



**HAL**  
open science

# Etude par RMN de matériaux d'électrode pour batteries lithium-ion

Cédric Chazel

► **To cite this version:**

Cédric Chazel. Etude par RMN de matériaux d'électrode pour batteries lithium-ion. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français. NNT: 2006BOR13133. tel-00092375

**HAL Id: tel-00092375**

**<https://theses.hal.science/tel-00092375>**

Submitted on 8 Sep 2006

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

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



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

# THESE

présentée à

## L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Cédric CHAZEL**

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

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

---

**Titre : Etude par RMN de matériaux d'électrode pour batteries lithium-ion.**

---

Soutenue le 26 janvier 2006

Après avis de :

<b>Mme A. ROUGIER</b>	Chargée de Recherche – LCRS, Amiens	Rapporteur
<b>M. L. MONTAGNE</b>	Professeur – USTL, Lille	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

<b>M. M. POUCHARD</b>	Professeur – ICMCB, Bordeaux 1	Président
<b>Mme A. ROUGIER</b>	Chargée de Recherche – LCRS, Amiens	Rapporteur
<b>M. L. MONTAGNE</b>	Professeur – USTL, Lille	Rapporteur
<b>M. M. LETELLIER</b>	Maître de Conférences – CRMD, Orléans	Examinateur
<b>Mme L. CROGUENEC</b>	Chargée de Recherche – ICMCB, Bordeaux 1	Examinateur
<b>M. M. MENETRIER</b>	Ingénieur de Recherche – ICMCB, Bordeaux 1	Examinateur
<b>M. C. DELMAS</b>	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux 1	Examinateur



*À mes parents,*

*À ma petite sœur,*

*À ma famille*

*Et à tous ceux qui me sont chers.*



## Remerciements

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Groupe « Ionique du Solide » (GIS) - je garderai l'ancienne dénomination tout au long de ces remerciements - à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé successivement par Monsieur le Professeur **Jean Etourneau** puis par Monsieur **Claude Delmas**, et à l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, dirigée par Monsieur le Professeur **Bernard Clin**. Qu'ils soient remerciés pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **Michel Pouchard** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Qu'il me soit également permis de remercier Madame **Aline Rougier**, Chargée de Recherche au Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides et Monsieur **Lionel Montagne**, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les remercie notamment pour leurs remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Il est toutefois dommage que Monsieur Lionel Montagne n'ait pu prendre part aux discussions générales lors de ma soutenance de thèse.*

*Je remercie **Claude Delmas**, Directeur de Recherche au CNRS, qui a dirigé ce travail de thèse en dépit des nombreuses sollicitations inhérentes dans un premier temps à son statut de chef du Groupe « Ionique du Solide » et dans un deuxième temps à celui de directeur de L'ICMCB.*

*Monsieur **Michel Ménétrier**, Ingénieur de Recherche au CNRS, a co-dirigé ma thèse avec une très grande disponibilité et a largement participé à sa réalisation. Qu'il soit remercié pour le grand intérêt qu'il a manifesté pour ce travail : la rigueur dont il a fait preuve lors des « réunions bilans » et plus récemment lors de corrections de publications et du manuscrit de thèse montre sans conteste son caractère passionné pour la recherche et la RMN. Du reste, j'ai bien apprécié les discussions linguistiques lors des séances*

« corrections » de publications et du manuscrit. Je le remercie enfin pour les quelques discussions extra professionnelles si enrichissantes que nous avons pu avoir pendant ces trois années.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Madame **Laurence Croguennec**, Chargée de Recherche au CNRS, qui a également largement participé à ce travail avec une rigueur et un enthousiasme incroyables. Elle m'a fait profiter de ses larges compétences en cristallographie si primordiales dans la compréhension des structures de matériaux d'intercalation (mention spéciale pour les affinements des données de diffraction des rayons X et des neutrons pour ces « zero-strain insertion materials » que sont les titanates !).

Que le tandem **Laurence Croguennec/Michel Ménétrier** (si efficace) soit de nouveau remercié pour sa forte contribution à ce travail de thèse. Je lui adresse ma sincère amitié.

Je remercie également Monsieur le Professeur **A. Levasseur** pour les discussions portant sur sa vision de l'enseignement supérieur.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement **Dany Carlier**, toute nouvelle Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1, qui a largement participé à ce travail en m'inculquant tout d'abord les rudiments des calculs *ab initio*, et en s'impliquant sans retenue dans les discussions scientifiques en compagnie de Michel. Patience et gentillesse sont les mots qui la caractérisent le mieux. Je lui adresse ma profonde amitié.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Jérôme Hirschinger**, Chargé de Recherche au CNRS à l'Institut de Chimie de Strasbourg, pour son étroite collaboration dans les calculs d'anisotropie d'interaction dipolaire sur  $\text{LiNiO}_2$ . Que Monsieur **Gerbrand Ceder**, Professeur au Massachusetts Institut of Technology de Boston, soit également vivement remercié pour les discussions sur les ordres Li/lacunes dans les phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ .

Je remercie **Liliane Demourgues**, **Philippe Vinatier**, **Brigitte Pecquenard** et **Sabine Goma** avec qui j'ai eu l'opportunité d'encadrer les travaux pratiques des 2A de l'école. Leurs compétences et leur maîtrise des travaux pratiques ont facilité cette expérience d'enseignement. Un grand « Merci ! » à Sabine pour tous les conseils pratiques qu'elle a pu me donner pendant ces trois années. Si le dicton « Quand on n'a pas de tête, on a des jambes » devait s'appliquer à quelqu'un d'autre que moi au laboratoire, ce serait bien à Sabine !

Ces remerciements seraient incomplets si j'omettais d'adresser ma reconnaissance à **Cathy Denage** tout d'abord, pour m'avoir fait profiter d'une part de sa compétence technique hors du commun (boîtes à gants, diffractomètres), et d'autre part de tous ses conseils pratiques qui rendent une vie de laboratoire beaucoup plus facile. Que sa patience, sa disponibilité et son extrême gentillesse soient mentionnées ! Je tiens ensuite à remercier vivement **Bruno Delatouche** pour son importante contribution aux nombreuses expériences de désintercalation du lithium dans les phases  $\text{LiNiO}_2$ , pour sa maîtrise parfaite de l'ironie et son air quelque peu bougon parfois ! Je n'oublie pas non plus de remercier **Philippe Dagault** qui a largement participé à ce travail, d'une part en m'initiant à la méthode dite de coprécipitation (voie de synthèse tellement utilisée pendant ces trois ans !), et d'autre part en réalisant de nombreuses expériences de désintercalation électrochimique en vue d'obtenir (ou plutôt approcher) la phase spinelle idéale  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ .

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de l'ICMCB qui m'ont aidé dans ce travail : **Eric Lebraud**, **Stanislav Pechev**, **Olivier Nguyen**, **Rodolphe Decourt**, **Joël Villot**, **Pierre Durand** et **Christophe Cona**. Un « Merci ! » tout particulier à **Stéphane Toulin** pour sa gentillesse et son incroyable efficacité : « Force et Honneur, Stéphane ! ».

Il est temps de remercier maintenant l'ensemble des stagiaires, doctorants, post-doctorants, professeur (marocain) et chercheur (japonais) invités, de passage au sein du groupe « Yo'Nick ! », bref par définition l'ensemble du personnel non permanent qui

participe activement à cette vie de labo ! Tout d'abord, un grand « Merci ! » à **Astrid** la trilingue (Si si !) pour sa bonne humeur ! « Le bon vin chaud et les gâteaux « Made in Germany » de la Saint Nicolas me manqueront ! Merci pour tout, Astrid ! » Merci aussi à **Nico**, qui fut mon compagnon de bureau pendant ces trois années, pour ces discussions scientifiques et non scientifiques et pour nous avoir fait découvrir les nems, le vocabulaire et les coutumes du *Vovinam Viet Vo Dao* ou *VVD* (Non, il ne manque pas de V !). Je remercie également tous les membres du GIS plus ou moins anciens : **Maité** pour sa bonne humeur légendaire, les deux **Christophe** et les deux **Fred**, **Smaïl** et **Abder**, **Marianne**, **Marie-Hélène**, **Reddy**, **Hideki**, **Kazuyuki**, **Shinichi**, **Magali**, **Géraldine**, **Yohann**, notre **Cheikh Chakir**, les **MAV**, **Gaël**, **Nabil**, **Pierre**, **Lydie**, **Nelly**, **Emilie**, **Olivier**, **Jessica**, **Alexandrine** et **Khiem**. Un grand « Merci ! » aux adeptes du « Jungle Speed » et du « Trivial Pursuit » qui se reconnaîtront...

Je remercie l'ensemble des étudiants du laboratoire que j'ai pu côtoyer pendant ces trois années, notamment les foteux du mercredi et vendredi ainsi que les anciens **Fred** et **Christophe** pour ces fameuses parties de squash !

Finalement, c'est en dressant la liste des remerciements que l'on se rend réellement compte qu'un travail de thèse ne se mène pas tout seul ! C'est bel et bien un travail d'équipe, rassemblant des personnes de sensibilité mais également de culture différentes (les forts contingents japonais et marocain en attestent), ce qui a rendu ces trois années enrichissantes à tous points de vue. Que tout le monde soit encore remercié !

# Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------	---

## Généralités

I. Les batteries lithium-ion	13
II. Les phases $\text{LiMO}_2$	16
II. 1. La structure cristallographique	16
II. 1. 1. La structure idéale $\alpha\text{-NaFeO}_2$	16
II. 1. 2. La structure réelle de $\text{LiNiO}_2$	18
II. 2. La structure électronique	18
III. La résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	21
III. 1. L'effet Zeeman nucléaire	21
III. 2. Expérience de RMN	23
III. 2. 1. Principe	23
III. 2. 2. Les expériences de RMN réalisées au cours de cette thèse	26
III. 2. 2. 1. Considérations générales	26
III. 2. 2. 2. Les séquences d'impulsion	29
III. 2. 2. 2. 1. La séquence d'impulsion simple	29
III. 2. 2. 2. 2. La séquence d'écho de Hahn	29
III. 2. 3. Appareillage et détails expérimentaux	31
III. 2. 3. 1. Le spectromètre	31
III. 2. 3. 1. 1. Le dispositif électronique	31
III. 2. 3. 1. 2. L'aimant	32
III. 2. 3. 1. 3. La sonde	33
III. 2. 3. 2. Le rotor	35
III. 3. La RMN des composés paramagnétiques	36
III. 3. 1. Les interactions hyperfines	36
III. 3. 1. 1. L'interaction de contact de Fermi	37
III. 3. 1. 2. Le déplacement de Knight	38
III. 3. 1. 3. L'interaction dipolaire	39
III. 3. 2. Conséquences sur les séquences d'impulsion	40
Bibliographie	41

**PARTIE A :**  
**De la phase lamellaire  $\text{LiNiO}_2$  à la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$**   
**via les phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  :**  
**Etude par RMN du lithium**

Introduction de la partie A	<b>47</b>
<b><u>CHAPITRE A-I : Le nickelate de lithium <math>\text{LiNiO}_2</math></u></b>	<b>55</b>
I. 1. Introduction	57
I. 2. Préparation des matériaux $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$	59
I. 3. Mise en évidence de la non stœchiométrie	59
I. 3. 1. Affinement structural par la méthode de Rietveld	59
I. 3. 2. Analyses chimiques	66
I. 3. 3. Mesures magnétiques	67
I. 4. Caractérisation par RMN du $^{6,7}\text{Li}$	73
I. 4. 1. Conditions d'enregistrement des spectres	73
I. 4. 2. La phase stœchiométrique $\text{LiNiO}_2$ ( $z \sim 0$ )	75
I. 4. 2. 1. Position isotrope	75
I. 4. 2. 2. Forme du signal	79
I. 4. 3. Influence de l'écart à la stœchiométrie $z$ sur les spectres de RMN du lithium	84
Conclusion	85
Bibliographie	86
<b><u>CHAPITRE A-II : Les phases désintercalées <math>\text{Li}_x\text{NiO}_2</math></u></b>	<b>91</b>
II. 1. Le système électrochimique $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ : notion d'ordre Li-lacune	93
II. 2. Préparation des matériaux	95
II. 3. Caractérisation	96
II. 3. 1. Diffraction des rayons X : affinement structural par la méthode de Le Bail	96
II. 3. 2. Mesures magnétiques	97

---

II. 3. 3. Propriétés électriques : Mesure de conductivité électronique	100
II. 4. Caractérisation par RMN du $^7\text{Li}$	101
II. 4. 1. Etude préliminaire	101
II. 4. 2. Résultats expérimentaux	104
II. 4. 2. 1. Conditions d'enregistrement des spectres	104
II. 4. 2. 2. Evolution du déplacement avec x	104
II. 4. 2. 3. Mise en évidence de la mobilité	107
II. 4. 2. 4. Discussion générale et conclusion	115
Bibliographie	117
<b>CHAPITRE A-III : La phase spinelle <math>\text{LiNi}_2\text{O}_4</math></b>	<b>121</b>
III. 1. Introduction	123
III. 2. La structure spinelle	127
III. 3. Préparation des matériaux	130
III. 4. Caractérisation	131
III. 4. 1. Conditions d'enregistrement des spectres de RMN du $^7\text{Li}$	131
III. 4. 2. Résultats	132
III. 5. Etude théorique	141
III. 5. 1. La phase spinelle stœchiométrique $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$	142
III. 5. 1. 1. Les densités d'état (DOS)	142
III. 5. 1. 2. Densité de spin sur le nickel	143
III. 5. 1. 3. Densité de spin transférée sur le lithium	144
III. 5. 2. La phase spinelle surstœchiométrique $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$	148
III. 5. 2. 1. Densité de spin sur le nickel	148
III. 5. 2. 2. Densité de spin transférée sur le lithium	151
III. 6. Discussion – Confrontation Théorie/Expérience	156
Conclusion	159
Bibliographie	160
Conclusion de la partie A	163

<p><b>Partie B :</b> <b>Etude par RMN du lithium de phases spinelle lithiées à base de titane : les titanates</b></p>
---

Introduction de la partie B	169
<b>CHAPITRE B-I : Les phases spinelle <math>\text{LiTi}_2\text{O}_4</math> et <math>\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}</math></b>	<b>173</b>
I. 1. Préparation des matériaux	175
I. 2. Caractérisation	176
I. 2. 1. Analyses chimiques	176
I. 2. 2. Analyse structurale par diffraction des rayons X	176
I. 2. 3. Propriétés électriques	182
I. 2. 4. Propriétés magnétiques	184
I. 3. Etude par RMN du lithium	188
I. 3. 1. Conditions d'enregistrement des spectres de RMN	188
I. 3. 2. Résultats	188
Bibliographie	193
<b>CHAPITRE B-II : Les phases spinelle intercalées <math>\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4</math> et <math>\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}</math></b>	<b>197</b>
II. 1. Préparation des matériaux	199
II. 1. 1. Intercalation électrochimique	199
II. 1. 2. Intercalation chimique	201
II. 2. Caractérisation	202
II. 2. 1. Analyses chimiques	202
II. 2. 2. Analyse structurale par diffraction des rayons X	202
II. 2. 3. Propriétés électriques	209
II. 2. 4. Propriétés magnétiques	211
II. 3. Etude par RMN du lithium	214
II. 3. 1. Conditions d'enregistrement des spectres de RMN	214
II. 3. 2. Résultats	214
Bibliographie	218



Conclusion de la partie B	221
Conclusion générale et Perspectives	225

<b>Annexes</b>
----------------

I. Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld	233
II. Mesures de conductivité électrique	237
III. Calculs <i>ab initio</i>	239
III. 1. Généralités	239
III. 2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	240
III. 3. Une méthode de résolution des équations de Khon-Sham : la méthode des pseudopotentiels (ondes planes)	242
Bibliographie	244
Légende des Figures	247
Légende des Tableaux	263

# Introduction générale

## **Introduction générale**

Le développement très rapide de l'électronique portable (micro-ordinateurs, téléphones mobiles, caméscopes, etc...) ainsi que la perspective d'un marché pour le véhicule électrique ou hybride ont suscité une très forte demande en générateurs électrochimiques rechargeables (batteries) à haute densité d'énergie, permettant une autonomie suffisante pour une masse et un encombrement réduits. Pour répondre à ces exigences, de nouveaux types d'accumulateurs sont apparus sur le marché. En particulier les batteries lithium-ion commercialisées pour la première fois par Sony en 1992 (batteries  $\text{LiCoO}_2$ -graphite) ont créé une véritable révolution, permettant une amélioration des performances en terme de densité d'énergie et de durée de vie par rapport aux accumulateurs déjà existants de type nickel/cadmium (Ni/Cd) et nickel/hydrure métallique (Ni/MH) [1-3]. De quelques centaines de milliers en 1995, la production mondiale a atteint 500 millions d'accumulateurs lithium-ion pour l'année 2000 (contre 1300 millions de batteries Ni-MH), représentant un marché de près de 3 milliards de dollars US en 1999 (pour un marché total pour les batteries portables de 6.5 milliards de dollars US) [4,5]. Près de 730 millions de batteries lithium-ion ont été exportées sur l'année 2004 uniquement par le Japon, ce qui représente quasiment la moitié du nombre d'accumulateurs exportés par ce pays [6].

Aujourd'hui encore la quasi-totalité des batteries lithium-ion pour application portable utilisent une électrode positive de  $\text{LiCoO}_2$  et une électrode négative à insertion à base de carbone, l'électrolyte étant constitué d'un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ) dans des mélanges de carbonates organiques. Le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion sera donné dans la partie « Généralités » de ce manuscrit. Une recherche très active est donc menée aujourd'hui pour améliorer les performances de chacune des composantes de ces batteries : matériaux d'électrode positive, matériaux d'électrode négative et électrolytes [4]. C'est en 1976 que les premiers résultats probants sont obtenus sur les matériaux d'électrode positive lorsque Whittingham constituait les premières batteries au lithium en utilisant  $\text{TiS}_2$  [7]. En 1980, Goodenough et al. mettaient en évidence l'avenir très prometteur des oxydes

lamellaires de métaux de transition tels  $\text{LiCoO}_2$  en tant que matériaux d'électrode positive à intercalation [8]. Afin de trouver des matériaux alternatifs à  $\text{LiCoO}_2$ , moins chers, moins toxiques et présentant de meilleures performances électrochimiques, de nombreuses études ont été menées dans le monde sur les oxydes de métaux de transition comme  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiFeO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Pendant de nombreuses années  $\text{LiNiO}_2$  a été pressenti comme l'un des matériaux les plus adaptés pour être utilisé comme électrode positive pour batterie lithium-ion du fait de son faible coût par rapport au cobalt, de sa non toxicité, d'un potentiel de fonctionnement et d'une capacité réversible plus élevés que  $\text{LiCoO}_2$ . Néanmoins le matériau  $\text{LiNiO}_2$  stœchiométrique reste très difficile à synthétiser : la présence systématique d'une faible quantité d'ions nickel sur le site du lithium conduit à la formulation réelle  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  [9,10]. L'écart à la stœchiométrie  $z$  du matériau final, qui dépend des conditions de synthèse, influe de manière drastique sur les performances électrochimiques. De plus, le nickelate de lithium présente une instabilité thermique à l'état chargé : lors de la désintercalation du lithium et d'un traitement thermique (élévation de température),  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  se transforme en phase spinelle puis à plus haute température en une phase de type NaCl, ce qui rend son application comme matériau d'électrode positive quelque peu dangereuse surtout dans des accumulateurs de gros volume, cette réaction s'accompagnant en effet d'un dégagement d'oxygène [11,12]. Des matériaux de structure spinelle comme  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ont également été étudiés mais ce dernier, potentiellement intéressant du fait de son faible coût et de sa non toxicité, présente une perte importante de capacité en cyclage [13,14]. Actuellement, les axes de recherches sont dirigés vers  $\text{LiFePO}_4$  qui présente des performances exceptionnelles (capacité réversible restant élevée à haut régime) en dépit d'une faible conductivité électronique [15,16] ainsi que vers des matériaux polysubstitués dérivant de  $\text{LiNiO}_2$  et de  $\text{LiCoO}_2$  tels les phases  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn},\text{Al})\text{O}_2$  [17-30].

Les recherches menées au laboratoire s'inscrivent parfaitement dans ce contexte mondial puisqu'elles concernent principalement les matériaux lamellaires de type  $\text{LiMO}_2$  ( $M$  = métal de transition de la première série) que ce soit d'un point de vue fondamental ou que ce soit d'un point de vue plus appliqué.

Au-delà de la caractérisation structurale moyenne obtenue par la méthode de diffraction des rayons X et des neutrons, la connaissance de la structure de tels matériaux à l'échelle locale revêt une importance particulière pour la compréhension de leur comportement électrochimique : présence de défauts, distributions de cations

paramagnétiques, présence d'électrons localisés ou délocalisés, phénomènes d'ordre. Des études antérieures réalisées au laboratoire et par d'autres groupes de recherche ont montré que la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide était une méthode de choix de plus en plus utilisée pour une telle caractérisation locale, grâce à l'exploitation des interactions magnétiques hyperfines dues à la présence d'une certaine densité d'électrons non appariés (déplacement de contact de Fermi) ou de conduction (déplacement de Knight) sur le noyau sondé [31-33]. L'intérêt croissant porté aux études par RMN des matériaux pour batteries lithium-ion est bien mis en évidence dans une récente compilation bibliographique publiée par Clare Grey et al. [34]. En complément de la diffraction et des mesures de propriétés physiques (conductivité électronique, magnétisme), il apparaît donc important d'un point de vue fondamental d'utiliser la RMN afin de comprendre la structure locale des matériaux d'électrode. Si ces derniers sont correctement choisis, alors cette étude peut s'avérer également bénéfique dans la compréhension des interactions magnétiques à la base de la RMN qui reste partielle aujourd'hui. C'est pourquoi la partie A de ce mémoire est consacrée à un matériau qui a longuement été étudié auparavant, à savoir le nickelate de lithium dont la structure cristallographique idéale est bien connue (cette dernière est décrite dans la partie « Généralités » de ce manuscrit), et principalement à l'étude par RMN du lithium de la transformation de  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  en phase spinelle sous l'effet de la température. Cette transformation traduit en effet l'instabilité thermique des phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ , phénomène qui est en grande partie responsable de la non commercialisation des batteries utilisant  $\text{LiNiO}_2$  comme matériau d'électrode positive pour des raisons de sécurité [11,35-37]. Dans cette partie, nous nous sommes donc intéressés, dans un premier temps, au mécanisme de transfert de densité de spin électronique de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  vers le noyau de lithium en site octaédrique dans le matériau  $\text{LiNiO}_2$  ; dans un deuxième temps aux interactions  $\text{Li-Ni}^{3+}$  lors de l'oxydation des ions  $\text{Ni}^{3+}$  en  $\text{Ni}^{4+}$  dans les phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ , et enfin, au mécanisme de transfert de densité de spin électronique de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  vers le noyau de lithium en site tétraédrique dans la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ .

Depuis plusieurs années, l'utilisation des calculs *ab initio* dans les solides cristallins est en pleine expansion grâce au développement de méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui permettent de calculer rapidement la structure électronique de systèmes de grande taille tels que les solides [38]. Dans la partie A de ce manuscrit, nous avons utilisé les résultats des calculs de stabilité structurale effectués par le groupe du professeur Ceder au Massachusetts Institute of Technology (MIT, Boston) sur les

phases ordonnées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  pour mieux comprendre la RMN de ces phases. Nous avons ensuite réalisé, en collaboration avec Dany Carlier au laboratoire, des calculs *ab initio* de structure électronique en spin polarisé sur le matériau de structure spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ ; ces résultats nous ont permis de mieux comprendre les mécanismes de transfert de la densité de spin polarisé de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  sur le noyau de lithium donnant lieu à un déplacement du signal de RMN.

La partie B de ce manuscrit est consacrée à l'étude par RMN du lithium d'une autre famille de matériaux d'électrode (négative) pour batteries lithium-ion : le système  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1/3$ ) de structure spinelle et plus précisément les matériaux  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  ( $x = 0$ ) et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 1/3$ ). Johnston et al. ont montré qu'un tel système présentait un comportement supraconducteur sur un large domaine de composition ( $x \leq 0.15$ ) alors que la phase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  était isolante [39,40]. De nombreux auteurs ont souligné le fort intérêt de l'utilisation de ces matériaux comme matériaux d'électrode négative dans des batteries lithium-ion. En effet, les courbes de cyclage de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  montrent toutes deux l'existence d'un plateau électrochimique à faible potentiel [41-43]. La stabilité de ces matériaux en cyclage fait notamment de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  un candidat susceptible de remplacer l'électrode de carbone à la négative pour certaines batteries lithium-ion. Il est alors intéressant d'intercaler du lithium dans les phases  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  afin d'étudier d'une part les propriétés électroniques des phases intercalées  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , et d'autre part, les mécanismes de transfert de densité de spin dans ces phases intercalées par comparaison au cas des matériaux initiaux, déjà objets d'études par RMN du Li [44-47].

Chaque chapitre de la partie A de ce manuscrit correspond à un article scientifique ; de ce fait, nous avons choisi de débiter et de clore chaque chapitre par une introduction spécifique relatant l'état de l'art du sujet abordé et par une conclusion, dans le but d'une meilleure appréhension du chapitre par le lecteur. Il peut donc apparaître quelques redites entre les introductions globales (générale et partie A) et ces introductions plus spécifiques mais également entre les conclusions spécifiques à chaque chapitre et la conclusion de la partie A bien que des soins aient été pris afin de limiter ces répétitions.

## Bibliographie

- 1 M. B. Armand, in *Materials for advanced Batteries* edited by D. W. Murphy, J. Broad Lead and B. C. H. Steele (Plenum Press, New York, 1980), p. 145.
- 2 *JEC Batt. Newsletter*, 2, 31 (1994).
- 3 A. De Guibert, *L'actualité chimique*, 3, 15 (1998).
- 4 M. Broussely, *L'actualité chimique*, 1-2, 25 (1994).
- 5 H. Takeshita, in *8th International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries*, Fort Lauderdale, Florida (USA), 2001).
- 6 *ITE EXpress News*, (2005).
- 7 M. S. Whittingham, *Journal of the Electrochemical Society*, 123, 315 (1976).
- 8 K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 15, 783 (1980).
- 9 L. D. Dyer, B. S. Borie and G. P. Smith, *Journal of the American Chemical Society*, 1499 (1954).
- 10 J. B. Goodenough, D. G. Wickham and W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 107 (1958).
- 11 J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac and U. Von Sacken, *Solid State Ionics*, 69, 265 (1994).
- 12 M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux and C. Delmas, *Chemistry of Materials*, 15, 4476 (2003).
- 13 M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 19, 179 (1984).
- 14 J. M. Tarascon and D. Guyomard, *Electrochimica Acta*, 38, 1221 (1993).
- 15 A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom and J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 130, 41 (2000).
- 16 A. S. Andersson, J. O. Thomas, B. Kalska and L. Häggström, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3, 66 (2000).
- 17 J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 861 (2000).

- 18 J. M. Paulsen and J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 2478 (2000).
- 19 J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 2862 (2000).
- 20 T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 744 (2001).
- 21 T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, 642 (2001).
- 22 Z. H. Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A778 (2002).
- 23 Z. H. Lu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas and J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, 149, A1083 (2002).
- 24 M. Guilmard, L. Croguennec and C. Delmas, *Chemistry of Materials*, 15, 4484 (2003).
- 25 F. Tournadre, L. Croguennec, I. Saadoune, F. Weill, Y. Shao-Horn, P. Willmann and C. Delmas, *Chemistry of Materials*, 16, 1411 (2004).
- 26 F. Tournadre, L. Croguennec, I. Saadoune, M. Morcrette, P. Willmann and C. Delmas, *Chemistry of Materials*, 16, 1418 (2004).
- 27 N. Tran, L. Croguennec, C. Jordy, P. Biensan and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 176, 1539 (2005).
- 28 N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugère, C. Jordy, P. Biensan and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, in press (2005).
- 29 N. Tran, L. Croguennec, M. Ménérier, C. Jordy, P. Biensan and C. Delmas, *submitted to Chem. Mater.*, (2005).
- 30 D. A. R. Barkhouse and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A746 (2005).
- 31 C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- 32 I. Bertini and C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems* (The Benjamin/Cummings Publishing Compagny, Inc., 1986).
- 33 C. P. Slichter, *Philosophical Magazine B - Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 79, 1253 (1999).
- 34 C. P. Grey and N. Dupre, *Chemical Reviews*, 104, 4493 (2004).
- 35 T. Ohzuku, A. Ueda and M. Kouguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 4033 (1995).
- 36 H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 109, 295 (1998).
- 37 Z. Zhang, D. Fouchard and J. R. Rea, *Solid State Ionics*, 70, 16 (1998).
- 38 P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review*, 136, 864 (1964).
- 39 D. C. Johnston, *J. Low. Temp. Phys.*, 25, 145 (1976).



- 40 M. R. Harrison, P. P. Edwards and J. B. Goodenough, *Philos. Mag.*, B52, 679 (1985).
- 41 E. Ferg, R. J. Gummow, A. De Kock and M. M. Thackeray, *Journal of the Electrochemical Society*, 141, L147 (1994).
- 42 T. Ohzuku, A. Ueda and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1431 (1995).
- 43 B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen and S. Atlung, *Solid State Ionics*, 40/41, 580 (1990).
- 44 M. Itoh, Y. Hasegawa, H. Yasuoka, Y. Ueda and K. Kosuge, *Physica C157*, 65 (1989).
- 45 M. Dalton, D. P. Tunstall, J. Todd, S. Arumugam and P. P. Edwards, *J. Phys.: Condens. Matter*, 6, 8859 (1994).
- 46 D. P. Tunstall, J. Todd, S. Arumugam, G. Dai, M. Dalton and P. P. Edwards, *Phys. Rev. B*, 50, 16541 (1994).
- 47 J. P. Kartha, D. P. Tunstall and J. T. S. Irvine, *Journal of Solid State Chemistry*, 152, 397 (2000).

# Généralités

# Généralités

## Sommaire :

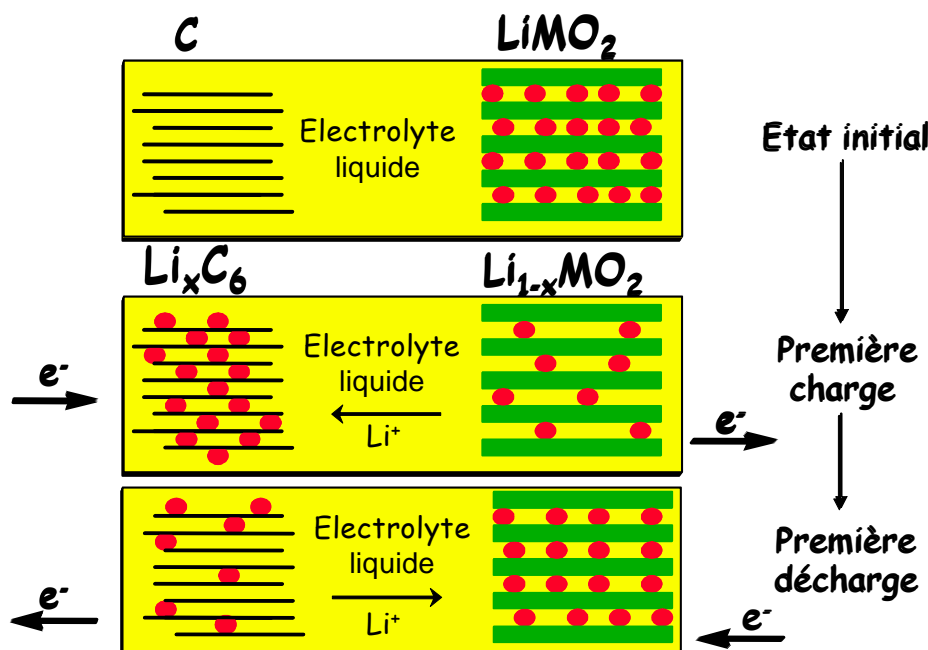
I. Les batteries lithium-ion	13
II. Les phases $\text{LiMO}_2$	16
III. La résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide (Spécificités de la RMN des composés paramagnétiques)	21

## **I. Les batteries lithium-ion**

Le concept de l'électrode positive à intercalation a été proposé en 1976 par Whittingham qui constituait les premières batteries au lithium en utilisant  $\text{TiS}_2$  comme électrode positive [1]. A cette époque, l'utilisation du lithium métallique comme matériau d'électrode négative rendait les batteries Li-métal peu performantes (perte continue de capacité à l'électrode négative à chaque cycle) et peu sûres (formation de dendrites engendrant des courts-circuits). C'est en 1980 que le concept d'une électrode négative de carbone a été proposé par M. Armand, R. Yazami étant le premier à intercaler du lithium dans le carbone électrochimiquement [2-4]. La commercialisation des batteries lithium-ion a été annoncée pour la première fois par la firme japonaise SONY au début des années 90. Le caractère novateur et le succès de la batterie lithium-ion reposent sur le remplacement, au niveau de l'électrode négative, du lithium métal par un composé d'intercalation lithium-carbone permettant ainsi de s'affranchir des problèmes de faible rendement et de sécurité inhérents aux batteries Li-métal. Le graphite possède, comme les matériaux de type  $\text{LiMO}_2$ , un caractère lamellaire qui lui confère la capacité de pouvoir désintercaler et réintercaler réversiblement les ions lithium de sa structure de base. D'autre part, il faut noter que le carbone reste un matériau d'électrode négative de choix car son potentiel vis-à-vis du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est très attractif car il est très faible. Cette technologie permet d'augmenter très significativement la durée de fonctionnement des batteries, car elle supprime la consommation irréversible de lithium par formation d'une couche passivante (SEI) ainsi que

le problème de la formation des dendrites à la surface de l'électrode négative de lithium métallique et améliore ainsi la sécurité en fonctionnement de l'accumulateur.

Le principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion est illustré sur la **figure G-1**.



*Figure G-1 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.*

Au cours de la charge électrochimique, l'électrode positive est le siège de l'oxydation des ions de métaux de transition et de la désintercalation des ions lithium. La circulation des électrons est imposée dans le circuit extérieur et une quantité molaire équivalente d'ions lithium migre à travers l'électrolyte, ce dernier devant présenter de bonnes propriétés de conduction ionique et devant être aussi un isolant électronique. Ceci permet l'intercalation du lithium à l'électrode négative et la réduction du réseau hôte carboné. Les phénomènes inverses s'opèrent spontanément lors de la décharge de la batterie. L'intérêt du système est donc lié à la possibilité de stockage d'une énergie électrique sous forme d'énergie chimique lors de la charge, qui peut être restituée à tout moment lors de la décharge de l'accumulateur. La grande réversibilité du processus de charge-décharge de la batterie repose sur le caractère topotactique des réactions d'intercalation-désintercalation des ions lithium. Des changements structuraux peuvent cependant s'opérer lors du cyclage. Si ceux-ci sont irréversibles, une détérioration du comportement électrochimique est en général observée, encore que la formation irréversible d'une phase possédant un bon comportement électrochimique peut se produire comme dans le cas de  $Li_xV_2O_5$  (phase  $\omega$ - $Li_3V_2O_5$ ).

Dans le cas des cellules utilisées au laboratoire, l'électrode négative est constituée de lithium métallique ; même si la réversibilité du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  est médiocre en terme de cyclage de longue durée, la valeur fixe du potentiel de l'électrode négative au cours du cyclage (électrode de première espèce) permet d'observer directement la variation du potentiel liée au matériau d'électrode positive étudié. L'utilisation d'un très grand excès de lithium métallique permet le fonctionnement de ces cellules dans le but de caractériser l'électrode positive.

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

- **La capacité Q** exprimée en A.h et donnée par la formule :

$$Q = I.t = \frac{F.\Delta x}{3600M} m$$

avec I (A) : courant traversant le générateur,

t (h) : durée de passage du courant,

m (g) : masse de matériau électrochimiquement actif,

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

F (C) : Faraday (96500 C),

$\Delta x$  : différence de fractions molaires d'ions  $\text{Li}^+$  intercalés dans le matériau hôte pendant la décharge totale du générateur.

- **L'énergie W** exprimée en W.h et donnée par la formule suivante :

$$W = \int_{\text{Décharge}} V.Idt = \frac{F.m}{3600M} \int_{\text{Décharge}} Vdx$$

avec V (volts) : tension du générateur

**Remarque** : Dans la pratique, capacité et énergie sont souvent ramenées au volume ou à la masse de matériau actif ou du générateur lui-même.

Les tests électrochimiques sont quant à eux caractérisés par le **régime de cyclage** que l'on note **C/n** qui signifie que la capacité théorique maximale  $Q_{\text{max}}$  de la batterie est obtenue lors de la charge ou de la décharge de celle-ci en n heures. Il est important de bien définir  $Q_{\text{max}}$  si l'on désire comparer les résultats obtenus pour différents matériaux ou par divers

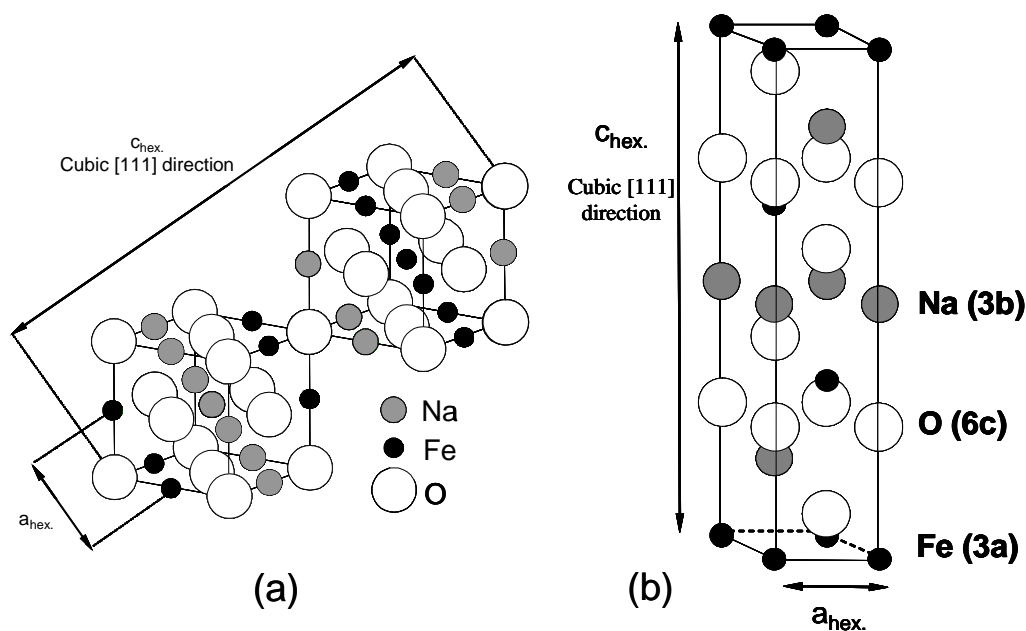
laboratoires car le régime de cyclage influe fortement sur les performances. Il faut également remarquer que pour les batteries commerciales  $Q_{\max}$  n'est pas la capacité théorique maximale, mais la capacité nominale définie par le fabricant d'accumulateurs pour l'application choisie. Dans notre cas, un cyclage à C/200 signifie que 200 h sont nécessaires pour échanger un électron (ou désintercaler un ion lithium en charge) par élément de transition.

## II. Les phases $\text{LiMO}_2$

### II. 1. La structure cristallographique

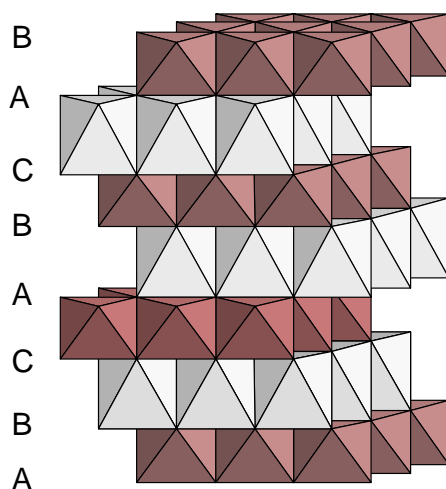
#### II. 1. 1. La structure idéale $\alpha\text{-NaFeO}_2$

Parmi les matériaux d'intercalation pouvant être utilisés comme matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion, les matériaux lamellaires  $\text{LiMO}_2$  présentant une structure de type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  sont les plus étudiés. Ces matériaux cristallisent dans le système rhomboédrique. Cette structure dérive d'un empilement oxygéné de type cubique faces centrées (NaCl). La différence importante entre les rayons ioniques du lithium et des cations  $\text{M}^{3+}$  entraîne un ordonnancement selon la direction [111] cubique, qui explique la distorsion rhomboédrique du réseau comme le montre la **figure G-2**. Deux systèmes d'axes sont alors utilisables pour décrire la structure : le système rhomboédrique ou le système hexagonal, mais en réalité la maille hexagonale, représentée à la **figure G-2**, est la plus couramment utilisée pour décrire cet empilement. L'axe  $c_{\text{hex}}$  correspond à la grande diagonale des deux cubes. Le lithium, le métal de transition et l'oxygène occupent respectivement les positions cristallographiques 3b (0, 0, 1/2), 3a (0, 0, 0) et 6c (0, 0,  $z_{\text{ox}}$ ) dans le groupe d'espace R-3m. Cette structure peut être décrite comme un empilement de feuillets  $[\text{MO}_2]$  constitués d'octaèdres  $\text{MO}_6$  à arêtes communes, les ions lithium se plaçant dans les sites octaédriques de l'espace interfeuille.



*Figure G-2 : Représentation schématique de la structure  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> à partir d'une structure de type NaCl (a) et de la maille hexagonale (b).*

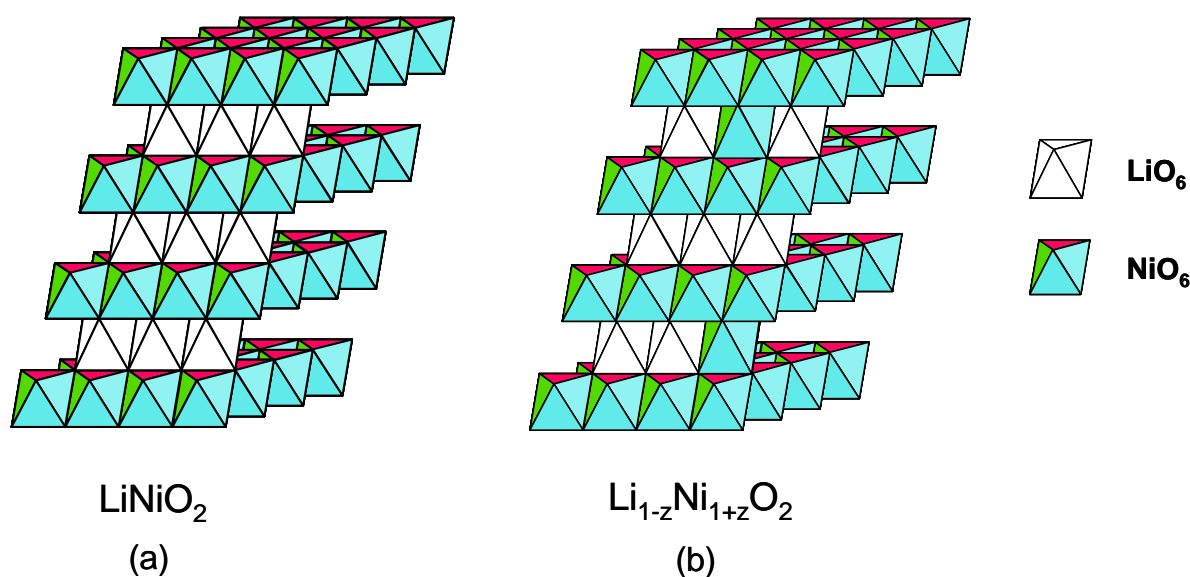
Claude Delmas a développé une nomenclature très commode pour différencier les empilements adoptés par les matériaux  $A_xMO_2$  [5]. Dans le cas de la structure  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, l'empilement est dit de type O3 puisque les ions alcalins occupent les sites octaédriques et que trois couches sont nécessaires pour décrire la maille. L'empilement oxygéné de cette structure est de type (AB CA BC) et est représenté sur la **figure G-3**. Les ions alcalins et les ions de métal de transition sont situés dans des sites octaédriques qui partagent des arêtes entre eux.



*Figure G-3 : Représentation de l'empilement O3 de la phase  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>.*

## II. 1. 2. La structure réelle de $\text{LiNiO}_2$

Comme la plupart des oxydes ternaires au lithium [6,7],  $\text{LiNiO}_2$  est isostructural à la phase  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Cependant, de nombreux travaux antérieurs ont montré la difficulté de synthétiser  $\text{LiNiO}_2$  stœchiométrique avec un rapport Li/Ni presque toujours inférieur à 1, la formule réelle du nickelate de lithium étant alors  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  [8,9]. Ce déficit en lithium s'explique par une oxydation difficile de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  en ion  $\text{Ni}^{3+}$  – contrairement aux ions  $\text{Co}^{2+}$  [10-12] – et par l'instabilité thermique de  $\text{LiNiO}_2$  avec une température de décomposition correspondant à la perte de  $\text{Li}_2\text{O}$  proche de la température de synthèse. Une quantité  $2z$  d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  est alors réduite en une quantité  $2z$  d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  pour des raisons de compensation de charge, conduisant ainsi à la formule réelle  $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}^{\text{II}}_z]_{3b}[\text{Ni}^{\text{II}}_z\text{Ni}^{\text{III}}_{1-z}]_{3a}[\text{O}_2]_{6c}$  décrite dans le groupe d'espace R-3m. Une quantité  $z$  d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  se retrouve donc à la fois dans l'espace interfeuillet (site 3b du Li) et dans le feuillet (site 3a du Ni) comme le montre la **figure G-4**.



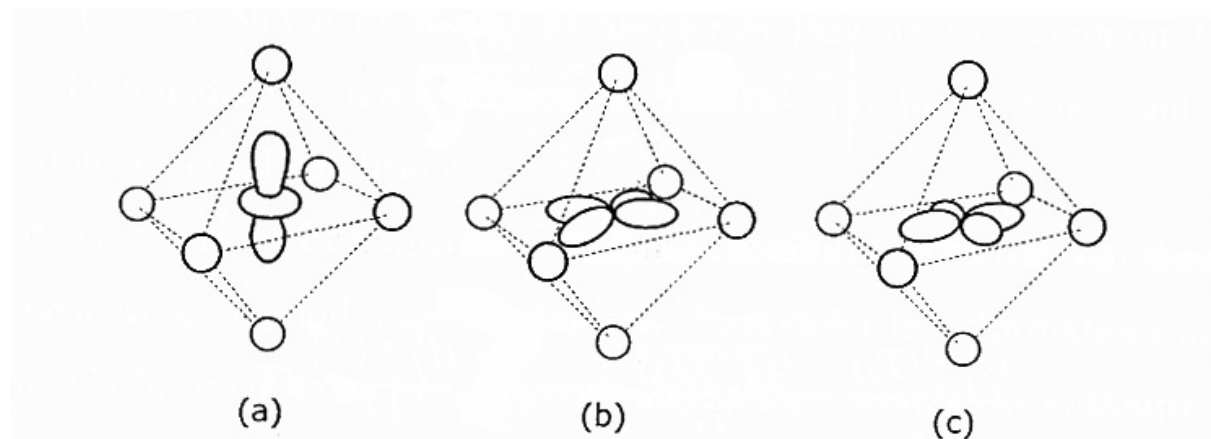
*Figure G-4 : Représentation schématique de la répartition cationique de  $\text{LiNiO}_2$  dans le cas d'une structure idéale (a) et réelle (b).*

## II. 2. La structure électronique [13]

Dans les oxydes lithiés de métaux de transition de type  $\text{LiMO}_2$ , le lithium est en général complètement ionisé [14], puisqu'il donne son électron à la structure hôte  $\text{MO}_2$ . La capacité de ces oxydes à pouvoir présenter une large gamme de concentration en lithium provient de la capacité du métal de transition à accepter différents degrés d'oxydation. Comme nous le verrons, les configurations électroniques sont primordiales pour la compréhension des caractérisations que nous allons effectuer en RMN.



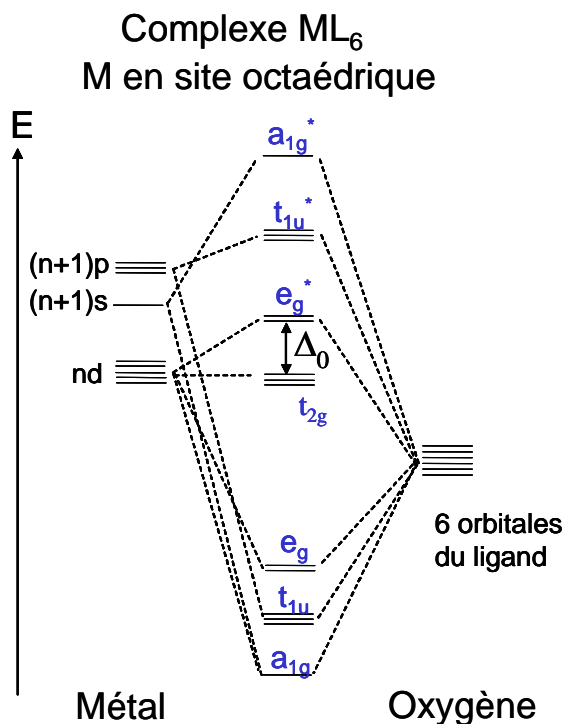
La **figure G-5** montre la représentation des orbitales 3d du métal de transition M. En l'absence de champ cristallin, cas de l'ion libre, ces cinq orbitales sont dégénérées. Dans les structures étudiées au cours de cette thèse, les ions de métaux de transition sont toujours situés en site octaédrique. La théorie du champ cristallin montre que l'interaction des orbitales 3d avec le potentiel électrostatique créé par les ions oxygène chargés négativement conduit à une levée de dégénérescence des orbitales d qui pointent directement vers ces charges négatives. Les orbitales  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$  sont alors situées à plus haute énergie que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$ .



*Figure G-5 : Représentation des orbitales 3d d'un métal de transition dans un environnement octaédrique. Les orbitales  $d_z^2$  (a) et  $d_{x^2-y^2}$  (b) possèdent des lobes qui pointent en direction des ions oxygène alors que l'orbitale  $d_{xy}$  (c), symétriquement équivalente aux orbitales  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  (non représentées), possède des lobes qui pointent entre les ions oxygène vers le milieu d'une arête de l'octaèdre (figure extraite de la référence [15]).*

Ce modèle néglige cependant le rôle important de la covalence qui existe entre les ions de métaux de transition et les ions oxygène. Dans cette théorie, les orbitales atomiques se combinent pour former des orbitales moléculaires comme le montre la **figure G-6**. Ainsi les orbitales  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$  pointant directement vers les atomes d'oxygène se combinent avec ses orbitales 2p pour former un niveau liant et un niveau antiliant. Comme ces orbitales 2p sont situées à plus basse énergie que les orbitales 3d, le niveau liant  $e_g$  a un très fort caractère p de l'oxygène alors que le niveau antiliant  $e_g^*$  a un très fort caractère 3d du métal. La stabilisation du niveau  $e_g$  et la déstabilisation du niveau  $e_g^*$  sont d'autant plus fortes que les recouvrements entre les orbitales 3d et 2p sont forts, c'est-à-dire, que les niveaux des orbitales 3d de M et 2p de O sont proches en énergie. Il faut noter que le niveau  $e_g^*$  est souvent noté  $e_g$  alors que l'on parle des niveaux à fort caractère 3d du métal.

Les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  ne pointent pas vers les orbitales 2p des ions oxygène. Elles ne peuvent donc pas former des liaisons  $\sigma$ . Elles sont en général considérées comme des niveaux non liants, appelés  $t_{2g}$  (**Figure G-6**). Cependant, ces orbitales peuvent donner lieu à des recouvrements de type  $\pi$  avec les orbitales 2p des atomes d'oxygène. Ces niveaux deviennent alors faiblement antiliants.



*Figure G-6 : Représentation schématique des niveaux liants et antiliants provenant de la combinaison des orbitales d'un ion de métal de transition en site octaédrique et des orbitales 2p de l'oxygène.*

La différence énergétique entre les niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g^*$  est appelée « gap » et est notée  $\Delta_0$ .

Les autres niveaux proviennent du recouvrement entre les orbitales 2p des atomes d'oxygène et les orbitales 4s et 4p du métal. Les combinaisons liantes de ces orbitales ont un fort caractère 2p de l'oxygène. Ces niveaux sont nommés  $t_{1u}$  et  $a_{1g}$  sur la **figure G-6**.

### Passage de la molécule au solide.

La description classique de la structure électronique d'un solide consiste à percevoir ce dernier comme une gigantesque molécule constituée de N atomes. Le recouvrement des N orbitales atomiques d'un niveau considéré permet alors de construire N orbitales « moléculaires ». Le nombre N étant extrêmement grand, à chaque niveau des orbitales

atomiques correspond un très grand nombre d'orbitales « moléculaires », dont les énergies sont échelonnées entre deux valeurs assez proches. Leur ensemble constitue une bande. Etant donné la proximité des niveaux constituant une bande, on peut considérer que l'énergie des électrons peut varier de manière quasi-continue. En effet, à l'intérieur d'une bande, les quanta nécessaires pour faire passer un électron d'un niveau à un autre dans une même bande sont extrêmement petits. Les bandes sont séparées par des intervalles dans lesquels n'existe aucun niveau d'énergie possible pour les électrons. Ces intervalles sont appelés « bandes interdites ».

Toutefois, lorsque nous aborderons la structure électronique de la phase  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  grâce aux calculs *ab initio*, nous projeterons la densité de spin présente sur les ions  $\text{Ni}^{3+}$  de la structure sur les orbitales « d », et de ce fait, nous n'utiliserons pas la description classique de la structure électronique d'un solide mais au contraire la description orbitale.

### III. La résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

La science qui explique les phénomènes à la base de la RMN est de nature quantique et la principale difficulté dans la compréhension de ces phénomènes réside dans le fait de représenter ces grandeurs quantiques (opérateurs et hamiltoniens) par des grandeurs mesurables vectorielles (aimantation, moment cinétique) facilement conceptualisables alors que c'est une vision de l'esprit pour partie erronée. Ce passage de l'espace des états à l'espace ordinaire est nécessaire dans un but de compréhension de la RMN « avec les mains ». Il s'agit juste d'avoir conscience que c'est une démarche simpliste et parfois erronée.

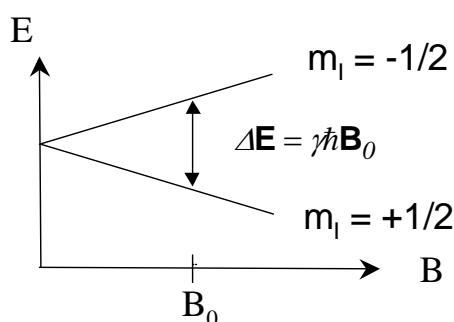
Afin de différencier les grandeurs vectorielles (ex : champ magnétique) des grandeurs scalaires (ex : intensité du champ magnétique), les grandeurs vectorielles seront notées en caractères gras dans ce paragraphe.

#### III. 1. L'effet Zeeman nucléaire

Les atomes sont constitués d'un noyau possédant un nombre  $A$  de nucléons (protons et neutrons) et autour duquel gravitent  $Z$  électrons. Chaque atome est caractérisé par une grandeur quantique spécifique  $I$  appelée nombre quantique de spin nucléaire dont la valeur dépend de la parité des grandeurs  $A$  et  $Z$ . Ainsi,  $I$  est nul si  $A$  et  $Z$  sont pairs (ex :  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ),  $I$  prend des valeurs demi-entières si  $A$  est impair (ex :  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ) et entières si  $A$  est pair et  $Z$

impair (ex :  ${}^6\text{Li}$ ). On ne peut faire de la RMN que pour les éléments possédant un spin nucléaire non nul ; toutefois, dans certains cas, faire de la RMN sur certains isotopes à très faible abondance naturelle reste une tâche assez fastidieuse.

Tout opérateur de spin est associé à un moment magnétique de spin et peut donc être considéré comme une grandeur vectorielle. Ainsi, un spin nucléaire  $I = 1/2$  est conceptualisé par une aiguille aimantée microscopique dont l'orientation est quelconque sauf si elle est placée dans un champ magnétique  $\mathbf{B}_0$  : elle peut alors s'orienter parallèlement à celui-ci (position la plus stable) ou antiparallèlement (position la moins stable). En considérant une description quantique du phénomène, on crée alors deux niveaux d'énergie distincts dont l'énergie varie linéairement avec le champ magnétique comme le montre la **figure G-7**. Ceci est l'effet Zeeman nucléaire qui correspond à la levée de dégénérescence des niveaux de moment magnétique nucléaire  $m_I = +1/2$  et  $m_I = -1/2$  sous l'effet du champ magnétique.



*Figure G-7 : Levée de dégénérescence des états  $m_I = +1/2$  et  $m_I = -1/2$  dans un champ magnétique (Effet Zeeman) pour un spin nucléaire  $I = 1/2$  et  $\gamma > 0$ .*

La résonance magnétique nucléaire consiste à introduire une transition entre ces deux niveaux ( $\Delta m_I = 1$ ) à l'aide d'un rayonnement électromagnétique de fréquence appropriée définie par :

$$\Delta E = g_n \beta_n B_0 = \gamma \hbar B_0$$

La fréquence d'irradiation dépend donc du magnéton nucléaire  $\beta_n$  (ou de la constante de Planck  $\hbar$ ) et du facteur de Landé nucléaire  $g_n$  (ou du facteur gyromagnétique  $\gamma$ ) qui est propre à chaque noyau. La **figure G-7** correspond au cas simple d'un système de spin  $I = 1/2$  pouvant être décrit par le seul hamiltonien Zeeman (interaction magnétique externe) mais, dans la plupart des cas, d'autres interactions (déplacements chimique, dipolaire, quadripolaire pour  $I > 1/2$ , interactions hyperfines) interviennent dans la description du système perturbant

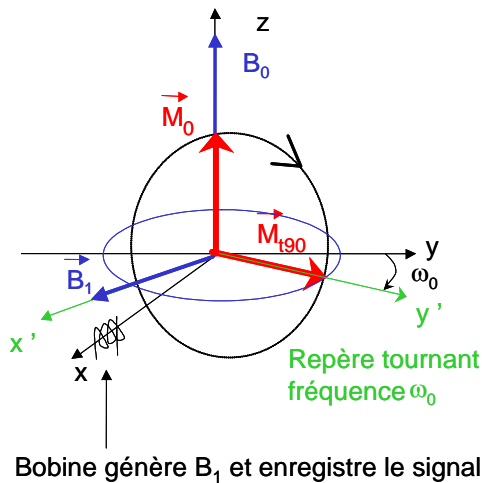
ainsi les niveaux d'énergie nucléaires et conduisant à la modification de l'énergie de transition ou à l'apparition de transitions nucléaires supplémentaires caractéristiques du système.

### III. 2. Expérience de RMN

#### III. 2. 1. Principe

L'échantillon est placé dans un champ magnétique d'intensité  $B_0$  qui provoque l'apparition des niveaux Zeeman. L'excès de spins orientés parallèlement à  $B_0$ , résultant de la statique de Boltzmann, se traduit par l'apparition d'une aimantation nucléaire macroscopique  $M$  alignée avec  $B_0$ . Pour fournir le quantum d'énergie  $\omega_0 = \gamma B_0$  afin d'induire des transitions entre les niveaux Zeeman, on utilise un champ magnétique alternatif  $B_1$  qui oscille à la fréquence  $\omega_0$  dans un plan perpendiculaire à  $B_0$ . Dans une représentation classique, l'application du champ magnétique radiofréquence (RF)  $B_1$  pendant une durée  $\tau$  perturbe l'aimantation nucléaire macroscopique initialement alignée avec  $B_0$  : cette dernière se trouve écartée de sa position d'équilibre d'un angle  $\alpha = \gamma \cdot B_1 \cdot \tau$  tout en étant animée d'un mouvement de précession autour de  $B_0$  d'après le théorème du moment cinétique. Il s'agit de la précession de Larmor qui se justifie par de simples considérations de mécanique classique et dont la fréquence est précisément égale à  $\omega_0$ . Afin de conserver l'orientation de  $B_1$  par rapport à la projection de  $M$  dans le plan  $xOy$ , il faut que  $B_1$  tourne de la même manière à la fréquence de Larmor. Comme le montre la **figure G-8**, on définit alors un nouveau référentiel  $(O, x', y', z')$  tel que les axes  $z$  et  $z'$  soient confondus et que  $(O, x', y', z')$  tourne à la vitesse  $\omega_0$  autour de l'axe  $z$  par rapport au référentiel du laboratoire  $(O, x, y, z)$ . Ainsi, dans le référentiel tournant  $(O, x', y', z')$   $M$  ne précesse pas. Le champ radiofréquence  $B_1$  doit donc être un champ continu appliqué sur  $x'$  (créé par un champ alternatif de fréquence  $\omega_0$  dans le référentiel du laboratoire) et est caractéristique du noyau sondé : il affecte seulement le noyau considéré puisque les spins d'autres noyaux ont des référentiels tournant à d'autres vitesses. Pour une perturbation ayant amené  $M$  dans un plan perpendiculaire à  $B_0$ , un signal électrique d'amplitude maximale et de fréquence  $\omega_0$  est détecté aux bornes d'une bobine dont l'axe est situé dans ce plan (selon  $x$  par exemple). En fait, cette bobine est à la fois émettrice en générant la perturbation magnétique  $B_1$ , et réceptrice en enregistrant l'évolution du signal (traduisant l'aimantation macroscopique résultant de l'échantillon) dans le plan perpendiculaire à  $B_0$  en fonction du temps. Etant donné que c'est la projection de l'aimantation  $M$  qui est détectée dans le plan  $(x,y)$  perpendiculaire à  $B_0$ , il est important de

choisir le produit  $B_1 \cdot \tau$  afin de mesurer un signal électrique d'amplitude maximale dans ce plan.



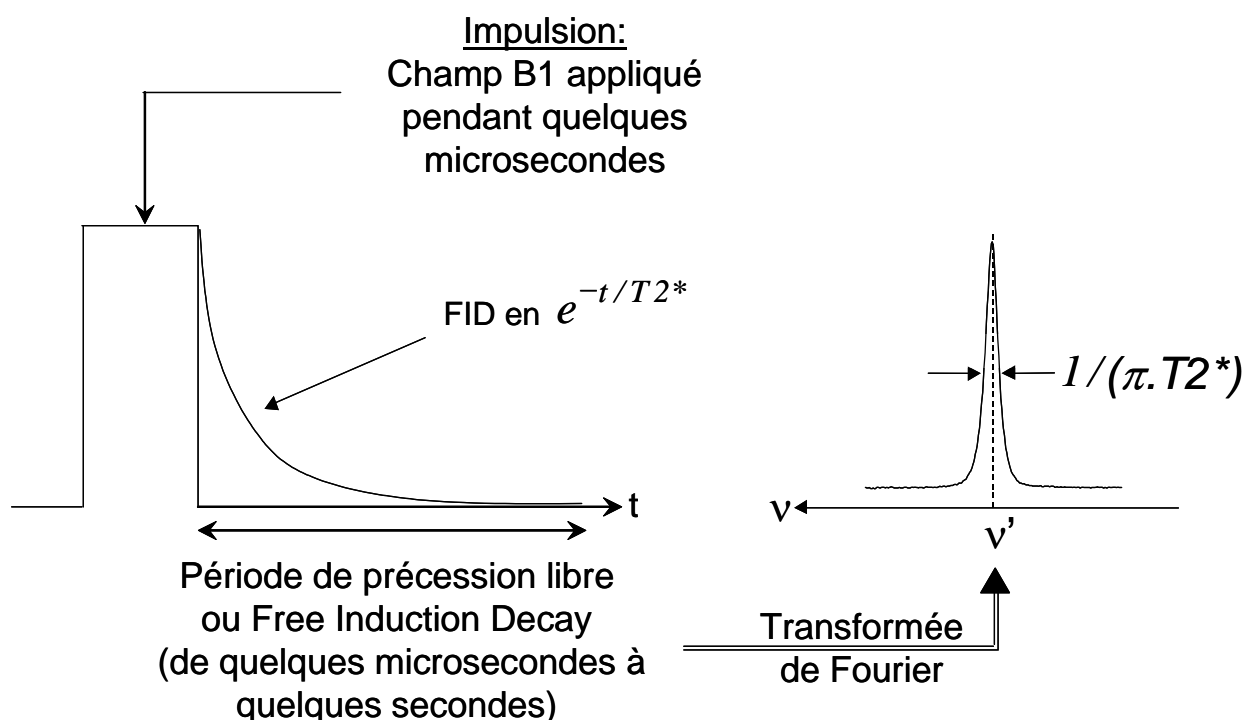
*Figure G-8 : Représentation schématique d'une expérience de RMN. A l'équilibre,  $\mathbf{M}$  est parallèle à  $\mathbf{B}_0$ . Après une perturbation induite par  $\mathbf{B}_1$ ,  $\mathbf{M}$  est animée d'un mouvement de rotation autour de  $\mathbf{B}_0$ . Le signal est détecté dans le plan  $(x, y)$ .*

A l'issue de la perturbation (lorsque  $\mathbf{B}_1$  est coupé), le système tend à retrouver son état d'équilibre et le signal décroît sous l'effet de deux mécanismes de relaxation :

- la relaxation de type T2 ou T2\*, dite spin-spin, qui traduit la défocalisation dans le plan  $(x', y')$  des aimantations résultant des spins individuels sous l'effet des différentes interactions. Elle correspond en particulier à la largeur du signal de RMN.
- La relaxation T1, dite spin-réseau, qui traduit la récupération de l'aimantation  $\mathbf{M}$  suivant  $\mathbf{B}_0$ .

En général, dans le cas d'échantillons solides, on a  $T2 \ll T1$  : la décroissance temporelle de l'aimantation appelée *Free Induction Decay* (FID), qui conditionne la largeur des spectres de RMN du solide (**Figure G-9**), est donc principalement due à des processus de type interactions dipolaires nucléaires induisant une défocalisation des spins individuels dans le plan  $(x, y)$ , ou de type anisotropies (différences d'environnement et d'orientation entre différents noyaux dans un échantillon pulvérulent). Dans les liquides, les mouvements browniens rapides moyennent anisotropies et interactions dipolaires ; le temps de relaxation T2 est alors très grand et on a même  $T1 = T2$ . L'absence de mouvement qui caractérise les échantillons solides conserve les interactions dipolaires entre noyaux responsables de l'élargissement des spectres de RMN. Afin non pas de s'affranchir de ce dernier mais de le limiter, une méthode consiste à enregistrer le spectre de RMN de l'échantillon en rotation à l'angle magique (MAS pour Magic Angle Spinning) comme nous le verrons ci dessous. Le

spectre de RMN proprement dit est obtenu par transformation de Fourier de ce signal temporel enregistré dans le référentiel tournant sur l'axe  $y'$  (**Figure G-9**) (la FID). A l'issue d'une durée suffisamment longue  $D_0$  pour autoriser le retour à l'équilibre ( $D_0 = 5 T_1$ ), l'expérience est répétée (on parle de scans) et le signal est ainsi accumulé de manière à améliorer le rapport signal/bruit. Ce dernier varie linéairement en fonction de la racine carrée du nombre de scans effectués.



*Figure G-9 : Enregistrement de la FID et transformée de Fourier. Cette représentation décrit le cas d'une FID exponentielle et donc d'une forme de raie lorentzienne.*

**La rotation à l'angle magique** est une technique de haute résolution en RMN du solide permettant de se rapprocher des conditions d'enregistrement des spectres de RMN du liquide. Nous avons vu, en effet, que le principal inconvénient de la RMN du solide provient d'une largeur de spectres en général importante due notamment à l'interaction dipolaire qui, contrairement aux liquides, n'est moyennée par aucun mouvement. Dans un cristallite, les noyaux sont donc fixes dans le référentiel du laboratoire dans lequel est appliqué le champ magnétique externe  $\mathbf{B}_0$ . Par conséquent la description d'une interaction (dipolaire, quadripolaire ou déplacement chimique) au sein de ce cristallite doit tenir compte de l'orientation de ce dernier par rapport à  $\mathbf{B}_0$ . La dépendance angulaire des interactions est ainsi

une caractéristique primordiale en RMN du solide. Dans le cas de l'interaction dipolaire entre deux noyaux, l'angle  $\theta$  qui est retenu pour rendre compte de cette dépendance angulaire est celui formé par le vecteur internucléaire et le champ magnétique  $\mathbf{B}_0$ . Or l'hamiltonien de l'interaction dipolaire (homonucléaire, hétéronucléaire ou électron-noyau) si dommageable en RMN du solide est une fonction du polynôme de Legendre de degré 2 à savoir  $3\cos^2\theta-1$ . Si on appelle  $\theta_m$  la racine de ce polynôme ( $\theta_m \cong 54.74^\circ$ ), alors toutes les paires de noyaux présentant un vecteur internucléaire faisant un angle  $\theta_m$  par rapport au champ  $\mathbf{B}_0$  ne donnent pas lieu à l'interaction dipolaire. Par conséquent, si on fait subir à l'échantillon (placé dans un rotor) une rotation rapide autour d'un axe incliné de  $\theta_m$  par rapport à  $\mathbf{B}_0$  tous les vecteurs internucléaires forment, en moyenne dans le temps, avec  $\mathbf{B}_0$  l'angle  $\theta_m$  appelé angle magique. La rotation à l'angle magique consiste donc à incliner le rotor de  $\theta_m$  par rapport à  $\mathbf{B}_0$  et à le faire tourner sur lui-même le plus rapidement possible à l'aide d'un flux d'air comprimé.

La rotation à l'angle magique modifie considérablement l'allure du spectre de RMN. Alors que le spectre enregistré en mode statique présente en général un signal plutôt large, le même spectre enregistré en rotation à l'angle magique est caractérisé par une raie étroite (si la vitesse de rotation est suffisante) située à la *position isotrope* et accompagnée de raies supplémentaires appelées *bandes de rotation*. Raie isotrope et bandes de rotation sont séparées en Hz par la fréquence de rotation du rotor. Dans le cas d'une vitesse de rotation infinie du rotor, on observerait sur les spectres de RMN MAS la seule raie étroite (sans aucun élargissement d'origine dipolaire) à la position isotrope.

### III. 2. 2. Les expériences de RMN réalisées au cours de cette thèse

#### III. 2. 2. 1. Considérations générales

Afin d'étudier les oxydes lithiés de métaux de transition, nous avons choisi de réaliser les expériences de RMN du lithium sur un spectromètre Bruker Avance 300, le nombre 300 désignant la fréquence de résonance en MHz du proton  $^1\text{H}$ , ce qui correspond à un champ magnétique de 7 T. Les spectres de RMN présentent des signaux plus ou moins déplacés. Les déplacements observés  $\delta$  sont exprimés en parties par millions (ppm) et rapportés au signal d'une solution aqueuse molaire de LiCl (référence à 0 ppm) selon la relation suivante :



$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6$$

avec  $\nu_0$  : fréquence de résonance du lithium dans une solution molaire de LiCl (en Hz).

$\nu$  : fréquence de résonance du lithium observée pour le matériau (en Hz).

Les fréquences  $\nu$  et  $\nu_0$  sont de l'ordre de grandeur de la centaine de MHz, la différence  $\nu - \nu_0$  varie quant à elle de quelques Hz à quelques kHz. Par conséquent, afin d'avoir des valeurs de déplacements de RMN facilement manipulables, on fait intervenir le facteur  $10^6$ . Cette échelle permet de caractériser la position de la raie d'une espèce donnée quel que soit le champ magnétique  $B_0$  utilisé. Le choix de l'intensité du champ magnétique est cependant primordial puisqu'elle influe sur la résolution des spectres de RMN selon la nature des interactions magnétiques en présence.

La largeur des signaux de RMN due à l'interaction dipolaire nucléaire a une valeur constante en Hz quel que soit le champ ; par conséquent, elle représente moins de ppm à haut champ. Or, l'écartement des signaux est toujours identique en ppm comme nous venons de le voir. Il en résulte que la résolution est plus élevée à haut champ. Par ailleurs, la statistique de Boltzman nous indique que la polarisation est plus forte à haut champ, ce qui induit un signal plus élevé et ainsi un meilleur signal/bruit à haut champ.

Prenons maintenant le cas d'une largeur de signal provoquée par l'interaction dipolaire paramagnétique telle qu'elle sera décrite au **paragraphe III. 3. 1. 3.** La polarisation (nombre de spins électroniques) est proportionnelle au champ appliqué, ce qui implique que la largeur, exprimée en Hz augmente avec le champ. En revanche, cette largeur de signal, proportionnelle au champ, est constante lorsqu'elle est exprimée en ppm puisque la fréquence de résonance  $\nu_0$  est également proportionnelle au champ magnétique appliqué. Ainsi, dans le cas d'une largeur de raie due à l'interaction dipolaire d'origine électronique, la résolution du spectre de RMN n'est pas augmentée à haut champ. De plus, en rotation à l'angle magique, les bandes de rotation sont écartées d'une valeur fixe en kHz ; par conséquent, elles sont moins écartées en ppm à haut champ puisque l'écartement en ppm est inversement proportionnel à la fréquence de résonance. On en déduit par conséquent qu'il est plus avantageux dans le cas de composés paramagnétiques d'enregistrer les spectres de RMN à bas champ.

Le lithium a été utilisé comme sonde de RMN dans le cadre de l'étude des oxydes lithiés de métaux de transition. Il possède deux isotopes,  ${}^6\text{Li}$  et  ${}^7\text{Li}$  d'abondances naturelles

respectives de 7.4% et 92.6%, avec lesquels il est possible de réaliser des expériences de RMN puisque leur spin nucléaire  $I$  est non nul ( $I = 1$  et  $3/2$  respectivement pour  ${}^6\text{Li}$  et  ${}^7\text{Li}$ ). Ces isotopes sont également susceptibles de donner lieu à l'interaction quadripolaire puisque leur spin nucléaire est supérieur à  $1/2$ . Néanmoins, il a été montré que cette interaction ne participait que très faiblement à la forme du signal de RMN de composés diamagnétiques tels que  $\text{LiCoO}_2$  [16]. On peut alors considérer que l'interaction quadripolaire est encore plus négligeable devant les interactions spécifiques observées dans le cas de matériaux paramagnétiques (Voir paragraphe « RMN des composés paramagnétiques »). Les deux isotopes possèdent des rapports gyromagnétiques  $\gamma$  différents ( $\gamma({}^7\text{Li}) > \gamma({}^6\text{Li})$ ) et par conséquent des fréquences de résonance différentes ( $\nu_0({}^7\text{Li}) > \nu_0({}^6\text{Li})$ ). Envisageons le cas de l'interaction dipolaire nucléaire, proportionnelle en Hz au produit des rapports gyromagnétiques  $\gamma\gamma'$ . En RMN du  ${}^7\text{Li}$  (isotope abondant), l'interaction dipolaire est essentiellement homonucléaire et donc proportionnelle à  $\gamma({}^7\text{Li})^2$  en Hz. En RMN du  ${}^6\text{Li}$  (isotope rare), elle est de type hétéronucléaire et proportionnelle à  $\gamma({}^6\text{Li})\cdot\gamma({}^7\text{Li})$  en Hz. Exprimée en Hz, l'interaction dipolaire ressentie par le  ${}^6\text{Li}$  est donc plus faible que celle ressentie par le  ${}^7\text{Li}$ . En revanche, lorsqu'elles sont toutes deux exprimées en ppm, elles sont identiques puisqu'elles sont inversement proportionnelles à la fréquence de résonance (et donc aux rapports gyromagnétiques). La résolution des spectres de RMN exprimés en ppm est alors attendue identique en  ${}^6\text{Li}$  et  ${}^7\text{Li}$ . On aboutit à la même conclusion (résolution identique des spectres de RMN exprimés en ppm en  ${}^6\text{Li}$  et  ${}^7\text{Li}$ ) dans le cas d'une interaction dipolaire nucléaire éventuelle avec un autre noyau de rapport gyromagnétique  $\gamma'$  ( ${}^7\text{Li}$  : proportionnelle à  $\gamma({}^7\text{Li})\cdot\gamma'$  ;  ${}^6\text{Li}$  : proportionnelle à  $\gamma({}^6\text{Li})\cdot\gamma'$ ) ou de l'interaction dipolaire avec des spins électroniques de rapport gyromagnétique  $\gamma_e$  ( ${}^7\text{Li}$  : proportionnelle à  $\gamma({}^7\text{Li})\cdot\gamma_e$  ;  ${}^6\text{Li}$  : proportionnelle à  $\gamma({}^6\text{Li})\cdot\gamma_e$ ). Par ailleurs, en rotation à l'angle magique, l'écartement des bandes de rotation est inversement proportionnel à la fréquence de résonance, il est donc meilleur en  ${}^6\text{Li}$  lorsqu'il est exprimé en ppm. De plus, l'interaction dipolaire homonucléaire a un caractère homogène, elle est donc plus difficilement supprimée sous l'effet de la rotation à l'angle magique et conduit donc à des raies de résonance possédant une largeur dipolaire résiduelle plus grande que pour l'interaction dipolaire hétéronucléaire, donnant ainsi un avantage à la RMN du  ${}^6\text{Li}$  par rapport au  ${}^7\text{Li}$  comme nous le verrons dans le chapitre B-II lors de l'étude du composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

### III. 2. 2. 2. Les séquences d'impulsion

Nous avons vu que la perturbation est causée par un champ magnétique oscillant  $B_1$  appliqué pendant une durée  $\tau$ , ce qui peut se matérialiser par un pulse magnétique d'intensité  $B_1$  de largeur  $\tau$ . Ces deux grandeurs sont des paramètres expérimentaux primordiaux que l'opérateur choisit. De plus, ce dernier peut également décider du nombre de pulses magnétiques à appliquer à l'échantillon ainsi que leur orientation dans le plan  $x'Oy'$  (la phase du champ oscillant dans le repère du laboratoire). Ces différentes combinaisons de pulses magnétiques sont appelées *séquences d'acquisition*. Elles permettent diverses manipulations du système de spin, des plus simples au plus complexes. Leur développement constant fait de la RMN une méthode toujours plus puissante, mais aussi complexe. Deux séquences ont été utilisées au cours de cette thèse pour caractériser les matériaux d'électrodes pour batteries lithium-ion : la séquence dite *d'impulsion simple* et la séquence *d'écho de Hahn*.

#### III. 2. 2. 2. 1. La séquence d'impulsion simple

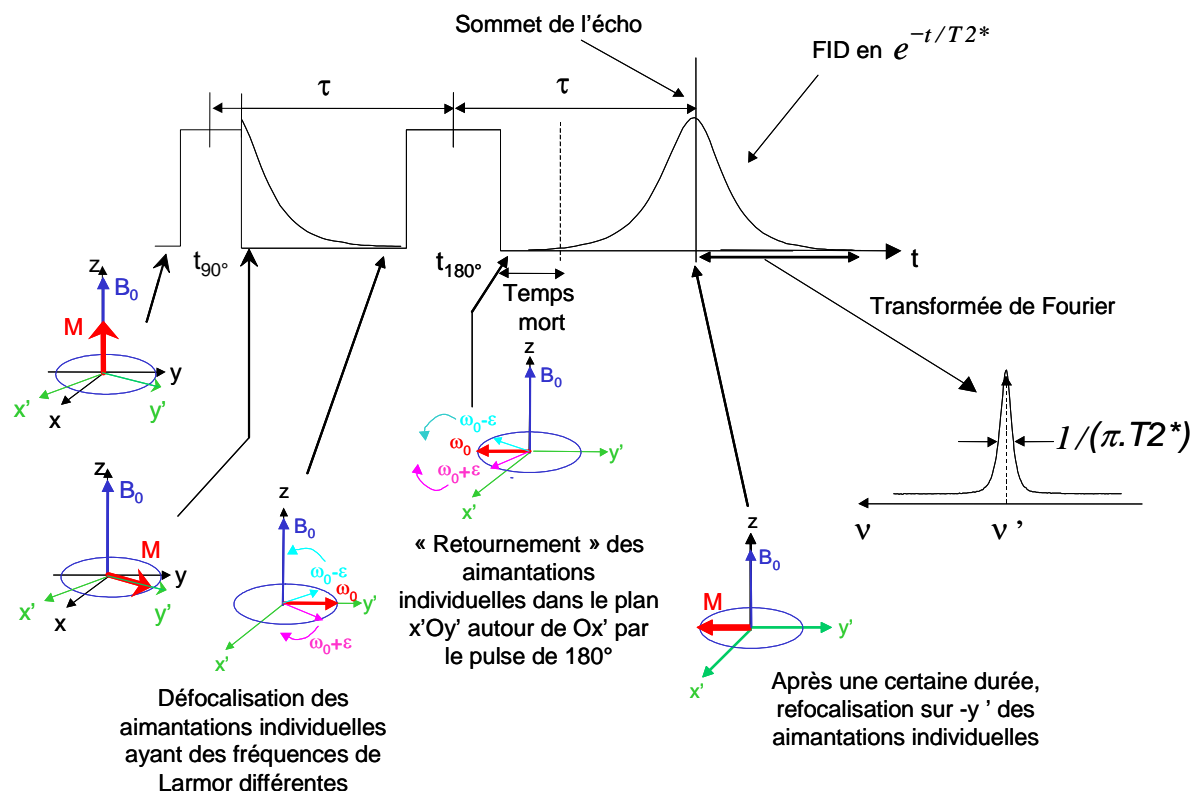
Cette expérience, la plus simple, correspond à celle décrite dans le paragraphe précédent. Elle consiste en l'application d'un pulse magnétique d'intensité  $B_1$  dont la durée, de l'ordre de quelques microsecondes, fixe l'angle de basculement de l'aimantation, qui n'est pas nécessairement de  $90^\circ$  ; c'est la projection de l'aimantation sur l'axe  $y'$  qui est alors mesurée (**Figures G-8 et G-9**). Cette séquence possède un réel inconvénient à savoir que la FID, qui suit immédiatement l'impulsion, contient encore la fin de la perturbation puisque la bobine est à la fois émettrice et réceptrice. Ceci a pour conséquence l'existence d'un temps mort de quelques microsecondes pendant lequel il est impossible d'enregistrer proprement les premiers points de la FID. La transformée de Fourier est donc effectuée sur un signal tronqué affectant ainsi la forme du spectre de RMN. En effet, dans le cas d'une décroissance rapide de l'aimantation (FID courte), la FID sera fortement tronquée et les signaux larges (caractérisés par une FID courte) ne seront que peu, voire pas observés.

#### III. 2. 2. 2. 2. La séquence d'écho de Hahn

Cette séquence est illustrée à la **figure G-10**. Elle consiste en une succession de deux impulsions : une première impulsion de  $90^\circ$  suivie d'une deuxième impulsion de  $180^\circ$  appliquée au bout d'un temps  $\tau$ . Cette séquence est une des méthodes d'écho de spin possibles ; elle est particulièrement adaptée dans le cas où la largeur des signaux provient d'interactions dont les hamiltoniens dépendent linéairement des opérateurs de spin [17]. C'est

le cas notamment de l'inhomogénéité du champ statique  $\mathbf{B}_0$ , des anisotropies de déplacements chimique et de contact de Fermi pour des échantillons solides pulvérulents, des interactions dipolaires hétéronucléaires ainsi que des interactions quadripolaires de second ordre. En revanche les interactions dipolaires homonucléaires ne sont pas refocalisées par la méthode d'écho de Hahn, d'où son utilisation pour mesurer le « vrai T2 ». En effet, on différencie les temps de relaxation traduisant la défocalisation des aimantations dans le plan  $(x',y')$  : on distingue le *vrai T2* et le  $T2^*$ . Le « vrai T2 », lié aux interactions dipolaires entre spins nucléaires est mesuré en faisant varier la durée  $\tau$  entre la fin du pulse à  $180^\circ$  et le début d'enregistrement de la FID (On trace alors l'intensité du signal d'écho en fonction de  $\tau$  et on extrait T2 de la décroissance exponentielle de  $I = f(\tau)$ ). Le  $T2^*$  est lui directement lié à la décroissance exponentielle de la FID et donc à la largeur du signal de RMN. Comme nous le verrons dans le chapitre A-II de ce manuscrit, le temps de relaxation T2 est de plus affecté par d'éventuels mouvements pouvant se produire dans certains composés. Dans ce cas, il est alors appelé *T2 apparent* et est parfois noté  $T2'$ . Enfin, le principal avantage de cette séquence, comme de toutes les séquences d'écho, est de s'affranchir du problème de temps mort en refocalisant (partiellement comme nous venons de le voir) les aimantations individuelles dans le plan  $(x',y')$  loin d'une impulsion, tout au moins lorsqu'aucun mouvement n'est venu perturber le système de spin durant ce laps de temps.

Remarque : En rotation à l'angle magique, l'impulsion de refocalisation doit se produire lorsque le rotor se trouve physiquement dans la même position par rapport au champ magnétique appliqué  $\mathbf{B}_0$  que lors de la première impulsion. Il faut donc synchroniser cette séquence avec la vitesse de rotation du rotor. La durée entre les deux impulsions est donc choisie égale à la période de rotation de ce dernier (100  $\mu$ s pour 10 kHz par exemple).



**Figure G-10 :** Principe de la séquence d'écho de Hahn. Durant les pulses, le champ radiofréquence  $B_1$  est appliqué sur  $x'$ .

### III. 2. 3. Appareillage et détails expérimentaux

#### III. 2. 3. 1. Le spectromètre

Un spectromètre de RMN est constitué d'un dispositif électronique de puissance, d'un aimant et d'une sonde.

##### III. 2. 3. 1. 1. Le dispositif électronique

Le spectromètre est composé d'une *chaîne d'émission* et d'une *chaîne de réception*.

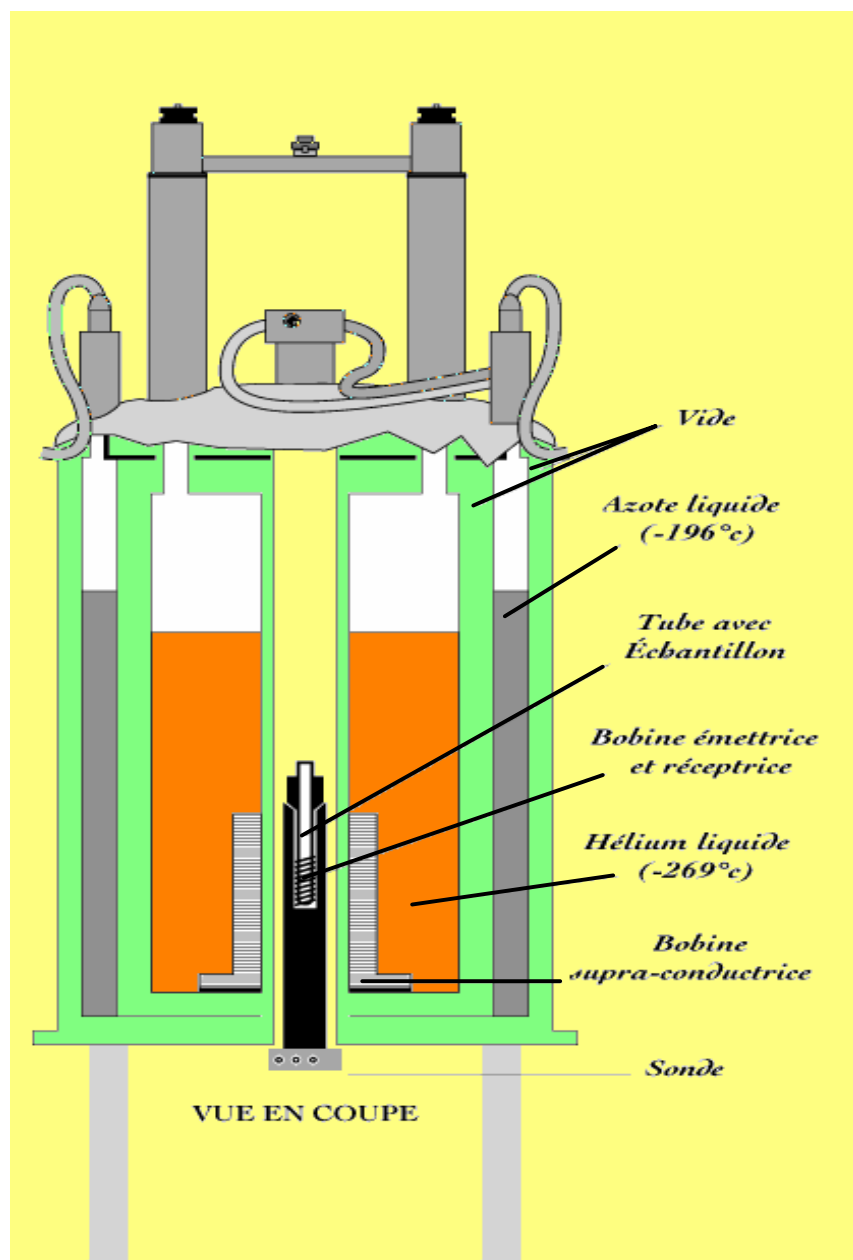
La chaîne d'émission est utilisée pour générer des impulsions courtes ( $\mu\text{s}$ ) d'une fréquence de l'ordre d'une centaine de MHz ; elle est constituée tout d'abord par un générateur de signaux continus et courts appelés pulses dont la durée est de quelques microsecondes, d'un générateur de fréquence  $\omega_0$  pouvant générer des fréquences de l'ordre de la centaine de MHz avec une grande précision, d'un système de modulation dont le but est de moduler le pulse par la fréquence de résonance  $\omega_0$  et d'amplificateurs radiofréquence (RF) de forte puissance (1 kW) pour créer les pulses dans le référentiel du laboratoire : le signal sinusoïdal amplifié vient alors perturber l'échantillon via la bobine émettrice.

La chaîne de réception détecte ensuite la réponse de l'échantillon à la perturbation. Elle se compose d'amplificateurs qui amplifient le signal de la FID détecté dans le référentiel du laboratoire, d'un dispositif de démodulation dont le but est de démoduler le signal sinusoïdal de la FID en utilisant le générateur de fréquence, d'un système de conversion analogique/digital très rapide ainsi que d'un système d'enregistrement du signal numérique continu (démodulé) dans le référentiel tournant.

Le système informatique gère l'électronique (application du pulse et mesure de la FID) et permet également le traitement des données (Transformée de Fourier, phasages, etc...).

### III. 2. 3. 1. 2. L'aimant

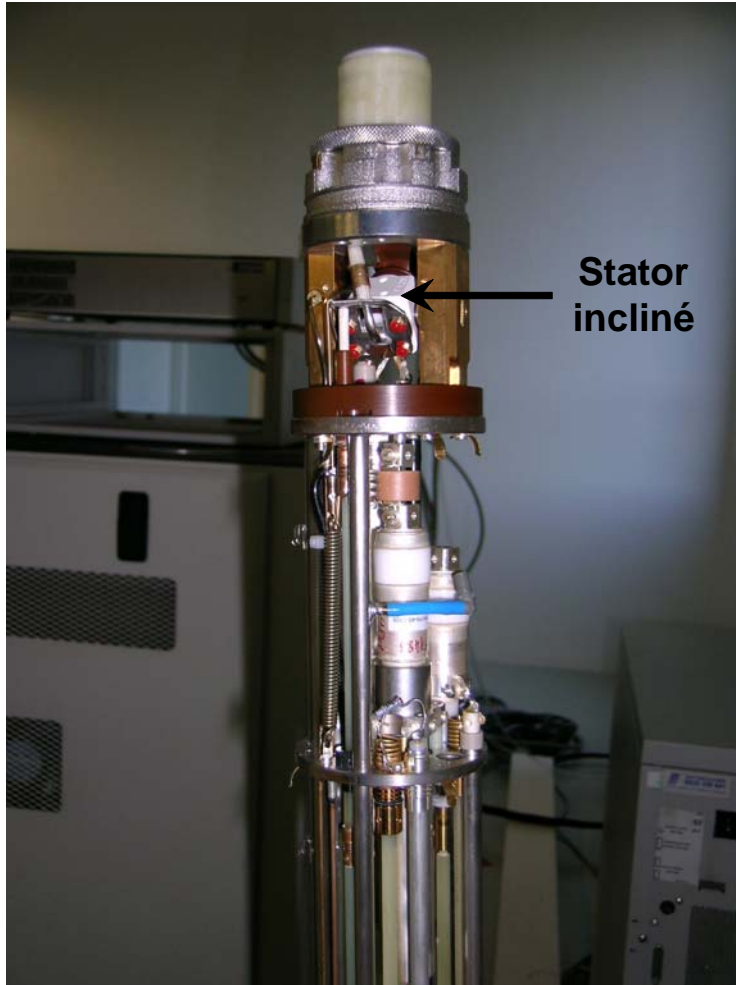
La **figure G-11** montre un aimant supraconducteur de RMN vu en coupe et équipé d'une sonde statique (de type liquide). Ce dernier est divisé en quatre compartiments coaxiaux. Au centre, l'échantillon est placé dans une sonde située au cœur d'un aimant supraconducteur, baignant dans de l'hélium liquide (deuxième compartiment), qui génère un champ magnétique d'intensité  $B_0$ . Afin d'obtenir un champ magnétique homogène, de nombreuses bobines supraconductrices de taille réduite, appelées cryoshims, sont disposées autour de la bobine principale. Dans le but de limiter les pertes d'hélium liquide, deux compartiments externes existent : un compartiment mis sous vide et un autre rempli d'azote liquide. Il faut s'assurer que l'hélium liquide est en quantité suffisante dans le spectromètre sous peine de faire transiter un point de la bobine vers l'état non supraconducteur avec l'emballement thermique et la vaporisation instantanée des fluides cryogéniques qui s'ensuivent (phénomène de « *quench* »). Pour ce faire, des remplissages hebdomadaire d'azote liquide et semestriel d'hélium liquide sont nécessaires pour le bon fonctionnement du spectromètre Bruker Avance 300.



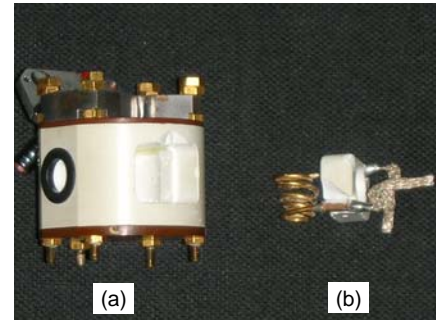
*Figure G-11 : Spectromètre de RMN vu en coupe et équipé d'une sonde statique (bobine verticale).*

### III. 2. 3. 1. 3. La sonde

La rotation à l'angle magique nécessite l'utilisation de sondes spécifiques. La sonde MAS, illustrée à la **figure G-12** et utilisée pour la RMN du solide, a la particularité de présenter une enceinte fixe, appelée *stator*, dans laquelle est logée la bobine émettrice-réceptrice comme le montre la **figure G-13**.



*Figure G-12 : Sonde MAS.*



*Figure G-13 : Stator (a) dans lequel est logée la bobine émettrice-réceptrice (b).*

L'ensemble stator-bobine est incliné (**Figure G-12**) de manière à pouvoir loger en son centre le rotor incliné de  $\theta_m$  par rapport à  $\mathbf{B}_0$ . Tout comme l'insertion du rotor dans le stator et son éjection, la rotation du rotor est assurée par des circuits indépendants d'air comprimé : le premier gaz, appelé gaz de « *bearing* » est utilisé pour mettre le rotor en sustentation dans le cœur de la bobine alors qu'un deuxième gaz dit de « *drive* » frappe tangentiellement les ailettes du bouchon du rotor (décrit au paragraphe suivant) et met ainsi ce dernier en rotation.

Cette technique, qui permet des vitesses de rotation très élevées, est très précise mais reste néanmoins très délicate. C'est pourquoi plusieurs précautions doivent être prises afin d'en assurer le bon fonctionnement : il est tout d'abord important que l'échantillon soit correctement tassé dans le rotor afin d'éviter que ce dernier soit désaxé lors de la rotation (et conduire alors à sa destruction dans la sonde, ce qui est dommageable pour cette dernière !) ; il est ensuite primordial que le bouchon soit correctement placé sur le rotor : il ne doit notamment pas y avoir de poudre entre le rotor et le bouchon.

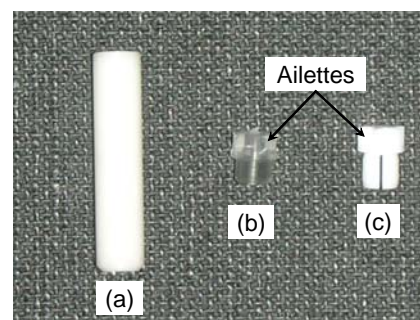


Les sondes MAS sont également adaptées pour des mesures de RMN en température. Le chauffage de l'échantillon est assuré par un gaz d'air comprimé chauffé par effet joule à l'aide d'une résistance. Ce gaz peut être soit le gaz de « bearing » dans le cas de la sonde WVT, soit un troisième gaz (outre les gaz de « bearing » et de « drive ») appelé gaz de VT (variable temperature), dans le cas de la sonde DVT. Ces deux types de sonde utilisés pendant cette thèse présentent les principales caractéristiques suivantes :

- Rotors utilisés : diamètres de 4 mm.
- Rotation maximale : 15 kHz.
- Domaines de température :  $[-120^{\circ}\text{C} ; +300^{\circ}\text{C}]$  pour la sonde WVT et  $[-150^{\circ}\text{C} ; 150^{\circ}\text{C}]$  pour la sonde DVT.

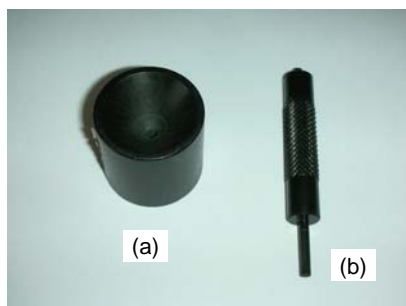
### III. 2. 3. 2. Le rotor

**Préparation de l'échantillon :** l'échantillon est constitué d'un mélange matériau - silice sèche dans un rapport 1 : 1 en masse et est placé dans un rotor en zircon de 4 mm de diamètre comme le montre la **figure G-14**. Etant donné que les électrons célibataires présents dans les matériaux étudiés peuvent interagir avec le champ magnétique, l'utilisation de la silice permet d'une part de faciliter la rotation de l'échantillon et d'autre part d'améliorer l'homogénéité du champ magnétique. Le rotor est rempli à l'aide d'un entonnoir et l'échantillon est tassé à l'aide d'un pilon comme le montre



*Figure G-14 : Rotor de 4 mm de diamètre (a) et ses bouchons en kel-F (b) et en zircon(c).*

la **figure G-15**. Le rotor est fermé par un bouchon possédant des ailettes qui permettent la rotation de ce dernier (**Figure G-14**). La matière du bouchon dépend de la température à laquelle est réalisée l'expérience de RMN : les bouchons en polymère (kel-F) sont utilisés pour des températures entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $+50^{\circ}\text{C}$  alors que des bouchons en zircon sont utilisés dans le cas de températures inférieures à  $-20^{\circ}\text{C}$  ou supérieures à  $50^{\circ}\text{C}$  (voir ci-dessus).



*Figure G-15 : Le rotor placé dans l'entonnoir (a) est rempli du mélange matériau-silice qui est tassé à l'aide du pilon (b).*

### III. 3. La RMN des composés paramagnétiques

#### III. 3. 1. Les interactions hyperfines

La majorité des ions de métaux de transition possèdent, selon leur degré d'oxydation, zéro (le composé est alors dit diamagnétique) un ou plusieurs électrons célibataires (on parle ici de composé paramagnétique). La RMN est extrêmement sensible à la présence de ces électrons non appariés dans l'environnement du noyau sondé par les interactions dites hyperfines (selon la nomenclature héritée de la RPE). Dans les composés paramagnétiques au sens de paramagnétisme de Curie-Weiss, les électrons célibataires sont localisés (sous-entendu sur le noyau du métal de transition) alors que dans les composés métalliques, les électrons sont délocalisés et forment un nuage électronique de conduction ; il n'y a alors pas stricto sensu de spins électroniques, mais apparition d'une susceptibilité dite de Pauli (paramagnétisme de Pauli). La présence d'une densité de tels spins électroniques ou d'électrons de conduction va donner lieu à une interaction de contact (contact de Fermi ou déplacement de Knight). Par ailleurs, les spins électroniques exercent à distance une interaction dipolaire.

Le couplage entre un noyau et un électron non apparié donne ainsi lieu à un déplacement (sous l'effet de l'interaction de contact) et à un élargissement (sous l'effet de l'interaction dipolaire) considérables des signaux de RMN. L'hamiltonien de l'interaction hyperfine  $H_{SI}$  qui s'exerce entre des électrons non appariés, auxquels correspond l'opérateur de spin  $\hat{S}$ , et un noyau, auquel correspond l'opérateur de spin  $\hat{I}$ , peut s'exprimer comme suit selon deux contributions :

$$H_{SI} = A_c \hat{I} \cdot \hat{S} + \hat{I} \cdot \tilde{A}_{dip} \cdot \hat{S} \quad (A-1)$$

où  $A_c$  est la constante de couplage de contact de Fermi et  $\tilde{A}_{dip}$  le tenseur dipolaire de l'interaction hyperfine.

### III. 3. 1. 1. L'interaction de contact de Fermi

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

Le déplacement produit par le contact de Fermi dans des matériaux contenant des éléments de transition peut être exprimé par [18,19] :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{A_c}{\omega_0 \hbar} S_z \quad (\text{A-2})$$

où le signe de la constante de Fermi  $A_c$  donne la direction du déplacement.  $A_c$  dépend de la densité de spin électronique sur le noyau sondé  $\rho(r=0)$  :

$$\frac{A_c}{h} = \frac{\mu_0}{3S} g \cdot \mu_B \cdot \gamma_N \cdot \rho(r=0) \quad (\text{A-3})$$

$\frac{A_c}{h}$  s'exprime en  $\text{rad.s}^{-1}$  et  $\rho(r=0)$  en  $\text{m}^{-3}$ .

$\rho(r=0) = \sum_i \left( |\psi_i \uparrow(0)|^2 - |\psi_i \downarrow(0)|^2 \right)$ , avec  $|\psi_i \uparrow(0)|^2$  la probabilité d'avoir un spin polarisé positivement (i.e. avec la même polarisation que le champ magnétique appliqué) sur le noyau et  $|\psi_i \downarrow(0)|^2$ , la probabilité d'avoir un spin polarisé négativement sur le noyau. La lettre  $i$  indique une orbitale de type « s », puisque d'après la symétrie des orbitales atomiques, seules ces orbitales sont susceptibles de donner lieu à un contact de Fermi, car ce sont les seules orbitales dont l'expression de la fonction d'onde radiale prévoit une quantité non nulle au noyau.

La quantité de spin électronique  $S_z$  dans l'équation (A-2) est proportionnelle à la susceptibilité magnétique molaire  $\chi$  ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ) du matériau. La relaxation des spins électroniques étant a priori rapide vis-à-vis des constantes de temps de la RMN, c'est la quantité de spin électronique moyennée dans le temps (notée  $\langle S_z \rangle$ ) qui opère en RMN ; elle s'exprime comme suit [20] :

$$\langle S_z \rangle = -g \cdot \mu_B \cdot \omega_0 \frac{S(S+1)}{3\gamma_N kT} \quad (\text{A-4})$$

Le contact de Fermi est considéré comme additif, si bien que le déplacement dû à plusieurs ions paramagnétiques peut être considéré comme la somme des déplacements générés par chaque ion sur le noyau sondé. Parfois l'interaction est si forte que les signaux très déplacés ne sont plus observables [20] (et très larges du fait de l'interaction dipolaire décrite ci-dessous).

Les expressions mathématiques du déplacement de contact de Fermi montrent le lien qui existe entre l'amplitude de celui-ci et la susceptibilité magnétique du matériau (équation A-2). Ainsi, on attend une diminution du déplacement isotrope lorsque la température augmente, puisque la susceptibilité magnétique d'un matériau paramagnétique suivant une loi de type Curie-Weiss diminue lorsque la température augmente (équation A-4).

L'amplitude du déplacement de contact de Fermi dépend du transfert d'une densité de spin électronique vers le site du noyau sondé et donc, dans notre cas, du recouvrement entre l'orbitale 2s de l'ion alcalin  $\text{Li}^+$  et les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  des ions 3d. Ce recouvrement peut s'effectuer directement ou via les orbitales 2p des ions oxygène, comme nous le décrirons dans la première partie pour les électrons  $e_g$  du  $\text{Ni}^{3+}$  vis-à-vis du lithium en site octaédrique (cas de  $\text{LiNiO}_2$ ) ou tétraédrique (cas de  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ ).

### III. 3. 1. 2. Le déplacement de Knight

Le déplacement de Knight  $K$  est observé pour les phases à conduction métallique. Tout comme le déplacement de contact de Fermi, le déplacement de Knight a pour origine la présence d'une certaine aimantation sur le noyau sondé. Cependant, pour les phases métalliques, cette aimantation résulte du paramagnétisme de Pauli des électrons de conduction au niveau de Fermi. Elle dépend donc de la contribution d'une orbitale « s » du noyau sondé au niveau de Fermi  $\langle |\psi_{r=0}|^2 \rangle$ .

$$K = \frac{8\pi}{3} \cdot \langle |\psi_{r=0}|^2 \rangle \cdot \chi_s^e \quad (\text{A-5})$$

Ce type d'interaction électron-noyau conduit à des déplacements de Knight positifs et pouvant être assez forts [21]. Des cas plus complexes peuvent se produire où aucune orbitale « s » ne participe à la densité d'état (DOS) au niveau de Fermi, mais où une orbitale « s » pleine se trouve polarisée par une autre orbitale (du même atome ou hybridée avec celui-ci) participant à la DOS au niveau de Fermi. C'est le cas des titanates qui font l'objet de la partie B de ce travail. La susceptibilité  $\chi_s^e$  qui intervient dans l'expression du déplacement de

Knight est la susceptibilité de Pauli des électrons de conduction au niveau de Fermi. Aucun déplacement du signal avec la température n'est donc attendu pour les phases métalliques idéales.

### *III. 3. 1. 3. L'interaction dipolaire*

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

En raison du très fort rapport gyromagnétique du spin électronique, l'interaction dipolaire conduit à un très fort élargissement du signal de RMN ; elle est partiellement supprimée en rotation à l'angle magique avec l'apparition d'une contribution isotrope et de ses bandes de rotation. Dans le cas d'une répartition non sphérique des spins électroniques autour du lithium (sondé par la RMN), elle peut donner lieu à une forme de raie anisotrope ainsi que nous le verrons. Par ailleurs, dans le cas où le tenseur  $g$  décrivant les spins électroniques est anisotrope, cette interaction contient une contribution dite de « pseudo-contact » qui crée un déplacement supplémentaire.

Le déplacement observé est donc la somme des déplacements de contact de Fermi et de pseudocontact. La seconde contribution est généralement beaucoup plus faible que la première ; le terme de contact de Fermi est considéré comme prédominant dans l'amplitude du déplacement observé pour différents oxydes [22-24] et ceci doit être également vrai pour les oxydes lamellaires lithiés  $\text{Li}_x\text{MO}_2$ .

Le signal enregistré en rotation à l'angle magique (MAS) est alors composé du signal isotrope et de ses bandes de rotation dont l'enveloppe représente la forme de raie du signal statique (dans le cas de vitesses de rotation assez faibles). L'anisotropie de la partie dipolaire de l'interaction hyperfine est en partie responsable de cette forme de raie. Si la vitesse de rotation est insuffisante pour moyenner complètement cette très forte interaction, une certaine largeur résiduelle subsiste par ailleurs dans le signal isotrope et dans chaque bande de rotation.

Dans le cas des composés à conduction métallique, l'absence de véritable spin électronique (mais présence du paramagnétisme de Pauli des électrons de conduction) conduit généralement à une interaction dipolaire beaucoup plus faible que pour les composés véritablement paramagnétiques.

### III. 3. 2. Conséquences sur les séquences d'impulsion

Comme nous le verrons dans les chapitres qui suivent, le choix de la séquence d'impulsion est primordial dans l'étude des composés paramagnétiques. En effet, dans le cas de matériaux pour lesquels l'interaction dipolaire est importante, la largeur du signal de RMN (même en MAS) est telle que la séquence d'impulsion simple n'est pas du tout adaptée comme pour  $\text{LiNiO}_2$ . En revanche, nous verrons dans le chapitre A-II du manuscrit que cette même séquence sera utilisée dans le cas des composés lacunaires - susceptibles de présenter des mouvements plus ou moins rapides - puisque la séquence d'écho de Hahn sera ici complètement inefficace en raison même de ces mouvements dans certaines gammes de température. La comparaison des spectres enregistrés avec les deux types de séquence selon la température sera un outil d'étude de la fréquence des mouvements.

## Bibliographie

- 1 M. S. Whittingham, *Journal of the Electrochemical Society*, 123, 315 (1976).
- 2 R. Yazami, A. Cherigui, V. A. Nalimova and D. Guerard, *Proceedings - Electrochemical Society*, 93-24, 1 (1993).
- 3 R. Yazami and D. Guerard, *Journal of Power Sources*, 43, 39 (1993).
- 4 R. Yazami, *NATO ASI Series, Series B: Physics*, 172, 457 (1987).
- 5 C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *Physica*, 99B, 81 (1980).
- 6 T. A. Hewston and B. L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids*, 48, 97 (1987).
- 7 K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 15, 783 (1980).
- 8 L. D. Dyer, B. S. Borie and G. P. Smith, *Journal of the American Chemical Society*, 1499 (1954).
- 9 J. B. Goodenough, D. G. Wickham and W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 107 (1958).
- 10 E. Zhecheva and R. Stoyanova, *Solid State Ionics*, 66, 143 (1993).
- 11 D. Caurant, N. Baffier, B. Garcia and J. P. Pereira-Ramos, *Solid State Ionics*, 91, 45 (1996).
- 12 P. Barboux, J. M. Tarascon and F. K. Shokoohi, *Journal of Solid State Chemistry*, 94, 185 (1991).
- 13 D. Carlier, PhD Thesis, Bordeaux I (2001).
- 14 G. Ceder, M. K. Aydinol and A. F. Kohan, *Comp. Mat. Sci.*, 8, 161 (1997).
- 15 A. Van der Ven, PhD Thesis, MIT (2000).
- 16 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*, Halkidiki, (GREECE), 1999), p. 51.
- 17 S. Antonijevic and S. Wimperis, *Journal of Magnetic Resonance*, 164, 343 (2003).
- 18 H. M. McConnell and R. E. Roberston, *The Journal of Chemical Physics*, 29, 1361 (1958).
- 19 H. M. McConnell and D. B. Chesnut, *The journal of Chemical Physics*, 28, 107 (1958).

- 20 I. Bertini and C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems* (The Benjamin/Cummings Publishing Compagny, Inc., 1986).
- 21 C. P. Slichter, *Philosophical Magazine B - Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 79, 1253 (1999).
- 22 P. Mustarelli, V. Massarotti, M. Bini and D. Capsoni, *Physical Review B*, 55, 12018 (1997).
- 23 Y. J. Lee, F. Wang and C. P. Grey, *Journal of the American Chemical Society*, 120, 12601 (1998).
- 24 G. Engelhardt, M. Feuerstein, P. Sieger, D. Markgraber, G. Stucky and V. Srdanov, *Chem Commun*, 729 (1996).



Partie A :

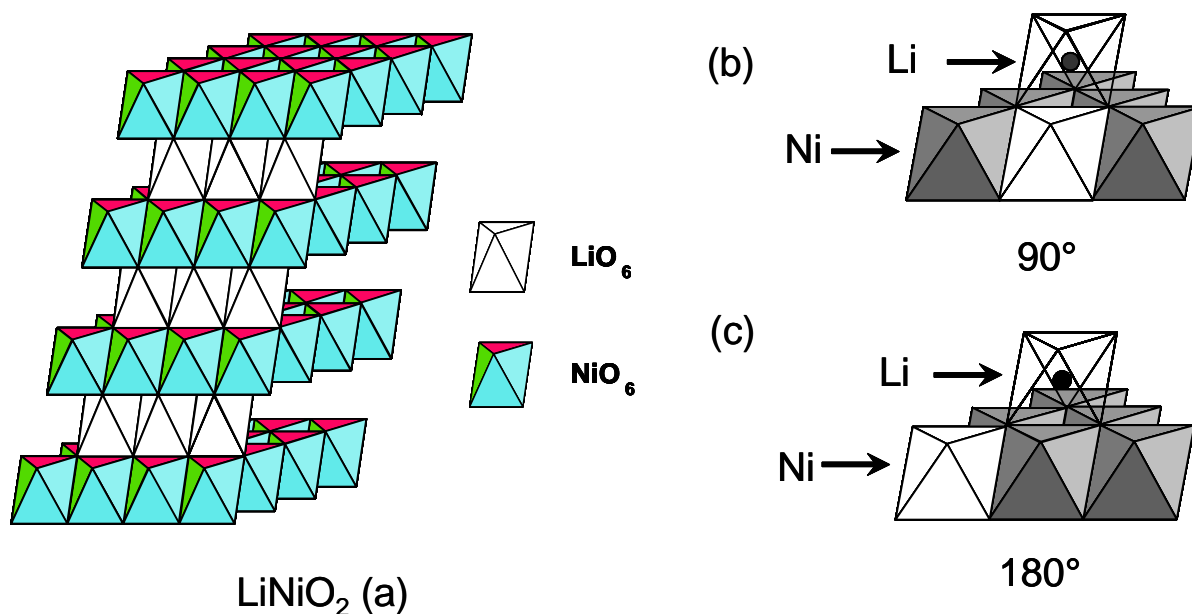
De la phase lamellaire  $\text{LiNiO}_2$  à la  
phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  via les phases  
désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  :

Etude par RMN du lithium

## Introduction de la partie A

Comme nous venons de l'évoquer, la RMN, par les interactions hyperfines, est particulièrement sensible à la présence d'électrons célibataires (composés paramagnétiques), ou de conduction (composés métalliques) dans l'environnement du noyau sondé. A ce titre, comme toute technique spectroscopique (EXAFS, Mössbauer, XANES, XPS, RPE et Raman), c'est donc une technique de caractérisation complémentaire des études structurales moyennes effectuées par des méthodes de diffraction.

Cette propriété de la RMN a largement été utilisée pour l'étude des matériaux d'intercalation de type  $A_xMO_2$ . Les premières études par RMN appliquées aux oxydes de métaux de transition datent de 1992 et concernent les phases  $LiCoO_2$  et  $LiNiO_2$  [1]. La RMN a ensuite été utilisée pour étudier les phases  $LiNi_yCo_{1-y}O_2$  [2] et  $LiMn_2O_4$  [3-7]. En 1995, Marichal et al. en collaboration avec notre groupe, ont utilisé la RMN du  $^6Li$  et  $^7Li$  en rotation à l'angle magique (MAS) pour caractériser les ions  $Li^+$  interagissant avec des ions paramagnétiques  $Ni^{3+}$  qui présentent un angle  $Ni^{3+}-O-Li$  égal à  $90^\circ$  (octaèdres  $LiO_6$  et  $NiO_6$  à arêtes communes) et à  $180^\circ$  (octaèdres  $LiO_6$  et  $NiO_6$  à sommets communs) dans les phases  $LiNi_yCo_{1-y}O_2$  [8], comme le montre la **figure A-I-1**. Au laboratoire, D. Carlier a cherché, au cours de sa thèse, à mieux comprendre les mécanismes de transfert de densité de spin polarisé sur le noyau de lithium dans ces mêmes phases en transposant les règles de superéchange de Goodenough-Kanamori au cas  $M^{3+}-O-Li^+$  [9], puis a utilisé les calculs *ab initio* pour confronter ces attributions de signaux [10]. Carlier et al. ont également utilisé la RMN MAS du  $^7Li$  pour caractériser l'environnement du lithium dans le nickelate  $Li_{0.98}Ni_{1.02}O_2$  [11].



*Figure A-I-1 : (a) Structure idéale de  $\text{LiNiO}_2$ . (b) et (c) Visualisation des deux configurations possibles pour le nickel (dont les octaèdres sont représentés en blanc) vis-à-vis du lithium, présentant un angle  $\text{Ni-O-Li}$  de  $90^\circ$  et de  $180^\circ$  dans la structure de  $\text{LiNiO}_2$ .*

Le chapitre A-I est consacré à la RMN du nickelate de lithium  $\text{LiNiO}_2$ . Il s'agit ici de comprendre d'une part les mécanismes de transfert de densité de spin polarisé de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  sur le noyau de lithium responsable du déplacement observé et d'autre part de voir l'influence de l'écart à la stœchiométrie  $z$  sur les spectres de RMN du  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$  des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ .

Ce n'est que plus récemment que la RMN a été utilisée dans l'étude des composés désintercalés électrochimiquement. Les études de RMN du  $^7\text{Li}$  statique menées au laboratoire sur les phases  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.10}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$  et  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{NiO}_2$  [12,13] ont confirmé que les ions  $\text{Ni}^{3+}$  étaient les premiers oxydés lors de la désintercalation du lithium, l'oxydation des ions  $\text{Co}^{3+}$  n'intervenant que dans un second temps. Etant donné la faible résolution des spectres qu'offre la RMN en mode statique, la RMN en rotation à l'angle magique a ensuite été largement utilisée au sein du laboratoire afin d'étudier les phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  de structure O3 [14,15] et pour caractériser les environnements locaux du lithium lors de la désintercalation des ions  $\text{Li}^+$  dans les phases  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$  [9] et  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  de structure O2 [16].

De par le caractère lacunaire des phases désintercalées, on peut se poser la question de l'influence des mobilités ionique et électronique sur les spectres de RMN et donc tenter de comparer les fréquences de sauts correspondantes par rapport à l'échelle de temps de la RMN. Ceci conduit à considérer le métal de transition sous un degré d'oxydation moyen dans le cas d'un composé à valence mixte avec hopping électronique rapide par rapport à l'échelle de temps de la RMN, ou sous deux degrés d'oxydation bien distincts dans le cas d'un hopping

électronique lent. Quoi qu'il en soit, dans les deux cas les électrons sont *localisés*, le terme *délocalisés* ou *itinérants* étant réservé aux électrons de conduction (phases métalliques). C'est le cas du système  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (O3) qui présente une transition isolant-métal lors de la désintercalation, donnant lieu à des signaux de RMN (et donc des mécanismes d'interaction) très différents [14].

Dans le chapitre A-II, nous nous sommes ainsi intéressés à la RMN des phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  dont la particularité est de présenter des ordres Li/lacune pour des compositions bien déterminées, comme l'ont montré J. P. Pérès au laboratoire par diffraction électronique [17] et Arroyo dans le groupe de G. Ceder au MIT à l'aide des calcul *ab initio* [18,19]. Dans ce chapitre, il est donc question d'étudier les interactions entre le noyau de lithium et les ions paramagnétiques  $\text{Ni}^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) lors de leur oxydation en ions diamagnétiques  $\text{Ni}^{4+}$  en considérant des ordres éventuels Li/lacune et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ . Il s'agit également de mettre simultanément en évidence l'effet des mobilités ionique et électronique sur les spectres de RMN de ces phases.

Si les mécanismes de transfert de densité de spin électronique des ions paramagnétiques vers le noyau de lithium situé en site octaédrique sont loin d'être triviaux comme nous le verrons au chapitre I, ceux liés au transfert de densité de spin polarisé de l'ion paramagnétique sur le noyau de lithium en site tétraédrique le sont encore moins. C'est le cas par exemple de la phase spinelle normale  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  qui a largement été étudiée par RMN du lithium [4-7]. Dans leur étude bibliographique, Clare Grey et al. ont repris les résultats de leurs principaux travaux obtenus notamment sur les matériaux de structure spinelle tels  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [7 et références citées]. Ces auteurs ont confirmé par RMN du  $^6\text{Li}$  le caractère non stœchiométrique de la phase manganate de type  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  et ont tenté d'expliquer l'existence de signaux supplémentaires par des défauts ponctuels responsables de l'augmentation du degré d'oxydation local des ions manganèse [20].

Dans le chapitre A-III, nous nous sommes donc intéressés à l'étude par RMN du  $^7\text{Li}$  de la phase spinelle normale  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  qui est le produit de l'instabilité thermique du nickelate de lithium à l'état chargé. L'objectif est ici de suivre par RMN du  $^7\text{Li}$  l'évolution de la transformation de la phase désintercalée  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$  en phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  et de comprendre les mécanismes de transfert de densité de spin polarisé du nickel en site octaédrique présent au degré d'oxydation moyen « 3.5+ » sur le noyau de lithium situé en site

tétraédrique, ainsi que tenter de caractériser la véritable structure locale des phases spinelle obtenues.

## Bibliographie

- 1 P. Ganguly, V. Ramaswamy, I. S. Mulla, R. F. Shinde, P. P. Bakare, S. Ganapathy, P. R. Rajamohanan and N. V. K. Prakash, *Physical Review B*, 46, 11595 (1992).
- 2 M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas, *Solid State Communications*, 90, 439 (1994).
- 3 K. R. Morgan, S. Collier, G. Burns and K. Ooi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1719 (1994).
- 4 Y. J. Lee, F. Wang and C. P. Grey, *Journal of the American Chemical Society*, 120, 12601 (1998).
- 5 B. Gee, C. R. Horne, E. J. Cairns and J. A. Reimer, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 10142 (1998).
- 6 N. Treuil, C. Labrugère, M. Ménétrier, J. Portier, G. Campet, A. Deshayes, J. C. Frison, S. J. Hwang, S. W. Song and J. H. Choy, *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 2100 (1999).
- 7 C. P. Grey and N. Dupre, *Chemical Reviews*, 104, 4493 (2004).
- 8 C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas, *Inorganic Chemistry*, 34, 1773 (1995).
- 9 D. Carlier, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 11, 594 (2001).
- 10 D. Carlier, M. Ménétrier, C. P. Grey, C. Delmas and G. Ceder, *Physical Review B*, 67, 174103 1 (2003).
- 11 D. Carlier, PhD Thesis, Bordeaux I (2001).
- 12 I. Saadoune, M. Ménétrier and C. Delmas, *Journal of Materials Chemistry*, 7, 2505 (1997).
- 13 I. Saadoune and C. Delmas, *Journal of Solid State Chemistry*, 136, 8 (1998).
- 14 M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur and C. Delmas, *Journal of Materials Chemistry*, 9, 1135 (1999).
- 15 S. Levasseur, M. Menetrier, E. Suard and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 128, 11 (2000).
- 16 D. Carlier, I. Saadoune, M. Ménétrier and C. Delmas, *Journal of the Electrochemical Society*, 149, A1136 (2002).

- 17 C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, S. Levasseur, J. P. Pérès, C. Pouillier, G. Prado, L. Fournès and F. Weill, *International Journal of Inorganic Materials*, 1, 11 (1999).
- 18 M. de Dompablo, A. Van der Ven and G. Ceder, *Physical Review B*, 6606, NIL\_192 (2002).
- 19 M. E. Arroyo de Dompablo, C. Marianetti, A. Van der Ven and G. Ceder, *Physical Review B*, 63, 144107 (2001).
- 20 C. P. Grey and Y. J. Lee, *Solid State Sciences*, 5, 883 (2003).

Chapitre A-I :

Le nickelate de lithium  $\text{LiNiO}_2$



# Chapitre A-I :

## Le nickelate de lithium LiNiO<sub>2</sub>

### Sommaire :

I. 1. Introduction	57
I. 2. Préparation des matériaux Li <sub>1-z</sub> Ni <sub>1+z</sub> O <sub>2</sub>	59
I. 3. Mise en évidence de la non stœchiométrie	59
I. 4. Caractérisation par RMN du <sup>6,7</sup> Li	73

### I. 1. Introduction

Alors que LiNiO<sub>2</sub>, matériau d'électrode positive, a fait l'objet de nombreuses études, il existe à notre connaissance très peu d'études par RMN [1,2]. Comme nous l'avons vu dans la partie « Généralités » de ce manuscrit, LiNiO<sub>2</sub> stœchiométrique est difficile à synthétiser et il présente donc en règle générale la particularité d'avoir deux ions paramagnétiques susceptibles de donner des interactions de contact de Fermi différentes sur le noyau de lithium, à savoir les ions Ni<sup>3+</sup> ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) localisés en sites 3a du feuillet et Ni<sup>2+</sup> ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ) situés en sites 3a du feuillet et 3b de l'espace interfeuillet. D. Carlier, au cours de sa thèse au laboratoire, a montré par RMN du <sup>7</sup>Li en mode statique et en rotation à l'angle magique, en utilisant la séquence d'écho de Hahn, que les phases Li<sub>0,98</sub>Ni<sub>1,02</sub>O<sub>2</sub> et Li<sub>0,94</sub>Ni<sub>1,06</sub>O<sub>2</sub> présentent un large signal asymétrique partiellement séparé en un unique jeu de bandes de rotation. La position isotrope déterminée par RMN du <sup>7</sup>Li à la vitesse de rotation de 15 kHz, a été trouvée à +726 ppm [3] alors que Ganguly et al. l'ont observée à +580 ppm, sans donner pour autant les conditions expérimentales détaillées ni la stœchiométrie réelle des phases étudiées [4]. Les spectres d'écho synchronisé de RMN du <sup>7</sup>Li obtenus par Carlier et al. ont également montré l'existence d'un large signal non séparé en bandes de rotation aux alentours de +1500 ppm dont l'intensité augmente avec le taux d'ions Ni<sup>2+</sup> dans le matériau. Ce dernier a donc été attribué aux ions Li<sup>+</sup> interagissant avec les ions Ni<sup>2+</sup> du feuillet ou de l'espace interfeuillet,

expliquant ainsi le signal asymétrique de «  $\text{LiNiO}_2$  » observé en écho statique par deux types d'environnements différents pour les ions lithium que Carlier et al. ont expliqué par la présence des deux entités paramagnétiques  $\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  dans le matériau [5].

Des études par RMN du  ${}^{6,7}\text{Li}$  ont également été réalisées sur des matériaux similaires, notamment sur le système  $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  [6,7], afin de caractériser les environnements du lithium en fonction du nombre et de la position au sein de la structure des ions  $\text{Ni}^{3+}$  avoisinant le noyau sondé. Les résultats obtenus par Marichal et al. et Carlier et al. sur ces phases constitueront le point de départ de la discussion de la position isotrope du signal observé pour  $\text{LiNiO}_2$ , c'est pourquoi un bref résumé de leurs travaux est présenté ci-après. Deux signaux de RMN ont été observés pour la phase  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$  : un signal large situé à +110 ppm et un autre à -15 ppm respectivement attribués par Marichal et al. aux ions  $\text{Li}^+$  interagissant avec les ions  $\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $90^\circ$  (octaèdres  $\text{LiO}_6$  et  $\text{NiO}_6$  à arêtes communes) et de  $180^\circ$  (octaèdres  $\text{LiO}_6$  et  $\text{NiO}_6$  à sommets communs) (**Figure A-I-1** de l'introduction de la partie A) sur la base de la largeur des signaux de RMN due à l'interaction dipolaire. En effet, les ions  $\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $90^\circ$  sont les plus proches voisins du lithium dans la structure, et sont donc susceptibles de donner une interaction dipolaire plus forte sur le noyau de lithium et par conséquent un signal de RMN plus large. Carlier et al. ont essayé d'expliquer ces attributions de signaux en transposant les règles de superéchange de Goodenough-Kanamori – initialement établies pour prédire le type de couplage magnétique entre deux ions de métaux de transition via les ions oxygène [8] – à l'interaction  $\text{Li}^+\text{-O-Ni}^{3+}$ , en ne considérant que les effets de délocalisation et de corrélation puisque le mécanisme de polarisation était supposé bien plus faible que les deux premiers [8]. Carlier et al. ont ainsi discuté la polarité de la densité de spin électronique transférée sur le noyau de lithium en fonction du type de mécanisme envisagé et ont considéré que l'interaction  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}^+$  à  $90^\circ$  conduit à un déplacement positif du signal de RMN du lithium (dû à une polarité de densité de spin positive, c'est-à-dire parallèle au champ appliqué) quel que soit le type de mécanisme considéré. Il a été montré de plus qu'un déplacement négatif était attendu pour l'interaction  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}^+$  à  $180^\circ$  avec le mécanisme de corrélation.

Les calculs *ab initio* effectués ultérieurement par D. Carlier sur le système  $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ont cependant montré des résultats inattendus avec une forte densité de spin polarisé positivement sur le noyau de lithium dans le cas des ions  $\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $180^\circ$ , et une faible densité de spin polarisée négativement dans le cas des ions

$\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $90^\circ$  [3]. Ces résultats ont montré par conséquent que les signaux observés à +110 ppm et -15 ppm sont à attribuer en réalité aux ions  $\text{Li}^+$  interagissant avec des ions  $\text{Ni}^{3+}$  présentant respectivement un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $180^\circ$  et  $90^\circ$  et non le contraire. Sur cet exemple, les calculs théoriques se sont donc avérés déterminants dans la compréhension du signe du déplacement de contact de Fermi en montrant que le mécanisme de polarisation était à prendre en compte dans le transfert de densité de spin polarisé sur le noyau de lithium.

Sur la base de ces résultats, nous nous sommes attachés dans le chapitre A-I à identifier et comprendre le déplacement causé par les ions  $\text{Ni}^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) sur le noyau de lithium dans  $\text{LiNiO}_2$  quasi-stœchiométrique mais également l'influence de l'écart à la stœchiométrie  $z$  sur les spectres de RMN du  $^6\text{Li}$  des phases réelles  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ .

## I. 2. Préparation des matériaux $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$

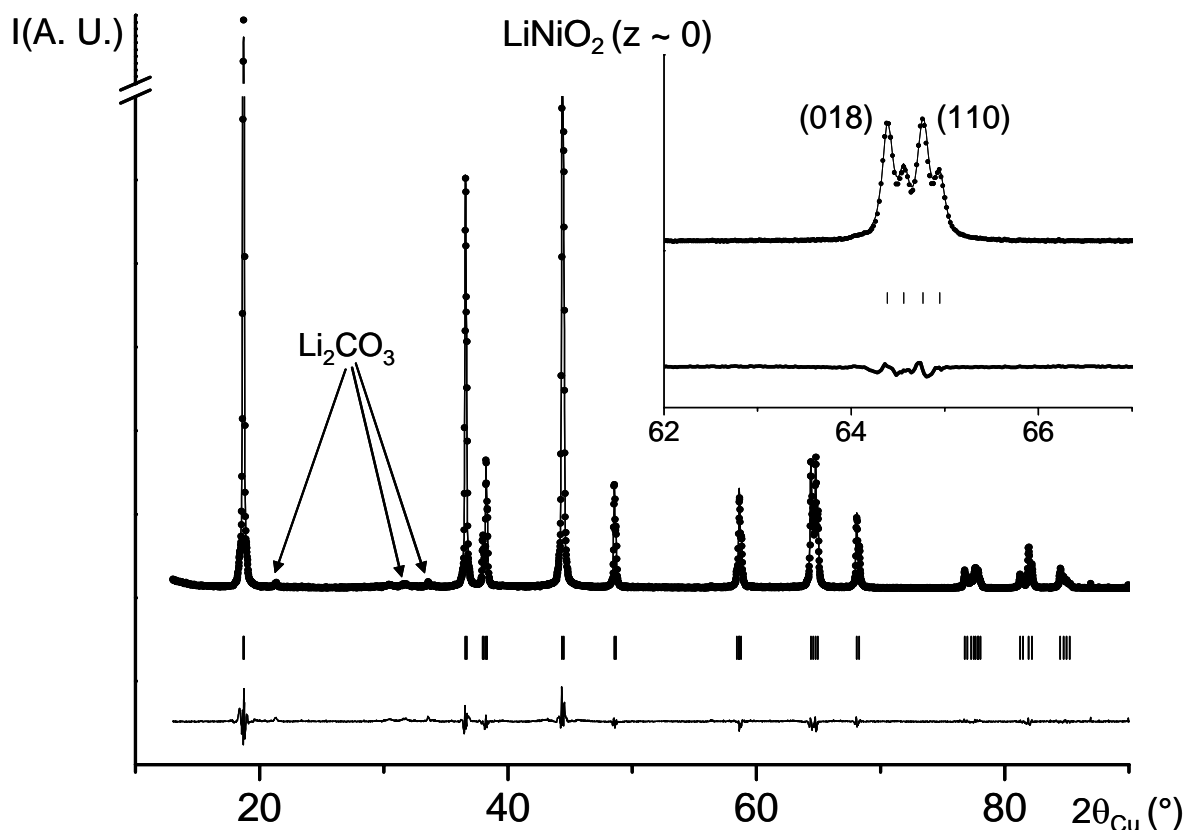
Les différents matériaux  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  ont été préparés par la méthode dite de coprécipitation : une solution de  $\text{LiOH}$  (1M)/ $\text{NH}_4\text{OH}$  (3M) a été ajoutée sous agitation à une solution molaire de nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  pour former un précipité vert à base d'hydroxyde de nickel. L'eau et l'ammoniaque ont été extraites du précipité sous vide primaire à  $80^\circ\text{C}$  au rotavapor. Séchés 20 h à  $110^\circ\text{C}$ , les produits ont ensuite subi deux traitements thermiques successifs sous oxygène : à  $650^\circ\text{C}$  pendant 5 h et  $750^\circ\text{C}$  pendant 10 h avec un broyage intermédiaire. Des excès adéquats de lithium ont été utilisés pendant les synthèses dans le but d'obtenir une série de nickelates de lithium présentant des stœchiométries différentes.

## I. 3. Mise en évidence de la non stœchiométrie

### I. 3. 1. Affinement structural par la méthode de Rietveld

L'écart à la stœchiométrie  $z$  des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  a été déterminé pour la première fois dans notre laboratoire par Aline Rougier à partir des affinements structuraux des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld (dont le principe est donné en annexe),

ce qui a permis de montrer l'existence d'ions nickel dans le site 3b du lithium. Nous avons affiné à l'aide du programme Fullprof [9] les données de diffraction des rayons X des matériaux synthétisés en supposant une structure sous-stœchiométrique en lithium du type  $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}^{\text{II}}_z]_{3\text{b}}[\text{Ni}^{\text{II}}_z\text{Ni}^{\text{III}}_{1-z}]_{3\text{a}}[\text{O}_2]_{6\text{c}}$ . La structure a ainsi été décrite dans le groupe d'espace R-3m où les sites cristallographiques 3b, 3a et 6c ont pour coordonnées respectives (0, 0, 1/2), (0, 0, 0) et (0, 0,  $z_{\text{ox}}$ ),  $z_{\text{ox}}$  représentant la côte de l'ion oxygène selon l'axe c (seule coordonnée affinée). Les paramètres d'agitation thermique isotropes  $B_{\text{iso}}$  correspondant à un même site ont été fixés identiques et le profil des diffractogrammes a été décrit par une fonction de type Pseudo-Voigt. La **figure A-I-2** présente les diffractogrammes des rayons X expérimental et calculé du nickelate de lithium le plus stœchiométrique obtenu. Les résultats de l'affinement des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld de cette phase sont reportés dans le **tableau A-I-1**. Le bon accord observé entre les deux diagrammes – illustré par des facteurs de fiabilité ( $R_{\text{Bragg}} = 2.99\%$  ;  $R_{\text{wp}} = 7.76\%$ ) tout à fait acceptables – montre que le nickelate de lithium synthétisé est isostructural à  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . L'affinement donne également une très faible valeur de l'écart à la stœchiométrie ( $z = 0.001(3)$ ) et on peut donc considérer que ce matériau adopte une structure lamellaire quasi-parfaite. L'affinement par la méthode de Rietveld de ce même diffractogramme a également été réalisé en considérant a posteriori la structure lamellaire parfaite ( $z = 0$ ) caractérisée par des ions nickel exclusivement situés en site 3a. Les résultats ont donné des facteurs de fiabilité acceptables et très proches de ceux obtenus sur la base d'une structure sous-stœchiométrique en lithium, confirmant ainsi le caractère quasi-stœchiométrique du matériau synthétisé. Ce dernier sera par conséquent appelé  $\text{LiNiO}_2$  stœchiométrique ( $z \sim 0$ ) dans toute la suite du manuscrit.



*Figure A-I-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental (•) et calculé (—) de la phase stœchiométrique  $\text{LiNiO}_2$  ( $z \sim 0$ ). La fonction différence entre les deux diffractogrammes  $Y_{exp.} - Y_{calc.}$  ainsi que les positions de Bragg sont également données. Le bon accord entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré.*

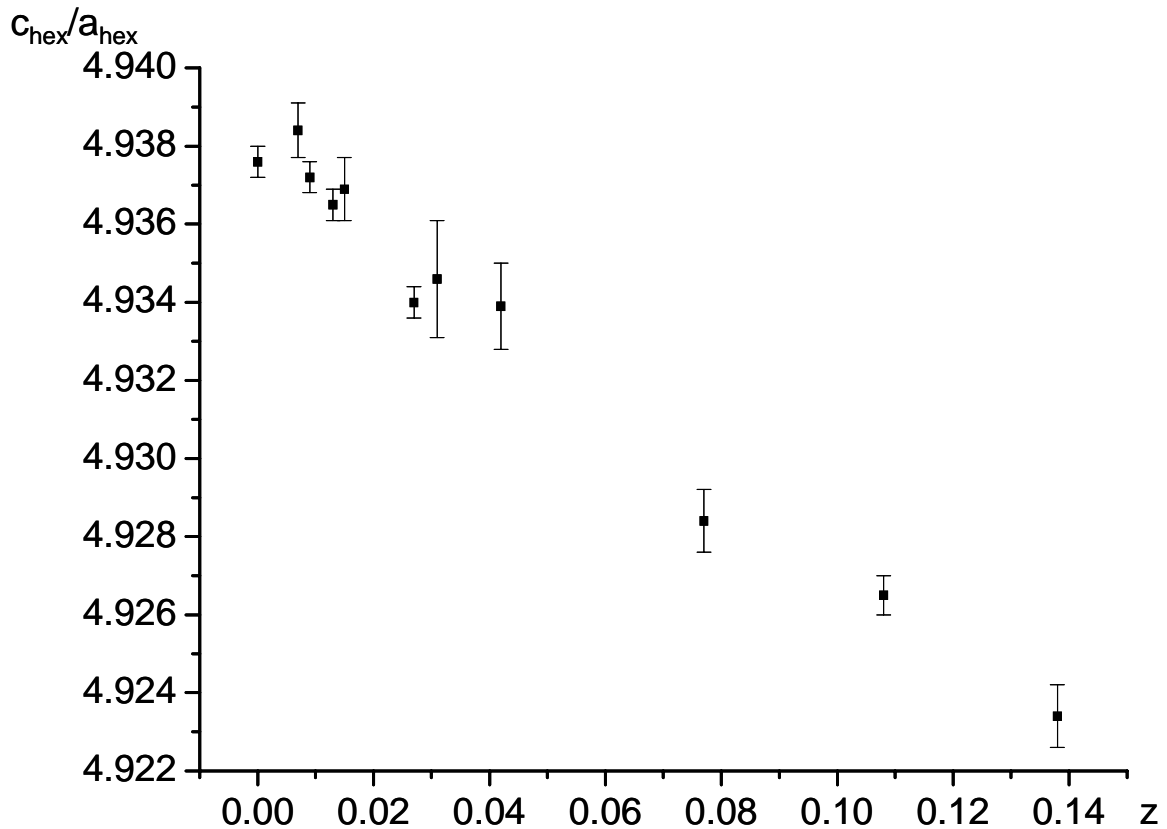
Les résultats des affinements des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld pour l'ensemble de la série  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ , rassemblés dans le **tableau A-I-1**, montrent que la quantité d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  présents dans le site 3b du lithium varie de 0 pour le matériau stœchiométrique à 0.138 pour le matériau le plus fortement non stœchiométrique. De nombreux nickelates de lithium considérés comme quasi-stœchiométriques ont été synthétisés par des voies de synthèse différentes mais les plus faibles taux d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  répertoriés dans la littérature sont  $z = 0.004$  [10] et  $z = 0.005$  [11-13]. Réussir à synthétiser le nickelate de lithium stœchiométrique va s'avérer très important pour la compréhension de son signal de RMN.

Starting Li/Ni	1.15	1.05	1.07	1.15	1.05	1.15
z	0.001(3)	0.007(5)	0.009(4)	0.013(3)	0.015(4)	0.027(5)
a <sub>hex.</sub> (Å)	2.8743(1)	2.8748(2)	2.8755(1)	2.8759(1)	2.8758(2)	2.8779(1)
c <sub>hex.</sub> (Å)	14.1921(7)	14.197(1)	14.1969(6)	14.1969(6)	14.198(1)	14.1995(7)
c <sub>hex.</sub> /a <sub>hex.</sub>	4.938(1)	4.938(1)	4.937(1)	4.937(1)	4.937(1)	4.934(1)
z <sub>ox</sub>	0.2589(4)	0.2587(5)	0.2589(4)	0.2587(3)	0.2586(4)	0.2582(5)
S(NiO <sub>2</sub> ) (Å)	2.11(1)	2.12(1)	2.11(1)	2.12(1)	2.12(1)	2.13(1)
I(LiO <sub>2</sub> ) (Å)	2.62(1)	2.61(1)	2.62(1)	2.61(1)	2.61(1)	2.60(1)
d <sub>Ni-Li</sub> (Å)	2.37(1)	2.37(1)	2.37(1)	2.37(1)	2.37(1)	2.37(1)
R <sub>Bragg</sub> (%)	2.99	2.35	2.14	2.11	2.27	3.90
R <sub>wp</sub> (%)	7.76	8.81	6.57	6.86	8.28	14.1
Scor	2.91	4.87	3.54	3.12	4.18	2.32

Starting Li/Ni	1.05	1.05	0.90	1.05	1.05
z	0.03(1)	0.043(5)	0.077(4)	0.108(4)	0.138(4)
a <sub>hex.</sub> (Å)	2.8782(4)	2.8790(3)	2.8828(2)	2.8853(1)	2.8877(2)
c <sub>hex.</sub> (Å)	14.203(2)	14.205(2)	14.208(1)	14.214(1)	14.217(1)
c <sub>hex.</sub> /a <sub>hex.</sub>	4.935(1)	4.934(1)	4.928(1)	4.926(1)	4.923(1)
z <sub>ox</sub>	0.259(1)	0.2584(6)	0.2581(5)	0.2578(4)	0.2576(4)
S(NiO <sub>2</sub> ) (Å)	2.12(3)	2.13(2)	2.14(1)	2.15(1)	2.15(1)
I(LiO <sub>2</sub> ) (Å)	2.61(3)	2.61(2)	2.60(1)	2.59(1)	2.59(1)
d <sub>Ni-Li</sub> (Å)	2.37(3)	2.37(2)	2.37(1)	2.37(1)	2.37(1)
R <sub>Bragg</sub> (%)	2.53	2.33	2.34	2.38	2.72
R <sub>wp</sub> (%)	9.56	8.54	8.71	8.13	8.84
Scor	5.50	5.22	4.26	3.66	4.11

*Tableau A-I-1 : Résultats obtenus à partir de l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld des phases Li<sub>1-z</sub>Ni<sub>1+z</sub>O<sub>2</sub> (starting Li/Ni : rapport atomique Li/Ni utilisé pour la synthèse ; z : taux de Ni<sup>2+</sup> dans l'espace interfeuillet ; z<sub>ox</sub> : côte de l'atome d'oxygène (selon l'axe z) ; S<sub>NiO<sub>2</sub></sub> et I<sub>LiO<sub>2</sub></sub> : épaisseurs du feuillet et de l'espace interfeuillet ; d<sub>Ni-Li</sub> : distance entre Ni et Li(Ni<sup>2+</sup>) ; R<sub>Bragg</sub> et R<sub>wp</sub> : facteurs de reliabilité).*

L'influence des ions Ni<sup>2+</sup> situés dans le site du lithium sur les paramètres structuraux des phases Li<sub>1-z</sub>Ni<sub>1+z</sub>O<sub>2</sub>, tels que le rapport c<sub>hex.</sub>/a<sub>hex.</sub> ou les épaisseurs du feuillet S<sub>NiO<sub>2</sub></sub> et de l'espace interfeuillet I<sub>LiO<sub>2</sub></sub>, a clairement été expliquée par Rougier et al. [14]. La **figure A-I-3** montre l'évolution du rapport c<sub>hex.</sub>/a<sub>hex.</sub> en fonction de l'écart à la stœchiométrie z des différents matériaux synthétisés.



*Figure A-I-3 : Variation du rapport  $c_{\text{hex}}/a_{\text{hex}}$  en fonction de l'écart à la stœchiométrie  $z$  dans les phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ .*

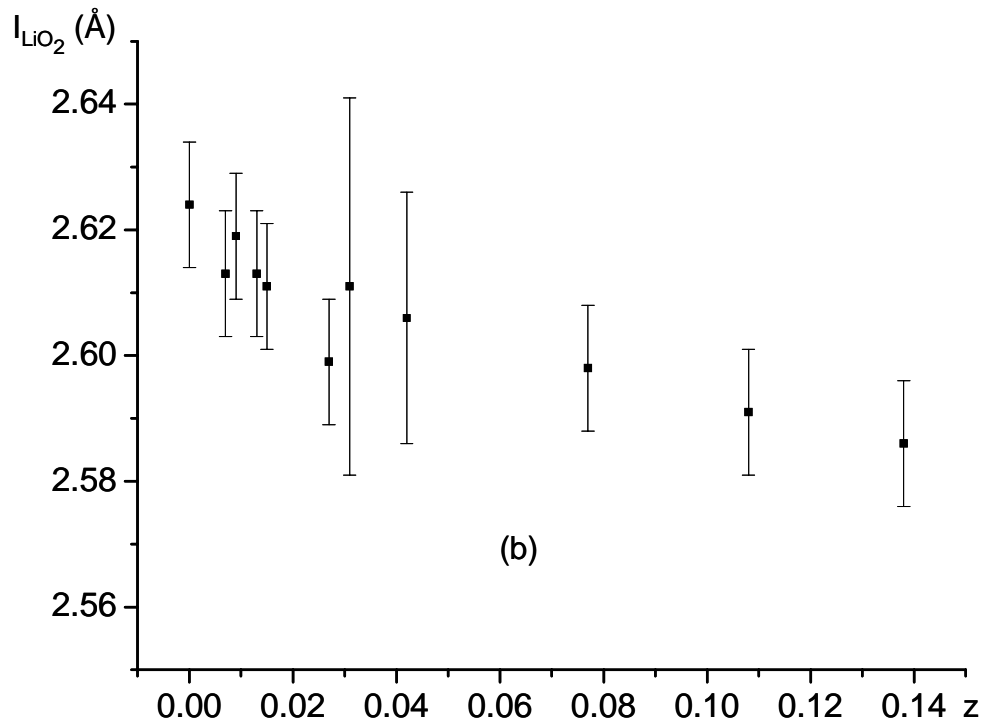
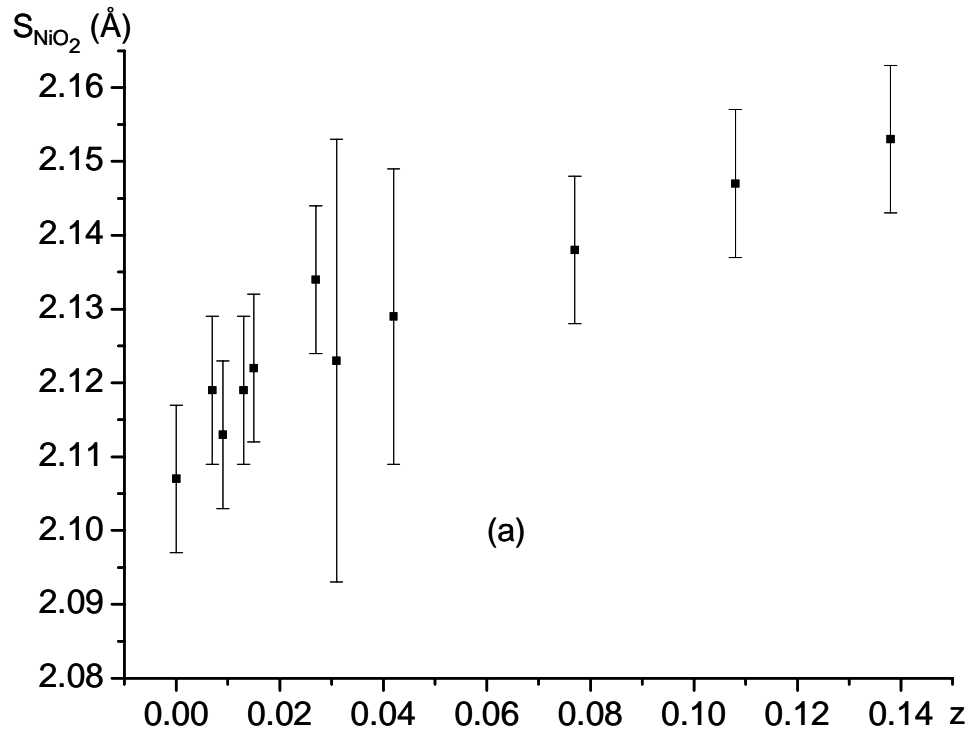
La présence d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  ( $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ni}^{3+}) = 0.56 \text{ \AA}$ ) induit une augmentation de la distance Ni-Ni et donc une augmentation du paramètre de maille  $a_{\text{hex}}$ . Rougier et al. ont montré que pour des matériaux fortement non stœchiométriques, typiquement  $z > 0.30$ , un échange avec passage d'ions lithium en site 3a est observé, ce qui conduit à la disparition graduelle avec  $z$  croissant de la structure lamellaire au profit d'une structure cubique type-NaCl. Ceci est confirmé par la variation du rapport  $c_{\text{hex}}/a_{\text{hex}}$  qui, pour la série  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  étudiée, décroît pour tendre vers 4.90, qui est la valeur théorique obtenue pour une symétrie cubique [14].

La **figure A-I-4** représente l'évolution des épaisseurs  $S_{\text{NiO}_2}$  et  $I_{\text{LiO}_2}$  respectivement du feuillet et de l'espace interfeuillet en fonction de  $z$ . Une augmentation de  $S_{\text{NiO}_2}$  et une diminution de  $I_{\text{LiO}_2}$  sont observées quand  $z$  augmente : ces résultats sont en bon accord avec

ceux obtenus par Rougier et al. pour les nickelates  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  [14]. La présence d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans le feuillet implique une augmentation de la distance Ni-O et par conséquent une augmentation de l'épaisseur du feuillet alors que la contraction de l'espace interfeuillet (diminution du paramètre  $I_{\text{LiO}_2}$ ) est due à l'augmentation des interactions électrostatiques entre les ions  $\text{Ni}^{2+}$  et l'oxygène.

Remarque : Il convient de noter que les écart-types élevés observés sur le rapport  $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$  ainsi que sur les épaisseurs du feuillet  $S_{\text{NiO}_2}$  et de l'espace interfeuillet  $I_{\text{LiO}_2}$  résultent des incertitudes élevées estimées par le programme Fullprof sur les paramètres de maille  $a_{\text{hex.}}$  et  $c_{\text{hex.}}$  ainsi que sur la position atomique  $z_{\text{ox.}}$  de l'oxygène pour les matériaux de composition  $z = 0.03$  et  $z = 0.043$ . Une analyse détaillée des diffractogrammes de tous les matériaux a montré que l'élargissement des raies de diffraction – comme c'est notamment le cas pour les compositions  $z = 0.03$  et  $z = 0.043$  – conduit globalement à une augmentation de l'incertitude sur les paramètres structuraux. Cette observation suggère que la fonction de profil ne permet pas de prendre en compte avec satisfaction le profil expérimental dès que celui-ci est élargi ( $\text{FWHM}_{(003)} = 0.20^\circ(2\theta)$  pour  $z = 0.03$  par exemple vs.  $\text{FWHM}_{(003)} = 0.12^\circ(2\theta)$  pour  $z = 0.008$ ), suggérant ainsi que le matériau présente probablement une hétérogénéité assez importante et qu'il correspondrait en fait à un mélange de phases de compositions  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  très voisines.





*Figure A-I-4 : Variation des épaisseurs du feuillet  $S_{\text{NiO}_2}$  (a) et de l'espace interfeuillet  $I_{\text{LiO}_2}$  (b) en fonction de l'écart à la stœchiométrie  $z$  dans les phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ .*

### I. 3. 2. Analyses chimiques

Des analyses chimiques par ICP (Inductively Coupled Plasma) ont également été réalisées par le laboratoire d'analyses chimiques de Vernaison (CNRS, France) pour déterminer le rapport atomique Li/Ni des différents matériaux  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  synthétisés. Afin de s'affranchir de la quantité de lithium présent dans le carbonate de lithium obtenu comme impureté dans le matériau (révélé par la diffraction des rayons X), le lithium, le nickel et le carbone ont été analysés. Ainsi, par différence des taux massiques de lithium total et de lithium contenu dans  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , nous en avons déduit les taux massiques de lithium réellement présents dans les matériaux  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  et par conséquent les rapports molaires  $(\text{Li/Ni})_{\text{C.A.}}$ . Ces derniers sont comparés à ceux obtenus à partir des affinements par la méthode de Rietveld dans le **tableau A-I-2** en fonction du rapport initial Li/Ni utilisé pour les synthèses.

Starting Li/Ni	1.15	1.05	1.07	1.15	1.05	1.15
$(\text{Li/Ni})_{\text{C.A.}}(\pm 0.02)$	1.02	0.95	1.01	0.99	0.96	0.93
$(\text{Li/Ni})_{\text{Rietveld}}$	0.998(6)	0.99(1)	0.982(8)	0.974(6)	0.970(8)	0.944(9)

Starting Li/Ni	1.05	1.05	1.07	1.05	1.05
$(\text{Li/Ni})_{\text{C.A.}}(\pm 0.02)$	0.95	0.92	0.82	0.81	0.72
$(\text{Li/Ni})_{\text{Rietveld}}$	0.94(2)	0.919(9)	0.857(7)	0.805(7)	0.757(6)

*Tableau A-I-2 : Comparaison entre les rapports atomiques estimés par analyse chimique (C.A.) et déterminés par l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld. Le rapport atomique Li/Ni initial (Starting Li/Ni) utilisé pour la synthèse de chaque matériau est également mentionné.*

Au regard de l'excès de lithium initialement introduit, il résulte que la stœchiométrie finale n'est pas reproductible, ce qui n'est pas vraiment surprenant dans la mesure où la méthode de coprécipitation est assez complexe. Cette dernière se déroule en trois étapes : la phase de précipitation avec notamment la précipitation de divers composés contenant du nickel, l'évaporation des solvants sous vide primaire avec précipitation de nitrate de lithium, et les traitements thermiques pour décomposer dans un premier temps le nitrate de lithium (650°C) et pour obtenir ensuite la phase cristallisée  $\text{LiNiO}_2$  à 750°C. La stœchiométrie finale est très sensible aux conditions opératoires (vitesses de précipitation et d'évaporation, quantité de matériau synthétisé) et il est alors très difficile d'obtenir une bonne reproductibilité spécifiquement pour des faibles valeurs de  $z$  visées. Cependant il apparaît que le matériau stœchiométrique  $\text{LiNiO}_2$  a été obtenu avec un excès de 15% en lithium et pour une quantité de matériau deux fois plus petite que pour les autres phases. On peut remarquer que l'utilisation

d'un trop large excès de lithium dans le but de synthétiser  $\text{LiNiO}_2$  stœchiométrique ne serait pas efficace puisqu'une faible quantité de carbonate de lithium est observée par diffraction des rayons X (**Figure A-I-2**) et ce, quel que soit l'excès de lithium introduit. Un compromis a donc été adopté entre l'excès de lithium initial et la quantité de lithium dans  $\text{LiNiO}_2$ . Il apparaît toutefois que les stœchiométries obtenues à partir des analyses chimiques sont assez conformes aux résultats des affinements des données de diffraction des rayons X.

### I. 3. 3. Mesures magnétiques

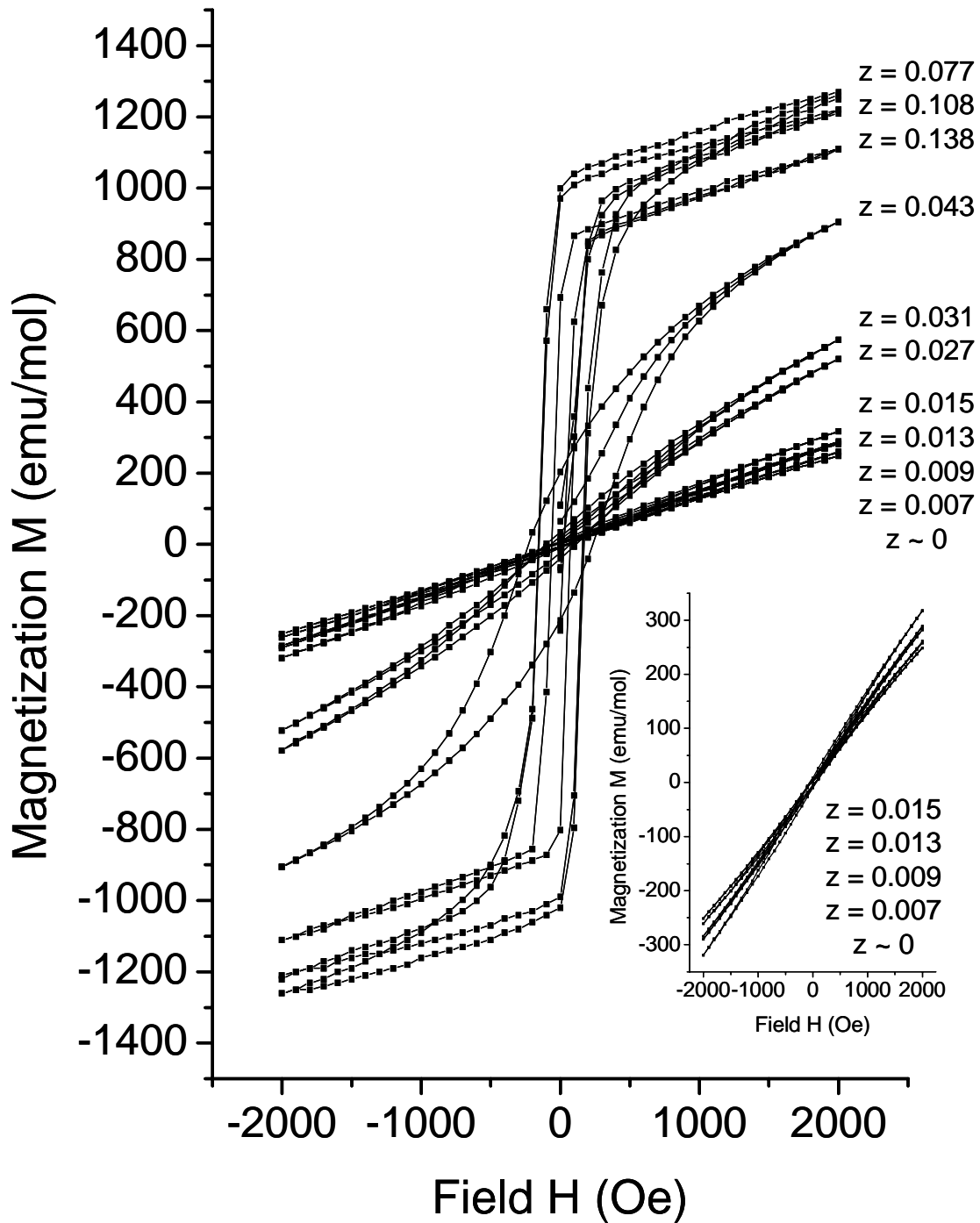
A. Rougier a montré au cours de sa thèse au laboratoire que l'étude des propriétés magnétiques des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  est une méthode élégante pour quantifier le taux d'ions nickel excédentaires présents dans l'espace interfeuille [15]. Nous avons donc utilisé les mesures magnétiques afin de caractériser les distributions cationiques dans les phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ .

Compte tenu du nombre important d'études antérieures réalisées sur les propriétés magnétiques de  $\text{LiNiO}_2$ , un bref rappel de l'état de l'art est dressé. De nombreuses interprétations sur les couplages magnétiques existant dans le cas de  $\text{LiNiO}_2$  idéal et des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  ont été proposées depuis des années [4,16-28], faisant ainsi du magnétisme du nickelate de lithium un sujet fortement controversé. Dans le cas des matériaux non stœchiométriques  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ , la principale difficulté est d'expliquer le comportement magnétique global du matériau via la concentration en ions  $\text{Ni}^{2+}$  et la nature des couplages entre ions nickel appartenant à un même feuillet (couplage intrafeuille 2D) ou à un feuillet et à l'espace interfeuille adjacent (couplage interfeuille 3D). Les mesures magnétiques et la spectroscopie de résonance de spin électronique ont été utilisées pour caractériser le comportement magnétique des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  [17,27-29]. Le comportement magnétique hypothétique de  $\text{LiNiO}_2$  parfaitement stœchiométrique résulte sur cette base d'un comportement antiferromagnétique bidimensionnel frustré caractéristique d'un réseau triangulaire qui ne présente donc pas d'ordre à longue distance. En cas de non stœchiométrie, c'est-à-dire en pratique dans tous les cas, la présence d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans l'espace interfeuille détruit localement la frustration puisque ces ions se couplent antiferromagnétiquement avec les ions nickel des deux feuillets adjacents. Comme les ions  $\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  ont des moments magnétiques différents et sont en nombres différents, le domaine autour d'un ion  $\text{Ni}^{2+}$  se comporte comme un cluster ferrimagnétique. Lorsqu'un champ magnétique assez important

est appliqué, ces clusters s'orientent et s'ordonnent ferromagnétiquement lorsque leur concentration est suffisante. Pour les faibles taux de nickel interfeuille, les clusters de nickel peuvent être considérés comme « magnétiquement isolés ». Lorsque le taux de nickel croît, les clusters de nickel interagissent entre eux et le comportement magnétique du matériau ne peut alors plus s'expliquer par des clusters magnétiques isolés mais des domaines magnétiques plus importants apparaissent. Pour les taux les plus élevés, le seuil de percolation est atteint et on observe à basse température une transition vers un état ferrimagnétique [30]. A l'aide des mesures magnétiques et des calculs basés sur la technique de Monte Carlo réalisés sur les phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  ( $0.02 \leq z \leq 0.20$ ), l'existence d'une concentration critique  $z_c = 0.136$  correspondant au seuil de percolation des clusters de nickel a été suggérée [30]. Un couplage antiferromagnétique frustré dans les plans de nickel a été confirmé par des calculs de couplages magnétiques 2D (dans le feuillet) et 3D (entre le feuillet et l'espace interfeuille) [30], et par un modèle statistique faisant intervenir la contribution orbitale [31].

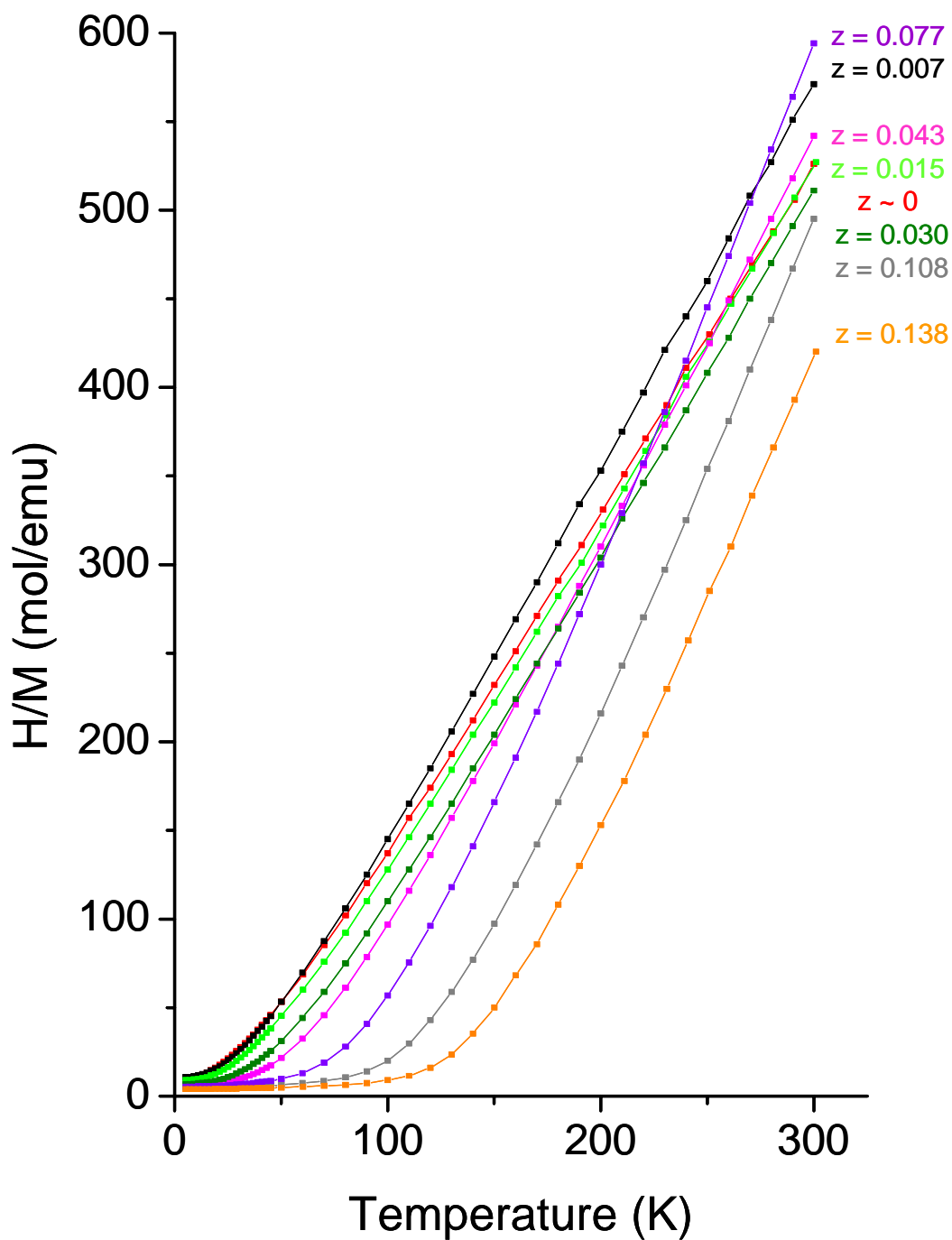
Les mesures magnétiques des matériaux  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  synthétisés au cours de notre travail ( $0 \leq z \leq 0.138$ ) ont été enregistrées en utilisant un SQUID (superconducting quantum interference device) MPMS-5S. Les variations de l'aimantation  $M$  des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  ont été étudiées à 5 K en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  entre -2000 Oe et +2000 Oe, mais également en fonction de la température pour deux valeurs de champ magnétique (500 Oe et 10 000 Oe), entre 5 K et 300 K (zero-field cooled susceptibility).

La **figure A-I-5** montre la variation de l'aimantation  $M$  des matériaux  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  à 5 K en fonction du champ magnétique appliqué  $H$ . Les allures des courbes  $M = f(H)$  dépendent fortement de la valeur de l'écart à la stœchiométrie  $z$ , en bon accord avec les travaux précédents [15,28]. En effet, pour les composés considérés comme quasi-stœchiométriques ( $z \leq 0.015$ ), l'aimantation  $M$  est quasiment directement proportionnelle au champ appliqué  $H$ , sans décrire de cycle d'hystérésis significatif. En revanche, pour  $z \geq 0.077$ , l'aimantation tend à saturer et un cycle d'hystérésis apparaît présentant une aimantation rémanente et un champ coercitif non nuls.



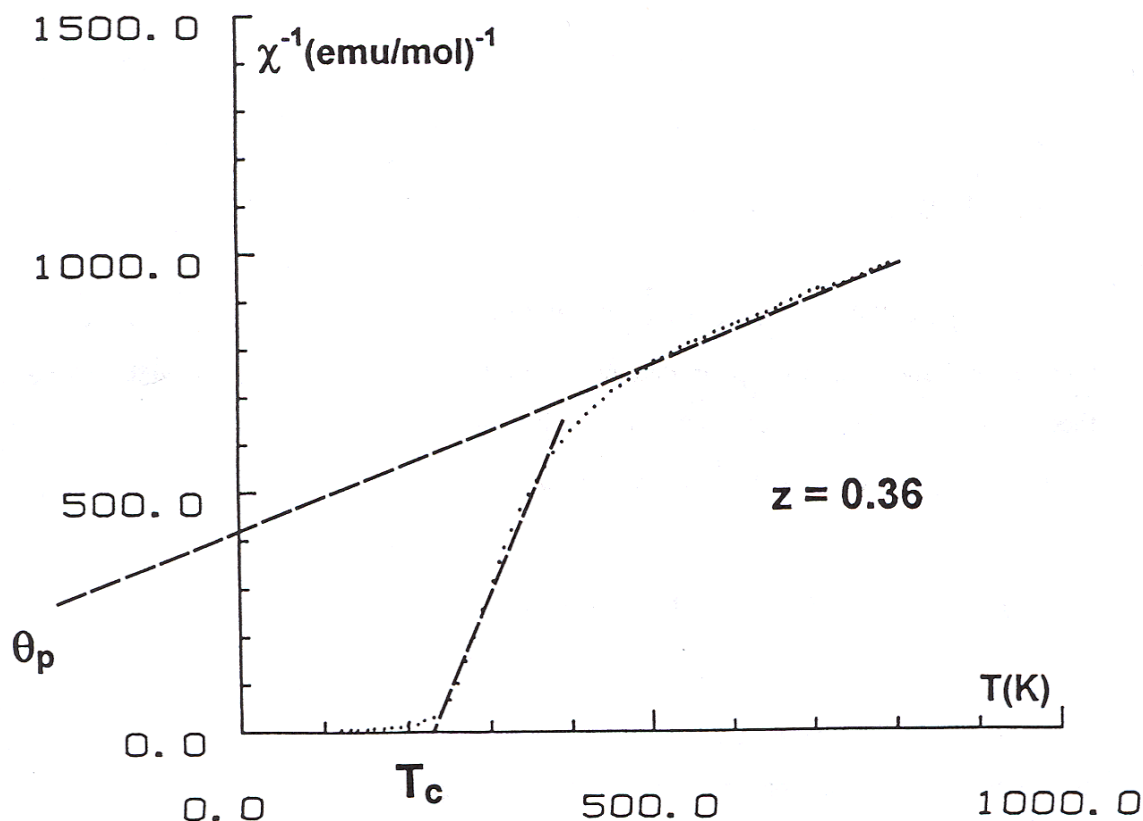
*Figure A-I-5 : Variation de l'aimantation  $M$  en fonction du champ appliqué  $H$  à 5 K des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ . Un agrandissement des courbes  $M = f(H)$  est représenté en insert pour les matériaux les plus stœchiométriques.*

Sur la **figure A-I-6** est représentée la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (caractérisée par le rapport  $H/M$ ) des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  pour un champ magnétique de 10 000 Oe.



*Figure A-I-6.: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  à 10 000 Oe.*

L'examen de la figure A-I-6 montre l'existence de deux faisceaux de courbes d'allures distinctes. La partie linéaire (aux températures les plus élevées) relative aux matériaux fortement non stœchiométriques ( $z = 0.077, 0.108, 0.138$ ) qui présentent des cycles d'hystérésis a une pente beaucoup plus élevée que celles des autres matériaux. A. Rougier a montré au cours de sa thèse au laboratoire lors d'une étude à haute température que la courbe adoptait un comportement de type ferrimagnétique comme le montre la **figure A-I-7** [15].



*Figure A-I-7 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de la phase  $\text{Li}_{0.64}\text{Ni}_{1.36}\text{O}_2$ . Figure extraite de la référence [15]*

La pente de la partie linéaire observée sur la **figure A-I-6** pour les compositions  $z = 0.077, 0.108$  et  $0.138$  ne peut donc pas être associée à une constante de Curie. La tendance à un ordre magnétique à basse température se manifeste donc pour ces matériaux à la fois par une tendance à la saturation de l'aimantation associée à un cycle d'hystérésis de plus en plus marqué sur les courbes  $M = f(H)$  enregistrées à 5 K au fur et à mesure que  $z$  augmente et par l'apparition à basse température d'une faible valeur constante du rapport  $H/M$  suivie par une augmentation linéaire à plus haute température.

Pour les matériaux présentant les plus faibles taux de nickel dans l'espace interfeuillet – pour lesquels les cycles d'hystérésis ont disparu à 5 K – leur comportement est clairement de type Curie-Weiss et la constante de Curie peut être calculée.

Pour les matériaux de compositions intermédiaires ( $z = 0.027, 0.030$  et  $0.042$ ) – qui présentent une faible ouverture du cycle d'hystérésis – on peut penser que leur comportement magnétique est intermédiaire entre les comportements de type Curie-Weiss et ferrimagnétique.

Sur cette base, la constante de Curie a donc été estimée expérimentalement pour les matériaux les plus stœchiométriques à partir de la pente du domaine linéaire considéré, et a été comparée à la constante de Curie théorique de chaque composé. Il est nécessaire de préciser que les domaines de température choisis pour chaque phase afin de calculer les constantes de Curie expérimentales étaient tels que les droites  $1/\chi = f(T)$  présentaient de très bons coefficients de corrélation (très proches de 1 avec un écart inférieur à  $10^{-3}$  près) quel que soit  $z$ . Les valeurs des constantes de Curie théoriques sont, elles, données par la théorie du paramagnétisme d'après la formule suivante :

$$C_{\text{théorique}} = \sum_i \frac{n_i(n_i + 2)}{8} c_i$$

avec  $n_i$  : nombre d'électrons célibataires de l'ion paramagnétique  $i$  (ici  $i = \text{Ni}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$ ).

$c_i$  : concentration de l'ion paramagnétique  $i$  dans une mole de matériau.

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le **tableau A-I-3**.

Pour les faibles valeurs de  $z$ , le comportement observé est bien de type Curie-Weiss. On constate néanmoins que les valeurs expérimentales sont plus élevées que les constantes de Curie calculées ; peut-être obtiendrait-on une augmentation progressive de la pente  $1/\chi = f(T)$  (et donc une diminution des valeurs de constantes de Curie expérimentales) à plus haute température. Ceci ne semble toutefois pas être le cas puisque des mesures de susceptibilité magnétique des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  réalisées entre 5 K et 800 K par A. Rougier au cours de sa thèse ont montré pour la composition  $z = 0.02$  un écart similaire entre les constantes de Curie théoriques et expérimentales ( $C_{\text{expérimentale}} = 0.54$  et  $C_{\text{théorique}} = 0.41$ ) [14,15]. Ce comportement n'est à ce jour pas élucidé, a fortiori en considérant que, dans ce domaine de composition et de température, les clusters mentionnés se comportent comme des macrospins s'orientant ferromagnétiquement (superparamagnétisme) [30].



$z$	0	0.007	0.009	0.013	0.015
$C_{\text{exp}}$	0.51	0.47	0.52	0.52	0.50
$C_{\text{théor.}}$	0.38	0.39	0.39	0.40	0.40
$\theta_p$ (K)	30	35	35	40	40

*Tableau A-I-3 : Comparaison entre les constantes de Curie expérimentale et théorique des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  les plus stœchiométriques. Les températures de Weiss sont également données.*

Par ailleurs, comme l'ont considéré Reynaud et al. pour les matériaux les plus stœchiométriques qui ont un comportement de Curie-Weiss, la température de Weiss  $\theta_p$  représente la globalité des interactions magnétiques [32]. La valeur positive de  $\theta_p$  obtenue pour nos échantillons confirme une résultante ferromagnétique, en accord avec le modèle de clusters ordonnés ferromagnétiquement discuté ci-dessus. Plus  $\theta_p$  est faible, plus ces interactions sont donc faibles, donnant ainsi une mesure de la stœchiométrie de l'échantillon. Bianchi et al. ont ainsi obtenu une valeur de  $\theta$  de 26 K, pour un échantillon qu'ils ont considéré comme le plus stœchiométrique jamais reporté [10]. La valeur de 30 K obtenue dans notre cas confirme donc la quasi-stœchiométrie de notre échantillon.

En conclusion, les courbes d'hystérésis et la température de Weiss permettent de mettre en évidence l'écart à la stœchiométrie  $z$  dans les phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ; cependant, la caractérisation de la distribution cationique de ces phases par comparaison des constantes de Curie théorique et expérimentale reste largement inexpliquée. Néanmoins, cette étude magnétique nous a permis de confirmer que nous avons obtenu une phase quasiment stœchiométrique.

## I. 4. Caractérisation par RMN du <sup>6,7</sup>Li

### I. 4. 1. Conditions d'enregistrement des spectres

Les spectres de RMN du <sup>6</sup>Li et du <sup>7</sup>Li des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  ont été enregistrés en mode statique et en rotation à l'angle magique sur un spectromètre Bruker Avance 300 respectivement aux fréquences de Larmor de 44 MHz et de 116.7 MHz. Afin de s'affranchir du problème de temps mort, seule la séquence d'écho de Hahn [ $t_{\pi/2}$ - $\tau_1$ -  $t_{\pi}$ - $\tau_2$ ] a été utilisée

puisqu'elle refocalise le signal loin de la fin de l'impulsion. En rotation à l'angle magique, la séquence d'écho de Hahn est synchronisée avec la période de rotation du rotor,  $\tau_1$  étant donc égal à la période de rotation de celui-ci :  $T_r = 1/\nu_r$ .

Les premières acquisitions de RMN du  $^7\text{Li}$  des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  enregistrées en mode statique avec une durée de pulse  $t_p/2 = 2.6 \mu\text{s}$  ont montré que l'allure des spectres était très sensible aux conditions expérimentales (par rapport notamment à la durée de pulse et à la position de la fréquence porteuse), c'est pourquoi une brève description du phénomène « *d'enhancement* » ou *d'exaltation* est présentée maintenant. Dans des composés ordonnés magnétiquement et, dans une moindre mesure, dans des matériaux possédant des spins électroniques fortement polarisés par le champ appliqué comme  $\text{LiNiO}_2$ , les électrons célibataires sont « vus » par les noyaux de lithium comme un champ magnétique moyen appelé *champ hyperfin* [33]. Lorsque le champ radiofréquence (RF)  $B_1$  est appliqué, les spins électroniques s'en trouvent affectés, ce qui implique en réalité que le champ effectif RF ressenti par le noyau est la somme de deux contributions : le champ  $B_1$  et la projection du champ hyperfin sur la direction  $B_1$ . En prenant en compte la notion de champ effectif, il en résulte que l'angle de déviation  $\alpha$  est toujours sous-estimé et par conséquent la projection de l'aimantation dans le plan  $xOy$  ne correspond pas à celle que l'on obtiendrait après un pulse similaire dans le cas d'un composé diamagnétique comme  $\text{LiCoO}_2$ . Ceci se manifeste concrètement sur le spectre de RMN par un trou à la position de la fréquence porteuse, dû à un phénomène de saturation résultant du deuxième pulse long de la séquence d'écho, ce qui explique alors l'influence drastique de la position de la fréquence porteuse sur la forme du signal de RMN, à moins que des durées de pulse et des puissances faibles ne soient utilisées (voir ci-dessous).

Le phénomène « *d'enhancement* » est également observé en détection. En effet, par le biais des couplages hyperfins, le moment magnétique électronique suit le mouvement de précession libre du moment magnétique nucléaire  $\mu_I$  donnant ainsi naissance à un moment magnétique effectif animé d'un mouvement de précession dans la bobine [33].

Afin d'éviter le phénomène *d'enhancement* dans nos matériaux, les paramètres d'acquisition ont été choisis de telle sorte que l'angle de déviation et la longueur du pulse soient fortement réduits. Un pulse court de  $1 \mu\text{s}$  et un champ RF de relativement faible puissance ont été ainsi utilisés. L'utilisation de pulses courts facilite également la détection de signaux larges [34]. Le cyclage à 16 phases utilisé dans la séquence d'écho de Hahn nous permet de sélectionner uniquement le signal d'écho et ce, même pour des durées de pulse

différentes de  $90^\circ$ - $180^\circ$  [34]. Le phénomène d'*enhancement* est seulement observé en RMN du  $^7\text{Li}$  en mode statique puisqu'il est causé par l'interaction dipolaire spin électronique - spin nucléaire, cette interaction étant moyennée en rotation à l'angle magique et plus faible dans le cas du  $^6\text{Li}$  (même en mode statique) puisque le rapport gyromagnétique du  $^6\text{Li}$  est plus faible. De ce fait, un pulse de  $3.6 \mu\text{s}$  a été utilisé pour enregistrer les spectres de RMN de  $^6\text{Li}$  en mode statique et en rotation à l'angle magique.

Des largeurs spectrales de 1 MHz et de 500 kHz ont été utilisées respectivement en mode statique et en rotation à l'angle magique. La durée séparant deux répétitions (ou scans) de la séquence a été fixée à  $D_0 = 2 \text{ s}$ . En général on choisit  $D_0$  de telle sorte que  $D_0 \geq 5.T_1$  : on attend ainsi que l'aimantation de l'échantillon soit revenue à sa position initiale (parallèle à  $\mathbf{B}_0$ ) pour pouvoir lui appliquer à nouveau le champ radiofréquence  $B_1$ . Les déplacements chimiques observés, exprimés en parties par millions (ppm), sont rapportés au signal d'une solution aqueuse molaire de LiCl (référence à 0 ppm). Les spectres obtenus nécessitent parfois une faible correction du phasage à l'ordre 1 ainsi qu'une légère correction de ligne de base, ceci résulte du fait qu'il est très difficile de déclencher l'acquisition exactement au sommet de l'écho puisque celui-ci n'est pas observable directement sur la FID en raison de sa forme complexe.

#### I. 4. 2. La phase stœchiométrique $\text{LiNiO}_2$ ( $z \sim 0$ )

##### I. 4. 2. 1. Position isotrope

Une fois les conditions expérimentales fixées, la première étape consiste à déterminer la position isotrope du signal de RMN de  $\text{LiNiO}_2$ . Pour ce faire, ce dernier a été enregistré en  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$  et en rotation à l'angle magique pour deux vitesses différentes (10 kHz et 15 kHz), comme le montre la **figure A-I-8**.

En RMN du  $^7\text{Li}$ , on distingue deux signaux : un signal fin à 0 ppm - accompagné de ses bandes de rotation (+) - dont l'existence est attribuée à la présence de l'impureté diamagnétique  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (révélée également par la diffraction des rayons X et les dosages) puis un second signal, large, déplacé et partiellement réduit en bandes de rotation (\*) à 15 kHz correspondant à  $\text{LiNiO}_2$ . La détermination de la position isotrope de composés paramagnétiques tels  $\text{LiNiO}_2$  n'est pas si aisée dans la mesure où la friction due au flux d'air comprimé nécessaire à la rotation du rotor modifie la température de l'échantillon et, par conséquent, la susceptibilité magnétique du matériau. Ceci implique donc un déplacement de

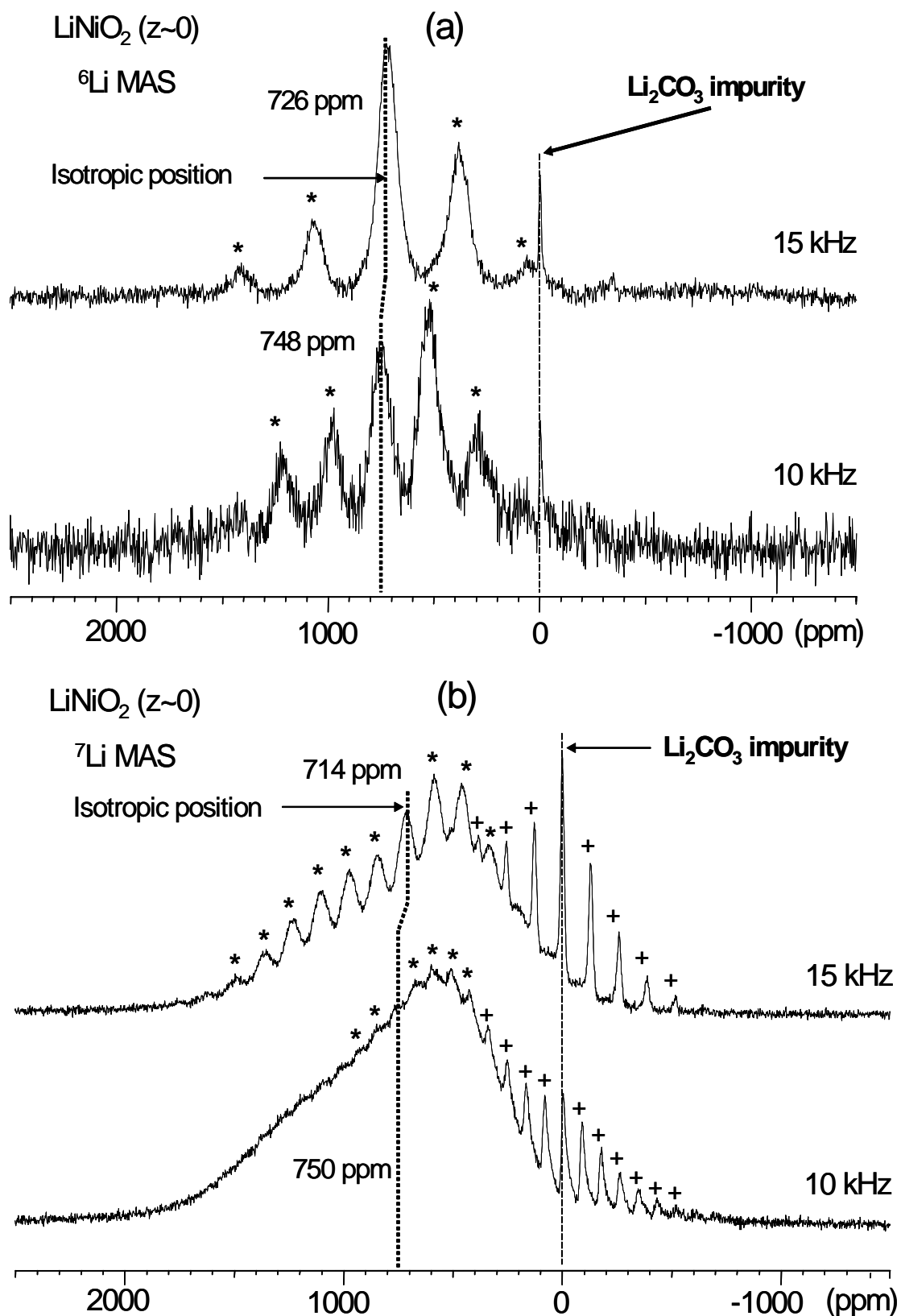


Figure A-I-8 : Spectres de RMN du  $^6\text{Li}$  (a) et du  $^7\text{Li}$  (b) de  $\text{LiNiO}_2$  ( $z \sim 0$ ) enregistrés en rotation à l'angle magique en mode écho synchronisé (44 MHz, 15 kHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation).

la position isotrope puisque le déplacement de contact de Fermi est directement proportionnel à la susceptibilité magnétique. Ainsi, une vitesse de rotation plus importante induit une susceptibilité magnétique plus faible sous l'effet de l'augmentation de température et donc un déplacement du signal observé également plus faible. La bonne séparation des signaux de RMN du <sup>6</sup>Li enregistrés à 10 kHz et 15 kHz nous permet de distinguer sans ambiguïté la position isotrope du signal de LiNiO<sub>2</sub> que l'on trouve à +726 ppm (à 15 kHz), ce que ne nous permet pas en revanche la RMN du <sup>7</sup>Li étant donnée la faible séparation en bandes de rotation du signal de LiNiO<sub>2</sub> notamment à 10 kHz (**Figure A-I-8b**).

Des études complémentaires ont été menées dans ce sens pour déterminer le décalage du signal isotrope de RMN observé entre 10 kHz et 15 kHz, dû à l'élévation de température sous l'effet de la rotation et ainsi, par conséquent, pour pouvoir déterminer la position isotrope du signal de LiNiO<sub>2</sub> en RMN du <sup>7</sup>Li. Il a fallu dans un premier temps connaître la différence de température de l'échantillon tournant à 10 kHz et 15 kHz. Deux thermocouples indiquent la température des gaz servant à la rotation en deux points de la sonde : l'un est situé en amont du rotor et donne donc la température du gaz de « *bearing* » (thermocouple de régulation) et l'autre situé en aval de l'échantillon au niveau du flux total de gaz (thermocouple de lecture). En aucun cas les deux thermocouples ne permettent de connaître la différence de température de l'échantillon entre 10 kHz et 15 kHz. Il a donc été nécessaire de calibrer la sonde de RMN en température en utilisant le nitrate de plomb puisque Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> est connu pour être un bon indicateur de température [35]. En effet, le plomb possède un nuage électronique important qui écrante le champ magnétique de RMN (déplacement chimique). De plus, Pb<sup>2+</sup> est un ion fortement polarisable et un faible changement de volume de son nuage électronique sous l'effet notamment de la température induit un écrantage du champ magnétique plus ou moins important. Ceci explique que le déplacement chimique du plomb est très sensible à la température. Beckmann et al. ont rapporté la variation thermique du déplacement chimique *relatif* du nitrate de plomb solide puisqu'ils ont établi cette variation en choisissant arbitrairement un déplacement chimique à une température donnée [36,37]. Par ailleurs, Campbell et al. ont mesuré le shift de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solide à -3490.4 ppm par rapport à la référence Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [36], ce qui a été confirmé plus tard par les résultats de Beckmann et al. [37]. Ces données nous ont donc permis de déterminer la variation du déplacement chimique *absolu* en fonction de la température :

$$\delta \text{ (ppm)} = 0.753 \text{ T (K)} - 3712 \text{ (vs. Pb(CH}_3\text{)}_4) \quad (1)$$

Une quantité bien déterminée de nitrate de plomb a été mélangée avec de la silice afin d'obtenir une masse similaire dans le rotor et donc d'avoir des conditions de friction voisines de celles observées dans le cas de rotors remplis avec  $\text{LiNiO}_2$ , comme l'attestent les pressions identiques de gaz de « *bearing* » et de « *drive* » nécessaires à la rotation de 15 kHz des deux rotors ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{LiNiO}_2$ ). Les spectres de RMN de  $^7\text{Li}$  de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  solide enregistrés à 10 kHz et 15 kHz montrent respectivement un déplacement de RMN à -3484.5 ppm et -3472.6 ppm (vs.  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ) (après avoir pris soin de calibrer le spectre de RMN de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  solide en utilisant la référence secondaire  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1M), ce qui correspond respectivement à 302 K et 318 K d'après l'équation (1) alors que la température de l'échantillon statique est de 295 K. Une élévation de température de 16 K due à l'effet de la rotation est donc mise en évidence entre 10 kHz et 15 kHz. Afin de connaître la variation du déplacement du signal de RMN de  $\text{LiNiO}_2$  provoquée par cette augmentation de température de 16 K, le rotor contenant le mélange  $\text{LiNiO}_2/\text{SiO}_2$  a été chauffé de 16 K par rapport à la température ambiante par l'intermédiaire du gaz de « *bearing* », provoquant ainsi un déplacement de la position isotrope du signal de  $\text{LiNiO}_2$  de -43 ppm. En supposant que l'effet additionnel de température dû à la rotation est le même dans cette gamme de température de 16 K, nous considérons que la température de l'échantillon a véritablement augmenté de 16 K. D'après les spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  de  $\text{LiNiO}_2$  enregistrés à 10 kHz et 15 kHz, le signal à 750 ppm observé à 10 kHz se retrouve à 714 ppm à 15kHz, ce qui représente une variation de 36 ppm, valeur proche de celle due à la variation de température sous l'effet de la rotation. Ceci confirme ainsi que ce signal est bien le signal isotrope, ce qui est à la fois conforme aux résultats de Carlier et al. [3] et à ceux obtenus en RMN du  $^6\text{Li}$  (726 ppm à 15 kHz).

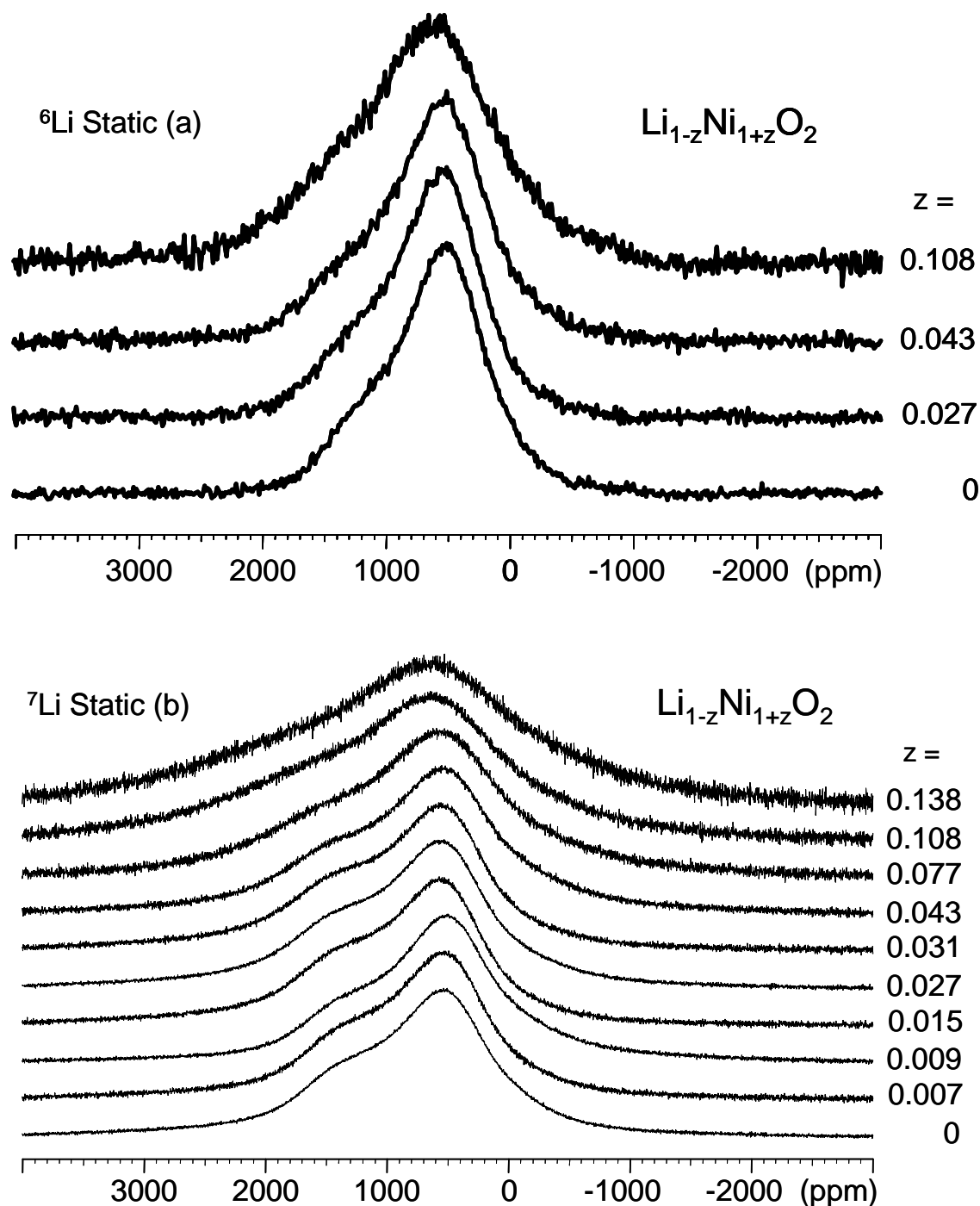
Afin de discuter la valeur de la position isotrope du signal de RMN de «  $\text{LiNiO}_2$  », nous pouvons nous appuyer sur les résultats obtenus par Marichal et al. et Carlier et al. concernant les valeurs de déplacements de contact de Fermi dus aux ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans la phase  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$  selon leur position au sein de la structure par rapport au lithium : +110 ppm et -15 ppm respectivement observés pour des ions  $\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $180^\circ$  et  $90^\circ$ . Or, nous avons vu dans la partie « Généralités » de ce mémoire que le déplacement de contact de Fermi est additif et que, d'après la structure de  $\text{LiNiO}_2$ , chaque ion  $\text{Li}^+$  est entouré de douze ions  $\text{Ni}^{3+}$  (six ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans la configuration  $90^\circ \text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  et six ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans la configuration  $180^\circ \text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$ ). On s'attend par conséquent dans le cas de  $\text{LiNiO}_2$  à un déplacement théorique de  $6*(+110) + 6*(-15) = 570$  ppm. Il en résulte alors que le déplacement de contact de Fermi observé pour  $\text{LiNiO}_2$  stœchiométrique est plus élevé que

celui attendu, ce qui signifie que le transfert de densité de spin électronique dans  $\text{LiNiO}_2$  est plus important que celui observé dans la phase  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ . Les mesures magnétiques réalisées sur le nickelate de lithium et la phase substituée [38] ont montré que les deux matériaux présentaient des susceptibilités magnétiques par atome de nickel très proches, respectivement 0.00190 emu/mol et 0.00185 emu/mol. Le transfert de densité de spin électronique plus grand dans le cas de  $\text{LiNiO}_2$  ne peut donc pas s'expliquer par une valeur de susceptibilité magnétique intrinsèque plus élevée malgré la complexité des propriétés magnétiques de  $\text{LiNiO}_2$ . En revanche, on peut expliquer cette différence de transfert de densité de spin électronique entre  $\text{LiNiO}_2$  et  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$  par des variations de la configuration locale Li-O-Ni, qui sont toutefois assez difficiles à déterminer expérimentalement,  $\text{LiNiO}_2$  présentant de surcroît un effet Jahn-Teller non coopératif impliquant des distorsions locales des octaèdres  $\text{NiO}_6$ . Sur ces considérations, cela vaut la peine de mentionner les résultats des calculs théoriques de DFT menés par Carlier et al. sur le transfert de densité de spin électronique [3]. La phase  $\text{LiNi}_{1/8}\text{Co}_{7/8}\text{O}_2$  a été utilisée pour calculer la densité de spin électronique transférée sur le noyau de lithium à partir d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  ayant des configurations différentes ( $90^\circ$  et  $180^\circ$ ). La densité totale de spin électronique transférée sur le noyau de lithium a été estimée en considérant 6 ions  $\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $90^\circ$  et 6 ions  $\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $180^\circ$ . La valeur ainsi déterminée était très proche de celle calculée pour  $\text{LiNiO}_2$  sans distorsion Jahn-Teller (maille relaxée décrite dans le groupe d'espace R-3m). Par ailleurs, les calculs ont également montré que la densité de spin électronique transférée sur le lithium était plus faible dans le cas de  $\text{LiNiO}_2$  qui présenterait hypothétiquement une distorsion Jahn-Teller macroscopique (maille relaxée décrite dans le système monoclinique, G.E. : C2/m).

#### *1. 4. 2. 2. Forme du signal*

Il est question dans ce paragraphe de comprendre la forme du signal de RMN statique de  $\text{LiNiO}_2$ . Au cours de sa thèse, D. Carlier avait montré l'existence d'un signal asymétrique pour les phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  et avait attribué la partie du signal la plus déplacée (épaule à gauche) aux ions lithium interagissant avec les ions  $\text{Ni}^{2+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ) puisque l'intensité de ce même signal augmentait avec la quantité d'ions nickel excédentaires dans le matériau [5]. Elle expliquait donc ce signal asymétrique par le fait que deux types de lithium étaient observés : l'un en interaction avec les ions  $\text{Ni}^{3+}$  et l'autre avec les ions  $\text{Ni}^{2+}$  sans pour autant avoir une idée précise des environnements observés.

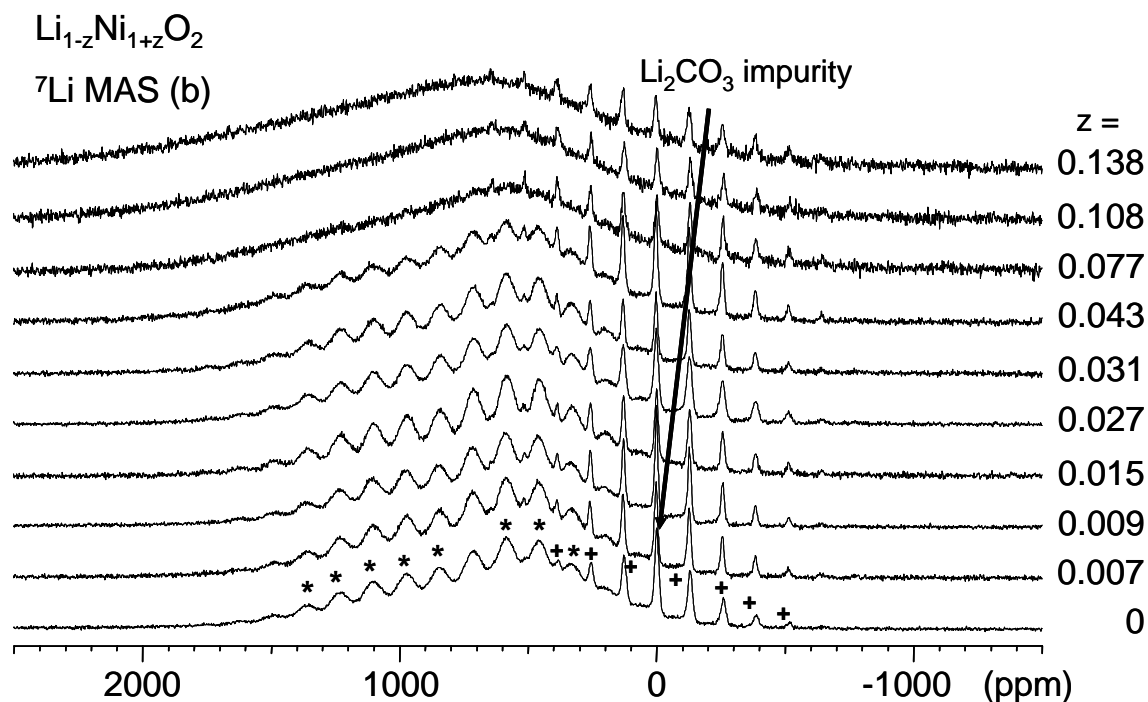
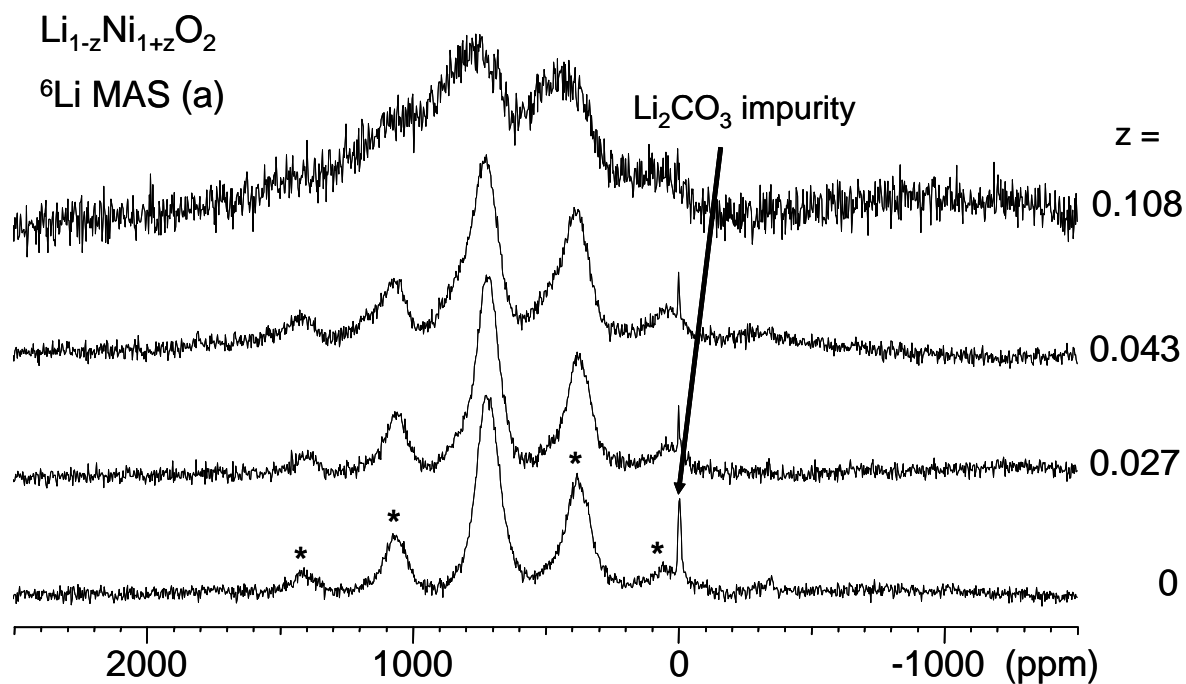
Les spectres de RMN de  $^{6,7}\text{Li}$  des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  enregistrés en mode statique et représentés à la **figure A-I-9** montrent également un signal asymétrique très large (épaulement à gauche) quelle que soit la stoechiométrie du matériau.



*Figure A-I-9 : Spectres de RMN du  $^{6}\text{Li}$  (a) et du  $^{7}\text{Li}$  (b) des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  enregistrés en mode écho de Hahn en statique ( $^{6}\text{Li}$  : 44 MHz,  $^{7}\text{Li}$  : 116 MHz, intensités arbitraires).*



Le fait que cette forme asymétrique soit également observée pour le matériau stœchiométrique – pour lequel le nickel est exclusivement au degré d'oxydation +3 – montre clairement que le signal de RMN de  $\text{LiNiO}_2$  est intrinsèquement anisotrope. Cette interprétation est corroborée par les résultats de RMN obtenus en rotation à l'angle magique puisque la **figure A-I-10**, qui représente les spectres de RMN du  $^{6,7}\text{Li}$  des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  enregistrés en rotation à l'angle magique à 15 kHz, montre sans ambiguïté qu'un seul jeu de bandes de rotation (outre celui du signal à 0 ppm) est observé et par conséquent qu'un seul environnement de lithium est détecté. Dans le but de comprendre l'origine de cette anisotropie, il n'est pas légitime de considérer l'interaction quadripolaire du second ordre puisqu'il a été montré, dans le cas isostructural de  $\text{LiCoO}_2$  où aucun ion paramagnétique n'est présent [39], que même l'interaction quadripolaire du premier ordre ne contribuait que faiblement à la forme du signal. En revanche, puisque la répartition des ions nickel autour du lithium dans  $\text{LiNiO}_2$  présente non pas une symétrie sphérique mais cylindrique, on peut s'attendre alors à ce que l'interaction dipolaire « spin électronique – spin nucléaire » soit anisotrope. Ainsi, dans le but de quantifier ce type d'anisotropie et de le comparer à la forme statique observée expérimentalement, des calculs d'anisotropie d'interaction dipolaire ont été menés en collaboration avec Jérôme Hirschinger (Université Louis Pasteur, Strasbourg). Le tenseur d'interaction dipolaire a été calculé en prenant en compte la structure de  $\text{LiNiO}_2$  (**Figure A-I-1** de l'introduction de la partie A) ainsi que la susceptibilité magnétique à température ambiante de l'échantillon stœchiométrique soit 0.0019 emu/mol. Le moment magnétique correspondant a donc été positionné sur les atomes de nickel, à leur position cristallographique (et non pas véritablement sur les orbitales  $e_g$ ). Les résultats ont montré que pour  $\text{LiNiO}_2$  le tenseur de l'interaction dipolaire était en effet anisotrope et de symétrie axiale (paramètre d'asymétrie nul), ce qui conduisait à une valeur du paramètre d'anisotropie de 686 ppm.



*Figure A-I-10* : Spectres de RMN du  $^6\text{Li}$  (a) et du  $^7\text{Li}$  (b) des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  enregistrés en mode écho de Hahn en rotation à l'angle magique ( $^6\text{Li}$  : 44 MHz,  $^7\text{Li}$  : 116 MHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation).

Afin de vérifier dans quelle mesure l'anisotropie d'interaction dipolaire influait sur le spectre de RMN de  $\text{LiNiO}_2$ , une simulation du spectre statique de RMN du  $^7\text{Li}$  représentée à la **figure A-I-11** a été réalisée en utilisant le programme DMFIT [40] sur la base des hypothèses suivantes:

- Une anisotropie de déplacement chimique (Chemical Shift Anisotropy, CSA) a été utilisée pour décrire la forme du signal de  $\text{LiNiO}_2$  (forme analogue à celle due à l'anisotropie d'interaction dipolaire).

- Un signal de forme gaussienne a décrit le signal de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Deux paramètres (l'amplitude et le paramètre d'anisotropie) ont été affinés pour le signal anisotrope avec un paramètre d'asymétrie égal à 0. La position a été fixée à 766 ppm, ce qui correspond à la valeur du déplacement isotrope attendu à 295 K pour un spectre enregistré en mode statique. Cette valeur a été déterminée en extrapolant à 295 K la position isotrope mesurée à 302 K et 318 K en rotation à l'angle magique respectivement à 10 kHz et 15 kHz en supposant une dépendance linéaire de la position isotrope avec la température. La contribution de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  au signal statique a été prise en compte en considérant une forme gaussienne. En réalité, le signal de RMN de  $^7\text{Li}$  de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  pur enregistré en rotation à l'angle magique présente une forme quadripolaire alors que le carbonate de lithium mélangé avec  $\text{LiNiO}_2$  montre une forme tout à fait différente et similaire à celle observée dans le cas des composés mixtes  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$  [41] : en raison de la proximité de la couche de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , l'interaction dipolaire avec les spins électroniques présents dans le matériau lui-même est beaucoup plus forte que l'interaction quadripolaire. C'est donc la première qui détermine la forme de raie du lithium dans  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Nous avons donc simulé cette forme avec un signal de forme gaussienne centré sur 0 ppm. La largeur de ce signal a été fixée en considérant l'étendue des bandes de rotation du signal à 0 ppm sur le spectre de RMN en rotation à l'angle magique (600 ppm) alors que sa quantité relative a été déterminée et fixée à la quantité relative correspondant au signal dans le spectre enregistré en rotation à l'angle magique (soit 8%). La **figure A-I-11** montre que la simulation réalisée dans de telles conditions n'est pas satisfaisante puisqu'elle conduirait pour la phase stœchiométrique  $\text{LiNiO}_2$  à un paramètre d'anisotropie plus élevé que celui calculé (791 ppm contre 686 ppm). Le signal de RMN de  $\text{LiNiO}_2$  est donc sans aucun doute plus complexe que celui donné par les calculs d'anisotropie d'interaction dipolaire. Des distorsions dans le spectre de RMN de  $^7\text{Li}$  peuvent s'expliquer par des paramètres d'acquisition non idéalement déterminés (malgré les précautions explicitées au **paragraphe I. 4. 1.**) mais aussi par des facteurs plus significatifs comme l'anisotropie de

déplacement de contact de Fermi, anisotropie attendue si on considère que la polarisation de spin électronique (et par conséquent l'intensité du déplacement de contact de Fermi pour le lithium) peut dépendre de l'orientation des cristallites dans le champ magnétique pour de tels composés lamellaires. Une simulation réalisée dans des conditions identiques a été entreprise sur le signal statique de RMN de  $^6\text{Li}$ . Les résultats obtenus ont été peu concluants dans la mesure où la quantité et la forme du signal de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  n'ont pu être déterminées proprement, probablement à cause du long temps de relaxation  $T_1$  du  $^6\text{Li}$  dans le cas de composés diamagnétiques.

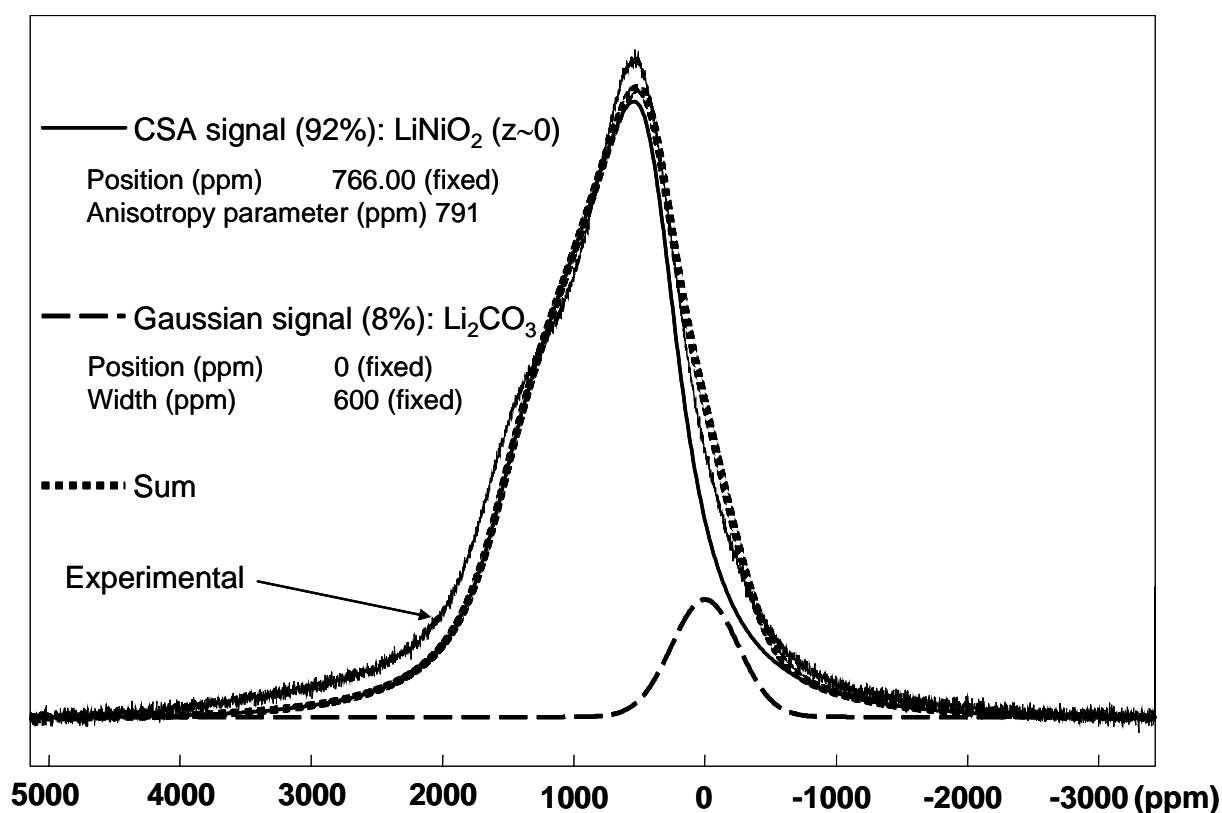


Figure A-I-11 : Simulation du spectre de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistré en statique du matériau  $\text{LiNiO}_2$  ( $z \sim 0$ ) comportant l'impureté  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

#### I. 4. 3. Influence de l'écart à la stœchiométrie $z$ sur les spectres de RMN du lithium

Quand la quantité d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  ( $z$ ) augmente, le signal de RMN en mode statique devient plus large et plus anisotrope, alors que les signaux isotropes (au même titre que les bandes de rotation) des spectres de RMN enregistrés en rotation à l'angle magique s'élargissent également (apparition d'épaulements à la gauche des signaux) et se recouvrent même dans le cas de la RMN du  $^6\text{Li}$ . Les deux effets sont dus à la présence d'une distribution

dans les configurations locales Li-O-Ni à la fois en terme de géométrie et de rapport  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ . En effet les ions  $\text{Ni}^{2+}$  de configuration électronique  $t_{2g}^6e_g^2$  devraient créer une interaction dipolaire plus forte induisant par conséquent des signaux plus larges et plus déplacés. De plus, Carlier et al. ont effectivement montré par ailleurs que dans le cas du matériau  $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_2$  les ions  $\text{Ni}^{2+}$  présentant la configuration à  $180^\circ$   $\text{Ni}^{2+}$ -O-Li provoquent un déplacement de contact de Fermi plus important sur le noyau de lithium adjacent (170 ppm) en comparaison de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  qui, dans la même configuration et dans la phase  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ , induit un déplacement de 110 ppm [42]. Une distribution du rapport  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  autour d'un ion  $\text{Li}^+$  donné conduit alors à une distribution à la fois dans les déplacements de contact de Fermi et dans la forme de raie (interaction dipolaire). De plus, bien que le comportement magnétique de  $\text{LiNiO}_2$  ne soit pas bien compris à l'heure actuelle, il est clair que les ions  $\text{Ni}^{2+}$  situés dans l'espace interfeuillet (sites 3b) affectent fortement les couplages magnétiques entre ions  $\text{Ni}^{3+}$  appartenant aux deux feuillets adjacents, ce qui conduit dans le régime magnétique ordonné à l'existence de clusters ferrimagnétiques à basse température [25,27,28] et donc à d'éventuelles modifications dans les valeurs de susceptibilité magnétique locale à température ambiante.

## Conclusion

L'obtention de la phase quasi-stœchiométrique  $\text{LiNiO}_2$  a été déterminante dans la compréhension de l'origine du signal asymétrique observé pour le nickelate de lithium. La RMN du  $^{6,7}\text{Li}$  a donc montré le caractère anisotrope du signal de RMN de  $\text{LiNiO}_2$  et les calculs ont mis en évidence une anisotropie d'interaction dipolaire dans  $\text{LiNiO}_2$  qui ne pouvait toutefois pas expliquer à elle seule l'anisotropie observée. La RMN du  $^6\text{Li}$  en rotation à l'angle magique ainsi que les mesures réalisées avec étalonnage en température ont clairement confirmé que la position isotrope du signal de RMN de  $\text{LiNiO}_2$  était située à +726 ppm à 15 kHz. L'influence de l'écart à la stœchiométrie des phases nickelate de lithium a également été étudiée. Il a été montré que les spectres de RMN statique des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  présentaient eux aussi une forme asymétrique dont la largeur augmente avec  $z$ . Enfin, la RMN du  $^{6,7}\text{Li}$  en mode statique et en rotation à l'angle magique a montré que les ions  $\text{Ni}^{2+}$  modifiaient d'une part l'interaction dipolaire et affectaient d'autre part l'interaction de contact de Fermi puisqu'une distribution d'environnements du lithium a été observée en RMN du  $^6\text{Li}$  dans le cas des matériaux non stœchiométriques.

## Bibliographie

- 1 P. Ganguly, T. N. Venkatraman, P. R. Rajamohanam and S. Ganapathy, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 11099 (1997).
- 2 K. Nakamura, M. Yamamoto, K. Okamura, Y. Michihiro, I. Nakabayashi and T. Kanashiro, *Solid State Ionics*, 121, 301 (1999).
- 3 D. Carlier, M. Ménétrier, C. P. Grey, C. Delmas and G. Ceder, *Physical Review B*, 67, 174103 1 (2003).
- 4 P. Ganguly, V. Ramaswamy, I. S. Mulla, R. F. Shinde, P. P. Bakare, S. Ganapathy, P. R. Rajamohanam and N. V. K. Prakash, *Physical Review B*, 46, 11595 (1992).
- 5 D. Carlier, PhD Thesis, Bordeaux I (2001).
- 6 C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas, *Inorganic Chemistry*, 34, 1773 (1995).
- 7 D. Carlier, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 11, 594 (2001).
- 8 J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bonds* (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New-York, London, 1963).
- 9 J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin*, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>, (2004).
- 10 V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier, C. Belhomme, E. Chappel, G. Chouteau, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, A. Sulpice and P. Wilmann, *Solid State Ionics*, 140, 1 (2001).
- 11 R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, *Journal of Solid State Chemistry*, 110, 216 (1994).
- 12 H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 80, 261 (1995).
- 13 H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. I. Yamaki, *Solid State Ionics*, 95, 275 (1997).
- 14 A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *Journal of the Electrochemical Society*, 143, 1168 (1996).
- 15 A. Rougier, PhD Thesis, Bordeaux I (1995).
- 16 J. B. Goodenough, D. G. Wickham and W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 107 (1958).
- 17 K. Hirakawa and H. Kadowaki, *Physica*, 136B, 335 (1986).

- 18 J. P. Kemp, P. A. Cox and J. W. Hodby, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2, 6699 (1990).
- 19 R. Stoyanova, E. Zhecheva and C. Friebel, *J. Phys. Chem. Solids*, 54, 9 (1993).
- 20 C. B. Azzoni, A. Paleari, V. Massarotti, M. Bini and D. Capsoni, *Physical Review B*, 53, 703 (1996).
- 21 C. B. Azzoni, A. Paleari, V. Massarotti and D. Capsoni, *J. Phys.: Condens. Matter*, 8, 7339 (1996).
- 22 J. N. Reimers, J. R. Dahn, J. E. Greedan, C. V. Stager, G. Liu, I. Davidson and U. Von Sacken, *Journal of Solid State Chemistry*, 102, 542 (1993).
- 23 M. Corti, S. Marini, A. Rigamonti, V. Massarotti and D. Capsoni, *Journal of Applied Physics*, 79, 6621 (1996).
- 24 A. Bajpai and A. Banerjee, *Physical Review B*, 55, 12439 (1997).
- 25 A. Rougier, C. Delmas and G. Chouteau, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 1101 (1996).
- 26 K. Yamaura, M. Takano, A. Hirano and R. Kanno, *Journal of Solid State Chemistry*, 127, 109 (1996).
- 27 A. L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov and C. Delmas, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 177-181, 783 (1998).
- 28 A. L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier and C. Delmas, *European Physical Journal B*, 7, 551 (1999).
- 29 M. D. Nunez-Regueiro, E. Chappel, G. Chouteau and C. Delmas, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 341, 177 (2000).
- 30 D. Mertz, Y. Ksari, F. Celestini, J. M. Debierre, A. Stepanov and C. Delmas, *Physical Review B*, 61, 1240 (2000).
- 31 F. Reynaud, D. Mertz, F. Celestini, J.-M. Debierre, A. M. Ghorayeb, P. Simon, A. Stepanov, J. Voiron and C. Delmas, *Physical Review Letters*, 86, 3638 (2001).
- 32 F. Reynaud, D. Mertz, F. Celestini, J.-M. Debierre, A. M. Ghorayeb, P. Simon, A. Stepanov, J. Voiron and C. Delmas, *Physical Review Letters*, 86, 3638 (2001).
- 33 V. Scarani, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne (2000).
- 34 C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- 35 D. B. Ferguson and J. F. Haw, *Anal. Chem.*, 67, 3342 (1995).
- 36 G. C. Campbell, R. C. Crosby and J. F. Haw, *Journal of Magnetic Resonance*, 69, 191 (1986).
- 37 P. A. Beckmann and C. Dybowski, *Journal of Magnetic Resonance*, 146, 379 (2000).
- 38 I. Saadoune and C. Delmas, *Journal of Materials Chemistry*, 6, 193 (1996).

- 39 R. Siegel, J. Hirschinger, D. Carlier, S. Matar, M. Ménétrier and C. Delmas, *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 4166 (2001).
- 40 D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. H. Gan and G. Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40, 70 (2002).
- 41 M. Ménétrier, C. Vaysse, L. Croguennec, C. Delmas, C. Jordy, F. Bonhomme and P. Biensan, *Electrochemical And Solid State Letters*, 7 (6), A140 (2004).
- 42 D. Carlier, K. Kang, G. Ceder, W. S. Yoon and C. P. Grey, in *203rd Meeting of the Electrochemical Society (ECS)*, Paris (FRANCE), 2003).



Chapitre A-II :  
Les phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$

## Chapitre A-II :

### Les phases désintercalées $\text{Li}_x\text{NiO}_2$

#### Sommaire :

II. 1. Le système électrochimique $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ : notion d'ordre Li/lacune	93
II. 2. Préparation des matériaux	95
II. 3. Caractérisation des phases $\text{Li}_x\text{NiO}_2$	96
II. 4. Caractérisation par RMN du $^7\text{Li}$	101

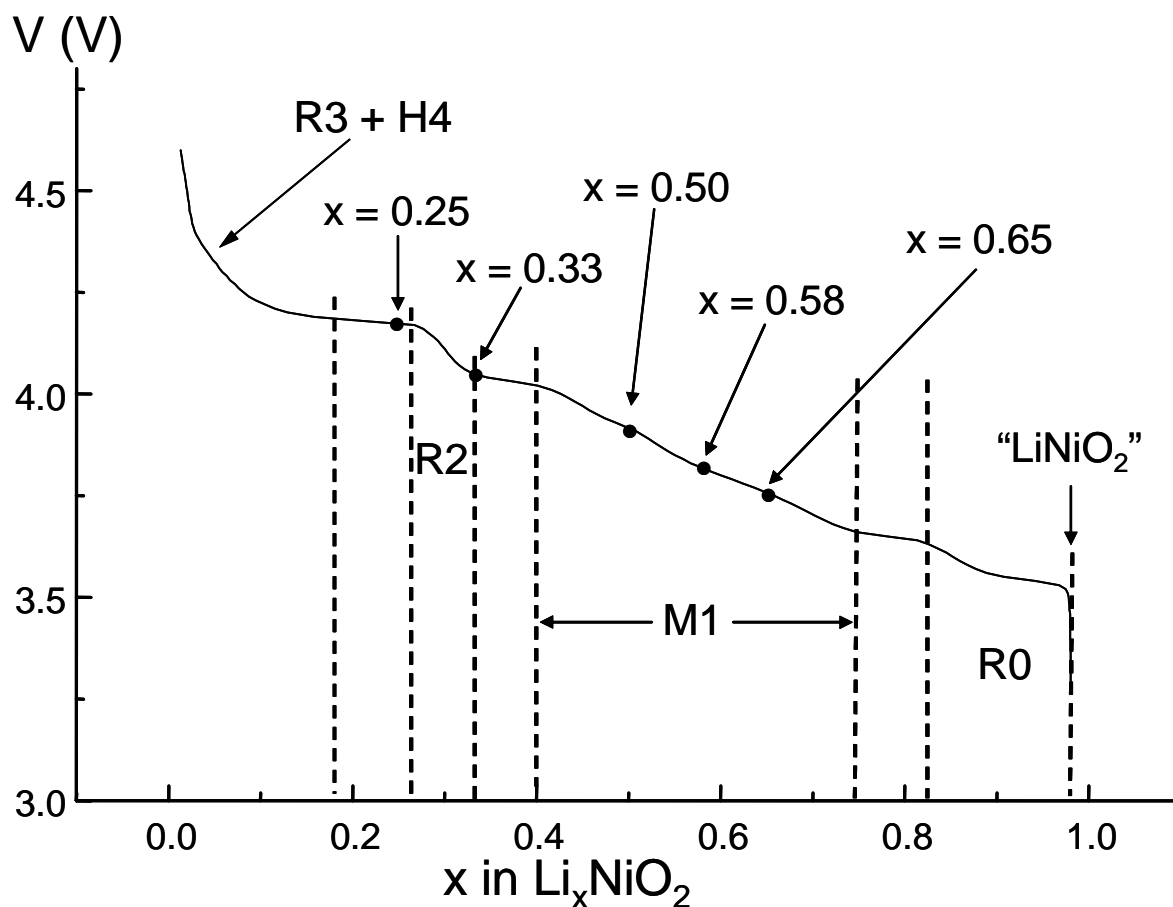
#### II. 1. Le système électrochimique $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ : notion d'ordre Li/lacune

Le système  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  a été étudié intensivement pendant des années grâce à son fort intérêt en tant que matériau d'électrode positive pour batteries lithium-ion [1-4]. Ses propriétés électrochimiques sont principalement caractérisées par une capacité réversible élevée. Sa courbe électrochimique présente un grand nombre de plateaux, ce qui suggère que des modifications structurales ont lieu pendant le processus de désintercalation du lithium. Ce dernier a été caractérisé en détail par les groupes de recherche d'Ohzuku [2], de Dahn [3], de Kanno [4] ainsi que dans le laboratoire [5-7]. Les résultats ont montré que le système  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  adopte une maille monoclinique dans un large domaine de composition, entre  $x = 0.75$  et  $x = 0.50$ . Arai et al. ont cependant trouvé une valeur de limite inférieure du domaine monoclinique sensiblement différente ( $x = 0.38$ ) [8], ce qui a été confirmé par la suite par J. P. Pérès et C. Louchet-Pouillier lors de leur thèse au laboratoire ( $x = 0.40$ ) [5,9] comme le montre la **figure A-II-1**. Ohzuku et al. ont suggéré que ces modifications structurales sont liées à la distorsion coopérative des octaèdres  $\text{NiO}_6$  due à l'effet Jahn-Teller des ions  $\text{Ni}^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) comme cela a été rapporté pour  $\text{NaNiO}_2$  [10]. Cependant une étude réalisée par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) [6] de la phase monoclinique  $\text{Li}_{0.63}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  a montré que la distorsion moyenne des octaèdres  $\text{NiO}_6$  était considérablement réduite en comparaison de  $\text{LiNiO}_2$  qui ne présente pas, lui-même, de

distorsion macroscopique d'après la diffraction des rayons X [11]. Par conséquent l'effet Jahn-Teller ne pouvait expliquer la transition monoclinique. L'étude par diffraction électronique menée par J. P. Pérès au cours de sa thèse au laboratoire sur la phase désintercalée  $\text{Li}_{0.63}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  [7] a montré l'existence d'une surstructure (avec un doublement des paramètres de maille a et b observé) qui pouvait s'expliquer par l'existence d'un ordre Li/lacune pendant le processus de charge de la batterie Li //  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ . D'autres études par diffraction électronique menées sur des phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  de compositions différentes ( $x = 0.25$  et  $x = 0.33$ ) ont également montré l'existence de nouvelles surstructures résultant d'ordres Li/lacune différents [12].

De plus, des études théoriques ont été menées sur le système  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ . Dans le groupe de recherche du professeur Ceder au MIT (Boston), Arroyo et al. ont utilisé les calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (méthode des pseudopotentiels avec gradient de champ généralisé (GGA)) pour étudier le diagramme de phase de  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  en terme de stabilité et de structure locale [13]. Ils ont ainsi proposé des schémas d'ordres Li/lacune et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  pour des compositions particulières :  $x = 1/4, 1/3, 2/5, 1/2, 3/5$  et  $3/4$  [13] et  $x = 2/3$  [14] et ont suggéré que la présence de l'interaction Li-O- $\text{Ni}^{3+}$ -O-Li à  $180^\circ$ , favorisant l'environnement Jahn-Teller autour des ions  $\text{Ni}^{3+}$ , était le facteur responsable de la stabilisation de la structure.

Sur la base de ces résultats, nous avons utilisé la RMN du  $^7\text{Li}$  afin d'étudier les interactions du noyau de lithium avec les ions paramagnétiques  $\text{Ni}^{3+}$  lors de l'oxydation en ions  $\text{Ni}^{4+}$  dans le contexte d'éventuels ordres Li/lacune et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ , tout en mettant en évidence l'effet des mobilités ionique et/ou électronique sur les spectres de RMN. Les résultats des calculs *ab initio* obtenus par Arroyo et al. sur les phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  constituent par ailleurs le point de départ de l'étude préliminaire à la RMN.



*Figure A-II-1* : Courbe électrochimique d'une batterie  $\text{Li} // \text{« LiNiO}_2 \text{»}$  chargée en mode galvanostatique jusqu'à 4.7 V à un régime de C/200 [9]. Les compositions des phases " $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ " étudiées dans ce travail sont mentionnées sur le diagramme (•).

## II. 2. Préparation des matériaux

Les phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $x = 0.25, 0.33, 0.58$  et  $0.65$ ) ont été synthétisées par désintercalation électrochimique à partir de la phase  $\text{Li}_{0.985}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$  associée au lithium métallique pour former une batterie. Afin de favoriser la conduction électronique, du carbone a été ajouté et intimement mélangé au nickelate de lithium initial (10% de carbone – 90%  $\text{LiNiO}_2$  massique) sans néanmoins utiliser de liant pour pouvoir faire les mesures de RMN. La phase  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$  a, quant à elle, été obtenue par désintercalation électrochimique d'une pastille non frittée (8 mm de diamètre, 800 MPa) de  $\text{Li}_{0.993}\text{Ni}_{1.007}\text{O}_2$  pur pour des besoins de mesure de conductivité électronique. Les batteries ont été chargées à température ambiante à bas régime (C/300 pour  $x = 0.25, 0.33, 0.58$  et  $0.65$  et C/200 pour  $x = 0.5$ ). Des

périodes de relaxation intermédiaires (critère de stabilité en potentiel : 1mV/h) ont été utilisées afin de faciliter l'homogénéisation du lithium dans les grains du matériau. Après une longue relaxation finale, les électrodes positives sont ensuite récupérées une fois le taux de désintercalation  $x$  voulu atteint, lavées au DMC et séchées. Le potentiel de la batterie est mesuré après la relaxation finale et est comparé au potentiel donné par la courbe de cyclage électrochimique  $V = f(x)$  de  $\text{LiNiO}_2$  illustrée à la **figure A-II-1**.

## II. 3. Caractérisation

Afin de s'assurer de la bonne stoechiométrie des phases synthétisées (rapport  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ ), plusieurs méthodes ont été utilisées : contrôle du potentiel final de la batterie, diffraction des rayons X, mesures magnétiques. Les mesures de propriétés électriques ont été utilisées pour caractériser le hopping électronique de la phase désintercalée  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ .

Le potentiel de la batterie mesuré après la relaxation finale est en bon accord avec celui donné par la courbe électrochimique de  $\text{LiNiO}_2$  pour chaque matériau préparé.

### II. 3. 1. Diffraction des rayons X : affinement structural par la méthode de Le Bail.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 en géométrie Bragg-Brentano entre  $5^\circ$  et  $120^\circ$  ( $2\theta$ ), par pas de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un temps de comptage de 40 s. La radiation  $\text{K}\alpha$  du cuivre a été utilisée avec un monochromateur arrière en graphite. La détermination des paramètres de maille a été effectuée en utilisant la méthode de Le Bail - ou full pattern matching - à l'aide du programme FULLPROF [15]. Etant donné le caractère hygroscopique des phases désintercalées, les échantillons de diffraction des rayons X ont été préparés en boîte sèche sous atmosphère inerte d'argon en utilisant des porte-échantillons étanches.

Dans le **tableau A-II-1** sont reportés les résultats déduits des affinements des données de diffraction des rayons X des phases désintercalées. La nature et le nombre de phases présentes sont en bon accord avec le diagramme de phase du système  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  [7,9].

	x	0.25	0.33	0.50	0.58	0.65
Phase 1	S. G.	R-3m	R-3m	C2/m	C2/m	C2/m
	a (Å)	2.8263(5)	2.8243(7)	4.937(1)	4.9667(6)	4.9875(8)
	b (Å)	2.8263(5)	2.8243(7)	2.8293(8)	2.8282(4)	2.8290(4)
	c (Å)	14.402(4)	14.416(5)	5.077(2)	5.0761(8)	5.0615(8)
	$\beta$ (°)			109.19(1)	109.535(8)	109.74(1)
	$R_{wp}$	14.2	14.9	18.5	10.4	12.5
Phase 2	S. G.	R-3m				
	a (Å)	2.819(2)				
	b (Å)	2.819(2)				
	c (Å)	13.432(7)				
	$\beta$ (°)					
	$R_{wp}$	14.2				

*Tableau A-II-1 : Résultats obtenus de l'affinement des données de diffraction des rayons X des phases " $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ " en utilisant la méthode de Le Bail (ou full pattern matching).*

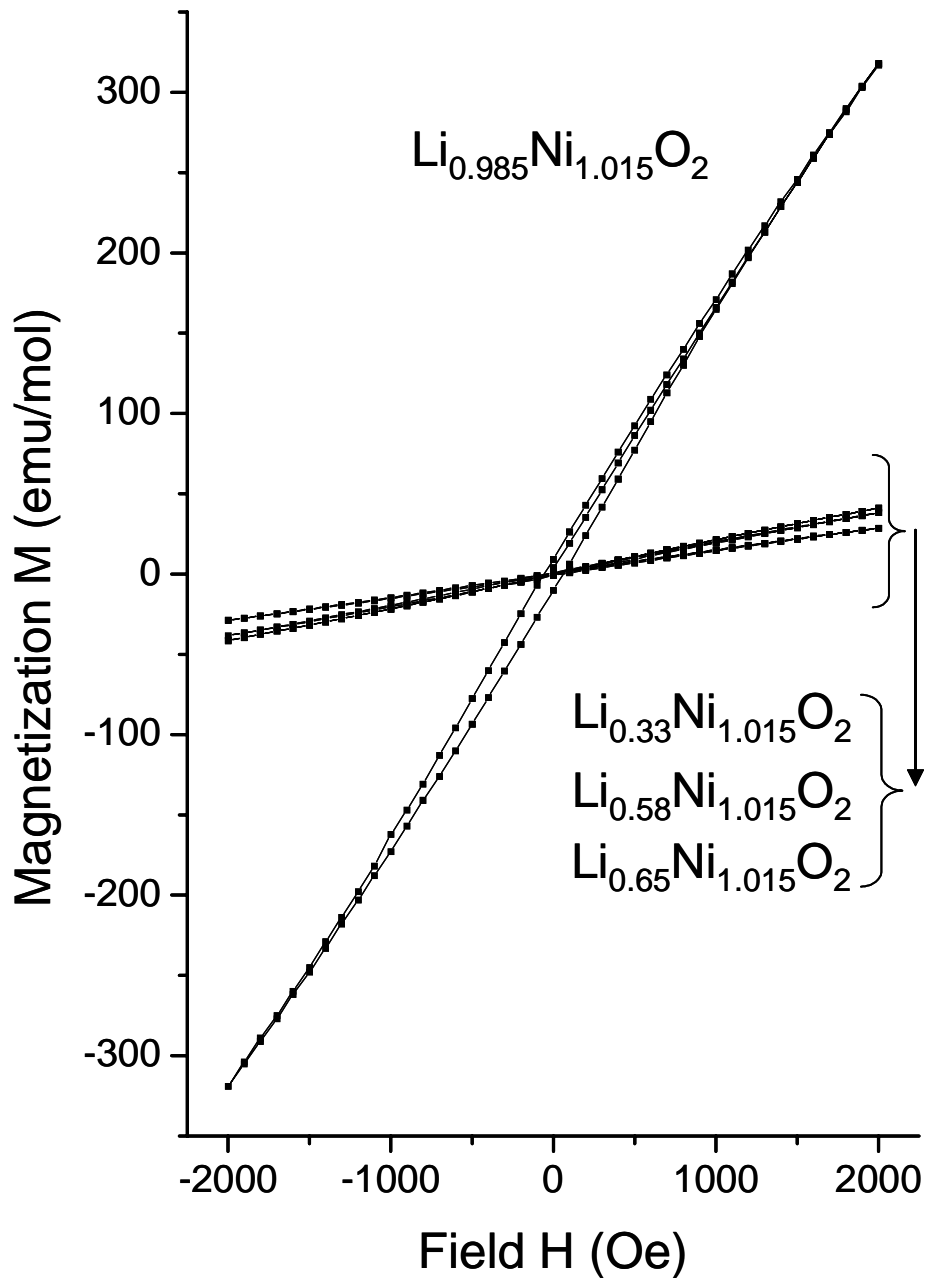
En effet, l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X du matériau  $\text{Li}_{0.25}\text{NiO}_2$  montre la présence de deux phases rhomboédriques correspondant au plateau électrochimique R2/R3, alors que pour les compositions  $x = 0.33, 0.50, 0.58$  et  $0.65$  des matériaux monophasés ont été obtenus conformément à la courbe de charge électrochimique de «  $\text{LiNiO}_2$  » donnée à la **figure A-II-1**, le premier adoptant la structure rhomboédrique et les trois dernières étant monocliniques.

L'évolution du paramètre de maille  $c_{\text{hex}}$  en fonction de  $x$  est également conforme aux résultats obtenus antérieurement pour les phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$  au laboratoire [16].

### II. 3. 2. Mesures magnétiques

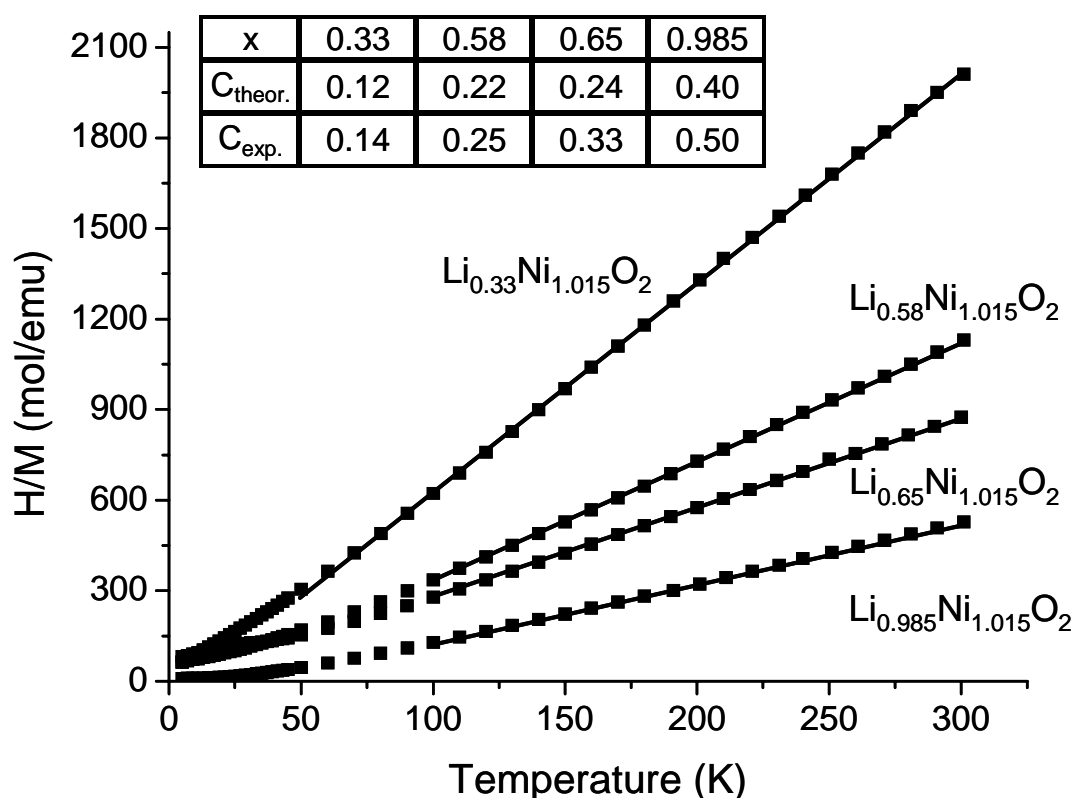
Les mesures magnétiques ont été enregistrées en utilisant un SQUID (superconducting quantum interference device) MPMS-5S. Les variations de l'aimantation  $M$  de trois phases désintercalées ( $x = 0.33, 0.58, 0.65$ ) ont été étudiées en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  à 5 K entre -2000 Oe et +2000 Oe, mais également en fonction de la température pour deux valeurs de champ magnétique (500 Oe et 10 000 Oe), entre 5 K et 300 K (zero-field cooled susceptibility).

La **figure A-II-2** montre la variation de l'aimantation  $M$  des trois phases désintercalées ( $x = 0.33, 0.58$  et  $0.65$ ) et du matériau initial  $\text{Li}_{0.985}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$ .



*Figure A-II-2* : Variation de l'aimantation  $M$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  à 5 K pour les phases  $\text{Li}_{0.33}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.58}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.65}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$  et  $\text{Li}_{0.985}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ .

Le nickelate de lithium  $\text{Li}_{0.985}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$  présente un cycle d'hystérésis dû aux interactions ferromagnétiques liées à la présence d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  excédentaires dans les sites du lithium (avec la même quantité d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans le feuillet de métal de transition) ainsi que nous l'avons mentionné au chapitre A-I de ce manuscrit [17-19]. Ce cycle d'hystérésis présente néanmoins une ouverture étroite conformément au faible taux d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  présents dans le matériau. Pour les phases désintercalées, l'aimantation  $M$  est en première approximation directement proportionnelle au champ appliqué  $H$ , le cycle d'hystérésis ayant presque disparu, ce qui s'explique par l'oxydation des ions  $\text{Ni}^{2+}$  de l'espace interfeuillet en ions  $\text{Ni}^{3+}$  et celle, partielle, des ions  $\text{Ni}^{3+}$  en ions  $\text{Ni}^{4+}$  dans le feuillet. Ces résultats sont également confirmés par les mesures de susceptibilité magnétique données à la **figure A-II-3** : l'évolution du rapport  $H/M$  en fonction de la température suit une loi de type Curie-Weiss.



*Figure A-II-3* : Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température enregistrée à 10 000 Oe pour les phases  $\text{Li}_{0.33}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.58}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.65}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$  et  $\text{Li}_{0.985}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ . Les constantes de Curie théoriques et expérimentales des phases désintercalées sont données. Les domaines linéaires  $H/M = f(T)$  pris en compte dans le calcul des constantes de Curie expérimentales sont représentés par une droite pour chaque phase désintercalée.



Dans le domaine paramagnétique, le rapport H/M est assimilable à l'inverse de la susceptibilité magnétique qui est directement proportionnelle à la température via la constante de Curie. Bien que le magnétisme des phases nickelate désintercalées soit assez complexe en raison de la présence d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans les sites du lithium et du phénomène de « hopping » électronique  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  dans le feuillet, un accord satisfaisant entre les constantes de Curie expérimentales (déduites des pentes dans le domaine linéaire) et théoriques (calculées à partir du degré d'oxydation des ions nickel mentionnés ci-dessus et en tenant compte de la stoechiométrie réelle de chaque matériau) est observé, confirmant ainsi le rapport  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  présent dans chaque matériau [17]. Ce bon accord - contrairement aux résultats de la phase non désintercalée décrits au chapitre A-I - suggère l'absence de clusters ferrimagnétiques dans les phases désintercalées en raison de l'oxydation des ions  $\text{Ni}^{2+}$  situés dans le site du lithium en ions  $\text{Ni}^{3+}$  et à l'existence d'un hopping  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  dans la couche de métal de transition.

### II. 3. 3. Propriétés électriques : Mesure de conductivité électronique

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur une pastille non frittée de la phase " $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ " récupérée de la batterie après désintercalation électrochimique partielle de lithium, en utilisant la méthode des quatre pointes entre 140 K et 400 K.

La variation thermique du logarithme de la conductivité de " $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ " met en évidence un processus de hopping électronique thermiquement activé au sein du matériau. Cependant, la variation thermique ne suit pas en toute rigueur une loi d'Arrhenius. En effet, l'activation d'énergie  $E_a$  varie sensiblement avec la température :  $E_a$  est égal à 0.25 eV et 0.19 eV respectivement dans les domaines de température 295 K-395 K et 180 K-275 K. La valeur de l'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que celle généralement observée lorsque la conductivité est assurée par petits polarons (0.2 eV-0.4 eV). En effet, l'énergie d'activation de la phase désintercalée  $\text{Li}_{0.72}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$  étudiée par D. Carlier au cours de sa thèse est de 0.27 eV dans le domaine de température 125 K-290 K [20]. La phase " $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ " présente par ailleurs à température ambiante une valeur de conductivité de  $5.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ .

## II. 4. Caractérisation par RMN du $^7\text{Li}$

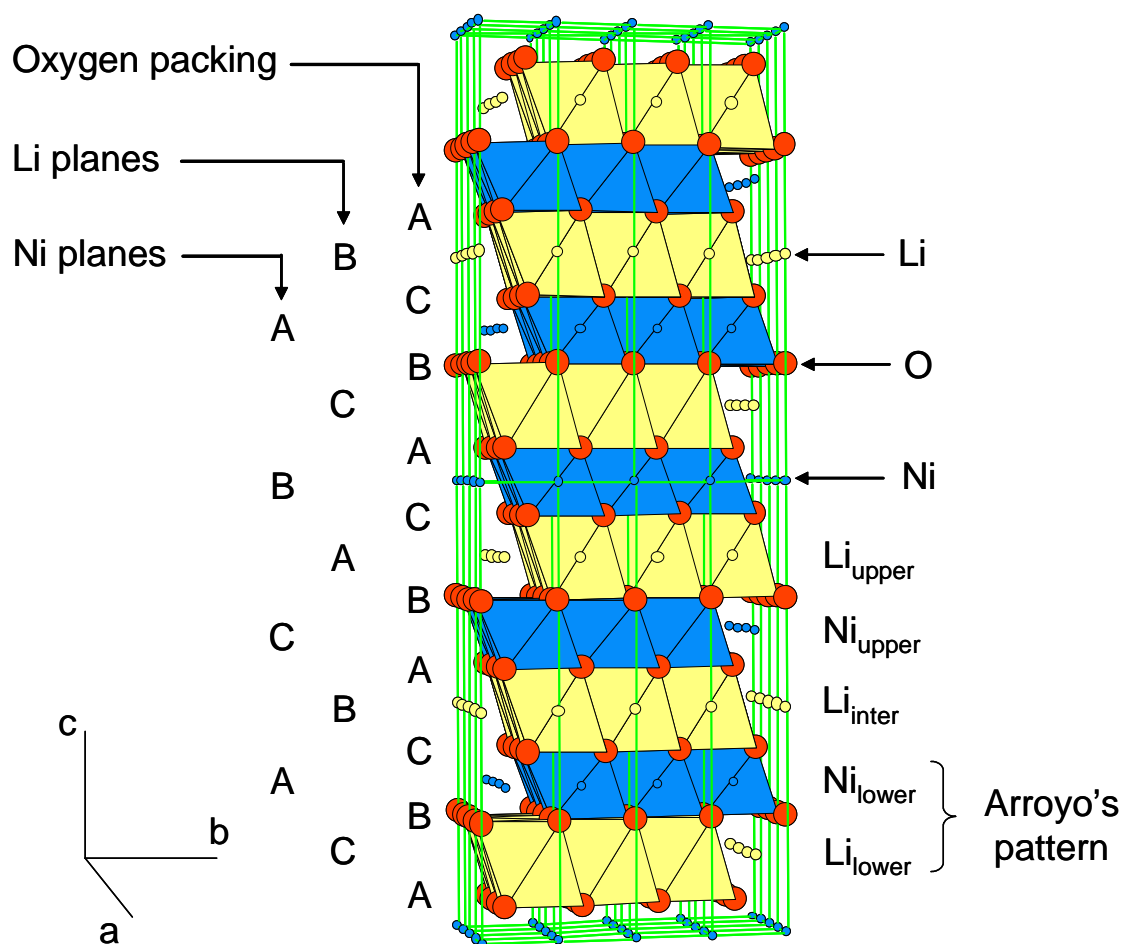
### II. 4. 1 Etude préliminaire

Le but consiste ici à utiliser les ordres Li/lacune et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  proposés par Arroyo et al. pour deux couches (une couche de lithium et une de nickel) [13] afin de construire les couches adjacentes de lithium et de nickel et de déterminer ainsi pour chaque composition le nombre d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{4+}$  entourant le lithium (configurations Ni-O-Li à  $90^\circ$  et  $180^\circ$ ). Cette construction est nécessaire pour estimer le déplacement théorique du signal de RMN du Li provoqué par les ions  $\text{Ni}^{3+}$  environnants sur la base des études antérieures menées sur  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$  donnant le déplacement du signal de RMN dû à l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  en fonction des configurations Li-O-Ni à  $90^\circ$  et  $180^\circ$  [20,21].

La première étape consiste à construire plusieurs couches de Ni et de Li selon les schémas d'ordre proposés par Arroyo pour quelques compositions en considérant que la configuration Li-O- $\text{Ni}^{3+}$ -O-Li à  $180^\circ$ , qui permet la distorsion Jahn-Teller des octaèdres  $\text{Ni}^{3+}\text{O}_6$ , est le critère de minimisation d'énergie pour la structure de  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  de type O3, comme l'affirment Arroyo et al. Les calculs ab initio des phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  d'Arroyo et al. ont été effectués pour les compositions  $x = 1/4, 1/3, 3/5$  [13] et  $2/3$  [14], qui sont les ordres établis les plus proches des composés désintercalés synthétisés. En réalité ces constructions ne sont pas si évidentes pour les compositions  $x = 1/2, 3/5$  et  $2/3$  puisque les calculs théoriques ont prédit la présence d'ions " $\text{Ni}^{3.5+}$ " pour les configurations les plus stables [13,14]. Nous avons cependant décidé de ne pas prendre en compte l'existence de ces ions " $\text{Ni}^{3.5+}$ " qui semblent être un artéfact de calcul [22]. Par conséquent, l'étape suivante était de trouver de nouveaux ordres  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  qui satisfaisaient le critère de minimisation d'énergie sur la base des ordres Li/lacune. Cette tâche a été réalisée avec succès pour les compositions  $x = 1/2$  et  $3/5$  alors qu'aucun ordre  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  satisfaisant n'a pu être déterminé pour la phase  $\text{Li}_{2/3}\text{NiO}_2$ .

Une fois les premières couches de lithium et de nickel (appelées  $\text{Li}_{\text{lower}}$  and  $\text{Ni}_{\text{lower}}$ ) déterminées (soit directement données par le schéma d'ordre d'Arroyo, soit trouvées pour des compositions particulières comme décrit ci-dessus), nous avons construit deux autres couches de lithium (les couches intermédiaire et supérieure respectivement appelées  $\text{Li}_{\text{inter}}$  et  $\text{Li}_{\text{upper}}$ ) et une couche de nickel supplémentaire (la couche supérieure appelée  $\text{Ni}_{\text{upper}}$ ) comme le montre la **figure A-II-5**. Un total de 5 couches (trois couches de lithium et deux de nickel) sont donc nécessaires pour déterminer les environnements du lithium à partir des

couches  $\text{Li}_{\text{inter}}$ ,  $\text{Ni}_{\text{lower}}$  and  $\text{Ni}_{\text{upper}}$ . Cette construction est régie par deux conditions. La première, *la condition structurale*, consiste à considérer la structure de  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  de type O3 décrite dans le réseau triangulaire par l'empilement oxygéné AB CA BC AB où A, B, C sont les trois positions possibles. En choisissant arbitrairement les positions C et A respectivement pour les couches  $\text{Li}_{\text{lower}}$  et  $\text{Ni}_{\text{lower}}$ , il est alors facile de déduire les positions occupées par le lithium et le nickel appartenant aux couches adjacentes proches comme indiqué sur la **figure A-II-5**. Ainsi,  $\text{Li}_{\text{inter}}$  et  $\text{Ni}_{\text{upper}}$  sont respectivement situés aux positions B et C alors que  $\text{Li}_{\text{upper}}$  est localisé en position A. La seconde condition, *condition de minimisation d'énergie*, consiste à trouver les interactions  $\text{Li}_{\text{lower}}-\text{Ni}^{3+}_{\text{lower}}-\text{Li}_{\text{inter}}$  et  $\text{Li}_{\text{inter}}-\text{Ni}^{3+}_{\text{upper}}-\text{Li}_{\text{upper}}$  à  $180^\circ$  qui stabilisent localement la structure. Il s'agit ici de trouver les translations adéquates des couches  $\text{Li}_{\text{inter}}$  et  $\text{Li}_{\text{upper}}$  permettant d'obtenir ces interactions à  $180^\circ$ .



*Figure A-II-4* : Empilements d'oxygène, de lithium et de nickel dans la structure  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  de type O3 montrant la construction des couches de lithium et de nickel adjacents déduite des ordres d'Arroyo et al.

Pour illustrer cette construction, nous avons choisi l'exemple de l'ordre Li/lacune correspondant à la composition  $x = 1/3$  déterminé à la fois expérimentalement et par les calculs. Pour illustrer les positions relatives des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Ni}^{3+}$ , seules les deux premières couches de lithium ainsi que la première couche de nickel sont représentées à la figure A-II-5.

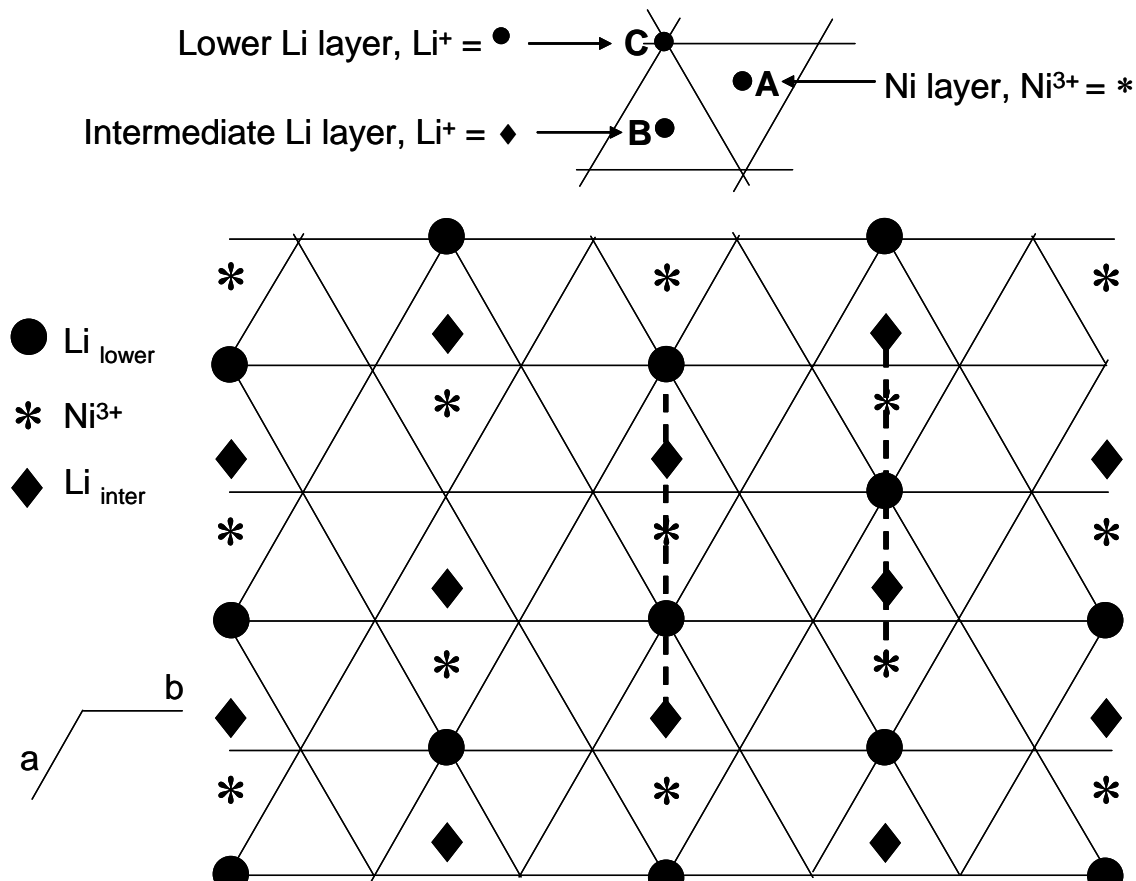


Figure A-II-5 : Projection dans le plan (a,b) des deux premières couches de lithium et de la première couche de nickel. Les ions  $\text{Li}^+$  situés dans les couches inférieure et intermédiaire sont représentés respectivement par ● et ◆, les autres positions étant des lacunes. Les ions  $\text{Ni}^{3+}$  appartenant à la couche inférieure sont représentés par \*, les autres positions étant occupées par des ions  $\text{Ni}^{4+}$ . L'interaction  $\text{Li-O-Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  à  $180^\circ$  responsable de la stabilisation de la structure est matérialisée par des pointillés. La construction globale nécessaire à la détermination des environnements du lithium (3 couches de lithium et 2 couches de nickel) n'est pas représentée pour des raisons de clarté.

La prochaine étape consiste ensuite à déterminer les arrangements  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  autour de  $\text{Li}_{\text{inter}}$  à partir des couches  $\text{Ni}_{\text{lower}}$  et  $\text{Ni}_{\text{upper}}$  en distinguant les deux arrangements possibles  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  (configurations à  $90^\circ$  et  $180^\circ$ ) dans le but d'estimer le déplacement du signal de RMN du lithium théorique dans les phases désintercalées " $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ " d'après les études antérieures sur le système  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ , c'est-à-dire en considérant que chaque ion  $\text{Ni}^{3+}$

présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $180^\circ$  provoque un déplacement de +110 ppm et que chaque ion  $\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $90^\circ$  induit un déplacement de -15 ppm [20,21]. Les différents environnements trouvés pour le lithium et les déplacements correspondants sont reportés dans le **tableau A-II-2**. Pour  $x = 3/5$ , deux environnements différents pour le lithium ont été trouvés donnant lieu à deux déplacements théoriques. Pour  $x = 2/3$ , aucun déplacement théorique n'a pu être estimé puisque aucun schéma global satisfaisant n'a pu être établi.

x	Number of $\text{Ni}^{3+}$ surrounding Li		Calculated shifts (ppm)
	$90^\circ$	$180^\circ$	
1/4	0	6	660
1/3	2	2	190
1/2	2	6	630
3/5	4	2	160 (2/3)
	2	6	630 (1/3)
2/3	?	?	?

*Tableau A-II-2 : Nombre d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  entourant le lithium et les déplacements théoriques de RMN correspondant pour les phases ordonnées " $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ". Les rapports 2/3 et 1/3 représentent les pourcentages des deux types d'environnements observés et donc ceux des déplacements calculés correspondants.*

## II. 4. 2. Résultats expérimentaux

### II. 4. 2. 1. Conditions d'enregistrement des spectres

Les spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  des phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ont été enregistrés en mode statique et en rotation à l'angle magique sur un spectromètre Bruker Avance 300 respectivement aux fréquences de Larmor de 44 MHz et de 116.7 MHz. Les séquences d'impulsion simple et d'écho de Hahn ont été utilisées avec une durée de pulse de 2.4  $\mu\text{s}$ . En rotation à l'angle magique, la séquence d'écho de Hahn est synchronisée avec la période de rotation du rotor,  $\tau_1$  étant donc égal à la période de rotation de celui-ci :  $T_r = 1/\nu_r$ .

### II. 4. 2. 2. Evolution du déplacement avec x

La **figure A-II-6** montre les spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  des phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $x = 0.25$ ,

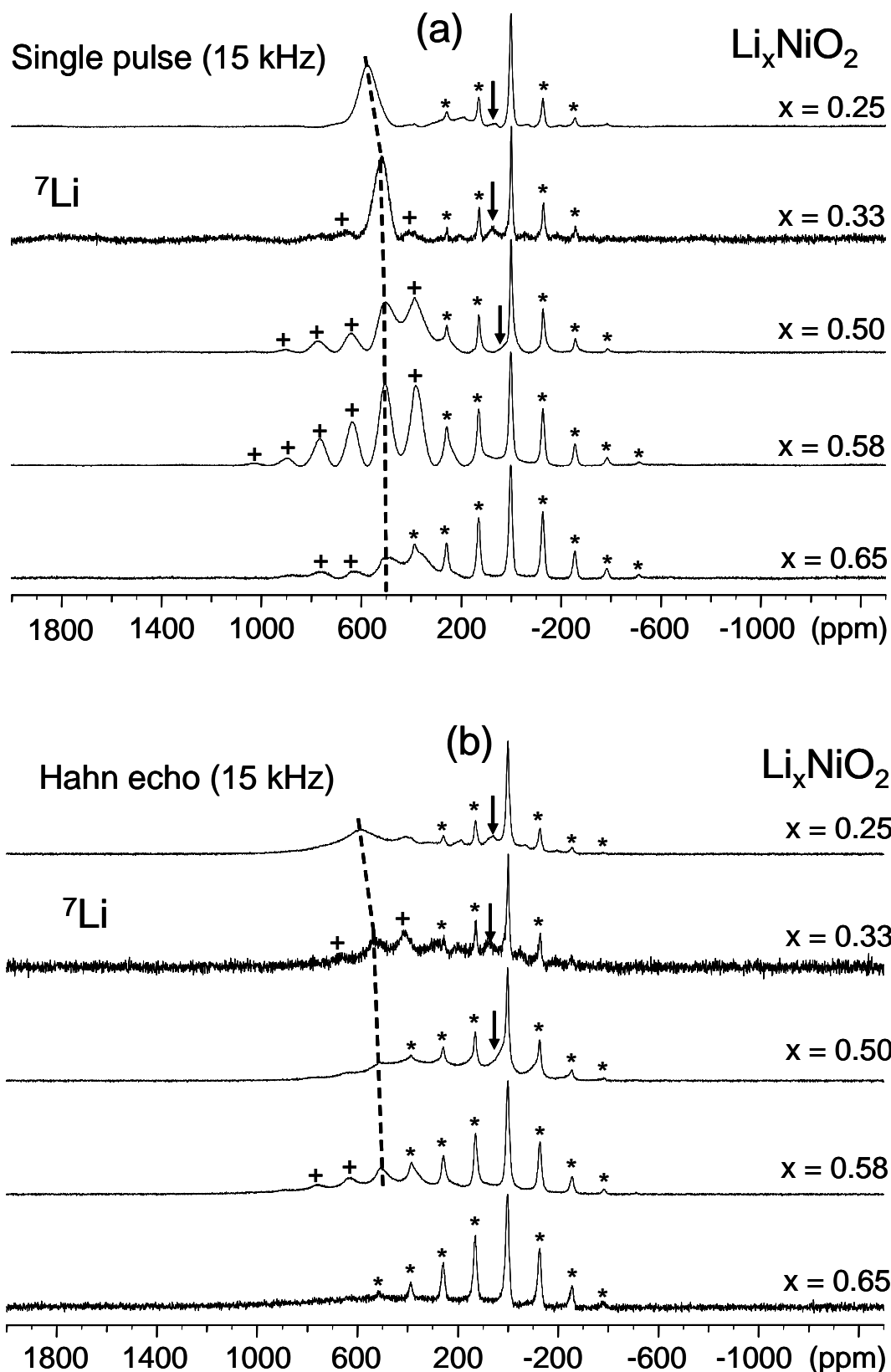


Figure A-II-6 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  des phases désintercalées " $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ " ( $x = 0.25, 0.33, 0.50, 0.58$  et  $0.65$ ) enregistrés en mode simple pulse (a) et en mode écho synchronisé (b) (116.7 MHz, vitesse de rotation : 15 kHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation).

0.33, 0.50, 0.58 et 0.65) enregistrés en mode simple pulse et écho synchronisé en rotation à l'angle magique (15 kHz). Un signal à 0 ppm correspondant au carbonate de lithium présent dans le matériau initial (révélé en diffraction des rayons X et par les dosages [23]) ainsi qu'à la SEI [24] est observé pour tous les matériaux. L'utilisation de la séquence d'impulsion simple montre un signal large et déplacé, correspondant au lithium dans le matériau désintercalé, plus ou moins séparé en bandes de rotation selon la composition. Pour chaque matériau, la position isotrope de ce signal a été déterminée en enregistrant les spectres de RMN à deux vitesses de rotation différentes (10 kHz et 15 kHz).

Le **tableau A-II-3** compare les valeurs des positions isotropes des signaux de RMN des phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  aux déplacements théoriques déduits des ordres Li/lacune et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  déterminés auparavant.

x	Observed shifts (ppm)	Calculated shifts (Ordering patterns) (ppm)	“Full exchange” shifts (ppm)
0.25	570	660	142
	75 (minority)		
0.33	530	190	188
	80 (minority)		
0.50	510	660	285
	30 (minority)		
0.58	510	160 (2/3)	316
		630 (1/3)	
0.65	470	?	371

*Tableau A-II-3 : Comparaison entre les déplacements de RMN expérimentaux, calculés (ordres Li/lacune) et correspondant à un échange total des phases “ $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ”. 316 ppm est le barycentre des deux positions. Les signaux minoritaires observés sont également mentionnés.*

Il apparaît que le déplacement expérimental est souvent différent du déplacement théorique. De plus, le fait marquant est que le déplacement expérimental augmente lors de la désintercalation des ions lithium, alors que le nombre d'ions paramagnétiques  $\text{Ni}^{3+}$  présents

dans le matériau – responsables du déplacement de RMN (déplacement de contact de Fermi) – diminue lorsque le lithium est désintercalé de l'électrode positive (oxydation). Ces observations suggèrent un arrangement  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  non aléatoire autour du lithium ainsi qu'un phénomène complexe de hopping ionique et/ou électronique se produisant à l'échelle de temps de la RMN. Afin d'aller plus loin dans la compréhension de l'évolution du déplacement de RMN en fonction de  $x$  et des éventuelles interprétations, des expériences de RMN utilisant la séquence d'impulsion écho de Hahn ainsi que des études à température variable (VT : variable temperature) ont été effectuées.

#### II. 4. 2. 3. Mise en évidence de la mobilité

Les spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistrés en mode écho de Hahn en rotation à l'angle magique présentés à la **figure A-II-6(b)** montrent bien la présence du signal à 0 ppm alors que le signal large et déplacé correspondant au matériau est à peine observé quelle que soit la composition en lithium.

Dans la séquence d'écho de Hahn, les spins nucléaires sont normalement refocalisés par le second pulse RF qui inverse le déphasage des spins individuels, ce dernier étant essentiellement dû aux interactions des spins électroniques des ions  $\text{Ni}^{3+}$  ayant des environnements différents au sein du matériau. Si un changement dans le système de spin intervient en raison d'une mobilité quelconque pendant cette période de temps, la refocalisation n'a pas lieu. Dans une expérience de RMN en rotation à l'angle magique, le délai entre les deux pulses est égal à la période de rotation du rotor afin que le second pulse soit appliqué lorsque le rotor est dans la même position que celle pour le premier pulse (écho synchronisé). Ce délai, appelé temps de refocalisation, est égal à 67 microsecondes pour une vitesse de rotation de 15 kHz. Par conséquent, la perte d'observation du signal écho est due à un mouvement dont la fréquence est de l'ordre de grandeur de 10 kHz. Si le mouvement est plus rapide, le temps de relaxation  $T_2$  apparent augmente et l'observation du signal d'écho est recouvrée. L'autre effet de la mobilité sur les spectres de RMN est l'échange de signaux de RMN individuels lorsque l'espèce sondée saute entre deux sites identiques avec une fréquence plus importante que la séparation en hertz des signaux individuels. Dans nos conditions, 10 kHz correspond à une différence en déplacement de RMN proche de 100 ppm, ce qui signifie que lorsque des mouvements conduisent à une observation du signal écho faible, les signaux individuels séparés par plusieurs centaines de ppm sont aussi, du moins partiellement, échangés.



Le **tableau A-II-3** indique donc également pour chaque composition le déplacement de RMN estimé sur la base d'une situation d'échange total correspondant à un hopping électronique  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  rapide. Cette estimation considère que chaque ion nickel est au degré d'oxydation moyen  $4-x$  et cause par conséquent une fraction correspondante du déplacement (570 ppm) dû à l'interaction entre les différents ions  $\text{Ni}^{3+}$ , présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $90^\circ$  et de  $180^\circ$ , et l'ion lithium. Il est à noter que la mobilité ionique (saut Li/lacune) n'est pas considérée ici puisque tous les ions lithium ont des environnements identiques en terme de nombre d'ions nickel voisins. Le fait de la prendre en compte ne conduirait donc pas à une position différente de celle due au seul hopping  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ .

Sur cette base nous discutons maintenant les résultats (**Tableau A-II-3** et **figure A-II-6**) pour chaque matériau, en incluant les mesures de RMN enregistrées en rotation à l'angle magique et à température variable pour les phases  $\text{Li}_{0.33}\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.58}\text{NiO}_2$  et  $\text{Li}_{0.65}\text{NiO}_2$ .

Pour chaque matériau, le signal de RMN en écho est plus faible que celui enregistré en mode simple pulse, ce qui signifie qu'une mobilité se produit à une fréquence avoisinant 10 kHz.

### **$\text{Li}_{0.25}\text{NiO}_2$**

Le déplacement expérimental est beaucoup plus important que celui correspondant à un échange total, mais inférieur à celui estimé d'après l'ordre Li/lacune, qui considère que chaque lithium est entouré par 6 ions  $\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $180^\circ$ .

### **$\text{Li}_{0.33}\text{NiO}_2$**

L'ordre Li/lacune suggère que chaque ion  $\text{Li}^+$  est entouré par seulement 2 ions  $\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $180^\circ$  et 2 ions  $\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $90^\circ$ . Le déplacement observé est incompatible avec l'ordre proposé et est encore bien supérieur à celui estimé dans le cas d'un échange total. La **figure A-II-7** montre les spectres de RMN écho et simple pulse de la phase  $\text{Li}_{0.33}\text{NiO}_2$  enregistrés en rotation à l'angle magique (15 kHz) et à température variable ( $295\text{ K} < T < 403\text{ K}$ ).

L'effet de la température se manifeste tout d'abord par une observation du signal d'écho à haute température et ensuite par un rétrécissement du signal de simple pulse lors du

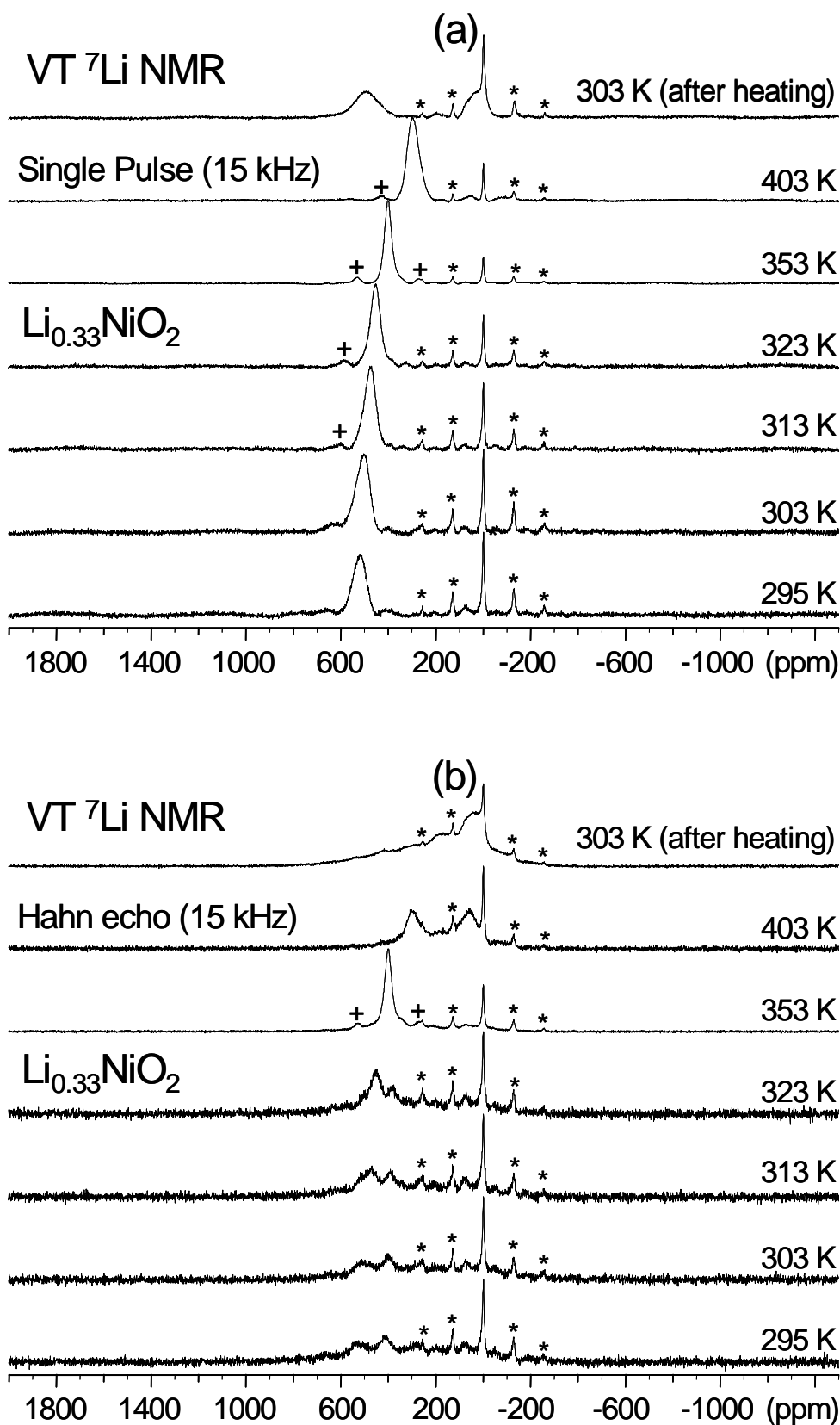


Figure A-II-7 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  de la phase désintercalée " $\text{Li}_{0.33}\text{NiO}_2$ " enregistrés à température variable (VT) en mode simple pulse (a) et écho synchronisé (b) en rotation à l'angle magique (116.7 MHz, 15 kHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation,  $295\text{ K} < T < 403\text{ K}$ ).

chauffage puisque l'interaction dipolaire se retrouve moyennée quand la température augmente (*motional narrowing*). Ceci signifie donc que le mouvement se produisant au sein du matériau est très rapide et par conséquent que le signal est échangé à haute température. Puisque aucun changement dans le signal autre que l'élargissement et la diminution régulière du déplacement de contact de Fermi (due à la diminution de la susceptibilité paramagnétique du matériau [23]) n'est observé entre la température ambiante et 353 K, on peut affirmer que le signal de RMN à 295 K est déjà échangé.

Le signal de RMN enregistré à 403 K en mode écho est vraiment différent de celui enregistré à 353 K comme si la mobilité redevenait plus lente. En effet l'intensité du signal de RMN relatif au matériau décroît fortement alors que l'amplitude du signal observé à 80 ppm à température ambiante et attribué à une impureté mineure (**tableau A-II-3**) augmente. Comme on le verra dans le chapitre A-III de ce manuscrit, ceci est lié au début de la transformation de la phase désintercalée à 403 K en phase spinelle puisque  $\text{LiNiO}_2$  est connu pour être instable à l'état chargé [25]. En effet, M. Guilmard a montré au cours de sa thèse, en utilisant la diffraction des rayons X in situ, que la phase spinelle est généralement obtenue à partir de  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$  à 473 K et même à plus basse température pour  $x < 0.5$  [26]. Une fois le matériau chauffé à 403 K, les spectres de RMN en mode écho et simple pulse ont de nouveau été enregistrés à température ambiante et confirment sans aucun doute qu'une modification structurale s'est produite au sein du matériau puisque ces spectres diffèrent de ceux obtenus à température ambiante avant les mesures de RMN à température variable.

### “ $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ ”

Le déplacement de RMN est encore supérieur à celui correspondant à l'échange total mais néanmoins assez proche de celui attendu d'après les ordres trouvés pour la composition  $x = 0.5$  (6  $\text{Ni}^{3+}$  à  $180^\circ$  du lithium et 2  $\text{Ni}^{3+}$  à  $90^\circ$ ). Les déplacements expérimental et calculé sont en effet compatibles si nous considérons que quelques différences existent en terme de véritable géométrie locale entre «  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$  » et le matériau  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$  à partir duquel le déplacement a été calculé. Les expériences de RMN à température variable mettent également en évidence que le signal est déjà échangé à température ambiante et que le début de la transformation de la phase «  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$  » en phase spinelle se produit dans le rotor à 393 K (voir chapitre III).

**“ $\text{Li}_{0.58}\text{NiO}_2$ ”**

D’après les ordres Li/lacune et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  proposés pour la phase de composition voisine  $\text{Li}_{0.60}\text{NiO}_2$ , deux types de lithium présentant un nombre différent d’ions  $\text{Ni}^{3+}$  sont attendus. Un unique signal est observé, ce qui est conforme à une situation d’échange. Le déplacement obtenu expérimentalement est toujours plus élevé que celui correspondant à un échange total et reste également supérieur au déplacement correspondant à un hopping ionique entre les deux positions, à savoir le barycentre des deux signaux (316 ppm). La **figure A-II-8** montre les spectres de RMN en mode simple pulse et écho de Hahn de la phase “ $\text{Li}_{0.58}\text{NiO}_2$ ” enregistrés en rotation à l’angle magique (15 kHz) à température variable ( $295 \text{ K} < T < 403 \text{ K}$ ). Le signal de simple pulse à température ambiante est également échangé et demeure similaire dans le cas d’un échange très rapide à 403 K. L’accélération de l’échange se traduit par une réobservation du signal d’écho à haute température.

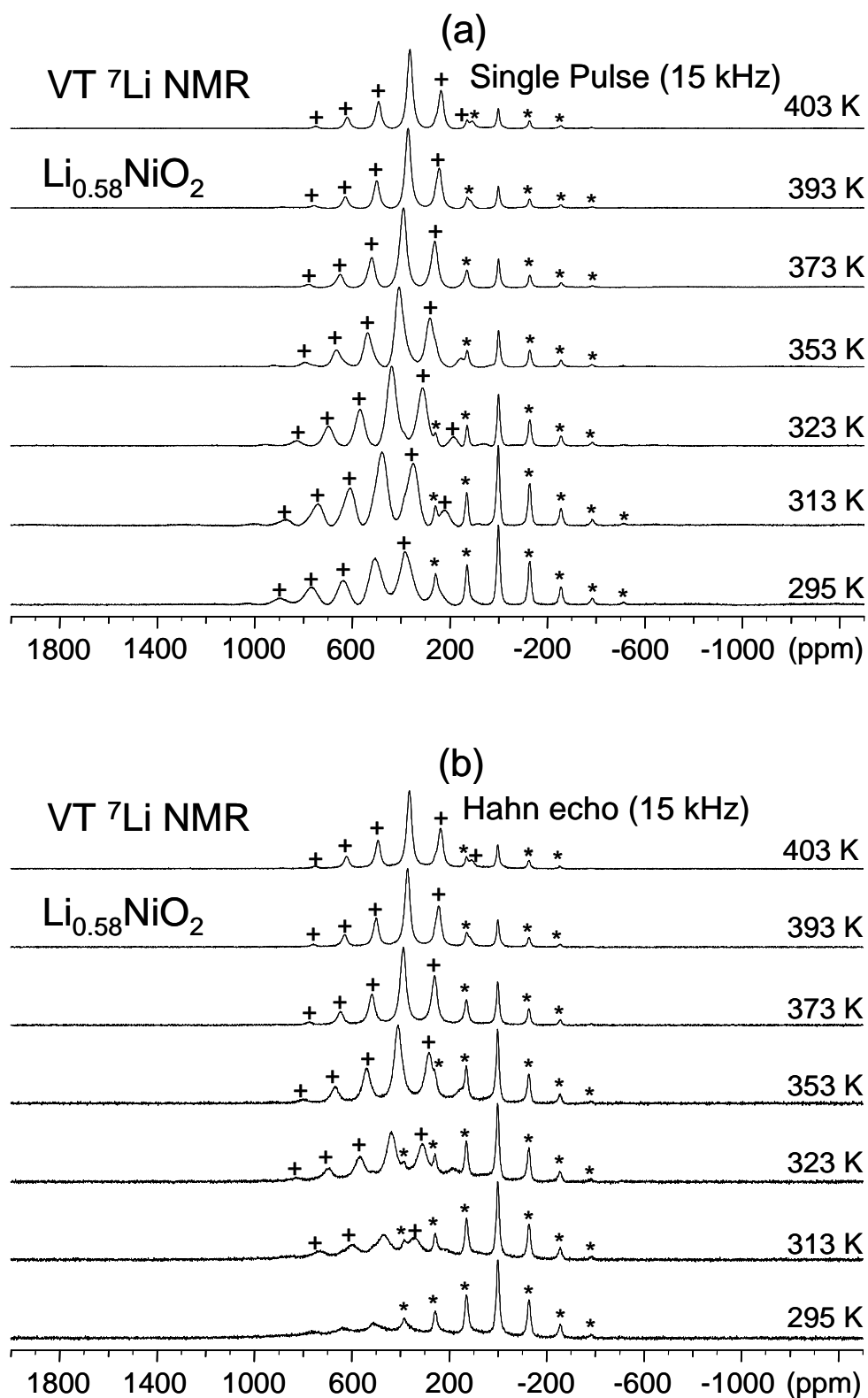


Figure A-II-8 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  de la phase désintercalée " $\text{Li}_{0.58}\text{NiO}_2$ " enregistrés à température variable (VT) en mode simple pulse (a) et écho synchronisé (b) en rotation à l'angle magique (116.7 MHz, 15 kHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation,  $295\text{ K} < T < 403\text{ K}$ ).

**“ $Li_{0.65}NiO_2$ ”**

Aucun ordre Li/lacune et  $Ni^{3+}/Ni^{4+}$  évident n'a pu être établi suivant les critères d'Arroyo pour la composition  $x = 2/3$ . Le signal à température ambiante n'est pas vraiment bien défini, même en mode simple pulse, et présente un déplacement plus faible que pour les autres phases désintercalées alors que le nombre d'espèces paramagnétiques  $Ni^{3+}$  y est plus important. Il est également légèrement supérieur au déplacement attendu dans le cas d'un échange total. La **figure A-II-9** montre les spectres de RMN en mode simple pulse et écho de Hahn de la phase “ $Li_{0.65}NiO_2$ ” enregistrés en rotation à l'angle magique (15 kHz) à température variable ( $263\text{ K} < T < 403\text{ K}$ ). Sous l'effet du chauffage, le signal devient très bien défini et est également observé en mode écho prouvant ainsi l'existence d'un échange très rapide. Les signaux de RMN à température ambiante enregistrés avant et après chauffage sont identiques. En refroidissant l'échantillon jusqu'à 263 K, il semble que différents signaux apparaissent, ce qui suggère que le mouvement devient assez lent pour pouvoir observer différents types de lithium. Malheureusement, du fait de l'augmentation de la susceptibilité magnétique à basse température et de la diminution de la mobilité, l'interaction dipolaire est rétablie et est telle que le nombre et la largeur des bandes de rotation augmente et que la résolution diminue fortement, empêchant ainsi la détermination précise des différents signaux.

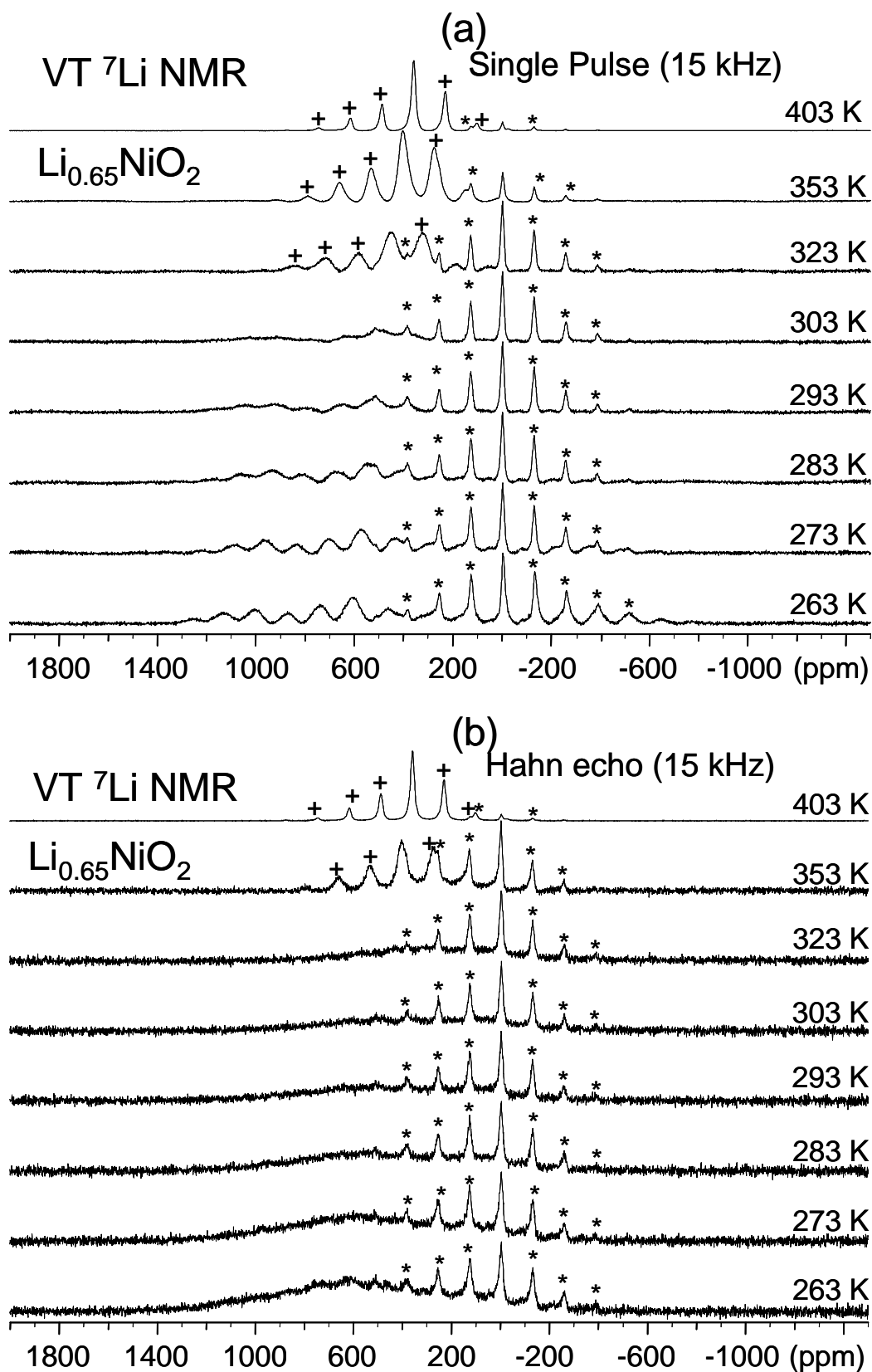


Figure A-II-9 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  de la phase désintercalée " $\text{Li}_{0.67}\text{NiO}_2$ " enregistrés à température variable (VT) en mode simple pulse (a) et écho synchronisé (b) en rotation à l'angle magique (116.7 MHz, 15 kHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation,  $296\text{ K} < T < 403\text{ K}$ ).

#### II. 4. 2. 4. Discussion générale et conclusion

Dans le cas des phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  étudiées ( $x = 0.25, 0.33, 0.50, 0.58$  et  $0.65$ ), la RMN du  $^7\text{Li}$  a montré que le signal observé à température ambiante résulte d'un échange et que le déplacement est beaucoup plus élevé que celui correspondant à un saut électronique rapide  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  autour du lithium. Il en résulte donc que la mobilité observée est de nature ionique et qu'il n'existe pas au sein du matériau de mobilité électronique plus rapide se produisant indépendamment de la mobilité ionique. Ceci est conforme aux résultats de conductivité électronique obtenus pour la phase  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$  si on considère que dans le cas d'un grand nombre de porteurs de charge (ici 50 %) les fréquences de saut peuvent être faibles. Par conséquent, les déplacements élevés suggèrent que le lithium reste entouré par un certain nombre d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  à tout instant, en d'autres termes que les électrons situés sur le nickel suivent les ions lithium mobiles.

Pour les compositions  $x = 0.25$  et  $0.50$ , les déplacements expérimentaux sont similaires à ceux estimés d'après les ordres Li/lacunes et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  déterminés par Arroyo, si on considère que les déplacements calculés, basés sur les déplacements connus dus aux ions  $\text{Ni}^{3+}$  dans la phase  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$ , sont susceptibles d'être altérés par les distances et les angles réels dans les phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ , même s'il est assez difficile de déterminer expérimentalement les configurations locales Li-O-Ni [23].

A l'inverse, le déplacement observé à température ambiante pour  $x = 0.33$  n'est pas compatible avec l'ordre calculé par Arroyo. L'ordre Li/lacune n'est a priori pas remis en question dans la mesure où il a été observé expérimentalement au laboratoire pour cette composition à l'aide de la diffraction électronique ; en revanche le déplacement observé n'est pas compatible avec l'ordre  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  proposé par Arroyo en relation avec l'ordre Li/lacune. Le lithium semble en effet clairement entouré d'un plus grand nombre d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  à  $180^\circ$ .

Pour  $x = 0.58$ , le déplacement expérimental est plus élevé que le barycentre des déplacements observés pour les deux types de lithium d'après les résultats d'Arroyo obtenus pour la composition voisine  $x = 3/5$ . Ceci suggère à nouveau la présence d'un plus grand nombre d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  présentant un angle  $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  de  $180^\circ$ . Comment est-ce néanmoins possible dans le cas d'ordres Li/lacunes et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  étendus et couplés ? (Il est à noter qu'aucune preuve expérimentale n'a été publiée à notre connaissance pour  $x = 3/5$  et que pour  $x = 0.63$ , J. P. Pérès et F. Weill ont rapporté un ordre Li/lacunes correspondant à la composition  $x = 2/3$  d'après des résultats de diffraction électronique).



La situation globale dans  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  est différente de celle observée dans le système  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$  dans lequel les sauts ionique et électronique ont été tous les deux mis en évidence par RMN à température variable [20]. Dans le dernier système, aucun ordre Li/lacune n'a été mis en évidence, la distribution aléatoire Ni/Co dans le feuillet empêchant probablement la formation d'ordre  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  autour de chaque lithium en supprimant les distorsions Jahn-Teller. Les résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X ont en effet montré une distorsion locale des octaèdres  $\text{NiO}_6$  plus petite que dans  $\text{LiNiO}_2$  [27].

## Bibliographie

- 1 J. B. Goodenough, D. G. Wickham and W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 107 (1958).
- 2 T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1862 (1993).
- 3 W. Li, J. N. Reimers and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, 67, 123 (1993).
- 4 A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamaura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohashi and Y. Yamaguchi, *Solid State Ionics*, 78, 123 (1995).
- 5 J. P. Pérès, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Perton, P. Biensan and P. Willmann, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 1057 (1996).
- 6 J. P. Pérès, A. Demourgues and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 111, 135 (1998).
- 7 J. P. Pérès, F. Weill and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 116, 19 (1999).
- 8 H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 80, 261 (1995).
- 9 L. Croguennec, C. Pouillierie and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 1314 (2000).
- 10 L. D. Dyer, B. S. Borie and G. P. Smith, *Journal of the American Chemical Society*, 1499 (1954).
- 11 A. Rougier, C. Delmas and A. V. Chadwick, *Solid State Communications*, 94, 123 (1995).
- 12 C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, S. Levasseur, J. P. Pérès, C. Pouillierie, G. Prado, L. Fournès and F. Weill, *International Journal of Inorganic Materials*, 1, 11 (1999).
- 13 M. E. Arroyo y de Dompablo, A. Van der Ven and G. Ceder, *Physical Review B*, 66, 64112 (1 (2002)).
- 14 M. E. Arroyo y de Dompablo, C. Marianetti, A. Van der Ven and G. Ceder, *Physical Review B*, 63, 144107(1 (2001)).
- 15 J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin*, [http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm](http://www-llb cea.fr/fullweb/powder.htm), (2004).
- 16 L. Croguennec, C. Pouillierie, A. N. Mansour and C. Delmas, *Journal of Materials Chemistry*, 11, 131 (2001).
- 17 A. Rougier, C. Delmas and G. Chouteau, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 1101 (1996).

- 18 A. L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov and C. Delmas, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 177-181, 783 (1998).
- 19 A. L. Barra, G. Chouteau, A. Stepanov, A. Rougier and C. Delmas, *European Physical Journal B*, 7, 551 (1999).
- 20 D. Carlier, M. Ménétrier and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 11, 594 (2001).
- 21 C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas, *Inorganic Chemistry*, 34, 1773 (1995).
- 22 G. Ceder, *Private Communication*.
- 23 C. Chazel, M. Ménétrier, L. Croguennec and C. Delmas, *Magn. Reson. Chem.*, 43, 849 (2005).
- 24 M. Ménétrier, C. Vaysse, L. Croguennec, C. Delmas, C. Jordy, F. Bonhomme and P. Biensan, *Electrochemical And Solid State Letters*, 7 (6), A140 (2004).
- 25 M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough and P. Groves, *Materials Research Bulletin*, 20, 1137 (1985).
- 26 M. Guilnard, L. Croguennec, D. Denux and C. Delmas, *Chemistry of Materials*, 15, 4476 (2003).
- 27 A. Rougier, A. Demourgues and C. Delmas, *unpublished results*.

Chapitre A-III :  
La phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$

## Chapitre A-III :

### La phase spinelle $\text{LiNi}_2\text{O}_4$

#### Sommaire :

III. 1. Introduction	123
III. 2. La structure spinelle	127
III. 3. Préparation des matériaux	130
III. 4. Caractérisation	131
III. 5. Etude théorique	141
III. 6. Discussion – Confrontation Théorie/Expérience	156

#### III. 1. Introduction

Nous avons discuté dans les deux premiers chapitres l'influence de la configuration Li-O-Ni sur le transfert de la densité de spin polarisé de l'espèce paramagnétique vers le noyau de lithium, et donc sur le signe du déplacement du signal de RMN. Les calculs effectués par D. Carlier au cours de sa thèse et lors de son séjour au MIT ont montré que la nature du transfert de densité de spin électronique dépend du recouvrement de l'orbitale portant le spin électronique avec l'orbitale 2s du lithium. Ce recouvrement peut être direct ou indirect via les orbitales 2p des atomes d'oxygène, conduisant dans les deux cas au transfert d'une densité de spin électronique positive sur le noyau de lithium (mécanisme de délocalisation). En revanche, lorsqu'aucun recouvrement n'est possible, une densité de spin électronique peut être transférée par délocalisation à partir d'une orbitale pleine du métal de transition si elle se trouve polarisée par le spin électronique éventuellement porté par une orbitale d'énergie supérieure (mécanisme de polarisation). Le **tableau A-III-1** résume les différents mécanismes, déterminés par les calculs de D. Carlier et observés en fonction de la nature de l'orbitale portant le spin électronique et de la configuration Li-O-M [1].

Orbitale contenant le spin électronique	Position relative du lithium	Mécanisme du transfert de la densité de spin électronique	Signe
$t_{2g}$	Arête commune $90^\circ$ Li-O-M	Délocalisation directe	Fortement positif
$t_{2g}$	Sommet commun $180^\circ$ Li-O-M	Délocalisation à partir de l'orbitale liante $e_g$ via l'oxygène	Négatif
$e_g^*$	Sommet commun $180^\circ$ Li-O-M	Délocalisation via l'oxygène	Positif
$e_g^*$ (avec l'orbitale $t_{2g}$ totalement occupée)	Arête commune $90^\circ$ Li-O-M	Délocalisation directe à partir de l'orbitale $t_{2g}$ polarisée	Négatif

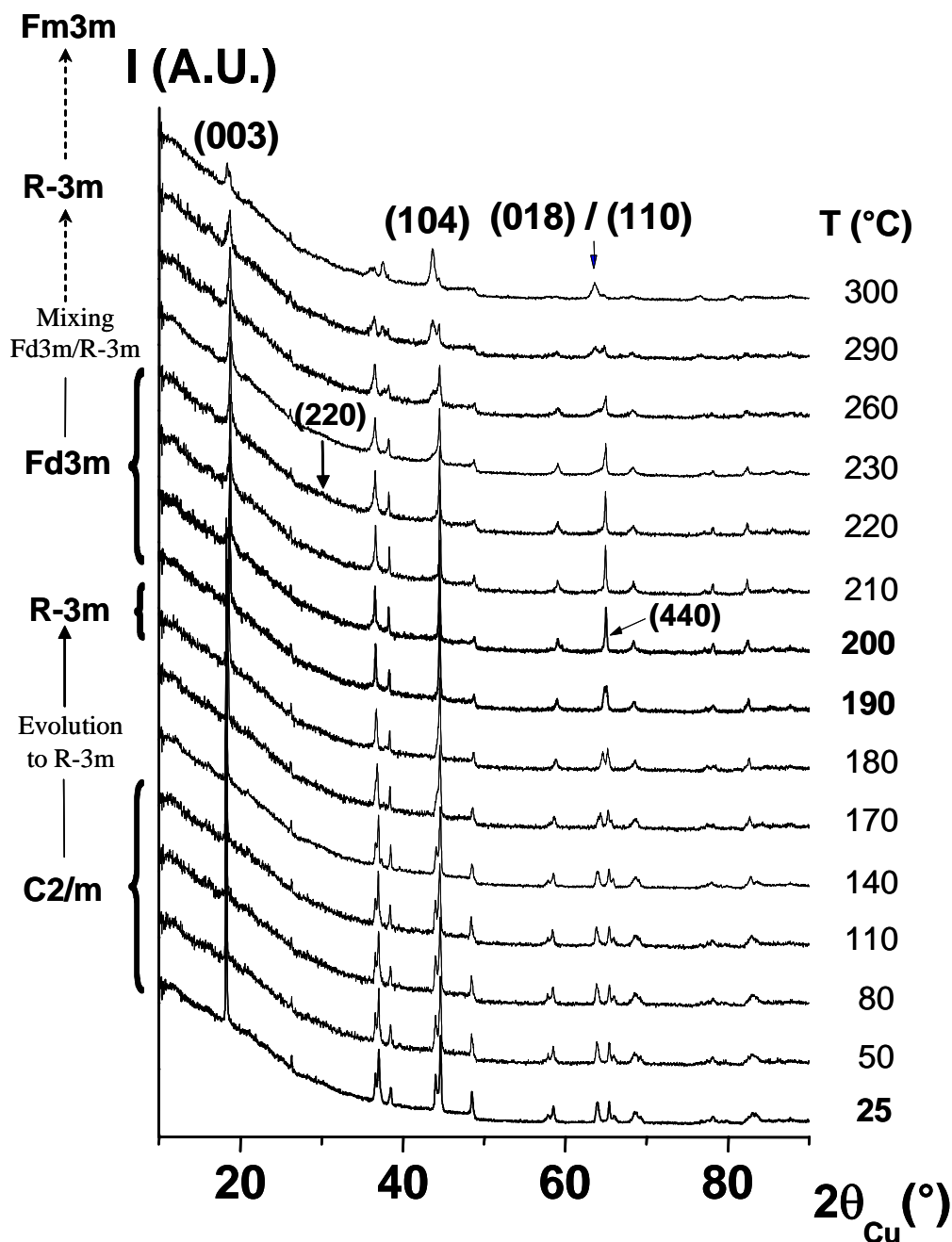
*Tableau A-III-1 : Mécanismes de transfert de densité de spin des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g^*$  du métal de transition vers le noyau de lithium, lorsque tous deux occupent des sites octaédriques à arêtes communes comme dans le cas de composés lamellaires.*

Les deux configurations mentionnées dans le tableau sont les deux types de géométrie rencontrés dans le cas d'une coordination octaédrique des ions lithium et nickel (cas de  $\text{LiNiO}_2$ ). Cependant, la situation n'est pas aussi simple avec d'autres types de coordination comme dans le cas des structures spinelle directes où le lithium et le métal M sont respectivement en site tétraédrique et octaédrique et pour lesquelles la configuration Li-O-M est proche de  $120^\circ$ .

En dépit de nombreuses études par RMN du  $^7\text{Li}$  réalisées sur la phase spinelle normale  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [2-5], la nature du transfert de densité de spin ne semble pas bien comprise. Grâce aux résultats de leurs travaux repris dans une étude bibliographique conséquente, Clare Grey et ses collaborateurs ont montré par RMN du  $^6\text{Li}$  l'existence de plusieurs environnements observés pour le lithium (513 ppm et 2300 ppm pour les plus intenses) [5 et références citées] alors qu'un seul signal est attendu pour  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  stœchiométrique, le lithium étant exclusivement situé en site tétraédrique [6]. Ils ont également mis en évidence que les phases synthétisées à basse température présentaient un caractère non stœchiométrique de type  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  avec substitution partielle des ions manganèse situés en site octaédrique par des ions lithium, donnant ainsi un signal très faible et fortement déplacé (2300 ppm). Le signal principal – correspondant aux ions lithium situés en site tétraédrique – se compose d'un signal intense à 513 ppm et de deux autres signaux plus déplacés, ces derniers s'expliquant d'après Grey et al. par l'existence de défauts ponctuels à l'origine d'une augmentation du degré

d'oxydation local des ions manganèse [6]. Quoi qu'il en soit, étant donné la complexité de la structure de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et le grand nombre d'électrons célibataires mis en jeu ( $\text{Mn}^{3+} : t_{2g}^3 e_g^1$ ,  $\text{Mn}^{4+} : t_{2g}^3$ ), le mécanisme de transfert de densité de spin électronique expliquant les signaux de RMN obtenus n'est, à l'heure actuelle, pas bien compris.

Nous avons donc décidé d'étudier une phase spinelle avec un métal de transition présentant, aux degrés d'oxydation +3 et +4, une configuration électronique plus simple. C'est le cas du nickel : l'ion  $\text{Ni}^{4+}$  ( $t_{2g}^6$ , bas spin) est diamagnétique alors que l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  possède un électron célibataire dans l'orbitale  $e_g^*$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ , bas spin). La phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  est obtenue par traitement thermique des phases partiellement désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ . En 1985, Goodenough et al. ont en effet suivi par diffraction des rayons X in situ la synthèse à basse température ( $200^\circ\text{C}$ ) de la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  à partir de la phase désintercalée électrochimiquement  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$  [7]. L'étude de cette transformation a été reprise par Kanno, qui a observé la formation d'une phase spinelle vers  $180^\circ\text{C}$  à partir des phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0.35 \leq x \leq 0.50$ ) [8]. Au cours de sa thèse au laboratoire, M. Guilmard a étudié par diffraction des rayons X in situ l'évolution de la transformation de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$  en phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  comme le montre la **figure A-III-1** [9,10]. Elle a montré l'apparition d'une phase spinelle (groupe d'espace :  $\text{Fd}3\text{m}$ ) dans la gamme de température  $200^\circ\text{C}$ - $230^\circ\text{C}$  se manifestant par la perte du caractère monoclinique de la phase lamellaire initiale et l'apparition de la raie (220) de faible intensité. Pour des températures supérieures à  $230^\circ\text{C}$ , une nouvelle phase cristallisant dans le groupe d'espace  $\text{R}-3\text{m}$  se forme, correspondant au début de la décomposition de la phase spinelle. Le mécanisme de formation de la phase « pseudo-spinelle » proposé par Guilmard et al. repose sur un processus de migrations cationiques. Des expériences d'ATG réalisées par Dahn sur les phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $x = 0.30, 0.40$  et  $0.50$ ) ont montré que les phénomènes de dégradation thermique étaient associés à des dégagements d'oxygène [11], ce qui a été confirmé par Guilmard et al. [9]. C'est l'oxygène ainsi libéré qui, en réagissant avec l'électrolyte organique, serait à l'origine de la réaction exothermique engendrant des problèmes de sécurité [12]. Arai et al ont observé par diffraction des rayons X sur des produits chauffés jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  que la structure finale issue du processus de dégradation est de type  $\text{NiO}$  [13]. Le mécanisme a été confirmé par Lee et al. sur les phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $x = 0.70, 0.50$  et  $0.20$ ) [14] ainsi que par Guilmard et al. [9].



*Figure A-III-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$  enregistrés in situ au cours de la montée en température. Aux basses températures, l'ordre Li/lacune observé dans la phase lamellaire est responsable de la distorsion monoclinique (G. E. :  $\text{C2/m}$ ). Il est ensuite progressivement détruit, sous l'effet de la migration des ions nickel vers la couche de lithium, conduisant vers 180° à une phase lamellaire cristallisant dans le groupe d'espace  $\text{R-3m}$  qui se transforme par la suite en une phase de structure spinelle (G.E. :  $\text{Fd3m}$ ) vers 200°C. Les migrations cationiques se produisant également à des températures supérieures conduisent ensuite à l'existence d'une phase lamellaire désordonnée (G.E. :  $\text{R-3m}$ ) puis à la formation d'une phase cubique type  $\text{NaCl}$  (G.E. :  $\text{Fm3m}$ ) (rampe de température entre les paliers : 15°C/min, temps de stabilisation avant la mesure à chaque palier : 10 min, temps d'acquisition : 1 heure). Figure extraite de la référence [9].*

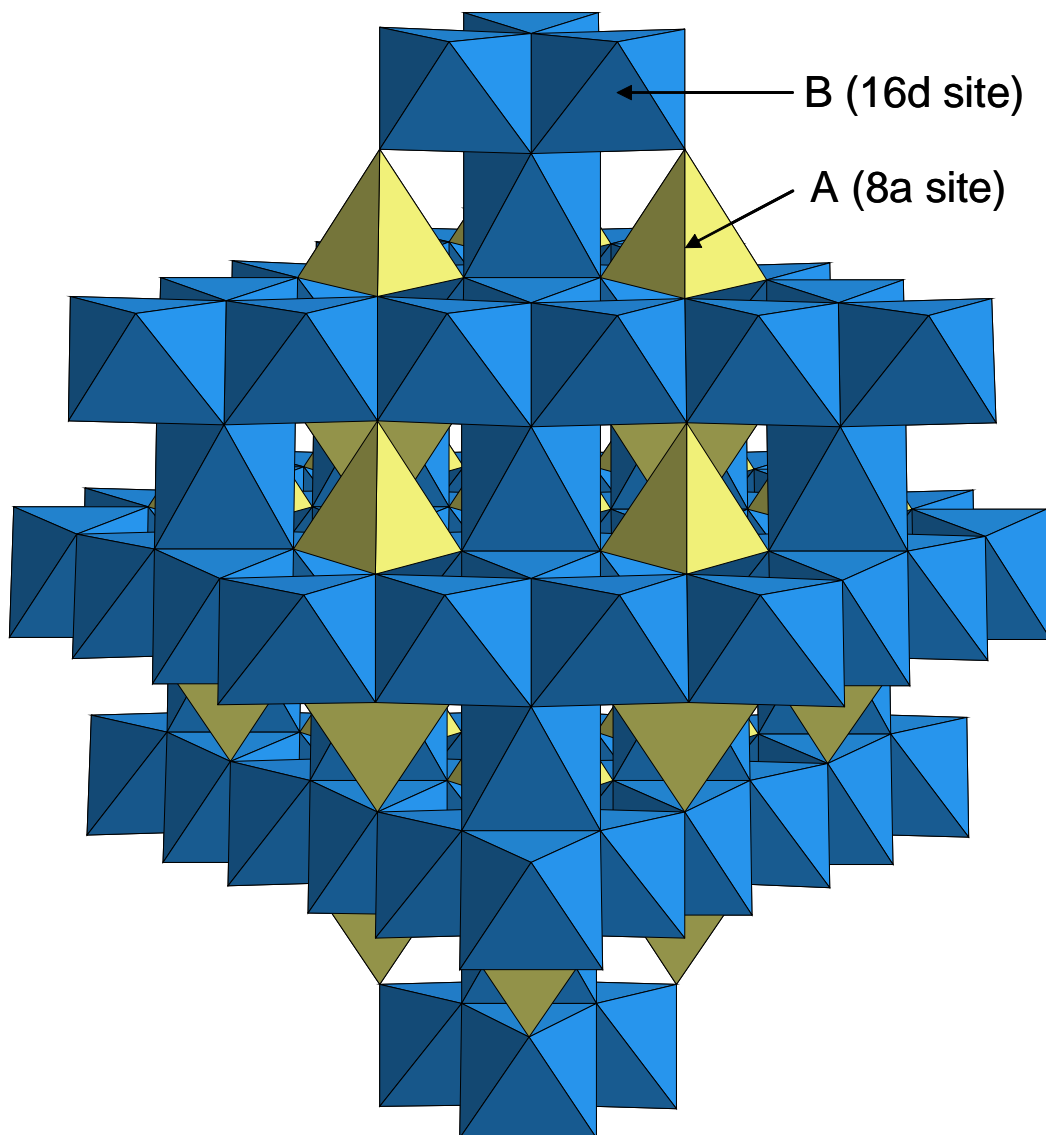


Dans ce chapitre, nous nous sommes donc intéressés à l'étude par RMN du  $^7\text{Li}$  de la phase spinelle directe  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ , produit de la décomposition de  $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$  lamellaire due à son instabilité thermique. L'objectif est ici de suivre par RMN du  $^7\text{Li}$  l'évolution de la transformation de la phase désintercalée  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$  en phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  et de comprendre, à l'aide des calculs de DFT, les mécanismes de transfert de densité de spin polarisé de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  en site octaédrique vers le noyau de lithium situé en site tétraédrique.

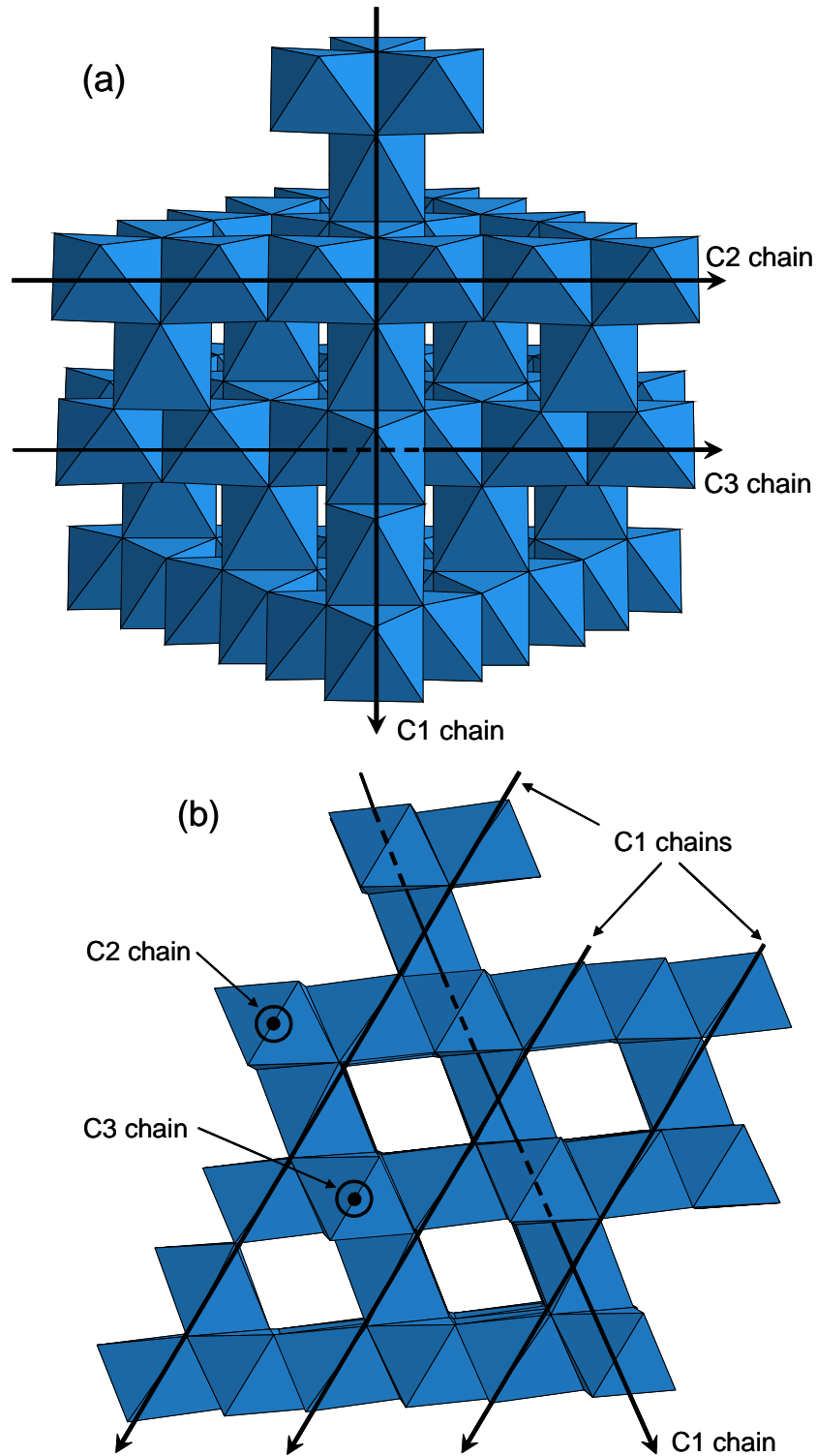
### III. 2. La structure spinelle

La structure de type spinelle de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (A, B = cations d'éléments de transition ou alcalins) adopte une symétrie cubique et cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$ . Cette structure peut être décrite comme un empilement cubique faces centrées d'ions oxygène  $\text{O}^{2-}$  dans lequel la moitié des sites octaédriques et le huitième des sites tétraédriques sont occupés. On distingue deux types de phases spinelle : les *spinelles normales* (ou directes), où les cations A (les moins chargés) et B (les plus chargés) sont situés respectivement en sites tétraédriques 8a et octaédriques 16d, et les *spinelles inverses* pour lesquelles les cations A se trouvent inversement en site octaédrique et la moitié des cations B en site tétraédrique. Pour ces deux types de spinelle, la position des ions oxygène reste inchangée, ces derniers occupant le site 32e. La théorie du champ cristallin (stabilité d'un ion de configuration électronique donnée dans un site cristallographique donné) ainsi que les couplages magnétiques entre cations induits par la présence d'électrons célibataires gouvernent le type de phase spinelle formé. Sur la **figure A-III-2** est représentée la structure spinelle avec les octaèdres  $\text{BO}_6$  et les tétraèdres  $\text{AO}_4$ . La **figure A-III-3** représente seulement les octaèdres  $\text{BO}_6$  de la structure vue sous deux angles différents afin de mieux visualiser l'enchaînement de ces derniers. On constate alors que la structure spinelle peut être décrite par des chaînes d'octaèdres à arêtes communes perpendiculaires entre elles (mais non perpendiculaires dans toutes les directions de l'espace comme le montre la **figure A-III-3b**) de telle sorte qu'un octaèdre  $\text{BO}_6$  partage deux arêtes opposées avec deux autres octaèdres  $\text{BO}_6$  pour former la première chaîne d'octaèdres notée C1 ; il partage également deux arêtes non opposées avec deux octaèdres appartenant à la chaîne C2 perpendiculaire à C1 ainsi que deux arêtes non opposées entre elles mais opposées aux deux arêtes précédemment évoquées avec deux octaèdres supplémentaires appartenant à une chaîne C3 perpendiculaire à C1 et

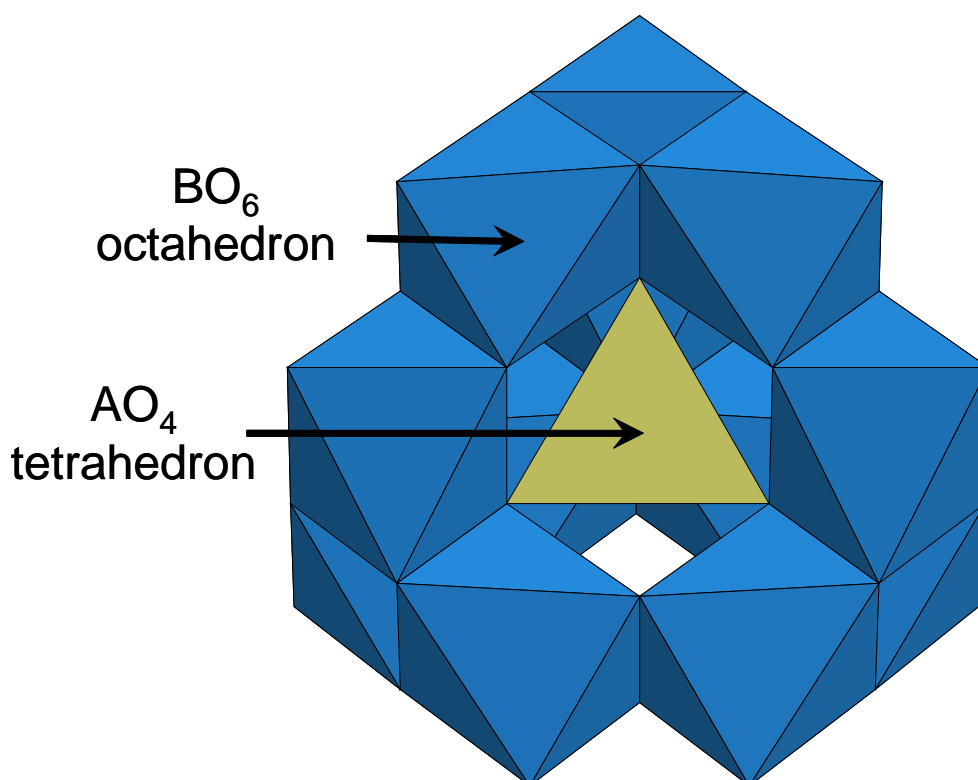
parallèle à C2. La **figure A-III-3b** montre clairement que la dénomination C2 ou C3 dépend de la chaîne C1 considérée : ainsi, une chaîne d'octaèdres  $\text{BO}_6$  peut être à la fois une chaîne de type C2 pour une chaîne C1 donnée et une chaîne C3 vis-à-vis d'une autre chaîne de type C1. Par ailleurs, les octaèdres  $\text{BO}_6$  partagent chaque sommet avec un tétraèdre  $\text{AO}_4$ . De ce fait, les seules configurations B-O-B possibles sont celles formant un angle de  $90^\circ$  (les cations B n'ayant pas de B voisins situés à  $180^\circ$ ). Les tétraèdres  $\text{AO}_4$  partagent chaque sommet avec trois octaèdres  $\text{BO}_6$ , formant ainsi douze configurations A-O-B proches de  $120^\circ$ , comme l'illustre la **figure A-III-4**. Les polyèdres de coordination des atomes d'oxygène sont des pyramides à base triangulaire  $\text{AB}_3$ .



*Figure A-III-2 : Représentation de la structure spinelle directe  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques 8a et octaédriques 16d, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (site 32e).*



*Figure A-III-3 : Représentation de l'enchaînement des octaèdres  $\text{BO}_6$  dans la structure spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  vue sous deux angles différents. Pour une raison de clarté, les tétraèdres  $\text{AO}_4$  ainsi que certains octaèdres  $\text{BO}_6$  ont été supprimés par rapport à la **figure A-III-2**. Les traits discontinus traversant certains octaèdres signifient que ces derniers n'appartiennent pas à la chaîne considérée. Les chaînes C2 et C3 perpendiculaires au plan de la feuille en (b) sont représentées par  $\odot$ .*



*Figure A-III-4 : Représentation de l'environnement du tétraèdre  $\text{AO}_4$  dans la structure spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .*

### III. 3. Préparation des matériaux

Les travaux de M. Guilmard ont montré que pour le matériau  $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$  chauffé sous argon, il n'y avait pas de perte d'oxygène avant  $250^\circ\text{C}$ . Les phases spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  ont donc été obtenues par traitement thermique des phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  à différentes températures sous argon pendant 3 heures avec une rampe de montée en température de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le matériau chauffé est ensuite trempé sous air et placé en boîte sèche. Dans quelques cas, le rotor de RMN contenant le mélange  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ -silice et placé dans un creuset a été chauffé (après avoir pris soin d'ôter son bouchon) pendant 3 h sous argon à des températures de recuit différentes, de  $120^\circ\text{C}$  à  $260^\circ\text{C}$ . Le mélange contenu dans le rotor a, par la suite, été trempé à l'air libre sous un léger flux d'air comprimé.

Le **tableau A-III-2** résume les conditions opératoires ayant été utilisées pour obtenir les différentes phases spinelle : les stœchiométries des produits de départ, à savoir les taux de

nickel dans l'espace interfeuille dans les nickelates de lithium utilisés (déduit des affinements des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld) et les taux réel de lithium dans les phases désintercalées, sont mentionnées. La nature de l'électrode (électrode pastillée (P) ou mélange  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ /(Carbone/Graphite: 1/1) (90%/10% en masse) ainsi que les températures de transformation en phase spinelle sont également détaillées.

z in $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$	$\text{Li}_x\text{NiO}_2$		Heating Temperature for the spinel transformation
	Electrode Technology	x	
0.007	P	0.53	$210^\circ\text{C} \leq T \leq 265^\circ\text{C}$
	P	0.53	$210^\circ\text{C}$ (CM), $215^\circ\text{C}$ , $220^\circ\text{C}$
0.009	M	0.52	$120^\circ\text{C} \leq T \leq 260^\circ\text{C}$
		0.52	$220^\circ\text{C}$
		0.51	$220^\circ\text{C}$
		0.48	$210^\circ\text{C} \leq T \leq 250^\circ\text{C}$
0.013	M	0.47	$220^\circ\text{C}$

*Tableau A-III-2: Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour les différentes transformations en phase spinelle.*

*(P: pastille; M: mélange  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ /(Carbone/Graphite: 1/1) (90%-10% massique); CM: mesures de conductivité).*

### III. 4. Caractérisation

#### III. 4. 1. Conditions d'enregistrement des spectres de RMN du $^7\text{Li}$

Les spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  des différentes phases spinelle synthétisées ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (vitesse de rotation : 15 kHz) sur un spectromètre Bruker 300 Avance à la fréquence de Larmor de 116 MHz. Deux types de séquence ont été utilisés : la séquence d'impulsion simple et la séquence d'écho de Hahn. La durée  $t_{\pi/2}$  d'impulsion utilisée dans les deux cas est de 2.4  $\mu\text{s}$ . La séquence d'écho de Hahn est synchronisée avec la vitesse de rotation du rotor. Les spectres enregistrés avec la séquence d'impulsion simple nécessitent un phasage au premier ordre suivi d'une correction de ligne de base en  $(\sin x)/x$  à cause du temps mort du spectromètre.

### III. 4. 2. Résultats

Les **figures A-III-5 et 6** montrent respectivement les spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  en mode simple pulse et écho synchronisé au cours de la transformation progressive de la phase  $\text{Li}_{0.52}\text{NiO}_2$  en phase spinelle et de sa décomposition. Chaque spectre a été enregistré à température ambiante, la température indiquée sur la figure étant la température de recuit de la phase  $\text{Li}_{0.52}\text{NiO}_2$  lamellaire.

On constate tout d'abord qu'un signal à 0 ppm accompagné de ses bandes de rotation est toujours observé. Il correspond au lithium appartenant à la SEI (produit de la réaction entre l'électrolyte et le matériau d'électrode qui est un mélange complexe composé pour la plus grande partie de carbonates organiques et minéraux à la surface du matériau).

Pour la phase désintercalée  $\text{Li}_{0.52}\text{NiO}_2$  lamellaire, un signal assez large aux alentours de 525 ppm, toujours séparé en bandes de rotation est observé en mode simple pulse, alors qu'il est à peine visible sur les spectres d'écho de Hahn par rapport au signal d'impureté à 0 ppm. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre A-II de ce manuscrit, cette perte d'intensité du signal d'écho correspond au lithium subissant un échange lent dû à un hopping ionique Li-lacune, les ions lithium s'entourant d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  tels que l'angle  $\text{Li-O-Ni}^{3+}$  soit préférentiellement égal à  $180^\circ$  [15]. La mobilité dont la constante de temps caractéristique est de l'ordre de grandeur de la durée de refocalisation de l'écho (10  $\mu\text{s}$ ) empêche ainsi la formation du signal d'écho. Après les premières étapes de la transformation graduelle ( $120^\circ\text{C}$ - $160^\circ\text{C}$ ), le signal large et déplacé disparaît et est remplacé par un nouveau signal d'intensité croissante à 50 ppm. Ce dernier est observé en mode simple pulse et en mode écho, suggérant ainsi un hopping plus rapide puisqu'un temps de relaxation  $T_2$  apparent plus long permet le processus de refocalisation de l'écho. Entre  $160^\circ\text{C}$  et  $180^\circ\text{C}$ , ce signal (observé dans les deux modes) croît en même temps qu'il est déplacé vers de plus fortes valeurs de ppm et qu'il s'élargit. Entre  $180^\circ\text{C}$  et  $230^\circ\text{C}$ , ce dernier est progressivement remplacé par un jeu de 3 signaux situés à 265, 305 et 350 ppm (toujours observés en écho) accompagnés de leurs bandes de rotation (voir plus loin), le rapport des intensités de ces trois signaux évoluant sous l'effet de l'augmentation de la température de recuit. Pour des traitements thermiques supérieurs à  $240^\circ\text{C}$ , ces signaux disparaissent et sont remplacés par un signal très large non séparé en bandes de rotation. Simultanément, l'intensité du signal à 0 ppm diminue, suggérant une disparition de la SEI sous l'effet des traitements thermiques successifs, ce qui est attendu pour une couche de nature organique en surface du matériau d'électrode.

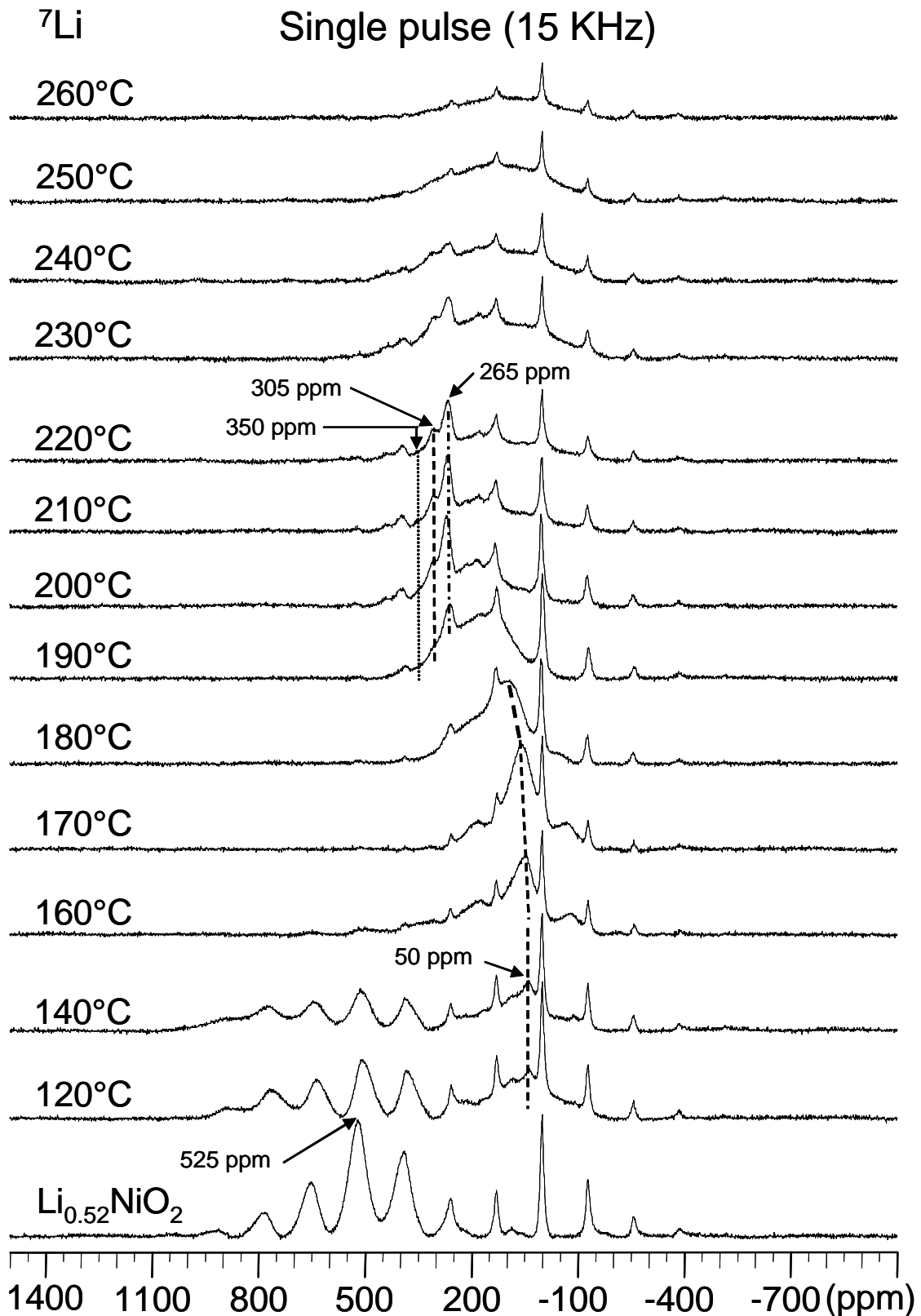


Figure A-III-5: Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistrés en mode simple pulse en rotation à l'angle magique à température ambiante de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.52}\text{NiO}_2$  après traitement thermique jusqu'à 260°C (Vitesse de rotation : 15 kHz).

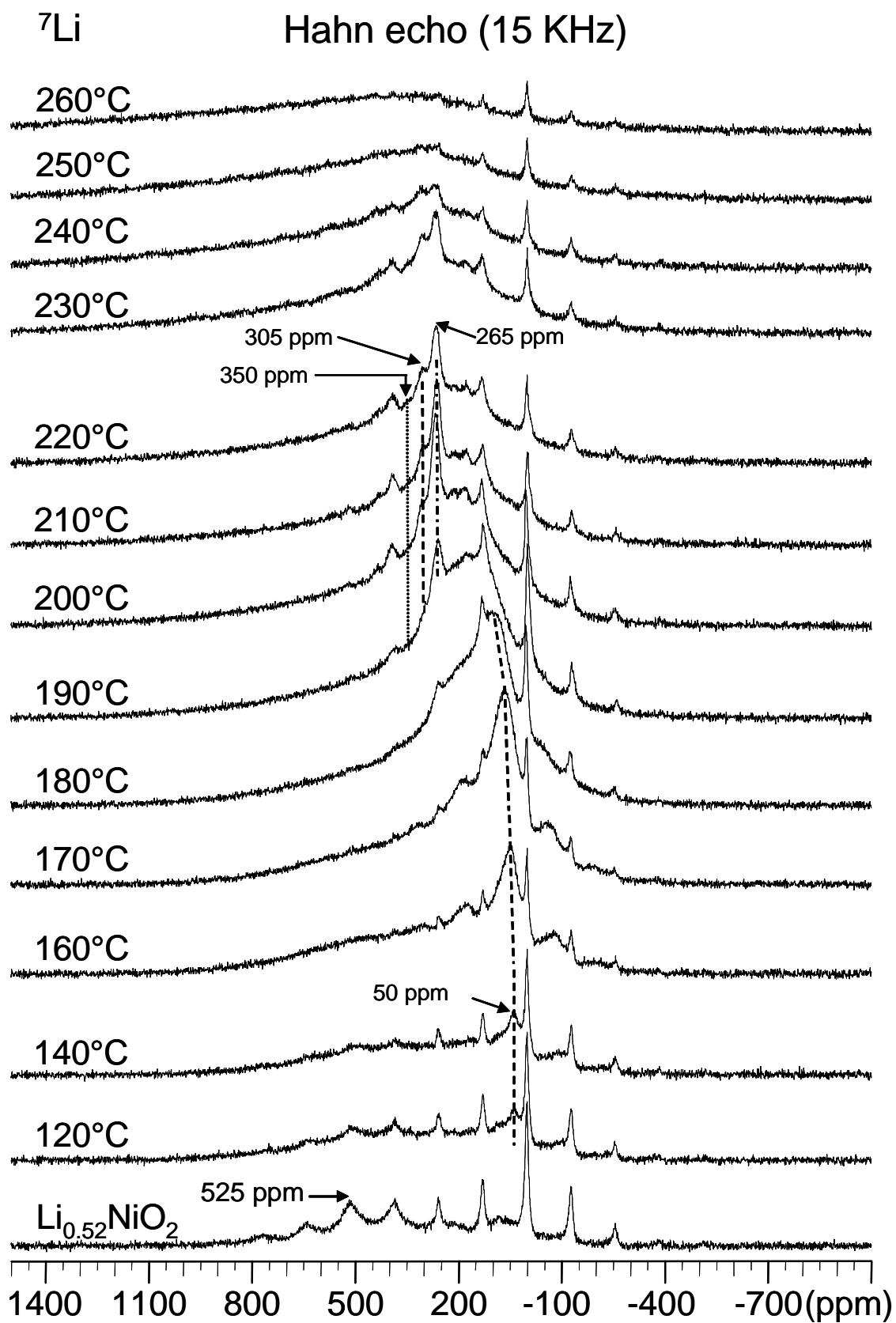
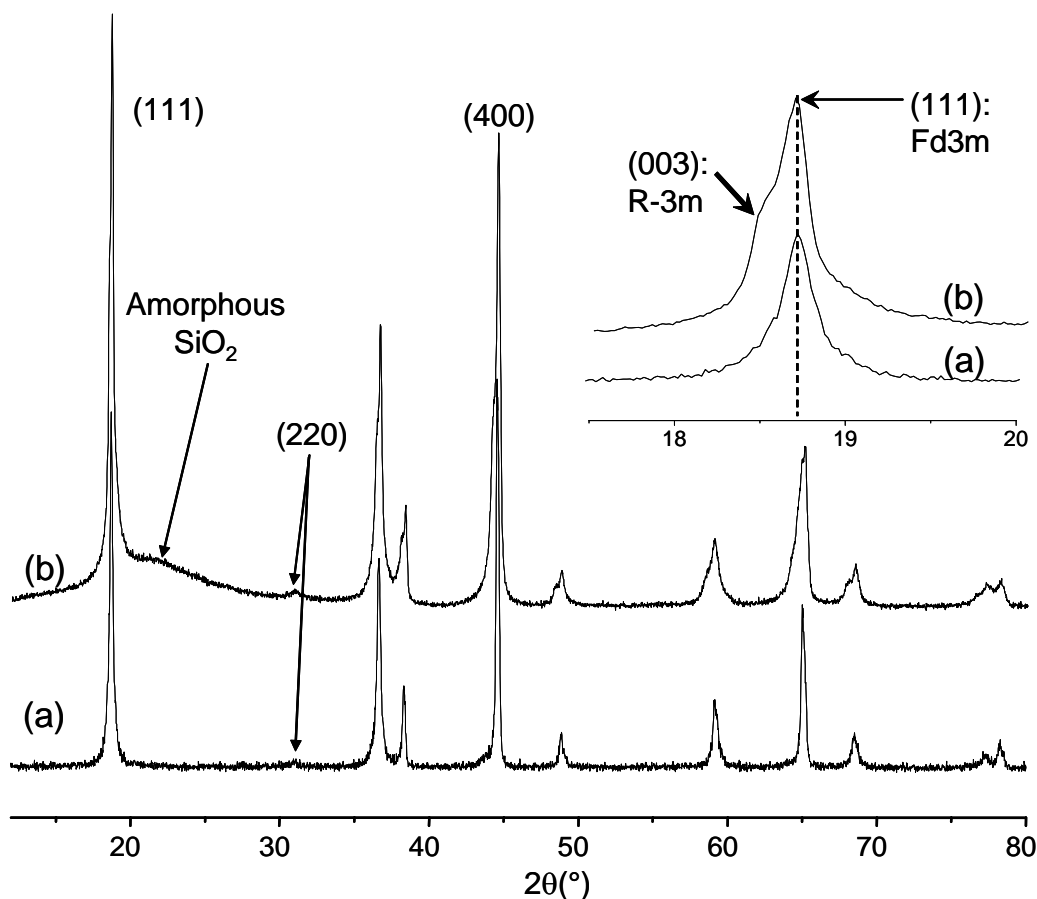


Figure A-III-6: Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistrés en mode écho synchronisé, en rotation à l'angle magique et à température ambiante de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.52}\text{NiO}_2$  après traitement thermique jusqu'à 260°C (Vitesse de rotation : 15 kHz).



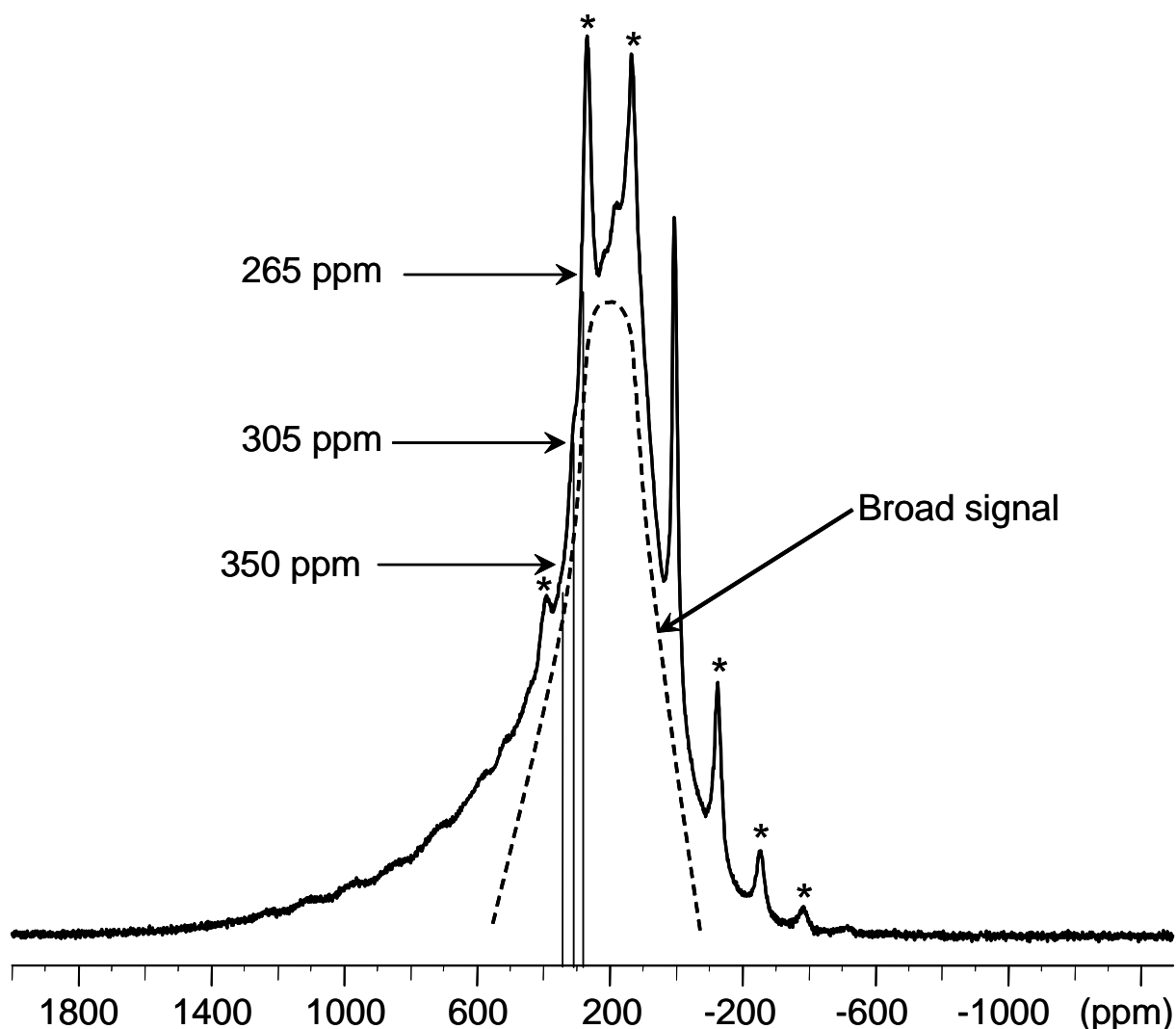
Les données de diffraction des rayons X de certains échantillons chauffés montrent l'apparition d'une phase de structure spinelle cristallisant dans le groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$  conformément aux résultats de M. Guilmard obtenus au laboratoire [9]. Cependant, le diffractogramme des phases spinelle révèle une évolution de la largeur à mi-hauteur non uniforme avec  $2\theta$ , ce qui suggère la présence d'une quantité importante de contraintes ou de défauts dans ces matériaux, comme le montre la **figure A-III-7a** sur un exemple représentatif.



*Figure A-III-7 : Diffractogrammes des rayons X des phases spinelle issues du chauffage à  $210^\circ\text{C}$  des phases lamellaires  $\text{Li}_{0.53}\text{NiO}_2$  (a) et  $\text{Li}_{0.48}\text{NiO}_2$  (b). La silice amorphe observée sur l'échantillon (b) provient du mélange de RMN.*

La **figure A-III-7b** montre également l'exemple d'un matériau obtenu avant sa transformation complète en phase spinelle : toutes les raies de diffraction présentent un épaulement vers les bas angles. Ce dernier, également observé sur la raie (111) résulte de la présence de la raie (003) correspondant à une phase cristallisant dans le groupe d'espace  $\text{R-3m}$ , ce qui est en accord avec les résultats obtenus par M. Guilmard par diffraction des rayons X in situ [9] et illustrés à la **figure A-III-1**. Le pic très large observé aux environs de

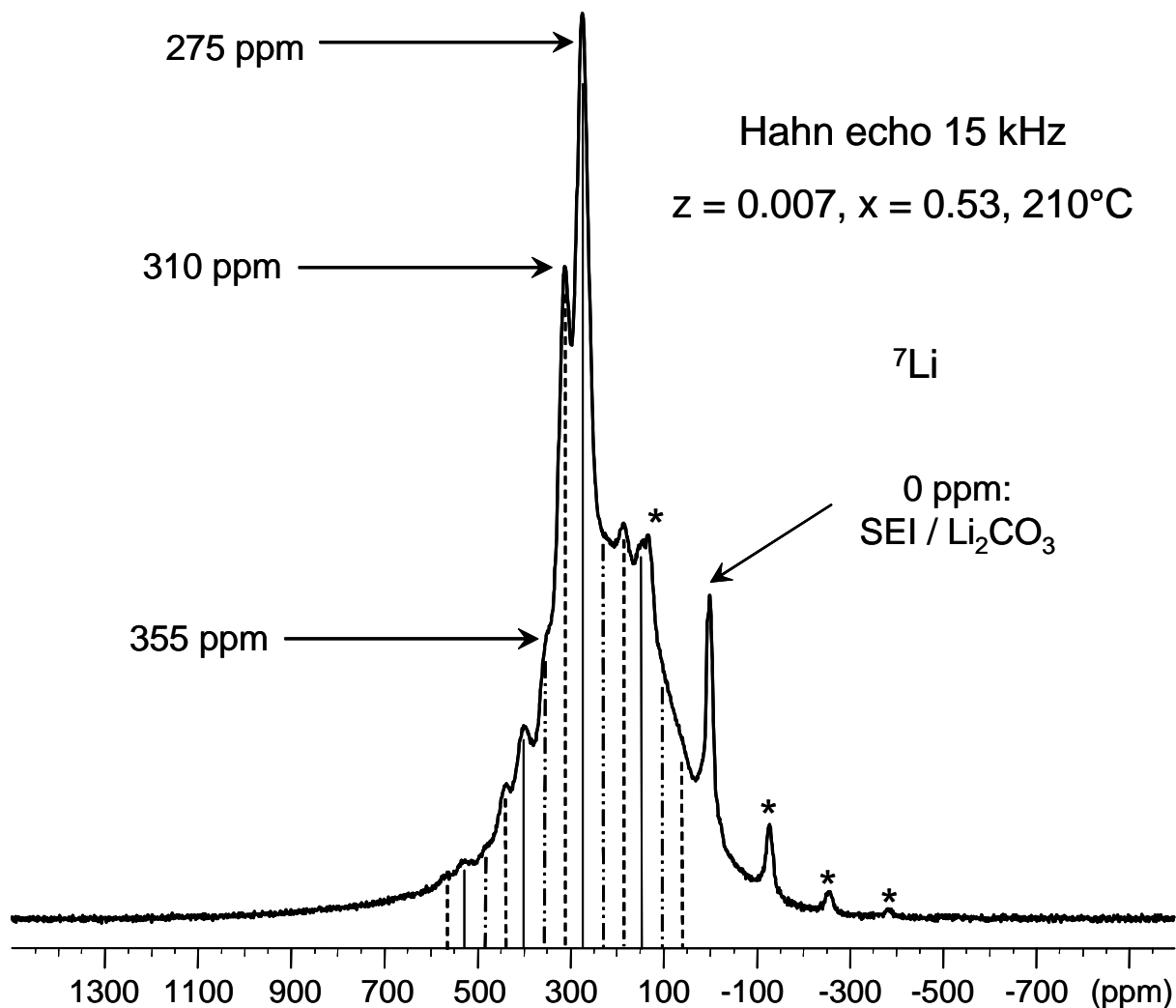
$20^\circ$  ( $2\theta$ ) sur le diffractogramme (a) est dû à la présence de silice amorphe utilisée lors de la préparation des échantillons de RMN. Le spectre de RMN correspondant, reporté à la **figure A-III-8**, montre clairement la présence d'un signal large ainsi que l'apparition des trois signaux mentionnés ci-dessus à 265, 305 et 350 ppm. Il est donc clair que ces trois signaux correspondent au lithium dans la phase spinelle.



*Figure A-III-8 : Spectre de RMN du  ${}^7\text{Li}$  enregistré en rotation à l'angle magique en mode écho synchronisé de la phase spinelle issue du chauffage à  $210^\circ\text{C}$  de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.48}\text{NiO}_2$ . Le signal large est représenté par un trait discontinu (vitesse de rotation : 15 kHz, \* : bandes de rotation du signal à 0 ppm).*

Comme cela a été indiqué dans la partie « préparation des matériaux », plusieurs phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  de compositions différentes ( $0.47 \leq x \leq 0.53$ ) ont été préparées à partir de précurseurs  $\text{LiNiO}_2$  différents et chauffées à des températures comprises entre

200°C et 250°C. Les spectres de RMN correspondant, ainsi que nous le détaillons au chapitre suivant, montrent des similitudes importantes : outre le signal à 0 ppm et ses bandes de rotation, un jeu de trois signaux également avec leurs bandes de rotation est observé, comme le montre la **figure A-III-9** dans le cas de  $\text{Li}_{0.53}\text{NiO}_2$  chauffé à 210°C.



*Figure A-III-9: Spectre de RMN du  ${}^7\text{Li}$  enregistré en rotation à l'angle magique en mode écho synchronisé de la phase spinelle issue du chauffage à 210°C de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.53}\text{NiO}_2$ . Les positions isotropes des signaux de RMN sont montrés à l'aide de flèches et leurs bandes de rotation à l'aide de traits verticaux (vitesse de rotation : 15 kHz, \* : bandes de rotation du signal à 0 ppm).*

La **figure A-III-10** montre ainsi les spectres de RMN des différentes phases spinelle synthétisées. De plus, pour plusieurs matériaux, nous avons constaté que le rapport des intensités des trois signaux évolue lorsque la température augmente, comme nous l'avons déjà

remarqué dans le cas de la transformation graduelle présentée à la **figure A-III-6**. Les positions des signaux sont identiques pour tous les matériaux excepté pour une phase, dont le spectre de RMN est présenté à la **figure A-III-9** (pour laquelle les signaux sont déplacés de 10 ppm par rapport aux autres échantillons), sans raison apparente. On constate également quelques fluctuations de 10°C à 20°C pour la température de transformation de la phase spinelle et également des fluctuations dans le rapport des intensités de ces trois signaux. Nous n'avons pas pu cependant établir une corrélation entre ces caractéristiques et la stœchiométrie réelle de la phase spinelle, ni avec le taux réel de nickel dans le précurseur  $\text{LiNiO}_2$ . Il convient également de noter que les spectres de RMN de deux échantillons préparés dans des conditions identiques présentent des différences significatives.

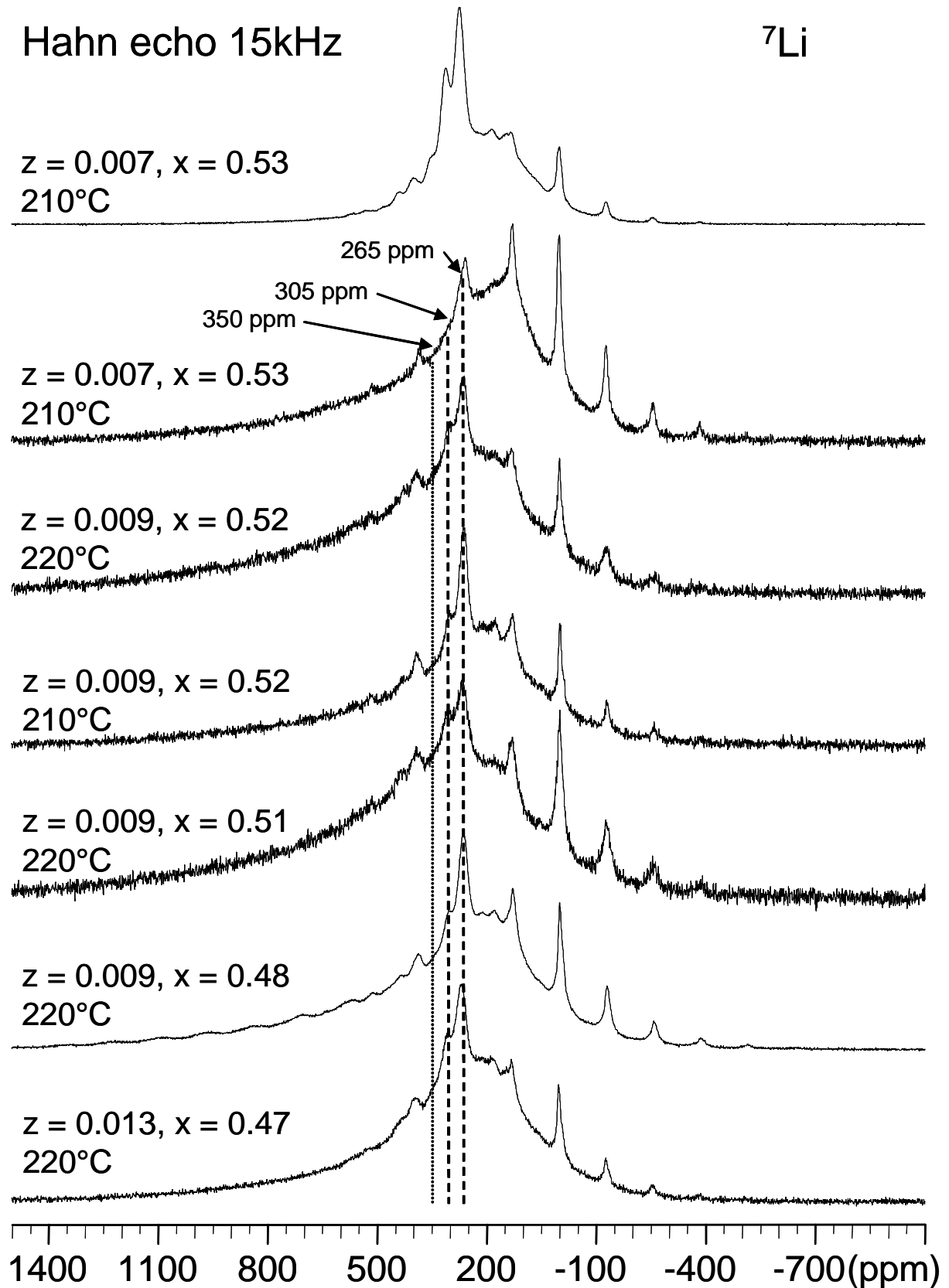
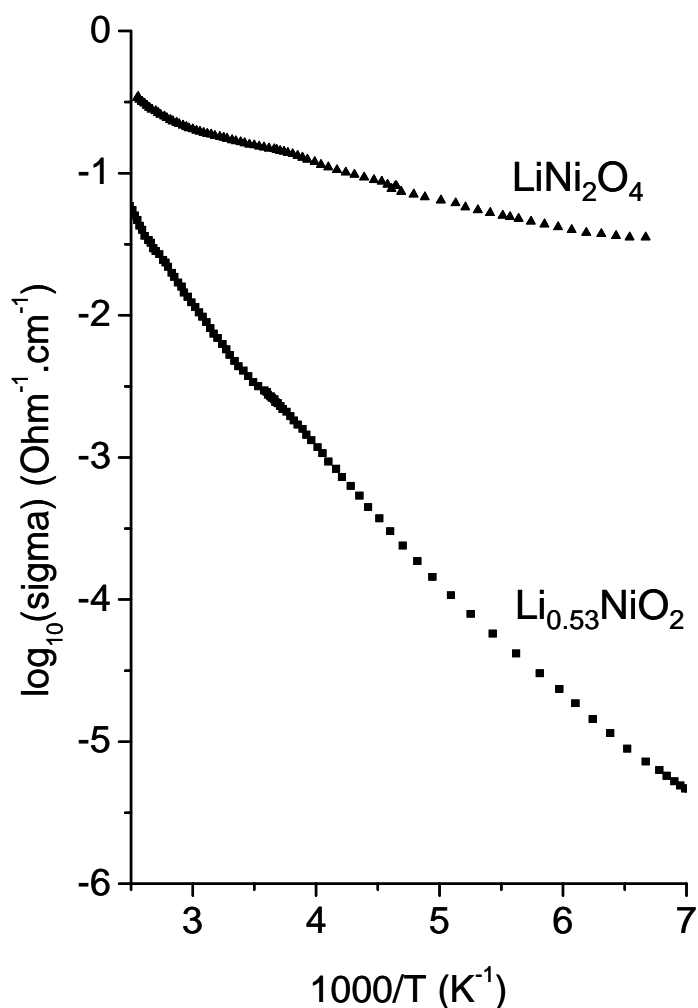


Figure A-III-10 : Spectres de RMN du  ${}^7\text{Li}$  enregistrés en rotation à l'angle magique des différentes phases spinelle synthétisées à partir des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  désintercalées en phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  et chauffées à  $210^\circ\text{C}$  ou  $220^\circ\text{C}$  (écho synchronisé à 15 kHz).

Les résultats des mesures de conductivité électronique de la phase spinelle, reportés à la **figure A-III-11** et dans le **tableau A-III-3**, montrent une conductivité plus forte et une énergie d'activation plus faible que dans le cas du composé désintercalé  $\text{Li}_{0.53}\text{NiO}_2$  pour lequel nous avons conclu que les phénomènes de hopping ionique et électronique étaient couplés [15].



*Figure A-III-11* : Variation thermique du logarithme de la conductivité de la phase  $\text{Li}_{0.53}\text{NiO}_2$  et de la phase spinelle obtenue après chauffage de cette dernière à  $210^\circ\text{C}$  (pastilles non frittées).

	$\sigma$ ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) at R.T.	$E_a$ (eV)	Temperature range (K)
$\text{Li}_{0.53}\text{NiO}_2$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	0.25	295-395
$\text{LiNi}_2\text{O}_4$	0.17	0.05	160-340

*Tableau A-III-3* : Résultats de conductivité électronique des phases  $\text{Li}_{0.53}\text{NiO}_2$  et  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ .

### III. 5. Etude théorique

Nous avons utilisé les calculs *ab initio* afin d'estimer la densité de spin polarisé transférée de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  vers le noyau de lithium et de comprendre le mécanisme de transfert de cette densité de spin polarisé d'un site octaédrique vers un site tétraédrique. Ces calculs ont été effectués tout d'abord sur la phase spinelle stœchiométrique  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ . Par ailleurs, le défaut de stœchiométrie couramment rencontré dans les phases spinelle lithiées est un excès de lithium dans le site octaédrique 16d du métal de transition, même si une telle hypothèse n'est a priori pas attendue dans notre cas. De ce fait, afin d'autoriser ce type de défaut, des calculs *ab initio* ont également été effectués pour la phase spinelle surstœchiométrique en lithium  $[\text{Li}_8]^{8a}[\text{LiNi}_{15}]^{16d}\text{O}_{32}$  pour laquelle un atome de nickel en site 16d est substitué à un atome de lithium, ce dernier jouant le rôle de défaut. Le degré d'oxydation moyen des ions nickel est alors de « 3.66+ ». Par souci de comparaison avec la phase surstœchiométrique et afin d'autoriser éventuellement des ions nickel de charge différente, nous avons considéré la phase spinelle stœchiométrique  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$  dans les calculs *ab initio*.

Afin de pouvoir considérer des mailles cristallographiques de taille conséquente (56 atomes dans notre cas), nous avons choisi des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des pseudopotentiels, méthode qui traite uniquement des électrons de valence. Nous avons alors considéré que le signe et l'amplitude de la densité de spin électronique sur le noyau de lithium est directement fonction du signe et de l'amplitude de la densité de spin électronique dans l'orbitale 2s du lithium, comme Carlier et al. l'avaient fait pour des oxydes à coordination octaédrique pour l'ion lithium [1].

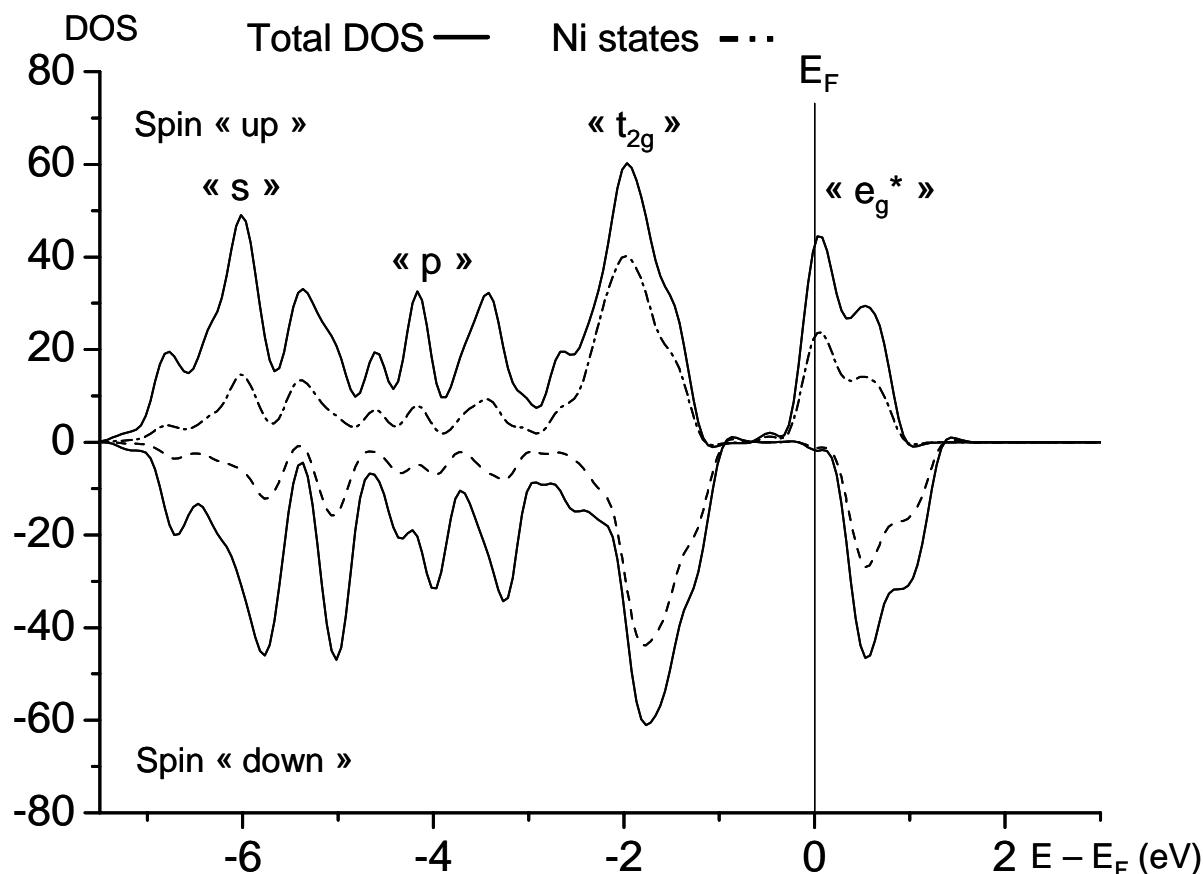
Nous avons utilisé la méthode *ab initio* des pseudopotentiels telle qu'elle est proposée par le programme VASP (Vienna ab initio Simulation Package) [16,17]. Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation du gradient de champ généralisé (GGA). Une base d'ondes planes avec une limite de 400 eV a été choisie avec un nombre de points k de l'espace réciproque de  $2*2*2$  pour les deux supermailles  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$  et  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$ . Pour ces valeurs l'énergie totale a convergé.

III. 5. 1. La phase spinelle stœchiométrique  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$ .

## III. 5. 1. 1. Les densités d'état (DOS)

L'analyse des courbes de densités d'état de spin « up » et « down » permet de connaître l'état de spin théorique des ions nickel dans la phase  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$ . Les DOS totales et les états du nickel calculés pour la phase  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  sont représentés à la **figure A-III-12**.

La comparaison des DOS totales avec les DOS du nickel pour  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  nous permet de retrouver les différentes orbitales mises en jeu dans la phase spinelle : on retrouve ainsi les niveaux de plus basses énergies à fort caractère « s » et « 2p » de l'atome d'oxygène, les niveaux 2p correspondant aux niveaux  $e_g$ ,  $a_{1g}$  et  $t_{1u}$  de la **figure G-6**. Les niveaux suivants, à plus haute énergie, correspondent aux niveaux quasi non liants  $t_{2g}$  alors que les niveaux les plus hauts en énergie correspondent aux niveaux antiliants  $e_g^*$ . Bien que les niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g^*$  possèdent un fort caractère 3d du nickel comme le montre la **figure A-III-12**, on note également une contribution non négligeable des atomes d'oxygène.



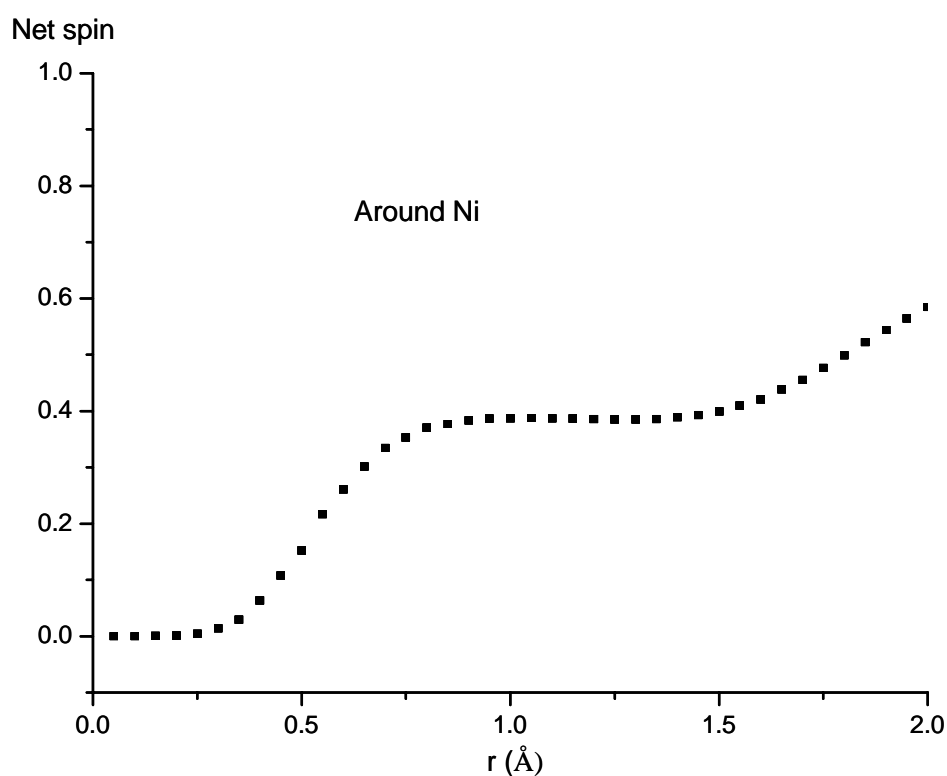
*Figure A-III-12* : Densités d'état totales (trait continu) et densités d'état des 16 atomes de nickel (trait pointillés) calculées pour la phase stœchiométrique  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$ .  $E_F$  représente le niveau de Fermi.



L'analyse des DOS de la phase  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$  nous indique bien que les ions  $\text{Ni}^{3+}$  se trouvent dans une configuration bas spin  $t_{2g}^6 e_g^1$  puisque le niveau de Fermi se situe au dessus des états  $t_{2g}$  « spin up » et « spin down ».

### III. 5. 1. 2. Densité de spin sur le nickel

Nous avons intégré la densité de spin polarisé (différence des densités de spin (up moins down)) présente autour des ions nickel dans  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ . Les résultats, reportés à la **figure A-III-13** montrent un seul type de nickel ; il possède une quantité de spin proche de 0.4 comme le montre le plateau correspondant à une sphère d'un angström de rayon.



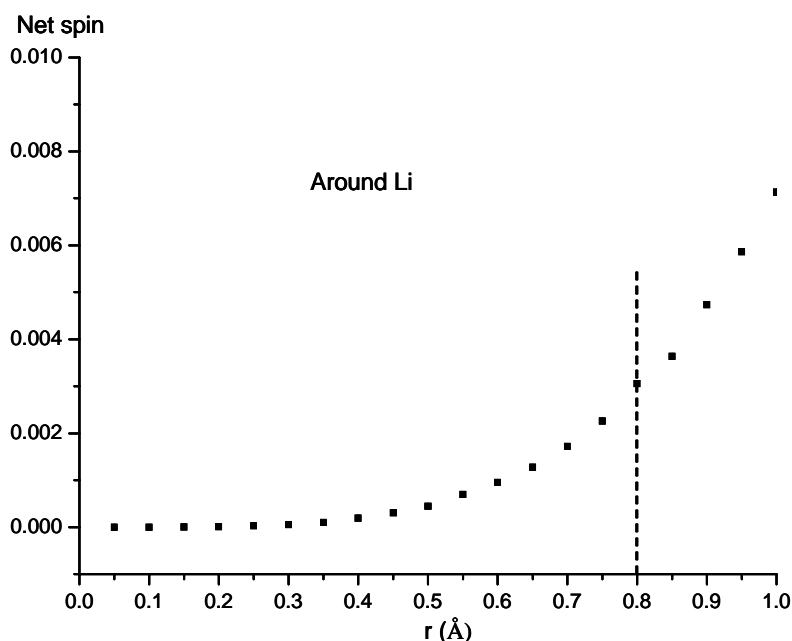
*Figure A-III-13 : Courbe d'intégration de la densité de spin polarisé autour du nickel dans la phase  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$  dans une sphère de rayon  $r$  variable.*

Bien que présentant un très fort caractère 3d du nickel, l'orbitale antiliante  $e_g^*$ , qui porte le spin électronique, possède une contribution provenant de l'oxygène (la liaison Ni-O n'est pas purement ionique mais iono-covalente en réalité). Sur ces considérations, la valeur de densité de spin de 0.4 trouvée pour le noyau de nickel est en très bon accord avec le degré d'oxydation moyen « 3.5+ » des ions nickel dans une configuration électronique de type bas spin, qui conduirait à une densité de spin électronique de 0.5. Il convient de remarquer que la taille de la supermaille ( $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$ ) aurait permis de différencier les ions nickel avec des

charges différentes si un tel système était plus stable que celui présentant des ions nickel de charge 3.5+. Cependant, notre calcul par DFT avec l'approximation utilisée (GGA), ne tend pas à localiser les charges dans de tels composés [18].

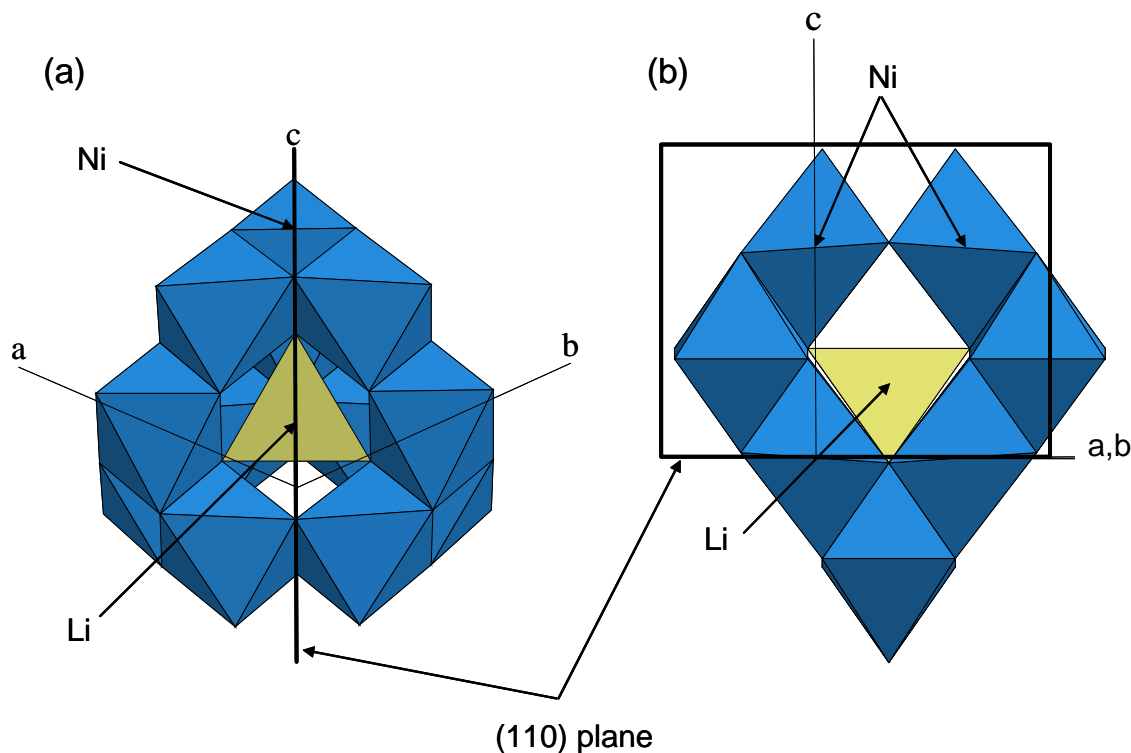
### III. 5. 1. 3. Densité de spin transférée sur le lithium

La courbe d'intégration de la densité de spin polarisé autour du lithium dans la phase  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  illustrée à la **figure A-III-14** montre que la polarisation de la densité de spin reçue par le lithium est positive. D'après des résultats antérieurs obtenus par Carlier et al., une estimation approximative du déplacement de RMN attendu peut être donnée. En effet, en considérant une sphère de 0.8 Å de rayon pour attribuer le spin électronique localisé sur le noyau de lithium, il s'avère que les rapports entre le déplacement de RMN à température ambiante et la quantité de spins calculée sont identiques dans le cas de la configuration Li-O-Ni<sup>3+</sup> à 180° dans les phases  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$  ( $0.8 \cdot 10^{-3}$  ; 110 ppm) et  $\text{LiNiO}_2$  ( $5.3 \cdot 10^{-3}$  ; 720 ppm) [1]. Sur ces considérations, on peut alors estimer le déplacement de RMN à température ambiante dans le cas de la spinelle connaissant la quantité de spin calculée : cette dernière correspondrait à un déplacement de contact de Fermi de 380 ppm. Ce raisonnement repose sur l'approximation suivante : le rapport entre la quantité de spin portée par le nickel à température ambiante et celui à 0 K (où tous les électrons sont alignés avec le champ magnétique) est le même pour  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$  et  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ .



*Figure A-III-14 : Courbe d'intégration de la densité de spin polarisé autour du lithium dans la phase  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$  dans une sphère de rayon  $r$  variable.*

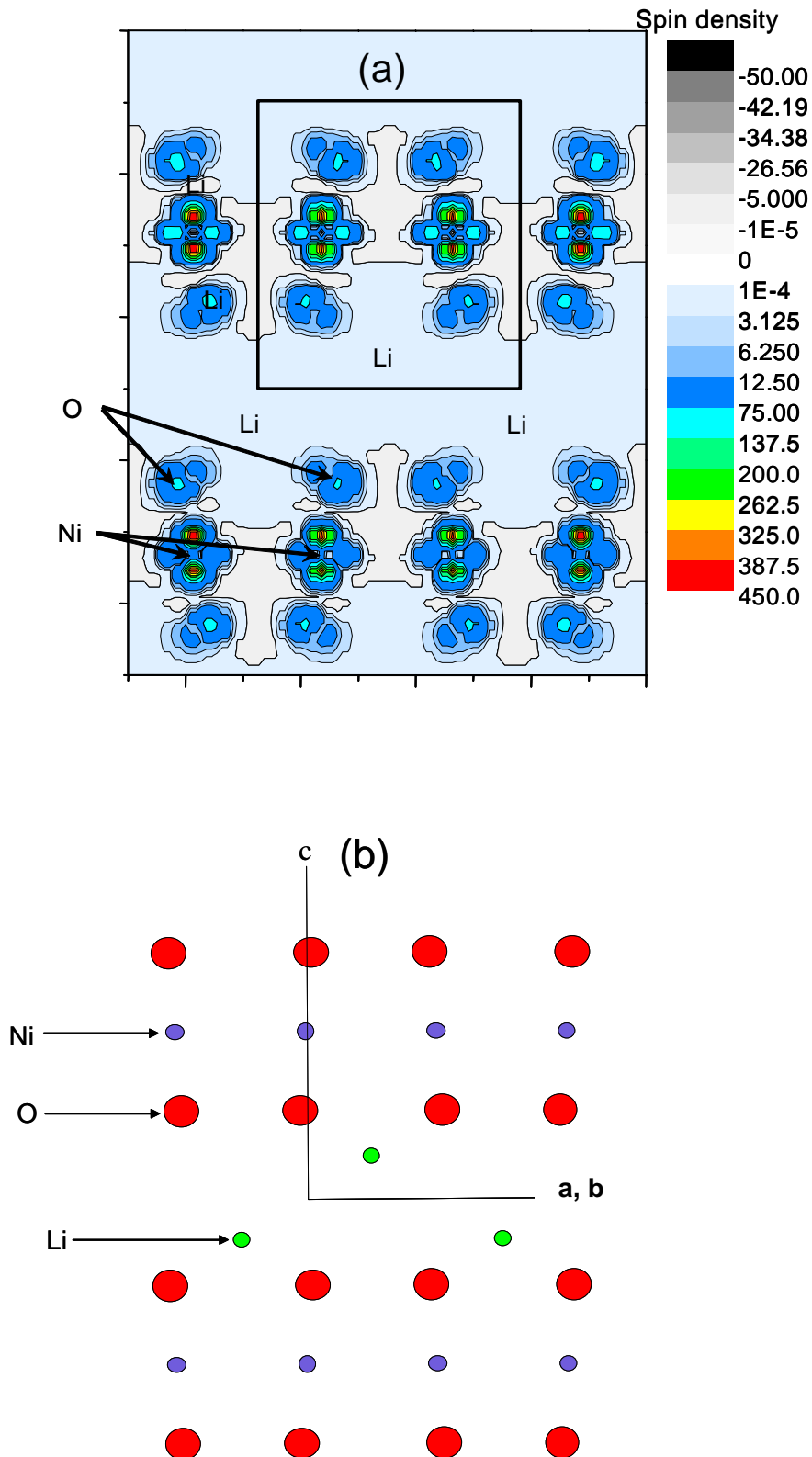
Compte tenu de l'environnement du lithium en site tétraédrique dans la structure spinelle comme le montre la **figure A-III-15**, nous avons choisi de considérer la projection de la densité de spin dans le plan (110).



*Figure A-III-15 : Représentation de l'environnement d'un tétraèdre  $\text{LiO}_4$  dans la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  montrant le plan (110) perpendiculaire (a) et parallèle (b) au plan de la feuille. Seuls les ions nickel mentionnés sur la figure appartiennent au plan (110).*

La **figure A-III-16** représente la section dans le plan (110) de la densité de spin de la structure spinelle stœchiométrique ainsi que les positions atomiques localisées dans ce même plan. Le plan (110) comporte des atomes de nickel, de lithium et d'oxygène, ces derniers n'étant toutefois pas exactement dans le plan mais très proches de celui-ci. La carte montre clairement une densité de spin électronique positive dans les deux lobes des orbitales antiliantes  $e_g^*$  des ions nickel qui pointent vers les ions oxygène, conformément à une coordination octaédrique. En réalité, on peut également distinguer une portion d'autres lobes appartenant soit à la même orbitale, soit à l'orbitale  $e_g^*$  restante, bien qu'elles n'appartiennent pas au plan (110). Le cas de l'oxygène est plus intéressant ; en effet, son polyèdre de coordination est une pyramide triangulaire distordue (arête Ni-Ni : 2.85 Å, arête Ni-Li : 3.35 Å) présentant des distances O-Li et O-Ni très similaires (1.91 Å vs. 1.93 Å). Par conséquent, les orbitales intervenant dans le mécanisme de transfert de densité de spin électronique ne sont pas celles rencontrées dans le cas des composés lamellaires, où l'atome

d'oxygène, en site octaédrique, est hexacoordiné avec les lithium et les métaux de transition. De ce fait, les orbitales de l'oxygène dans la phase spinelle ne pointent pas exactement vers les atomes de nickel et de lithium. Il existe cependant un recouvrement significatif avec l'orbitale  $e_g^*$  du nickel de telle sorte qu'une densité de spin électronique positive soit transférée sur le noyau de lithium. Le mécanisme de transfert est donc, dans ce cas, un mécanisme de délocalisation, bien que les orbitales de l'oxygène ne soient pas idéalement orientées. Chaque noyau de lithium reçoit une densité de spin électronique positive provenant des douze ions nickel avec une configuration Li-O-Ni de  $122^\circ$  et un degré d'oxydation moyen pour l'ion nickel de « 3.5+ ». Ainsi, chaque ion  $\text{Ni}^{3+}$  transfère  $0.47 \cdot 10^{-3}$  spin sur le lithium (soit un sixième de la valeur calculée  $2.8 \cdot 10^{-3}$ ), ce qui représente un peu plus de la moitié de la densité de spin électronique transférée sur le lithium dans le cas d'une configuration à  $180^\circ$  pour les composés lamellaires  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$  dans lesquels les orbitales de l'oxygène sont idéalement orientées.

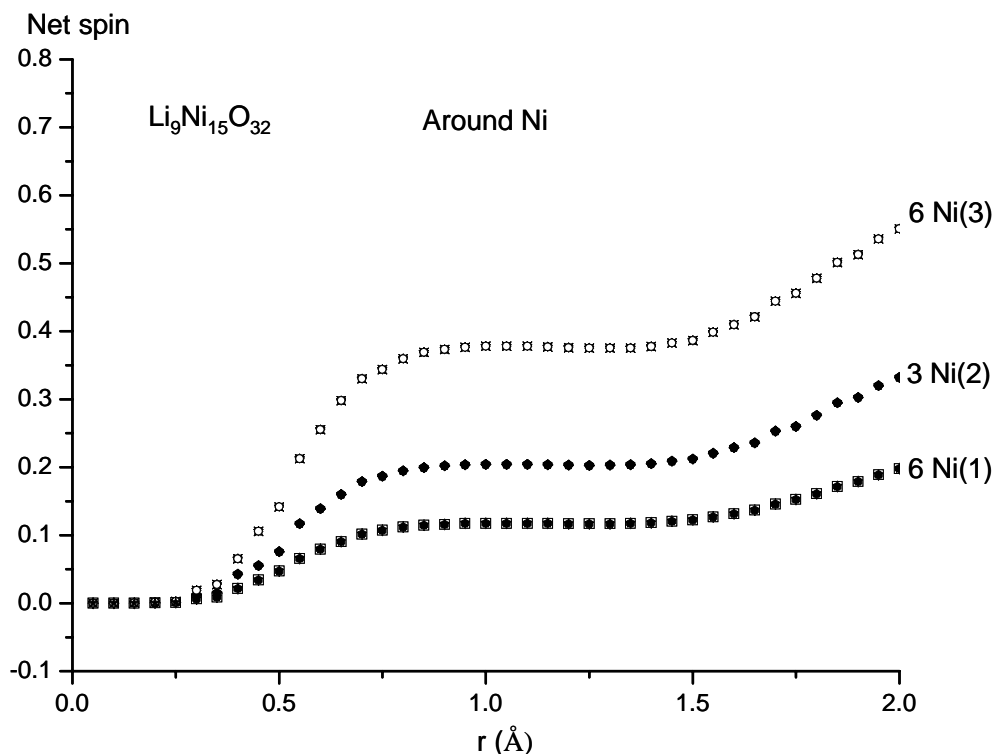


*Figure A-III-16:* (a) Carte de densité de spin dans le plan (110) d'après les résultats des calculs de DFT de la phase  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$ . (b) Positions du lithium, du nickel et de l'oxygène dans le plan (110). Les atomes de nickel et de lithium encadrés sur la carte de densité de spin (a) sont ceux que l'on retrouve sur la **figure A-III-15b**.

III. 5. 2. La phase spinelle surstoéchiométrique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$ .

III. 5. 2. 1. Densité de spin sur le nickel

La **figure A-III-17** montre la courbe d'intégration de la densité de spin polarisé autour des différents ions nickel de la structure  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$ .



*Figure A-III-17 : Courbes d'intégration de la densité de spin polarisé autour des différents noyaux de nickel de la phase hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  dans une sphère de rayon  $r$  variable.*

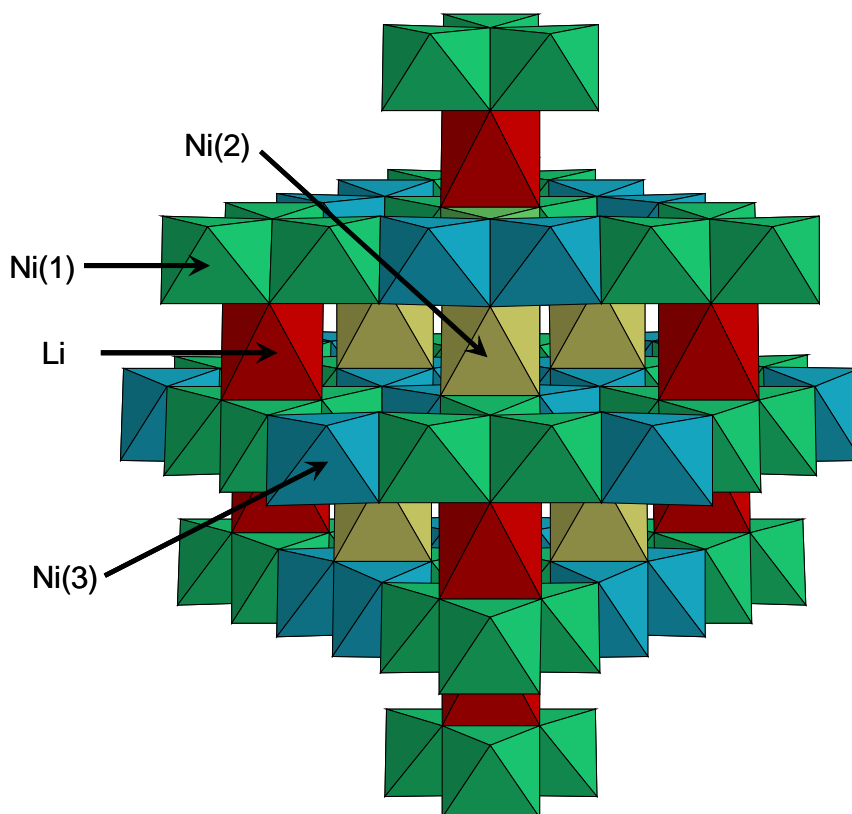
Trois types de nickel sont identifiés en fonction de la quantité de spin présente sur leur noyau. Ils correspondent à différentes situations vis-à-vis de l'ion  $\text{Li}^+$  supplémentaire situé en site 16d :

- Six ions nickel, notés Ni(1), dont les octaèdres  $\text{Ni}(1)\text{O}_6$  distordus (distances  $\text{Ni}(1)\text{-O}$  :  $2 \times 1.86 \text{ \AA}$ ,  $1 \times 1.91 \text{ \AA}$ ,  $1 \times 1.92 \text{ \AA}$ ,  $2 \times 1.93 \text{ \AA}$ ) partagent une arête avec l'octaèdre  $\text{LiO}_6$ , sont fortement affectés : ils portent une faible densité de spin, ce qui les rend proches des ions diamagnétiques  $\text{Ni}^{4+}$ .
- Trois ions nickel, notés Ni(2) présentent une densité de spin plus forte (i.e. ils sont moins chargés que l'ion  $\text{Ni}^{4+}$ ) mais toutefois plus faible que dans le cas de la spinelle stœchiométrique. Ces ions Ni(2) appartiennent à la chaîne d'octaèdre C1 liée par des arêtes  $\text{Ni}(1)\text{O}_6\text{-LiO}_6$  : ils partagent deux arêtes opposées avec les octaèdres  $\text{Ni}(1)\text{O}_6$  pour former la chaîne d'octaèdres  $\text{LiO}_6\text{-Ni}(1)\text{O}_6\text{-Ni}(2)\text{O}_6\text{-Ni}(1)\text{O}_6\text{-LiO}_6$ . Il convient de

préciser que les atomes Ni(2) n'appartiennent donc pas à la première sphère de coordination cationique des ions  $\text{Li}^+$  en site octaédrique. Les octaèdres  $\text{Ni}(2)\text{O}_6$ , moins distordus que les octaèdres  $\text{Ni}(1)\text{O}_6$ , présentent 2 distances Ni-O différentes ( $4 \times 1.91 \text{ \AA}$ ,  $2 \times 1.93 \text{ \AA}$ ).

- Les six ions nickel restant ne sont pas affectés par les défauts  $\text{LiO}_6$  et portent exactement la même densité de spin électronique que dans le cas de la phase spinelle stœchiométrique ( $\text{Ni}^{3.5+}$ ), bien qu'ils partagent deux arêtes avec deux octaèdres  $\text{Ni}(1)\text{O}_6$ . Ils n'appartiennent cependant pas à la chaîne d'octaèdres formée par le lithium, Ni(1) et Ni(2). Les octaèdres  $\text{Ni}(3)\text{O}_6$  sont caractérisés par 2 types de distance Ni(3)-O différentes :  $4 \times 1.92 \text{ \AA}$ ,  $2 \times 1.93 \text{ \AA}$ .

On peut visualiser les environnements des différents types de nickel sur la **figure A-III-18**.



*Figure A-III-18 : Représentation de la structure spinelle hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  en fonction des différents types de nickel déterminés d'après les calculs de DFT.*

Une autre méthode pour caractériser l'état de spin d'un élément de transition consiste à considérer les courbes de densités d'état de spin « up » et « down », représentées sur la **figure A-III-19**.

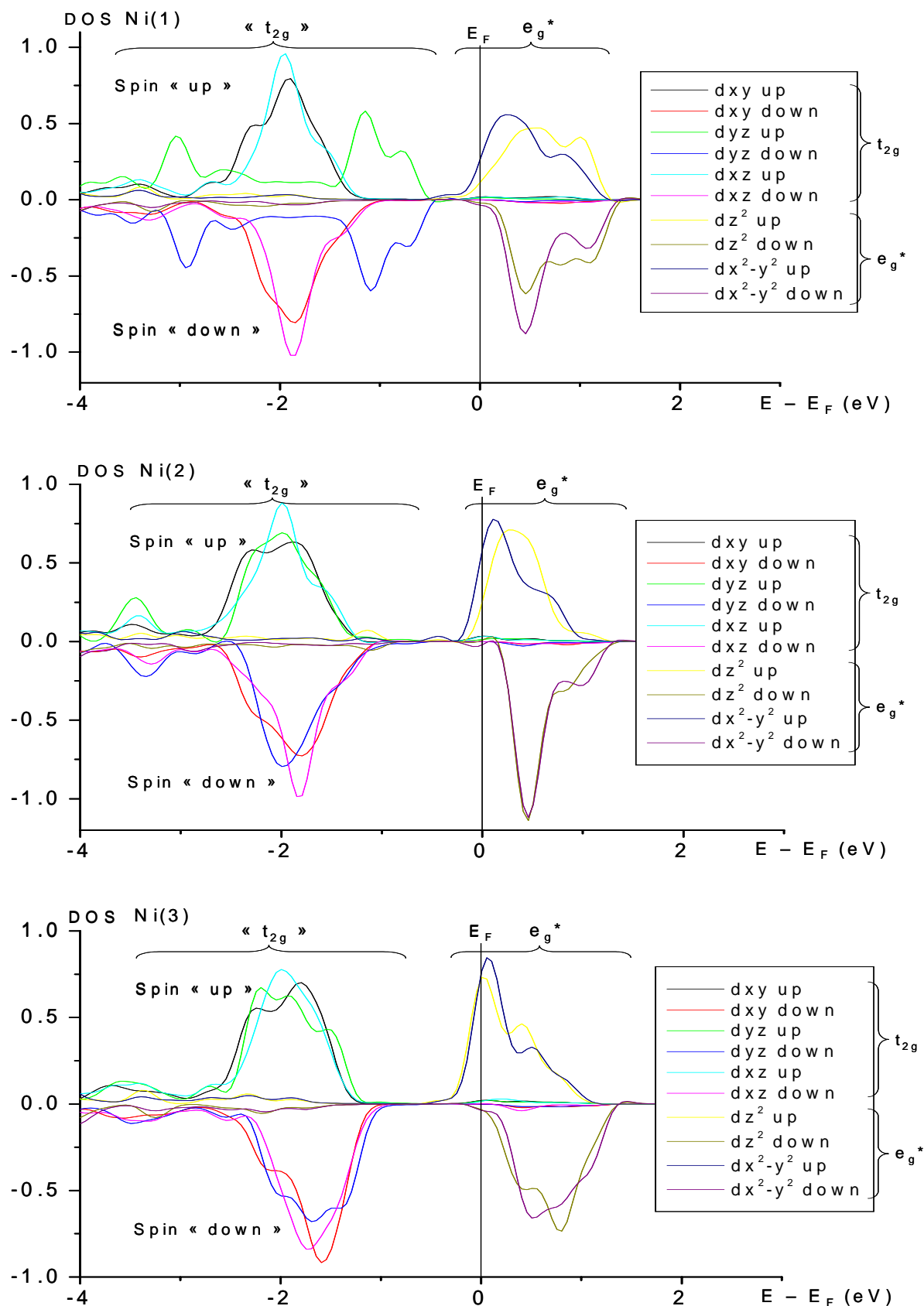


Figure A-III-19 : Densités d'état calculées pour les différents types de nickel Ni(1), Ni(2) et Ni(3) dans la phase hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$ .  $E_F$  représente le niveau de Fermi.



L'occupation différente des orbitales antiliantes  $e_g^*$  par les spins électroniques confirme l'existence de trois types de nickel différents. En effet, on constate que les orbitales  $e_g^*$  sont presque vides pour Ni(1) confirmant le caractère quasi diamagnétique ( $\text{Ni}^{4+}$ ) des ions nickel liés avec l'octaèdre  $\text{LiO}_6$  déduit auparavant de la courbe d'intégration de spin polarisé (valeur de spin très faible de 0.1 sur Ni(1)). Les états  $e_g^*$  « spin up » dans le cas de Ni(3) sont partiellement occupés, suggérant que Ni(3) possède une charge « 3.5+ » comme dans la phase  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  stœchiométrique, ce qui est en accord avec les résultats obtenus en intégrant la densité de spin polarisé autour de Ni(3). Les DOS de Ni(2) montrent enfin une occupation intermédiaire des orbitales  $e_g^*$ . L'ion Ni(2) se trouve donc moyennement affecté par le défaut  $\text{LiO}_6$  comme le montre sa courbe d'intégration de spin polarisé.

Il convient également de remarquer que les orbitales  $e_g^*$  (pointant vers les ions oxygène) de Ni(1) et Ni(2) – à savoir les ions nickel les plus affectés par le défaut  $\text{LiO}_6$  – ne sont pas équivalentes : la distorsion des octaèdres  $\text{Ni(1)O}_6$  et  $\text{Ni(2)O}_6$  observée lève ainsi leur dégénérescence.

Par ailleurs, il est à noter que pour Ni(1) l'allure de la densité d'état correspondant à l'orbitale  $d_{yz}$  est différente des deux autres orbitales  $t_{2g}$  non liantes. On peut donc penser que ceci est lié à l'environnement asymétrique observé pour Ni(1) (présence du défaut  $\text{LiO}_6$  de plus grande taille) et de la distorsion de l'octaèdre  $\text{Ni(1)O}_6$  qui en résulte.

Pour tenir compte de la substitution  $\text{Li} / \ll \text{Ni}^{3.5+} \gg$ , le calcul a donc modifié les charges sur les ions nickel voisins, plus précisément sur ceux partageant une arête avec  $\text{LiO}_6$  (nickel de type Ni(1)), et dans une moindre mesure, sur les ions nickel de type Ni(2), suggérant que l'influence du lithium supplémentaire est transmise par les orbitales  $t_{2g}$  (pointant directement vers le milieu des arêtes opposées). Par ailleurs, le degré d'oxydation moyen « 3.66+ » des atomes de nickel dans ce composé affaiblit la densité de spin globale par rapport à celle de la phase stœchiométrique.

### III. 5. 2. 2. Densité de spin transférée sur le lithium

La **figure A-III-20** représente la courbe d'intégration de la densité de spin polarisé autour des différents noyaux de lithium de la phase hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  dans une sphère de rayon  $r$  variable.

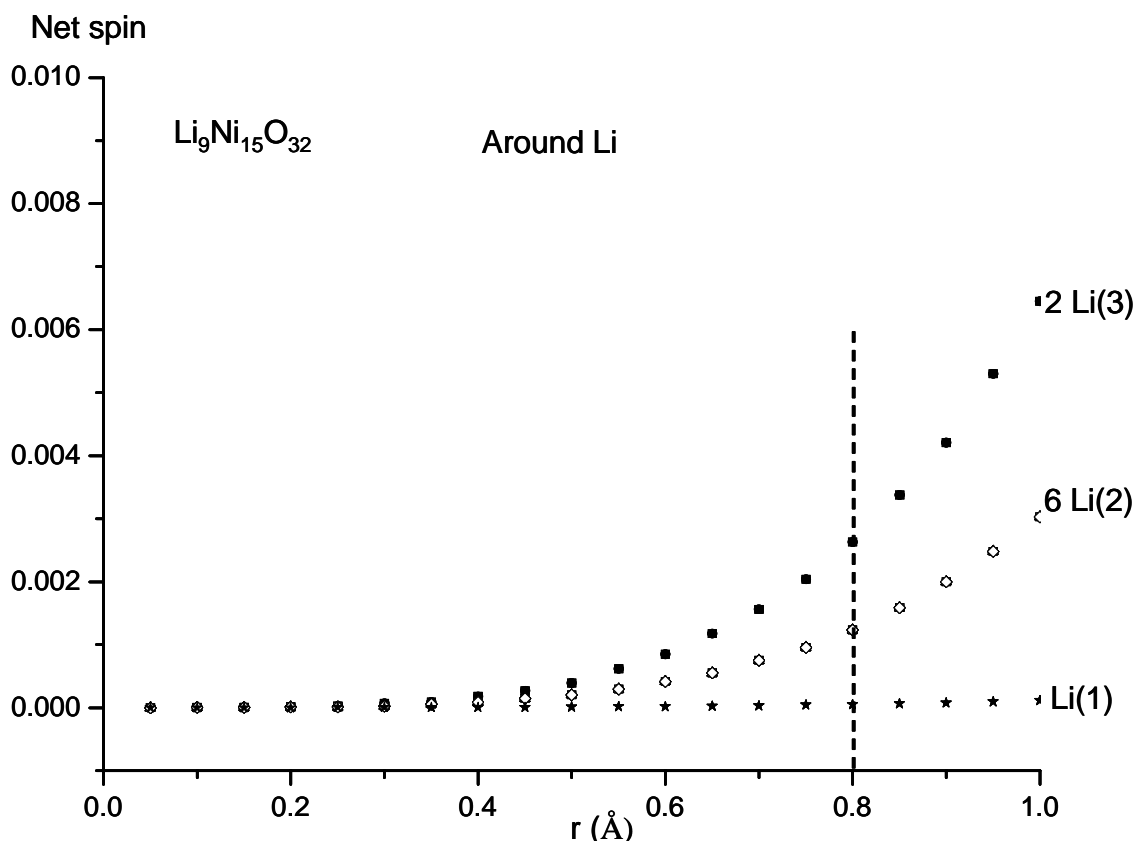


Figure A-III-20 : Courbes d'intégration de la densité de spin polarisé autour des différents noyaux de lithium de la phase hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  dans une sphère de rayon  $r$  variable.

On distingue trois types de lithium :

- Le lithium Li(1) ne reçoit pas de densité de spin électronique sur son noyau. Il s'agit du lithium situé en site octaédrique, ce qui est en accord avec le fait que sa première sphère de coordination est exclusivement composée d'ions Ni(1) presque diamagnétiques comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

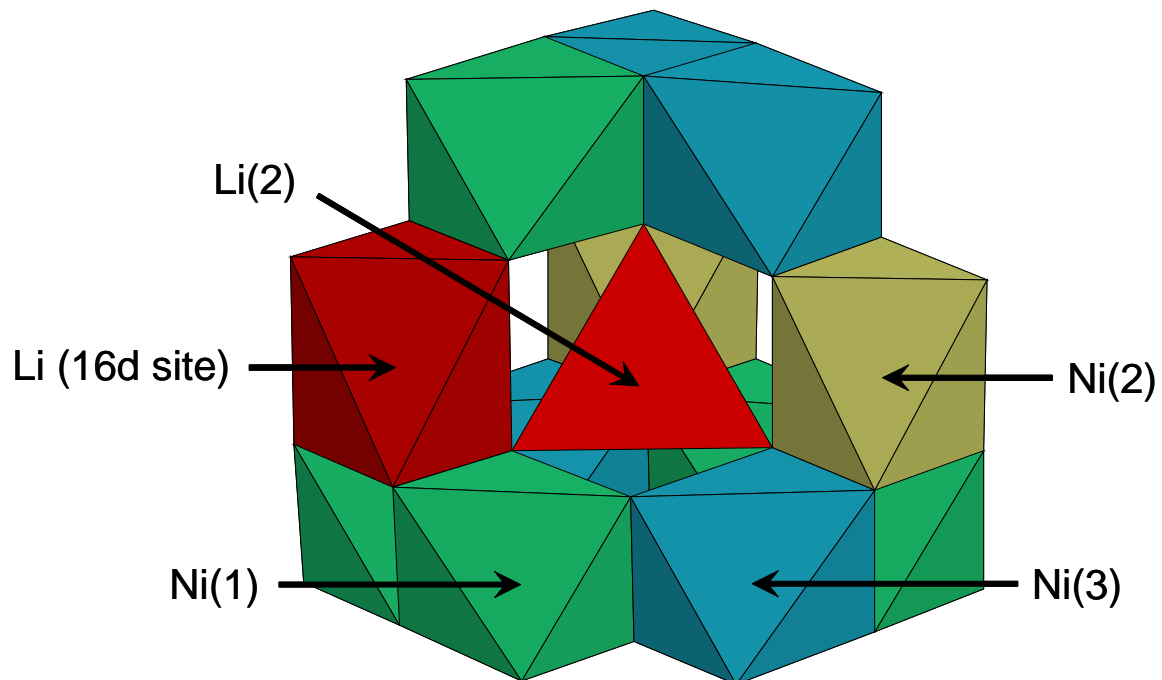
- Six ions lithium notés Li(2) possèdent une quantité de spin à polarisation positive mais reçoivent toutefois moins de densité de spin électronique que dans le cas de la phase spinelle stœchiométrique. Ceci s'explique d'un point de vue géométrique par le fait qu'ils ont seulement onze connexions Li(2)-O-Ni (formant un angle de  $122^\circ$ ) sur douze possibles, la dernière étant remplacée par la connexion Li(2)-O-Li(site octaédrique). Toutefois, ils ne reçoivent pas les onze douzièmes de la densité de spin transférée sur le lithium de la phase  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  stœchiométrique (mais seulement la moitié). Une analyse réalisée sur la base des charges différentes portées par les ions nickel environnants Li(2), comme le montre la **figure A-III-21**, semble apporter une explication à la faiblesse de cette quantité de spin

transférée. En effet, parmi les onze ions nickel environnant  $\text{Li}(2)$ , quatre d'entre eux sont de type  $\text{Ni}(3)$  (non affectés par le défaut  $\text{LiO}_6$ , c'est-à-dire proches des ions «  $\text{Ni}^{3.5+}$  » de la phase stœchiométrique), deux autres sont de type  $\text{Ni}(2)$  de densité de spin intermédiaire, les cinq ions nickel restants étant de type  $\text{Ni}(1)$  (proches des ions  $\text{Ni}^{4+}$ ). A partir des densités de spin portées par chaque type d'ions nickel (**Figure A-III-17**) - les spins portés par  $\text{Ni}(1)$  et  $\text{Ni}(2)$  représentent respectivement le quart et la moitié du spin porté par les ions nickel  $\text{Ni}(3)$ , ces derniers présentant un spin identique au cas de la phase spinelle stœchiométrique – on peut alors estimer la densité de spin (DS) reçue par  $\text{Li}(2)$  par rapport à celle du lithium situé en site tétraédrique de la phase spinelle stœchiométrique :

$$DS_{\text{Li}(2)} \cong 1/12 * (2*1/2+5*1/4+4) DS_{\text{Li}} \text{ dans la phase spinelle stœchiométrique}$$

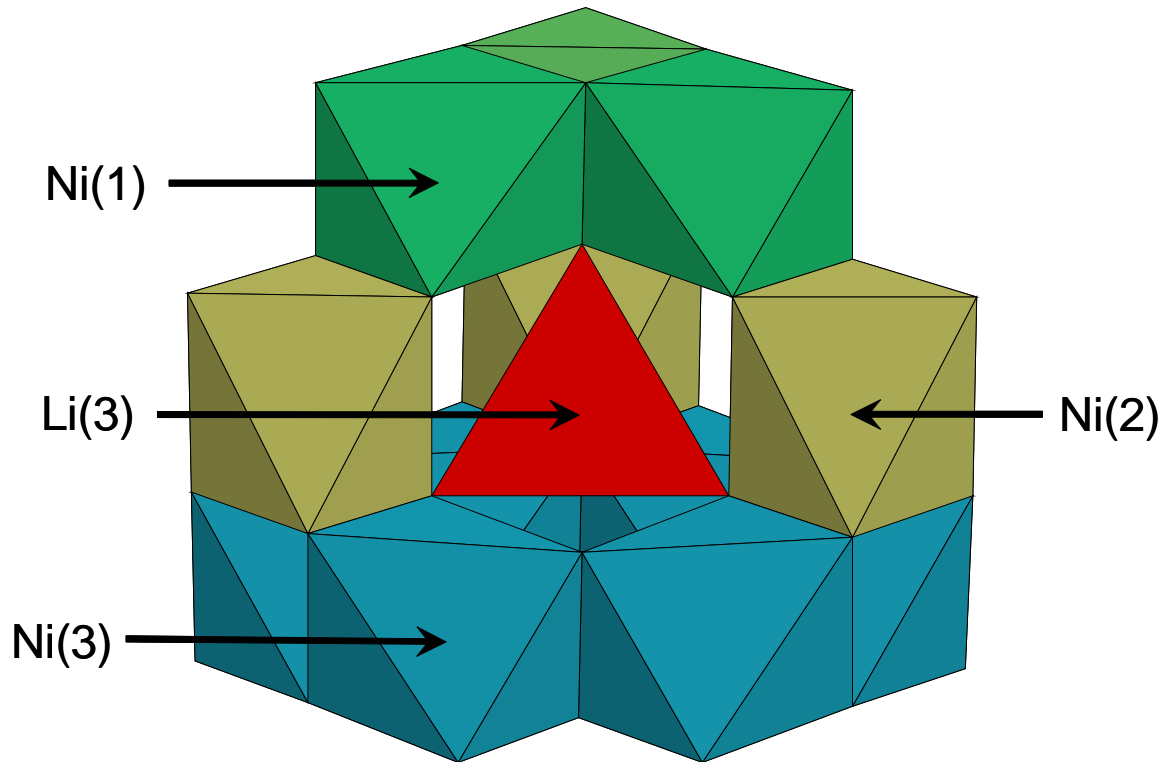
$$DS_{\text{Li}(2)} \cong 25/48 DS_{\text{Li}} \text{ dans la phase spinelle stœchiométrique}$$

Ce calcul semble donc bien expliquer la quantité de spin reçue par  $\text{Li}(2)$  mais nous verrons plus loin que la situation n'est pas si simple.



*Figure A-III-21 : Environnement de  $\text{Li}(2)$  dans la structure hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  représenté avec les ions nickel de charges différentes.*

- Deux ions lithium  $\text{Li}(3)$  en site tétraédrique reçoivent une densité de spin identique à celle transférée sur les ions lithium de la phase  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  stœchiométrique. La **figure A-III-22** illustre l'environnement de  $\text{Li}(3)$  représenté par les différents types de nickel dans la structure.



*Figure A-III-22 : Environnement de  $\text{Li}(3)$  dans la structure hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  représenté avec les ions nickel de charges différentes.*

On constate que  $\text{Li}(3)$  possède non pas douze connexions  $\text{Li}(3)\text{-O-Ni}(3)$  comme on pourrait s'y attendre en observant que sa quantité de spin polarisé est identique à celle de la phase stœchiométrique, mais trois connexions  $\text{Li}(3)\text{-O-Ni}(1)$ , trois autres  $\text{Li}(3)\text{-O-Ni}(2)$ , les six dernières étant  $\text{Li}(3)\text{-O-Ni}(3)$ . De la même manière que précédemment, on peut tenter d'estimer la densité de spin reçue par  $\text{Li}(3)$  en fonction de celle transférée par le lithium en site tétraédrique de  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  stœchiométrique. On arrive au résultat suivant :

$$DS_{\text{Li}(3)} \cong 33/48 DS_{\text{Li}} \text{ dans la phase spinelle stœchiométrique,}$$

valeur qui reste assez éloignée de la valeur calculée pour ce type de lithium (on s'attendrait en effet à  $DS_{\text{Li}(3)} \cong DS_{\text{Li}}$  dans la phase spinelle stœchiométrique).

Par conséquent, on constate que les ions nickel ne transfèrent pas sur Li(3) une densité de spin proportionnelle à celles qu'ils ont eux-mêmes, suggérant que cette estimation de densité de spin est sans doute erronée compte tenu du fait que les ions Li(2) et Li(3) présentent des géométries locales (distances Li-O et angles Li-O-Ni) différentes de celles observées dans la phase stœchiométrique. En effet, lorsqu'on considère les environnements locaux, on constate que le tétraèdre  $\text{Li(2)O}_4$  possède trois distances Li(2)-O (1\*1.86 Å, 2\*1.92 Å, 1\*1.97 Å), le tétraèdre  $\text{Li(3)O}_4$  en présente deux différentes (distances Li(3)-O : 1.90 Å, 3\*1.91 Å) alors que le tétraèdre  $\text{LiO}_4$  de la phase  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  stœchiométrique est caractérisé par quatre distances Li-O identiques (4\*1.92 Å). De plus, étant donné la levée de dégénérescence observée pour les orbitales  $e_g^*$  des ions Ni(1) et Ni(2) (l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  étant plus stable), ces dernières ne transfèrent donc pas la même densité de spin électronique vers le noyau de lithium, rendant la situation plus complexe. Sur ces considérations (environnements locaux du Li et levée de dégénérescence des états  $e_g^*$ ), on est donc incapable d'estimer la densité de spin transférée sur le lithium en fonction des charges des ions nickel environnants. Par conséquent, le bon accord entre les valeurs estimée et calculée de la densité de spin reçue par Li(2) ne peut être que purement fortuit.

Le taux de lithium excédentaire choisi (afin de conserver une taille raisonnable à la maille pour le calcul) entraîne l'absence d'ions lithium identiques à ceux de la phase stœchiométrique.

Quoi qu'il en soit, le calcul suggère deux signaux de RMN supplémentaires par rapport à la phase spinelle stœchiométrique : un signal de faible intensité proche de 0 ppm et un second signal deux fois moins déplacé que celui correspondant à la phase spinelle stœchiométrique.

Nous pouvons cependant également supposer l'existence d'un hopping électronique à l'échelle de temps de la RMN qui rendrait équivalents tous les ions nickel de la structure spinelle surstœchiométrique. Dans un tel cas :

- (i) les ions Li(1) entourés par six ions «  $\text{Ni}^{3.66+}$  » avec une configuration Li-O-Ni à  $90^\circ$  (octaèdres à arêtes communes) auraient un déplacement situé à -30 ppm d'après les -15 ppm attribués à un ion  $\text{Ni}^{3+}$  dans les composés lamellaires  $\text{Li(Ni,Co)O}_2$  et ce pour la même configuration.

- (ii) Le déplacement de RMN correspondant au lithium « normal » en site tétraédrique Li(3) (avec douze configurations Li-O-Ni à  $122^\circ$ ) serait lui attendu à environ 250 ppm (en considérant douze configurations Li-O-Ni<sup>3.66+</sup> à  $122^\circ$  et le fait que la phase spinelle avec douze configurations Li-O-Ni<sup>3.5+</sup> aurait un déplacement de 380 ppm comme nous l'avons discuté avant).
- (iii) Le signal correspondant aux ions Li(2) caractérisés par onze configurations Li-O-Ni<sup>3.66+</sup> à  $122^\circ$  serait attendu aux onze douzièmes de la valeur précédente soit 230 ppm.

### III. 6. Discussion – Confrontation théorie/expérience

Sur la base des données de diffraction des rayons X, M. Guilnard a discuté les mécanismes possibles de la transformation de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$  en phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ . Entre  $110^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ , la distorsion monoclinique de  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$  disparaît pour conduire à une phase lamellaire cristallisant dans le groupe d'espace R-3m, correspondant vraisemblablement au début de la migration des ions nickel vers la couche de lithium et détruisant ainsi l'ordre Li-lacune responsable de la distorsion monoclinique. Sur les spectres de RMN, ceci se manifeste par la disparition du signal à 525 ppm que nous avons attribué à des ordres locaux Li-lacune et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  dans le chapitre A-II [15]. Ce dernier est partiellement remplacé par un signal de mobilité plus rapide, ce qui est compatible avec le fait que les couches de métaux de transition possèdent, à ce stade, des lacunes. De plus, l'hypothèse de la mobilité plus rapide est confortée par le fait qu'aucun ordre local n'a tendance à s'établir du fait de la présence désordonnée d'ions nickel dans l'espace interfeuillet. Ce signal évolue de manière drastique dans le domaine de température considéré, suggérant la poursuite de migration des ions nickel pour devenir, juste avant la transformation en phase spinelle, une distribution d'environnements assez large. Ceci se manifeste en diffraction des rayons X par la présence de deux phases cristallisant dans les groupes d'espace Fd3m (symétrie cubique) et R-3m (symétrie hexagonale) comme le montre la **figure A-III-7** alors que le spectre de RMN (**figure A-III-8**) montre à la fois un signal large ainsi que le jeu des trois signaux que l'on attribue à la phase spinelle (voir ci-dessous).

Dans le cas d'une phase spinelle parfaite, on s'attendrait, d'après les calculs effectués, à un signal de RMN unique vers 380 ppm correspondant au lithium en site tétraédrique (8a).

Comme dans le cas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , ce signal est supposé résulter d'une échange dû à un hopping électronique  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  rapide. La présence de trois signaux à 265, 305 et 350 ppm (**Figures A-III-9 et 10**) également observable en mode écho sur les spectres de RMN des phases spinelles obtenues dans notre travail suggère bien une mobilité étayée par la forte valeur de conductivité électronique de la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  par rapport à la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$  (**Figure A-III-11 et Tableau A-III-3**). Cependant, elle montre que ces phases ne présentent pas la structure idéale.

Dans l'hypothèse d'une phase surstœchiométrique en lithium, les calculs de DFT ont montré l'existence de trois ions lithium différents au regard de la densité de spin polarisé transférée vers leur noyau (**Figure A-III-20**), conduisant à un jeu de trois signaux différents respectivement déplacés de  $\delta$  ppm,  $1/2 \delta$  ppm et 0 ppm. Or, nous observons un jeu de trois signaux à 265, 305 et 350 ppm (**Figures A-III-9 et 10**) également observable en mode écho, suggérant la présence d'environnements bien définis pour les ions lithium de la structure spinelle. L'existence d'une phase surstœchiométrique en lithium de type  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  pour laquelle la densité de spin électronique transférée a été calculée en supposant l'existence d'ions nickel de charge différente ne peut donc pas expliquer les déplacements des signaux de RMN expérimentaux. Cependant, le hopping électronique  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  rapide suggéré par la forte valeur de conductivité électronique pourrait conduire à une charge effective moyenne et identique pour tous les ions nickel. Les signaux de RMN résulteraient alors d'un échange rapide de leurs environnements (les spins électroniques du nickel déterminant le déplacement de contact dans de tels composés), ce qui est conforme avec leur observation en mode écho. (Nous avons réalisé par ailleurs des mesures de RMN à température variable jusqu'à 400 K sur un matériau de structure spinelle, qui ont montré une faible diminution de la séparation de ces trois signaux, sans que l'on puisse conclure pour autant à un échange entre ceux-ci. De plus, les signaux demeurent observés en mode écho à haute température, ce qui conforte l'idée que les signaux de RMN du  $^7\text{Li}$  correspondent à des sites bien distincts au sein du matériau de telle sorte qu'aucun échange ionique n'est possible entre eux, seul le hopping électronique  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  ayant lieu). En supposant donc l'existence d'un hopping électronique rapide dans la phase hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$ , on s'attendrait à deux signaux de RMN dont les valeurs de déplacement (230 ppm et 250 ppm) seraient conformes aux résultats expérimentaux ; en revanche, un signal supplémentaire situé à -30 ppm non observé expérimentalement - mais probablement peu intense (car correspondant au défaut du lithium octaédrique) - serait également attendu. Par conséquent, là aussi, la situation ne semble pas

correspondre à l'hypothèse d'une phase spinelle surstoéchiométrique en lithium, même en considérant un hopping électronique rapide.

D'autres types de défauts sont envisageables lors de la transformation d'une phase lamellaire en phase spinelle comme l'ont discuté M. Guilmard [9] et Reed et al. dans le cas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [19]. M. Guilmard a proposé un mécanisme de formation de la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  basé sur la migration des métaux de transition des octaèdres du feuillet vers ceux de l'espace interfeuillet via les sites tétraédriques [9]. Lors de la formation de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Reed et al. supposent la formation d'une phase spinelle partiellement inverse résultant d'une occupation partielle des sites tétraédriques et octaédriques respectivement par les ions manganèse et lithium due à une dismutation partielle des ions  $\text{Mn}^{3+}$ , structure trouvée plus stable d'après les calculs [19]. En l'absence d'ordre, une telle phase devrait également cristalliser dans le groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$ . Dans le cas du nickel, les ions  $\text{Ni}^{3+}$  en configuration haut spin pourraient également être stables en coordination tétraédrique [9]. Une telle situation détruirait localement le phénomène de hopping électronique  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  et créerait des environnements spécifiques pour les ions lithium proches, avec une densité de spin électronique transférée que nous sommes incapables de prédire à l'heure actuelle, d'autant plus que les mécanismes de transfert de densité de spin d'ions métalliques localisés en site tétraédriques ne sont pas connus. De tels défauts pourraient donc être à l'origine de la complexité du spectre de RMN expérimental.

En ce qui concerne la partie finale du traitement thermique, la disparition des signaux de RMN attribués à la phase spinelle correspond à des températures pour lesquelles M. Guilmard observait la formation d'une nouvelle phase cristallisant dans le groupe d'espace  $\text{R}3\text{m}$  annonçant le début de la décomposition du matériau avec perte d'oxygène, réduction d'ions nickel et perte éventuelle de lithium [9]. Cette décomposition n'est en réalité pas complètement observée aux températures étudiées ici, mais elle doit conduire à terme à une très large distribution d'environnements des ions  $\text{Li}^+$  en termes de métaux de transition avec notamment les ions  $\text{Ni}^{2+}$  qui augmentent l'interaction dipolaire ajoutant une cause d'élargissement au signal de RMN observé.



## Conclusion

Les calculs de DFT réalisés sur la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  ont montré que le mécanisme de transfert de la densité de spin électronique entre les ions  $\text{Ni}^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) situés en site octaédrique et les ions  $\text{Li}^+$  situés en site tétraédrique (Li-O-Ni à  $120^\circ$ ) était un mécanisme de délocalisation, bien que les orbitales « p » de l'oxygène ne soient pas alignées avec l'orbitale antiliante  $e_g^*$  du nickel et le noyau de lithium. En raison de cet alignement non parfait, la quantité de densité de spin transférée par ion  $\text{Ni}^{3+}$  représente environ la moitié de celle transférée dans le cas d'une configuration Li-O-Ni à  $180^\circ$  rencontrée pour des composés lamellaires (Li, Ni et O en site octaédrique) où l'orbitale « p » de l'oxygène est idéalement orientée.

Dans la phase hypothétique  $[\text{Li}_8]^{\text{tétra}}[\text{LiNi}_{15}]^{\text{octa}}\text{O}_{32}$ , les calculs identifient trois types d'ions nickel différents possédant des densités de spin électronique et donc des charges différentes, avec notamment la présence d'ions nickel portant une faible densité de spin, ce qui les rend proches des ions diamagnétiques ( $\text{Ni}^{4+}$ ). Ces ions nickel partagent une arête avec l'octaèdre  $\text{LiO}_6$ . Outre le lithium en site octaédrique, deux types de lithium tétraédrique sont déterminés par les calculs : l'un partage ses quatre sommets avec l'octaèdre  $\text{LiO}_6$  (en substitution d'un octaèdre  $\text{NiO}_6$ ) et onze octaèdres  $\text{NiO}_6$ , l'autre avec douze octaèdres  $\text{NiO}_6$ . Le premier lithium reçoit la moitié de la quantité de spin polarisé que le second en raison d'un jeu complexe dû à la fois aux modifications locales des distances et des angles Li-O-Ni et des charges portées par les différents nickel environnants.

Même dans l'hypothèse d'un hopping électronique  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  rapide, une surstoéchiométrie en lithium ne permet pas d'expliquer complètement le signal de RMN du  $^7\text{Li}$  observé pour la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  obtenue par traitement thermique de phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0.47 \leq x \leq 0.53$ ). Un jeu de trois signaux est toujours observé avec de légères variations dans le rapport de leurs intensités, sans pour autant que l'on puisse établir une quelconque corrélation avec la composition réelle de la phase spinelle. Ceci suggère que la phase spinelle formée est loin de la structure idéale et qu'elle présente toujours le même type de défaut (non identifié) probablement lié au fait que les ions lithium et nickel n'occupent pas de manière idéale leurs sites cristallographiques correspondants (tétraédriques et octaédriques respectivement) au terme de leur processus de migration à partir de leurs sites cristallographiques de la phase lamellaire.

## Bibliographie

- 1 D. Carlier, M. Ménétrier, C. P. Grey, C. Delmas and G. Ceder, *Physical Review B*, 67, 174103 1 (2003).
- 2 B. Gee, C. R. Horne, E. J. Cairns and J. A. Reimer, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 10142 (1998).
- 3 Y. J. Lee, F. Wang and C. P. Grey, *Journal of the American Chemical Society*, 120, 12601 (1998).
- 4 N. Treuil, C. Labrugère, M. Ménétrier, J. Portier, G. Campet, A. Deshayes, J. C. Frison, S. J. Hwang, S. W. Song and J. H. Choy, *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 2100 (1999).
- 5 C. P. Grey and N. Dupre, *Chemical Reviews*, 104, 4493 (2004).
- 6 C. P. Grey and Y. J. Lee, *Solid State Sciences*, 5, 883 (2003).
- 7 M. G. S. R. Thomas, W. I. F. David, J. B. Goodenough and P. Groves, *Materials Research Bulletin*, 20, 1137 (1985).
- 8 R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, *Journal of Solid State Chemistry*, 110, 216 (1994).
- 9 M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux and C. Delmas, *Chemistry of Materials*, 15, 4476 (2003).
- 10 M. Guilmard, PhD Thesis, Bordeaux I (2002)
- 11 J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac and U. Von Sacken, *Solid State Ionics*, 69, 265 (1994).
- 12 P. Biensan, B. Simon, J. P. Pérès, A. De Guibert, M. Broussely, J. M. Bodet and F. Pertion, *Journal of Power Sources*, 81-82, 906 (1999).
- 13 H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 109, 295 (1998).
- 14 K.-K. Lee, W.-S. Yoon, K.-B. Kim, K.-Y. Lee and S.-T. Hong, *Journal of the Electrochemical Society*, 148, A716 (2001).
- 15 C. Chazel, M. Ménétrier, L. Croguennec and C. Delmas, *Inorg. Chem*, (submitted).
- 16 G. Kresse and J. Furthmuller, *Physical Review B*, 54, 11169 (1996).
- 17 G. Kresse and J. Furthmuller, *Comp. Mat. Sci.*, 6, 15 (1996).

- 18 F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan and G. Ceder, *Physical Review B*, 7023, NIL\_331 (2004).
- 19 J. Reed, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology (2003).

## Conclusion de la partie A

La partie A de ce manuscrit a été consacrée à l'étude par RMN du lithium de composés paramagnétiques en se focalisant sur la transformation du nickelate de lithium  $\text{LiNiO}_2$  en phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  via les phases intercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ . L'observation des interactions hyperfines à température ambiante et variable nous a apporté de riches enseignements sur les environnements locaux du lithium au sein de ces différentes structures, mais également sur la mobilité ionique et/ou électronique dans ces composés.

La conclusion présentée ici reprend en substance les conclusions des trois chapitres composant la partie A.

L'obtention de la phase quasi-stœchiométrique  $\text{LiNiO}_2$  a été déterminante dans la compréhension de l'origine du signal asymétrique observé pour le nickelate de lithium. La RMN du  $^6\text{Li}$  a montré le caractère anisotrope du signal de RMN de  $\text{LiNiO}_2$  qui peut s'expliquer en grande partie par une anisotropie d'interaction dipolaire avec les spins électroniques portés par les ions  $\text{Ni}^{3+}$ . La RMN du  $^6\text{Li}$  en rotation à l'angle magique ainsi que les mesures réalisées avec étalonnage en température ont ensuite clairement confirmé la position isotrope du signal de RMN de  $\text{LiNiO}_2$  à + 726 ppm à 15 kHz. L'influence de l'écart à la stœchiométrie des phases nickelate de lithium a également été étudiée. Il a été montré que les spectres de RMN statique des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  présentaient eux aussi une forme asymétrique dont la largeur augmente avec  $z$ . Enfin, la RMN du  $^6\text{Li}$  en mode statique et en rotation à l'angle magique a montré que les ions  $\text{Ni}^{2+}$ , associés à la sous-stœchiométrie en lithium, modifiaient d'une part l'interaction dipolaire et affectaient d'autre part l'interaction de contact de Fermi puisqu'une distribution d'environnements du lithium a été observée en RMN du  $^6\text{Li}$  dans le cas des matériaux non stœchiométriques.

Dans le cas des phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  étudiées ( $x = 0.25, 0.33, 0.50, 0.58$  et  $0.65$ ), la RMN du  $^7\text{Li}$  a montré d'une part que le signal observé à température ambiante résulte d'un échange et d'autre part que le déplacement du signal obtenu est beaucoup plus élevé que celui correspondant à un saut électronique rapide  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  autour du lithium. La

RMN du  $^7\text{Li}$  a donc mis en évidence une mobilité de nature ionique et a de plus montré qu'il n'existe pas au sein du matériau de mobilité électronique plus rapide se produisant indépendamment de la mobilité ionique. Ceci est conforme aux résultats de conductivité électronique obtenus pour la phase  $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$  si on considère que dans le cas d'un grand nombre de porteurs de charge (ici 50 %) les fréquences de saut peuvent être faibles. Par conséquent, les déplacements élevés observés pour toutes les compositions suggèrent que le lithium reste entouré par un certain nombre d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  à tout instant, en d'autres termes que les électrons situés sur le nickel suivent les ions lithium mobiles.

Les résultats de RMN du  $^7\text{Li}$  sont en bon accord avec les ordres Li/lacunes et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  déterminés par Arroyo pour les compositions  $x = 0.25$  et  $0.50$ , en revanche, ils ne sont pas compatibles avec celui proposé pour  $x = 0.33$ . L'ordre Li/lacune correspondant n'est cependant a priori pas remis en question dans la mesure où il avait été observé expérimentalement au laboratoire pour cette composition à l'aide de la diffraction électronique.

L'interprétation des spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  de toutes les phases spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  synthétisées pendant ce travail de thèse à partir de  $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$  – tous montrant trois signaux bien distincts alors qu'un seul est attendu – s'est avérée complexe. C'est pourquoi des calculs de DFT ont été réalisés sur la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  idéale afin de comprendre la nature de son signal unique de RMN. Ils ont montré que le mécanisme de transfert de la densité de spin électronique entre les ions  $\text{Ni}^{3+}$  ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) situés en site octaédrique et l'ion  $\text{Li}^+$  situé en site tétraédrique (Li-O-Ni à  $120^\circ$ ) était un mécanisme de délocalisation, en dépit d'un alignement non parfait entre l'orbitale antiliante  $e_g^*$  du nickel, les orbitales « p » de l'oxygène et le noyau de lithium. De ce fait, il en résulte que la quantité de densité de spin transférée par l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  dans cette configuration représente environ la moitié de celle transférée dans le cas d'une configuration Li-O-Ni à  $180^\circ$  rencontrée pour des composés lamellaires (Li, Ni et O en site octaédrique) où l'orbitale « p » de l'oxygène est idéalement orientée.

Dans la phase hypothétique  $[\text{Li}_8]^{\text{tétra}}[\text{LiNi}_{15}]^{\text{octa}}\text{O}_{32}$  envisagée pour expliquer les signaux de RMN observés sur nos phases spinelle, les calculs ont identifié trois types d'ions nickel différents possédant des densités de spin électronique et donc des charges différentes. Outre le lithium en site octaédrique, les calculs ont déterminé deux types de lithium recevant des densités de spin électronique différentes en raison d'un jeu complexe dû à la fois aux modifications locales des distances et des angles Li-O-Ni et des charges portées par les

différents nickel environnants. Même dans l'hypothèse d'un hopping électronique  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  rapide, une telle surstœchiométrie en lithium ne permet pas d'expliquer complètement le signal de RMN du  $^7\text{Li}$  observé pour la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  obtenue par traitement thermique de phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0.47 \leq x \leq 0.53$ ). Un jeu de trois signaux est toujours observé avec de légères variations dans le rapport de leurs intensités, sans pour autant que l'on puisse établir une quelconque corrélation avec la composition réelle de la phase spinelle. Ceci suggère que la phase spinelle formée est loin de la structure idéale et qu'elle présente toujours le même type de défaut (non identifié) probablement lié au fait que les ions lithium et nickel n'occupent pas leurs sites cristallographiques idéaux (tétraédriques et octaédriques respectivement) au terme de leur processus de migration à partir de leurs sites cristallographiques de la phase lamellaire.

Partie B :

Etude par RMN du lithium de phases  
spinelle lithiées à base de titane :

Les titanates

## Introduction de la partie B

La partie B de ce manuscrit est consacrée à l'étude par RMN du lithium d'un système de structure spinelle à base de titane possédant des ions  $Ti^{4+}$  diamagnétiques et/ou des ions  $Ti^{3+}$  paramagnétiques ( $t_{2g}^1$ ) : le système  $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 1/3$ ) et plus exactement aux matériaux constituant les extrémités de la solution solide à savoir les titanates  $LiTi_2O_4$  ( $x = 0$ ) et  $Li_4Ti_5O_{12}$  ( $x = 1/3$ ) ainsi qu'aux phases obtenues par intercalation de lithium dans ces deux matériaux.

Alors que le système  $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 1/3$ ) a été synthétisé pour la première fois par le groupe de Raveau [1], ce n'est que quelques années plus tard que Johnston et al. ont montré qu'un tel système présentait un comportement supraconducteur sur un large domaine de composition ( $x \leq 0.15$ ) [2,3]. Parmi les quelques phases spinelle supraconductrices comme  $CuRh_2S_4$ ,  $CuV_2S_4$  et  $CuRh_2Se_4$ ,  $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$  ( $x \leq 0.15$ ) est le seul oxyde, avec une température critique  $T_c$  de 11 K. Le système  $Li_{1+x}Ti_{2-x}O_4$  présente une transition métal-isolant,  $LiTi_2O_4$  étant supraconducteur à basse température et métallique à température ambiante alors que  $Li_4Ti_5O_{12}$  présente des propriétés isolantes. Dans  $LiTi_2O_4$ , le lithium et le titane occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques de la structure spinelle avec un degré d'oxydation moyen du titane de 3.5+ (50 %  $Ti^{3+}$  :  $t_{2g}^1$ , 50 %  $Ti^{4+}$  :  $t_{2g}^0$ ). Pour  $x > 0$ , les ions lithium supplémentaires remplacent les ions titane en site octaédrique, induisant alors un phénomène de compensation de charge (formation de  $Ti^{4+}$ ). Pour la valeur  $x = 1/3$  ( $Li_4Ti_5O_{12}$ ), tous les ions titane sont à l'état tétravalent. De nombreuses études, notamment par RMN du lithium, ont permis de caractériser cette transition métal-isolant en fonction de  $x$  : Dalton et al. ont en effet utilisé la RMN du  $^7Li$  pour mettre en évidence les sites tétraédriques et octaédriques occupés par le lithium dans  $Li_4Ti_5O_{12}$  [4] – confirmés également par Kartha et al. en RMN du  $^6Li$  sur  $Li_4Ti_5O_{12}$  enrichi en  $^6Li$  [5] – ainsi que le caractère mobile des ions lithium pour  $x < 0.05$  sur la base d'un rétrécissement du signal de RMN (motional narrowing).



Le système  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1/3$ ) a été caractérisé électrochimiquement dans les années 1990 par les groupes de recherche de Dahn, Thackeray et Ohzuku [6-8]. De nombreux auteurs ont souligné le fort intérêt de l'utilisation de ces matériaux comme matériaux d'électrode négative dans des batteries lithium-ion, notamment en raison de l'existence d'un plateau électrochimique très marqué aux alentours de 1.5 V/Li sur la quasi-totalité du domaine de composition lié au domaine biphasé spinelle (Li en site tétraédrique) – cubique (Li en site octaédrique) [7-9]. Le fait majeur est que le processus d'intercalation/désintercalation du lithium dans ces structures spinelle ne s'accompagne d'aucune contrainte structurale comme l'ont mentionné Ohzuku et al. [8], expliquant la grande stabilité de ces matériaux en cyclage avec une capacité spécifique en décharge élevée ( $160 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) après 100 cycles [8]. De ce fait,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est un candidat susceptible de remplacer l'électrode de carbone à l'électrode négative [10].  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sont respectivement capables d'intercaler un et trois ions lithium au sein de leur structure [8,11-13] selon un mécanisme d'insertion biphasé basé sur la transition de phase spinelle – NaCl [14] conduisant théoriquement aux phases  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  où tous les ions sont en site octaédrique.

Le chapitre B-I est consacré aux phases  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , précurseurs des matériaux lithiés, en particulier à la caractérisation de leurs propriétés électroniques et à leur étude par RMN du lithium.

Le chapitre B-II est, quant à lui, consacré aux matériaux intercalés  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  : leur préparation y sera tout d'abord détaillée, puis une étude de leurs propriétés électroniques et magnétiques – principalement une étude par RMN du  $^7\text{Li}$  - sera présentée dans le but de comprendre le mécanisme de transfert densité de spin responsable du déplacement de RMN observé pour ces deux phases en référence à celui des matériaux précurseurs.

---

## Bibliographie

- 1 A. Deschanvres, B. Raveau and Z. Sekkal, *Mater. Res. Bull.*, 6, 699 (1971).
- 2 D. C. Johnston, *J. Low. Temp. Phys.*, 25, 145 (1976).
- 3 M. R. Harrison, P. P. Edwards and J. B. Goodenough, *Philos. Mag.*, B52, 679 (1985).
- 4 M. Dalton, D. P. Tunstall, J. Todd, S. Arumugam and P. P. Edwards, *J. Phys.: Condens. Matter*, 6, 8859 (1994).
- 5 J. P. Kartha, D. P. Tunstall and J. T. S. Irvine, *Journal of Solid State Chemistry*, 152, 397 (2000).
- 6 K. M. Colbow, J. R. Dahn and R. R. Haering, *J. Power Sources*, 26, 397 (1989).
- 7 E. Ferg, R. J. Gummow, A. De Kock and M. M. Thackeray, *Journal of the Electrochemical Society*, 141, L147 (1994).
- 8 T. Ohzuku, A. Ueda and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1431 (1995).
- 9 B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen and S. Atlung, *Solid State Ionics*, 40/41, 580 (1990).
- 10 P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier Fourcade, P. E. Lippens and J. C. Jumas, *Journal of Power Sources*, 119 Special Iss. SI, 626 (2003).
- 11 P. P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini and P. Villano, *Solid State Ionics*, 144, 185 (2001).
- 12 S. Sarciaux, A. Le Gal La Salle, D. Guyomard and Y. Piffard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311, 63 (1998).
- 13 K. Zaghbi, M. Simoneau, M. Armand and M. Gauthier, *Journal of Power Sources*, 81-82, 300 (1999).
- 14 S. Scharner, W. Weppner and P. Schmid-Beurmann, *Journal of the Electrochemical Society*, 146, 857 (1999).

Chapitre B-I :

Les phases spinelle  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  
 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

## Chapitre B-I :

# Les phases spinelle $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

### Sommaire :

I. 1. Préparation des matériaux	175
I. 2. Caractérisation	176
I. 3. Etude par RMN du lithium	188

### I. 1. Préparation des matériaux

Les titanates  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  ont été préparés par voie classique à l'état solide à partir d'un mélange stœchiométrique de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  anatase placé dans une nacelle en or.

Pour  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , le mélange intime a subi deux traitements thermiques successifs : à  $750^\circ\text{C}$  pendant 12 h et à  $850^\circ\text{C}$  pendant 24 h sous un flux d'oxygène après un broyage intermédiaire. Les rampes de montée et de descente en température ont été fixées à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le matériau final est de couleur blanche.

Pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , le mélange intime et stœchiométrique a été conditionné sous la forme d'une pastille (13 mm de diamètre, 400 MPa en compression) et calciné à  $860^\circ\text{C}$  pendant 48 h sous un flux d'hydrogène pur. Les rampes de montée et de descente en température ont été fixées à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . La couleur du matériau final est alors noire.

Remarque : Il faut souligner que le mélange de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  anatase dans un mortier en agate, est assez difficile à réaliser dans la mesure où  $\text{TiO}_2$  a tendance à s'agglomérer.

## I. 2. Caractérisation

### I. 2. 1. Analyses chimiques

Des analyses chimiques par ICP ont été menées par le laboratoire d'analyses chimiques de Vernaison (CNRS, France) afin de déterminer le rapport atomique Li/Ti des titanates synthétisés. En raison de leur caractère hygroscopique avéré, les échantillons ont été envoyés au laboratoire d'analyse chimique en tubes scellés. Ils y ont chacun été dissous en les portant à fusion à  $1000^\circ\text{C}$  en réalisant une fusion alcaline avec du tétraborate de sodium. Les dosages du lithium et du titane ont conduit à des taux massiques respectifs de 0.039 et 0.561 pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et de 0.0580 et 0.518 pour  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ; on obtient donc des rapports molaires Li/Ti égaux à 0.47(4) et 0.77(4) pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  compte tenu de l'incertitude relative estimée à 2% sur chaque mesure. Ces valeurs sont par conséquent en bon accord avec les rapports théoriques 0.50 pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et 0.80 pour  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

### I. 2. 2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

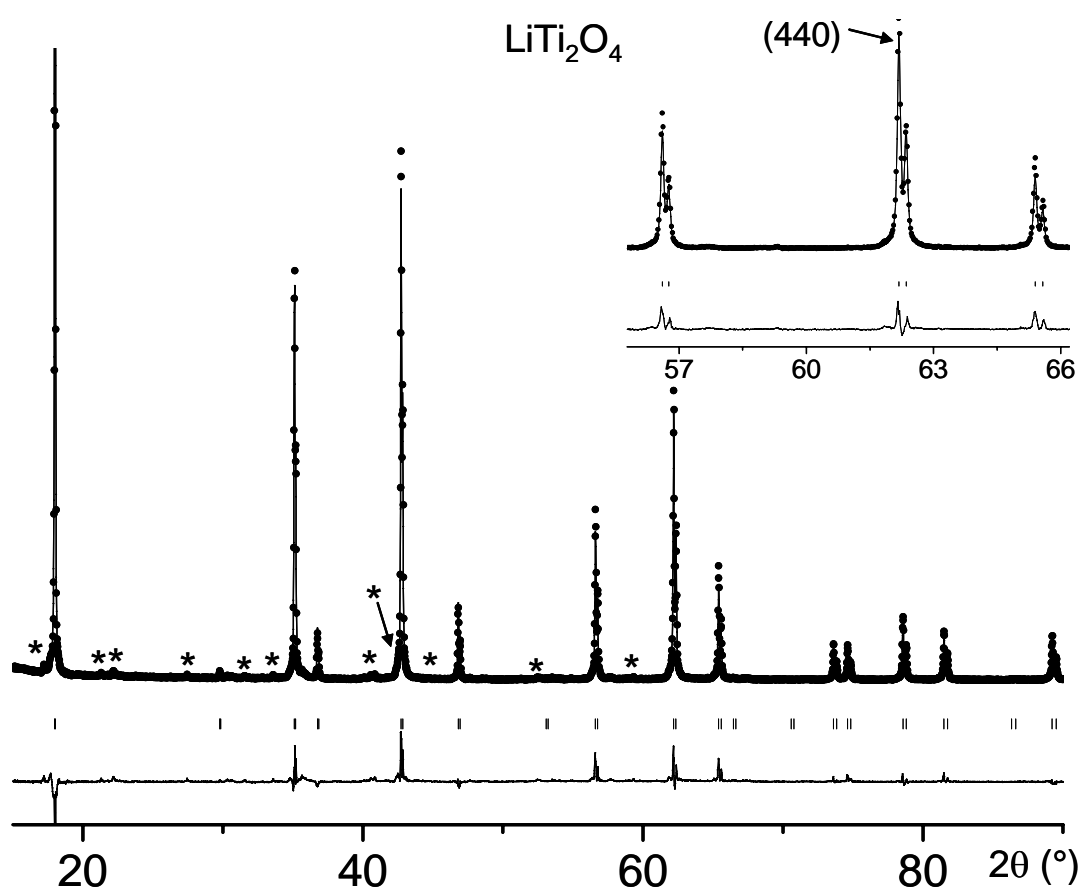
Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases spinelle  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 en géométrie Bragg-Brentano entre  $5^\circ$  et  $120^\circ$  ( $2\theta$ ), par pas de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un temps de comptage de 40 s. La radiation  $\text{K}\alpha$  du cuivre a été utilisée avec un monochromateur arrière en graphite. Les affinements structuraux des données de diffraction des rayons X ont été effectués en utilisant la méthode de Rietveld à l'aide du programme FULLPROF [1]. Etant donné le caractère hygroscopique des phases spinelle, les échantillons ont été préparés en boîte sèche sous atmosphère inerte d'argon en utilisant des porte-échantillons étanches.

### *$\text{LiTi}_2\text{O}_4$*

Bien que le dosage chimique Li/Ti soit assez satisfaisant, le diffractogramme des rayons X obtenu pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  montre la présence d'impuretés qui n'ont pu être identifiées, notamment entre  $20^\circ$  et  $35^\circ$  ( $2\theta$ ) mais également au pied de nombreuses raies de diffraction comme cela est mentionné sur la **figure B-I-1**. Nous avons affiné ces données de diffraction des rayons X à l'aide du programme Fullprof [1]. Une fonction de type Pseudo-Voigt a été utilisée afin de décrire le profil de ce diffractogramme et nous avons considéré le modèle structural de la phase spinelle directe, soit  $[\text{Li}]_{8a}[\text{Ti}_2]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$  avec les ions lithium, titane et

oxygène respectivement dans les sites 8a ( $1/8, 1/8, 1/8$ ), 16d ( $1/2, 1/2, 1/2$ ) et 32e ( $z_{\text{ox}}, z_{\text{ox}}, z_{\text{ox}}$ ),  $z_{\text{ox}}$  représentant la coordonnée de l'oxygène (seule coordonnée affinée), pour décrire la structure de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . Les taux d'occupation de chaque site cristallographique ont été contraints à 1 alors que les paramètres d'agitation thermique isotrope  $B_{\text{iso}}$  ont été affinés.

La **figure B-I-1** représente la comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental et calculé pour le matériau  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . Les résultats de l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld sont reportés dans le **tableau B-I-1**.



*Figure B-I-1* : Diffractogrammes des rayons X expérimental (●) et calculé (-) du matériau  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  ( $\text{Cu K}\alpha$  :  $1.5405 \text{ \AA}$ ). La fonction différence entre les deux diffractogrammes  $Y_{\text{exp}} - Y_{\text{calc}}$ , ainsi que les positions de Bragg sont également données. Les pics de diffraction associés à des impuretés non identifiées sont représentés par \*. Le domaine  $[90^\circ - 120^\circ (2\theta)]$  n'est pas représenté pour une meilleure lisibilité.

## $\text{LiTi}_2\text{O}_4$

Space group : Fd3m

constraints:  $n(\text{Li})_{8a} = 1$

$a = 8.4093(4) \text{ \AA}$

$n(\text{Ti})_{16d} = 1$

$n(\text{O})_{32e} = 1$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	$B(\text{\AA}^2)$
Li	8a	1/8	1/8	1/8	1	-1(1)
Ti	16d	1/2	1/2	1/2	1	-0.1(1)
O	32e	$z_{\text{ox.}} = 0.260(1)$	$z_{\text{ox.}} = 0.260(1)$	$z_{\text{ox.}} = 0.260(1)$	1	-0.1(3)

### Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
Step scan increment ( $2\theta$ )	$0.02^\circ$
Sample displacement	-0.273(4)
Number of fitted parameters	14
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	1.5406

### Profile parameters

Pseudo-Voigt function

$$\text{PV} = \eta L + (1-\eta)G \quad \text{with } \eta = \eta_0 + X(2\theta) \quad \begin{array}{l} \eta_0 = 0.7(1) \\ X = 0.003(2) \end{array}$$

$$\text{Halfwidth parameters} \quad \begin{array}{l} U = 0.006(5) \\ V = 0.002(5) \\ W = 0.004(1) \end{array}$$

### Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 16.7\% , R_{\text{B}} = 9.8\%$$

*Tableau B-I-1 : Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . Les écarts types ont été multipliés par le facteur  $\text{Scor} = 5.10$  pour corriger des erreurs systématiques.*

L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X, réalisé dans l'hypothèse d'une structure spinelle directe  $[\text{Li}]_{8a}[\text{Ti}_2]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ , conduit à un accord acceptable entre les diagrammes expérimental et calculé. On observe en effet une minimisation correcte de la différence  $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$  ainsi que des facteurs de reliabilité convenables ( $R_X$  :  $R_{\text{wp}} = 16.7\%$ ,  $R_B = 9.8\%$ ). Néanmoins, il faut également noter la différence positive et non statistique qui est systématiquement observée sur tout le diffractogramme (excepté pour la 1<sup>ère</sup> raie) montrant que le profil Pseudo-Voigt ne permet pas de décrire de façon satisfaisante l'évolution de la forme de raie en fonction de l'angle  $2\theta$  et suggérant la présence d'au moins une impureté qui n'a malheureusement pas pu être identifiée et par conséquent prise en compte. La valeur élevée du facteur Scor (5.10) ainsi que les paramètres de profil obtenus, et en particulier la valeur positive obtenue pour V reflètent également ce problème relatif.

Le paramètre de maille obtenu ( $a = 8.4093(4) \text{ \AA}$ ) est en parfait accord avec ceux mentionnés dans la littérature :  $a = 8.405 \text{ \AA}$  rapporté par Johnston et al. [2],  $a = 8.408 \text{ \AA}$  par Moussa et al. [3] et  $a = 8.409 \text{ \AA}$  par Akimoto et al. [4].

Les valeurs obtenues pour les paramètres de déplacement atomique isotrope associés aux différents sites cristallographiques sont faibles et systématiquement négatives, ce qui pourrait indiquer un excès de densité électronique par rapport au modèle structural considéré, principalement sur le site 8a du lithium ( $B_{\text{iso}}(\text{Li}) = -1(1) \text{ \AA}^2$ ). L'hypothèse de sous-stœchiométrie en lithium de type  $[\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_x]_{8a}[\text{Ti}_2]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ , rendant compte de cet excès de densité électronique sur le site 8a du lithium n'a toutefois pas conduit à un accord globalement plus satisfaisant. Il semble donc que les valeurs négatives pour les paramètres de déplacement atomique isotrope soient plutôt le signe d'un relatif mauvais accord entre les diagrammes expérimental et calculé du fait de la non prise en compte des impuretés plutôt que le signe d'un modèle structural non adéquat pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ .

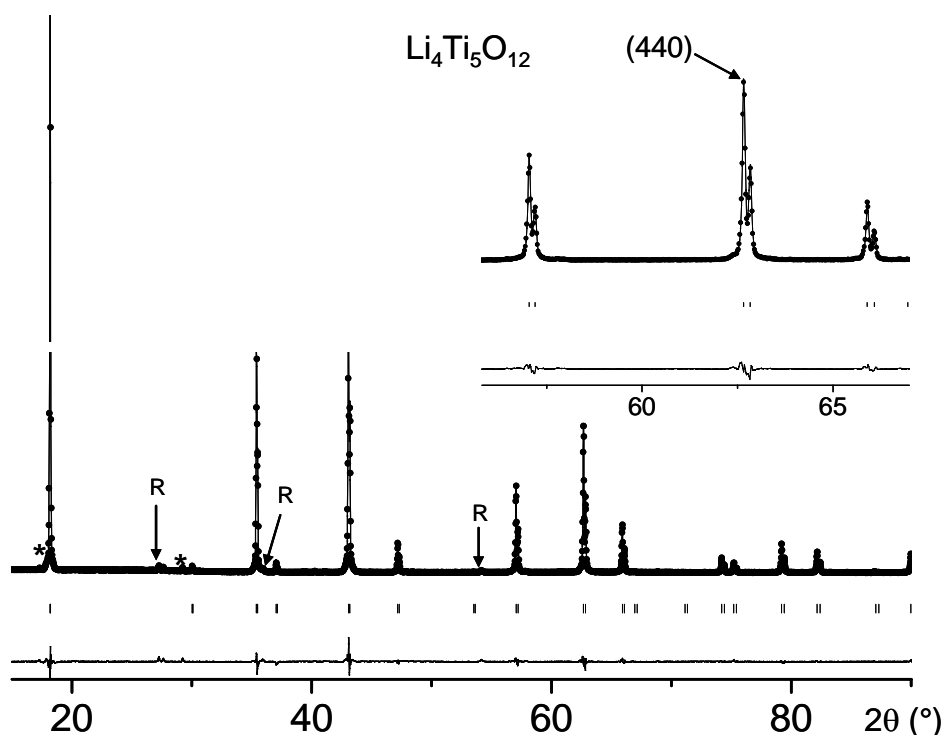
### ***Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>***

De la même manière que pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , on peut remarquer sur le diffractogramme des rayons X de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  présenté à la **figure B-I-2** la présence de certaines impuretés, dont  $\text{TiO}_2$  rutile, en dépit d'un dosage Li/Ti satisfaisant (0.77(4) vs. 0.75 comme attendu). Il paraît donc assez difficile de synthétiser  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  pur, au même titre que  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , ce qui est confirmé par la littérature car de nombreuses références font état notamment de la présence de  $\text{TiO}_2$  rutile et de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  comme impuretés [5,6] ou d'impuretés non identifiées [7].



L'hypothèse structurale que nous avons considérée pour affiner les données de diffraction des rayons X du titanate  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est également celle de la phase spinelle directe  $[\text{Li}]_{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ . Il convient de noter ici qu'un sixième des sites octaédriques 16d est occupé par les ions lithium. De la même manière que pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , chaque site cristallographique a été contraint à être complètement occupé. Les taux d'occupation associés aux ions lithium en site 8a, aux ions lithium en site 16d, aux ions titane en site 16d et aux ions oxygène en site 32e ont donc été affectés des valeurs respectives 1, 1/6, 5/6 et 1. Les paramètres de déplacement atomique isotrope d'un même site ont été contraints à être identiques. Les coordonnées de l'oxygène (identiques pour les trois directions de l'espace) ainsi que les paramètres d'agitation thermique isotrope ont été affinés. Le profil du diffractogramme a également été décrit par une fonction de type Pseudo-Voigt.

La **figure B-I-2** représente les diffractogrammes des rayons X expérimental et calculé du matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Les résultats de l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld de cette phase sont reportés dans le **tableau B-I-2**.



*Figure B-I-2 : Diffractogrammes des rayons X expérimental (●) et calculé (-) du matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Cu K}\alpha$  : 1.5405 Å). La fonction différence entre les deux diffractogrammes  $Y_{\text{exp.}} - Y_{\text{calc.}}$ , ainsi que les positions de Bragg sont également données. Les pics de diffraction associés à la phase  $\text{TiO}_2$  rutile présente sous forme d'impureté sont représentés par la lettre R, tandis que ceux associés à d'autres impuretés non identifiées sont indiqués par \*. Le domaine  $[90^\circ - 120^\circ (2\theta)]$  n'est pas représenté pour une meilleure lisibilité.*

## $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Space group : Fd3m

constraints:  $n(\text{Li})_{8a} = 1$

$a = 8.3544(1) \text{ \AA}$

$n(\text{Li})_{16d} = 1/6, n(\text{Ti})_{16d} = 5/6$

$n(\text{O})_{32e} = 1$

$B(\text{Li})_{16d} = B(\text{Ti})_{16d}$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	$B(\text{\AA}^2)$
Li (1)	8a	1/8	1/8	1/8	1	1.0(5)
Li (2)	16d	1/2	1/2	1/2	1/6	1.02(6)
Ti	16d	1/2	1/2	1/2	5/6	1.02(6)
O	32e	$z_{\text{ox.}} = 0.2623(3)$	$z_{\text{ox.}} = 0.2623(3)$	$z_{\text{ox.}} = 0.2623(3)$	1	0.7(1)

### Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
Step scan increment ( $2\theta$ )	$0.02^\circ$
Sample displacement	-0.212(1)
Number of fitted parameters	14
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	1.5406

### Profile parameters

Pseudo-Voigt function

PV = $\eta L + (1-\eta)G$ with $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$	$\eta_0 = 0.40(4)$
	$X = 0.049(2)$
Halfwidth parameters	$U = 0.001(1)$
	$V = 0.005(2)$
	$W = 0.0044(4)$

### Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{\text{wp}} = 11.2 \% ; R_{\text{B}} = 3.16 \%$$

*Tableau B-I-2 : Paramètres structuraux et facteurs de fiabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Les écarts types ont été multipliés par le facteur Scor = 2.98 pour corriger des erreurs systématiques.*

L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X réalisé dans l'hypothèse d'une structure spinelle directe  $[\text{Li}]_{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$ , conduit à un bon accord entre les diagrammes expérimental et calculé. On observe en effet une bonne minimisation de la différence  $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$  ainsi que des facteurs de fiabilité faibles ( $R_{\text{wp}} = 11.2\%$ ,  $R_{\text{B}} = 3.16\%$ ).

La valeur obtenue pour le paramètre de maille ( $a = 8.3544(1) \text{ \AA}$ ) est légèrement inférieure à celles reportées par Ozhuku et al. ( $a = 8.365 \text{ \AA}$ ) [8], Wang et al. et Prosini et al. ( $a = 8.364 \text{ \AA}$ ) [6,9] puis Kubiak et al. ( $a = 8.368 \text{ \AA}$ ) [5] mais est en bon accord avec la valeur trouvée par Ueda et al. ( $a = 8.358 \text{ \AA}$ ) qui ont étudié la dépendance du paramètre de maille  $a$  de la solution solide  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_4$  en fonction de  $x$  [10] (loi de Vegard). D'après cette loi, on peut donc estimer le taux réel de lithium dans les phases synthétisées par Ozhuku et al., Wang et al., Prosini et al. et Kubiak et al. et en déduire les formules réelles des matériaux obtenus :  $\text{Li}_{1.28}\text{Ti}_{1.72}\text{O}_4$  pour les trois premiers auteurs et  $\text{Li}_{1.26}\text{Ti}_{1.74}\text{O}_4$  pour le dernier à comparer avec la formule idéale  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ .

Les valeurs obtenues pour les paramètres de déplacement atomique isotrope associés au lithium, au titane et à l'oxygène en diffraction des rayons X ( $B_{\text{iso}}(\text{Li}) = 1.0(5) \text{ \AA}^2$ ,  $B_{\text{iso}}(\text{Ti}) = 1.02(6) \text{ \AA}^2$ ,  $B_{\text{iso}}(\text{O}) = 0.7(1) \text{ \AA}^2$ ) sont égales à l'écart-type près à celles observées dans le cas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $B_{\text{iso}}(\text{Li}) = 0.5 \text{ \AA}^2$ ,  $B_{\text{iso}}(\text{Mn}) = 0.3(2) \text{ \AA}^2$ ,  $B_{\text{iso}}(\text{O}) = 0.4(2) \text{ \AA}^2$ ) [11].

L'analyse structurale de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  confirme donc que la phase titanate  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  adopte bien une structure spinelle directe.

### I. 2. 3. Propriétés électriques

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées à l'aide de la méthode des quatre pointes sur une pastille de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  non frittée pour éviter l'éventuelle transformation en ramsdellite. Compte tenu de la couleur blanche du matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (100% d'ions  $\text{Ti}^{4+}$ ) et de son fort caractère isolant attendu, nous n'avons pas effectué de mesure de conductivité. Les résultats obtenus pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  illustrés à la **figure B-I-3** sembleraient suggérer un processus de hopping électronique légèrement activé thermiquement comme le confirme la valeur de l'énergie d'activation de 0.14 eV dans le domaine de température 170 K-275 K. Toutefois, cette valeur reste inférieure aux valeurs d'énergie d'activation généralement rencontrées pour des oxydes de métaux de transition semi-conducteurs (entre 0.2 et 0.4 eV). De plus, il a été montré que l'énergie d'activation est fortement dépendante de la cohésion des grains au sein de la pastille et notamment du frittage de cette dernière [12]. Par conséquent, il

est nécessaire d'être prudent sur le caractère apparemment semi-conducteur de la phase  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ .

Remarque : A notre connaissance, aucune mesure de conductivité électronique sur une pastille de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  n'est reportée dans la littérature. Cependant, le caractère métallique est considéré comme acquis dans de nombreuses références [10,13-17]. On peut également se référer aux travaux de J. B. Goodenough qui a montré qu'une délocalisation électronique peut avoir lieu dans les oxydes de métaux de transition grâce au recouvrement des orbitales  $t_{2g}$ - $t_{2g}$  entre octaèdres à arêtes communes si elles ne sont pas complètement pleines et si la distance métal-métal est inférieure à une valeur critique empirique  $R_c$  calculée comme suit pour les éléments 3d [18]:

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

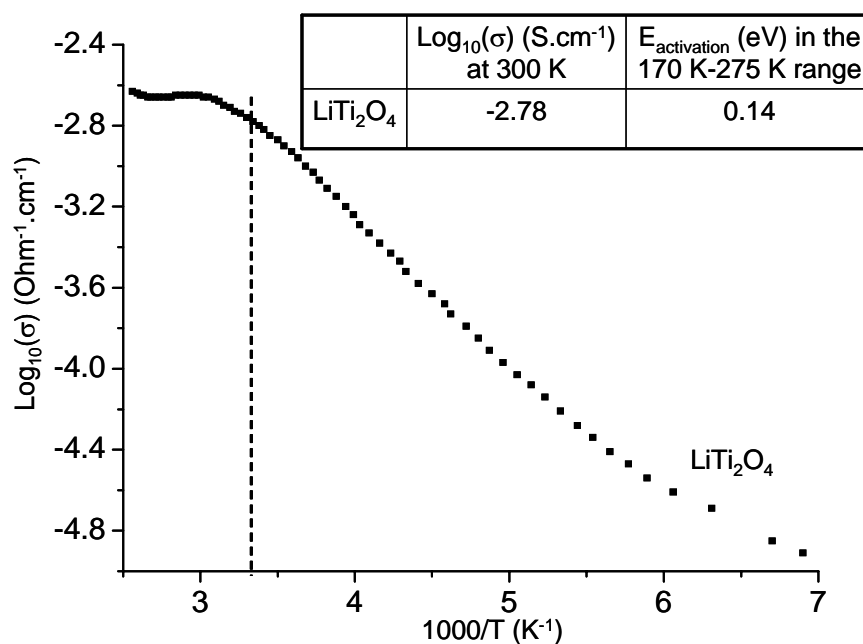
avec  $m$  : valence de l'ion  $M^{m+}$ ,

$Z$  : numéro atomique de  $M$ ,

$Z_{\text{Ti}}$  : numéro atomique du titane,

$S$  : spin effectif de  $M$ .

Dans le cas de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , la distance Ti-Ti, égale à 2.97 Å, est bien inférieure à la valeur critique  $R_c$  calculée à 3.01 Å, étayant ainsi le caractère a priori métallique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ .

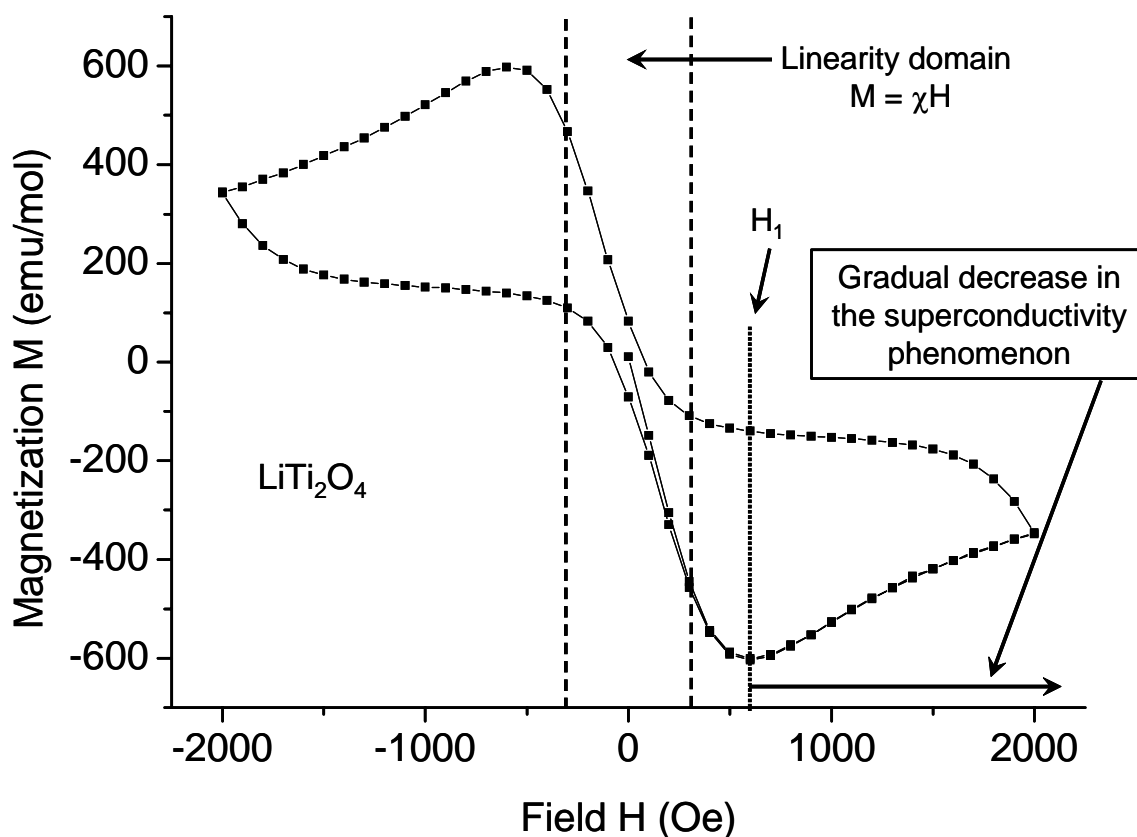


*Figure B-I-3 : Variation thermique du logarithme de la conductivité d'une pastille non frittée de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ .*

#### I. 2. 4. Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques ont été enregistrées en utilisant un SQUID (superconducting quantum interference device) MPMS-5S. La variation de l'aimantation  $M$  a été étudiée en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  à 5 K entre -2000 Oe et +2000 Oe, mais également en fonction de la température pour deux valeurs de champ magnétique (500 Oe et 10 000 Oe), entre 5 K et 300 K (zero-field cooled susceptibility). Seuls les résultats de la phase  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  sont présentés ici dans la mesure où le titane dans  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est présent sous forme diamagnétique  $\text{Ti}^{4+} (t_{2g}^0)$  et ne donne lieu par conséquent qu'à une très faible magnétisation sous l'effet d'un champ magnétique appliqué.

La **figure B-I-4** représente la variation de l'aimantation  $M$  de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  variant de -2000 Oe à +2000 Oe à 5 K. Le cycle d'hystérésis obtenu montre l'existence à très basse température d'une susceptibilité magnétique  $\chi$  négative et très élevée ( $|\chi| \cong 1$ ) dans le domaine de linéarité observé pour  $H$  variant de -300 Oe à +300 Oe. Ce comportement magnétique est caractéristique de l'état supraconducteur mis en évidence pour la première fois en 1911 par Kamerling Omnes. En effet lorsque  $\chi = -1$ , on peut écrire dans le domaine linéaire  $M = -H$ , et l'induction magnétique  $B = \mu_0(H+M)$  devient alors nulle à l'intérieur du matériau. Ce dernier expulse donc l'induction magnétique (*effet Meissner*) et se comporte en un sens comme un matériau diamagnétique parfait. Cette propriété ne s'observe néanmoins que pour de faibles valeurs de champs magnétiques comme le montre la **figure B-I-4**.



*Figure B-I-4 : Variation de l'aimantation  $M$  de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  variant de  $-2000$  Oe à  $+2000$  Oe à  $5$  K. Le domaine de linéarité  $M = \chi H$  est également spécifié.*

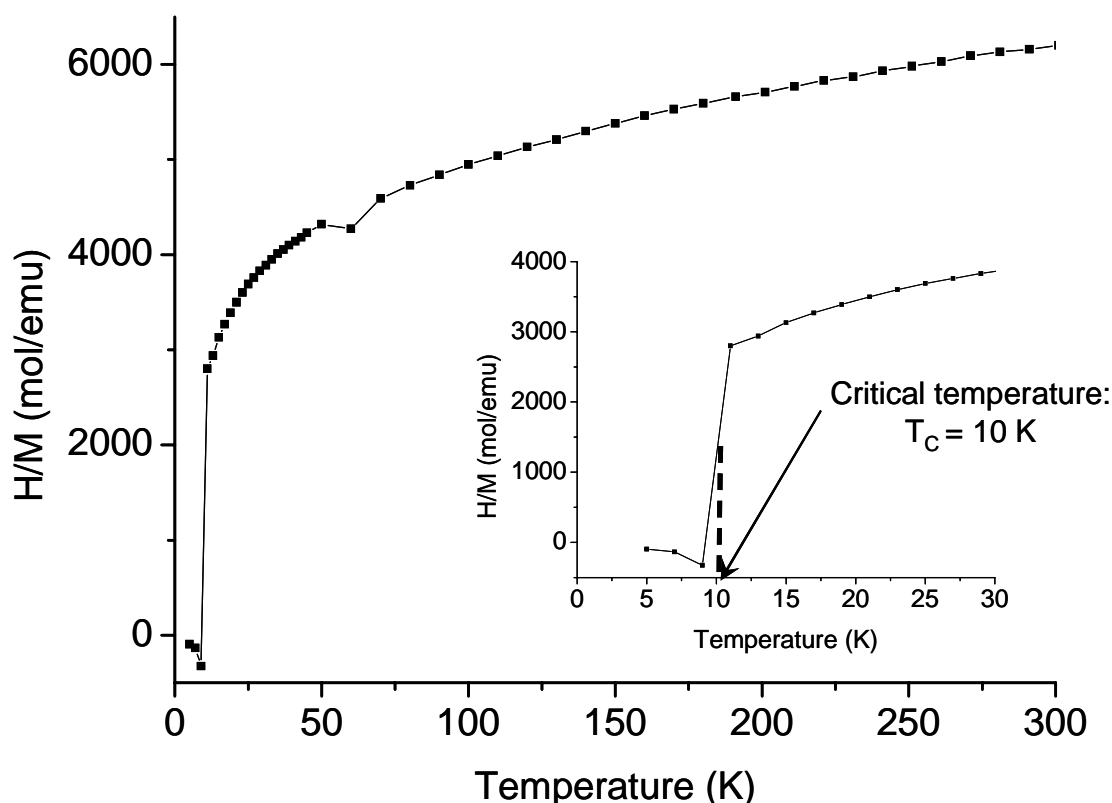
On constate en effet que l'aimantation  $M$  décroît en valeur absolue à partir d'un champ  $H_1$  environ égal à  $600$  Oe, montrant ainsi que le caractère supraconducteur est détruit par l'application de champs magnétiques plus intenses. Cependant, cette diminution de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué est non brutale, ce qui est caractéristique d'une classe de matériaux supraconducteurs particulière dite de type II, comme l'ont montré auparavant Ueda et al. en réalisant des mesures de résistivité sur le système  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  pour diverses compositions [10]. On distingue en effet deux types de supraconducteurs : les *supraconducteurs de type I*, caractérisés par une destruction totale du phénomène de supraconductivité sous l'effet du champ magnétique (le matériau revient alors à son état normal), et les *supraconducteurs de type II* pour lesquels cette destruction se déroule de manière progressive, la supraconductivité disparaissant totalement pour un champ  $H_2$  supérieur à  $H_1$  non observé ici. Pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , Ueda et al. ont mis en évidence grâce aux mesures de résistivité l'existence de ces deux champs critiques  $H_1$  et  $H_2$  respectivement égaux

à 700 Oe et 130 kOe [10]. La valeur expérimentale de  $H_1$  obtenue à partir de la courbe  $M = f(H)$  pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  est par conséquent en très bon accord avec les résultats de Ueda et al.. Afin de comprendre l'origine de ces deux classes de supraconducteurs, revenons de manière très brève sur le phénomène de la supraconductivité.

L'état supraconducteur est un état quantique macroscopique défini par l'existence d'une fonction d'onde macroscopique  $\psi(r)$ , appelée paramètre d'ordre, et unique pour tous les électrons. Dans un matériau supraconducteur, les électrons de spin opposé peuvent avoir, par l'intermédiaire des vibrations cohérentes du réseau (phonons), une interaction effective attractive formant alors des paires d'électrons dites *paires de Cooper* décrites par une fonction d'onde complexe (introduite par les russes Ginzburg et Landau). Deux longueurs sont caractéristiques d'un matériau supraconducteur : la *profondeur de pénétration*  $\lambda$  du champ magnétique et la *longueur de cohérence*  $\xi$ . La première provient du fait que pour annuler l'induction magnétique  $B$  à l'intérieur du matériau supraconducteur, il se produit des courants en surface. Ces courants circulent sur une certaine épaisseur  $\lambda$  appelée longueur ou profondeur de pénétration du champ magnétique (entre quelques nm et 1  $\mu\text{m}$ ). La deuxième longueur dite longueur de cohérence  $\xi$  est la distance sur laquelle peut varier le nombre de paires de Cooper (d'une fraction à quelques centaines de nm). Les supraconducteurs de type II n'expulsent pas complètement le flux magnétique mais le font passer par des tubes de flux ou vortex de rayon  $\lambda$  canalisant chacun une partie de flux. L'énergie magnétique perdue est beaucoup plus faible que dans le cas d'une expulsion totale car dans les supraconducteurs de type II sont créés des tubes de matériaux « normaux » (non supraconducteurs) qui ont un rayon de l'ordre de  $\xi < \lambda$ . Dans le cas de matériaux supraconducteurs de type I - caractérisés par des tubes de matériaux « normaux » de rayon  $\xi$  supérieur au rayon  $\lambda$  des tubes de flux -, ce mécanisme de dissipation de l'énergie magnétique n'est pas viable car l'énergie magnétique perdue est dans ce cas beaucoup plus importante que dans le cas d'une expulsion totale.

La **figure B-I-5** représente la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de la phase  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué de 10 000 Oe. La susceptibilité est négative pour des températures très faibles – caractéristique d'un comportement diamagnétique – pour devenir ensuite positive et peu dépendante de la température correspondant à un paramagnétisme particulier dit « de Pauli » ou « magnétisme

des électrons itinérants ». Cette transition diamagnétisme-paramagnétisme est observée pour une température de l'ordre de 10 K correspondant à la température critique  $T_c$  au delà de laquelle le caractère supraconducteur disparaît. La valeur expérimentale de  $T_c$  est en bon accord avec la littérature qui mentionne le caractère supraconducteur de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  en deçà de 11-13 K [2,19]. De même que sous l'effet du champ magnétique, la supraconductivité est donc également détruite sous l'effet d'une élévation de température au delà de la température critique.



*Figure B-I-5 : Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  en fonction de la température  $T$  pour un champ magnétique appliqué de 10000 Oe. Un agrandissement de la courbe aux très faibles températures est présenté en insert.*

La valeur de susceptibilité observée ( $1.7 \cdot 10^{-4}$  emu/mol à 300 K) est de l'ordre de grandeur d'une susceptibilité de Pauli. En dépit d'une légère variation thermique (éventuellement due à la présence d'impuretés révélées en diffraction des rayons X), ce résultat semble compatible avec l'aspect métallique observé pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  même si dans le cas du paramagnétisme de Pauli la susceptibilité est indépendante de la température. Pour conforter le caractère métallique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , on peut également mentionner que notre



matériau donne lieu à un seul pic de XPS pour le titane (pic intermédiaire entre les positions habituelles des ions  $\text{Ti}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  dans les oxydes) [20].

### I. 3. Etude par RMN du lithium

#### I. 3. 1. Conditions d'enregistrement des spectres de RMN

Les spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  ont été enregistrés sur le spectromètre Bruker Avance 300 en rotation à l'angle magique à la vitesse de rotation de 15 kHz en mode simple pulse à la fréquence de résonance de 116.7 MHz.

Les spectres de RMN du  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$  de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ont été enregistrés sur le spectromètre Bruker Avance 500 en rotation à l'angle magique à la vitesse de rotation de 30 kHz en mode simple pulse aux fréquences de résonance respectives de 73.3 MHz et 194.5 MHz. Les durées de pulse utilisées en  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$  étaient respectivement de 1.6  $\mu\text{s}$  et 1  $\mu\text{s}$  et les temps de répétition de 300 s pour  $^6\text{Li}$  et 30 s pour  $^7\text{Li}$ . Le choix d'un champ plus intense pour enregistrer les spectres de RMN du Li de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est dû au fait que la résolution est meilleure à haut champ lorsque la largeur de raie est due à l'interaction dipolaire nucléaire, comme nous l'avons abordé dans le chapitre « Généralités » de ce manuscrit. De plus, enregistrer les spectres de RMN en rotation à l'angle magique en  $^6\text{Li}$  (fréquence de résonance plus faible et isotope peu abondant donc interaction dipolaire hétéronucléaire prépondérante) donne un meilleur écartement des signaux et une meilleure suppression des interactions dipolaires que pour le  $^7\text{Li}$  (fréquence de résonance plus élevée et isotope abondant donc interaction dipolaire homonucléaire prépondérante), comme cela a déjà été expliqué dans le chapitre « Généralités » du manuscrit.

#### I. 3. 2. Résultats

La **figure B-I-6** montre les spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistrés en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (vitesse de rotation : 15 kHz) et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (30 kHz). Pour  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , un signal présentant une forme asymétrique, accompagné de ses bandes de rotation, est observé à 0.2 ppm, dont l'analyse aboutira, comme nous le verrons par la suite, à deux signaux différents. Pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , un seul signal étroit, accompagné de ses bandes de rotation, est situé à -2.4 ppm. Un signal de très faible intensité, correspondant probablement à une impureté, est également observé à -10 ppm.

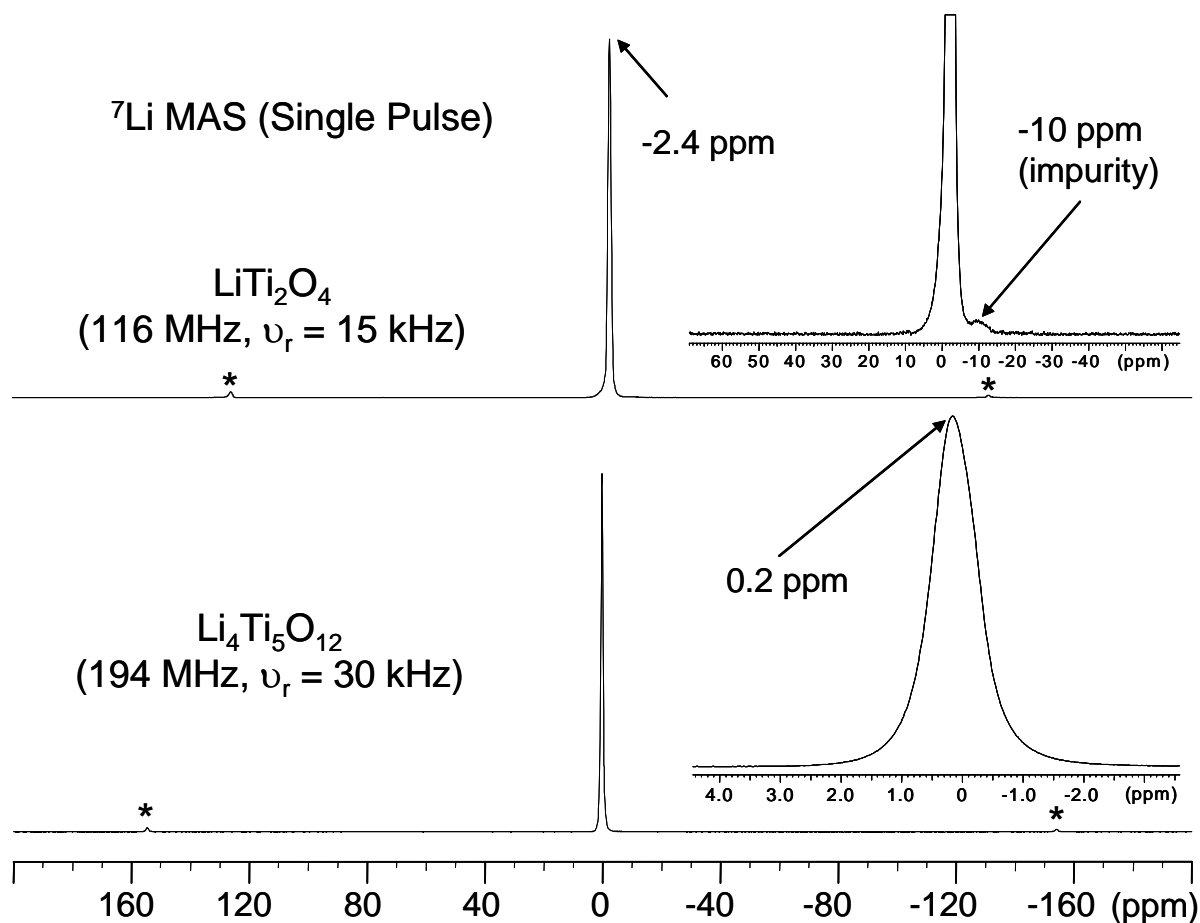
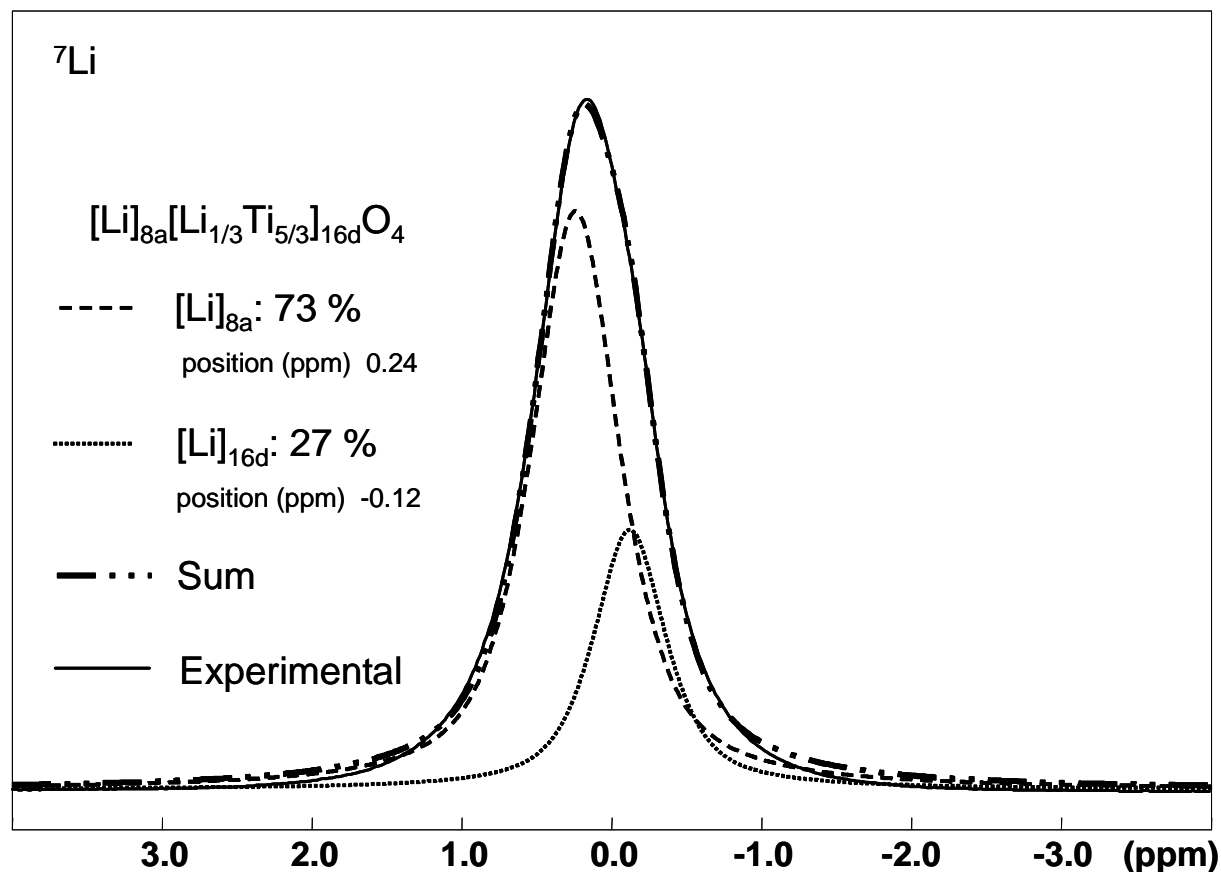


Figure B-I-6 : Spectres de RMN du  ${}^7\text{Li}$  enregistrés en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (116.7 MHz,  $\nu_r = 15$  kHz) et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (194.5 MHz,  $\nu_r = 30$  kHz). Les bandes de rotation des signaux de RMN sont représentées par \*. Des agrandissements de chaque spectre sont présentés en insert.

### $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Dans  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , le titane est exclusivement diamagnétique, ce qui est confirmé par le déplacement faible du signal de RMN. Contrairement aux autres composés étudiés dans ce manuscrit, l'interaction de contact n'est donc pas ici responsable du déplacement de RMN. Ce dernier est dans ce cas un déplacement chimique dû à l'écrantage plus ou moins important du champ magnétique par les électrons appartenant à l'environnement local du lithium. Or, le lithium est localisé dans deux sites (tétraédriques et octaédriques) de symétries différentes dans  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . On s'attend donc à deux signaux de RMN différents correspondant au lithium en site tétraédrique (site 8a) et octaédrique (site 16d). Afin de mettre en évidence ces derniers, nous avons simulé, tout comme Dalton et al. [15], le spectre de RMN du  ${}^7\text{Li}$  de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  à l'aide de deux signaux de forme lorentzienne/gaussienne (rapport gaussien/lorentzien fixé à 0.3), l'amplitude, la largeur et la position de ces signaux ayant été affinées. Les résultats,

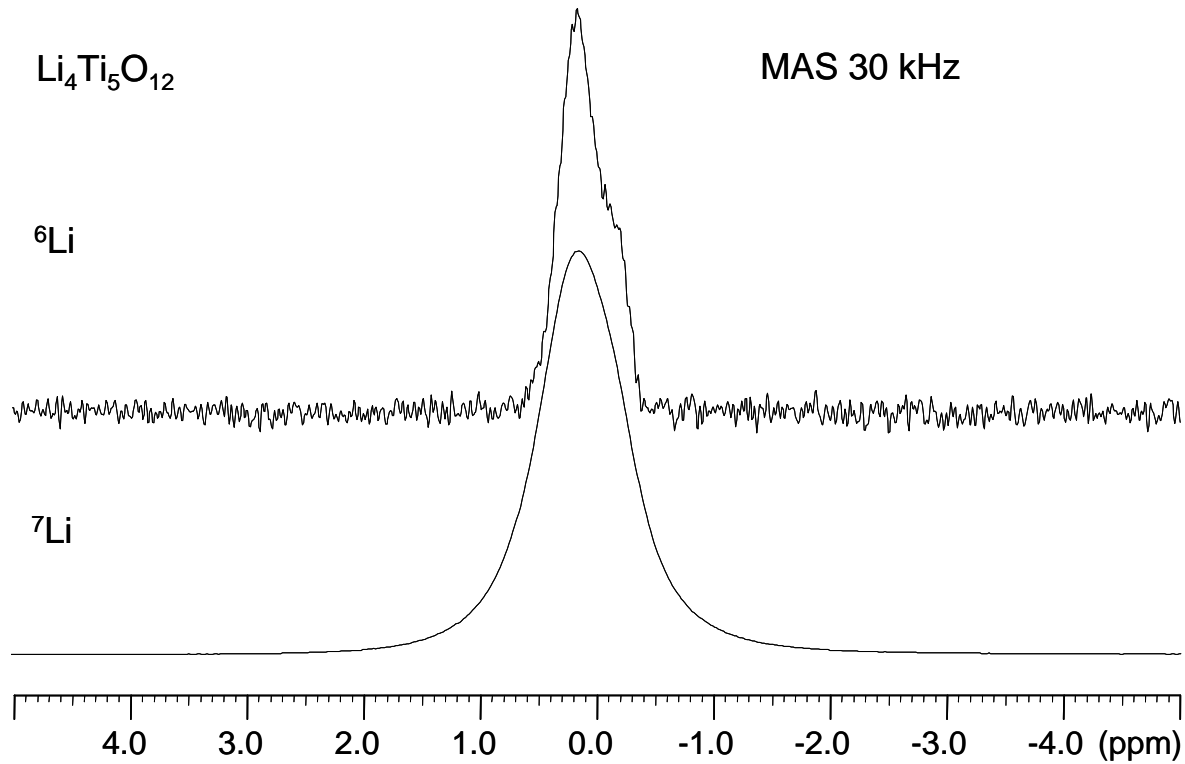
présentés sur la **figure B-I-7**, montrent que le signal expérimental peut s'expliquer par deux signaux existant en proportion différentes (0.73 vs. 0.27), ce qui est en très bon accord avec la distribution des ions lithium dans les deux sites de la structure (trois ions lithium en site 8a pour un lithium en site 16d).



*Figure B-I-7* : Simulation du spectre de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistrés en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique (30 kHz) de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (194.5 MHz).

Le spectre de RMN du  $^6\text{Li}$  de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a également été enregistré pour mieux visualiser le lithium dans les deux sites cristallographiques. La **figure B-I-8** montre la comparaison des spectres de RMN du  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$  pour le matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . On constate sans aucun doute qu'une meilleure résolution du spectre de RMN est obtenue en  $^6\text{Li}$  grâce au caractère hétéronucléaire de l'interaction dipolaire  $^6\text{Li}/^7\text{Li}$  conduisant à un meilleur rétrécissement des signaux en rotation à l'angle magique, comme cela a été expliqué ci-dessus et dans le chapitre « Généralités » de ce manuscrit. Il convient de noter cependant que le rapport signal/bruit obtenu en  $^6\text{Li}$  est beaucoup moins bon qu'en  $^7\text{Li}$ , ce qui s'explique par le

fait que  ${}^6\text{Li}$  est un noyau peu abondant (~7 %) et que son temps de relaxation  $T_1$  est largement supérieur à celui du  ${}^7\text{Li}$ .



*Figure B-I-8 : Spectres de RMN du  ${}^6\text{Li}$  et  ${}^7\text{Li}$  enregistrés en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique (30 kHz) de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( ${}^6\text{Li}$  : 73.3 MHz ;  ${}^7\text{Li}$  : 194.5 MHz).*

La simulation du spectre de RMN du  ${}^6\text{Li}$ , présentée à la **figure B-I-9** a également montré l'existence de deux signaux de RMN en proportion différentes (0.78 vs. 0.22), confirmant l'observation des deux types de lithium dans  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

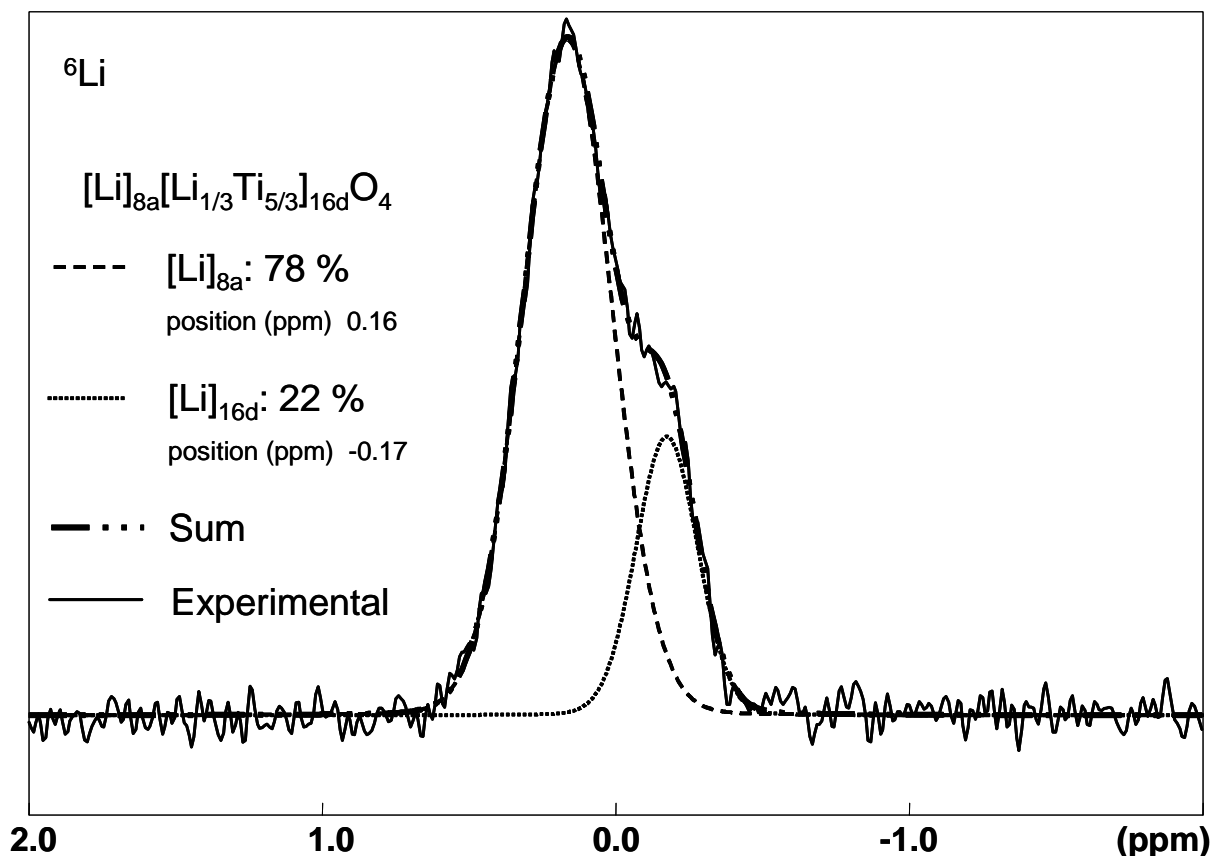


Figure B-I-9 : Simulation du spectre de RMN du  $^6\text{Li}$  enregistré en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique (30 kHz) de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (73.3 MHz).

On peut donc noter en RMN du  $^6\text{Li}$  et du  $^7\text{Li}$  la faible différence de déplacement chimique pour le lithium entre les sites oxygénés octaédrique et tétraédrique.

### $\text{LiTi}_2\text{O}_4$

$\text{LiTi}_2\text{O}_4$  présente un signal nettement déplacé par rapport aux signaux observés pour le matériau diamagnétique. Dans  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , le titane présente formellement deux degrés d'oxydation différents :  $\text{Ti}^{3+}(\text{t}_{2g}^1)$  paramagnétique et  $\text{Ti}^{4+}(\text{t}_{2g}^0)$  diamagnétique. Le déplacement du signal de RMN est donc ici a priori dû à une interaction de contact. Compte tenu de ses propriétés métalliques, il s'agit ici d'un déplacement de Knight.

Dalton et al. ont également observé ce très faible déplacement négatif de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , qu'ils ont expliqué par un mécanisme de polarisation : l'orbitale « s » du lithium ne participe pas directement au niveau de Fermi mais elle se trouve probablement polarisée par une orbitale de l'oxygène d'énergie supérieure participant à la DOS au niveau de Fermi, ce qui entraîne alors l'apparition d'un « spin » de polarisation négative sur le noyau de lithium [15] et donc un déplacement légèrement négatif du signal de RMN.

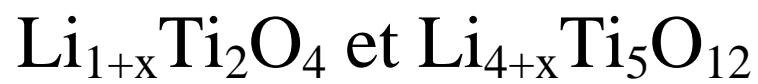
## Bibliographie

- 1 J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin*, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>, (2004).
- 2 D. C. Johnston, *J. Low. Temp. Phys.*, 25, 145 (1976).
- 3 A. H. Mousa and N. W. Grimes, *Journal of Materials Science*, 15, 793 (1980).
- 4 J. Akimoto, Y. Gotoh, K. Kawaguchi and Y. Oosawa, *Journal of Solid State Chemistry*, 96, 446 (1992).
- 5 P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier Fourcade, P. E. Lippens and J. C. Jumas, *Journal of Power Sources*, 119 Special Iss. SI, 626 (2003).
- 6 G. X. Wang, D. H. Bradhurst, S. X. Dou and H. K. Liu, *Journal of Power Sources*, 83, 156 (1999).
- 7 D. Peramunage and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2609 (1998).
- 8 T. Ohzuku, A. Ueda and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1431 (1995).
- 9 P. P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini and P. Villano, *Solid State Ionics*, 144, 185 (2001).
- 10 Y. Ueda, T. Tanaka, K. Kosuge, M. Ishikawa and H. Yasuoka, *J. Solid State Chem.*, 77, 401 (1988).
- 11 A. Mosbah, A. Verbaere and M. Tournoux, *Materials Research Bulletin*, 18, 1375 (1983).
- 12 D. Carlier, I. Saadoune, M. Menetrier and C. Delmas, *Journal of the Electrochemical Society*, 149, A1310 (2002).
- 13 S. Massida, J. Yu and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B*, 38, 11352 (1988).
- 14 M. Itoh, Y. Hasegawa, H. Yasuoka, Y. Ueda and K. Kosuge, *Physica C157*, 65 (1989).
- 15 M. Dalton, D. P. Tunstall, J. Todd, S. Arumugam and P. P. Edwards, *J. Phys.: Condens. Matter*, 6, 8859 (1994).
- 16 D. P. Tunstall, J. Todd, S. Arumugam, G. Dai, M. Dalton and P. P. Edwards, *Phys. Rev. B*, 50, 16541 (1994).
- 17 J. P. Kartha, D. P. Tunstall and J. T. S. Irvine, *Journal of Solid State Chemistry*, 152, 397 (2000).

- 18 J. B. Goodenough, *Prog. Solid St. Chem.*, 5, 278 (1971).
- 19 M. R. Harrison, P. P. Edwards and J. B. Goodenough, *Philos. Mag.*, B52, 679 (1985).
- 20 D. Gonbeau and R. Dedryvère, *Private Communication*.

Chapitre B-II :

Les phases spinelle intercalées





## Chapitre B-II :

### Les phases spinelle intercalées $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ et

### $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

#### Sommaire :

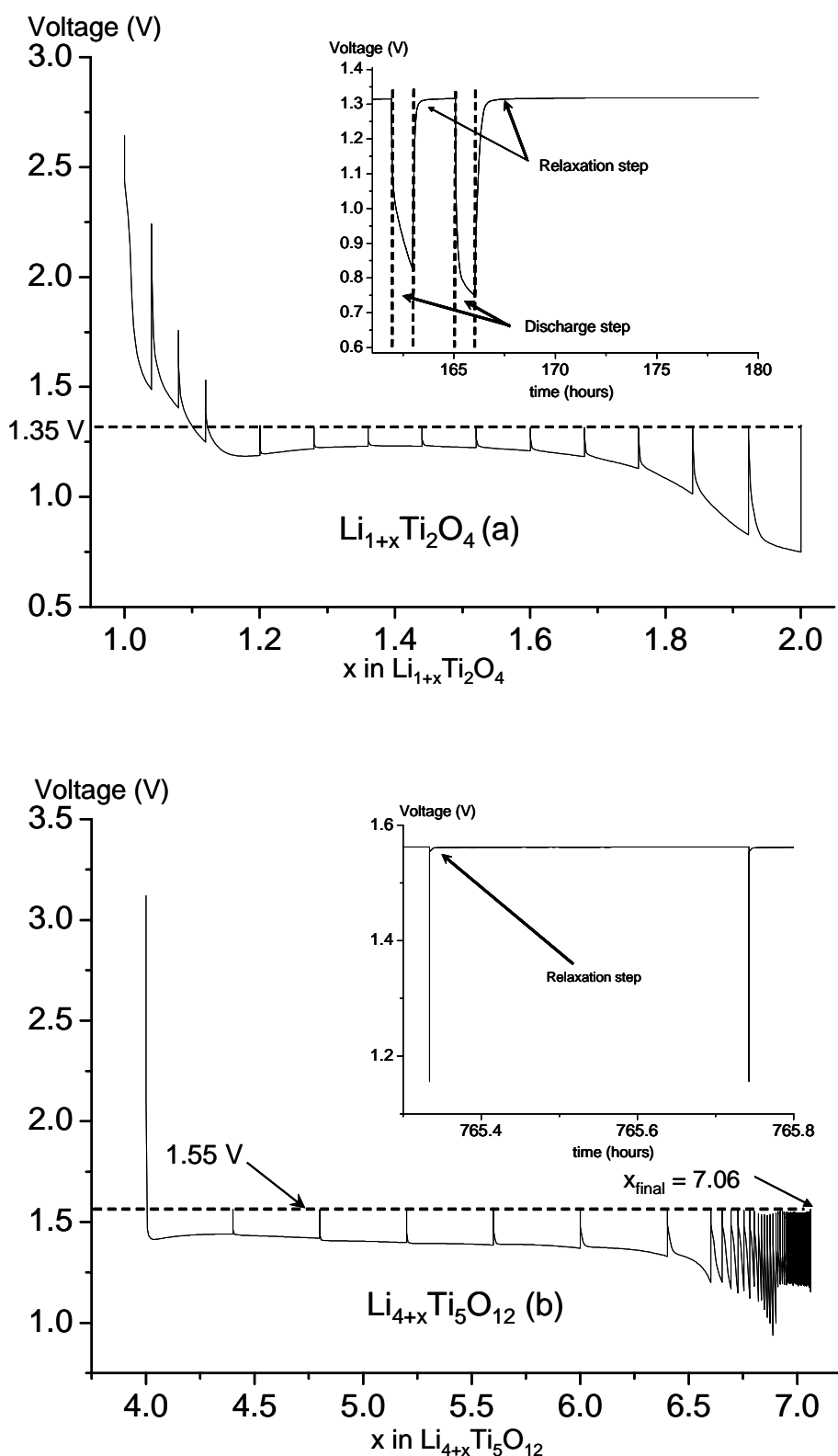
II. 1. Préparation des matériaux	199
II. 2. Caractérisation	202
II. 3. Etude par RMN du $^7\text{Li}$	214

#### II. 1. Préparation des matériaux

##### II. 1. 1. Intercalation électrochimique

Des tests électrochimiques dans le but d'obtenir les phases intercalées  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ont été effectués respectivement à l'aide de cellules  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  /  $\text{LiPF}_6$  1 M (1 PC, 1 EC, 3 DMC) / Li et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  /  $\text{LiPF}_6$  1 M (1 PC, 1 EC, 3 DMC) / Li. Les électrodes étaient constituées de matériau actif, d'un mélange (1 : 1) de carbone graphite / carbon black, et de Teflon dans un rapport massique 88%-6%-6%. Les décharges ont été réalisées en mode OCV, alternées de périodes de relaxation (critère de stabilité : 1 mV/h) à un régime de C/25. Une tension de seuil minimal a été fixée pour  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  respectivement à 0.8 V et 1.2 V.

Les courbes électrochimiques sont présentées à la **figure B-II-1**.



*Figure B-II-1* : Courbe d'intercalation électrochimique de  $Li_2Ti_2O_4$  (a) et  $Li_7Ti_5O_{12}$  (b). (mode galvanostatique, régime C/25, critère de relaxation : 1 mV/h). Des zooms des courbes  $V = f(t)$  présentant les dernières étapes de décharge et de relaxation sont également présentés en insert.

Les profils de voltage montrent tous deux l'existence d'un plateau électrochimique respectivement situé à 1.35 V et 1.55 V sur un très large domaine de composition pour  $Li/LiTi_2O_4$  et  $Li/Li_4Ti_5O_{12}$  confirmant les caractères biphasés  $LiTi_2O_4 - Li_2Ti_2O_4$  et  $Li_4Ti_5O_{12} - Li_7Ti_5O_{12}$  du phénomène d'intercalation d'ions lithium déjà discuté dans la littérature [1-4]. On constate tout de même qu'en début d'intercalation ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) une chute progressive du potentiel pour la cellule  $Li // LiTi_2O_4$ , montrant l'existence d'un petit domaine de solution solide lors de l'intercalation d'ions lithium. On constate par ailleurs que pour des compositions en lithium atteignant  $Li_2Ti_2O_4$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$ , le potentiel OCV de la batterie ne chute pas, le plateau électrochimique étant ainsi observé sur un domaine de composition a priori trop étendu. On peut penser que, lors des périodes de relaxation, des réactions parasites se produisent avec l'électrolyte pouvant entraîner une désintercalation partielle. Pour  $Li_4Ti_5O_{12}$ , la courbe  $V = f(t)$  montrée en insert sur la **figure B-II-1b** montre qu'aucun ion lithium n'est inséré dans la structure lors des dernières périodes de décharge. Il convient de noter que la littérature fait état de nombreuses courbes de cyclage en continu des matériaux de départ, en revanche, à notre connaissance, aucune courbe d'intercalation électrochimique en OCV n'est reportée dans la littérature. Considérant ces difficultés pour obtenir des matériaux intercalés électrochimiquement de façon homogène, ainsi que le fait qu'ils se présentent alors sous la forme de mélange avec du graphite et du noir de carbone, nous avons choisi de synthétiser les phases intercalées par voie chimique.

### II. 1. 2. Intercalation chimique

Les phases  $Li_{1+x}Ti_2O_4$  et  $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$  ont été préparées par voie chimique à partir d'une solution de n-buthyllithium diluée dans de l'hexane (1.6 M) et des matériaux de départ  $LiTi_2O_4$  et  $Li_4Ti_5O_{12}$ . Compte tenu du caractère fortement réducteur du n-buthyllithium, l'intercalation électrochimique a été réalisée en boîte à gant sous atmosphère d'argon. Les matériaux  $LiTi_2O_4$  et  $Li_4Ti_5O_{12}$  ont été mis en suspension dans 50 ml d'hexane dans un ballon tricol. Afin d'éviter une intercalation du lithium trop violente, le n-buthyllithium a été dilué au préalable 5 fois à partir de la solution initiale puis a été ajouté en excès (70 % par rapport à la composition  $Li_2Ti_2O_4$  et 120 % par rapport à la composition  $Li_7Ti_5O_{12}$ ), au goutte à goutte au moyen d'une seringue perçant un septum et sous agitation constante. Dès l'ajout de n-buthyllithium à  $Li_4Ti_5O_{12}$  la couleur est devenue immédiatement bleue foncée, puis noire après quelques heures d'agitation. La suspension est restée sous agitation constante pendant

60 h de manière à obtenir un matériau homogène. Les deux matériaux intercalés ont été ensuite lavés à l'hexane puis séchés sous vide.

## II. 2. Caractérisation

### II. 2. 1. Analyses chimiques

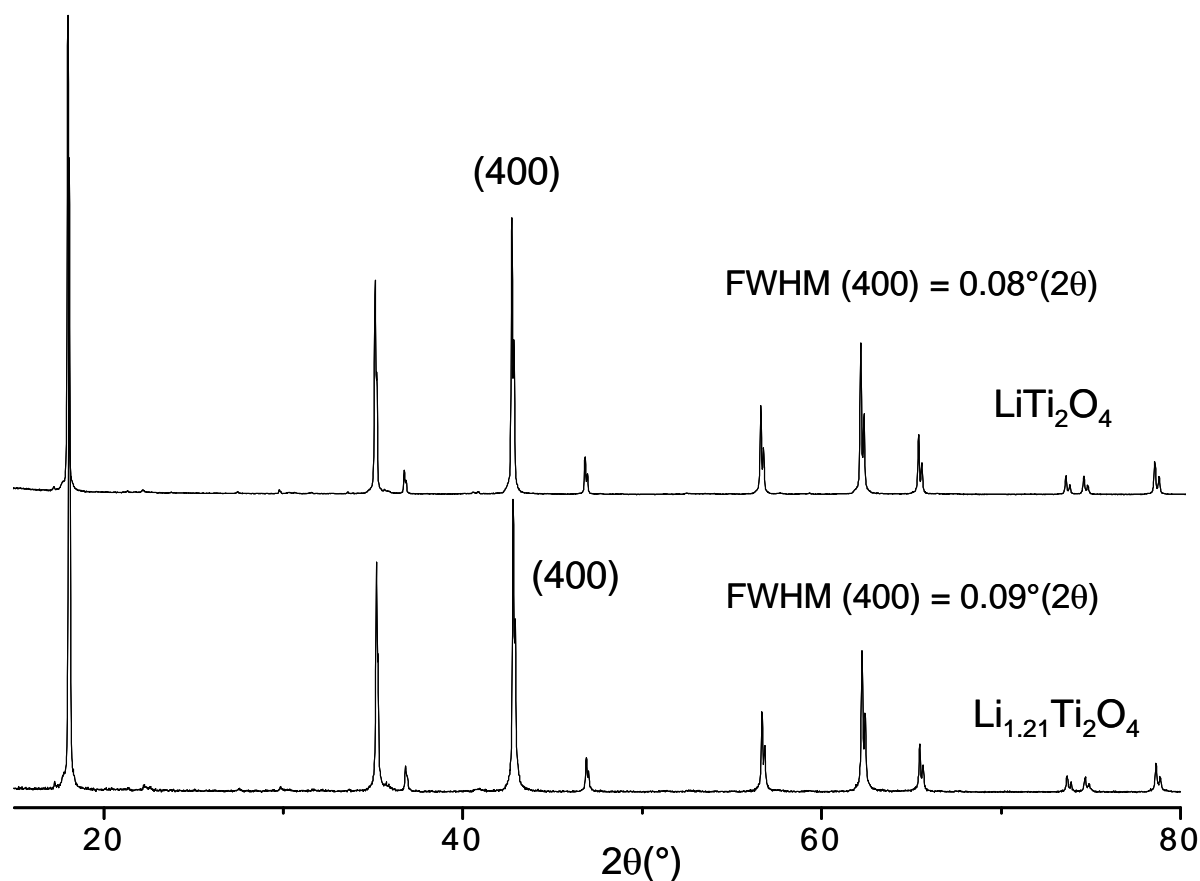
Des analyses chimiques par ICP ont été menées par le laboratoire d'analyses chimiques de Vernaison (CNRS, France) pour déterminer le rapport atomique Li/Ti des phases titanate intercalées. Tout comme les produits de départ, les échantillons ont été envoyés au laboratoire d'analyses sous tubes scellés. Leur mise en solution dans un mélange HF, HNO<sub>3</sub> et HClO<sub>4</sub> n'a pas posé de problème apparent. Les dosages du lithium et du titane ont conduit à des taux massiques respectifs de 0.048 et 0.535 pour  $Li_{1+x}Ti_2O_4$  et de 0.093 et 0.464 pour  $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$  ; conduisant à des rapports molaires Li/Ti égaux à 0.61(4) et 1.39(5) pour  $Li_{1+x}Ti_2O_4$  et  $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$  compte tenu de l'incertitude relative estimée à 2% sur chaque mesure. On constate par conséquent que les résultats sont en très bon accord pour la phase intercalée  $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$  avec la composition attendue  $Li_7Ti_5O_{12}$  (Li/Ti = 1.39 vs. 1.4) alors que pour le matériau  $Li_{1+x}Ti_2O_4$  les dosages montrent que le taux de lithium intercalé est donc plus faible que celui attendu (Li/Ti = 0.61(4) vs. 1), conduisant ainsi à la formule réelle  $Li_{1,21}Ti_2O_4$ .

### II. 2. 2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases spinelle  $Li_{1,21}Ti_2O_4$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$  ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 en géométrie Bragg-Brentano entre 5° et 80° (2θ), par pas de 0.02° (2θ) avec un temps de comptage de 40 s. La radiation Kα du cuivre a été utilisée avec un monochromateur arrière en graphite. Les affinements structuraux des données de diffraction des rayons X ont été effectués en utilisant la méthode de Rietveld à l'aide du programme FULLPROF [5]. Etant donné le caractère hygroscopique des phases spinelle, les échantillons de diffraction des rayons X ont été préparés en boîte sèche sous atmosphère inerte d'argon en utilisant des porte-échantillons étanches.

$Li_{1.21}Ti_2O_4$ 

La **figure B-II-2** montre la comparaison des diffractogrammes des rayons X de  $LiTi_2O_4$  et  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  qui présentent de très fortes similitudes : on n'observe en effet aucune variation significative de la position des raies de diffraction entre les deux diffractogrammes, suggérant que les deux matériaux ont des paramètres de maille proches. Ces diffractogrammes présentent également des largeurs de raies à mi-hauteur très similaires. Il apparaît par conséquent très difficile, au premier abord, de distinguer par diffraction des rayons X les matériaux  $LiTi_2O_4$  et  $Li_{1.21}Ti_2O_4$ .



*Figure B-II-2* : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des phases  $LiTi_2O_4$  et  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  ( $Cu K\alpha$  :  $1.5405 \text{ \AA}$ ).

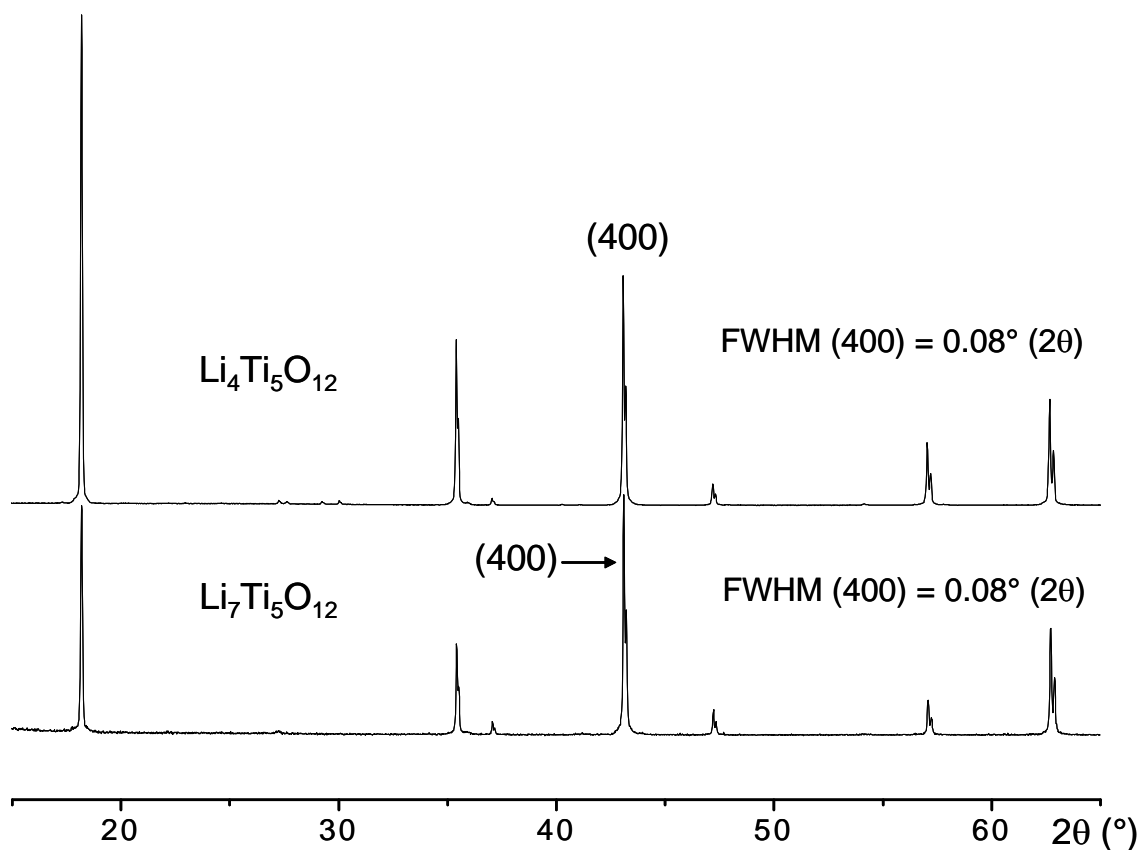
Les diagrammes de diffraction des rayons X de  $LiTi_2O_4$  et  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  peuvent être tous les deux indexés en considérant une seule phase de symétrie cubique décrite dans le groupe d'espace  $Fd3m$ . Les paramètres de ces deux phases sont très similaires et respectivement égaux à  $a = 8.4093(3) \text{ \AA}$  et  $a = 8.409(1) \text{ \AA}$  pour  $LiTi_2O_4$  et  $Li_{1.21}Ti_2O_4$ . On constate que

l'intercalation d'ions lithium au sein de la structure ne modifie que très légèrement les paramètres de maille, ce qui justifie l'appellation de « zero-strain insertion material » donnée par Ohzuku et al. à ces titanates [3]. Néanmoins, compte tenu des analyses chimiques et donc du taux réel de lithium intercalé dans la structure de départ, et du domaine biphasé ( $0.1 \leq x \leq 1$ ) confirmé par les tests électrochimiques pour  $Li // Li_{1+x}Ti_2O_4$  (**Figure B-II-1**), le matériau  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  est en fait le mélange de deux phases. Il n'a néanmoins pas été possible d'affiner a priori le diagramme de diffraction des rayons X de la phase intercalée en considérant la présence de deux phases. Toutefois, en contraignant tous les paramètres structuraux et de profil de la phase initiale  $LiTi_2O_4$  (excepté le facteur d'échelle) et en affinant le facteur d'échelle et les paramètres structuraux de la phase intercalée  $Li_2Ti_2O_4$ , l'affinement à deux phases a conduit à un mélange  $LiTi_2O_4 / Li_2Ti_2O_4$  dans les proportions molaires (91 : 9), ce qui n'est pas en bon accord avec les dosages chimiques (78 : 22). L'affinement a également été réalisé en ne considérant qu'une seule phase hypothétique de composition «  $[Li_{0.78}]_{8a}[Li_{0.44}]_{16c}[Ti_2]_{16d}[O_4]_{32e}$  » avec le rapport Li/Ti contraint à être égal à 0.61 (valeur déterminée par les dosages) et les deux sites 8a et 16c étant occupés simultanément par le lithium. Notons tout d'abord que cette phase ne peut pas exister puisque le lithium ne peut occuper simultanément les sites 8a et 16c car ces derniers partagent des faces (origine du caractère biphasé du phénomène d'intercalation). Ce résultat traduirait en fait la présence d'un mélange  $[Li]_{8a}[Ti_2]_{16d}[O_4]_{32e} / [Li_2]_{16c}[Ti_2]_{16d}[O_4]_{32e}$  dans des proportions molaires (78 : 22). Les rayons X distinguent ainsi l'occupation du site tétraédrique ou octaédrique par le lithium mais pas la différence structurale globale entre les deux phases correspondantes caractérisées par le même réseau hôte  $[Ti_2]_{16d}[O_4]_{32e}$ , décrit dans le groupe d'espace  $Fd3m$  avec des paramètres identiques à l'écart-type près.

### ***Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>***

La **figure B-II-3** montre la comparaison des diffractogrammes des rayons X des phases  $Li_4Ti_5O_{12}$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$ . De la même manière que pour  $LiTi_2O_4$  et  $Li_{1.21}Ti_2O_4$ , on n'observe ici encore aucune variation significative de la position des raies de diffraction entre les deux diffractogrammes, suggérant que les deux matériaux ont des paramètres de maille quasi-identiques. On note néanmoins des hiérarchies d'intensité de raies différentes (rapport des intensités  $I(111)/I(400)$  inférieur à 1 pour la phase intercalée alors qu'il est supérieur à 1 pour la phase initiale). Les largeurs de raies à mi-hauteur observées pour les deux phases sont

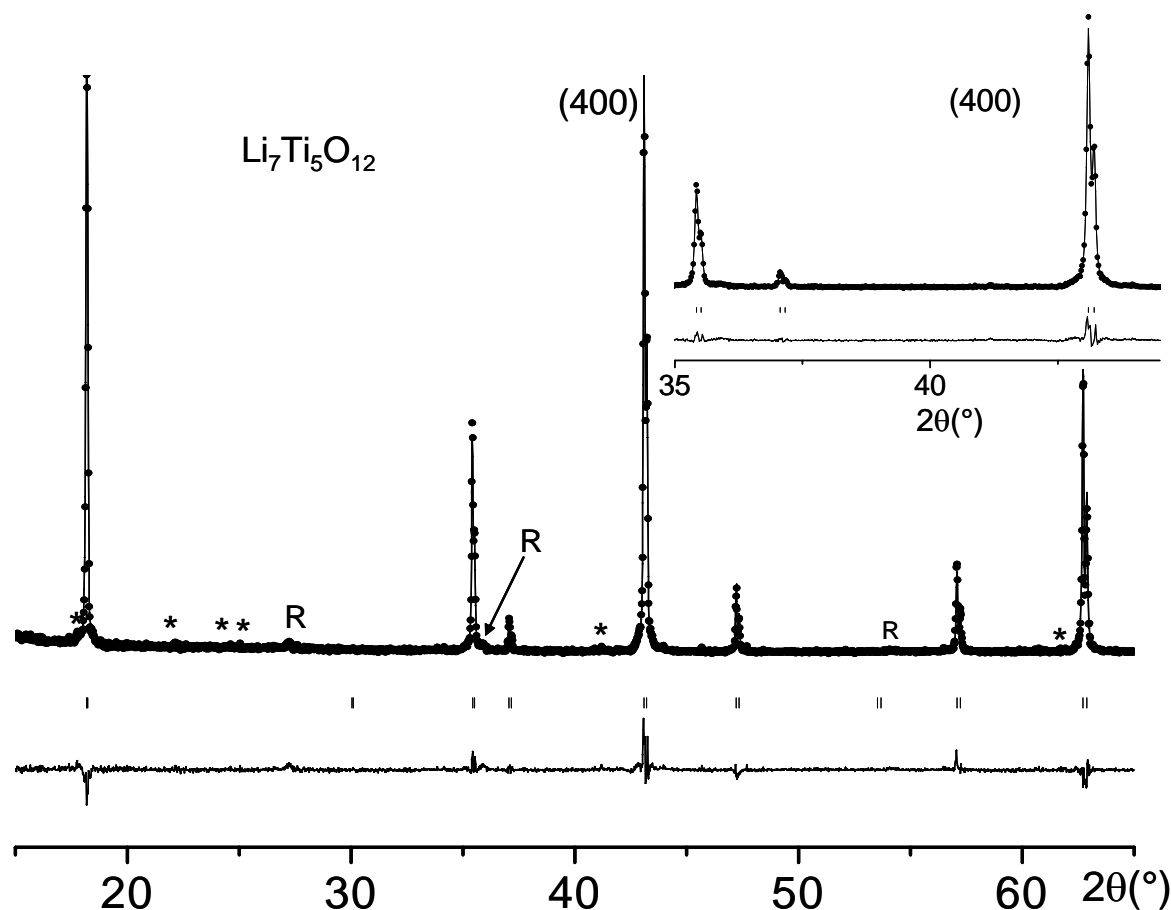
toutefois très similaires. Il apparaît donc également très difficile, au premier abord, de distinguer par diffraction des rayons X les phases  $Li_4Ti_5O_{12}$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$ .



*Figure B-II-3 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des phases  $Li_4Ti_5O_{12}$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$  ( $Cu K\alpha : 1.5405 \text{ \AA}$ ).*

Le diagramme de diffraction des rayons X de  $Li_7Ti_5O_{12}$  a été indexé en considérant une seule phase décrite dans le groupe d'espace  $Fd3m$  avec le paramètre de maille  $a = 8.3540(8) \text{ \AA}$ , malgré la présence d'impuretés, parmi lesquelles  $TiO_2$  rutile a été identifié. Ce dernier est égal à l'écart-type près à celui précédemment déterminé pour la phase initiale  $Li_4Ti_5O_{12}$  ( $a = 8.3544(1) \text{ \AA}$ ). Comme dans le cas de  $Li_{1+x}Ti_2O_4$ , ce matériau peut être qualifié de "zero-strain insertion material" : l'intercalation des ions lithium dans le réseau hôte n'affecte que très peu la structure comme le montre notamment la constance du paramètre et par conséquent du volume de maille [3]. Contrairement à ce qui a été observé pour le matériau  $Li_{1.21}Ti_2O_4$ , les résultats des dosages suggèrent que dans ce cas l'intercalation du lithium est complète. Nous avons donc affiné les données de diffraction des rayons X du titanate  $Li_7Ti_5O_{12}$  en considérant une fonction de type Pseudo-Voigt pour décrire le profil du

diffractogramme et l'hypothèse structurale suivante  $[Li_2]_{16c}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{16d}[O_4]_{32e}$ . Les taux d'occupation associés aux ions lithium présents en site 16c (0,0,0), à ceux présents en site 16d (1/8,1/8,1/8), aux ions titane également présents en site 16d et enfin aux ions oxygène présents en site 32e ( $z_{ox}, z_{ox}, z_{ox}$ ) sont respectivement égaux à 1, 1/6, 5/6 et 1. Les paramètres de déplacement atomique isotrope d'un même site ont été contraints à être identiques. Les coordonnées atomiques de l'oxygène ainsi que les paramètres d'agitation thermique isotrope ont été affinés. La **figure B-II-4** donne une comparaison des diffractogrammes des rayons X expérimental et calculé pour le matériau  $Li_7Ti_5O_{12}$ . Les résultats de l'affinement des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld de cette phase sont reportés dans le **tableau B-II-1**.



*Figure B-II-4 : Diffractogrammes des rayons X expérimental (•) et calculé (-) du matériau  $Li_7Ti_5O_{12}$  (Cu  $K\alpha$  : 1.5405 Å). La fonction différence entre les deux diffractogrammes  $Y_{obs.} - Y_{calc.}$  ainsi que les positions de Bragg sont également données. Les pics de diffraction associés à la phase  $TiO_2$  rutile présente comme impureté sont représentés par la lettre R, tandis que ceux associés aux autres impuretés non identifiées sont indiqués par \*.*



L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X, réalisé selon l'hypothèse structurale  $[Li_2]_{16c}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{16d}[O_4]_{32e}$ , n'est pas totalement satisfaisant comme le montrent les valeurs des facteurs de reliabilité un peu élevées ( $R_{wp} = 16.6\%$  ;  $R_B = 5.95\%$ ) malgré la présence d'impuretés. Ceci est de plus appuyé par le fait que la valeur obtenue pour le paramètre de déplacement atomique isotrope associé au site 16c du lithium est élevée ( $B_{iso}(Li)_{16c} = 3(2)$ ), suggérant un déficit de densité électronique sur le site 16c par rapport au modèle structural considéré et, par conséquent, que le taux d'occupation réel du lithium en site 16c est inférieur à la valeur initialement fixée à 1. Les valeurs obtenues pour les paramètres de déplacement atomique isotrope associés aux sites 16d et 32e sont anormalement négatives. De plus, les paramètres de profil obtenus, en particulier la valeur nulle obtenue pour V (non satisfaisant pour un profil de raies de type Pseudo-Voigt), reflètent également ce relatif mauvais accord.

## Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

Space group : Fd3m

constraints:  $n(Li)_{8a} = 1$

$a = 8.3540(8) \text{ \AA}$

$n(Li)_{16d} = 1/6, n(Ti)_{16d} = 5/6$

$n(O)_{32e} = 1$

$B(Li)_{16d} = B(Ti)_{16d}$

Atom	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å <sup>2</sup> )
Li (1)	16c	0	0	0	1	3(2)
Li (2)	16d	1/2	1/2	1/2	1/6	-0.4(4)
Ti	16d	1/2	1/2	1/2	5/6	-0.4(4)
O	32e	$z_{ox.} = 0.255(1)$	$z_{ox.} = 0.255(1)$	$z_{ox.} = 0.255(1)$	1	-1.1(5)

### Conditions of the run

Temperature	300 K
Angular range	$5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$
Step scan increment (2θ)	0.02°
Sample displacement	-0.199(7)°
Number of fitted parameters	14

### Profile parameters

Pseudo-Voigt function

$$PV = \eta L + (1-\eta)G \quad \text{with } \eta = \eta_0 + X(2\theta)$$

$\eta_0 = 0.7(2)$   
 $X = 0.003(4)$

Halfwidth parameters

$U = 0.01(2)$   
 $V = 0.00(1)$   
 $W = 0.005(3)$

### Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$R_{wp} = 16.6 \% ; R_B = 5.95 \%$$

*Tableau B-II-1 : Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Les écarts types ont été multipliés par le facteur Scor = 2.33 pour corriger des erreurs systématiques.*

Par analogie aux résultats obtenus pour la phase  $Li_{1.21}Ti_2O_4$ , les résultats de diffraction des rayons X suggèrent ainsi que l'intercalation du lithium dans la phase  $Li_4Ti_5O_{12}$  n'est pas complète et que la phase intercalée est par conséquent un mélange des phases  $Li_4Ti_5O_{12}$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$  compte tenu de l'électrochimie de ce système. Cependant un affinement à deux phases – réalisé dans les mêmes conditions que pour l'affinement du matériau  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  – a conduit à la quasi-absence de la phase initiale  $Li_4Ti_5O_{12}$ . De la même manière que pour  $Li_{1.21}Ti_2O_4$ , l'affinement a également été effectué en ne considérant la présence que d'une seule phase hypothétique de composition «  $[Li_{0.1(2)}]_{8a}[Li_{1.9(2)}]_{16c}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{16d}[O_4]_{32e}$  » pour laquelle les deux sites 8a et 16c sont occupés simultanément par le lithium. De même que dans le cas de  $LiTi_2O_4$ , cette structure traduirait en fait la présence d'un mélange  $[Li]_{8a}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{16d}[O_4]_{32e} / [Li_2]_{16c}[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{16d}[O_4]_{32e}$  ; ces deux phases sont effectivement caractérisées par le même réseau hôte  $[Li_{1/3}Ti_{5/3}]_{16d}[O_4]_{32e}$  décrit dans le groupe d'espace  $Fd3m$  avec des paramètres de maille quasi identiques ( $a = 8.3544(1)$  Å et  $a = 8.3540(8)$  Å respectivement pour  $Li_4Ti_5O_{12}$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$ ). Dans le cas présent, les proportions molaires (5/95) sont en bon accord avec les résultats des analyses chimiques. Même si le taux d'occupation du lithium en site 16c est égal à l'écart-type près à 1, et celui du lithium en site 8a nul à l'écart-type près (correspondant à une intercalation complète et donc à un matériau monophasé), il est possible que ce matériau soit le mélange de deux phases. Le rapport atomique Li/Ti déterminé par les dosages et égal à l'écart-type près à la valeur théorique attendue pour  $Li_7Ti_5O_{12}$  s'expliquerait par la présence d'impuretés. Parmi celle-ci, une seule a été identifiée : il s'agit de la phase  $TiO_2$  rutile (déjà présente dans le matériau de départ) qui est connue pour n'intercaler que très peu d'ions lithium. Les autres impuretés pourraient être lithiées, ce qui expliquerait que le rapport atomique Li/Ti ( $Li/Ti = 1.39(5)$ ) déterminé par les dosages soit plus élevé que celui attendu pour un mélange biphasé  $Li_4Ti_5O_{12} - Li_7Ti_5O_{12}$ . En tout état de cause, le caractère monophasé ou très légèrement biphasé du matériau  $Li_7Ti_5O_{12}$  n'est pas établi.

### II. 2. 3. Propriétés électriques

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur deux pastilles de  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$  non frittées à l'aide de la méthode des quatre pointes. Le frittage des phases intercalées est quelque peu délicat en raison de la stabilité thermique inconnue des matériaux. Par ailleurs, l'utilisation d'une pastille frittée compacte du produit de départ ne donnerait pas lieu à une intercalation au n-buthyllithium homogène. La **figure B-II-5** montre

la variation thermique du logarithme de la conductivité des deux phases intercalées. A titre de comparaison, celle du matériau de départ  $LiTi_2O_4$  est également représentée (pastille également non frittée). Les valeurs d'énergie d'activation et de conductivité à température ambiante sont répertoriées dans le **tableau B-II-2**.

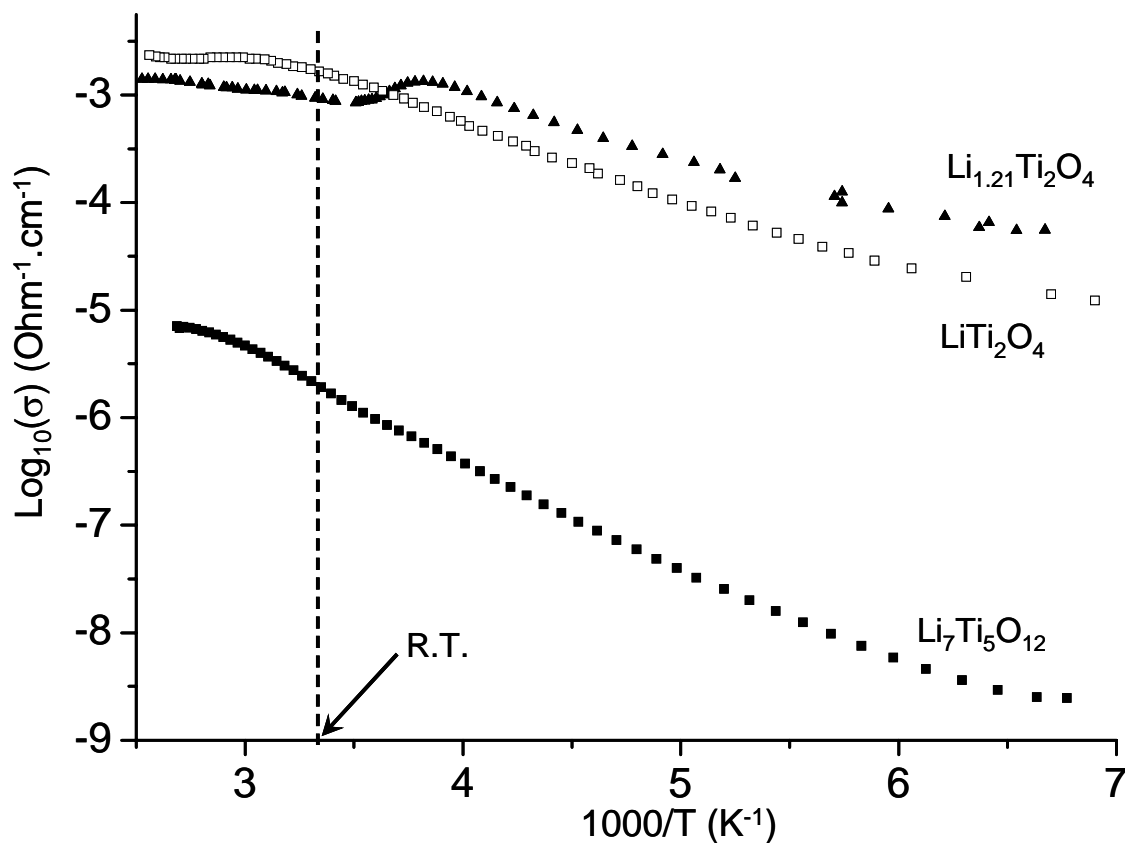


Figure B-II-5 : Variation thermique du logarithme de la conductivité de  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$ . La courbe  $\log(\sigma) = f(1000/T)$  pour  $LiTi_2O_4$  est également représentée.

	Temperature range (K)	Eactivation (eV)	Log (Sigma) ( $S \cdot \text{cm}^{-1}$ ) at R.T.
$Li_{1.21}Ti_2O_4$	200 - 250	0.13	-3.03
	295 - 375	0.05	
$Li_7Ti_5O_{12}$	180 - 300	0.20	-5.71
$LiTi_2O_4$	170 - 275	0.14	-2.78
	280 - 310	0.11	

Tableau B-II-2 : Résultats de conductivité électronique pour les phases intercalées  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$ . Ceux de  $LiTi_2O_4$  sont mentionnés à titre de comparaison.

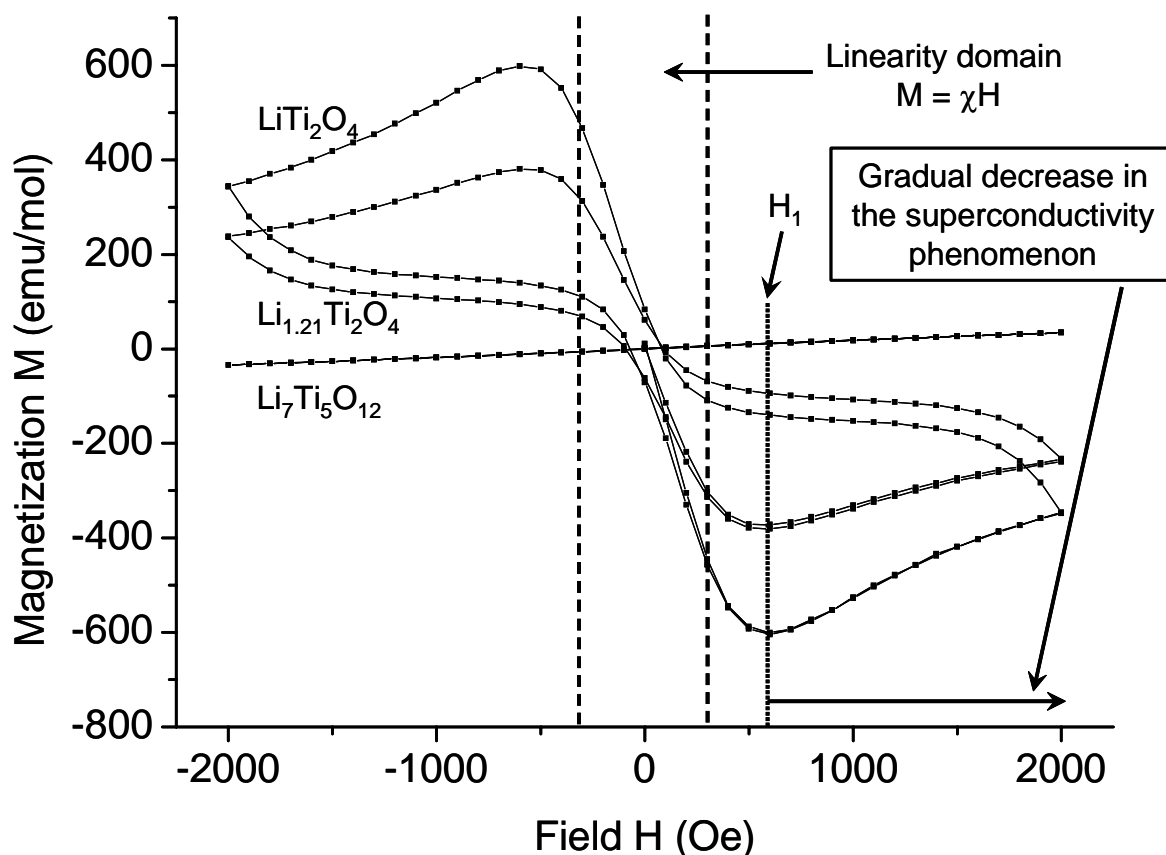
Les résultats obtenus pour  $Li_7Ti_5O_{12}$  (60 %  $Ti^{3+}$ , 40 %  $Ti^{4+}$ ) montrent clairement un processus de hopping électronique activé thermiquement comme le confirme la valeur de l'énergie d'activation de 0.20 eV dans le domaine de température 180 K-300 K avec une valeur de conductivité à température ambiante égale à  $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ . Pour  $Li_{1.21}Ti_2O_4$ , la conductivité varie de manière analogue à celle de la phase de départ  $LiTi_2O_4$  comme le montrent les valeurs de conductivité similaires à température ambiante ( $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  vs.  $9.3 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  pour  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  et  $LiTi_2O_4$  respectivement) et les valeurs d'énergie d'activation proches pour des températures inférieures à 250°C (0.13 vs. 0.14 eV pour  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  et  $LiTi_2O_4$  respectivement), ce qui n'est pas surprenant compte tenu du caractère biphasé du matériau  $Li_{1.21}Ti_2O_4$ . Les mesures électriques du matériau  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  ne nous permettent donc pas de conclure sur le caractère métallique ou non de la phase pure  $Li_2Ti_2O_4$ .

#### II. 2. 4. Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des phases intercalées ont également été étudiées à l'aide d'un SQUID MPMS-5S. De la même manière que pour les phases initiales, les courbes d'hystérésis ont été enregistrées à 5 K pour un champ magnétique H variant de -2000 Oe à +2000 Oe et les courbes de susceptibilité magnétique l'ont été à 10000 Oe dans la gamme de température 5 K-300 K.

La **figure B-II-6** représente les variations de l'aimantation M des phases intercalées en fonction du champ magnétique appliqué H.

Le cycle d'hystérésis du matériau  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  présente de fortes similitudes avec celui obtenu pour la phase initiale  $LiTi_2O_4$  avec une susceptibilité magnétique  $\chi$  proche de -1 dans le domaine de linéarité mentionné sur la figure. Tout comme  $LiTi_2O_4$ ,  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  apparaît comme un supraconducteur de type II puisque la perte du phénomène de supraconductivité est progressive et non brutale à partir d'un champ magnétique  $H_1$  de l'ordre de 600 Oe. Ces résultats ne sont pas surprenants puisque d'après les analyses chimiques et les rayons X, le matériau biphasé  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  contient majoritairement la phase supraconductrice  $LiTi_2O_4$ . On ne peut en revanche pas conclure sur cette base sur le caractère supraconducteur ou non de la phase minoritaire intercalée  $Li_2Ti_2O_4$ . Quant à  $Li_7Ti_5O_{12}$ , la courbe  $M = f(H)$  enregistrée à 5 K est strictement linéaire, suggérant un caractère paramagnétique pour la phase intercalée.



*Figure B-II-6* : Variations de l'aimantation  $M$  des phases intercalées  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$  et de la phase de départ  $LiTi_2O_4$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  variant de -2000 Oe à +2000 Oe à 5 K. Le domaine de linéarité  $M = \chi H$  pour la phase  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  est également spécifié.

La **figure B-II-7** représente la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique des phases intercalées  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$  en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué de 10 000 Oe. La courbe de susceptibilité de  $LiTi_2O_4$  est également reportée à titre de comparaison.

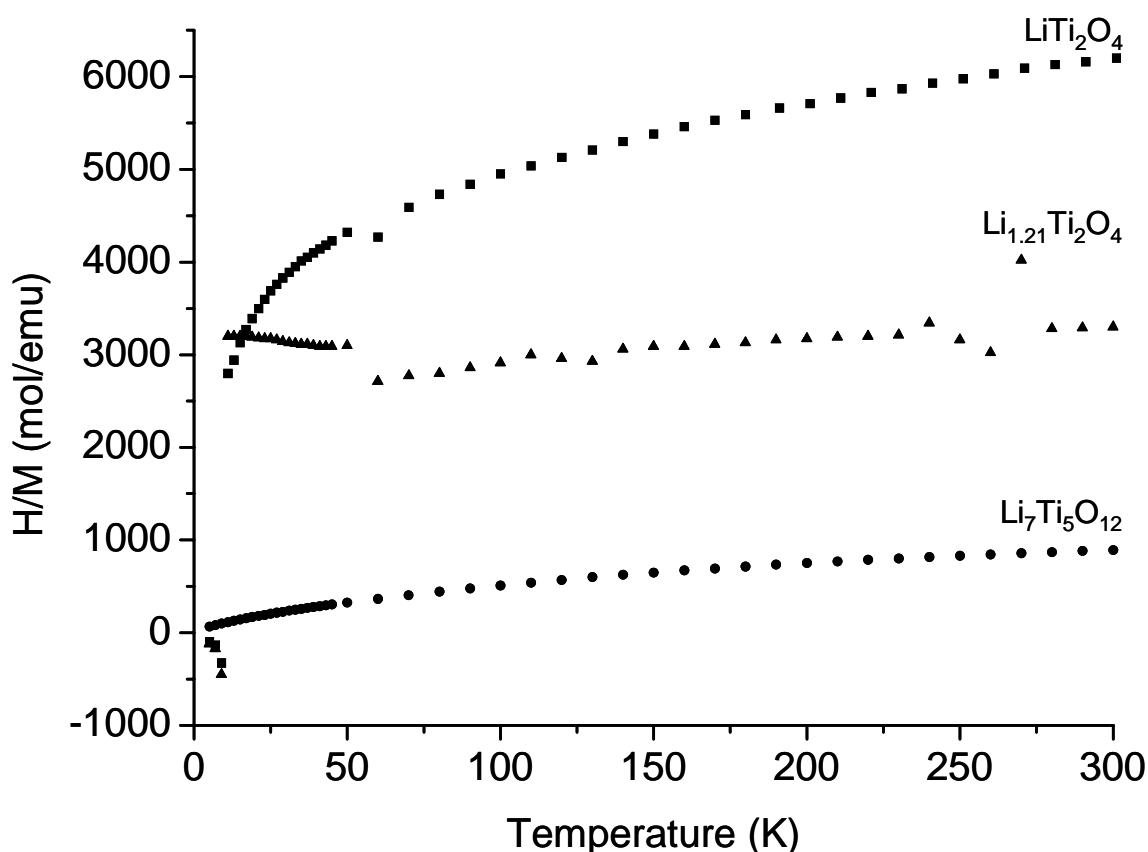


Figure B-II-7 : Variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1.21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en fonction de la température  $T$  pour un champ magnétique appliqué de 10 000 Oe.

Tout comme  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , la courbe de susceptibilité de  $\text{Li}_{1.21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  montre clairement le passage d'un état diamagnétique observé aux très basses températures ( $\chi < 0$ ) à un état magnétique caractérisé par une susceptibilité magnétique positive et constante ( $\chi = 3.3 \cdot 10^{-4}$  emu/mol) sur le domaine de température 25 K-300 K, correspondant à un paramagnétisme de Pauli. La température critique observée expérimentalement pour  $\text{Li}_{1.21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  est égale à 10 K. Ces observations ne sont, elles aussi, pas surprenantes compte tenu du caractère biphasé du matériau intercalé  $\text{Li}_{1.21}\text{Ti}_2\text{O}_4$ . On peut néanmoins penser ici que la phase  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  est métallique et non paramagnétique puisque, dans le cas contraire, on aurait observé une évolution thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{Li}_{1.21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  de type Curie-Weiss. Quant à  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , la variation thermique de la susceptibilité magnétique ne suit pas non plus une loi linéaire de type Curie-Weiss comme le suggérerait la courbe  $M = f(H)$ . La susceptibilité magnétique est positive sur le domaine de température considéré et tend vers une valeur asymptotique aux grandes températures ( $\chi = 1.1 \cdot 10^{-3}$  emu/mol à 300 K), suggérant

un caractère métallique pour  $Li_7Ti_5O_{12}$ , malgré les résultats de conductivité électronique discuté ci-dessus. D'après le critère de Goodenough [6], on peut également calculer la distance critique  $R_c$  pour  $Li_2Ti_2O_4$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$ . Les résultats donnent des valeurs respectives égales à 3.01 Å et 3.02 Å, valeurs qui restent toujours supérieures aux distances Ti-Ti dans les phases intercalées (2.97 Å et 2.95 Å respectivement pour  $Li_2Ti_2O_4$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$ ), renforçant ainsi l'hypothèse du caractère métallique des matériaux  $Li_2Ti_2O_4$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$ .

## II. 3. Etude par RMN du lithium

### II. 3. 1. Conditions d'enregistrement des spectres de RMN

Les spectres de RMN du  $^7Li$  des phases intercalées  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  et  $Li_7Ti_5O_{12}$  ont été enregistrés sur le spectromètre Bruker Avance 300 en rotation à l'angle magique à la vitesse de rotation de 15 kHz en mode simple pulse à la fréquence de résonance de 116.7 MHz. Une durée de pulse de 2.2  $\mu s$  a été utilisée avec un temps de répétition de 20 s.

### II. 3. 2. Résultats

La **figure B-II-8** montre le spectre de RMN du  $^7Li$  enregistré en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique de  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  (116.7 MHz). Ce signal est très similaire à celui de la phase de départ  $LiTi_2O_4$  comme le montre le zoom sur la **figure B-II-9** qui compare les spectres de RMN du  $^7Li$  enregistrés en mode simple pulse en rotation à l'angle magique des phases  $LiTi_2O_4$  et  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  : un signal étroit accompagné de ses bandes de rotation est observé à -2.4 ppm et un signal de très faible intensité correspondant probablement à l'impureté déjà observée dans  $LiTi_2O_4$  est situé à -10 ppm. Kartha et al. ont également observé un signal à -10 ppm qu'ils ont attribué à du lithium excédentaire occupant le site octaédrique du titane (16d) dans  $Li_{1+\epsilon}Ti_{2-\epsilon}O_4$ . Or, dans notre cas, ce signal est en trop faible proportion pour correspondre au lithium en site octaédrique 16c dans  $Li_2Ti_2O_4$ . Le fait que les signaux de  $LiTi_2O_4$  et du matériau biphasé  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  soient identiques signifie que la phase intercalée  $Li_2Ti_2O_4$  présente le même signal que la phase titanate de départ alors que le lithium y occupe les sites octaédriques 16c. En considérant la phase  $Li_2Ti_2O_4$  comme métallique comme le suggèrent les mesures de susceptibilité magnétique (ainsi que le critère de Goodenough) il semble donc que le lithium participe de la même manière au niveau de



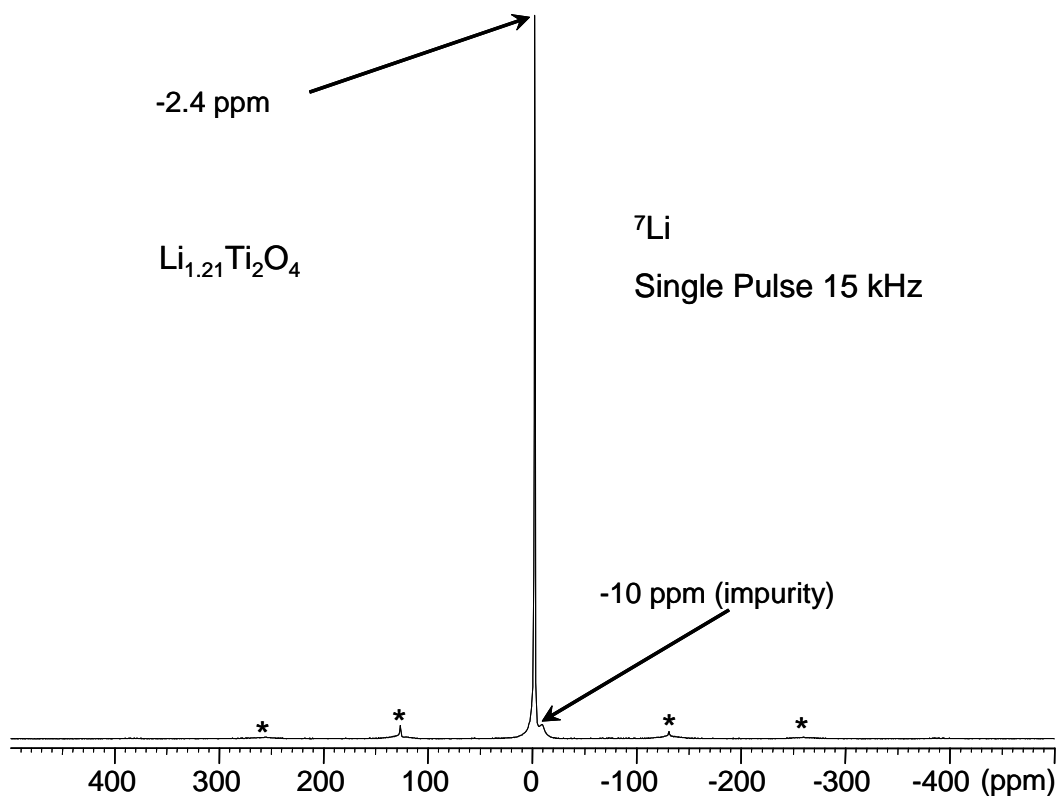


Figure B-II-8 : Spectre de RMN du  ${}^7Li$  enregistré en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique (15 kHz) de  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  (116.7 MHz). Les bandes de rotation du signal de RMN sont représentées par \*.

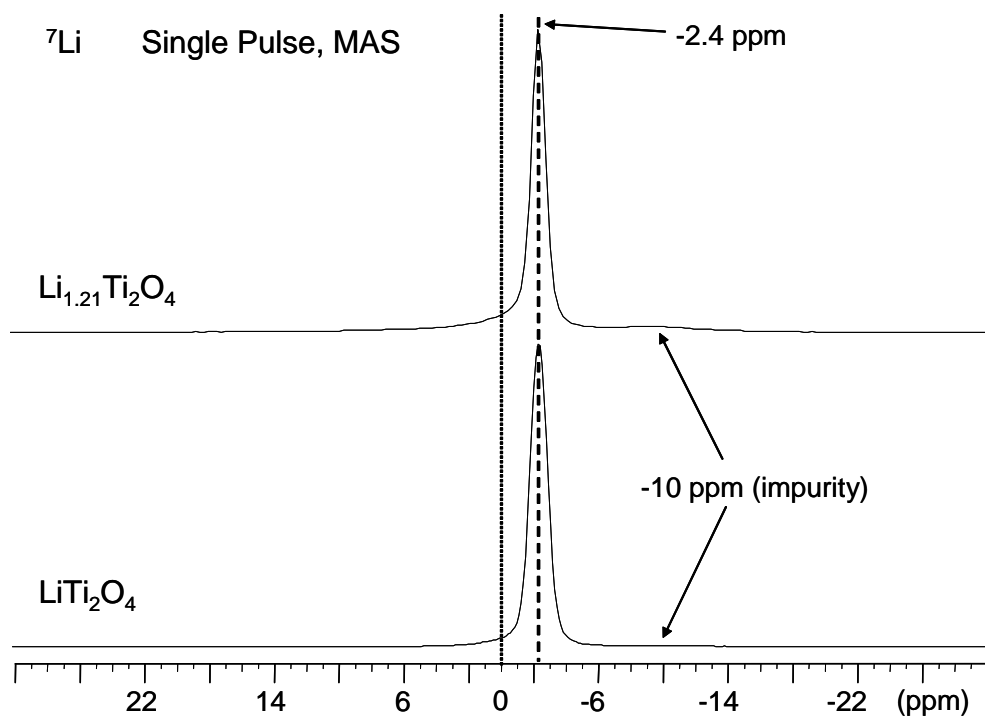
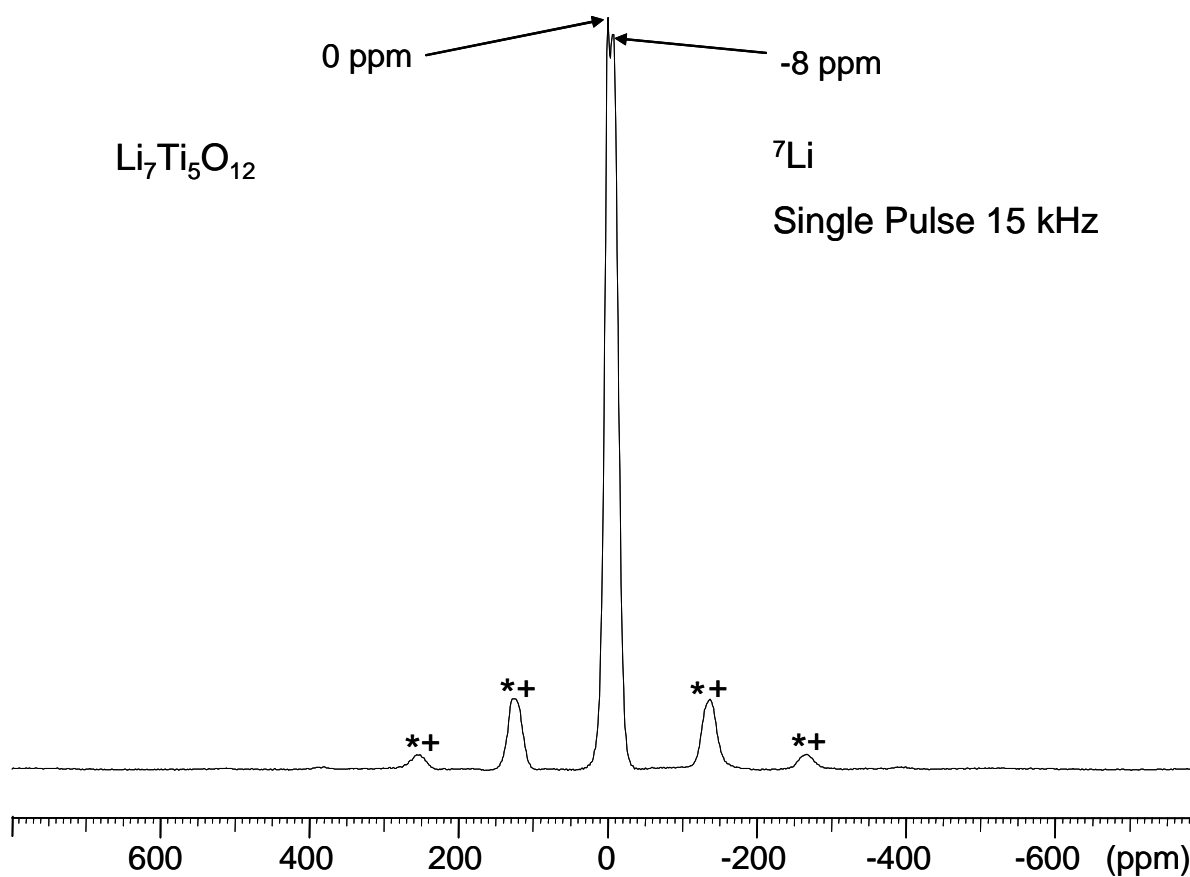


Figure B-II-9 : Spectres de RMN du  ${}^7Li$  enregistrés en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique de  $LiTi_2O_4$  et  $Li_{1.21}Ti_2O_4$  (116.7 MHz ; vitesse de rotation : 15 kHz).

Fermi malgré la différence de nature du site oxygéné, ce qui reste à confirmer par des calculs de structure de bandes.

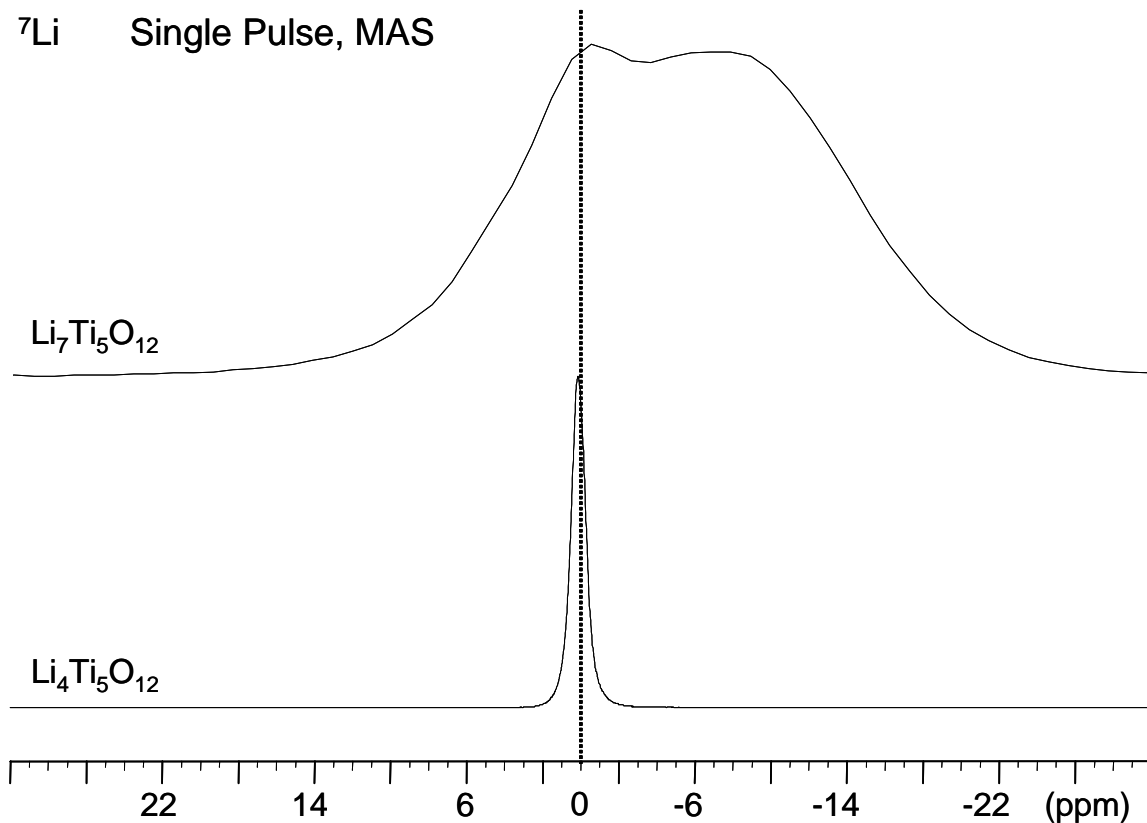
Sur la **figure B-II-10** est représenté le spectre de RMN du  $^7Li$  enregistré en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique de  $Li_7Ti_5O_{12}$ . Deux signaux sont observés à 0 ppm et -8 ppm correspondant à deux noyaux de lithium ayant des environnements différents, ce que l'on attend pour  $Li_7Ti_5O_{12}$  puisque le lithium occupe les sites 16c et 16d.



*Figure B-II-10 : Spectre de RMN du  $^7Li$  enregistré en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique (15 kHz) de  $Li_7Ti_5O_{12}$  (116.7 MHz). Les bandes de rotation des signaux à 0 ppm et -8 ppm sont respectivement représentées par \* et +.*

Il est à noter que le déplacement observé à -8 ppm est proche de celui attribué par Kartha et al. au lithium excédentaire localisé en site 16d dans la phase  $LiTi_2O_4$ . Cependant, d'après les mesures de conductivité électronique, on peut supposer que le caractère métallique de  $Li_7Ti_5O_{12}$  est moins marqué, ce qui suggérerait une délocalisation électronique moins importante. Les spins électroniques induiraient donc une interaction dipolaire plus forte sur le noyau de lithium, expliquant ainsi un signal observé plus large comme le montre clairement le

zoom sur la **figure B-II-11**. On peut supposer que le mécanisme de transfert de densité électronique sur le noyau de lithium serait alors intermédiaire entre un mécanisme de Knight



*Figure B-II-11* : Agrandissement des spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistrés en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  : 194.5 MHz, 30 kHz ;  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  : 116.7 MHz, 15 kHz).

et un mécanisme de contact de Fermi, ce qui est compatible avec les résultats ambigus obtenus sur le caractère métallique de  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  par les mesures de susceptibilité magnétique et de conductivité électronique, et en considérant le critère de Goodenough. Des calculs sur  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  seraient utiles pour mieux comprendre le mécanisme réel de transfert de densité de spin électronique sur le noyau de lithium.

## Bibliographie

- 1 K. M. Colbow, J. R. Dahn and R. R. Haering, *J. Power Sources*, 26, 397 (1989).
- 2 E. Ferg, R. J. Gummow, A. De Kock and M. M. Thackeray, *Journal of the Electrochemical Society*, 141, L147 (1994).
- 3 T. Ohzuku, A. Ueda and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1431 (1995).
- 4 B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen and S. Atlung, *Solid State Ionics*, 40/41, 580 (1990).
- 5 J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin*, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>, (2004).
- 6 J. B. Goodenough, *Prog. Solid St. Chem.*, 5, 278 (1971).

## Conclusion de la partie B

La partie B de ce manuscrit a été consacrée à la synthèse et à la caractérisation – avec notamment l'étude des propriétés électriques et magnétiques – des phases titanate de structure spinelle : les précurseurs  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et les phases intercalées correspondantes  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

L'analyse par diffraction des rayons X des précurseurs a clairement montré la présence d'impuretés en grande partie non identifiées – comme cela a également été constaté dans la littérature –, ce qui montre que le contrôle de la synthèse de ces matériaux n'est pas si aisé. L'analyse structurale a toutefois permis de confirmer que les précurseurs adoptent tous deux une structure spinelle directe, le lithium étant exclusivement situé en site 8a pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et en site 8a et 16d pour  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Le caractère métallique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  – considéré pourtant comme acquis par la communauté scientifique – n'a pas quant à lui été clairement mis en évidence par les mesures de conductivité électronique principalement pour des raisons de frittage de pastille ; en revanche les mesures magnétiques ont montré son caractère supraconducteur à basse température reporté auparavant dans la littérature. Les résultats de RMN du  $^6,^7\text{Li}$  de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ont montré un signal très peu déplacé (déplacement chimique) présentant une forme de raie dont l'analyse a permis de distinguer les deux types de lithium présents dans ce matériau. La RMN du  $^7\text{Li}$  a mis en évidence un signal nettement plus déplacé pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et négatif, compatible avec un déplacement de Knight observé pour les phases métalliques et suggérant un mécanisme de polarisation. Les résultats de RMN sur les précurseurs sont en parfait accord avec ceux reportés dans la littérature.

Cette étude a également clairement montré la difficulté de préparer électrochimiquement et chimiquement les phases intercalées correspondantes comme l'attestent les résultats des dosages obtenus avec 0.21 Li inséré chimiquement dans  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  conduisant à la formule réelle  $\text{Li}_{1.21}\text{Ti}_2\text{O}_4$ . En revanche ces derniers semblent montrer une intercalation complète dans  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  avec trois ions lithium insérés chimiquement par unité formulaire. Les quelques résultats sur les phases intercalées reportés dans la littérature font également état de cette difficulté à insérer du lithium dans les titanates précurseurs. Kubiak et

al. ont en effet utilisé les deux méthodes d'intercalation d'ions lithium dans  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  : l'intercalation électrochimique (les courbes de batterie ne sont pas montrées) comme l'intercalation chimique conduisent à des taux de lithiation inférieurs au taux maximum de lithium obtenu lors du cyclage électrochimique. De plus, le fait que cette intercalation ne s'accompagne que de très faibles changements structuraux – Ohzuku parle des titanates comme « zero-strain insertion material » – rend très difficile la caractérisation par diffraction des rayons X des phases intercalées. Seul le dosage chimique semble déterminant. Le caractère biphasé  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  /  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  du matériau  $\text{Li}_{1,21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  complique l'interprétation des mesures de conductivité et magnétiques : d'après les mesures de susceptibilité effectuées sur le matériau biphasé  $\text{Li}_{1,21}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  aurait un comportement métallique, en revanche on ne peut conclure sur son caractère supraconducteur à basse température. La RMN du  $^7\text{Li}$  de  $\text{Li}_{1,21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  montre que c'est exactement le même mécanisme de Knight par polarisation qui se produit dans les phases  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  bien que le lithium occupe des sites différents dans les deux phases. La RMN du  $^7\text{Li}$  de la phase intercalée  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  montre d'une part deux signaux bien distincts relatifs aux deux types de lithium présent dans le matériau et semble montrer d'autre part que le mécanisme à la base du signal de RMN est intermédiaire entre deux mécanismes, l'un faisant intervenir des électrons délocalisés (de type Knight) l'autre des spins électroniques (sous entendu électrons localisés) si on se base sur les faibles déplacements de RMN obtenus et la largeur des signaux. Ce dernier résultat est en accord avec le caractère ambigu des propriétés électriques.

Le travail présenté ici doit donc clairement être poursuivi pour améliorer d'une part la synthèse des matériaux précurseurs et intercalés, et d'autre part leur caractérisation physique, ainsi que par des calculs de structure électronique pour comprendre les observations faites par RMN du lithium.

## Conclusion générale et Perspectives

## Conclusion générale et Perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre général de l'étude des matériaux d'intercalation de type  $\text{LiMO}_2$  et  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  (M : métal de transition) susceptibles d'être utilisés comme matériaux d'électrode dans les batteries lithium-ion. Alors que les techniques classiques utilisées en chimie du solide comme les méthodes de diffraction, les mesures de conductivité électrique, le magnétisme donnent seulement, par l'intermédiaire des grandeurs macroscopiques, une caractérisation structurale moyenne, il devient alors primordial de connaître la structure de ces matériaux à l'échelle locale dans le but de comprendre au mieux leur comportement électrochimique. Parmi les techniques de caractérisation à l'échelle locale, on trouve notamment toutes les techniques de spectroscopie et notamment la résonance magnétique nucléaire. Bien qu'elles ne soient pas encore complètement comprises, l'exploitation des interactions hyperfines dues à la présence d'une certaine densité d'électrons célibataires localisés (déplacement de contact de Fermi) ou de conduction (déplacement de Knight) sur le noyau sondé, fait de la RMN du solide une méthode de plus en plus utilisée pour la caractérisation locale de l'environnement du noyau sondé. En appui de la RMN et pour progresser dans sa compréhension, nous avons également utilisé des calculs théoriques *ab initio*, qui se sont avérés être un outil puissant dans la compréhension des propriétés structurales et physiques des matériaux étudiés et donc tout à fait complémentaire de la RMN.

Dans la première partie de ce manuscrit nous avons étudié par RMN du lithium la transformation de la phase nickelate  $\text{LiNiO}_2$  en phase spinelle via les phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ , traduisant l'instabilité thermique de ces dernières. Tous ces matériaux étant paramagnétiques, les déplacements de RMN obtenus pour ces trois familles de composés étaient des déplacements de contact de Fermi dus principalement à la présence de l'électron célibataire dans l'orbitale  $e_g^*$  de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$ . Nous nous sommes alors intéressés à mieux comprendre les mécanismes de transfert de densité de spin électronique de l'ion  $\text{Ni}^{3+}$  vers le lithium, ce dernier étant situé en site octaédrique pour  $\text{LiNiO}_2$  et  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  et en site tétraédrique pour la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ . Dans un premier temps, lors de l'interprétation



des spectres de RMN, nous nous sommes heurtés à la complexité de la structure cristallographique de  $\text{LiNiO}_2$  liée à sa sous-stœchiométrie en lithium presque systématiquement observée (accompagnée par la présence d'un autre espèce paramagnétique :  $\text{Ni}^{2+}$ ), sachant les répercussions structurales éventuellement engendrées lors de l'étape de désintercalation du lithium pour préparer les phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  puis celle de la transformation en phase spinelle. Un effort de synthèse important a donc tout d'abord été effectué sur le produit de départ, et l'obtention d'un composé quasi-stœchiométrique nous a permis de comprendre la nature anisotrope du signal asymétrique observé pour  $\text{LiNiO}_2$  alors qu'il était tentant de penser que ce signal asymétrique était dû à deux signaux distincts relatifs aux ions lithium interagissant avec les deux espèces paramagnétiques  $\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . Cette maîtrise de la synthèse et par conséquent la très bonne connaissance de la structure du composé de départ étaient donc primordiales pour tenter ensuite d'expliquer par RMN d'une part les ordres Li/lacunes et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  observés auparavant dans les phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ , et d'autre part l'environnement du lithium dans la structure spinelle suite aux migrations cationiques se produisant lors du chauffage modéré des phases désintercalées. Dans le cas de la phase spinelle, la RMN et les calculs théoriques ont conjointement mis en évidence la présence systématique d'un même type de défaut(s) structural(aux) expliquant les trois environnements observés pour le lithium, sans que leur nature exacte ait été comprise.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, la RMN a été utilisée pour étudier deux autres phases de structure spinelle à savoir les titanates  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ainsi que les phases intercalées correspondantes. Il s'agissait ici d'une part de confirmer le déplacement de Knight dû au caractère de conduction métallique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  présentant un électron  $t_{2g}$  associé à un mécanisme de polarisation, ainsi que l'existence des deux types d'ions lithium présents dans la phase isolante  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  via le déplacement chimique observé en RMN, et d'autre part de caractériser les phases intercalées issues des deux titanates de départ.

Comme lors de l'étude présentée dans la première partie, la synthèse des produits de départ s'est avérée délicate puisque ces derniers n'ont pas été obtenus purs, compliquant ainsi leur caractérisation physique mais surtout celles des produits intercalés notamment pour les mesures électriques et magnétiques. L'étude structurale des matériaux intercalés a en outre été rendue plus complexe par le fait que l'étape d'intercalation d'ions lithium au sein des structures de départ ne s'accompagne que de très faibles changements structuraux. En

revanche, le caractère biphasé des systèmes électrochimiques  $\text{LiTi}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ont simplifié l'interprétation des spectres de RMN : le même mécanisme de Knight par polarisation se produit dans les phases  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  alors qu'un mécanisme intermédiaire entre un mécanisme de Knight et un mécanisme de Contact de Fermi semble se produire dans la phase  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

D'un point de vue expérimental, nous avons préparé – dans le but d'obtenir le nickelate de lithium parfaitement stœchiométrique – la phase  $\text{LiNiO}_2$  par échange ionique à partir de la phase homologue au sodium, susceptible de présenter un caractère lamellaire parfait. Ce travail n'a pas fait l'objet d'études approfondies ; il serait alors intéressant dans un premier temps d'étudier le caractère anisotrope de ces matériaux échangés à l'aide des mesures magnétiques et de la RMN. La suite du travail expérimental consistera dans un deuxième temps à optimiser les synthèses des titanates de départ ainsi que les étapes d'intercalation électrochimique et chimique à partir de ces derniers, puis à étudier en détail ces phases par diffraction des rayons X de manière à confirmer sans ambiguïté leur structure.

D'un point de vue théorique, la suite de ce travail consistera tout d'abord à considérer d'autres hypothèses structurales dans le cas de la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  afin d'expliquer son signal de RMN complexe mais bien défini. Ensuite, il sera utile de réaliser des calculs de structure électronique sur les titanates afin de comprendre les observations faites par RMN du lithium.

# Annexes

# Annexes

## Sommaire :

I. 1. Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld	233
I. 2. Mesures de conductivité électrique	237
I. 3. Calculs <i>ab initio</i>	239

## **I. Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld**

La structure des divers matériaux étudiés dans ce manuscrit a été déterminée par l'affinement structural de leur diagramme de diffraction des rayons X ou des neutrons par la méthode de Rietveld [1] à l'aide du programme Fullprof [2]. Des diagrammes de très bonne qualité sont nécessaires afin que cette méthode donne des résultats fiables. Des précautions ont donc été prises au niveau pour préparer l'échantillon et l'acquisition des diffractogrammes.

### **Préparation de l'échantillon**

La préparation de l'échantillon constitue une étape minutieuse et un facteur déterminant puisque l'orientation des cristallites de l'échantillon influe sur l'allure du diagramme des rayons X, et ce particulièrement dans le cas de matériaux lamellaires qui sont susceptibles, de par leur structure, d'adopter facilement une orientation préférentielle qu'il faut minimiser [3]. Pour ce faire, la poudre de chaque matériau a été tamisée (40  $\mu\text{m}$ ) au dessus du porte-échantillon puis arasée à l'aide d'une lame de rasoir. Il est ainsi plus aisé d'obtenir avec de petites particules de matériau une surface plane et de limiter ainsi le phénomène de micro-absorption des rayons X. De plus, l'utilisation de la lame de rasoir est préférée à la lame de verre puisque l'échantillon ne subit pas de contraintes mécaniques qui favoriseraient l'orientation des cristallites selon des plans réticulaires particuliers.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 (monochromateur arrière en graphite, radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ )), dans les conditions suivantes : entre  $10^\circ$  et  $120^\circ$  ( $2\theta$ ), par pas de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un temps de comptage de 40 s par pas.

### **Méthode de Rietveld**

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

- Le fond continu : il est estimé par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution de pics n'existe.
- Les paramètres de profil des raies de diffraction :  $\eta_0$ , X, U, V, W définis ci-dessous. Dans les cas de cette étude, le profil des raies est décrit par une fonction de type Pseudo-Voigt (PV) qui est une combinaison linéaire de fonctions lorentzienne (L) et gaussienne (G) :  $PV = \eta L + (1-\eta)G$ . Le paramètre de mélange  $\eta$ , qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne ( $\eta = 0$ ) et lorentzienne ( $\eta = 1$ ), varie avec l'angle de diffraction  $2\theta$  comme suit :  $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$  où X prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle  $2\theta$ . La dépendance angulaire de la largeur H des raies est, quant à elle, 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.
- Les paramètres structuraux : paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation de chaque site par les atomes et les facteurs de déplacement atomique isotrope.

Afin de quantifier l'accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé pour une hypothèse structurale donnée, on utilise des facteurs de fiabilité (ou de qualité) définis comme suit :

- Le facteur R de profil pondéré :

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i(\text{obs.}) - y_i(\text{calc.})]^2}{\sum_i w_i y_i^2(\text{obs.})}}$$

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

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

$w_i$  : poids statistique de chaque intensité.

- Le facteur R de Bragg basé sur les intensités intégrées :

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_i |I_i(\text{obs.}) - I_i(\text{calc.})|^2}{\sum_i I_i(\text{obs.})}$$

avec  $I_i$  : intensité intégrée de la réflexion  $i$ .

La méthode de Rietveld se décompose en deux étapes : la première consiste à simuler le diagramme expérimental en affinant seulement les paramètres de maille et de profil de raies. Cette méthode, dite de Le Bail ou « full-pattern matching », ne prend pas en compte l'affinement des positions atomiques, des taux d'occupation de chaque site ainsi que des facteurs de déplacement atomique isotrope. Par conséquent, l'intensité intégrée, déterminée par le facteur de structure (et donc principalement par les positions atomiques) n'est ici pas un facteur prépondérant de l'affinement et le seul facteur de reliabilité significatif est  $R_{WP}$  puisqu'il rend compte de la position des raies des diffractogrammes expérimental et calculé gouvernée par les paramètres de maille.

La deuxième étape consiste à prendre en compte une hypothèse structurale puis à affiner les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs de déplacement atomique isotrope) pour quantifier l'accord entre les intensités observées et calculées. Les deux facteurs de qualité sont alors à prendre en considération, au même titre que la courbe différence entre profil expérimental et calculé qui constitue également 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 estimées. Toutefois, plusieurs méthodes existent pour corriger les écarts-types de ces erreurs systématiques, notamment celle qui consiste systématiquement à les multiplier par le facteur de Berar (ou Scor), donné dans le fichier résultat de l'affinement [4]. Les écarts-types donnés dans ce manuscrit tiennent compte de ce facteur de Berar.

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

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

Dans le programme Fullprof, le terme correctif utilisé est  $\mu.R$  où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon analysé et  $R$  est le rayon du cylindre défini par le volume de l'échantillon.

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

avec  $n$  : nombre d'unités formulaires par maille,

$V$  : volume de la maille,

$\sigma_{ai}$  : coefficient d'absorption atomique de l'élément  $i$ ,

$n_i$  : nombre d'atomes  $i$  par motif élémentaire.

## II. Mesures de conductivité électrique

### Aspect expérimental

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées en courant continu selon la méthode dite des quatre pointes en ligne développée par J. Laplume à l'aide d'un dispositif expérimental mis au point au laboratoire par Dordor et al. [5,6]. Les quatre pointes métalliques sont alignées sur la surface de l'échantillon. On impose alors un courant  $I$  entre les deux pointes les plus éloignées – un gradient de potentiel est alors généré dans l'échantillon – et on mesure la tension  $V$  entre les deux pointes internes. Le fait d'imposer un courant et de mesurer un potentiel entre des bornes différentes et d'utiliser un voltmètre d'impédance infinie permet de s'affranchir du problème de chute ohmique due aux résistances de contact. La conductivité électrique  $\sigma$  est alors obtenue par la relation :

$$\sigma = K \cdot \frac{I}{V}$$

avec  $K$  : facteur de forme qui dépend de la géométrie de l'échantillon (distance entre les pointes, épaisseur, ...). En général,  $K = 1$  dans notre cas.

De manière à réduire au maximum les erreurs dues aux forces électromotrices de contact et aux inhomogénéités de température au sein de l'échantillon (effet Thomson ou Peltier), le courant est inversé lors de la mesure de la tension, grâce à un inverseur. La tension  $V$  qui intervient alors dans le calcul de la conductivité est la moyenne des tensions mesurées lorsque le courant circule dans les deux sens pour une intensité donnée.

Compte tenu de l'instabilité thermique des matériaux étudiés, les mesures ont été effectuées sur des pastilles non frittées (200 mg de matériau, 8 mm de diamètre, 800 MPa de pression) entre 140 K et 400 K. La préparation des échantillons a été réalisée en boîte sèche sous atmosphère d'argon en raison du caractère hygroscopique des phases étudiées.

Remarque : les résultats de conductivité électrique de poudres polycristallines doivent être traités avec prudence puisque la compacité du matériau (pression appliquée et frittage) influe de manière drastique sur la conductivité du matériau (valeur intrinsèque et énergie



d'activation). En effet, la résistivité généralement élevée des joints de grains peut fausser le résultat de la mesure.

### Aspect théorique

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

- La conductivité d'un *métal* diminue quand la température augmente et tend vers une valeur finie non nulle pour  $T = 0$  K.
- La conductivité d'un *isolant* (ou *semi-conducteur*) augmente avec la température et est nulle pour  $T = 0$  K.

Dans le cas d'un métal, les électrons sont dits délocalisés, ils n'ont donc pas de coordonnée spatiale définie (ils ne sont pas rattachés à un cation métallique donné) et sont définis par des fonctions d'onde. Les niveaux d'énergie sont étendus à l'ensemble du cristal. L'introduction de défauts ou l'existence d'imperfection dans la périodicité du réseau cristallin a pour effet de perturber la propagation des électrons délocalisés. Si cette dernière diminue fortement, le matériau peut alors perdre son caractère métallique et devenir semi-conducteur.

Que ce soit dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque (passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction sous l'effet de la température) ou d'un semi-conducteur dopé (sauts d'électrons thermiquement activés rendus possibles par des niveaux d'énergie intermédiaires entre bandes de valence et de conduction dus à la présence d'un élément dopant d'électronégativité différente), la conductivité peut être décrite comme la somme des conductivités associées aux électrons et aux trous d'électrons. Le mécanisme de conduction est en général dominé par un des porteurs de charge et sa variation thermique est souvent interprétée via l'équation d'Arrhenius :

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{kT}\right)$$

avec  $E_{\sigma}$  : énergie d'activation de la conduction ( $E_{\sigma} = E_{\mu} + E_a$  où  $E_{\mu}$  et  $E_a$  sont respectivement l'énergie nécessaire à un porteur de charge pour passer d'un site à l'autre et l'énergie nécessaire à la création des porteurs de charge).

Il est tentant d'assimiler l'énergie d'activation de conduction ( $E_\sigma$ ) à l'énergie de création des porteurs de charge  $E_a$ . Néanmoins ceci n'est possible que si la mobilité des porteurs de charge varie peu avec la température. En effet, dans le cas de la conduction par petits polarons (porteurs de charge associés à la distorsion du site cristallographique dans lequel ils sont piégés, l'ensemble se déplaçant simultanément), la mobilité varie fortement en fonction de la température selon :

$$\mu = \frac{B}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{E_\mu}{kT}\right)$$

L'énergie d'activation de la conduction  $E_\sigma$  est alors très proche de  $E_\mu$ , la concentration en porteurs de charge variant peu avec la température [7,8].

### III. Calculs *ab initio* [9]

#### III. 1. Généralités

La connaissance des propriétés électroniques d'un système nécessite la détermination de son énergie interne. Pour cela il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps pour le système de  $N$  noyaux  $\alpha$  et  $n$  électrons  $i$ .

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1)$$

où  $H$  est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = -\sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right\} - \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} + \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{i, j > i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2)$$

↓  
 $T_\alpha$

↓  
 $T_i$

↓  
 $V_{\alpha\beta}$

↓  
 $V_{\alpha i}$

↓  
 $V_{ij}$

Les deux premiers termes ( $T_\alpha$ ,  $T_i$ ) sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les trois derniers sont les opérateurs énergie potentielle d'interaction noyau/noyau ( $V_{\alpha\beta}$ ), noyau/électron ( $V_{\alpha i}$ ), et électron/électron ( $V_{ij}$ ).

La première approximation est celle de **Born-Oppenheimer** (approximation adiabatique). Comme les noyaux sont bien plus lourds que les électrons, leur mouvement est beaucoup plus lent ; on peut donc séparer dans l'expression de la fonction d'onde les contributions électroniques et nucléaires. Le mouvement des noyaux est traité classiquement et celui des électrons de façon quantique.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{noyau}} + E_{\text{elec}} \quad (3)$$

Il faut résoudre alors résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien électronique total :

$$\left\{ \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i,\alpha} V_{\alpha i} + \sum_{i,j>i} V_{ij} \right\} |\psi_e\rangle = E_e |\psi_e\rangle$$

La principale difficulté pour résoudre cette équation est liée au terme bi-électronique  $V_{ij}$  (interaction électron-électron), l'équation de Schrödinger n'a pas de solution exacte si  $n \geq 2$  électrons. Pour de tels systèmes, il est nécessaire de faire appel à des méthodes approchées si l'on souhaite accéder à une solution réaliste de  $H$ . On peut alors utiliser la méthode de Hartree (l'énergie totale du système définie comme une fonctionnelle de la fonction d'onde) qui prend en compte l'échange électronique, mais ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres. Cette méthode s'adresse à des systèmes de taille réduite. On peut alors avoir recours, pour les molécules de taille plus importante ou pour les solides, à la méthode utilisant la **théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory)**.

### III. 2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Contrairement à la méthode Hartree-Fock, où le potentiel effectif traduit l'interaction entre un électron et l'ensemble des particules, la DFT traite l'ensemble des électrons, **l'énergie totale est définie comme une fonctionnelle de la densité électronique totale**. Cette méthode trouve son origine dans les travaux de Thomas et Fermi en 1927, basés sur

l'hypothèse du gaz d'électrons homogène (la densité en un point  $\vec{r}$  est totalement sphérique et n'est pas influencée par la densité au point  $\vec{r} + d\vec{r}$ ). Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz non homogène d'électrons en présence d'un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  peut être évaluée par l'expression [10]:

$$E(\rho) = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F(\rho) \quad (5)$$

où  $F(\rho)$  est une fonctionnelle de la densité électronique indépendante de  $V_{ext}$ . Pour un solide,  $V_{ext}$  est le potentiel  $V_{Ne}$  créé par les noyaux, et l'énergie totale de l'état fondamental est donnée par :

$$E(\rho) = \underbrace{\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}}_{E_{Ne}(\rho)} + T(\rho) + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'}_{E_{ee}(\rho)} + E_{xc}(\rho) \quad (6)$$

où  $E_{Ne}(\rho)$  est l'énergie d'attraction électron/noyau,  $T(\rho)$  l'énergie cinétique des électrons,  $E_{ee}(\rho)$  l'énergie électrostatique de répulsion des électrons et  $E_{xc}(\rho)$  l'énergie dite d'échange et corrélation, définie par  $E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}$  où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  est la densité d'énergie d'échange et corrélation dont la forme est choisie arbitrairement.

L'**échange** permet d'accéder à une fonction d'onde électronique totale qui vérifie le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même orbitale. En revanche, pour l'énergie de **corrélation** (écranage électrostatique de chaque électron par le mouvement corrélé de tous les autres) la définition est beaucoup plus floue et il n'existe pas aujourd'hui d'expression analytique simple de cette énergie en fonction de la densité électronique.

L'énergie totale et les états monoélectroniques  $(E_i, \varphi_i)$  sont obtenus par la résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham [[#1663]] données ci-dessous, qui se déduisent de l'équation (6) par variation de  $\rho$  :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{Ne} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc} \right) \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (7)$$

$$\text{avec } \rho(r) = \sum_{i=\text{occupé}} |\varphi_i|^2 \text{ et } V_{xc} = \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho}$$

L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}$  ne peut être déterminée exactement pour un solide. Les fonctionnelles sont donc là pour en donner une expression plus ou moins empirique. Kohn et Sham proposent un développement pour l'énergie d'échange et corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = - \int \rho_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + \int |\text{grad } \rho(\vec{r})|^2 e_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + \dots \quad (8)$$

Une expression approchée du terme est obtenue en assimilant localement l'énergie d'échange et corrélation à celle d'un gaz homogène d'électrons libres de même densité. C'est **l'approximation de la densité locale (LDA : local density approximation)**. Elle est construite en faisant l'hypothèse que la densité électronique varie lentement dans un solide, car elle néglige l'influence des variations de la densité de charge autour de  $r$  sur l'échange et la corrélation (on ne considère que le premier terme de l'équation (8)). La LDA a permis de déterminer la structure électronique des solides. Il est cependant connu que la LDA surestime les énergies de liaisons et sous-estime les gaps dans un matériau isolant. Ces erreurs proviennent du modèle du gaz d'électrons homogène, car elle n'est correcte que dans la limite d'une distribution de densité variant infiniment lentement. On peut envisager l'amélioration de la distribution de densité en ajoutant le terme suivant du développement en gradient, ce qui permet de mieux représenter l'hétérogénéité de la densité électronique, c'est l'approximation du gradient généralisé (**GGA : Generalized Gradient Approximation**).

### III. 3. Une méthode de résolution des équations de Kohn-Sham : La méthode des pseudopotentiels (ondes planes) (utilisée par le code VASP)

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham (déjà données à l'équation (7)). On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (ou  $V_{\text{ext}}$ ), le potentiel d'échange et corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont

soit traités par un calcul atomique séparé (méthodes linéarisées) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

**La méthode des pseudopotentiels** utilise une base d'onde plane pour décrire le système. Il existe un moyen de réduire la base en supprimant les ondes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine énergie :  $E_{\text{cutoff}}$ . On supprime alors les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base réduite n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur. C'est ainsi que l'approximation du pseudopotentiel a été introduite.

La plupart des propriétés physiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, car seuls les électrons de valence interviennent dans les liaisons. Les électrons de cœur, qui sont situés sur les couches les plus proches du noyau, sont assez insensibles aux potentiels créés par les noyaux environnants. Il est donc dommage d'augmenter la taille de la base pour traiter correctement des états peu intéressants. L'approximation des pseudopotentiels tient compte de ce fait, en traitant comme une seule entité les électrons de cœur et les noyaux (approximation « cœur gelé ») : on remplace le potentiel nucléaire par un pseudopotentiel qui représente le potentiel nucléaire écranté par les électrons de cœur. Ce pseudopotentiel a donc des variations beaucoup plus douces que le potentiel réel.

Les premiers pseudopotentiels ont été introduits en 1958 par Phillips et Kleiman [11]. Les pseudopotentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons » ce qui rend la méthode précise.

Dans ce manuscrit, nous avons utilisé le programme Vienna ab initio simulation package (VASP) [12,13]. Ce programme utilise des pseudopotentiels « ultra soft » de Vanderbilt [14]. Ces pseudopotentiels permettent l'utilisation d'une base d'onde plane plus réduite que les pseudopotentiels traditionnels ( $E_{\text{cutoff}}$  faible), ce qui permet d'étudier des systèmes compliqués ou de grande taille.

## Bibliographie

- 1 H. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65 (1969).
- 2 J. Rodriguez-Carvajal, *Laboratoire Léon Brillouin*, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>, (2004).
- 3 L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer and P. Scardi, *Journal of Applied Crystallography*, **32**, 36 (1999).
- 4 J. F. Berar and Lelann, *Journal of Applied Crystallography*, **24**, 1 (1991).
- 5 J. Laplume, *L'onde électrique*, 1955).
- 6 P. Dordor, E. Marquestaut and G. Villeneuve, *Revue Phys. Appl.*, **15**, 1607 (1980).
- 7 T. Hostein, *Ann. Phys.*, **8**, 343 (1959).
- 8 P. A. Cox, in *Transition Metal Oxides: An Introduction to their Electronic Structure and Properties*, Oxford (Uk), 1992).
- 9 D. Carlier, PhD Thesis, Bordeaux I (2001)
- 10 P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review*, **136**, 864 (1964).
- 11 J. C. Phillips and L. Kleinman, *Physical Review Letters*, **116**, 287 (1959).
- 12 G. Kresse and J. Furthmuller, *Physical Review B*, **54**, 11169 (1996).
- 13 G. Kresse and J. Furthmuller, *Comp. Mat. Sci.*, **6**, 15 (1996).
- 14 D. Vanderbilt, *Physical Review B*, **41**, 7892 (1990).

## Légende des Figures



## GENERALITES

Figure G-1 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

Figure G-2 : Représentation schématique de la structure  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> à partir d'une structure de type NaCl (a) et de la maille hexagonale (b).

Figure G-3 : Représentation de l'empilement O3 de la phase  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>.

Figure G-4 : Représentation schématique de la répartition cationique de LiNiO<sub>2</sub> dans le cas d'une structure idéale (a) et réelle (b).

Figure G-5 : Représentation des orbitales 3d d'un métal de transition dans un environnement octaédrique. Les orbitales  $d_z^2$  (a) et  $d_{x^2-y^2}$  (b) possèdent des lobes qui pointent en direction des ions oxygène alors que l'orbitale  $d_{xy}$  (c), symétriquement équivalente aux orbitales  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  (non représentées), possède des lobes qui pointent entre les ions oxygène vers le milieu d'une arête de l'octaèdre (figure extraite de la référence [1]).

Figure G-6 : Représentation schématique des niveaux liants et antiliants provenant de la combinaison des orbitales d'un ion de métal de transition en site octaédrique et des orbitales 2p de l'oxygène.

Figure G-7 : Levée de dégénérescence des états  $m_I = +1/2$  et  $m_I = -1/2$  dans un champ magnétique (Effet Zeeman) pour un spin nucléaire  $I = 1/2$  et  $\gamma > 0$ .

Figure G-8 : Représentation schématique d'une expérience de RMN. A l'équilibre,  $\mathbf{M}$  est parallèle à  $\mathbf{B}_0$ . Après une perturbation induite par  $\mathbf{B}_1$ ,  $\mathbf{M}$  est animée d'un mouvement de rotation autour de  $\mathbf{B}_0$ . Le signal est détecté dans le plan (x,y).

Figure G-9 : Enregistrement de la FID et transformée de Fourier. Cette représentation décrit le cas d'une FID exponentielle et donc d'une forme de raie lorentzienne.

Figure G-10 : Principe de la séquence d'écho de Hahn. Durant les pulses, le champ radiofréquence  $\mathbf{B}_1$  est appliqué sur  $x'$ .

Figure G-11 : Spectromètre de RMN vu en coupe et équipé d'une sonde statique (bobine verticale).

Figure G-12 : Sonde MAS.

Figure G-13 : Stator (a) dans lequel est logée la bobine émettrice-réceptrice (b).

Figure G-14 : Rotor de 4 mm de diamètre (a) et ses bouchons en kel-F (b) et en zircone(c).

Figure G-15 : Le rotor placé dans l'entonnoir (a) est rempli du mélange matériau-silice qui est tassé à l'aide du pilon (b).

## PARTIE A

### Chapitre I

Figure A-I-1 : (a) Structure idéale de  $\text{LiNiO}_2$ . (b) et (c) Visualisation des deux configurations possibles pour le nickel (dont les octaèdres sont représentés en blanc) vis-à-vis du lithium, présentant un angle Ni-O-Li de  $90^\circ$  et de  $180^\circ$  dans la structure de  $\text{LiNiO}_2$ .

Figure A-I-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X expérimental ( $\bullet$ ) et calculé ( $-$ ) de la phase stœchiométrique  $\text{LiNiO}_2$  ( $z \sim 0$ ). La fonction différence entre les deux diffractogrammes  $Y_{\text{exp.}} - Y_{\text{calc.}}$  ainsi que les positions de Bragg sont également données. Le bon accord entre les deux diagrammes montre la validité du modèle structural considéré.

Figure A-I-3 : Variation du rapport  $c_{\text{hex.}}/a_{\text{hex.}}$  en fonction de l'écart à la stœchiométrie  $z$  dans les phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ .

Figure A-I-4 : Variation des épaisseurs du feuillet  $S_{\text{NiO}_2}$  (a) et de l'espace interfeuillet  $I_{\text{LiO}_2}$  (b) en fonction de l'écart à la stœchiométrie  $z$  dans les phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ .

Figure A-I-5 : Variation de l'aimantation  $M$  en fonction du champ appliqué  $H$  à 5 K des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ . Un agrandissement des courbes  $M = f(H)$  est représenté en insert pour les matériaux les plus stœchiométriques.

Figure A-I-6 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  à 10 000 Oe.

Figure A-I-7 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de la phase  $\text{Li}_{0.64}\text{Ni}_{1.36}\text{O}_2$ . Figure extraite de la référence [2]

Figure A-I-8 : Spectres de RMN du  ${}^6\text{Li}$  (a) et du  ${}^7\text{Li}$  (b) de  $\text{LiNiO}_2$  ( $z \sim 0$ ) enregistrés en rotation à l'angle magique en mode écho synchronisé (44 MHz, 15 kHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation).

Figure A-I-9 : Spectres de RMN du  ${}^6\text{Li}$  (a) et du  ${}^7\text{Li}$  (b) des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  enregistrés en mode écho de Hahn en statique ( ${}^6\text{Li}$  : 44 MHz,  ${}^7\text{Li}$  : 116 MHz, intensités arbitraires).

Figure A-I-10 : Spectres de RMN du  ${}^6\text{Li}$  (a) et du  ${}^7\text{Li}$  (b) des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  enregistrés en mode écho de Hahn en rotation à l'angle magique ( ${}^6\text{Li}$  : 44 MHz,  ${}^7\text{Li}$  : 116 MHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation).

Figure A-I-11 : Simulation du spectre de RMN du  ${}^7\text{Li}$  enregistré en statique du matériau  $\text{LiNiO}_2$  ( $z \sim 0$ ) comportant l'impureté  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

## Chapitre II

Figure A-II-1 : Courbe électrochimique d'une batterie  $\text{Li} // \ll \text{LiNiO}_2 \gg$  chargée en mode galvanostatique jusqu'à 4.7 V à un régime de C/200 [3]. Les compositions des phases " $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ " étudiées dans ce travail sont mentionnées sur le diagramme (●).

Figure A-II-2 : Variation de l'aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H à 5 K pour les phases  $\text{Li}_{0.33}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.58}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.65}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$  et  $\text{Li}_{0.985}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ .

Figure A-II-3 : Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température enregistrée à 10 000 Oe pour les phases  $\text{Li}_{0.33}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.58}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.65}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$  et  $\text{Li}_{0.985}\text{Ni}_{1.015}\text{O}_2$ . Les constantes de Curie théoriques et expérimentales des phases désintercalées sont données. Les domaines linéaires  $H/M = f(T)$  pris en compte dans le calcul des constantes de Curie expérimentales sont représentés par une droite pour chaque phase désintercalée.

Figure A-II-4 : Empilements d'oxygène, de lithium et de nickel dans la structure  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  de type O3 montrant la construction des couches de lithium et de nickel adjacents déduite des ordres d'Arroyo et al..

Figure A-II-5 : Projection dans le plan (a,b) des deux premières couches de lithium et de la première couche de nickel. Les ions  $\text{Li}^+$  situés dans les couches inférieure et intermédiaire sont représentés respectivement par  $\bullet$  et  $\blacklozenge$ , les autres positions étant des lacunes. Les ions  $\text{Ni}^{3+}$  appartenant à la couche inférieure sont représentés par  $*$ , les autres positions étant occupées par des ions  $\text{Ni}^{4+}$ . L'interaction  $\text{Li-O-Ni}^{3+}\text{-O-Li}$  à  $180^\circ$  responsable de la stabilisation de la structure est matérialisée par des pointillés. La construction globale nécessaire à la détermination des environnements du lithium (3 couches de lithium et 2 couches de nickel) n'est pas représentée pour des raisons de clarté.

Figure A-II-6 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  des phases désintercalées " $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ " ( $x = 0.25, 0.33, 0.50, 0.58$  et  $0.65$ ) enregistrés en mode simple pulse (a) et en mode écho synchronisé (b) (116.7 MHz, vitesse de rotation : 15 kHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation).

Figure A-II-7 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  de la phase désintercalée " $\text{Li}_{0.33}\text{NiO}_2$ " enregistrés à température variable (VT) en mode simple pulse (a) et écho synchronisé (b) en rotation à l'angle magique (116.7 MHz, 15 kHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation,  $295\text{ K} < T < 403\text{ K}$ ).

Figure A-II-8 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  de la phase désintercalée " $\text{Li}_{0.58}\text{NiO}_2$ " enregistrés à température variable (VT) en mode simple pulse (a) et écho synchronisé (b) en rotation à l'angle magique (116.7 MHz, 15 kHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation,  $295\text{ K} < T < 403\text{ K}$ ).

Figure A-II-9 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  de la phase désintercalée " $\text{Li}_{0.67}\text{NiO}_2$ " enregistrés à température variable (VT) en mode simple pulse (a) et écho synchronisé (b) en rotation à l'angle magique (116.7 MHz, 15 kHz, intensités arbitraires, \* et + : bandes de rotation,  $296\text{ K} < T < 403\text{ K}$ ).

### Chapitre III

Figure A-III-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$  enregistrés in situ au cours de la montée en température. Aux basses températures, l'ordre Li/lacune observé dans la phase lamellaire est responsable de la distorsion monoclinique (G.E. : C2/m). Il est ensuite progressivement détruit, sous l'effet de la migration des ions nickel vers la couche de lithium, conduisant vers  $180^\circ$  à une phase lamellaire cristallisant dans le groupe d'espace R-3m qui se transforme par la suite en une phase de structure spinelle (G.E. : Fd3m) vers  $200^\circ\text{C}$ . Les migrations cationiques se produisant également à des températures supérieures conduisent ensuite à l'existence d'une phase lamellaire désordonnée (G.E. : R-3m) puis à la formation d'une phase cubique type NaCl (G.E. : Fm3m) (rampe de température entre les paliers :  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , temps de stabilisation avant la mesure à chaque palier : 10 min, temps d'acquisition : 1 heure). Figure extraite de la référence [4].

Figure A-III-2 : Représentation de la structure spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques 8a et octaédriques 16d, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (site 32e).

Figure A-III-3 : Représentation de l'enchaînement des octaèdres  $\text{BO}_6$  dans la structure spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  vue sous deux angles différents. Pour une raison de clarté, les tétraèdres  $\text{AO}_4$  ainsi que certains octaèdres  $\text{BO}_6$  ont été supprimés par rapport à la **figure A-III-2**. Les traits discontinus traversant certains octaèdres signifient que ces derniers n'appartiennent pas à la chaîne considérée. Les chaînes C2 et C3 perpendiculaires au plan de la feuille en (b) sont représentées par  $\odot$ .

Figure A-III-4 : Représentation de l'environnement du tétraèdre  $\text{AO}_4$  dans la structure spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

Figure A-III-5 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistré en mode simple pulse, en rotation à l'angle magique et à température ambiante de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.52}\text{NiO}_2$  après traitement thermique jusqu'à  $260^\circ\text{C}$  (Vitesse de rotation : 15 kHz).

Figure A-III-6 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistré en mode écho synchronisé, en rotation à l'angle magique et à température ambiante de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.52}\text{NiO}_2$  après traitement thermique jusqu'à  $260^\circ\text{C}$  (Vitesse de rotation : 15 kHz).

Figure A-III-7 : Diffractogrammes des rayons X des phases spinelles issues du chauffage à  $210^\circ\text{C}$  des phases lamellaires  $\text{Li}_{0.53}\text{NiO}_2$  (a) et  $\text{Li}_{0.48}\text{NiO}_2$  (b). La silice amorphe observée sur l'échantillon (b) provient du mélange de RMN.

Figure A-III-8 : Spectre de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistré en rotation à l'angle magique en mode écho synchronisé de la phase spinelle issue du chauffage à  $210^\circ\text{C}$  de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.48}\text{NiO}_2$ . Le signal large est représenté par un trait discontinu (vitesse de rotation : 15 kHz, \* : bandes de rotation du signal à 0 ppm).

Figure A-III-9 : Spectre de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistré en rotation à l'angle magique en mode écho synchronisé de la phase spinelle issue du chauffage à  $210^\circ\text{C}$  de la phase lamellaire  $\text{Li}_{0.53}\text{NiO}_2$ . Les positions isotropes des signaux de RMN sont montrés à l'aide de flèches et leurs bandes de rotation à l'aide de traits verticaux (vitesse de rotation : 15 kHz, \* : bandes de rotation du signal à 0 ppm).

Figure A-III-10 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistrés en rotation à l'angle magique des différentes phases spinelles synthétisées à partir des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  désintercalées en phases  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  et chauffées à  $210^\circ\text{C}$  ou  $220^\circ\text{C}$  (écho synchronisé à 15 kHz).

Figure A-III-11 : Variation thermique du logarithme de la conductivité de la phase  $\text{Li}_{0.53}\text{NiO}_2$  et de la phase spinelle obtenue après chauffage de cette dernière à  $210^\circ\text{C}$  (pastilles non frittées).

Figure A-III-12 : Densités d'état totales (trait continu) et densités d'état des 16 atomes de nickel (trait pointillés) calculées pour la phase stœchiométrique  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$ .  $E_F$  représente le niveau de Fermi.

Figure A-III-13 : Courbe d'intégration de la densité de spin polarisé autour du nickel dans la phase  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$  dans une sphère de rayon  $r$  variable.

Figure A-III-14 : Courbe d'intégration de la densité de spin polarisé autour du lithium dans la phase  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$  dans une sphère de rayon  $r$  variable.

Figure A-III-15 : Représentation de l'environnement d'un tétraèdre  $\text{LiO}_4$  dans la phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  montrant le plan (110) perpendiculaire (a) et parallèle (b) au plan de la feuille. Seuls les ions nickel mentionnés sur la figure appartiennent au plan (110).

Figure A-III-16 : (a) Carte de densité de spin dans le plan (110) d'après les résultats des calculs de DFT de la phase  $\text{Li}_8\text{Ni}_{16}\text{O}_{32}$ . (b) Positions du lithium, du nickel et de l'oxygène dans le plan (110). Les atomes de nickel et de lithium encadrés sur la carte de densité de spin (a) sont ceux que l'on retrouve sur la **figure A-III-15b**.

Figure A-III-17 : Courbes d'intégration de la densité de spin polarisé autour des différents noyaux de nickel de la phase hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  dans une sphère de rayon  $r$  variable.

Figure A-III-18 : Représentation de la structure spinelle hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  en fonction des différents types de nickel déterminés d'après les calculs de DFT.

Figure A-III-19 : Densités d'état calculées pour les différents types de nickel Ni(1), Ni(2) et Ni(3) dans la phase hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$ .  $E_F$  représente le niveau de Fermi.

Figure A-III-20 : Courbes d'intégration de la densité de spin polarisé autour des différents noyaux de lithium de la phase hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  dans une sphère de rayon  $r$  variable.

Figure A-III-21 : Environnement de Li(2) dans la structure hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  représenté avec les ions nickel de charges différentes.

Figure A-III-22 : Environnement de Li(3) dans la structure hypothétique  $\text{Li}_9\text{Ni}_{15}\text{O}_{32}$  représenté avec les ions nickel de charges différentes.



## PARTIE B

### Chapitre I

Figure B-I-1 : Diffractogrammes des rayons X expérimental (●) et calculé (-) du matériau  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (Cu  $K\alpha$  : 1.5405 Å). La fonction différence entre les deux diffractogrammes  $Y_{\text{exp.}} - Y_{\text{calc.}}$  ainsi que les positions de Bragg sont également données. Les pics de diffraction associés à des impuretés non identifiées sont représentés par \*. Le domaine  $[90^\circ\text{-}120^\circ (2\theta)]$  n'est pas représenté pour une meilleure lisibilité.

Figure B-I-2 : Diffractogrammes des rayons X expérimental (●) et calculé (-) du matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Cu  $K\alpha$  : 1.5405 Å). La fonction différence entre les deux diffractogrammes  $Y_{\text{exp.}} - Y_{\text{calc.}}$  ainsi que les positions de Bragg sont également données. Les pics de diffraction associés à la phase  $\text{TiO}_2$  rutile présente sous forme d'impureté sont représentés par la lettre R, tandis que ceux associés à d'autres impuretés non identifiées sont indiqués par \*. Le domaine  $[90^\circ\text{-}120^\circ (2\theta)]$  n'est pas représenté pour une meilleure lisibilité.

Figure B-I-3 : Variation thermique du logarithme de la conductivité d'une pastille non frittée de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ .

Figure B-I-4 : Variation de l'aimantation  $M$  de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  variant de -2000 Oe à +2000 Oe à 5 K. Le domaine de linéarité  $M = \chi H$  est également spécifié.

Figure B-I-5 : Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  en fonction de la température  $T$  pour un champ magnétique appliqué de 10000 Oe. Un agrandissement de la courbe aux très faibles températures est présenté en insert.

Figure B-I-6 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistrés en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (116.7 MHz,  $\nu_r = 15$  kHz) et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (194.5 MHz,

$\nu_r = 30$  kHz). Les bandes de rotation des signaux de RMN sont représentées par \*. Des agrandissements de chaque spectre sont présentés en insert.

Figure B-I-7 : Simulation du spectre de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistrés en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique (30 kHz) de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (194.5 MHz).

Figure B-I-8 : Spectres de RMN du  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$  enregistrés en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique (30 kHz) de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $^6\text{Li}$  : 73.3 MHz ;  $^7\text{Li}$  : 194.5 MHz).

Figure B-I-9 : Simulation du spectre de RMN du  $^6\text{Li}$  enregistré en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique (30 kHz) de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (73.3 MHz).

## Chapitre II

Figure B-II-1 : Courbe d'intercalation électrochimique de  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  (a) et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (b). (mode galvanostatique, régime C/25, critère de relaxation : 1 mV/h). Des zooms des courbes  $V = f(t)$  présentant les dernières étapes de décharge et de relaxation sont également présentés en insert.

Figure B-II-2 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des phases  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_{1.21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  (Cu  $K\alpha$  : 1.5405 Å).

Figure B-II-3 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X des phases  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Cu  $K\alpha$  : 1.5405 Å).

Figure B-II-4 : Diffractogrammes des rayons X expérimental (•) et calculé (-) du matériau  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Cu  $K\alpha$  : 1.5405 Å). La fonction différence entre les deux diffractogrammes  $Y_{\text{obs.}} - Y_{\text{calc.}}$  ainsi que les positions de Bragg sont également données. Les pics de diffraction associés à la phase  $\text{TiO}_2$  rutile présente comme impureté sont représentés par la lettre R, tandis que ceux associés aux autres impuretés non identifiées sont indiqués par \*.

Figure B-II-5 : Variation thermique du logarithme de la conductivité de  $\text{Li}_{1,21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . La courbe  $\log(\sigma) = f(1000/T)$  pour  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  est également représentée.

Figure B-II-6 : Variations de l'aimantation  $M$  des phases intercalées  $\text{Li}_{1,21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et de la phase de départ  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  variant de  $-2000$  Oe à  $+2000$  Oe à  $5$  K. Le domaine de linéarité  $M = \chi H$  pour la phase  $\text{Li}_{1,21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  est également spécifié.

Figure B-II-7 : Variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1,21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en fonction de la température  $T$  pour un champ magnétique appliqué de  $10\,000$  Oe.

Figure B-II-8 : Spectre de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistré en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique ( $15$  kHz) de  $\text{Li}_{1,21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  ( $116.7$  MHz). Les bandes de rotation du signal de RMN sont représentées par \*.

Figure B-II-9 : Spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistrés en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_{1,21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  ( $116.7$  MHz ; vitesse de rotation :  $15$  kHz).

Figure B-II-10 : Spectre de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistré en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique ( $15$  kHz) de  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $116.7$  MHz). Les bandes de rotation des signaux à  $0$  ppm et  $-8$  ppm sont respectivement représentées par \* et +.

Figure B-II-11 : Agrandissement des spectres de RMN du  $^7\text{Li}$  enregistrés en mode simple pulse et en rotation à l'angle magique de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  :  $194.5$  MHz,  $30$  kHz ;  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  :  $116.7$  MHz,  $15$  kHz).

## Bibliographie

- 1 A. Van der Ven, PhD Thesis, MIT (2000).
- 2 A. Rougier, PhD Thesis, Bordeaux I (1995).
- 3 L. Croguennec, C. Pouillier and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1314 (2000).
- 4 M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux and C. Delmas, *Chemistry of Materials*, **15**, 4476 (2003).

## Légende des Tableaux

## PARTIE A

### Chapitre I

Tableau A-I-1 : Résultats obtenus à partir de l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  (starting Li/Ni : rapport atomique Li/Ni utilisé pour la synthèse ; z : taux de  $\text{Ni}^{2+}$  dans l'espace interfeuillet ;  $z_{\text{ox}}$  : côte de l'atome d'oxygène (selon l'axe z) ;  $S_{\text{NiO}_2}$  et  $I_{\text{LiO}_2}$  : épaisseurs du feuillet et de l'espace interfeuillet ;  $d_{\text{Ni-Li}}$  : distance entre Ni et Li( $\text{Ni}^{2+}$ ) ;  $R_{\text{Bragg}}$  et  $R_{\text{wp}}$  : facteurs de reliabilité).

Tableau A-I-2 : Comparaison entre les rapports atomiques estimés par analyse chimique (C.A.) et déterminés par l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld. Le rapport atomique Li/Ni initial (Starting Li/Ni) utilisé pour la synthèse de chaque matériau est également mentionné.

Tableau A-I-3 : Comparaison entre les constantes de Curie expérimentale et théorique des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  les plus stœchiométriques. Les températures de Weiss sont également données.

### Chapitre II

Tableau A-II-1 : Résultats obtenus de l'affinement des données de diffraction des rayons X des phases " $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ " en utilisant la méthode de Le Bail (ou full pattern matching).

Tableau A-II-2 : Nombre d'ions  $\text{Ni}^{3+}$  entourant le lithium et les déplacements théoriques de RMN correspondant pour les phases ordonnées " $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ". Les rapports 2/3 et 1/3 représentent les pourcentages des deux types d'environnements observés et donc ceux des déplacements calculés correspondants.

Tableau A-II-3 : Comparaison entre les déplacements de RMN expérimentaux, calculés (ordres Li/lacune) et correspondant à un échange total des phases “ $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ”. 316 ppm est le barycentre des deux positions. Les signaux minoritaires observés sont également mentionnés.

### **Chapitre III**

Tableau A-III-1 : Mécanismes de transfert de densité de spin des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g^*$  du métal de transition vers le noyau de lithium, lorsque tous deux occupent des sites octaédriques à arêtes communes comme dans le cas de composés lamellaires.

Tableau A-III-2 : Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour les différentes transformations en phase spinelle (P : pastille ; M : mélange  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  / (Carbone/Graphite : 1/1) (90%-10% massique) ; CM : mesures de conductivité).

Tableau A-III-3 : Résultats de conductivité électronique des phases  $\text{Li}_{0.53}\text{NiO}_2$  et  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ .

## **PARTIE B**

### **Chapitre I**

Tableau B-I-1 : Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . Les écarts types ont été multipliés par le facteur  $\text{Scor} = 5.10$  pour corriger des erreurs systématiques.

Tableau B-I-2 : Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Les écarts types ont été multipliés par le facteur  $\text{Scor} = 2.98$  pour corriger des erreurs systématiques.

### **Chapitre II**

Tableau B-II-1 : Paramètres structuraux et facteurs de reliabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Les écarts types ont été multipliés par le facteur  $\text{Scor} = 2.33$  pour corriger des erreurs systématiques.

Tableau B-II-2 : Résultats de conductivité électronique pour les phases intercalées  $\text{Li}_{1.21}\text{Ti}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Ceux de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  sont mentionnés à titre de comparaison.



## RESUME :

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre général de l'étude des matériaux d'intercalation de type  $\text{LiMO}_2$  et  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  (M : métal de transition) utilisés comme matériaux d'électrode dans les batteries lithium-ion. La RMN du solide permet de caractériser l'environnement local du lithium dans ces matériaux, grâce à l'exploitation des interactions hyperfines dues à la présence d'une certaine densité d'électrons célibataires (déplacement de contact de Fermi) ou de conduction (déplacement de Knight) sur le noyau de lithium.

En suivant la transformation de la phase lamellaire  $\text{LiNiO}_2$  en phase spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  par RMN du lithium, nous avons étudié la nature du signal asymétrique de  $\text{LiNiO}_2$  et l'influence de l'écart à la stœchiométrie du matériau, puis mis en évidence une mobilité électronique couplée à la mobilité ionique pour les phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  en relation avec l'ordre Li/lacune et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ , et enfin mis en évidence des défauts structuraux au sein de la spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  obtenue par traitement thermique de  $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ .

La RMN du lithium des phases intercalées issues des spinelles  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a montré que  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  est métallique avec un déplacement de Knight du signal de RMN du lithium identique à  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , et que  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  présente des signaux de nature intermédiaire entre déplacement de Knight et contact de Fermi.

## MOTS CLES :

- Oxydes lamellaires
- Batterie au lithium
- Calculs *ab initio*
- Nickelate de lithium
- Diffraction des rayons X
- Mobilités ionique et électronique
- Spinelles
- Résonance magnétique nucléaire
- Ordre Li-lacune et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$

## ABSTRACT:

This work is devoted to the study of  $\text{LiMO}_2$  et  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  (M: transition metal) intercalation compounds used as electrode material for lithium-ion batteries. Solid state NMR allows one to characterise the local environment of the lithium ions present in these phases by the use of the hyperfine interactions due to the presence of some electron spin density coming from localised electrons (Fermi-contact shift) or itinerant electrons (Knight shift) on the lithium nucleus.

By following the transformation of the  $\text{LiNiO}_2$  layered phase into the  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  spinel material using lithium NMR, we studied the nature of the asymmetric signal observed for  $\text{LiNiO}_2$ , and the influence of the departure from the ideal stoichiometry; we showed a coupled ion/electron hopping in  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  phases linked to Li/vacancy and  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  ordering, and finally showed the existence of structural defects within the  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  spinel phase obtained by thermal treatment of  $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ .

Lithium NMR of the intercalated materials obtained from the  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinels showed a metallic behaviour for  $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  with a Knight shift of the NMR signal similar to that of  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , and signals intermediate in nature between Knight and Fermi-contact shifts for  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

## KEYWORDS:

- Layered Oxides
- Lithium battery
- First principle calculations
- Lithium nickelate
- X-ray diffraction
- Ionic and electronic mobilities
- Spinels
- Nuclear Magnetic Resonance
- Li-vacancy and  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  pattern

**2006**

**Etude par RMN de matériaux d'électrode pour batteries lithium-ion**

**Cédric CHAZEL**