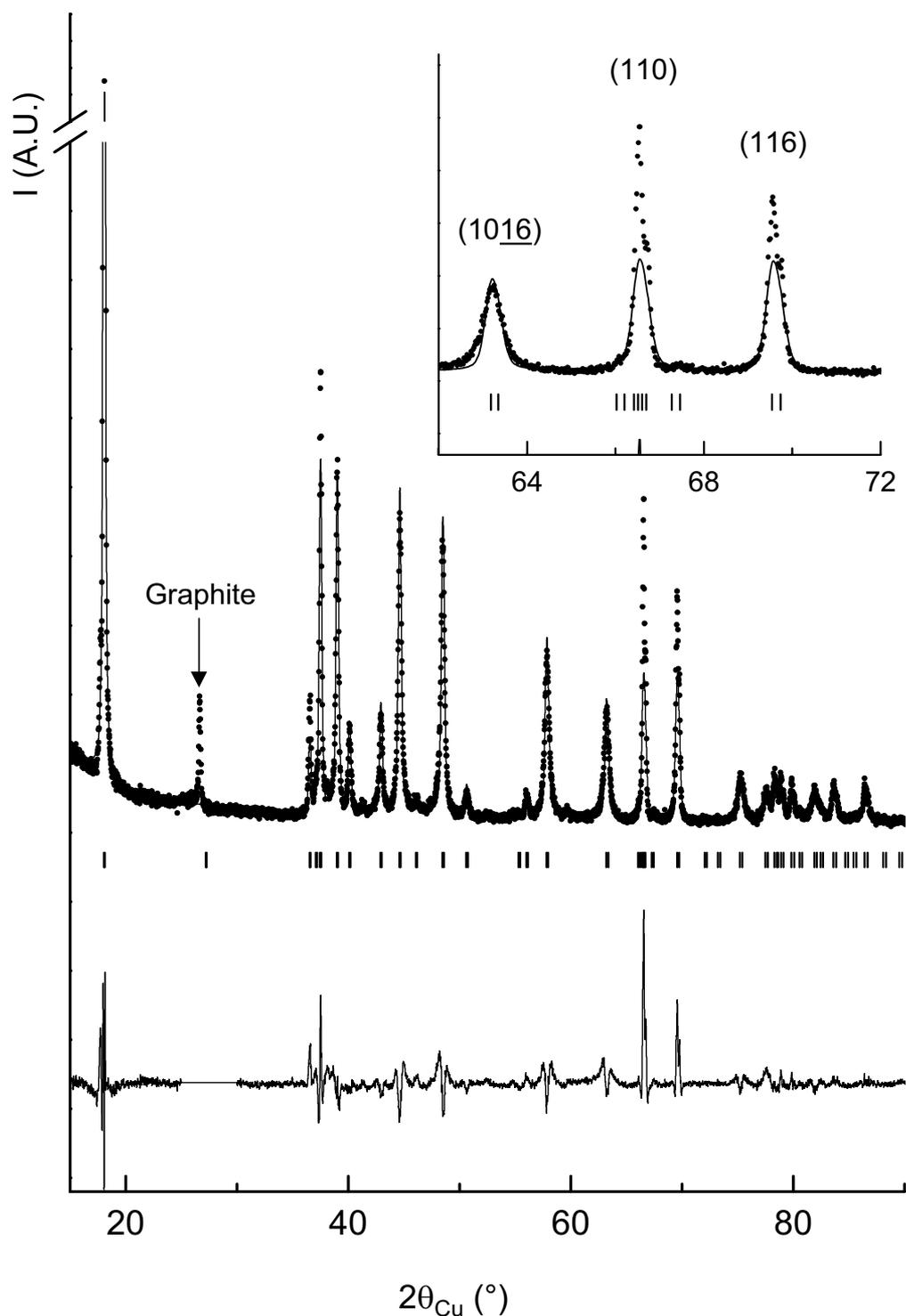


Fig. B-II 10 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé par la méthode Rietveld (-) pour la phase $\text{O6}_1\text{-Li}_{0.33}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. Un agrandissement dans le domaine angulaire $[62^\circ - 72^\circ]$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) est représenté en insert.

O6₁-Li_{0.33}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂						
Space group: R-3m						
$a_{\text{hex.}} = 2.811(3) \text{ \AA}$						
$c_{\text{hex.}} = 29.556(3) \text{ \AA}$						
Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²)
Li	6c	0	0	1/12	0.3333	1.2
Co (1)	3a	0	0	0	0.6667	0.5(2)
Mn(1)	3a	0	0	0	0.3333	0.5(2)
Co (2)	3b	0	0	0.5	0.6667	0.5(2)
Mn(2)	3b	0	0	0.5	0.3333	0.5(2)
O (1)	6c	0	0	0.198(6)	1.0000	1.9(3)
O (2)	6c	0	0	0.365(6)	1.0000	1.9(3)
Distances (Å)						
$d_{\text{M-M}}$	$2.811(1) \times 6$					
$d_{\text{M}_{3\text{a}}\text{-O}}$	$1.873(6) \times 6$					
$d_{\text{M}_{3\text{b}}\text{-O}}$	$1.867(6) \times 6$					
$d_{\text{Li-O}}$	$2.37(3) \times 3 / 2.10(4) \times 3$					
Conditions of the run						
Temperature	300 K					
Angular range	$5^{\circ} \leq 2\theta \leq 120^{\circ}$					
Step scan increment (2θ)	0.02°					
Zero point (2θ)	0.058(2)°					
Number of fitted parameters	16					
Profile parameters						
Pseudo-voigt function						
PV = $\eta L + (1-\eta)G$ with $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$					$\eta_0 = 0.58(8)$	
					$X = 0.0007(1)$	
Halfwidth parameters					$U = -0.11(2)$	
					$V = 0.27(3)$	
					$W = -0.018(5)$	
Preferential orientation of the particles perpendicular to the c-axis :					1.027(9)	

Tab. B-II III : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour $\text{O6}_1\text{-Li}_{0.33}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

2.2.4. Evolution structurale de $\text{O6}_2\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0.69 < x \leq 0.90$)

La structure $\text{O6}_2\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ est formée à bas potentiel (~ 2.8 V) au cours de la première décharge de la batterie $\text{Li} // \text{Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et elle est ensuite maintenue dans tout le domaine de potentiel (Fig. B-II 4 et Fig. B-II 5). La Fig. B-II 11 présente la comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des phases O6_1 et O6_2 formées respectivement pour $x = 0.33$ et $x = 0.80$. Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase $\text{O6}_2\text{-Li}_{0.80}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ peut être totalement indexé dans le groupe d'espace R-3m avec $a = 2.812(5)$ Å et $c = 29.039(1)$ Å, mais la largeur des raies ne varie pas continûment avec l'angle de diffraction : les raies de diffraction $(00l)$ et $(11l)$ sont fines alors que les raies $(10l)$ et $(01l)$ sont élargies. Seulement un affinement des paramètres de maille a donc été réalisé en "full pattern matching". La comparaison du diagramme de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour cette phase est présentée sur la Fig. B-II 12.

A notre connaissance, c'est la première fois qu'une structure "O6" est observée dans le domaine de composition $0.67 < x \leq 1$. De plus, comme la formation de la phase O6_2 est irréversible contrairement à celle de la phase O6_1 , il doit exister une différence structurale entre ces deux phases. Malheureusement comme la phase O6_2 présente une structure fautée, la diffraction des rayons X ou des neutrons n'a pas permis de la caractériser précisément.

L'intercalation d'ions lithium dans $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ induit une réduction des Mn^{4+} en Mn^{3+} : du fait de l'effet Jahn-Teller ($\text{Mn}^{3+} d^4 : t_{2g}^3 e_g^1$), les octaèdres Mn^{3+}O_6 sont distordus avec quatre distances courtes et deux longues. Les ions Mn^{3+} seraient donc fortement instables dans l'environnement très symétrique des feuillets $(\text{Co}^{3+}_{2/3}\text{Mn}^{4+}_{1/3})\text{O}_2$. Il y aurait donc au début de la réduction une forte force motrice conduisant à la dismutation des ions Mn^{3+} ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$) et permettant la migration des espèces Mn^{2+} formées du feuillet vers l'espace interfeuillet et la stabilisation des ions Mn^{4+} formés dans les feuillets. Comme indiqué sur la courbe électrochimique de la Fig. B-II 3, cette migration se traduirait par des "oscillations" du potentiel de relaxation dans le domaine de composition $[0.67 - 0.69]$ [34], qui montrent effectivement que la distribution cationique n'est pas bien définie car l'énergie de ce matériau ne varie pas continûment avec la composition.

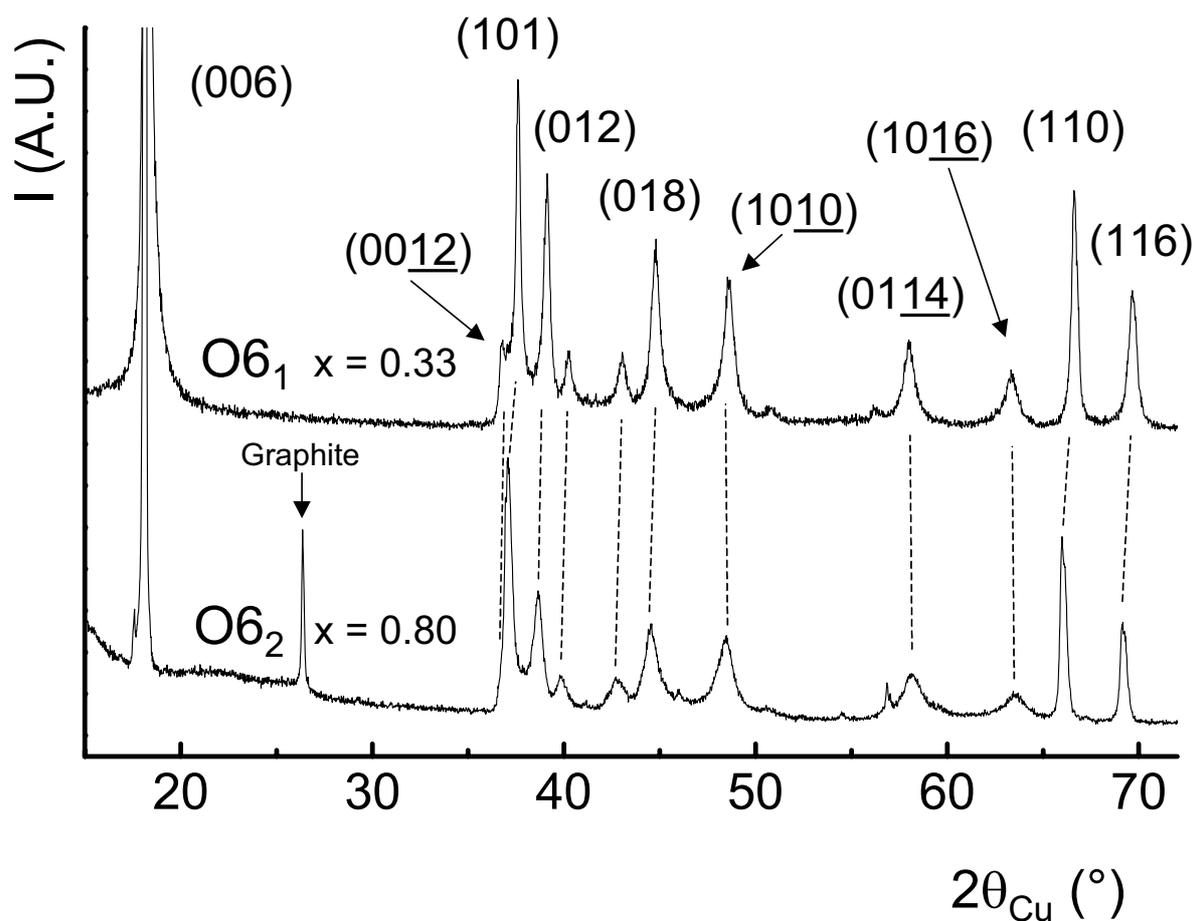


Fig. B-II 11 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des phases O6₁-Li_{0.33}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂ et O6₂-Li_{0.80}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂.

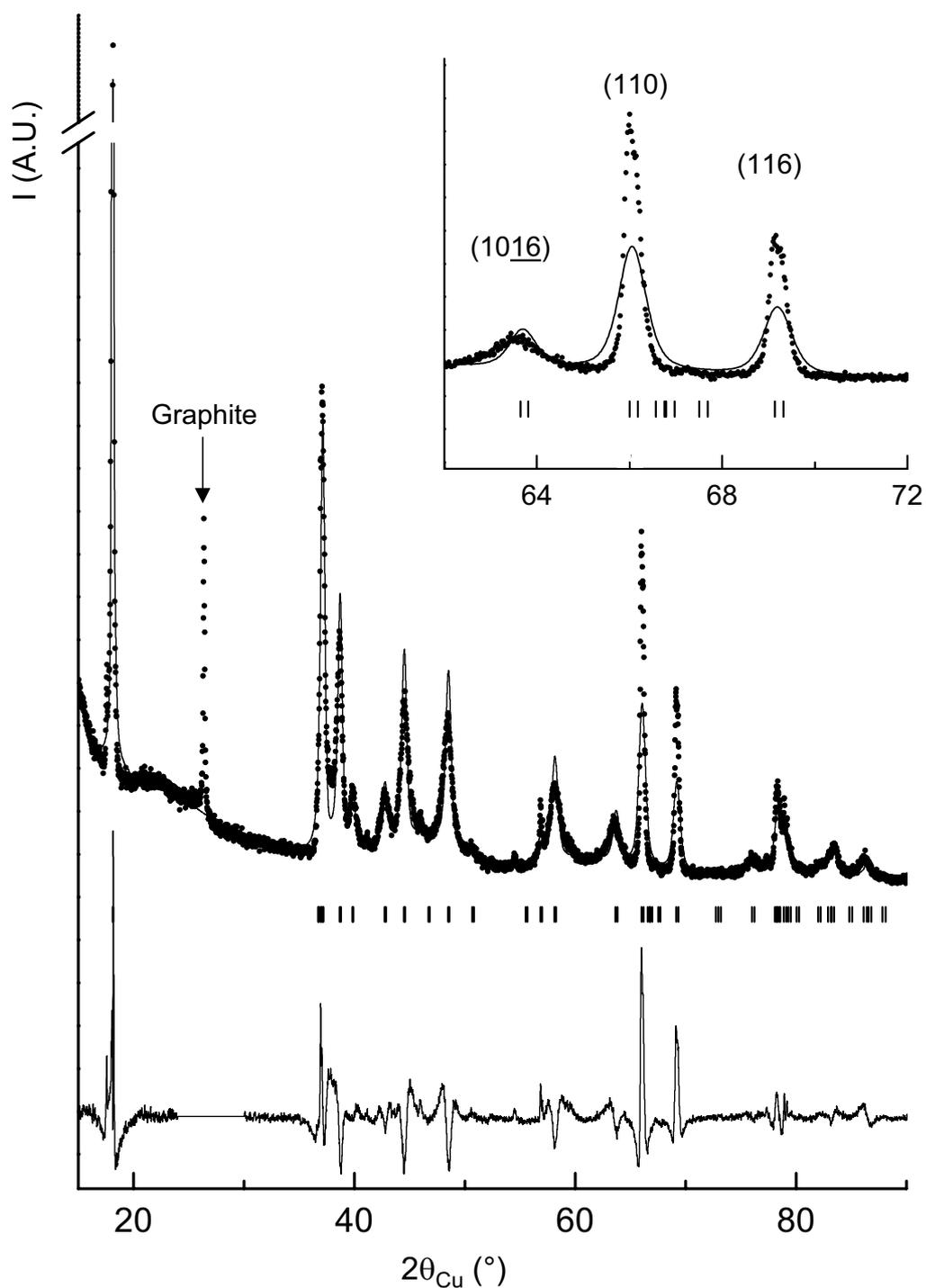


Fig. B-II 12 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé en “full pattern matching” (-) pour la phase $\text{O6}_2\text{-Li}_{0.80}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. Un agrandissement dans le domaine angulaire $[62^\circ - 72^\circ]$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) est représenté en insert.

Les “oscillations ” du potentiel correspondent à l’intercalation de 0.02 ion lithium et donc à la réduction de 0.02 ion Mn^{4+} en Mn^{3+} , et donc à la migration possible de 0.01 ions Mn^{2+} du feuillet vers l’espace interfeuillet. 0.01 correspond en fait à 3 % de la totalité des ions manganèse présents dans le matériau. Il apparaît donc que seule une faible quantité des ions manganèse aurait migré : après la formation de la phase $O6_2$, la migration s’arrête rapidement. Ceci est en bon accord avec les deux points suivants :

- Lorsque la réduction du métal se poursuit, la proportion des ions Mn^{3+} par rapport aux ions Co^{3+} et Mn^{4+} augmente dans le feuillet, permettant une meilleure stabilisation de ces ions sans nécessité de dismutation et de migration,
- Comme la réduction du manganèse se fait avec l’augmentation de la quantité de lithium dans l’espace interfeuillet, très rapidement la stabilisation des ions manganèse dans l’espace interfeuillet devient impossible, du fait de la forte répulsion électrostatique entre les ions manganèse et lithium.

La formation de la structure $O6_2$, avec des ions manganèse dans l’espace interfeuillet qui relie les feuillets entre eux, empêche la formation de l’empilement $T^{\#}2$ lors de la charge suivante.

Conclusion

La phase $T^{\#}2-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ présente de bonnes propriétés de cyclage électrochimiques avec une capacité de 220 mA.h.g^{-1} répartie entre deux domaines de potentiel. Comme le potentiel dans le domaine de composition en lithium $0.67 < x \leq 1$ (environ 2.8 V) est trop bas pour des applications dans des batteries Li-Ion, la capacité efficace est en fait de 155 mA.h.g^{-1} avec un potentiel moyen de 4.3 V.

Plusieurs transitions de phase ont lieu au cours du cyclage et l’une d’entre elles, correspondant à la formation de $O6_2-Li_xCo_{2/3}Mn_{1/3}O_2$, est irréversible. Les performances électrochimiques ne sont pas altérées par cette transition de phase et la capacité du matériau est maintenue. Cependant, la structure $O6_2$ formée, les variations de la distance interfeuillet, et donc du volume de l’électrode sont alors diminuées.

La transition irréversible $T^{\#}2 \rightarrow O6_2$ serait due à la migration de cations du feuillet vers l’espace interfeuillet, des ions manganèse divalents migreraient après dismutation.

Chapitre III : Stabilité thermique de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

La phase $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ étant métastable, nous nous sommes intéressés à sa stabilité thermique. En effet, dans le cas de $\text{O}2\text{-LiCoO}_2$, il y a une transition de phase irréversible en $\text{O}3\text{-LiCoO}_2$ dès 150°C [5] : les phases formées en température gardent une morphologie proche de celle de $\text{O}2\text{-LiCoO}_2$, mais présentent des courbes de cyclage galvanostatique très similaires à celles obtenues pour un matériau $\text{O}3\text{-LiCoO}_2$ stœchiométrique préparé par calcination directe des oxydes [45,46].

1. Partie expérimentale

1.1. Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sous O_2 sur un appareil Setaram MTB 10, dans un creuset d'alumine, de l'ambiante à 600°C , avec une vitesse de chauffe de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La masse de l'échantillon était d'environ 50 mg.

1.2. Préparation des matériaux

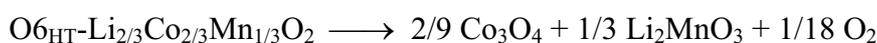
Pour l'étude en température réalisée par diffraction des rayons X, différents échantillons de 500 mg de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ont été traités thermiquement sous oxygène pendant une heure, à différentes températures, entre 300°C et 800°C par pas de 100°C . Ils ont ensuite été trempés à l'air et conservés en boîte sèche sous argon.

Pour caractériser la structure de la phase obtenue après le traitement thermique de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 2 g de la phase de départ ont été traités thermiquement à 460°C pendant 24 h sous O_2 .

2. Domaine de stabilité de la phase $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Afin d'étudier la stabilité thermique de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, nous avons réalisé une étude par thermogravimétrie. La Fig. B-III 1 présente la perte de masse associée au traitement thermique de la phase $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ entre l'ambiante et 600°C. Entre 25°C et 550°C, deux pertes de masse sont observées, elles correspondent chacune seulement à ~ 0.2 % et sont donc négligeables. La composition chimique du matériau reste donc a priori identique à celle du matériau de départ. Après 550°C, la perte de masse commence à être significative.

Nous avons ensuite réalisé l'étude par diffraction des rayons X de plusieurs échantillons de la phase $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, traités thermiquement à des températures variant de 300°C à 800°C, par pas de 100°C. La Fig. B-III 2 représente les différents diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons obtenus après traitement thermique. Un agrandissement de ces diagrammes dans le domaine angulaire [17° - 20°] ($2\theta_{\text{Cu}}$) est aussi représenté sur la Fig. B-III 3. A 300°C, qui est une température très proche de la température à laquelle est réalisé l'échange ionique en sels fondus (280°C), l'échantillon reste monophasé, la phase $T^{\#}2$ est pure. A partir de 400°C, plusieurs nouvelles raies apparaissent ; à 500°C la phase $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ s'est d'ailleurs complètement transformée en une nouvelle phase pure $\text{O}6\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Afin d'éviter toutes confusions avec les phases $\text{O}6_1\text{-Li}_{[0.12-0.39]}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et $\text{O}6_2\text{-Li}_{[0.69-0.90]}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ obtenues par électrochimie à partir de la phase $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($\text{O}6_1$ et $\text{O}6_2$ sont respectivement décrites aux paragraphes B-II 2.2.3. et B-II 2.2.4.), nous noterons dans la suite cette phase $\text{O}6_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Son diagramme est indexé dans le groupe d'espace R-3m avec $a_{\text{hex.}} = 2.8058(2) \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 29.527(2) \text{ \AA}$. A 600°C, la phase $\text{O}6_{\text{HT}}$ se décompose et disparaît au profit de deux nouvelles phases : Li_2MnO_3 et Co_3O_4 , qui sont pures à 800°C. Les attributions des raies de chacune de ces deux phases sont indiquées sur la Fig. B-III 2. Aucune autre raie de diffraction n'est visible, nous pouvons donc écrire la réaction suivante caractérisant la décomposition de la phase $\text{O}6_{\text{HT}}$:



Les clichés de microscopie électronique à balayage nous ont également permis de suivre l'évolution de la morphologie des différents échantillons traités thermiquement. La Fig. B-III 4 représente les clichés obtenus pour certains échantillons (300°C, 500°C, 600°C et 800°C) à deux grossissements différents (3 μm et 600 nm). A 300°C nous retrouvons la forme des cristaux déjà reportée pour $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [32]. Ces cristaux ont un diamètre compris entre 2 et 5 μm et une épaisseur comprise entre 0.5 et 1 μm . A 500°C, quand la phase O6_{HT} est obtenue, très peu de modifications apparaissent à la surface des cristaux : néanmoins, leurs tranches apparaissent moins lisses et présentent un aspect "ondulé". A 600°C, lors de la décomposition, une partie de la matière semble s'être extraite des cristallites en fines tranches, parallèlement aux plaquettes hexagonales, conduisant ainsi à une exfoliation de chaque cristallite en plusieurs cristallites (entre 2 et 3 en moyenne) de diamètres identiques aux précédentes et d'épaisseur environ 200 nm.

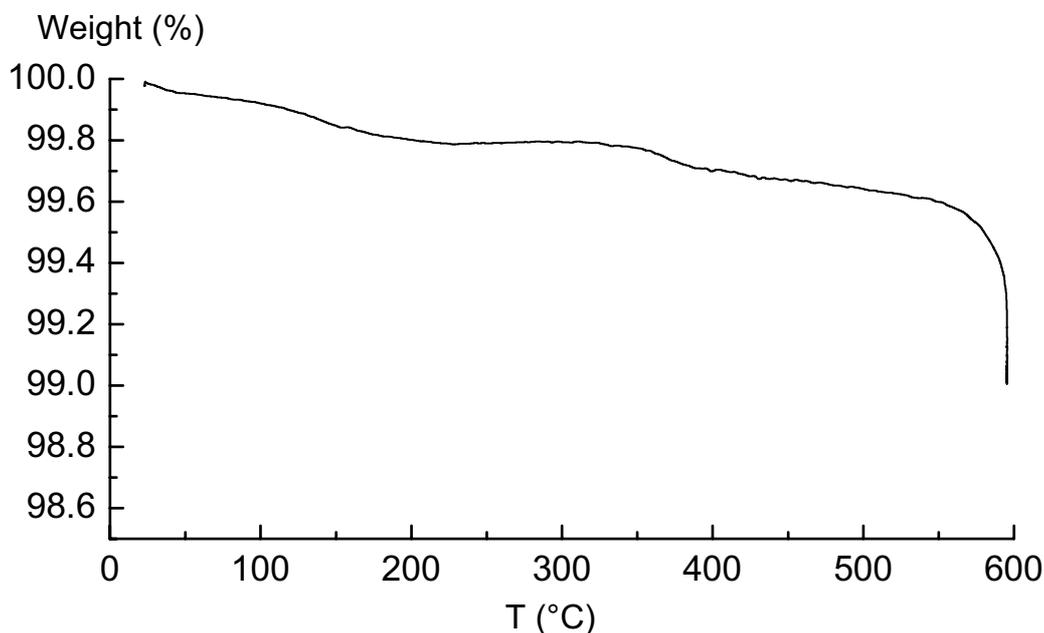


Fig. B-III 1 : Perte de masse enregistrée lors du traitement thermique de la phase $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ entre l'ambiante et 600°C.

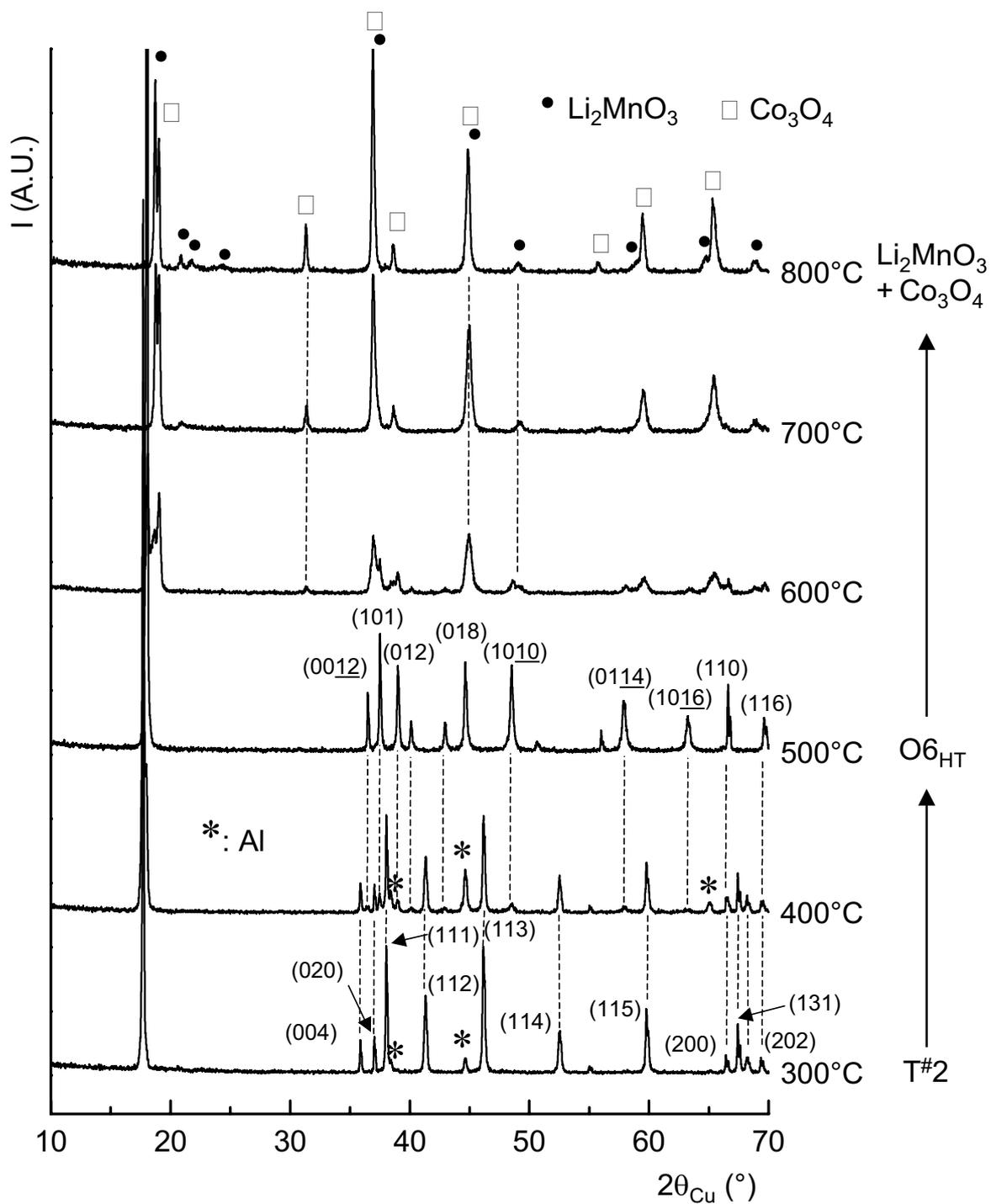


Fig. B-III 2 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ en fonction de la température.

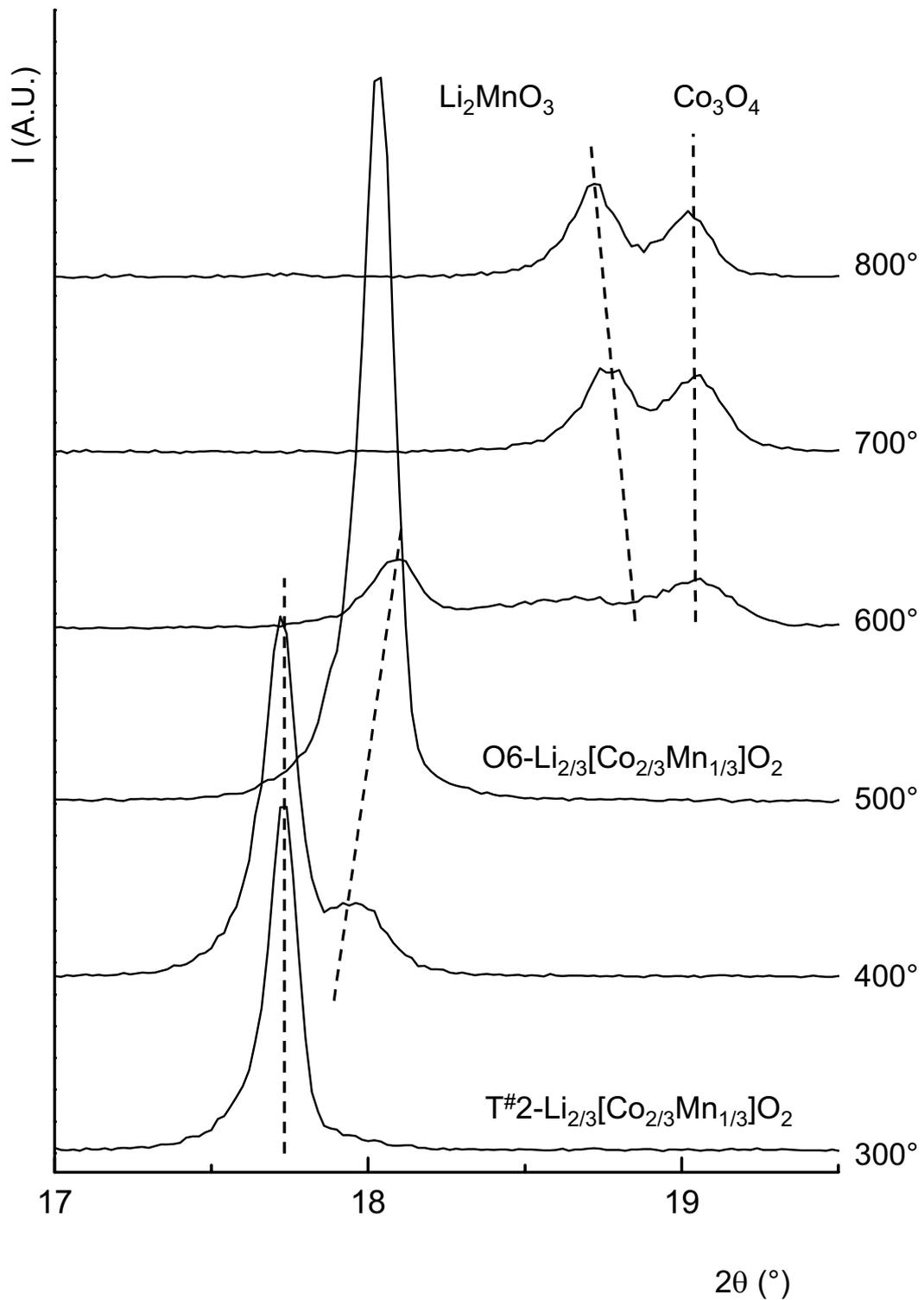


Fig. B-III 3 : Agrandissement dans le domaine angulaire $[17^\circ - 20^\circ]$ ($2\theta_{\text{Cu}}$) des diagrammes de diffraction des rayons X de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ chauffé à différentes températures.

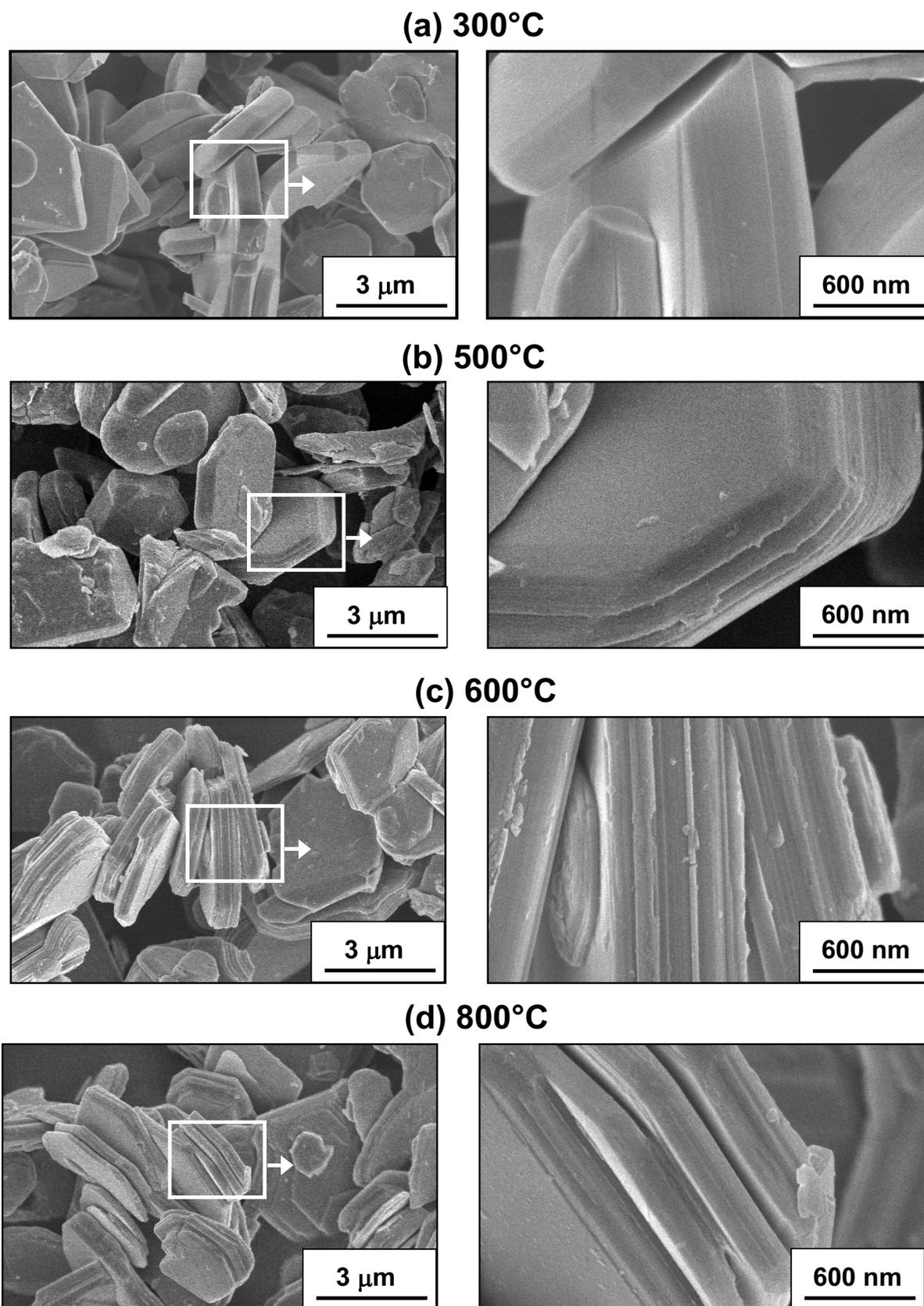


Fig. B-III 4 : Clichés de microscopie électronique à balayage de certains échantillons de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, traités thermiquement à 300°C, 500°C, 600°C et 800°C.

3. Caractérisation de $\text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ par diffraction des neutrons

Contrairement aux phases O6_1 et O6_2 obtenues électrochimiquement, la phase $\text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ est bien cristallisée, il est donc possible de localiser le lithium dans la structure par diffraction des neutrons en utilisant les cartes de Fourier différence de la densité nucléaire.

Dans un premier temps, nous avons considéré la structure hôte obtenue lors de l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode Rietveld, tous les paramètres structuraux ont été fixés (*i.e.* $(\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})_{3a, 3b}(\text{O}_2)_{6c}$). Les atomes de Co et Mn ont été distribués dans les positions 3a (0, 0, 0) et 3b (0, 0, 1/2) et les atomes d'oxygène dans les positions 6c (0, 0, ~0.20) et 6c (0, 0, ~0.37) du groupe d'espace R-3m. Les paramètres de déplacement atomique (B) du cobalt, du manganèse et de l'oxygène ont été fixés à 0.5 \AA^2 , une valeur courante dans ce type de structure lamellaire, et tous les sites ont été contraints à être complètement occupés. Seuls les paramètres de maille et les coefficients de la fonction de profil de type Pseudo-Voigt ont été affinés. Comme attendu, les paramètres de maille ont convergé vers des valeurs qui sont en parfait accord avec celles issues des données de diffraction des rayons X ($a_{\text{hex.}} = 2.8058(2) \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.}} = 29.528(1) \text{ \AA}$).

Les cartes de Fourier différence de densité nucléaire, calculées dans des plans parallèles au plan (100) en $x = 0, 1/3$ et $2/3$, ont alors été utilisées pour localiser les atomes de lithium dans la structure. Elles sont données à la Figure B-III 5. La totalité de la densité nucléaire résiduelle a clairement été localisée à la position 6c (0, 0, $\sim \pm 0.08$) (les positions équivalentes $(1/3, 2/3, 2/3 \pm 0.08)$ et $(2/3, 1/3, 1/3 \pm 0.08)$ sont aussi parfaitement visibles sur ces cartes).

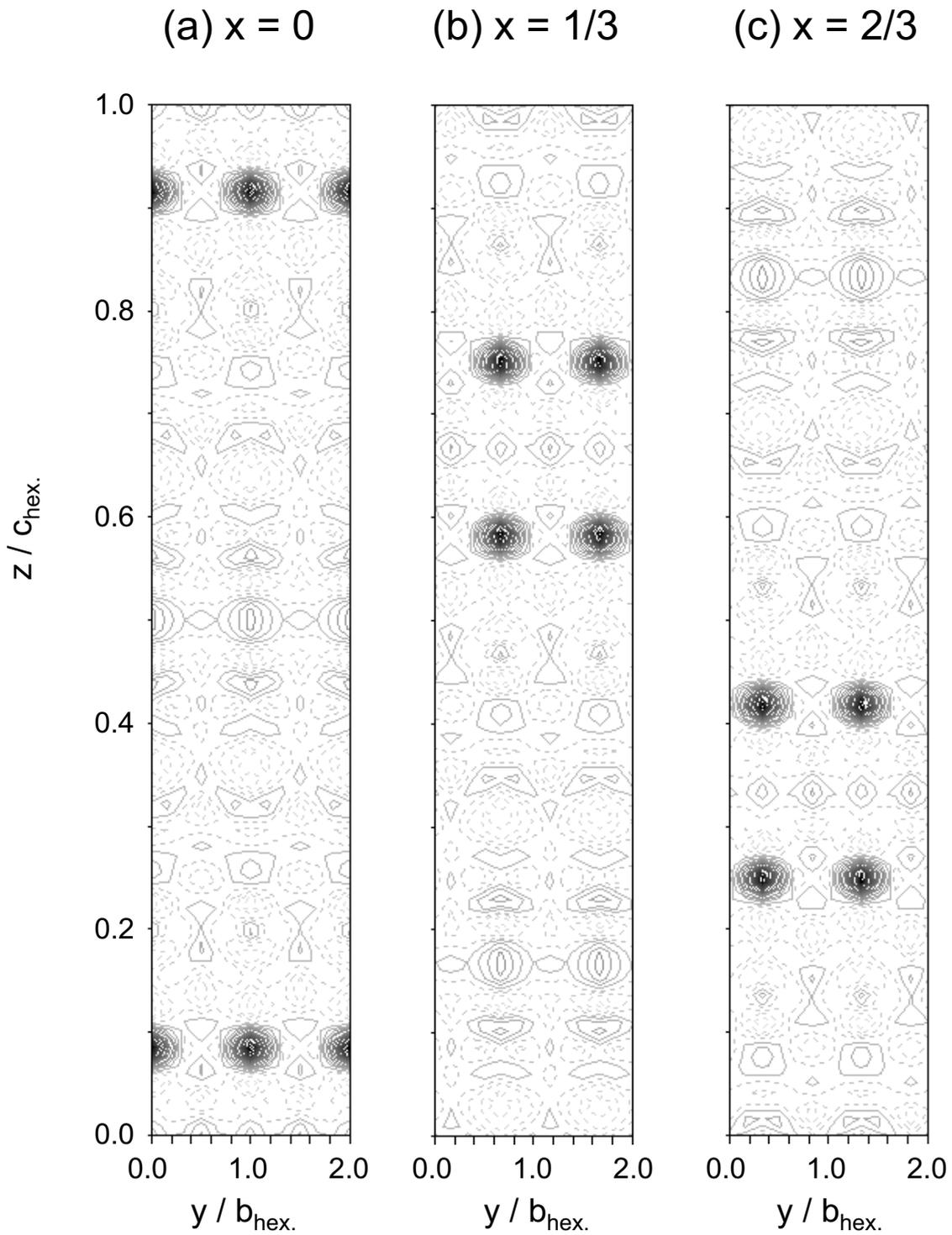


Fig. B-III 5 : Cartes de Fourier de la différence de densité nucléaire, calculées dans des plans parallèles au plan (100), en $x = 0, 1/3$ et $2/3$.

Dans un deuxième temps, nous avons donc ajouté les atomes de lithium au modèle structural considéré pour l'affinement des données de diffraction des neutrons par la méthode de Rietveld, ils ont été placés dans la position 6c (0, 0, ~ 0.08). Les paramètres décrits précédemment ont été affinés, mais aussi les coordonnées z des atomes d'oxygène, la coordonnée z et le taux d'occupation des atomes de lithium dans le site 6c, et tous les paramètres de déplacement atomique (B). Les diagrammes de diffraction des neutrons expérimental et calculé correspondants sont représentés sur la Figure B-III 6 et les résultats de cet affinement sont reportés dans le Tab. B-III I. L'introduction du lithium dans la structure conduit à une importante diminution des facteurs de reliabilité ($R_{\text{bragg}} = 7.46\%$ et $R_{\text{wp}} = 24.0\%$). Néanmoins, la différence $|I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}|$ reste mal minimisée : les raies (0012) et (110) sont visiblement mal prises en compte par la fonction de profil de type Pseudo-Voigt. Le diagramme de diffraction des neutrons de $\text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ne présente effectivement pas des raies dont la largeur (FWHM) varie continûment avec l'angle de diffraction. Les valeurs des paramètres de déplacement atomique (B) sont très élevées par rapport aux valeurs classiquement observées dans la littérature pour ce type de matériaux [41]. Une caractérisation structurale plus précise de ce matériau est nécessaire. Une étude par diffraction électronique a d'ailleurs déjà montré que les cristaux de O6_{HT} sont systématiquement maclés, le maclage se traduisant par une inversion de $a_{\text{hex.}}$ et $b_{\text{hex.}}$. Des études supplémentaires sont donc indispensables afin de comprendre en particulier l'origine de ce maclage et son influence sur le diagramme de diffraction des rayons X par exemple. Nous pouvons néanmoins noter que la détermination de la structure moyenne de O6_{HT} a été réalisée, les cartes de Fourier de la différence de densité nucléaire ne montrent d'ailleurs aucune densité nucléaire résiduelle significative.

Les octaèdres MO_6 partageant des faces avec les octaèdres LiO_6 ont des distances M-O égales à $1.914(6) \text{ \AA}$ ($\times 6$), alors que les octaèdres MO_6 partageant des arêtes avec les octaèdres LiO_6 ont des distances M-O égales à $1.912(6) \text{ \AA}$ ($\times 6$). Ces distances sont, comme attendu du fait de la même formule chimique, très proches de celles obtenues pour $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (M-O = $1.911(1) \text{ \AA}$ ($\times 4$) et M-O = $1.912(2) \text{ \AA}$ ($\times 2$)). La transition $T^{#2} \rightarrow \text{O6}_{\text{HT}}$ permet de stabiliser le lithium dans des sites octaédriques (dans la phase

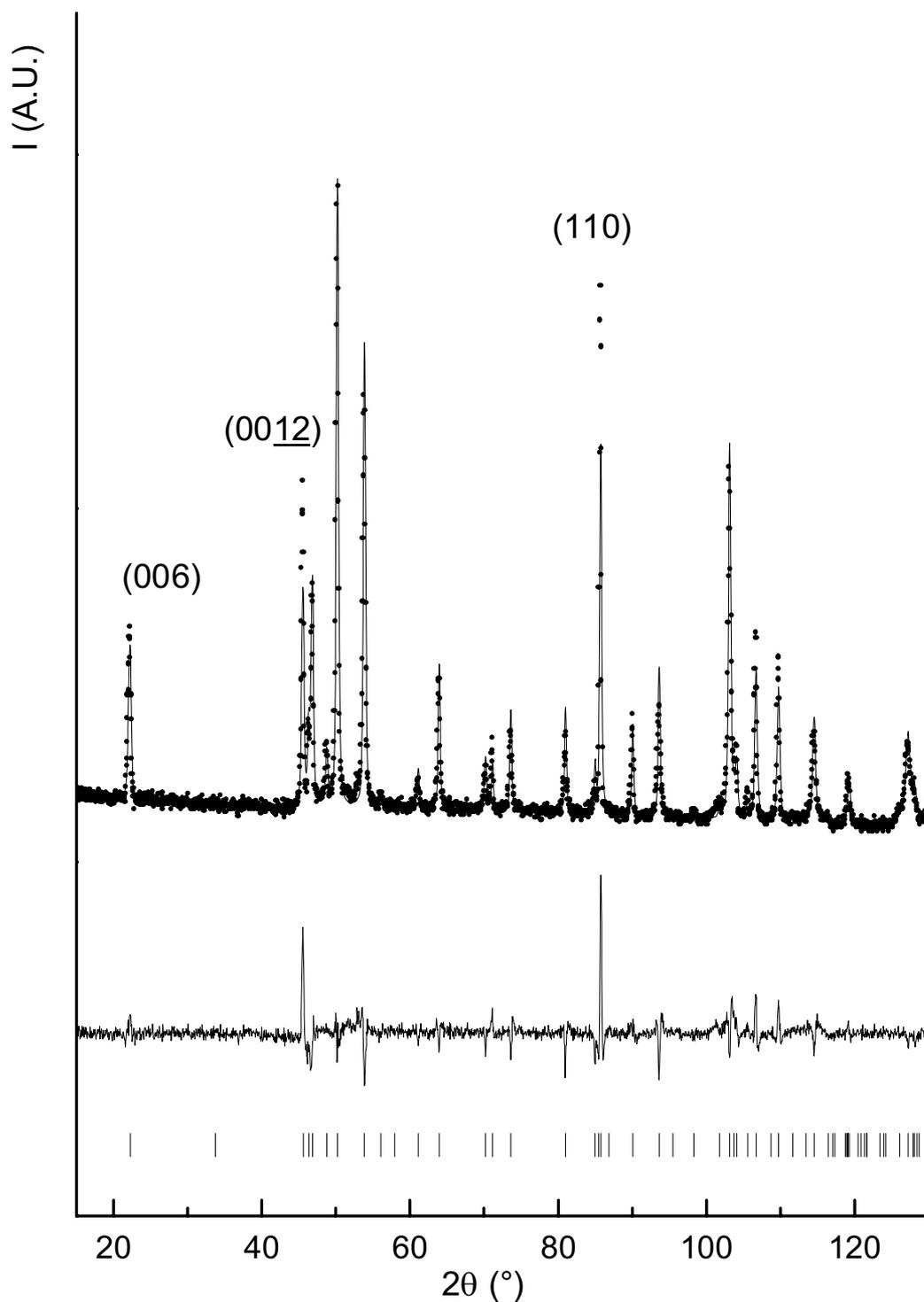


FIG B-III 6 : Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (●) et calculé par la méthode de Rietveld (-) pour la phase $O6_{HT}\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. La longueur d'onde des neutrons est $\lambda = 1.911 \text{ \AA}$.

O6_{HT}-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂

Space group: R-3m

 $a_{\text{hex.}} = 2.8058(2) \text{ \AA}$ $c_{\text{hex.}} = 29.5276(2) \text{ \AA}$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å ²)
Li	6c	0	0	0.085(1)	1.4(1)	7(1)
Co (1)	3a	0	0	0	0.6667	6(2)
Mn(1)	3a	0	0	0	0.3333	6(2)
Co (2)	3b	0	0	0.5	0.6667	6(2)
Mn(2)	3b	0	0	0.5	0.3333	6(2)
O (1)	6c	0	0	0.198(6)	1.0000	3.3(1)
O (2)	6c	0	0	0.365(6)	1.0000	3.3(1)

Distances (Å) $d_{\text{M-M}} = 2.8058(2) \times 6$ $d_{\text{M}_{3\text{a}}\text{-O}} = 1.912(6) \times 6$ $d_{\text{M}_{3\text{b}}\text{-O}} = 1.914(6) \times 6$ $d_{\text{Li-O}} = 2.22(1) \times 3 / 2.12(1) \times 3$ **Conditions of the run**

Temperature	300 K
Angular range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$
Step scan increment (2θ)	0.02°
Zero point (2θ)	$-0.115(6)^\circ$
Number of fitted parameters	19

Profile parameters

Pseudo-voigt function

 $PV = \eta L + (1-\eta)G$ with $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$
 $\eta_0 = 0.34(8)$ $X = 0.0003(1)$

Halfwidth parameters

 $U = 0.29(3)$ $V = -0.51(6)$ $W = -0.32(3)$

Preferential orientation of the particles perpendicular to the c-axis : 1.00000

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution $R_{\text{wp}} = 24.0 \% ; R_{\text{B}} = 7.46 \%$

Note : Standard deviations have been multiplied by the Scor number (2.4) to correct from local correlations.

Tab. B-III I : Paramètres structuraux déterminés lors de l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons enregistrées pour $\text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

$\text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li-O} = 2.22(1) \text{ \AA} (\times 3) / 2.12(1) \text{ \AA} (\times 3)$ et dans la phase $T^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Lig}_e\text{-O} = 2.10(2) \text{ \AA} (\times 2) / 2.00(2) \text{ \AA} (\times 2)$ et $\text{Lig}_{f_{\text{edges}}}\text{-O} = 2.10(3) \text{ \AA} (\times 3) / 1.84(4) \text{ \AA} (\times 1)$), avec une distance interfeuillelet pour la phase O6_{HT} ($d = 4.921(2) \text{ \AA}$) plus faible que celle de la phase $T^{\#2}$ ($d = 5.003(1) \text{ \AA}$). Enfin, le taux d'occupation affiné pour le lithium est de 0.7(1) (i.e. $1.4(1) / 2$), il correspond bien au taux théorique de 0.67 attendu pour la phase $\text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

4. Propriétés électrochimiques de $\text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

La variation du potentiel d'une batterie $\text{Li} // \text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ en fonction du taux de lithium et sa courbe dérivée sont représentées sur la Figure B-III 7. La courbe dérivée obtenue dans les mêmes conditions pour $\text{Li} // T^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ est donnée pour comparaison. Deux domaines de potentiel apparaissent clairement sur la courbe galvanostatique de $\text{Li} // \text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, comme pour le précurseur $T^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. 0.55 ion lithium est échangé à haut potentiel, avec une capacité réversible de 160 mA.h.g^{-1} à un régime de $C/20$. Le second domaine observé aux environs de 2.8 V correspond à une capacité de 65 mA.h.g^{-1} , avec 0.23 ion lithium échangé. Les performances électrochimiques (capacité, cyclabilité...) de cette phase O6_{HT} sont très proches de celles de la phase $T^{\#2}$, à l'exception des transitions de phase. La comparaison des courbes dérivées montre en effet que la courbe galvanostatique de O6_{HT} correspond à celle de $T^{\#2}$ après la transformation irréversible. La structure O6 serait donc conservée tout au long du cyclage, et à aucun moment la phase $T^{\#2}$ ne serait formée. La structure de la phase O6_{HT} serait donc très proche de celle de la phase O6_2 obtenue à bas potentiel : une partie des ions manganèse aurait également migré du feuillelet vers l'espace interfeuillelet lors du traitement thermique, interdisant ainsi la formation de la phase $T^{\#2}$ lors de la première décharge. Nous avons vu précédemment pour la phase O6_2 que seulement une très faible partie des ions manganèse était concernée par la migration ; en conséquence, la migration d'une faible quantité d'ions manganèse dans l'espace interfeuillelet lors du traitement thermique suffit à stabiliser la structure O6 . Il n'est donc pas étonnant que la présence de manganèse dans

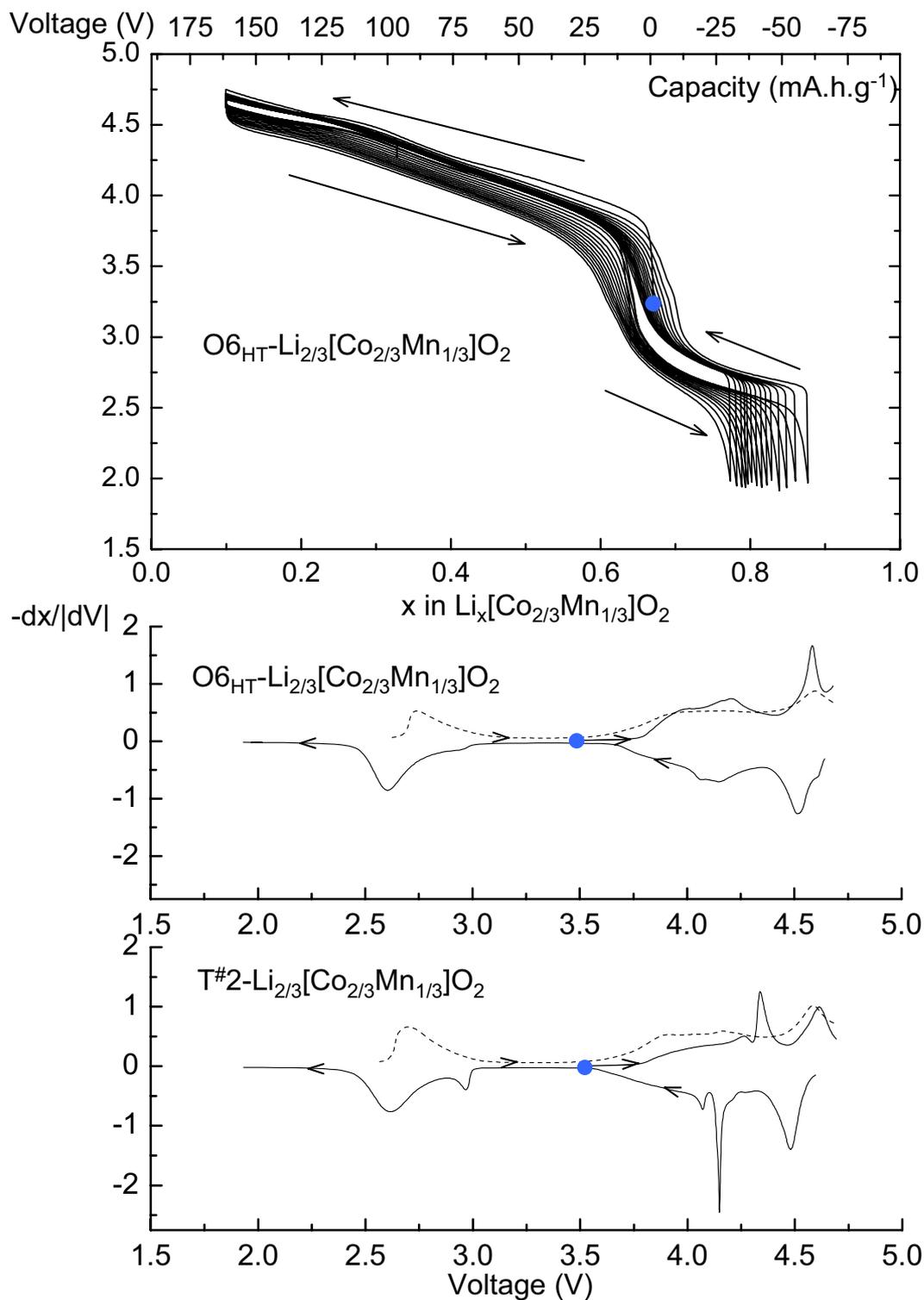


Fig. B-III 7 : Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{Li} // \text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, mesurée pendant 5 cycles entre 4.7 V et 2.0 V. La courbe dérivée $-dx/dV = f(V)$ du premier cycle (ligne continue) et de la charge suivante (ligne pointillée) est aussi représentée. La courbe dérivée $-dx/dV = f(V)$ obtenue pour $\text{Li} // T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ dans les mêmes conditions est aussi reportée.

l'espace interfeuillelet n'ait pas pu être mise en évidence par diffraction des neutrons ; les longueurs de Fermi des atomes de manganèse et de lithium sont toutes les deux négatives et respectivement égales à $-3.7 \cdot 10^{-13}$ cm et $-1.9 \cdot 10^{-13}$ cm, elles ne sont pas suffisamment différentes pour permettre de détecter la présence d'une très faible quantité de manganèse dans le site du lithium.

Conclusion

L'analyse thermique de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a permis de mettre en évidence la formation de la phase $\text{O}_{6\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ à 460°C avant la décomposition en Co_3O_4 et Li_2MnO_3 à 600°C . La structure moyenne de cette phase $\text{O}_{6\text{HT}}$ a été déterminée par diffraction des rayons X et des neutrons. Bien que l'affinement des diagrammes soit satisfaisant (indexation de toutes les raies de diffraction dans le groupe d'espace R-3m), certaines raies de diffraction ((0012) et (110)) ne sont pas bien prises en compte : ceci traduit une structure réelle plus compliquée. Une étude préliminaire par diffraction électronique a par exemple montré l'existence systématique d'un maillage. La grande similarité entre les courbes galvanostatiques des batteries $\text{Li//O}_{6\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et $\text{Li//T}^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (après la transition irréversible en O_{6_2} pour cette dernière) indique qu'une faible quantité des ions manganèse aurait migré du feuillelet vers l'espace interfeuillelet lors du traitement thermique de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Bibliographie

- 1 J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3560 (1999).
- 2 J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 861 (2000).
- 3 J. M. Paulsen and J. R. Dahn, *J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc.*, 147, 2478 (2000).
- 4 J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2862 (2000).
- 5 D. Carlier, I. Saadoune, E. Suard, L. Croguennec, M. Ménétrier and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 144, 263 (2001).
- 6 D. Carlier, I. Saadoune, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1136 (2002).
- 7 J. M. Paulsen, J. R. Mueller-Neuhaus and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 508 (2000).
- 8 Z. H. Lu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A237 (2001).
- 9 Z. H. Lu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1083 (2002).
- 10 J. M. Paulsen, R. A. Donaberger and J. R. Dahn, *Chem. Mater.*, 12, 2257 (2000).
- 11 Z. H. Lu and J. R. Dahn, *Chem. Mater.*, 13, 2078 (2001).
- 12 K. M. Shaju, G. V. S. Rao and B. V. R. Chowdari, *Electrochemistry Communications*, 4, 633 (2002).
- 13 K. M. Shaju, G. V. Subba Rao and B. V. R. Chowdari, *Solid State Ionics*, 152-153, 69 (2002).
- 14 L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, 32, 36 (1999).
- 15 J. Rodriguez-Carvajal, in *Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 1990*, p. 127.
- 16 H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65 (1969).
- 17 J. F. Berar and Lelann, *J. Appl. Cryst.*, 24, 1 (1991).

- 18 C. Fouassier, G. Matejka, J. M. Reau and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 6, 532 (1973).
- 19 J. M. McGraw, J. D. Perkins, J. G. Zhang, P. Liu, P. A. Parilla, J. Turner, D. L. Schulz, C. J. Curtis and D. S. Ginley, *Solid State Ionics*, 115, 407 (1998).
- 20 R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B25, 925 (1969).
- 21 M. Guilnard, G. Rougier, M. Grüne, L. Croguennec and C. Delmas, *J. Power Sources*, 115, 305 (2003).
- 22 C. Pouillierie, F. Perton, P. Biensan, J.-P. Pérès, M. Broussely and C. Delmas, *J. Power Sources*, 96, 293 (2001).
- 23 F. Tournadre, L. Croguennec, P. Willmann and C. Delmas, *J. Solid State Chem.*, (submitted).
- 24 D. Briggs and M. P. Seah, *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1990).
- 25 J. C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-Litas, P. Vinatier and A. Levasseur, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 120, 55 (2001).
- 26 N. Treuil, C. Labrugere, M. Menetrier, J. Portier, G. Campet, A. Deshayes, J. C. Frison, S. J. Hwang, S. W. Song and J. H. Choy, *J. Phys. Chem. B*, 103, 2100 (1999).
- 27 Z. H. Lu, R. A. Donaberger and J. R. Dahn, *Chem. Mater.*, 12, 3583 (2000).
- 28 D. Carlier, A. Van der Ven, C. Delmas and G. Ceder, *Chem. Mater.*, (in press).
- 29 J. P. Pérès, F. Weill and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 116, 19 (1999).
- 30 Y. Shao-Horn, S. Levasseur, F. Weill and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, (accepted).
- 31 Y. Shao-Horn, F. Weill, L. Croguennec, D. Carlier, M. Ménétrier and C. Delmas, *Chem. Mater.*, (accepted).
- 32 F. Tournadre, L. Croguennec, I. Saadoune, F. Weill, Y. Shao-Horn, P. Willmann and C. Delmas, *Chem. Mater.*, (submitted).
- 33 M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J. B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier and J. M. Tarascon, *Electrochim. Acta*, 47, 3137 (2002).
- 34 Y. S. Lee and M. Yoshio, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4, A166 (2001).
- 35 F. Capitaine, Thèse, Université Bordeaux I (1997)

-
- 36 G. Prado, A. Rougier, L. Fournès and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2880 (2000).
- 37 C. Pouillier, L. Croguennec and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 132, 15 (2000).
- 38 L. Croguennec, C. Pouillier, A. N. Mansour and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 11, 131 (2001).
- 39 A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 58, 2975 (1998).
- 40 J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2091 (1992).
- 41 A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 90, 83 (1996).
- 42 D. Carlier, L. Croguennec, G. Ceder, M. Ménétrier, Y. Shao-Horn and C. Delmas, *Inorg. Chem.*, (submitted).
- 43 J. B. Goodenough, *Prog. Solid St. Chem.*, 5, 278 (1971).
- 44 A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1168 (1996).
- 45 K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 15, 783 (1980).
- 46 T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2972 (1994).

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans un cadre prospectif de recherche de nouveaux matériaux pouvant être utilisés comme matériaux d'électrode positive pour les batteries lithium-ion. Cette étude a deux objectifs principaux : d'une part de mieux comprendre les systèmes obtenus par réaction d'échange ionique du sodium par le lithium, qui en comparaison des systèmes classiques, n'ont été que très peu étudiés et d'autre part, de déterminer si leur application comme matériaux d'électrode positive pour des batteries au lithium est envisageable. Ce travail s'est déroulé en deux étapes :

- nous avons tout d'abord étudié la réaction d'échange $P2\text{-Na}_{0.70}\text{CoO}_2 \rightarrow O2\text{-LiCoO}_2$ afin de mieux appréhender le mécanisme de la réaction d'échange ionique,
- les phases au manganèse ont un intérêt potentiel pour les applications dans les batteries au lithium du fait, de leur faible coût, d'une faible toxicité et d'une grande sécurité. Nous nous sommes donc ensuite intéressés au système substitué au manganèse $T^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ qui présente des propriétés structurales et électrochimiques intéressantes.

Nous avons proposé un modèle permettant de décrire la réaction d'échange du sodium par le lithium dans $P2\text{-Na}_{0.70}\text{CoO}_2$. L'échange consiste en la formation de centres de nucléation localisés sur des feuillets répartis aléatoirement dans le cristal et ensuite, en la croissance à partir de ces centres de nucléation de domaines $O2\text{-LiCoO}_2$ dans le cristal $P2$. Des environnements octaédriques sont formés pour les ions lithium dès qu'un feuillet sur deux glisse d'un vecteur $(2/3, 1/3, 0)$ ou $(1/3, 2/3, 0)$ dans la structure $P2$. L'existence de deux vecteurs de translation différents permettant de construire la phase $O2$ à partir de la phase $P2$ nous a amené à envisager la présence de fautes d'empilement dans le matériau échangé. Ces fautes d'empilement ont été modélisées à l'aide du programme DIFFaX; la comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X expérimental de $O2\text{-LiCoO}_2$ et calculés a permis de mettre en évidence la présence

dans la phase échangée d'une très faible quantité de défauts. D'après notre modèle, ceci correspond à une croissance des domaines O2 dans le cristal P2 plus rapide, que la formation des centres de nucléation. La réaction d'échange ionique a aussi été suivie *in situ* par diffraction des rayons X. Nous avons ainsi pu vérifier les conclusions obtenues suite à la modélisation de la réaction d'échange : nous avons montré que la croissance des domaines O2 dans le cristal P2 était cinétiquement activée par la transition de phase $P2\text{-Na}_{0.70}\text{CoO}_2 \rightarrow P2^*\text{-Na}_{0.52}\text{CoO}_2$ et que la réaction d'échange $P2\text{-Na}_{0.70}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2$ conduit à la formation d'une phase O2 avec un empilement quasi-idéal.

La phase $T^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a été synthétisée par échange ionique en sels fondus du sodium par le lithium dans $P2\text{-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. L'analyse XPS a confirmé que les degrés d'oxydation des ions cobalt et manganèse de cette phase $T^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ étaient respectivement au degré d'oxydation III et IV. L'affinement des données de diffraction des neutrons a aussi été réalisé, la structure a été décrite dans le groupe d'espace $Cmca$ avec deux feuillettes $\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ par maille dans lesquels les ions Co et Mn ne sont pas ordonnés. Il a été montré grâce aux cartes de Fourier de la différence de la densité nucléaire, que le lithium était distribué dans deux sites tétraédriques $8e$ et $8f_{\text{edges}}$.

Les modifications structurales subies par le système $T^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ont été étudiées. Les domaines monophasés qui séparent les plateaux de potentiels ont été caractérisés par diffraction des rayons X. La succession des structures ainsi stabilisées est la suivante : $T^{\#2}$, $T^{\#2'}$ et $O6_1$ lors de la première charge puis $O6_1$, $T^{\#2'}$, $T^{\#2}$, $O6_2$ lors de la première décharge. Une fois formée, la phase $O6_2$ est maintenue dans tout le domaine de composition. Les empilements $T^{\#2}$ et $O6_1$ sont également observés lors de la désintercalation du lithium du système $O2\text{-LiCoO}_2$. Par contre, la phase $O6_2$ est quant à elle la première phase de type O6 rencontrée pour de forts taux de lithium. Il est cependant apparu, du fait du caractère irréversible de la formation de la phase $O6_2$, qu'elle avait une structure, différente de la phase $O6_1$ et de toutes les autres phases de type O6 précédemment reportées dans la littérature, dans laquelle une partie des ions manganèse a migré du feuillet vers l'espace interfeuillet.

Enfin, l'étude de la stabilité thermique de la phase $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a aussi été réalisée. Elle a permis de mettre en évidence la formation d'une phase $\text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ à 460°C , avant la décomposition en Co_3O_4 et Li_2MnO_3 . Cette phase O6_{HT} présente des performances électrochimiques comparables à celles de $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, mais sans transition de phase du premier ordre au cours du cyclage. Nous n'avons pas pu caractériser précisément la structure O6_{HT} . L'affinement des données de diffraction des neutrons a effectivement montré qu'une fonction de profil continue de type Pseudo-Voigt ne permet pas de bien prendre en compte la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies de diffraction en fonction de l'angle 2θ . Les raies $(00\bar{1}2)$ et (110) sont mal prises en compte par le diagramme calculé. Il n'a de plus pas été possible d'expliquer pourquoi cet empilement O6 est stabilisé dans des domaines de composition très variés. Cependant, comme l'ont montré les courbes de variation du potentiel en fonction de la teneur en lithium, la phase O6_{HT} formée après le traitement thermique à 500°C de $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ serait similaire à la phase O6_2 formée lors de l'intercalation d'une faible quantité d'ions lithium dans $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. $\text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, comme $\text{O6}_2\text{-Li}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ serait donc formée suite à la migration d'ions manganèse du feuillet vers l'espace interfeuillet. Ces ions manganèse empêchent ensuite la stabilisation d'un empilement de type $T^{#2}$.

Légende des Tableaux

Partie A – Chapitre I

- Tab. A-I I : Description structurale des feuillets de type AB (feuillelet n°(1), feuillelet n°(3), ..., feuillelet n°(11)) et des feuillets de type BA (feuillelet n°(2), feuillelet n°(4), ..., feuillelet n°(12)). Les paramètres de maille sont $a_{\text{hex.}} = b_{\text{hex.}} = 2.8035 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 9.540 \text{ \AA}$.
- Tab. A-I II : Modèle structural utilisé pour le calcul des diagrammes de diffraction de rayons X de O₂-LiCoO₂ avec des fautes d'empilement, les centres de nucléation étant associés à un seul type de feuillets. Les probabilités de transition (α_{ij}) et les vecteurs d'empilement (R_{ij} : R_{xij} , R_{yij} , R_{zij}) sont associés aux empilements du feuillelet n°(j) au dessus du feuillelet n°(i). La probabilité de défauts P_t varie entre 0 % et 100 %, tous les 2 %.
- Tab. A-I III : Modèle structural utilisé pour le calcul des diagrammes de diffraction de rayons X de O₂-LiCoO₂ avec des fautes d'empilement, les centres de nucléation étant associés aux deux types de feuillets. Les probabilités de transition (α_{ij}) et les vecteurs d'empilement (R_{ij} : R_{xij} , R_{yij} , R_{zij}) sont associés aux empilements des feuillets n°(j) au dessus des feuillets n°(i). La probabilité de défauts P_t varie entre 0 % et 100 %, tous les 2 %.
- Tab. A-I IV : Modèle structural utilisé pour le calcul des diagrammes de diffraction des rayons X de O₂-LiCoO₂ avec des fautes d'empilement et des défauts de type AB BA, les centres de nucléation étant associés aux deux types de feuillets. Les probabilités de transition (α_{ij}) et les vecteurs d'empilement (R_{ij} : R_{xij} , R_{yij} , R_{zij}) sont associés aux empilements des feuillets n°(j) au dessus des feuillets n°(i). La probabilité de défauts P_t varie entre 0 % et 100 %, tous les 2 %. La probabilité de défauts de type AB BA est fixée à 5 %.

Partie A – Chapitre II

Tab. A-II I : Paramètres de maille des phases P2-Na_{0,70}CoO₂ et P2*.

Tab. A-II II : Description des feuillets de type AB (feuillelet n°(1), feuillelet n°(3), ..., feuillelet n°(5)) et des feuillets de type BA (feuillelet n°(2), feuillelet n°(4), ..., feuillelet n°(6)). Les paramètres de maille utilisés sont $a_{\text{hex.}} = b_{\text{hex.}} = 2.8035 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex.}} = 9.540 \text{ \AA}$.

Tab. A-II III : Modèle structural utilisé pour le calcul des diagrammes de diffraction des rayons X pour une intercroissance P2-O2. Les probabilités de translation (α_{ij}) et les vecteurs d'empilement (R_{ij} : R_{xij} , R_{yij} , R_{zij}) sont associés aux empilements des feuillets n°(j) au dessus des feuillets n°(i). La probabilité pour créer des défauts de type O2 est de 0.4 % (ce qui conduit à une taille moyenne de 250 feuillets pour les domaines P2). La variable n représente le nombre moyen de feuillets nécessaire pour décrire les domaines O2.

Partie B – Chapitre I

Tab. B-I I : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour P2-Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂.

Tab. B-I II : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons enregistrées pour T[#]2-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂.

Partie B – Chapitre II

Tab. B-II I : Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour T[#]2-Li_{0,48}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂.

Tab. B-II II: Distances interatomiques calculés pour les phases $T^{#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et $T^{#2'}\text{-Li}_{0,48}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Tab. B-II III: Paramètres structuraux déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour $O6_1\text{-Li}_{0,33}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Partie B – Chapitre III

Tab. B-III I: Paramètres structuraux déterminés lors de l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons enregistrées pour $O6_{HT}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Légendes des Figures

Généralités

Fig. G 1 : Représentation des empilements P3, O3 et O1 des phases lamellaires A_xMO_2 ($A = K, Na, Li$; $M =$ métal de transition). Les lettres indiquent les positions des ions oxygène dans un réseau triangulaire. Les sites octaédriques occupés par les ions des métaux de transition sont représentés en gris foncé et les sites octaédriques ou prismatiques de l'espace interfeuillet sont représentés en gris clair.

Fig. G 2 : Représentation des empilements P2, O2, $T^{#2}$ et O6 des phases lamellaires A_xMO_2 ($A = K, Na, Li$; $M =$ métal de transition). Les lettres indiquent les positions des ions oxygène dans un réseau triangulaire. Les sites octaédriques occupés par les ions des métaux de transition sont représentés en gris foncé et les sites octaédriques, tétraédriques ou prismatiques de l'espace interfeuillet sont représentés en gris clair. Les positions des ions oxygène ne sont pas données pour $T^{#2}$ car elles n'appartiennent pas toutes au même réseau triangulaire. Cette structure sera décrite plus en détail dans la suite du manuscrit.

Fig. G 3 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

Partie A – Introduction

Fig. A 1 : (a) Section d'un feuillet MO_2 dans le plan (110).
 (b) Glissement de feuillets mis en jeu lors de la transition $P2 \rightarrow O2$: représentation en perspective et en coupe selon la section dans le plan(110). Une face commune apparaît comme un segment partagé entre deux parallélogrammes (—) alors qu'une arête commune apparaît comme un point (●) dans la section.

Partie A – Chapitre I

- Fig. A-I 1 : Représentation schématique en coupe selon la section dans le plan (110) des deux hypothèses qui peuvent expliquer comment la nucléation se produit. Deux couleurs sont utilisées pour distinguer les deux types de feuillets : les plus clairs sont des feuillets de type BA alors que les plus foncés sont des feuillets de type AB. Les polyèdres hachurés représentent les sites de l'espace interfeuillelet contenant les ions lithium.
- Fig. A-I 2 : Un exemple de croissance de domaines O2 dans un cristal P2, à partir de centres de nucléation de type BA. Le même vecteur de glissement $(1/3, 2/3, 0)$ (flèche noire) est conservé pour le domaine entier de croissance.
- Fig. A-I 3 : Un exemple de la transition $P2 \rightarrow O2$ suivant la section dans le plan (110). Les feuillets plus clairs sont de type BA, alors que les plus foncés sont de type AB. Les centres de nucléation sont associés à un seul type de feuillets (BA par exemple), les vecteurs de translation (flèches noires) sont $(1/3, 2/3, 0)$ ou $(2/3, 1/3, 0)$. Les défauts apparaissent à la jonction entre deux domaines O2. L'empilement O2 classique est mis en valeur par des polyèdres en traits gras, et les empilements fautés par des polyèdres hachurés. Pour faciliter la lecture de cette figure, les prismes de sodium sont dessinés avec la même hauteur que les octaèdres de lithium.
- Fig. A-I 4 : Schéma des structures O2 modélisées en utilisant le programme DIFFaX pour la phase O2 idéale (a) et pour des phases présentant des fautes d'empilement (b). Les vecteurs d'empilement et les probabilités sont aussi représentés.
- Fig. A-I 5 : Diagrammes de diffraction des rayons X calculés pour O2-LiCoO2 avec des fautes d'empilement, en considérant que les centres de nucléation sont associés à un seul type de feuillets (AB ou BA). Les vecteurs de glissement sont $(1/3, 2/3, 0)$ ou $(2/3, 1/3, 0)$. La raie de diffraction (002) qui n'est pas affectée par les défauts n'est pas représentée sur la figure.
- Fig. A-I 6 : Un exemple de la transition $P2 \rightarrow O2$ suivant la section dans le plan (110). Les feuillets plus clairs sont de type BA, alors que les plus foncés sont de type AB. Les

centres de nucléation sont associés aux deux types de feuillets (AB et BA), les vecteurs de translation (flèches noires) sont $(1/3, 2/3, 0)$ ou $(2/3, 1/3, 0)$. Les défauts apparaissant à la jonction entre deux domaines O2 sont mis en valeur par des polyèdres hachurés. Les flèches noires représentent les glissements attendus pour un domaine de croissance donné et les flèches grises le glissement nécessaire pour empêcher la formation de défauts de type AB BA. Pour faciliter la lecture de cette figure, les prismes de sodium sont dessinés avec la même hauteur que les octaèdres de lithium.

Fig. A-I 7 : Section dans le plan (110) de la jonction entre deux blocs O2 obtenus par le glissement dans la même direction de feuillets de type AB (pour le premier) et de type BA (pour le second). (a) et (b) représentent les empilements avec des défauts de type AB BA, alors que dans le cas (c) ces défauts sont empêchés par le glissement d'un feuillet dans la direction opposée. Les flèches noires représentent le glissement $(2/3, 1/3, 0)$ attendu pour la croissance d'un domaine O2 donné et les grises le glissement $(1/3, 2/3, 0)$ nécessaire pour empêcher le formation de défauts de type AB BA.

Fig. A-I 8 : Diagrammes de diffraction des rayons X calculés pour O2-LiCoO₂ avec des fautes d'empilement (a) et avec des fautes d'empilement et 5 % de défauts trigonaux prismatiques (AB BA) (b), en considérant que les centres de nucléation sont associés aux deux types de feuillets (AB ou BA). Les vecteurs de glissement sont $(1/3, 2/3, 0)$ ou $(2/3, 1/3, 0)$.

Fig; A-I 9 : Transition P2 → O6 selon la section dans le plan (110). Les feuillets plus clairs sont de type BA, alors que les plus foncés sont de type AB. Les centres de nucléation sont associés aux deux types de feuillets (AB ou BA)), les vecteurs de translation (flèches noires) sont $(1/3, 2/3, 0)$ ou $(2/3, 1/3, 0)$. Pour faciliter la lecture de cette figure, les prismes de sodium sont dessinés avec la même hauteur que les octaèdres de lithium.

Fig. A-I 10 : Comparaison entre le diagramme expérimental de O2-LiCoO₂ et celui calculé pour O2-LiCoO₂ dans l'hypothèse de 1 % de défauts. Les centres de nucléation sont associés aux deux types de feuillets (AB ou BA). Les défauts de type trigonal prismatique n'ont pas été considérés. L'agrandissement des raies de diffraction (102) et (103) et des diagrammes de diffraction calculés pour O2-LiCoO₂ dans l'hypothèse de 0 %, 1 %, 2 %, 4 % et 6 % de fautes d'empilement est donné en insert. Les valeurs de FWHM sont aussi indiquées.

Partie A – Chapitre II

Fig. A-II 1 : Cellule *In situ* pour l'étude de l'échange ionique par diffraction des rayons X.

Fig. A-II 2 : Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés *in situ* pendant l'échange du sodium par le lithium dans P2-Na_{0.70}CoO₂. Un total de 64 diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés pendant 16 h, avec un temps d'acquisition de 10 min. et 5 min. de pause entre deux acquisitions.

Fig. A-II 3 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés juste avant et juste après la transition de phase P2 → P2*.

Fig. A-II 4 : Evolution des FWHM des raies de diffraction (002) associées aux phases P2-Na_{0.70}CoO₂ (×), P2*-Na_{0.50}CoO₂ (×) et O2-LiCoO₂ (°), pendant la réaction d'échange ionique. Les longueurs de cohérence calculées avec la formule de Scherrer à partir des valeurs de FWHM expérimentales sont aussi indiquées.

Fig. A-II 5 : Evolution de la taille moyenne des domaines O2 (en nombre de feuillets) pendant l'échange ionique.

Fig. A-II 6 : Schéma du modèle structural utilisé pour calculer les diagrammes de diffraction des rayons X avec le programme DIFFaX pour la phase P2 pure (a) et pour l'intercroissance P2-O2 (b). Les vecteurs d'empilement et les probabilités de translation associées sont aussi indiqués.

- Fig. A-II 7 : Diagrammes de diffraction des rayons X calculés pour l'intercroissance P2 - O2. Les “ * ” indiquent la position des raies de diffraction de O2-LiCoO₂. La taille moyenne des domaines O2 varie entre 0 et 40 feuilletts.
- Fig. A-II 8 : Comparaison entre le diagramme de diffraction des rayons X enregistré juste avant la transition de phase P2 → P2* et celui calculé pour des domaines O2 d'une épaisseur de 20 feuilletts dans les cristaux P2-Na_{0.70}CoO₂. L'agrandissement de la raie de diffraction (002)_{O2} et des diagrammes calculés pour une taille moyenne de 18, 20 et 22 feuilletts pour les domaines O2 dans des domaines P2 est donné en insert. Les valeurs de FWHM sont aussi indiquées.
- Fig. A-II 9 : Courbes électrochimiques $V = f(x)$ obtenues pour les systèmes Li//Li_xCoO₂ et Na//Na_xCoO₂. Pour une phase donnée, une différence de 0.3 V en potentiel est observée entre une batterie au sodium et une batterie au lithium.

Partie B – Chapitre I

- Fig B-I 1 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé par la méthode de Rietveld (-) pour la phase P2-Na_{2/3}[Co_{2/3}Mn_{1/3}]O₂. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. Un agrandissement dans le domaine angulaire [60° - 70°] (2θ_{Cu}) est représenté en insert.
- Fig. B-I 2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases P2-Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂ et T[#]2-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂. Un agrandissement dans le domaine angulaire [66° - 70°] (2θ_{Cu}) est représenté en insert pour la phase T[#]2-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂: la contribution de la radiation Kα₂ du Cu entraîne un dédoublement des raies de diffraction des rayons X pour des valeurs d'angles (2θ) élevées, comme indiqué par les “ * ”.

- Fig. B-I 3 : Glissement de feuillets mis en jeu lors de la transition $P2 \rightarrow T^{\#2}$ qui a lieu pendant le processus d'échange ionique. Représentation suivant la section dans le plan (110) et en vue de dessus à partir d'un espace interfeuillelet. Les plans d'oxygène en dessous (cercles noirs) et au dessus (cercles hachurés) d'un espace interfeuillelet sont mis en valeur.
- Fig. B-I 4 : Empilement oxygéné $T^{\#2}$ de la phase $Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$. Les différents sites tétraédriques accessibles pour les ions lithium sont aussi représentés.
- Fig. B-I 5 : Clichés de microscopie électronique à balayage du précurseur $P2-Na_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ (a) et de la phase $T^{\#2}-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ après échange ionique (b).
- Fig. B-I 6 : Comparaison des spectres XPS Mn 2p (a) et Co 2p (b) calculés (-) avec les données expérimentales (•) obtenues pour $T^{\#2}-Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O_2$. La ligne pointillée représente le fond continu.
- Fig. B-I 7 : Vue en perspective de la moitié de la maille $T^{\#2}$ selon l'axe $c_{orth.}$, avec deux feuillets MO_2 et entre les deux l'espace interfeuillelet. Les atomes d'oxygène au-dessus de l'espace interfeuillelet sont représentés par des cercles hachurés et ceux du dessous par des cercles noirs. Les positions des différentes cartes de Fourier de la différence de densité nucléaire, calculés dans des plans perpendiculaires à l'axe $c_{orth.}$ en $z = 0.234, 0.250$ et 0.266 , sont aussi représentées.
- Fig. B-I 8 : Cartes de Fourier de la différence de densité nucléaire calculées dans les plans perpendiculaires à l'axe $c_{orth.}$ en $z = 0.250, 0.266$ et 0.234 et les perspectives représentant les différents tétraèdres reliés le long de l'axe $a_{orth.}$ dans l'espace interfeuillelet. Les atomes d'oxygène au-dessus de l'espace interfeuillelet sont représentés par des cercles hachurés et ceux du dessous par des cercles noirs. La section des tétraèdres dans ces différents plans est aussi représentées en gris sur les cartes.

Fig B-I 9 : Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (●) et calculé par la méthode de Rietveld (-) pour la phase $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. Un agrandissement dans le domaine angulaire $[68^\circ - 73^\circ] 2\theta$ est représenté en insert. La longueur d'onde des neutrons est $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$.

Fig B-I 10 : Sur la gauche sont reportées les distances entre les sites 8e premiers voisins (haut) et $8f_{\text{edges}}$ premiers voisins (bas). Sur la droite sont reportées les distances entre les sites 8e seconds voisins (haut) et entre les sites $8f_{\text{edges}}$ et 8e seconds voisins (bas).

Fig. B-I 11 : Clichés de diffraction électronique obtenus pour un cristal représentatif de l'échantillon $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ et correspondant aux axes de zones $[01\bar{1}]$, $[11\bar{1}]$ et $[21\bar{1}]$. Les angles entre les axes de zones sont aussi reportés.

Partie B – Chapitre II

Fig. B-II 1 : Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{Li} // T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, mesurée pendant 4 cycles entre 4.7 V et 2.0 V. La courbe dérivée $-dx/|dV| = f(V)$ du premier cycle (ligne continue) et de la charge suivant (ligne pointillée) est aussi représentée.

Fig. B-II 2 : (a) Courbe de cyclage d'une batterie $\text{Li} // T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ mesurée pendant 10 cycles entre 3.2 V et 4.7 V. La courbe dérivée $-dx/|dV| = f(V)$ de la première charge (ligne continue) et de la dixième charge (ligne pointillée) est aussi représentée.

(b) Courbe de cyclage d'une batterie $\text{Li} // T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ mesurée pendant 10 cycles entre 2.0 V et 3.0 V, puis chargée à haut potentiel jusqu'à 4.6 V. La courbe dérivée $-dx/|dV| = f(V)$ du premier cycle (ligne continue) et de la dixième charge (ligne pointillée) est aussi représentée.

- Fig. B-II 3 : Courbes OCV (Open Circuit Voltage) de deux batteries Li // T^{#2}-Li_{2/3}[Co_{2/3}Mn_{1/3}]O₂, l'une chargée et l'autre déchargée, obtenues à un régime C/200 appliqué par pas de 36 min avec un critère de relaxation de $\Delta V/\Delta t = 1 \text{ mV/h}$.
- Fig. B-II 4 : Evolution de la première raie de diffraction des rayons X en fonction de la composition en lithium dans Li_xCo_{2/3}Mn_{1/3}O₂ ; évolution obtenue *in situ* par désintercalation de Li_{2/3}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂.
- Fig. B-II 5 : Diagrammes de diffraction des rayons X caractéristiques de chaque type d'empilements observé pour le système Li_xCo_{2/3}Mn_{1/3}O₂ : T^{#2}, T^{#2'}, O6₁ et O6₂.
- Fig. B-II 6 : Diagramme de phase du système Li_x[Co_{2/3}Mn_{1/3}]O₂ reporté sur la courbe galvanostatique d'une batterie Li // T^{#2}-Li_{2/3}[Co_{2/3}Mn_{1/3}]O₂ (a) avant et (b) après la transition de phase irréversible.
- Fig. B-II 7 : Evolution de la distance interfeuille (paramètre c / nombre de feuillets nécessaires pour décrire la maille) en fonction de la concentration en lithium dans Li_xCo_{2/3}Mn_{1/3}O₂. Le domaine T^{#2} est représenté en traits gras.
- Fig. B-II 8 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé par la méthode de Rietveld (-) pour la phase T^{#2'}-Li_{0.48}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. Un agrandissement dans le domaine angulaire [64° - 72°] (2θ_{Cu}) est représenté en insert.
- Fig. B-II 9 : Empilement O6.
- Fig. B-II 10 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé par la méthode de Rietveld (-) pour la phase O6₁-Li_{0.33}Co_{2/3}Mn_{1/3}O₂. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. Un agrandissement dans le domaine angulaire [62° - 72°] (2θ_{Cu}) est représenté en insert.

Fig. B-II 11 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X pour les phases $O6_1\text{-Li}_{0.33}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ et $O6_2\text{-Li}_{0.803}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

Fig. B-II 12 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (●) et calculé en “full pattern matching” (-) pour la phase $O6_2\text{-Li}_{0.80}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. Un agrandissement dans le domaine angulaire $[62^\circ - 72^\circ]$ ($2\theta_{Cu}$) est représenté en insert.

Partie B – Chapitre III

Fig. B-III 1 : Perte de masse enregistrée lors du traitement thermique de la phase $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ entre l'ambiante et 600°C .

Fig. B-III 2 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ en fonction de la température.

Fig. B-III 3 : Agrandissement dans le domaine angulaire $[17^\circ - 20^\circ]$ ($2\theta_{Cu}$) des diagrammes de diffraction des rayons X de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ chauffé à différentes températures.

Fig. B-III 4 : Clichés de microscopie électronique à balayage de certains échantillons de $T^{\#}2\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, traités thermiquement à 300°C , 500°C , 600°C et 800°C .

Fig. B-III 5 : Cartes de Fourier de la différence de densité nucléaire, calculées dans des plans parallèles au plan (100) en $x = 0, 1/3$ et $2/3$.

Fig B-III 6 : Comparaison des diagrammes de diffraction des neutrons expérimental (●) et calculé par la méthode de Rietveld (-) pour la phase $O6_{HT}\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$. La position des réflexions (hkl) et la courbe différence sont aussi représentées. La longueur d'onde des neutrons est $\lambda = 1.911 \text{ \AA}$

Fig. B-III 7 : Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{Li} // \text{O6}_{\text{HT}}\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, mesurée pendant 5 cycles entre 4.7 V et 2.0 V. La courbe dérivée $-\text{d}x/|\text{d}V| = f(V)$ du premier cycle (ligne continue) et de la charge suivante (ligne pointillée) est aussi représentée. La courbe dérivée $-\text{d}x/|\text{d}V| = f(V)$ obtenue pour $\text{Li} // \text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}[\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ dans les mêmes conditions est aussi reportée.

Résumé

Des matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion de structures atypiques ont été synthétisés par une réaction de chimie douce qui consiste en l'échange ionique du sodium par le lithium dans les composés lamellaires de type Na_xMO_2 ($x = 2/3$; $M = \text{Co}, \text{Co/Mn}$). Un modèle basé sur la nucléation-croissance au sein du matériau précurseur a été proposé afin d'expliquer le mécanisme de la réaction d'échange ionique. Une comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour différentes structures lamellaires simulées d'après le mécanisme réactionnel proposé et une étude de la réaction d'échange suivie par diffraction des rayons X *in situ* ont permis dans le cas de O2-LiCoO_2 de mettre en évidence les paramètres gouvernants la réaction. Le matériau substitué au manganèse $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ a été synthétisé et caractérisé par diffraction des neutrons et diffraction électronique. La stabilité thermique de ce matériau a été étudiée, cette étude a montré la formation à 450°C d'une phase de même composition mais de structure différente. Les propriétés électrochimiques de ces matériaux et les modifications structurales observées au cours du cyclage électrochimique ont été caractérisées.

Mots Clés

Echange ionique

Diffraction des rayons X

Oxyde lamellaire

Diffraction des neutrons

Batterie au lithium

Cyclage galvanostatique

Abstract

Materials with non usual structures have been synthesized by soft chemistry as positive electrode materials for Li-ion batteries, this synthesis route consists in ionic exchange of sodium by lithium in Na_xMO_2 ($x = 2/3$; $M = \text{Co}, \text{Co/Mn}$) layered compounds. A model based on a nucleation-growth process inside the starting material was proposed to describe the ionic exchange reaction mechanism. The comparison between X-ray diffraction pattern calculated for different simulated layered structures modeled from the proposed reaction mechanism and the study of the ionic exchange by in-situ X-ray diffraction have allowed, in the case of O2-LiCoO_2 , to determine the parameters controlling the reaction. $\text{T}^{\#2}\text{-Li}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ manganese substituted material, has been then synthesized and characterized by neutron diffraction and electron diffraction. The thermal stability of this material was studied and has but by a different structure. The electrochemical properties of those materials and the structural modifications observed during the electrochemical cycling were characterized.

Keywords

Ionic exchange

X-ray diffraction

Layered oxide

Neutron diffraction

Lithium batteries

Galvanostatic measurements