



HAL
open science

La diffraction des rayons X : un outil essentiel pour l'étude et l'optimisation des matériaux d'électrodes pour batteries

Claude Delmas, Dany Carlier-Larregaray, Marie Guignard, Jacques Darriet

► To cite this version:

Claude Delmas, Dany Carlier-Larregaray, Marie Guignard, Jacques Darriet. La diffraction des rayons X : un outil essentiel pour l'étude et l'optimisation des matériaux d'électrodes pour batteries. René Guinebretière; Philippe Goudeau. Rayons X et Matière 5 : RX 2013, ISTE Editions, 2017, Science des matériaux, 978-1-78405-308-6. hal-02144011

HAL Id: hal-02144011

<https://hal.science/hal-02144011>

Submitted on 15 Feb 2021

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.

La diffraction des Rayons X : un outil essentiel pour l'étude et l'optimisation des matériaux d'électrodes pour batteries

C. Delmas, D. Carlier, M. Guignard et J. Darriet

Les batteries, découvertes par les électrochimistes, ont pris une place importante dans la société. Pendant plusieurs décennies les recherches visaient essentiellement à les optimiser. Avec le développement de la chimie du solide à partir des années 60, la chimie minérale n'était plus cantonnée à la découverte de nouveaux matériaux inorganiques mais aussi à l'étude de leurs propriétés physiques ce qui a rapproché les chimistes du solide et les physiciens du solide. Simultanément, la cristallographie s'ouvrait à une communauté de plus en plus large grâce aux développements de nouvelles techniques de caractérisation et de mesures.

Par leurs connaissances des relations : structure – composition – propriétés, les chimistes du solide, pouvaient alors proposer une nouvelle approche pour l'étude des matériaux d'électrode pour batteries.

Depuis une trentaine d'années la contribution de la chimie du solide au développement de batteries est essentielle. Les recherches concernent tous les types de batteries. On peut citer l'électrode de nickel des batteries Ni-Cd et Ni-MH, les hydrures métalliques pour les batteries Ni-MH et tous les matériaux impliqués dans les batteries au lithium et au sodium. Ces recherches concernent la synthèse, la mise en forme et les caractérisations (structures et propriétés) des matériaux. Dans ce cadre, toutes les spectroscopies sont mises en jeu et apportent une contribution essentielle à la compréhension des phénomènes complexes intervenant lors du fonctionnement de la batterie.

Il est important de remarquer qu'une batterie n'est pas un objet classique ; ces composants actifs sont soumis à des réactions redox liées à des changements permanents de composition chimique et en conséquence du volume de maille. Ces modifications peuvent donc créer de fortes contraintes dans les particules et les électrodes. Par ailleurs, dans la plupart de systèmes électrochimiques utilisés dans les batteries la fenêtre de potentiel utilisée est plus large que le domaine d'électro-activité de l'électrolyte. Le système n'est donc pas dans un état thermodynamiquement stable. Des réactions secondaires ont lieu continûment (même avec une cinétique très lente) et conduisent à une autodécharge des batteries et à la formation de produits parasites qui peuvent réagir avec l'ensemble des constituants ; les conditions de cyclage et de température jouent un rôle important dans la durée de vie des systèmes. La caractérisation des matériaux est primordiale, d'une part, pour la recherche de nouveaux matériaux susceptibles d'être utilisés et pour comprendre les mécanismes réactionnels impliqués, et d'autre part, pour optimiser les matériaux déjà utilisés industriellement en les caractérisant dans des conditions de fonctionnement proches des applications.

Dans ce contexte les techniques mettant en jeu les Rayons X jouent un rôle considérable. On trouve principalement utilisées les techniques de diffraction des Rayons X avec des appareils de laboratoires ou avec un rayonnement synchrotron, et les techniques d'absorption des Rayons X (XAS) : spectroscopies XANES et EXAFS).

Dans ce chapitre quelques exemples montrant l'intérêt de l'utilisation des techniques de diffraction X pour caractériser des matériaux d'électrodes de batteries seront présentés.

Hydroxydes de nickel, le matériau d'électrode positive des batteries Ni-Cd et Ni-MH

La figure 1 représente schématiquement le principe de fonctionnement des batteries Ni-Cd. L'électrode positive ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) subit une réaction de désintercalation des protons durant la charge (extraction concomitante des électrons). L'électrode négative ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) se transforme en Cd métal lors de la charge via une réaction de conversion. Lors de la décharge, le système retourne à son état initial, les deux réactions étant réversibles. Dans le cas de la batterie Ni-MH (M représente un alliage complexe à base d'éléments de terre rare) les protons et les électrons s'insèrent dans le réseau métallique (électrode négative) lors de la charge de la batterie. Ils se désinsèrent lors de la décharge.

L'électrode de nickel ne fonctionne que si les particules d'hydroxyde sont de taille nanométrique, ce qui est naturellement le cas lorsqu'il est obtenu par précipitation entre 25 et 60°C. La Figure 2 montre des images de particules aux différentes échelles. A très fort grandissement on distingue l'empilement des couches $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Ces nanoparticules s'agglomèrent lors de la précipitation pour former des particules secondaires sphériques, de taille micrométrique, qui sont directement utilisées pour préparer les électrodes.

La figure 3 montre que certaines raies de diffraction X [(101), (102) par exemple] présentent un fort élargissement qui ne peut cependant pas être expliqué par la seule taille nanométrique des particules, ou par l'existence de micro-contraintes dans le matériau. Les fabricants de batteries ont par ailleurs remarqué que les performances étaient étroitement liées à l'état de cristallisation des matériaux : les matériaux présentant des raies de diffraction anormalement larges ont des performances électrochimiques nettement supérieures aux autres. La diffraction des Rayons X montre, de plus, que lors du cyclage, des raies de diffraction s'élargissent encore plus suite à la relaxation des contraintes dans le feuillet qui induit une diminution de la longueur de cohérence des domaines de diffraction.

Afin d'expliquer l'élargissement des raies observé, l'existence de défauts d'empilement a été considérée. La figure 4 donne une représentation schématique des deux types de défauts qui peuvent exister au sein d'un cristal d'hydroxyde. La formation d'une particule présentant une structure lamellaire à partir d'un germe est rapide dans le plan, par contre la nucléation d'une nouvelle couche est plus difficile. Ceci se traduit par la formation de plaquettes. Lors de la nucléation d'une nouvelle couche sur une couche préalablement existante, si le premier octaèdre ne se positionne pas dans la position idéale correspondant au groupe d'espace du matériau, un défaut d'empilement se forme. Dans un réseau triangulaire trois positions étant possibles, deux types de défauts d'empilement doivent être envisagés. Ils sont appelés : défaut de croissance et défaut de déformation. Ainsi que le montre la figure 4, dans le défaut de croissance l'orientation des octaèdres a changé, tandis que dans le défaut de déformation l'orientation elle est conservée ; le défaut est alors identique à celui que provoquerait un glissement entre deux feuillets. Ces modèles suggèrent que les longueurs de cohérence dans les directions [001] et [110] ne sont pas modifiées contrairement à ce qui est attendu pour les plans (hkl). Les simulations des diagrammes de diffraction X ont été faites en utilisant le programme Diffax qui permet de simuler le diagramme d'une structure considérée comme une succession de blocs que l'on

empile selon le modèle choisi (1). Un exemple de simulation est donné à la figure 5 pour un hydroxyde préparé à température ambiante et qui présente la meilleure capacité électrochimique. L'élargissement inhomogène des diverses raies est parfaitement simulé si l'on considère que cet hydroxyde contient 10% de défauts de déformation et 14% de défauts de croissance (2). Ces défauts conduisent à un partage de faces entre le tétraèdre qui entoure le proton et l'octaèdre NiO_6 . Le proton étant ainsi fortement déstabilisé, il sera facilement désintercalé de la zone contenant le défaut. La désintercalation du proton produira une forte croissance locale des conductivités ionique et électronique et conduira au bon fonctionnement de la batterie. Si la nécessité d'utiliser un matériau présentant des raies de diffraction (101) et (102) particulièrement large était connu depuis longtemps des fabricants de batteries, la découverte de l'origine de ces élargissements a permis de comprendre un phénomène qui pourra être transposé à d'autres systèmes ; il permet aux industriels qui produisent (ou utilisent) ces matériaux de faciliter leur qualification.

Les oxydes lamellaires $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$ dans les batteries au lithium.

La stœchiométrie réelle du nickelate de lithium

Depuis la découverte en 1981 par J. Goodenough (3), que LiCoO_2 pouvait être utilisé comme électrode positive dans les batteries lithium-ion et leur commercialisation par Sony en 1989, de très nombreuses recherches ont porté sur son homologue LiNiO_2 et les phases qui en dérivent par substitutions cationiques. Le prix très élevé du cobalt, qui est un élément stratégique, limite son application aux systèmes portables de petite taille.

Le schéma de principe d'une batterie au lithium est représenté à la figure 6. Lors de la charge les électrons sont extraits de l'électrode positive, ce qui provoque la désintercalation des ions Li^+ qui migrent vers l'électrode négative pour former du lithium métal. L'électrolyte liquide réagit avec le lithium ce qui conduit à une consommation de ce dernier qui, par ailleurs, a tendance à former des dendrites. Ces deux phénomènes limitent la durée de vie des batteries au lithium à une centaine de cycles au maximum. Le problème a été résolu en utilisant, à l'électrode négative, du carbone (graphite) qui est capable d'insérer réversiblement le lithium en formant le composé LiC_6 . Dans cette chaîne électrochimique il n'y a plus de Li métal mais seulement des ions Li^+ qui migrent d'une électrode à l'autre lors des cycles de charge/décharge. Cette batterie, appelée lithium-ion, a une durée de vie qui peut atteindre plusieurs milliers de cycles.

LiNiO_2 a été très étudié dans les années 60 et 70 essentiellement par des physiciens pour ses propriétés magnétiques (4). Ces recherches ont conduit à de nombreuses controverses (ferromagnétisme – ferrimagnétisme – verre de spin). Le problème n'a pas été réellement tranché durant cette période car LiNiO_2 fait partie d'une famille plus large de formule $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ et, en fait chaque étude physique portait sur des matériaux de compositions légèrement différentes qui changeaient complètement les

propriétés magnétiques. L'étude de « LiNiO₂ » pour ses propriétés d'intercalation dans les années 90 a également conduit à une très forte dispersion des propriétés électrochimiques selon les conditions de synthèse. C'est à ce moment-là que la communauté a pris conscience de cette difficulté et de la nécessité d'obtenir une phase proche de la stœchiométrie idéale. Le diagramme de diffraction X était légèrement modifié par la non-stœchiométrie, mais l'effet sur le comportement électrochimique était beaucoup plus important que celui observé sur les paramètres de maille, alors exclusivement utilisés par les chimistes du solide pour étudier ces matériaux sous forme de poudre. Sous l'impulsion de Pierre Gravereau, notre groupe a réalisé le premier affinement par la méthode de Rietveld qui conduisait, en considérant la structure idéale, à des valeurs négatives du paramètre de déplacement atomique B sur le site du lithium (5). Ce résultat montrait que le modèle présentait un déficit de densité électronique sur ce site. Nous avons alors émis l'hypothèse que des ions nickels occupaient le site du lithium ce qui a amélioré les résultats des affinements ; pour vérifier cette hypothèse nous avons synthétisé une série de matériaux de formule Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ avec des taux croissants de nickel. La formule générale est (Li_{1-z}Ni²⁺_z)(Ni²⁺_zNi³⁺_{1-z})O₂. La figure 7 donne une vue générale de la structure de ces matériaux. L'étude systématique en diffraction X a été confirmée par diffraction des neutrons (6). L'étude électrochimique a montré le rôle essentiel joué par les ions Ni²⁺ excédentaires présents dans l'espace interfeuillet. Ils empêchent la diffusion du lithium lors de l'intercalation électrochimique. Ils créent des petits clusters ferrimagnétiques en couplant magnétiquement les ions nickel des feuillets qui les entourent, ce qui explique la dispersion des résultats magnétiques précédemment mentionnés (7).

Si l'on compare LiNiO₂ avec LiCoO₂ ou LiCrO₂ seules les phases au nickel présentent cette tendance. La faible stabilité du nickel trivalent par rapport à celle des ions Co³⁺ et Cr³⁺ diminue la stabilité de LiNiO₂ qui ne peut être synthétisé que dans un domaine très étroit de température (autour de 750° C) pour présenter une composition proche de la stœchiométrie idéale. En fait, il semble que le matériau idéal n'existe pas ; la composition limite est proche de Li_{0.99}Ni_{1.01}O₂.

Le système Li_xNiO₂

Lors de la charge d'une batterie Li//Li_xNiO₂ de nombreuses transitions structurales sont observées (8). La courbe de décharge montre qu'elles sont réversibles (Fig. 8). Si un très grand nombre de cycles peut être réalisé dans un domaine de composition limité, la réversibilité diminue rapidement si le cyclage est effectué dans tout le domaine d'intercalation. La caractérisation par diffraction X des matériaux récupérés en divers points de la courbe de charge a permis de déterminer les paramètres de maille et les positions atomiques pour l'ensemble des matériaux. Dans le domaine 0.4 < x < 1 toutes les transitions de phase résultent de phénomènes d'ordre Li/lacune et induisent de faibles distorsions de la maille cristalline, ce qui ne limite pas la réversibilité. Les phénomènes d'ordre ont été caractérisés par diffraction électronique qui a confirmé que les compositions particulières correspondaient à des rapports Li/lacunes 1/4, 1/3, 1/2, 3/4. Il est à noter le comportement particulier de la phase Li_xNiO₂ dans le domaine 1/2 < x < 3/4 qui présente un ordre particulier. Celui-ci a été déterminé par affinement Rietveld et diffraction électronique ; il a conduit pour la composition Li_{0.63}NiO₂ à la formule cristallographique Li[Li(4e)_{0.50}Li(2c)_{0.13}□(2c)_{0.12}□(2d)_{0.25}]O₂. Dans tout le domaine de composition le site 4e est toujours occupé, le site 2d est toujours vide tandis que le site 2c est progressivement occupé dans

le domaine $1/2 < x < 3/4$ (9). La figure 9 représente pour les composition limites $\text{Li}_{0.75}\text{NiO}_2$ et $\text{Li}_{0.50}\text{NiO}_2$ une couche NiO_2 avec les ions Li^+ occupant l'espace interfeuillet situé au-dessus.

L'étude structurale du matériau complètement désintercalé a montré la formation de la phase NiO_2 qui présente un empilement ABAB des couches oxygénées. Cet empilement se forme par glissement relatif des feuillets NiO_2 à partir des phases Li_xNiO_2 qui présentent l'empilement ABCABC des atomes d'oxygène. Lors de la désintercalation complète du lithium, on note une très forte décroissance de la distance interfeuillet (c_{hex}) qui résulte de l'augmentation de la covalence des liaisons Ni-O lorsqu'un fort taux de nickel est à l'état tétravalent (Fig. 10) (10-11). La forte diminution de la distance interfeuillet provoque une contraction des particules primaires du matériau, qui induit une mauvaise percolation électronique au sein de l'électrode et en conséquence limite les performances électrochimiques. La substitution d'un faible taux de magnésium au nickel limite la variation du paramètre c_{hex} (Fig. 10). La décohésion lorsque la phase est fortement désintercalée est négligeable, ce qui améliore fortement la durée de vie en cyclage de la batterie (Fig. 11). Un affinement Rietveld du diagramme de diffraction d'un matériau ayant subi 50 cycles électrochimiques montre que la majeure partie du magnésium a migré vers les sites du lithium et joue le rôle de pilier dans la structure en limitant les variations du paramètre c_{hex} lors du cyclage (12).

Le système P2 - Na_xCoO_2

Les phases lamellaires Na_xMO_2 présentent plusieurs types d'empilements des feuillets MO_2 . Afin de rationaliser leur description une nomenclature donnant l'environnement de l'ion alcalin (octaédrique (O) ou prismatique (P) et le nombre de feuillets (1,2, 3, 4, 6, etc...) par maille hexagonale a été proposée (13). Ainsi une phase P2 correspondra à une structure à deux couches par maille hexagonale, au sein de laquelle les ions alcalins seront en environnement trigonal prismatique.

Les phases P2- Na_xCoO_2 , qui avaient été initialement considérées pour leurs propriétés d'intercalation électrochimique (14), ont suscité un intérêt considérable auprès des physiciens du solide suite à la découverte de leur supraconductivité (15), lorsqu'elles sont hydratées, et de leurs propriétés thermoélectriques prometteuses (16). La difficulté de synthèse d'une composition précise de ces phases due à leur étroit domaine de stabilité thermique, qui conduit à une perte de Na_2O , a abouti à une forte dispersion des résultats dans la littérature. Dans ce contexte nous avons entrepris une étude électrochimique du diagramme de phase à partir de la composition P2- $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ dont la structure est représentée en encart sur la figure 12.

L'étude électrochimique a été couplée à une caractérisation par diffraction X *in situ* pendant la décharge de la batterie qui avait été précédemment chargée. Pour améliorer la résolution, le rayonnement monochromatique $\text{K}\alpha_1$ du cuivre a été utilisé. Par ailleurs, la décharge a été faite en alternant des périodes de décharge et de relaxation afin que le matériau d'électrode soit le plus proche possible de l'équilibre thermodynamique. La figure 13 montre l'évolution lors de la décharge de l'intensité et de la position de la raie (008) représentative du paramètre c de la maille hexagonale. Les domaines biphasés séparant les domaines de solutions solides sont particulièrement bien mis en évidence. Le diagramme de phases obtenu par diffraction X correspond parfaitement à celui indiqué par la variation du potentiel

de la batterie reporté sur la même figure. Les domaines biphasés correspondent à une valeur fixe de la tension tandis que les variations continues de la tension indiquent la présence de solutions solides (17).

Le système P2 - Na_xVO_2

Le système P2 – Na_xVO_2 a été étudié à partir de la phase $\text{Na}_{0.71}\text{VO}_2$ obtenue par synthèse directe par réaction de NaVO_2 sur VO_2 à haute température. Cette phase, qui cristallise dans le groupe $\text{P6}_3/\text{mmc}$ a été utilisée comme électrode positive d'une batterie au sodium afin d'étudier le diagramme de phases à température ambiante en fonction du taux de sodium (18). La figure 14 représente la variation du potentiel en fonction de la composition. La réaction est parfaitement réversible avec une faible polarisation ce qui montre une forte cinétique d'intercalation des ions et des électrons. De nombreux plateaux caractéristiques de domaines biphasés sont observés. Les montées brusques de potentiel traduisent l'existence de compositions définies pour $x = 1/2, 5/8$ et $2/3$. Des domaines de solutions solides, qui dans certains cas correspondent à des phases incommensurables, sont également observés. Ce diagramme de phases a également été confirmé par diffraction X *in situ* pendant le cyclage d'une batterie.

Une attention particulière a été portée à la composition $\text{Na}_{0.50}\text{VO}_2$ qui présente un brusque saut de potentiel dénotant l'existence d'une phase bien définie. Cette phase a été obtenue par désintercalation potentiostatique en fixant le potentiel de la batterie à 2.45 V et en laissant le système se stabiliser à ce potentiel (70 heures). La phase récupérée a été étudiée dans un premier temps par diffraction X de laboratoire. Elle présente de très nombreuses raies de surstructure, caractéristiques d'un ordre sodium/lacune, qui ont été indexées dans une supermaille orthorhombique.

L'affinement Rietveld dans le groupe d'espace Pmmn a permis de déterminer la distribution du sodium. Une distribution originale des distances V-V dans les plans VO_2 caractérisée par de chaînes en zigzag infinies a été trouvée avec des facteurs de confiance acceptables. Afin de vérifier la validité de ce modèle structural, une étude par diffraction synchrotron (Soleil) a été réalisée. Le diagramme de diffraction X ainsi obtenu, sur le même lot de poudre que l'étude par diffraction X au laboratoire, a montré la présence, aux petits angles, d'une raie supplémentaire qui impose de multiplier par deux un des paramètres de maille déterminé avec le diffractomètre de laboratoire dans le plan des feuillets VO_2 . Le groupe d'espace est alors Pnma . L'affinement réalisé a montré l'existence de trimères de vanadium résultant de la formation de liaisons directes V-V entre deux octaèdres VO_6 qui partagent une arête commune et rappelant ce qui avait proposé pour LiVO_2 (18). Une vue en perspective de la structure est donnée à la figure 15. La distribution des ions sodium dans l'espace interfeuillelet et des distances V-V au sein des feuillets VO_2 sont représentées à la figure 16.

L'étude des propriétés physiques de cette phase a mis en évidence l'existence d'une transition électronique à 322K avec une augmentation de la conductivité de 2 décades (Fig. 17a). Afin de relier cette transition à une éventuelle évolution structurale, une étude thermique a été réalisée au synchrotron. A la température de transition on observe un changement de groupe d'espace. Toutefois des raies de surstructure subsistent. L'affinement du diagramme de diffraction X montre que l'ordre

sodium/lacune est maintenu mais que les trimères ont disparu : toutes les distances V-V devenant très voisines les unes des autres. La disparition des trimères en supprimant les liaisons V-V permet une délocalisation électronique. Cette homogénéisation des distances V-V est bien mise en évidence par une analyse des fonctions de distribution de paires, réalisée *in situ* lors d'un traitement thermique (Fig. 17b) (19).

Le mécanisme de désintercalation du lithium de LiFePO_4

LiFePO_4 est l'un des meilleurs matériaux d'électrode positive pour les batteries au lithium (20). Par rapport à ses concurrents ses atouts concernent son prix, sa stabilité thermique à l'état désintercalé et sa cinétique de réaction. Cette dernière propriété ne pouvait pas être envisagée à priori puisque la réaction électrochimique mettait en jeu un système biphasé entre deux matériaux qui étaient à la fois isolants électroniques et ioniques (Fig. 18)

Afin de comprendre le mécanisme d'intercalation mis en jeu une étude par diffraction X *ex situ* pour diverses compositions moyennes dans tout le domaine biphasé a été réalisée (Fig. 19). En partant de LiFePO_4 , les raies de diffraction de la phase FePO_4 apparaissent graduellement au cours de la désintercalation, ce qui confirme le caractère biphasé de la réaction. Curieusement, on n'observe pas de modification de la longueur de cohérence. Les particules ayant une taille comprise entre 70 et 140 nm, lorsque la nouvelle phase apparaît les raies de diffraction devraient être considérablement élargies si la nouvelle phase se formait selon le modèle classique de type cœur-coquille classiquement observé (Fig. 20). Ce comportement suggère que dès le début de l'intercalation les particules nouvellement formées ont la même longueur de cohérence que les particules initiales. Ce phénomène montre que la croissance d'une particule est considérablement plus rapide que la nucléation. Un nouveau modèle dénommé « domino-cascade » a été proposé (21). Il a été confirmé par diffraction électronique qui montre que les particules sont soit du LiFePO_4 soit du FePO_4 (22). Une étude STEM couplée EELS réalisée au CEA-LITEN a également confirmé ce mécanisme (23).

LiFePO_4 présente une structure particulière dans laquelle chaque octaèdre FeO_6 partage une arête avec un tétraèdre PO_4 (Fig. 21). Lors de la désintercalation du lithium, le fer divalent est oxydé à l'état trivalent ce qui induit de fortes distorsions locales provoquant la formation du domaine biphasé afin de minimiser les contraintes et limitent aussi le transfert électronique. Le modèle classique de type cœur-coquille conduirait à une multiplication des zones de contraintes. Au contraire, si l'on considère que lorsque la nouvelle phase a nucléé, la concentration des contraintes à l'interface produit une forte augmentation de la conduction ionique et électronique qui facilite l'intercalation. Il s'ensuit un déplacement du front de réaction perpendiculairement au plan de nucléation sans augmentation du volume de la zone contrainte (Fig. 22). C'est le modèle « domino-cascade » qui consiste à déplacer le front de réaction comme une vague qui balayerait le cristal et permettrait une cinétique d'intercalation rapide mettant en jeu deux phases isolantes.

En conclusion, ces quelques exemples ont montré la contribution essentielle de la diffraction X, un apport de la chimie du solide, à la compréhension de phénomènes qui interviennent dans le fonctionnement des accumulateurs électrochimiques. En retour, ils montrent qu'une batterie peut être utilisée comme un nouveau moyen de synthèse de matériaux inédits. Ces matériaux, sous forme métastable, ne peuvent pas être obtenus par les méthodes classiques de la chimie du solide.

Références1

- 1 M. Treacy, J. Newsam et M. Deem, *Proc. R. Soc. London Ser.*, **A (43)** 499 (1991).
- 2 C. Tessier, P.H. Haumesser, P. Bernard et C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, (6) 2059 (1999).
- 3 K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman et J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
- 4 J.B. Goodenough, D.G. Wickham et W.J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, **5** 107 (1958).
- 5 A. Rougier, P. Gravereau et C. Delmas *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1168(1996).
- 6 C. Pouillier, E. Suard et C. Delmas, *J. Solid State Chemistry*, **158**, 187 (2001).
- 7 D. Mertz, Y. Ksari, F. Celestini, J.M. Debierre, A. Stepanov et C. Delmas, *Phys. Rev. B*, **61**, (2) 1240 (2000).
- 8 C. Delmas, J.P. Peres, A. Rougier, A. Demourgues, F. Weill, A. Chadwick, M. Broussely, F. Peton, Ph. Biensan et P. Willman, *J. Power Sources*, **68**, 120 (1997).
- 9 J.P. Peres, F. Weill et C. Delmas, *Solid State Ionics*, **116**, 19(1999).
- 10 G. G. Amatucci, J. M. Tarascon et L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114 (1996).
- 11 L. Croguennec, C. Pouillier et C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, (4) 1314 (2000).
- 12 C. Pouillier, L. Croguennec et C. Delmas, *Solid State Ionics*, **132**, 15 (2000).
- 13 C. Delmas, C. Fouassier et P. Hagenmuller, *Physica*, **99B**, 81 (1980).
- 14 C. Delmas, J.J. Braconnier, C. Fouassier et P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, **3/4**, 165 (1981).
- 15 Takada, K. et al. Superconductivity in two-dimensional CoO₂ layers. *Nature*, **422**, 53 (2003).
- 16 I. Terasaki, Y. Sasago et K. Uchinokura, *Phys. Rev. B*, **56**, R12685 (1997).
- 17 R. Berthelot, D. Carlier et C. Delmas, *Nature Materials*, **10**, 74 (2011);
- 18 M. Guignard, C. Didier, J. Darriet, P. Bordet, P. Elkaim et C. Delmas, *Nature Materials*, **12**(1) 74 (2013).
- 19 M. Guignard, D. Carlier, C. Didier, J. Darriet et C. Delmas, *Chem. Mat.*, **26**(4) 1539 (2014).
- 20 A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy et J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
- 21 C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras et F. Weill, *Nature Materials*, **7**, 665 (2008).
- 22 G. Brunetti, D. Robert, P. Bayle-Guillemaud, J.L. Rouvière, E.F. Rauch, J.F. Martin, J.F. Collin, F. Bertin et C. Cayron. *Chem. Mater.*, **23**(20), 4515 (2011). 23 D. Robert, T. Douillard, A. Boulineau, 23 G. Brunetti, P. Nowakowski, D. Venet, P. Bayle-Guillemaud et C. Cayron, *ACS Nano*, **7** (12) 10887 (2013).

Fig.1 Principe de fonctionnement d'une batterie Ni-Cd

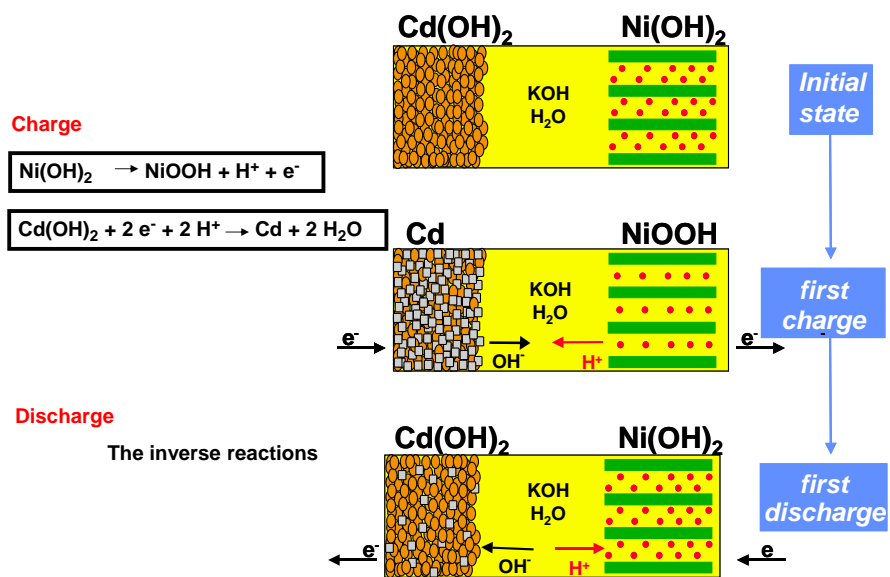


Fig. 2 Images SEM et TEM de l'hydroxyde de nickel à divers grossissements

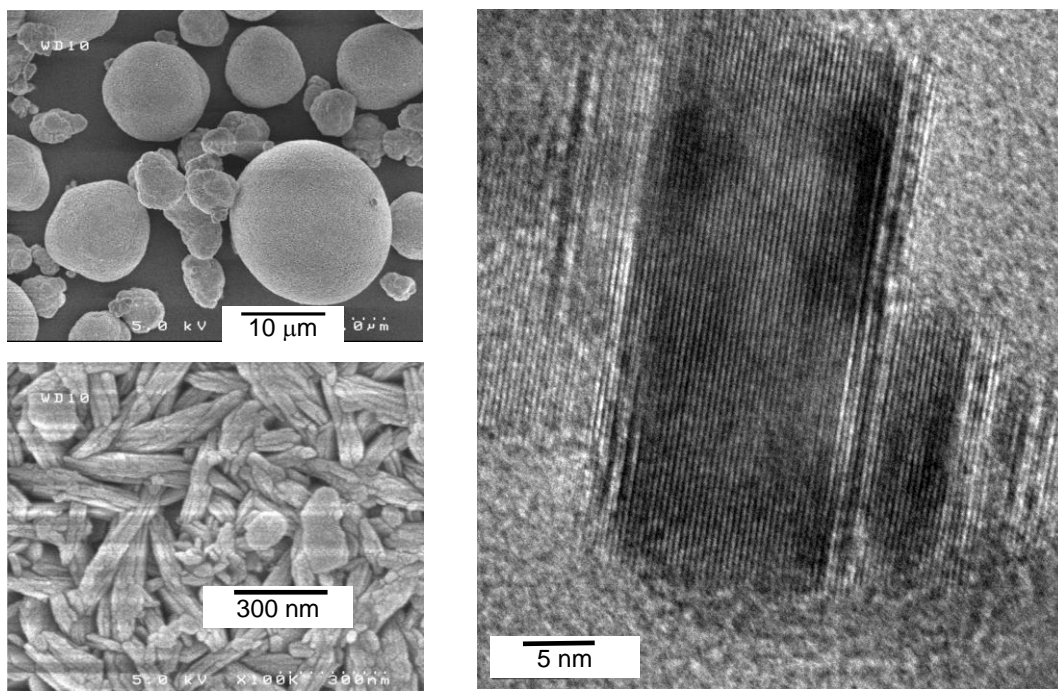


Fig. 3 Diagramme de diffraction X de l'hydroxyde de nickel selon les conditions de précipitation

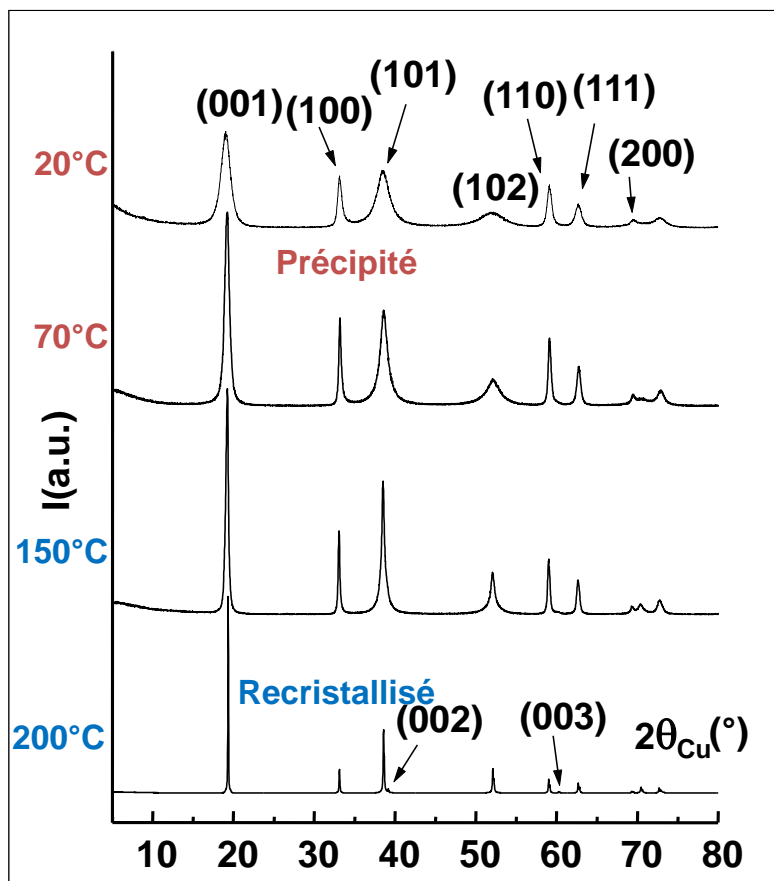


Fig. 4 Sections de la structure de Ni(OH)₂ selon le plan (110) de la maille hexagonale. Représentation des deux types de fautes d'empilements

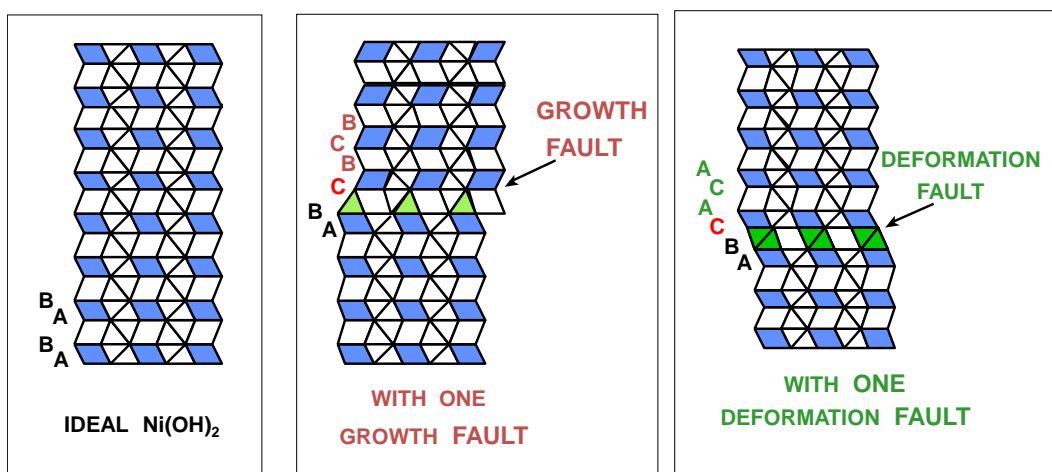


Fig. 5 Comparaison du diagramme de diffraction X de Ni(OH)_2 obtenu par précipitation à 25°C (en noir) et du diagramme simulé (Diffax) avec 10% de défauts de déformation et 14% de défauts de croissance (en vert).

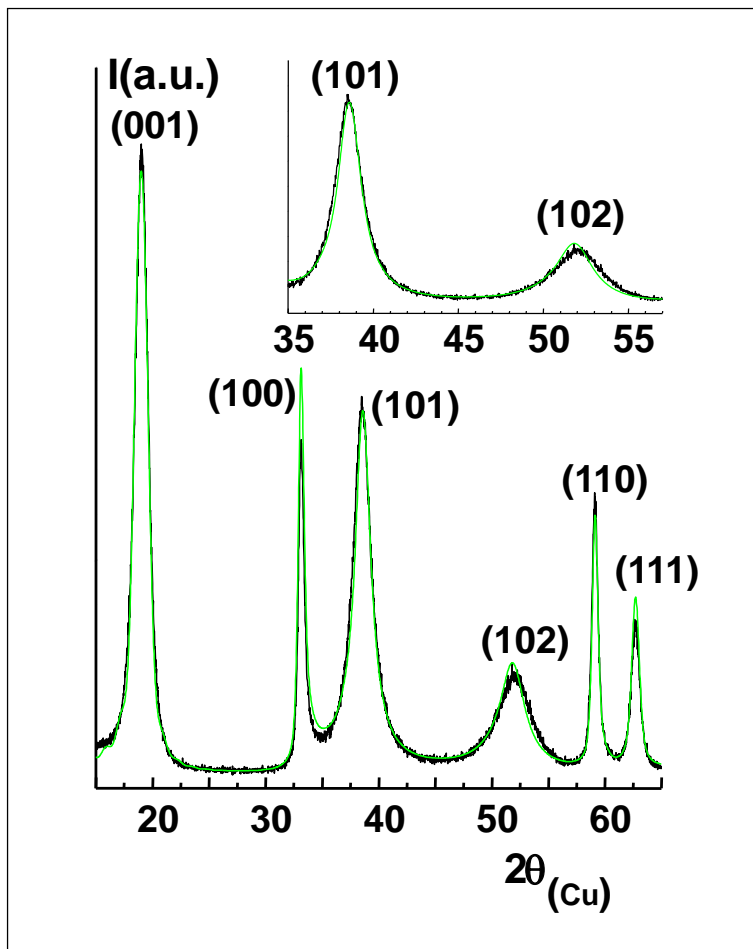


Fig. 6 Schéma donnant le principe de fonctionnement d'une batterie au lithium et d'une batterie lithium-ion

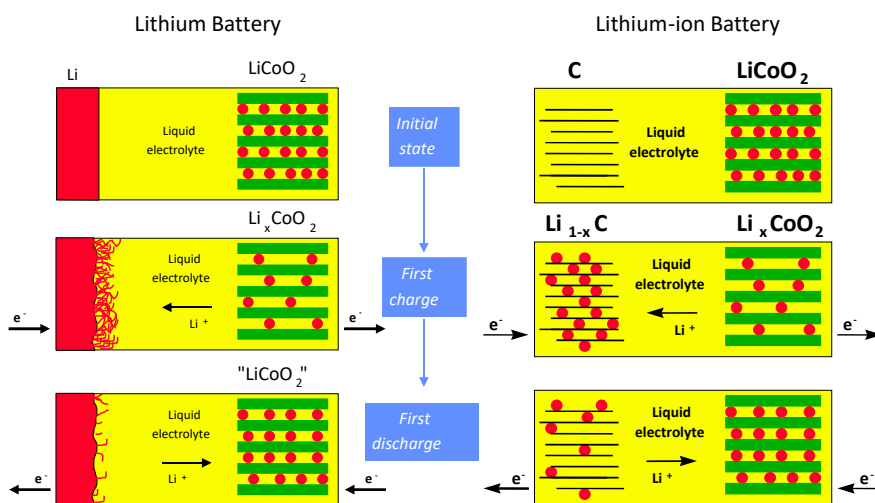


Fig. 7 Comparaison de la structure réelle de LiNiO_2 avec la structure idéale

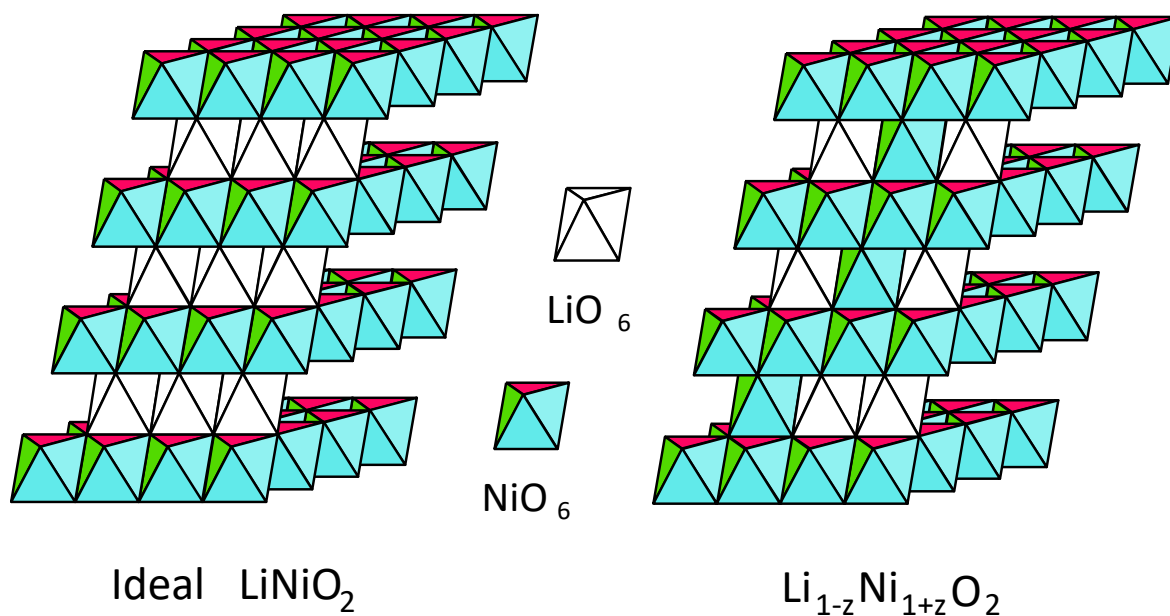


Fig. 8 Courbe de charge- décharge d'une batterie $\text{Li} // \text{LiNiO}_2$. Les divers domaines qui apparaissent sur la courbe correspondent à des distributions ordonnées $\text{Li}/\text{lacunes}$ qui sont mises en évidence par diffraction électronique et confirmées par des études structurales réalisées par diffraction des rayons X.

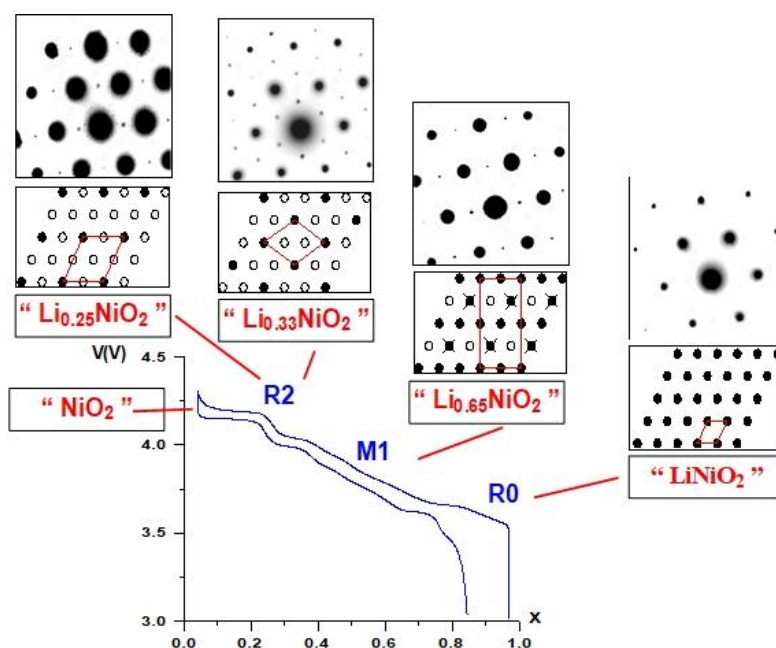


Fig. 9 Distribution des ions Li^+ dans l'espace interfeuillet de la phase Li_xNiO_2 pour $0,50 < x < 0,75$. Pour la composition $\text{Li}_{0,63}\text{NiO}_2$, le site $2c$ est partiellement occupé

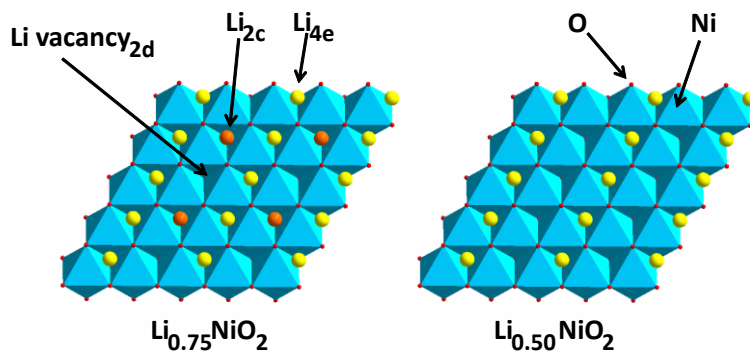


Fig. 10 Variation du paramètre c_{hex} lors de la désintercalation du lithium. La croissance pour de grandes valeurs de x résulte de l'accroissement des répulsions électrostatiques $\text{O} - \text{O}$. La diminution pour les faibles valeurs résulte de l'accroissement de la covalence des liaisons $\text{M} - \text{O}$. La substitution de magnésium au nickel limite la variation des paramètres, ce qui améliore la durée de vie des batteries.

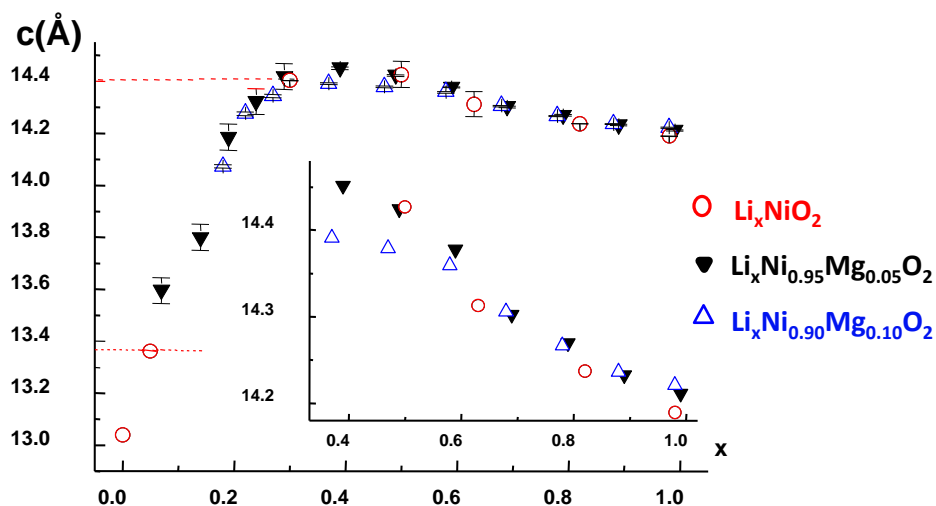


Fig. 11 Comparaison des images SEM de $\text{Li}_{0,10}\text{NiO}_2$, de la phase presque complètement désintercalée et de la phase partiellement substituée au magnésium. On observe que la présence de magnésium inhibe la décohésion, ce qui stabilise la capacité de la batteries en cyclage

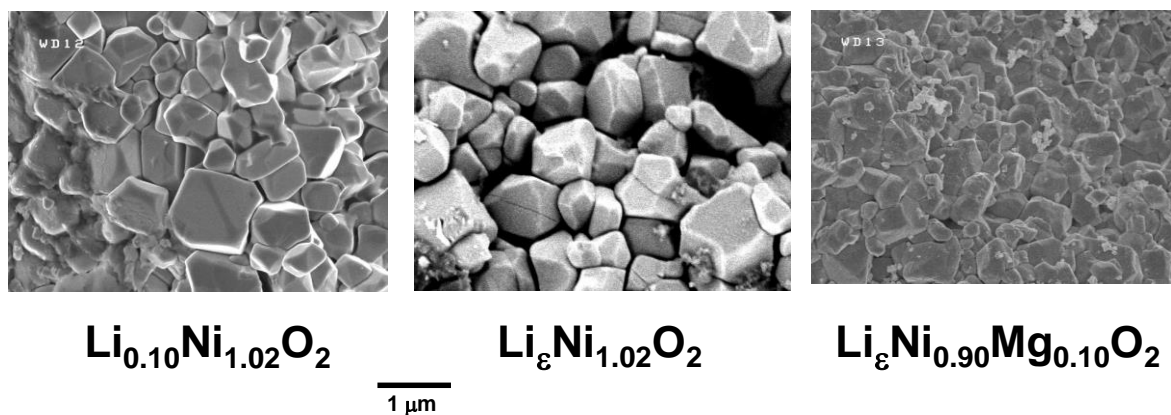


Fig. 12 Intercalation électrochimique du sodium dans la phase Na_xCoO_2 . Les nombreuses marches observées sur la courbe traduisent l'existence d'une multitude de structures ordonnées ou modulées. Une vue en perspective de la structure de la phase P2 est représentée ainsi que celle des polyèdres de coordination du sodium

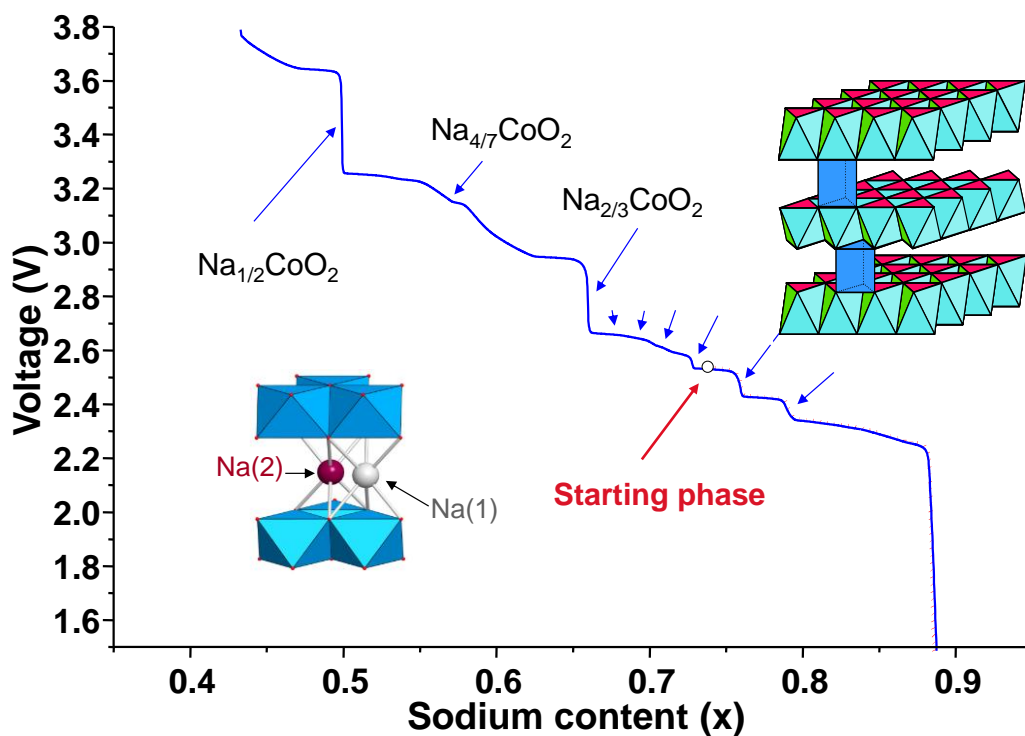


Fig. 13 Evolution de la position de la raie de diffraction (008) lors de la décharge d'une batterie couplée à la diffraction X in situ. Les domaines biphasés et les solutions solides sont mises en évidence par électrochimie et par diffraction X

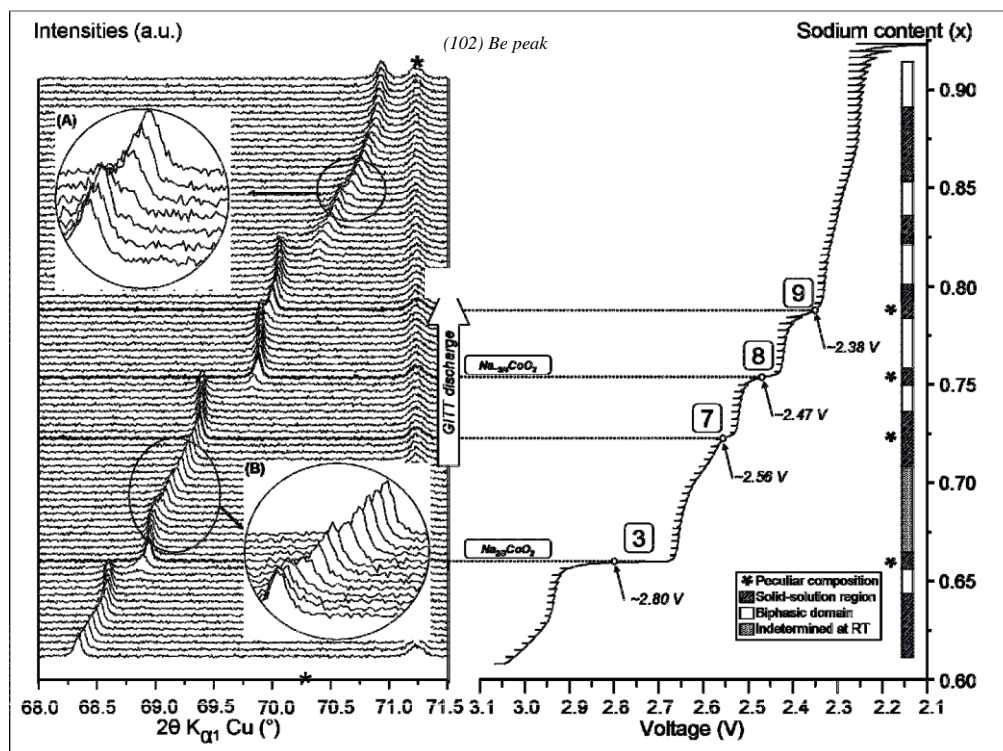


Fig. 14 Courbe de cyclage électrochimique d'une batterie Na//P2-Na_xVO₂. Les domaines de solutions solides sont repérés en bleus

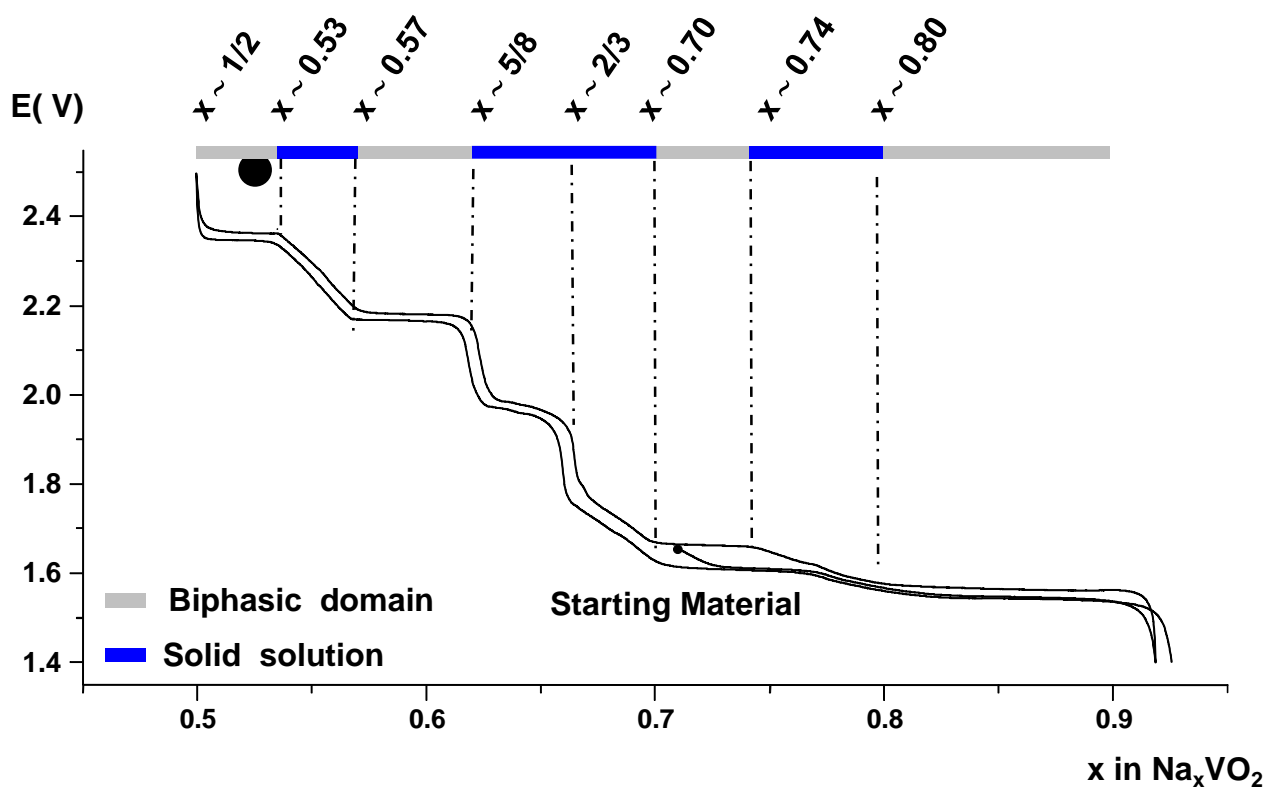


Fig. 15 Vue en perspective de la structure de la phase Na_{0.5}VO₂

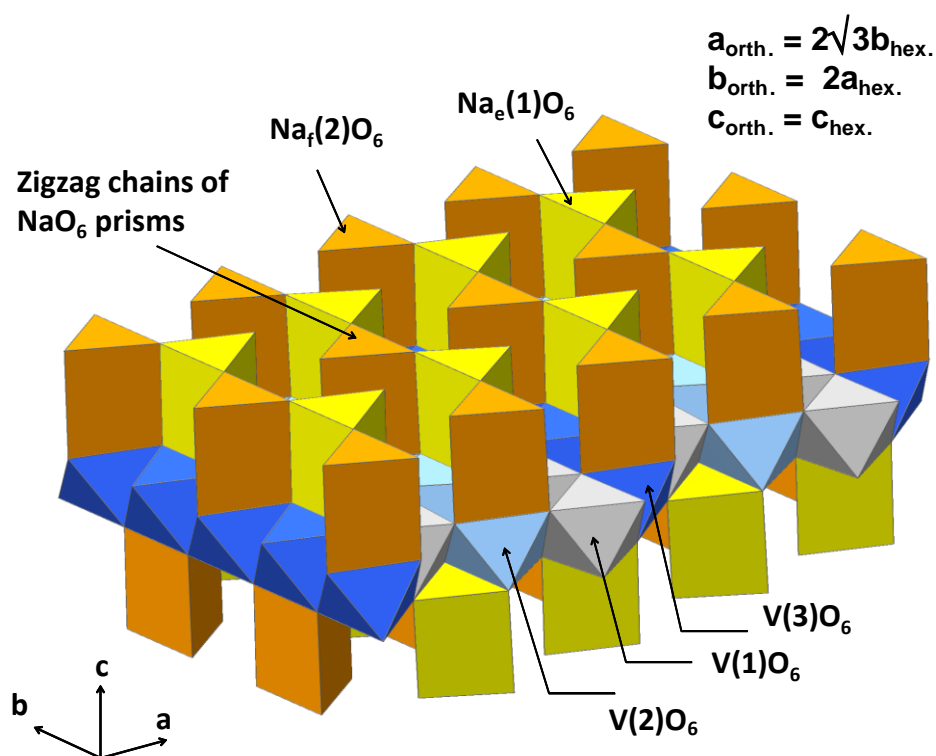


Fig. 16 Distribution cationique dans le feuillet et dans l'espace interfeuillet de la phase $\text{Na}_{0.5}\text{VO}_2$

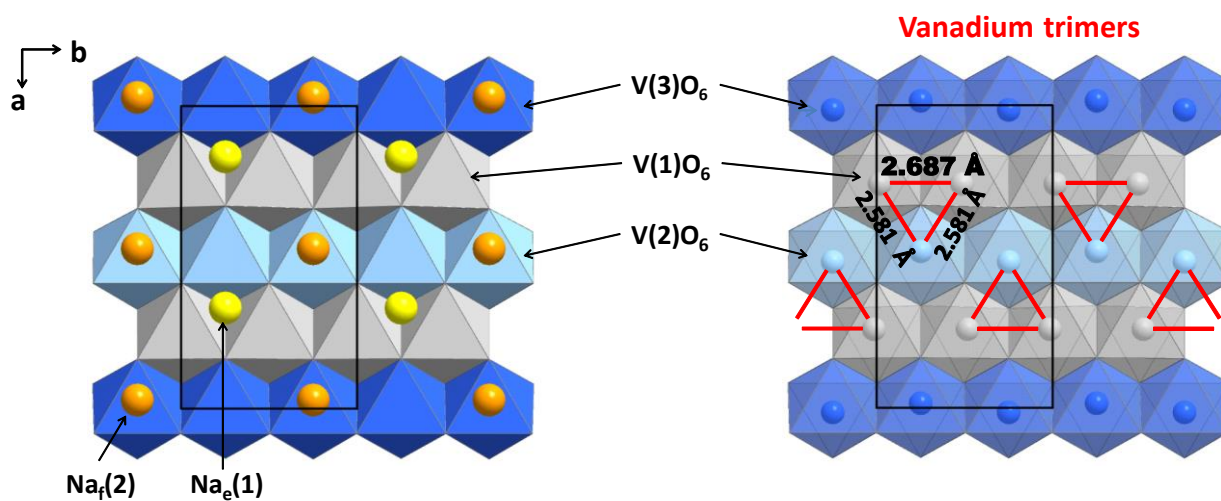


Fig. 17 Caractérisation de la transition de phase dans $\text{P2-Na}_{1/2}\text{VO}_2$ par conductivité électronique et par analyse des fonctions de distribution de paires (synchrotron Soleil)

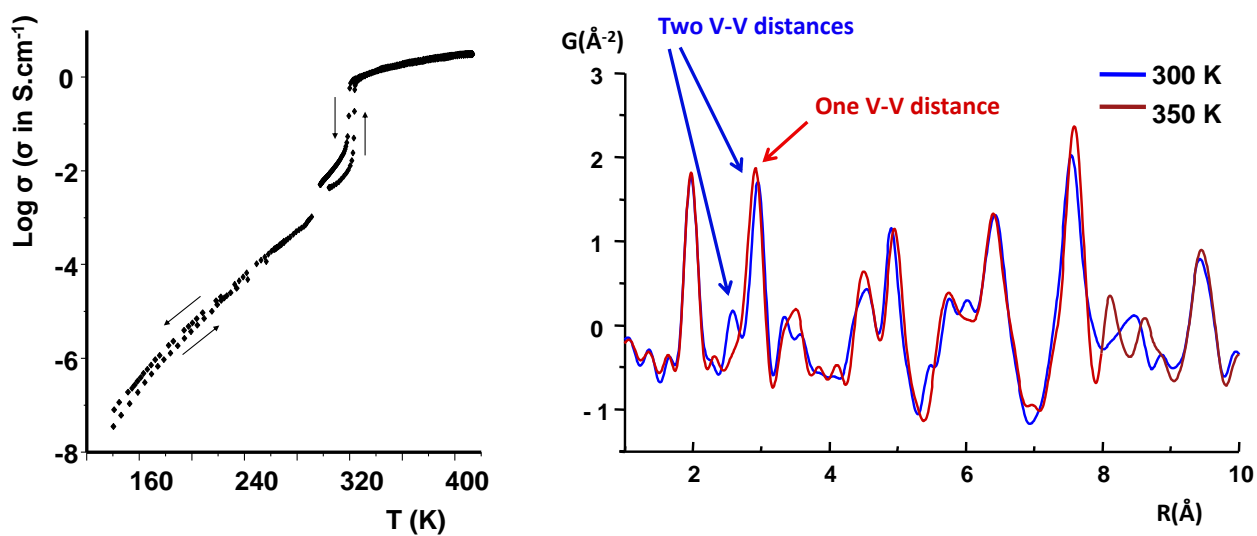


Fig. 18 Cyclage électrochimique de LiFePO_4 montrant le caractère biphasé de la réaction. Image de microscopie électronique à transmission des nano particules de LiFePO_4 électrochimiquement actives

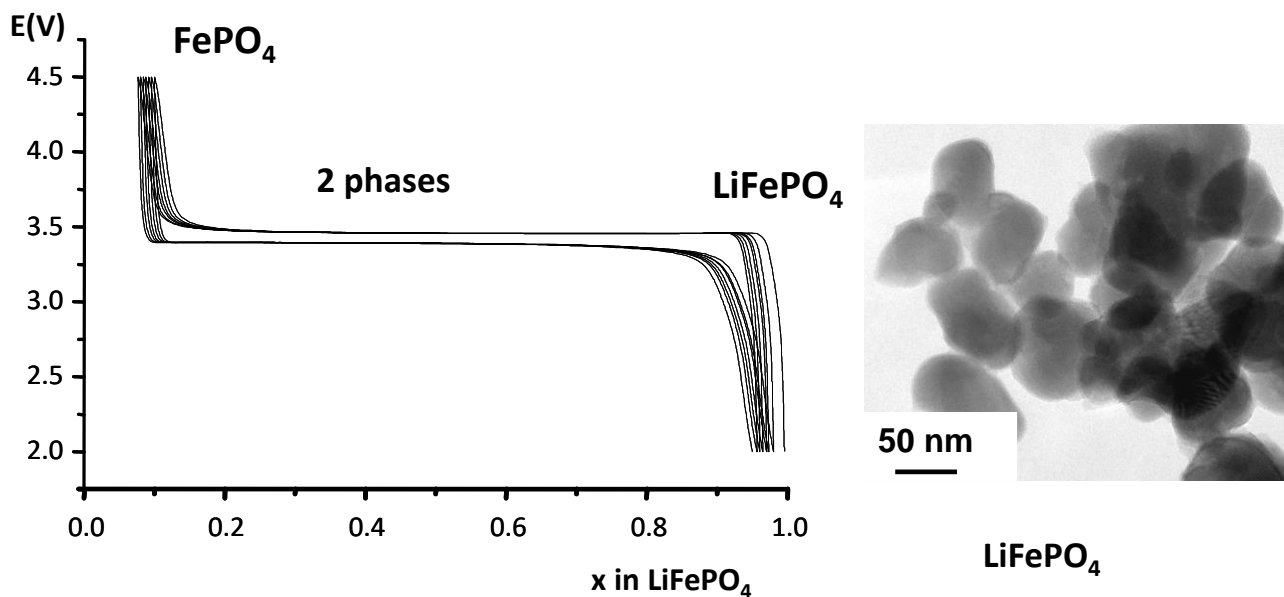


Fig. 19 Diagrammes de diffraction X (ex situ) obtenus lors de la désintercalation électrochimique de LiFePO_4

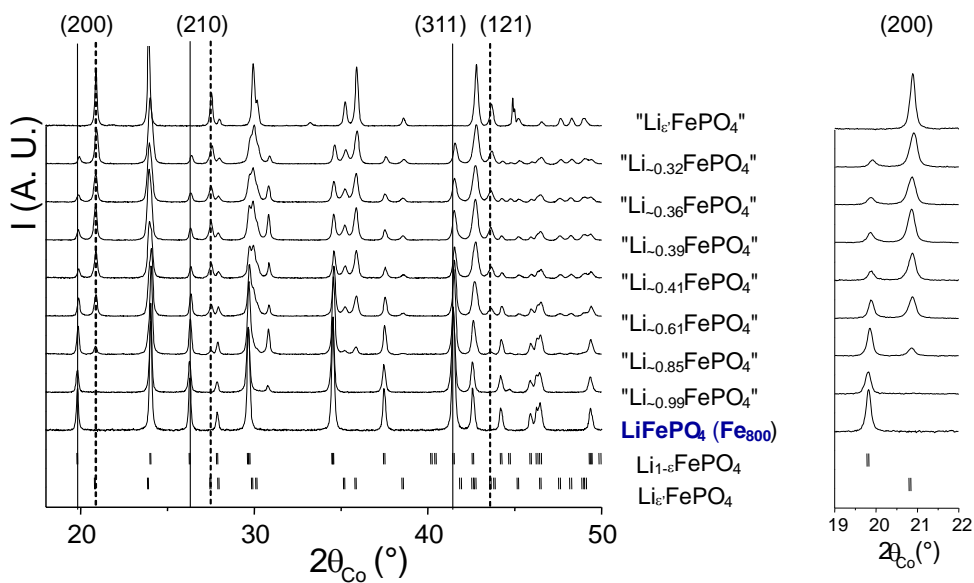


Fig. 20 Distribution des phases escomptées si la désintercalation du lithium se faisait selon un modèle cœur-écorce

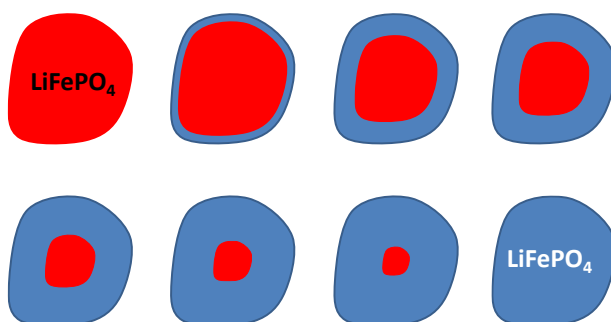


Fig. 21 Vue en perspective de la structure de LiFePO_4

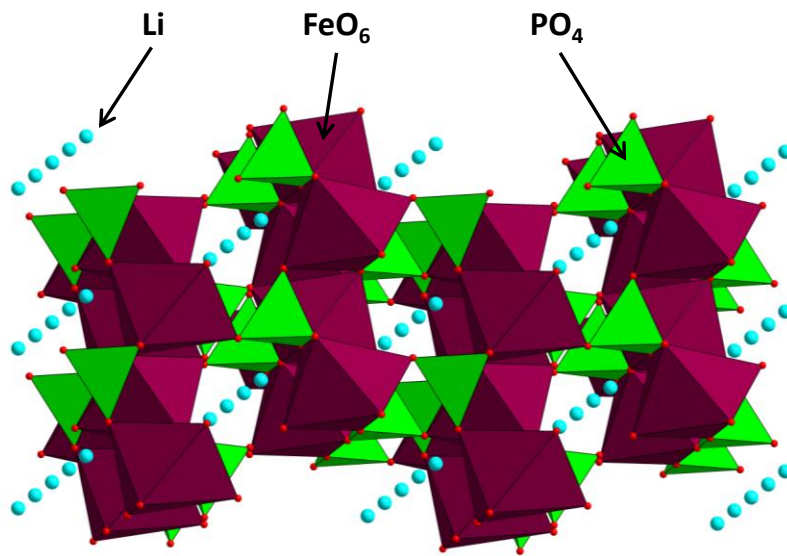


Fig. 22 Représentation du déplacement de la zone interfaciale lors de la désintercalation du lithium de LiFePO_4 "modèle domino cascade"

