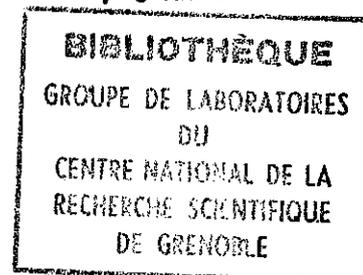


To 401 1996/PV

10 MARS 1997



Thèse

présentée par

Frédéric LE CRAS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de l'Université Joseph Fourier- Grenoble I

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1990)

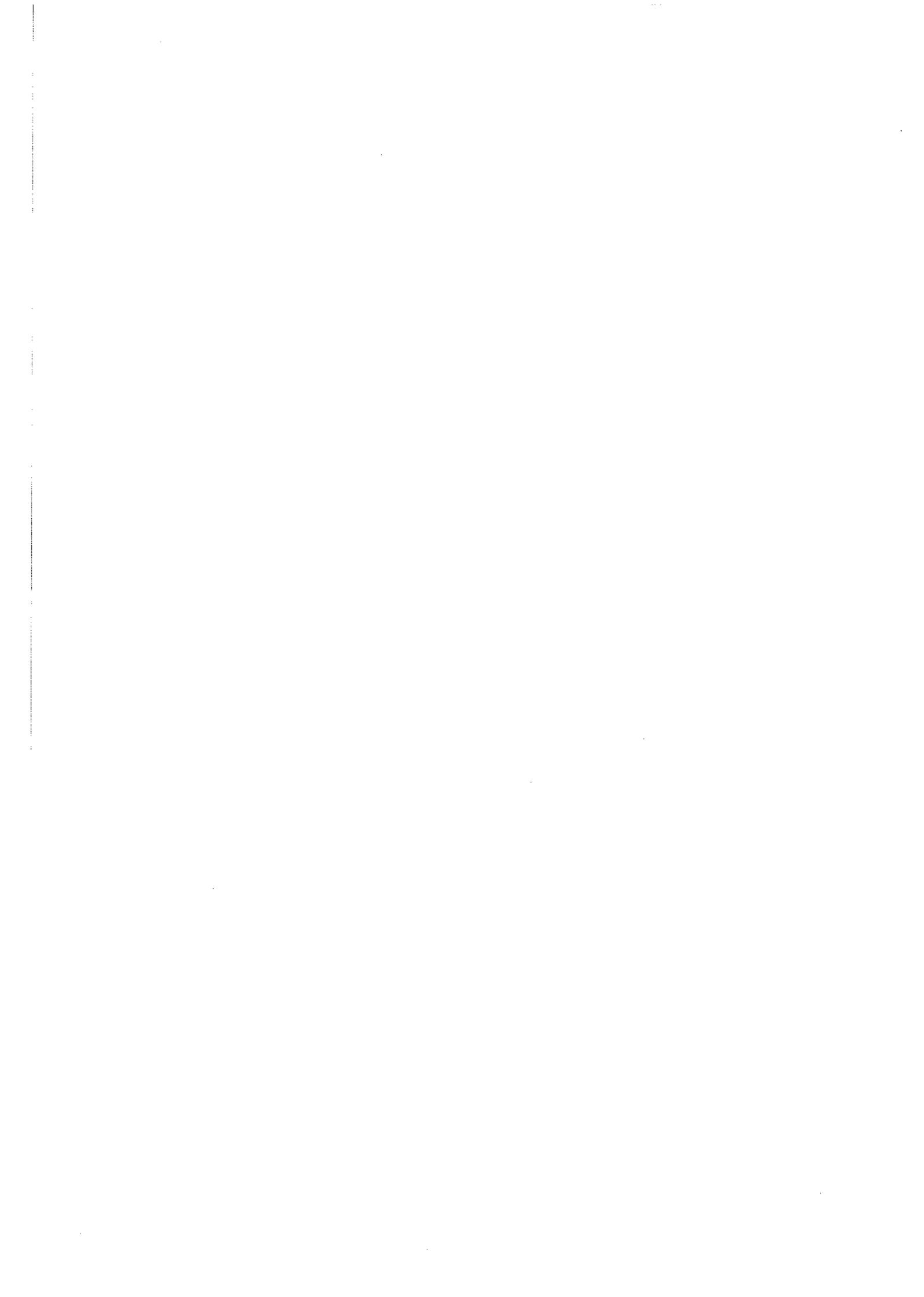
Spécialité : PHYSIQUE

Oxydes Li-Mn-O pour accumulateurs au lithium : synthèses nouvelles, aspects structuraux et électrochimiques

Soutenue le 21 octobre 1996 devant la Commission d'Examen:

G. CHOUTEAU	<i>Président</i>
J.C. ROUSCHE	<i>Rapporteur</i>
J.M. TARASCON	<i>Rapporteur</i>
J. PANNETIER	<i>Examineur</i>
P. STROBEL	<i>Examineur</i>

*Thèse préparée au sein du Centre National de la Recherche Scientifique - Laboratoire de Cristallographie
B.P. 166X- 38042 Grenoble cedex 09
et du Commissariat à l'Energie Atomique - Centre d'Etudes et de Recherches des Matériaux
17, rue des Martyrs - 38054 Grenoble cedex 09*



*A ma femme,
A Kevin et Renan,*

A mon grand-père

Ce travail a été effectué conjointement au Laboratoire de Stockage Electrochimique du Centre de Recherche et d'Étude des Matériaux du C.E.A. - Grenoble et au Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S.. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à leurs responsables respectifs, Messieurs Georges Lonchamp, Didier Bloch et Monsieur Denis Raoux, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je tiens à remercier la société BOLLORE TECHNOLOGIES pour le soutien financier grâce auquel cette étude a pu être menée à bien.

J'adresse mes sincères remerciements à

Monsieur Gérard Chouteau, Professeur à l'Université Joseph Fourier, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse,

Monsieur Jean-Marie Tarascon, Professeur à l'Université de Picardie,

Monsieur Jean-Claude Rousche, Directeur de la Recherche de la Société SEDEMA,

Monsieur Jean Pannetier, Responsable du groupe Investigation Structurale du CRV - PECHINEY

pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail en étant rapporteurs de ce mémoire et en honorant le jury de leur présence.

Monsieur Pierre Strobel, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui a suivi ce travail avec disponibilité et enthousiasme, et m'a épaulé dans la rédaction de ce mémoire.

Je remercie amicalement Michel Anne pour m'avoir initié à la cristallographie et aux subtilités des affinements structuraux à partir de diagrammes de diffraction de poudres. Je lui suis également redevable de nombreux autres conseils.

Liliane Pontonnier m'a été d'un grand secours pour les observations et le dépouillement des données de diffraction électronique. Je l'en remercie profondément.

J'ai été heureux de collaborer avec la société SEDEMA par l'intermédiaire de Jean-Claude Rousche et de Jean-Bruno Soupart. Je les remercie en particulier pour les informations pertinentes et les échantillons qu'ils m'ont soumis.

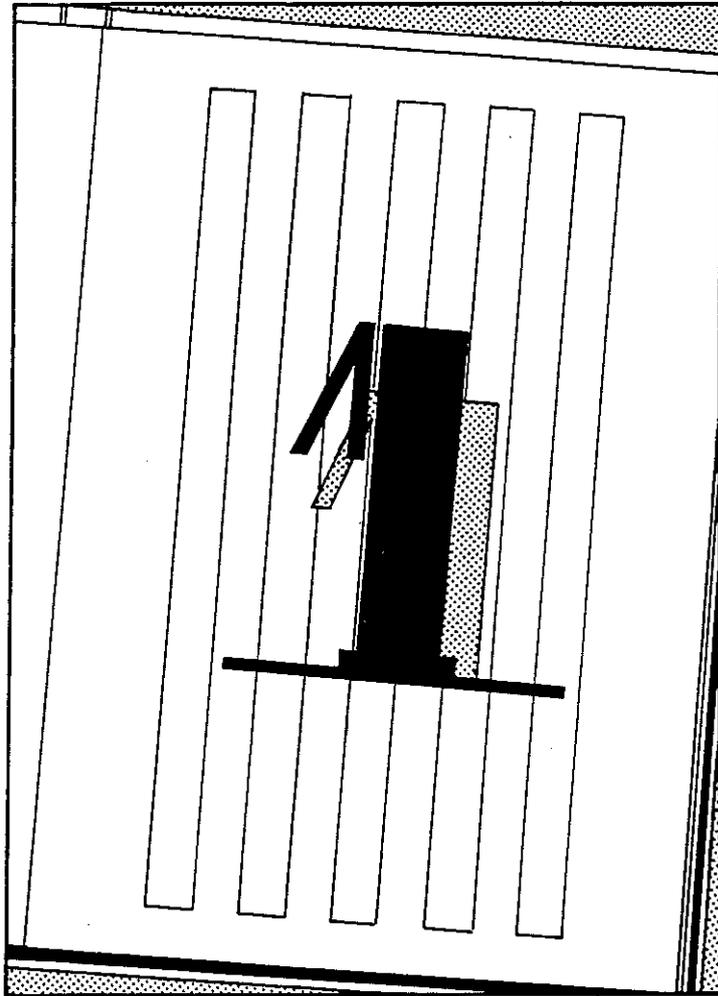
Je remercie enfin, 'last but not least', l'ensemble des personnes du laboratoire de Cristallographie et du laboratoire de Stockage Electrochimique pour leur aide, leur disponibilité et leur gentillesse. Avec une mention particulière pour les spécialistes es Macintosh et es élaboration d'électrodes positives.

<u>I. Généralités</u>	5
<u>I.1. Les accumulateurs au lithium</u>	5
I.1.1. Le contexte technologique	5
I.1.2. Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium	6
I.1.3. Constitution de l'accumulateur	7
I.1.3.1. Electrolyte	7
I.1.3.2. Electrode négative	9
I.1.3.3. Electrode positive	10
<u>I.2. Oxydes de manganèse et intercalation du lithium</u>	13
I.2.1. Oxydes à tunnels unidirectionnels	13
I.2.2. Oxydes lamellaires	17
I.2.3. Oxydes de structure spinelle	18
I.2.3.1. Spinelle cubique	18
I.2.3.2. Cas de Mn^{3+} : effet Jahn-Teller	21
I.2.4. Conclusion	23
<u>I.3. Techniques expérimentales</u>	24
I.3.1. Détermination rédox de la valence du manganèse	24
I.3.2. Thermogravimétrie	25
I.3.3. Diffraction des rayons X et des neutrons	26
I.3.3.1. Principe	26
I.3.3.2. Méthodes d'ajustement de profil	29
I.3.3.3. Appareillage utilisé	31
I.3.3.4. Cellule électrochimique pour diffraction X <i>in situ</i>	32
I.3.4. Microscopie électronique (MEB, MET)	34
I.3.5. Fabrication des accumulateurs	34
I.3.5.1. Accumulateurs à électrolyte liquide	34
I.3.5.2. Accumulateurs à électrolyte solide	35
I.3.6. Banc de mesures électrochimiques : Macpile	36

<u>II Oxydes de manganèse de structure non-spinelle</u>	39
<u>II.1. Structures à tunnels unidirectionnels: β-MnO₂ et ramsdellite</u>	39
II.1.1. β -MnO ₂	39
II.1.2. Ramsdellite et γ -MnO ₂ : intérêt pour l'intercalation	39
II.1.3. Estimation des taux de défauts	40
II.1.4. Préparation de 'ramsdellite synthétique'	41
II.1.5. Résultats – influence des conditions opératoires	41
II.1.6. Stabilité thermique	49
II.1.7. Propriétés magnétiques	50
II.1.8. Comportement électrochimique	52
II.1.9. Conclusion	54
<u>II.2. Structures lamellaires: phyllomanganates</u>	55
II.2.1. Introduction	55
II.2.2. Réactions topotactiques – synthèse du composé de lithium	57
II.2.2.1. Modes opératoires	57
II.2.2.2. Résultats	58
II.2.3. Propriétés des phyllomanganates de sodium et de lithium	59
II.2.3.1. Morphologie	59
II.2.3.2. Caractérisation structurale	61
II.2.3.3. Comportement magnétique	64
II.2.3.4. Stabilité thermique	65
II.2.4. Désintercalation chimique du lithium	67
II.2.4.1. Mode opératoire	67
II.2.4.2. Résultats	67
II.2.5. Comportement électrochimique vis-à-vis du lithium	67
II.2.5.1. Caractéristiques charge-décharge	68
II.2.5.2. Evolution au cyclage	71
II.2.6. Conclusion	76

<u>III Oxydes Li-Mn-O de structure spinelle</u>	77
<u>III.1. Synthèse bibliographique</u>	77
III.1.1. Spinelles stœchiométriques M_3O_4	77
III.1.2. Spinelles lacunaires	80
III.1.3. Comportement électrochimique vis-à-vis du lithium	84
<u>III.2. Diagramme de phase et implications</u>	87
<u>III.3. Spinelles issus de synthèses classiques</u>	91
III.3.1. Introduction	91
III.3.2. Influence de la présence d'impuretés sur la stœchiométrie	91
III.3.3. Modes opératoires	94
III.3.4. Résultats et caractérisation	94
III.3.4.1. Influence des réactifs	99
III.3.4.2. Caractérisation aux RX – influence de la température	101
III.3.4.3. Existence de $Li_4Mn_5O_{12}$	104
III.3.5. Conclusion	104
<u>III.4. Spinelles ex-β-MnO_2 de faible granulométrie</u>	105
III.4.1. Intérêt	105
III.4.2. Modes opératoires	105
III.4.3. Résultats et caractérisation	106
III.4.4. Evolution du paramètre de maille avec la distribution cationique	113
III.4.5. Etude thermogravimétrique	114
III.4.6. Conclusion	120
<u>III.5. Comportement électrochimique</u>	
III.5.1. En électrolyte liquide	121
III.5.2. En électrolyte polymère	126
III.5.3. Etude structurale de l'intercalation	128
III.5.3.1. Etude <i>post-mortem</i> des matériaux intercalés	128
III.5.3.2. Etude <i>in-situ</i>	131
III.5.4. Conclusion	142

<u>IV. Compléments sur le système Li-Mn-O</u>	143
<u>IV.1. Etude par diffraction neutronique d'oxydes de structure spinelle</u>	143
IV.1.1. Introduction	143
IV.1.2. Méthodes expérimentales	143
IV.1.3. Résultats	144
IV.1.4. Discussion	148
<u>IV.2. Distances interatomiques et relations métriques dans les spinelles</u>	149
IV.2.1. Expressions théoriques - modèle de Poix	149
IV.2.2. Application aux spinelles stœchiométriques $\text{Li}_{1+\alpha}\text{Mn}_{2-\alpha}\text{O}_4$	150
IV.2.3. Généralisation au domaine $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} - \lambda\text{-MnO}_2$	152
<u>IV.3. Spinelles substitués</u>	155
IV.3.1. Intérêt des substitutions	155
IV.3.2. Synthèse	156
IV.3.3. Caractérisation structurale	159
IV.3.3.1. LiAlMnO_4	159
IV.3.3.2. $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	164
IV.3.4. Comportement électrochimique	166
IV.3.4.1. Voltampérométrie cyclique	166
IV.3.4.2. Evolution structurale de $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$	168
IV.3.4.3. Evolution structurale de $\text{Li}_{1+x}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	171
IV.3.4.4. Réversibilité et cyclage	172
IV.3.5. Conclusion	173
<u>IV.4. Phase Li-Mn-O "m"</u>	174
IV.4.1. Synthèse	174
IV.4.2. Caractérisation physico-chimique	174
IV.4.3. Caractérisation structurale	179
IV.4.4. Comportement électrochimique vis-à-vis du lithium	183
IV.4.5. Conclusion	184
<u>Conclusion générale</u>	185



Généralités

I GENERALITES

I.1 Les accumulateurs au lithium

I.1.1 Contexte technologique

Face au problème croissant de la pollution, face à la perspective d'un amenuisement des ressources en combustible fossile et considérant les besoins accrus de sources d'énergie autonomes, le stockage électrochimique de l'énergie apparaît comme une solution adéquate.

Les accumulateurs actuellement commercialisés possèdent malheureusement une densité d'énergie massique relativement faible (typiquement inférieure à $50 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), pouvant difficilement concurrencer les $12000 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ délivrés par les combustibles fossiles¹. Des recherches en cours au sein de grands groupes mondiaux (US Advanced Battery Consortium (USABC), Japanese Lithium Battery Energy Storage Technology Research Association (LiBES), programmes pilotés par la communauté européenne) visent à l'obtention d'accumulateurs fiables possédant des densités d'énergie massique et volumique élevées, respectivement de l'ordre de $100\text{-}150 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ et de $250\text{-}300 \text{ Wh}\cdot\text{dm}^{-3}$, ainsi qu'une densité de puissance de $100\text{-}130 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ². Les domaines d'application visés sont à moyen terme celui de l'appareillage portable, et à plus longue échéance celui de la traction électrique.

Les systèmes électrochimiques les plus à même de pouvoir atteindre ces performances sont, hormis les piles à combustible, ceux constitués:

- d'une électrode négative à base d'un métal ou alliage à forte électropositivité et à faible densité.
- d'une l'électrode positive possédant un couple rédox à potentiel standard élevé, suffisamment conductrice électronique, et dont la structure permette une réaction topotactique vis à vis de l'ion métallique mis en jeu dans la conduction ionique.
- d'un électrolyte bon conducteur ionique susceptible de supporter les potentiels imposés aux électrodes.

Ces conditions nécessaires, mais non suffisantes, sont susceptibles d'être remplies par des systèmes mettant en œuvre le couple Li/Li^+ à l'anode ($\rho_{\text{Li}} = 0.53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 3.01 \text{ V}$ à $\text{pH}=0$ ³). La stabilité du lithium métallique dans de nombreux électrolyte non-aqueux ayant été démontrée, ce couple Li/Li^+ est utilisé depuis le début des années 1970 (SAFT 1973) dans de nombreuses piles primaires (= non rechargeables) commerciales (Li/MnO_2 , $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$, Li/I -polyvinylpyridine...). Cependant, la commercialisation de systèmes réversibles reste rare à ce jour : LiMoS_2 (Moli Energy), $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{LiCoO}_2$ (Sony 1994).

¹ J. Desilvestro, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 5C (1990)

² K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **38**, 1233 (1993)

³ M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars (Paris, 1963)

De nombreuses variantes de systèmes basés sur le concept d'accumulateur au lithium sont étudiées actuellement. Elles mettent en œuvre des électrolytes, liquides, solides ou gélifiés, des anodes en lithium pur ou allié et enfin une large variété de composés de cathode minéraux ou organiques.

I.1.2 Principe de fonctionnement de l'accumulateur au lithium

Lors de la décharge, le lithium de l'anode s'oxyde selon la réaction (I.1) cédant un électron au circuit extérieur, et provoquant la migration d'un ion Li^+ à l'intérieur de l'électrolyte (figure I.1). Dans le même temps un ion Li^+ est inséré (I.2) dans la structure hôte du composé de cathode, dont l'un des ions se réduit en captant un électron du circuit extérieur.

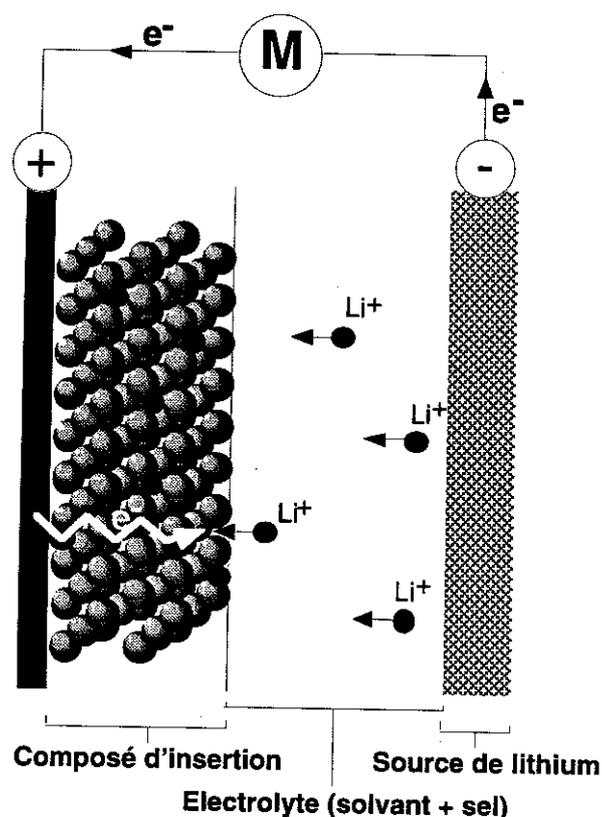
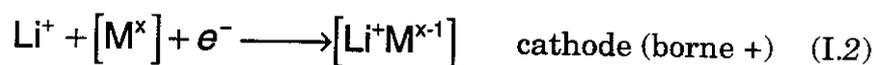
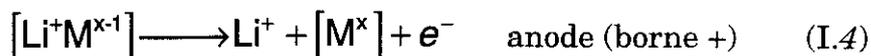


figure I.1: schéma d'un accumulateur en décharge

Lors de la recharge le processus est inversé. Un ion lithium est réduit à la surface de l'électrode négative (I.3), alors qu'un autre ion est extrait de la matrice hôte de l'électrode positive (I.4).



I.1.3 Constitution de l'accumulateur

I.1.3.1 Electrolyte

Electrolyte liquide — Les premières piles primaires ont vu le jour suite à la démonstration par W. Harris de la stabilité du lithium métallique vis-à-vis d'un électrolyte composé d'un solvant, le carbonate de propylène (CP), et d'un sel de lithium LiClO_4 . Depuis lors de nombreuses formules d'électrolytes à solvant liquide ont été expérimentées.

Les solvants les plus couramment utilisés appartiennent au groupe des éthers: 1,2-diméthoxyéthane, tétrahydrofurane (THF), 2-méthyltétrahydrofurane (2-MeTHF), ou à la classe des carbonates organiques: carbonate de propylène (CP), carbonate d'éthylène (CE) ($T_f = 36.4^\circ\text{C}$), carbonate de diéthyle (CDE) ou carbonate de diméthyle (CDM)⁴. Ces solvants sont utilisés soit purs soit sous forme de mélange. Leurs principales caractéristiques sont d'être stables de manière intrinsèque, d'être soit inertes vis-à-vis des matériaux d'électrode, soit capables de former à leur surface une couche de passivation conductrice ionique. Ils sont suffisamment polaires pour dissocier complètement le sel de lithium. De plus le nombre de transfert de Li^+ au sein de ces solvants étant typiquement inférieur à 0.5, une bonne cinétique n'est obtenue que par grâce à la très bonne mobilité des ions Li^+ .

Les sels de lithium utilisés sont soit des sels minéraux: LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , soit des sels organiques: $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (TFSI), LiSO_3CF_3 trifluorométhane sulfonate de lithium (Triflate) - ces deux sels étant commercialisés par 3M. Ils ont pour caractéristiques communes d'être électrochimiquement stables à l'anode et à la cathode et d'être solubles dans les solvants utilisés. La grande taille de l'anion induisant des interactions électrostatiques cation-anion faibles, fait que le sel se dissocie complètement. On obtient ainsi une bonne conductivité ($\approx 10^{-3}\text{-}10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante).

Les conductivités obtenues dans les différents électrolytes liquides permettent à ce type d'accumulateurs de fonctionner à température ambiante avec de bonnes cinétiques. Cette température de fonctionnement basse renforce alors davantage la stabilité de l'ensemble des composants. Un électrolyte composé de LiPF_6 et d'un mélange équimolaire de carbonate d'éthylène et de carbonate de diéthyle parvient par

⁴ L.A. Dominey, in *Lithium Batteries*, Ed. G. Pistoia, Elsevier (Amsterdam), 137 (1994)

exemple à supporter une tension de 5V/Li/Li⁺ sans s'oxyder notablement⁵. Ces excellentes performances sont toutefois à tempérer par la mise en évidence de problèmes de sûreté liés à l'inflammabilité de certains de ces composés en cas d'élévation locale de température (conséquence d'une surcharge ou d'un court-circuit).

Electrolyte polymère — Michel Armand a été dès 1978 l'initiateur de l'utilisation de solvants polymères dans les accumulateurs au lithium. Ces solvants dérivés du polyoxyde d'éthylène ont un poids moléculaire élevé (de l'ordre de 10⁶ g/mol). Ils se présentent sous la forme d'un réseau amorphe de chaînes polymériques - leur température de transition vitreuse, T_g est de l'ordre de 245K - engendrant un composé pâteux. Les sels de lithium utilisés dans les ESP sont sensiblement les mêmes que ceux employés dans les électrolytes liquides. Il a été démontré que le mécanisme de conduction ionique dans les ESP n'est pas du même type que celui de la conduction à l'état solide, mais est équivalent à celui réalisé dans les électrolytes liquides: nombre de transport du lithium (t_{Li⁺}) inférieur à 1, conduction dépendante de la nature des espèces dissoutes^{6,7}.

La conductivité à température ambiante de ce type d'électrolyte est bien évidemment inférieure à celle des électrolytes liquides (10⁻⁸ contre 10⁻³-10⁻² S·cm⁻¹)⁸. Il est ainsi nécessaire de faire fonctionner ces accumulateurs à des températures supérieures à l'ambiante (60-120°C) pour obtenir des valeurs acceptables de conductivité (10⁻⁴³-10⁻⁴ S·cm⁻¹ à 80°C)⁹. D'autre part, les électrolytes dérivés du POE utilisés dans ces conditions se dégradent pour des potentiels supérieurs à 3.3V.

L'intérêt de ce type d'électrolyte est qu'il permet l'élaboration d'accumulateurs tout solide en films minces (≈ 0.150 mm)¹⁰ dans lequel le film d'électrolyte n'atteint que quelques dizaines de microns d'épaisseur. De plus la température de fonctionnement élevée, qui constitue un obstacle à une utilisation de ce type d'accumulateurs dans les appareillage portables, peut être un atout pour une application à la traction électrique (simplification de la gestion thermique de la batterie) et pour toute application nécessitant une puissance volumique élevée.

Electrolyte gélifié — Une large partie de la recherche sur les électrolytes pour accumulateurs au lithium se concentre actuellement sur des électrolytes dit gélifiés. Ces électrolytes ont la particularité de combiner les propriétés mécaniques des électrolytes polymères et les caractéristiques de conduction à l'ambiante des électrolytes liquides. Ce sont des mélanges plus ou moins intimes de polymères, de solvants liquides et de sels de lithium.

⁵ D. Guyomard, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3071 (1993)

⁶ P. R. Sørensen, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta*, **27**, 1671 (1982)

⁷ P. R. Sørensen, T. Jacobsen, *Solid State Ionics*, **9/10**, 1147 (1983)

⁸ M. Alamgir, in *Lithium Batteries*, Ed. G. Pistoia, Elsevier (Amsterdam), 93 (1994)

⁹ M. Gauthier et coll., *J. Power Sources*, **54**, 163 (1995)

¹⁰ M. Anderman, *Solid State Ionics*, **69**, 336 (1994)

I.1.3.2 Electrode négative

Lithium métallique — A l'instar des piles primaires, le lithium métallique a été également le premier matériau d'électrode négative utilisé dans les accumulateurs au lithium à électrolyte liquide ou solide.

Il a été rapidement mis en évidence, lors du cyclage d'accumulateurs à électrolyte liquide, que la reconstruction de la surface de l'électrode n'est pas uniforme. Les redépôts successifs du lithium génèrent, en effet, un phénomène de croissance dendritique; ceci même pour des régimes de charge-décharge modérés. L'utilisation de séparateurs micro-poreux en polypropylène (Celgard®) ne permet pas d'éviter la croissance de ces dendrites. Celle-ci provoque alors à terme un court-circuit entraînant une autodécharge rapide de l'accumulateur. Le cas des accumulateurs à électrolyte solide polymère (ESP), où ce problème est potentiellement plus critique étant donnée la faible épaisseur de l'électrolyte, a fait l'objet de peu d'études. Celles-ci montrent néanmoins que l'électrodéposition du lithium en milieu ESP se déroule de manière similaire à celle ayant lieu en électrolyte liquide^{11,12}. Le risque de croissance de dendrites néanmoins limité par la plus faible capacité échangée par unité de surface.

On note de plus que le lithium métallique introduit dans un accumulateur de ce type est toujours en excès par rapport à la stœchiométrie de la réaction rédox. Une décharge irréversible jusqu'à 0 V est donc possible en cas de dysfonctionnement.

Electrode à insertion (système "rocking-chair" ou "lithium-ion") — Afin d'éviter les dendrites, le remplacement de l'électrode négative de lithium par un matériau d'insertion de bas potentiel par rapport à Li/Li⁺ a été développé ces dernières années. Les ions Li⁺ font alors simplement la navette entre deux matériaux d'insertion, l'un de potentiel élevé (positive), l'autre de potentiel bas (négative), d'où les noms de "rocking-chair" ou "lithium-ion" donnés à ces systèmes.

En particulier, J.M. Tarascon a initié l'utilisation d'une électrode négative en carbone/lithium (Li_xC₆). Stables à l'air avant la première mise en marche, les composés d'électrode sont assemblés dans une configuration déchargée: l'électrode négative est composée de carbone pur, alors que l'électrode positive est un composé sur-lithié. Par la suite la composition de l'anode va varier entre Li_{0.65}C₆ (≈0.1V/Li/Li⁺) et Li_{0.2}C₆ (≈1.2V/Li/Li⁺) environ lors des cycles de charge-décharge¹³. Ce comportement de solution solide entraîne une variation du potentiel de la borne négative en fonction du taux de lithium inséré et évite la formation des dendrites.

De plus, la quantité de lithium disponible étant limitée par la stœchiométrie du composé de d'électrode positive, il n'existe aucun risque de sur-décharge susceptible de provoquer une modification irréversible de la cathode.

L'utilisation de ce type d'électrode négative fait perdre environ 1 V en termes de $\Delta E = E^+ - E^-$. Afin de maintenir la f.e.m. de l'accumulateur élevée, son emploi implique le choix d'un matériau à potentiel élevé pour l'électrode positive et l'utilisation d'électrolytes très résistants à l'oxydation (à l'heure actuelle seuls des électrolytes

¹¹ T. Noda, A. Saito, Y. Yoshihisa, K. Murata, *Jap. Electrochem. Soc. Meeting*, Abstract 3B-13 (1991)

¹² T. Matsui, K. Takeyama, *Electrochim. Acta*, **40**, 2165, (1995)

¹³ D. Guyomard, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 937 (1992)

liquides ou gélifiés).

Le concept lithium-ion a été validé depuis 1991 par la commercialisation par Sony d'un accumulateur de 3.6V Li_xC_6 /(électrolyte liquide)/ LiCoO_2 utilisé dans les téléphones portables ¹⁴.

I.1.3.3. Electrode positive

Les oxydes et chalcogénures de métaux de transitions sont depuis longtemps étudiés pour leur comportement comme matériau d'électrode positive dans divers type d'accumulateurs. Les plus connus sont PbO_2 utilisé dans les batteries au plomb et NiOOH utilisé dans les accumulateurs nickel cadmium.

A l'heure actuelle, seuls quelques familles de composés semblent susceptibles de répondre aux principales conditions imposées (figure I.2) pour la réalisation d'accumulateurs au lithium à l'échelle industrielle. Il s'agit d'oxydes de manganèse, de vanadium, de cobalt ou de nickel. Les figures I.3 à I.5 montrent la position de ces oxydes par rapport d'autres composés dont la réversibilité a été démontrée pour des critères de capacités volumique, massique, de potentiel d'électrode et de la densité de

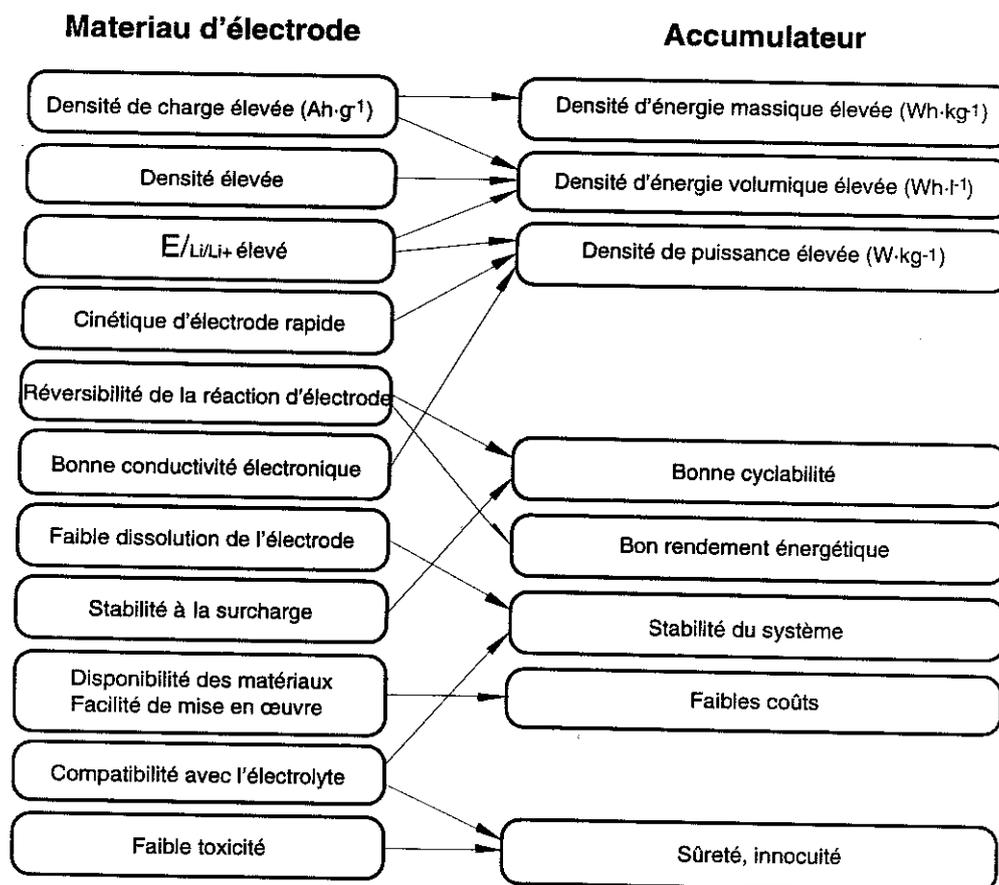


figure I.2: propriétés recherchées pour le matériau d'électrode et leur implication sur les caractéristiques globales de l'accumulateur.

¹⁴ S. Megahed, W.Ebner, *J. Power Sources*, 54, 155 (1995)

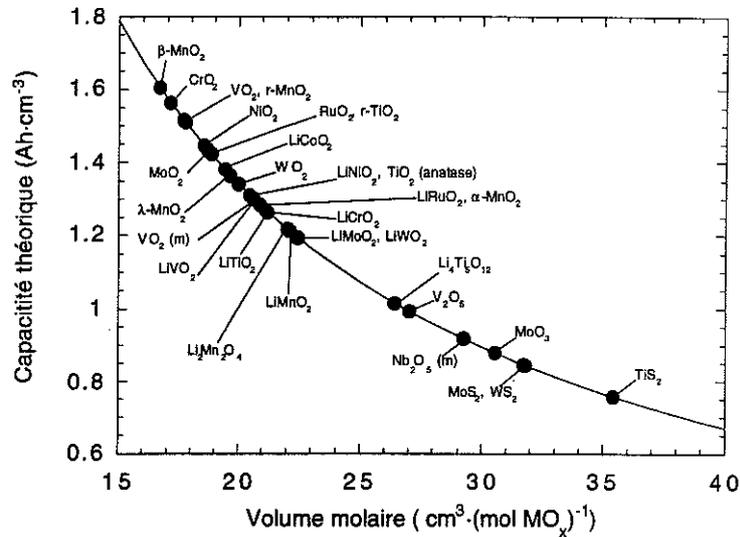


figure I.3: évaluation de la capacité volumique théorique relative à l'insertion d'un Li^+ par formule MO_x dans différents composés ¹⁵.

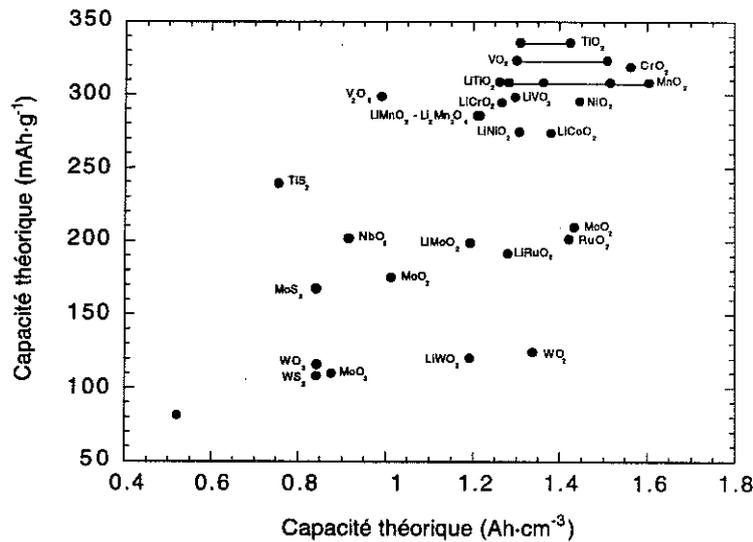


figure I.4: capacités massique et volumique de divers matériaux d'insertion.

puissance qui en découle. On peut remarquer que suivant ces critères, les oxydes de chrome et de titane ont des caractéristiques similaires à ceux de Mn, Co, V et Ni. En pratique, les oxydes de chrome et de titane possèdent une trop faible conductivité électronique pour permettre d'atteindre les densités de puissance escomptées.

¹⁵ T. Ohzuku, A.Ueda, Solid State Ionics, 69, 201 (1994)

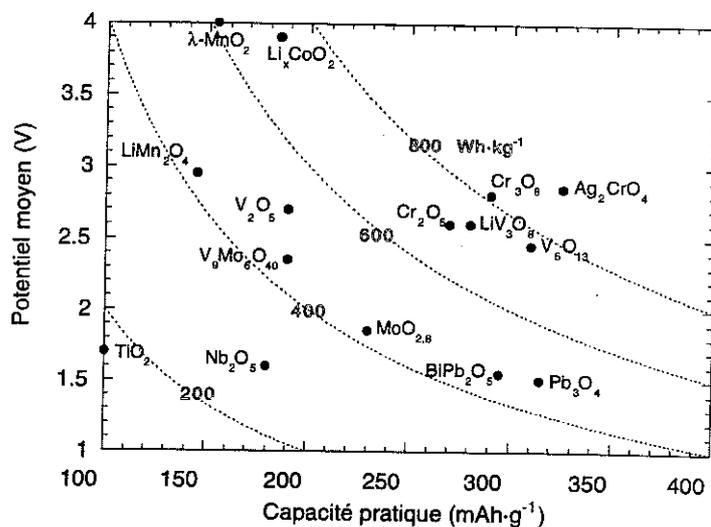


figure I.5: performances de divers oxydes en termes de capacité massique, potentiel moyen d'électrode par rapport à Li/Li^+ , et densité d'énergie correspondante (d'après 1).

Concernant les performances électrochimiques, l'ordre est $\text{Li}_x\text{NiO}_y > \text{Li}_x\text{CoO}_y > \text{Li}_x\text{MnO}_y \geq \text{Li}_x\text{VO}_y$. Cependant, en termes combinés de toxicité et de coût des matières premières, les oxydes de manganèse se détachent nettement. L'ensemble de ces éléments, ainsi que le nombre important de variétés allotropiques de MnO_y et Li_xMnO_y existantes ou envisageables, font des oxydes de manganèse des candidats de choix pour un matériau d'électrode positive pour des accumulateurs au lithium à forte capacité et à forte puissance.

Sur la base de ces éléments, la présente étude est réalisée en vue de l'obtention d'un composé d'insertion à base d'oxyde de manganèse, dans l'optique de son implantation dans des accumulateurs à électrolyte polymère en film mince.

I.2. Oxydes de manganèse et intercalation du lithium.

Les oxydes de manganèse possédant un potentiel redox élevé sont ceux mettant en jeu le couple Mn^{3+}/Mn^{4+} lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium. Par conséquent les différentes études menées jusqu'à présent se sont focalisées sur les oxydes de Mn^{4+} , susceptibles de se réduire lors de l'insertion du lithium, ou sur des oxydes de $[Li^+Mn^{3+}]$ susceptibles de s'oxyder lors de l'extraction du lithium. De plus, l'existence parmi ces composés de structures "lâches" laisse entrevoir la possibilité de réactions topotactiques d'insertion-désinsertion du lithium.

Ces oxydes naturels ou synthétiques sont nombreux. Ils peuvent s'agir de variétés allotropiques de MnO_2 , d'oxydes ternaires (majoritairement Li_xMnO_y) ou quaternaires. Leur caractéristique structurale commune est la présence de Mn^{4+} et Mn^{3+} dans un environnement octaédrique plus ou moins déformé d'ions O^{2-} . Les octaèdres $[MnO_6]$ sont connectés entre eux par des arêtes et par des sommets, et ne partagent jamais de face. Les différents arrangements d'octaèdres possibles, relatifs à la distribution des sites cationiques occupés par le manganèse, déterminent des structures plus ou moins denses:

- structures à tunnels unidirectionnels .
- structures lamellaires.
- structures à tunnels sécants dans trois directions (type spinelle).

La stabilité des structures les moins denses en terme de $[MnO_6]$ par unité de volume est assurée par de "gros" cations et/ou par des molécules d'eau. La liste des principaux oxydes de manganèse potentiellement valorisables dans les accumulateurs au lithium est donnée dans les tableaux I.1 et I.2.

I.2.1. Structures à tunnels unidirectionnels

La majorité des formes allotropiques de MnO_2 telles β - MnO_2 , la ramsdellite, γ - MnO_2 et α - MnO_2 ont des structures de ce type. Dans le cas de β - MnO_2 , les octaèdres mettent en commun deux arêtes opposées, formant ainsi des chaînes parallèles selon l'axe z de la maille. Les chaînes sont liées entre elles par les sommets des octaèdres et délimitent ainsi des tunnels de section (1x1) parallèles à z (figure I.6).

Dans la ramsdellite, des chaînes doubles sont formées par la mise en commun d'arêtes de deux chaînes adjacentes. Ces chaînes doubles sont reliées de la même façon que dans β - MnO_2 à des chaînes simples de manière à former des tunnels de section (2x1) (figure I.7).

La structure de γ - MnO_2 résulte d'une intercroissance de domaines β - MnO_2 (tunnels 1x1) et de domaines ramsdellite (tunnels 2x2). D'autres défauts tel que la présence de micromaclage¹⁶, de Mn^{3+} et de groupements OH^- sont à l'origine de la faible cristallinité de cette variété de bioxyde de manganèse. La définition d'une maille est

¹⁶ Y. Chabre, J. Pannetier, *Progr. Solid State Chem.*, **23**, 1 (1995)

Nom usuel	formule	$\nu(\text{Mn})$	symétrie	Paramètres de maille (Å, °)			nom du minéral	modèle structural	Source
				a	b	c			
				<u>Structures à tunnels (1D)</u>					
β -MnO ₂	MnO ₂	4	P4 ₂ /mnm	4.3999	4.3999	2.874	pyrolusite	rutile (1x1)	NBS (1972)
Ramsdellite	MnO ₂	4	Pnma	9.266	2.8607	4.5128	ramsdellite	diaspore (2x1)	Post, J. (1989)
γ -MnO ₂	MnO _{2-ε} (OH) _ε	≈ 4	P						
α -MnO ₂	MnO ₂	4	I4/m	9.7847	9.7847	2.8630		hollandite (2x2)	Rossouw, M. (1992)
α -MnO ₂	K _{2-ε} Mn ₈ O ₁₆	≈ 3.75	I2/m	9.942	2.866	9.709	cryptomélane	hollandite (2x2)	Post, J. (1982)
α -MnO ₂	BaMn ₈ O ₁₆	3.75	I2/m	10.008	2.8710	9.7230	hollandite	hollandite (2x2)	Post, J. (1987)
α -MnO ₂	Na _{2-x} Mn ₈ O ₁₆	≈ 4	I2/m	9.91	2.86	9.92	manjiroïte	hollandite (2x2)	Giovanoli
Psilomelane	BaMn ₉ O ₁₆ (OH) ₄	3.78	Orthorhom.	9.45	13.90	5.72	psilomelane	psilomelane (3x2)	Muckerjee (1965)
Romanéchite	BaMn ₅ O ₁₀ .H ₂ O	3.60	C2/m	13.94	2.846	9.683	romanéchite	psilomelane (3x2)	De Wolff, P. (1962)
	Na ₂ Mn ₅ O ₁₀	3.60	Monoclin.	13.81	2.863	9.74	todorokite	psilomelane (3x2)	Parant (1971)
Todorokite	NaMn ₆ O ₁₂ .3H ₂ O	3.67	P2/m	9.757	2.8419	9.5684	todorokite	todorokite (3x3)	Post, J. (1987)
				<u>Structures lamellaires (2D)</u>					
Birnessite	Na _{1.1} Mn ₄ O ₈ .3H ₂ O	3.75	C2/m	5.175	2.849	7.338	birnessite	birnessite	Post, J. (1989)
	Mn ₅ O ₈	3.2	C2/m	10.392	5.73	4.866			Keller (1988)
	Mn ₇ O ₁₃ .5H ₂ O	3.71	Orthorhom.	8.52	14.76	17.54			Giovanoli, R. (1970)
Chalcophanite	ZnMn ₃ O ₇ .3H ₂ O	4	R-3	7.567	7.567	20.872	chalcophanite	birnessite	Berry, L. (1965)
Lithiophorite	(Li,Al)Mn ₂ (OH) ₂	≈ 3.6	R-3m	2.906	2.906	28.28	lithiophorite	birnessite	Post, J. (1988)
	Li _{2-ε} MnO ₂	≈ 2	P-3m1	3.189	3.189	5.295		brucite	David, W. (1983)
Buserite	Na ₄ Mn ₁₄ O ₂₈ .21H ₂ O	3.71	Orthorhom.	17.5	30.7	10.2	buserite	buserite	Giovanoli, R.

tableau I.1: variétés d'oxydes de manganèse d'intérêt pour les accumulateurs au lithium.

Nom usuel	formule	$\nu(\text{Mn})$	symétrie	Paramètres de maille (\AA , $^\circ$)			nom du minéral	modèle structural	Ref.
				a	b	c			
				Structures à empilements compacts (3D)					
	LiMn_2O_4	3.5	Fd3m	8.2476	8.2476	8.2476		spinelle	NBS (1984)
$\lambda\text{-MnO}_2$	$\text{Li}_{0.03}\text{MnO}_2$	4	Fd3m	8.03	8.03	8.03		spinelle	Hunter, J. (1981)
	$\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$	4	Fd3m	8.160	8.160	8.160		spinelle	NBS (1984)
	$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	4	Fd3m	8.137	8.137	8.137		spinelle	
	$\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4	Fd3m	8.189	8.189	8.189		spinelle	Vandenbergh, R (1977)
	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$	3	I4 ₁ /amd	5.662	5.662	9.274		spinelle distordue	Post, J. (1982)
	Li_2MnO_3	4	C2/m	4.937	8.532	5.030	109.46		Strobel, P. (1988)
	LiMnO_2	3	Pmnm	4.5756	5.751	2.8062			NBS (1984)

tableau I.2: oxydes de manganese d'intérêt pour les accumulateurs au lithium.

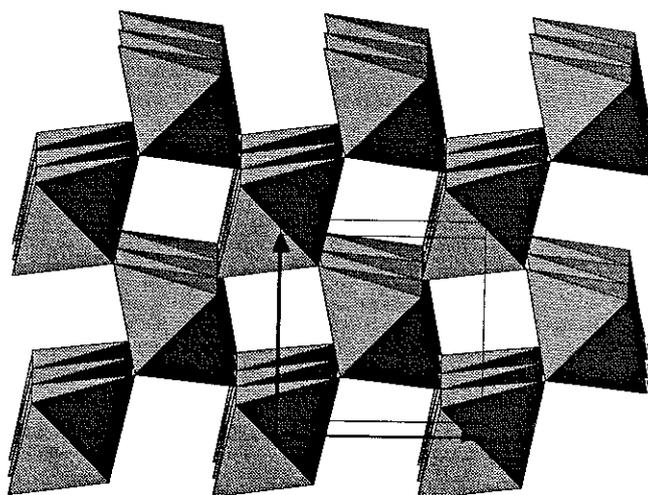


figure I.6: structure de $\beta\text{-MnO}_2$ (pyrolusite)

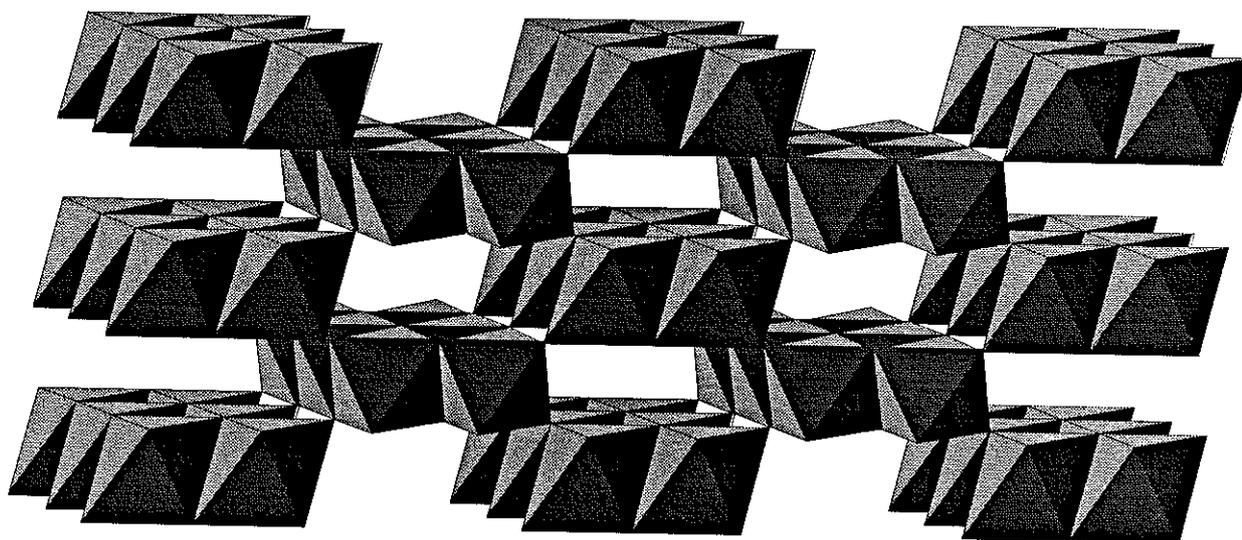


figure I.7: structure idéalisée de la ramsdellite

ici problématique. En intégrant ces fautes d'empilement dans la simulation d'un cristal par la méthode de Monte-Carlo, J. Pannetier a mis au point un modèle analytique permettant d'évaluer l'influence du taux de ramsdellite et du micromaclage sur les diagrammes de diffraction de rayons X de $\gamma\text{-MnO}_2$.

$\beta\text{-MnO}_2$ et $\gamma\text{-MnO}_2$ sont connus comme des matériaux d'intercalation du lithium peu performants et non réversibles, $\beta\text{-MnO}_2$ se transformant en spinelle au cours des cycles électrochimiques charge-décharge. Le cas de la ramsdellite est moins bien connu, puisque cette phase est très difficile à obtenir synthétiquement. Ce point sera abordé au chapitre II.1.

$\alpha\text{-MnO}_2$, aussi connu sous ses noms minéralogiques *hollandite* et *cryptomélane*, est formée par l'arrangement de chaînes doubles qui délimitent de larges tunnels (2×2).

Les seules variétés connues ont longtemps été des oxydes ternaires contenant un gros cation situé au centre des tunnels, stabilisant ainsi la structure ^{17,18}. Cependant des oxydes Li_xMnO_2 de type hollandite ¹⁹, et même un $\alpha\text{-MnO}_2$ stœchiométrique et anhydre (sans second cation), stable jusqu'à 300°C ²⁰, ont été synthétisés récemment.

Sur le même modèle des variétés à tunnels plus larges existent: psilomélane (3x2), todorokite (3x3). Cependant aucun MnO_x de ce type et à tunnels vides de tout cation ou molécule d'eau n'a été synthétisé jusqu'à présent. Il a d'ailleurs été montré que la déshydratation du psilomélane au-delà de 550°C s'accompagne d'une transformation en $\alpha\text{-MnO}_2$ ²¹.

I.2.2. Structures lamellaires (phylломanganates)

Ces composés, généralement des oxydes ternaires, sont constitués par deux couches alternées, dont l'une est formée d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$ reliés par les arêtes, et l'autre par un arrangement généralement mal défini de cations (Li^+ , Al^{3+} , Mn^{3+} , Zn^{2+} , Na^+ ...) et de molécules d'eau. Ces composés sont qualifiés pour cette raison de phylломanganates. Les couches riches en manganèse ont une composition idéale MnO_2 (structure CdI_2 (figure I.8)), mais sont généralement lacunaires en manganèse [pour une couche dont 1/x des sites de Mn sont vacants, la composition de la couche est $(\text{Mn}_{x-1}\text{O}_{2x})$]. Celles-ci sont liées entre elles par des liaisons O-H-O. Ainsi, dans la chalcophanite $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, un septième des sites de manganèse est inoccupé, ce qui donne une composition globale $\text{Mn}_{7-1}\text{O}_{14} = \text{Mn}_3\text{O}_7$ pour les couches Mn-O.

Les phylломanganates sont représentés par de nombreux composés de stœchiométrie variable, en fonction :

- de la nature du cation intercouche
- du nombre de molécules d'eau intercouche
- du taux de lacunes de manganèse intracouche
- de la valence du manganèse.

Ces composés seront décrits plus en détail au chapitre II, puisqu'ils ont fait l'objet de synthèses nouvelles et d'études électrochimiques.

¹⁷ R. G. Burns, V. M. Burns, *Proc. Int. Symp. Manganese Dioxides*, Ed. A. Kozawa et R. J. Brodd, Electrochem. Soc. vol. 1, 306 (1975), vol. 2, 97 (1980)

¹⁸ P. Strobel, J.C. Charenton, M. Lenglet, *Rev. Chim. Minér.*, **24**, 199 (1987)

¹⁹ A. Lecerf, F. Lubin, M. Broussely, *brevet Etats-Unis* n° 4975 346 (1990)

²⁰ M. H. Rossouw, D. C. Liles, M. M. Thackeray, W. I. F. David, *Mat. Res. Bull.*, **27**, 221 (1992)

²¹ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5^eéd., Clarendon Press (Oxford), 553 (1984)

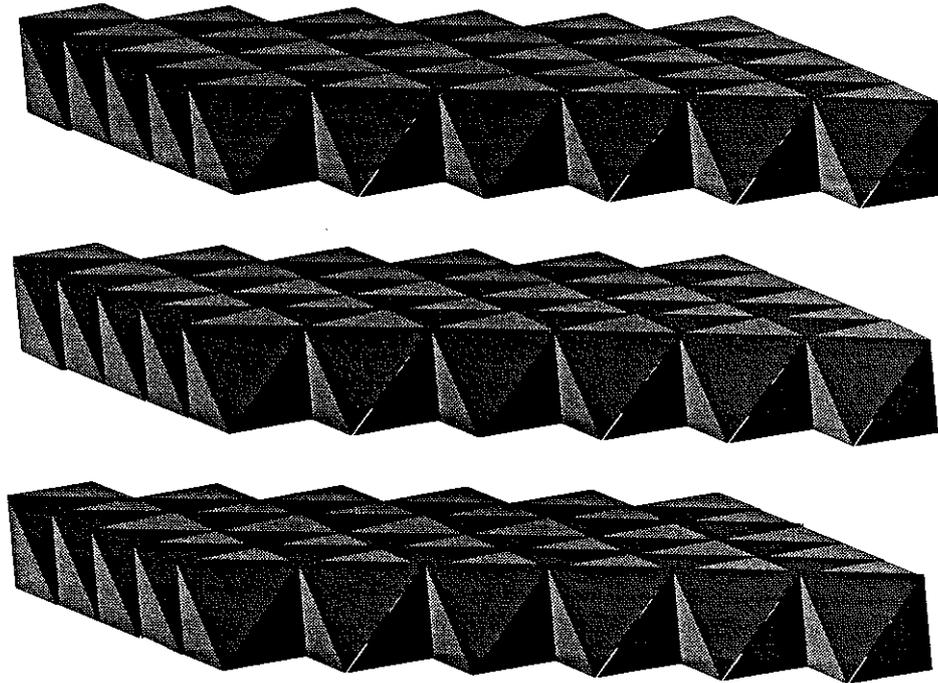


figure 1.8: structure CdI_2 , correspondant à l'arrangement idéal des octaèdres $[MnO_6]$ dans les phyllo-manganates.

I.2.3. Structures de type spinelle

I.2.3.1 Spinelle cubique

La maille cristallographique de la structure spinelle contient idéalement 32 atomes d'oxygène formant un empilement compact cubique à faces centrées de formule M_3O_4 . Cet empilement compact contient 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques, le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ du spinelle permettant de définir deux groupes de 16 positions équivalentes pour les sites octaédriques (16c et 16d) et 8 groupes de 8 positions équivalentes pour les sites tétraédriques (figure I.9). Cette structure peut être aussi visualisée par un empilement de deux types de couches en alternance le long de l'axe ternaire (figure I.10).

Dans un empilement cFc idéal, les sites tétraédriques sont nettement plus petits que les sites octaédriques (tailles respectives $0.41r$ et $0.22r$, où r est le rayon de l'anion). Cette contrainte peut être relaxée par un déplacement collectif des anions le long de l'axe $[111]$ du cube (figure I.11). C'est ce qui se produit dans les spinelles, où le paramètre u décrivant la position (u, u, u) de l'oxygène dans la maille est différent de sa valeur idéale $3/8 = 0.375$: les valeurs observées dans les oxydes sont de l'ordre de 0.39. Les relations métriques entre la taille des sites et les paramètres a et u sont :

$$\text{si } \delta = u - \frac{3}{8}, \text{ alors } d_t = a\sqrt{3} \cdot \left(\frac{1}{8} + \delta\right) \text{ et } d_o = a \cdot \sqrt{\frac{1}{16} - \frac{\delta}{2} + 3\delta^2} \quad (I.5)$$

avec d_t et d_o = distances cation-oxygène respectivement dans les sites tétraédriques et octaédriques.

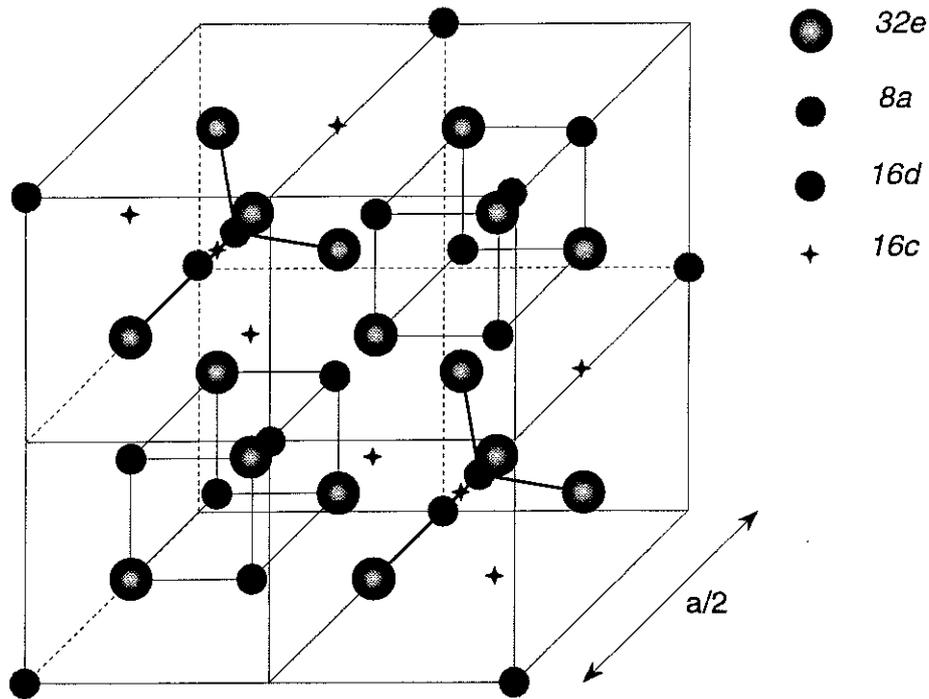


figure I.9: représentation schématique d'une demi-maille spinelle

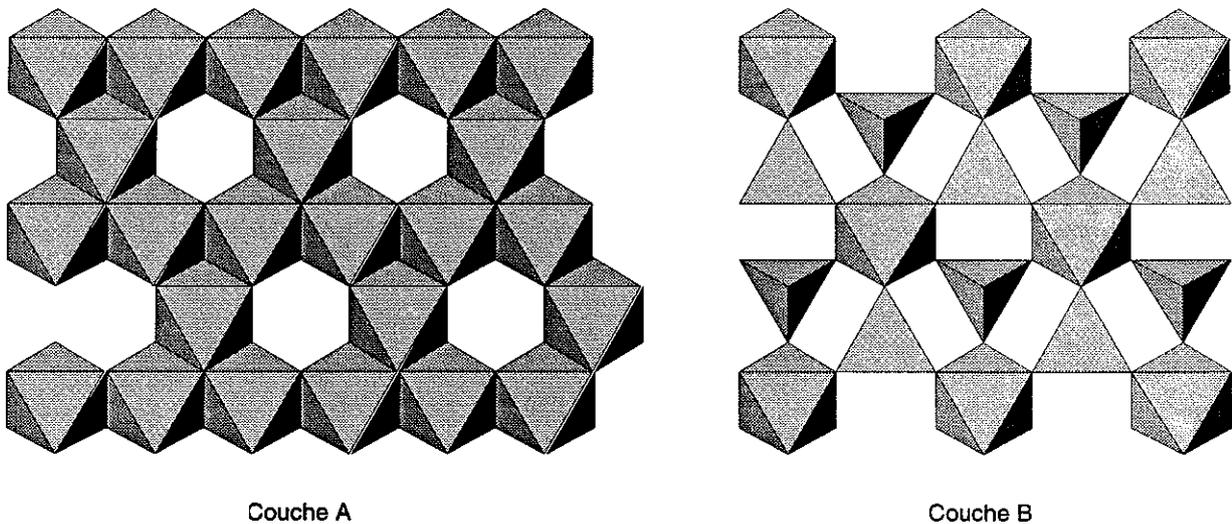


figure I.10: description de la structure spinelle par deux couches A et B alternées suivant la direction de l'empilement compact (= direction $[111]$ de la maille cubique).

L'arrangement des octaèdres mettant leurs arêtes en commun définit des tunnels intercroisés (sécants trois par trois) de section (1×1) dans les directions $[110]$ de la maille cubique (figure I.12). Les dimensions de ces tunnels ne permettent pas de loger des molécules d'eau dans ces composés.

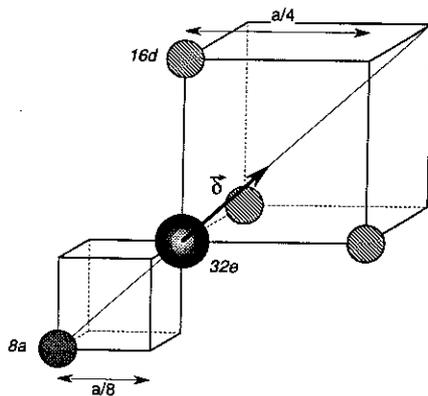


figure I.11: illustration de l'influence de δ sur la taille des sites tétraédriques et octaédriques.

Lorsque plusieurs types de cations sont présents dans un spinelle, plusieurs configurations dépendant de la répartition de ces cations dans les sites octaédriques (notés entre crochets $[\]$) et tétraédriques sont possibles. Dans le cas AB_2O_4 , il est possible d'envisager toutes les compositions entre $A[B_2]O_4$ et $B[AB]O_4$, cette dernière étant qualifiée d'inverse. Par ailleurs, il existe des cas où la formule du spinelle est du type $M_{3-8}O_4$ et est donc déficitaire en cation. Ces composés sont dits lacunaires.

Dans les spinelles Li-Mn-O qui font l'objet de ce travail, la forte stabilisation des ions Mn^{4+} (configuration électronique d^3) et Mn^{3+} (d^4) par un environnement anionique octaédrique implique la présence du manganèse exclusivement en site octaédrique, alors que Li^+ est susceptible d'occuper indifféremment les deux types de sites.

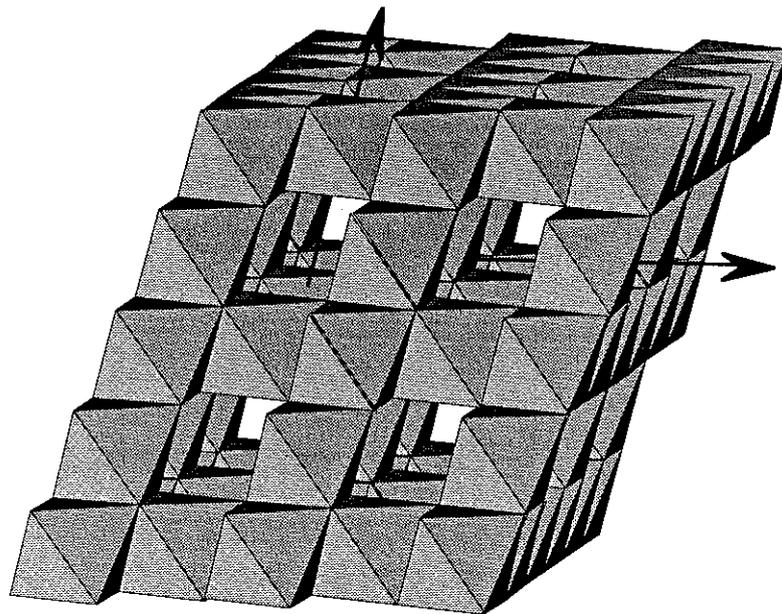


figure I.12: empilement des octaèdres $[MnO_6]$ dans la structure spinelle, correspondant à la structure idéalisée de $\lambda-MnO_2$

Le plus connu des oxydes ternaires Li-Mn-O de type spinelle est LiMn_2O_4 , mais de nombreux spinelles dont le rapport atomique Li/Mn est différent de 0.5 ont été synthétisés. Il existe ainsi toute une famille de spinelles $\text{Li}[\text{Li}_\delta\text{Mn}_{2-\delta}]\text{O}_4$ dans laquelle le rapport Li/Mn est susceptible de varier entre 0.5 et 0.8 ($+3.5 \leq \text{valence Mn} \leq +4$), une proportion de sites octaédriques pouvant atteindre 1/6 étant occupée par des atomes de lithium.

L'introduction d'un troisième cation permet de modifier différemment le rapport A/Mn, ainsi que la valence du manganèse. Des composés quaternaires tel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_4$, permettent ainsi d'obtenir des spinelles où tout le lithium est en site tétraédrique et tout le manganèse est à la valence +4 (§ IV.3.).

Enfin, des spinelles lacunaires ont été obtenus soit chimiquement, soit électrochimiquement, les deux plus souvent cités étant $\lambda\text{-MnO}_2$ ($\square[\text{Mn}]_2\text{O}_4$)²² et $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ($\text{Li}_{8/9}\square_{1/9}[\text{Mn}_{16/9}\square_{2/9}]\text{O}_4$)²³.

I.2.3.2. Cas de Mn^{3+} : effet Jahn-Teller

- *Configuration d'un ion métallique d en environnement octaédrique*²⁴

Les cinq orbitales d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) d'un cation métallique libre ont toutes la même énergie et sont donc dégénérées. L'introduction de ce cation dans un environnement octaédrique régulier de six anions (ligands) engendre une levée de dégénérescence du fait des répulsions électrostatiques entre les électrons d et ceux des ligands et des différences de répartition spatiale des orbitales d (figure I.13). Ainsi les

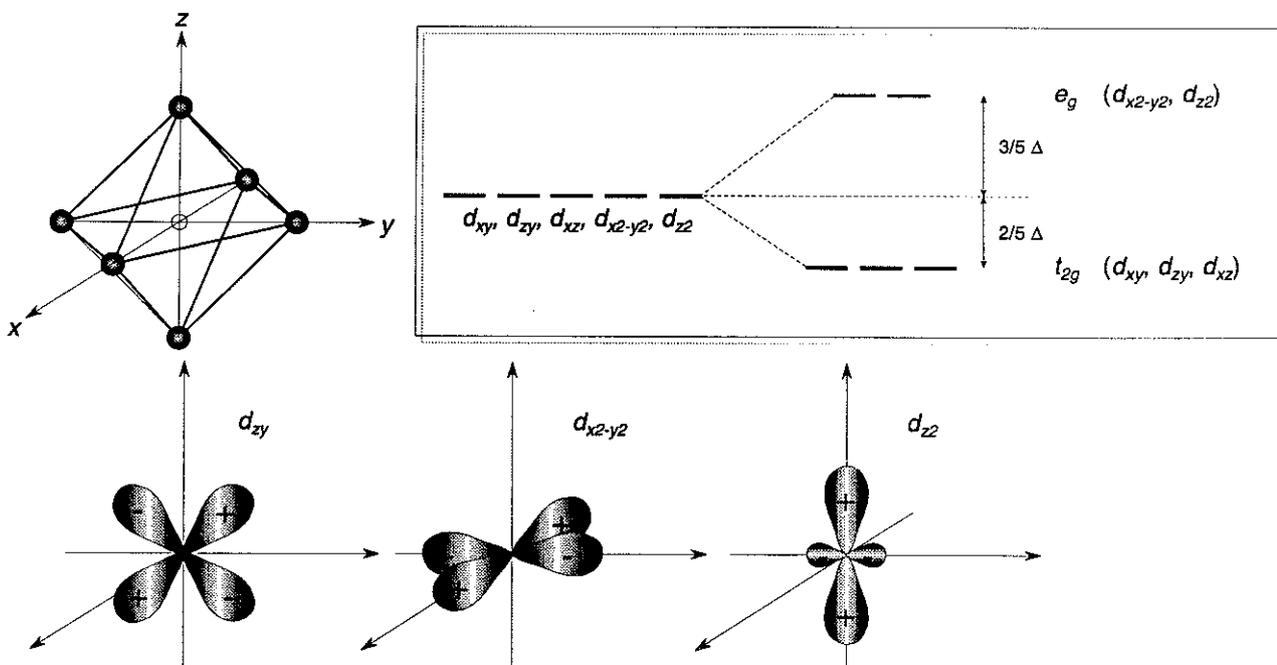


figure I.13: disposition et levée de dégénérescence des orbitales d d'un ion métallique situé en environnement octaédrique

²² J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **39**, 142 (1981)

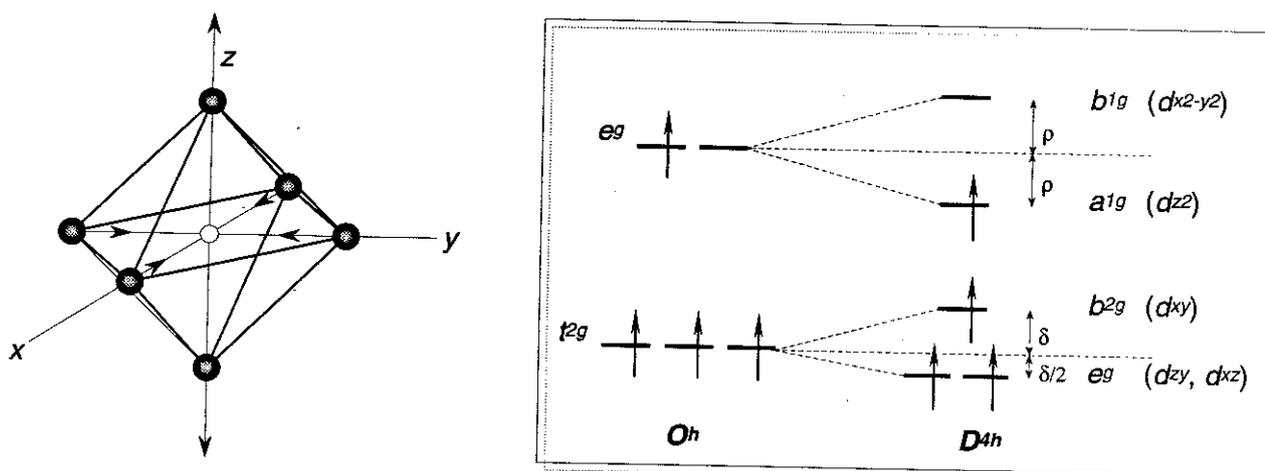
²³ A. De Kock, M. H. Rossouw, L. A. De Piccioto, M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 657 (1990)

²⁴ L.E. Orgel, *An Introduction to Transition-Metal Chemistry Ligand-Field Theory*, Methuen (Londres, 1962)

orbitales dirigées vers les ligands et interagissant davantage avec eux (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) sont déstabilisées par rapport à d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Il en résulte une décomposition des énergies en deux sous-groupes : un groupe de trois orbitales stabilisées (dénommé t_{2g}) comprenant d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , et un groupe de deux orbitales de plus haute énergie (e_g) comprenant $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} ..

• Cas de l'ion Mn^{3+} (d^4)

La configuration électronique d^3 de Mn^{4+} (t_{2g}^3, e_g^0) permet une répartition symétrique des électrons sur les trois orbitales de basse énergie et mène à une configuration stabilisée dans un environnement octaédrique régulier. Pour l'ion d^4 Mn^{3+} , en revanche, les deux configurations possibles – t_{2g}^3, e_g^1 (haut spin) ou t_{2g}^4, e_g^0 (bas spin) – ont une répartition électronique non symétrique dans les sous-groupes d'orbitales t_{2g} ou e_g . Ainsi dans la configuration haut spin d^4 (cas de Mn^{3+} dans $LiMn_2O_4$ ²⁵), l'absence d'un électron $d_{x^2-y^2}$ augmente les interactions Mn-O dans les directions x et y par rapport à celle suivant z , d'où un ajustement des distances Mn-O comprimées dans le plan xy et étirées dans la direction z , menant à une déformation de l'octaèdre (symétrie D_{4h}). Si en revanche l'électron manque à l'orbitale d_{z^2} , on trouvera une distorsion opposée. Cette décomposition supplémentaire des niveaux d'énergie du fait d'une occupation asymétrique des orbitales, entraînant une distorsion des sites octaédriques, est connue sous le nom d'effet Jahn-Teller ²⁶. La situation énergétique correspondant à cette nouvelle configuration est présentée figure I.14 dans les hypothèses de spin élevé (énergie de stabilisation δ) et de spin faible (énergie de stabilisation ρ).



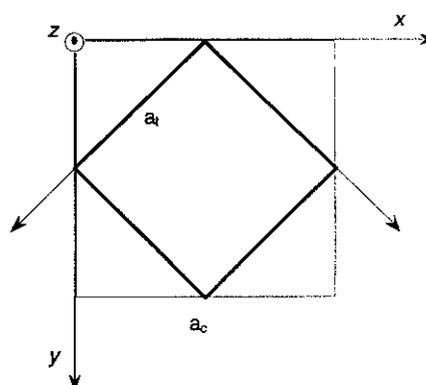
²⁵ L. Schütte, G. Colsmann, B. Reuter, *J. Solid State Chem.*, **27**, 227 (1979)

²⁶ H.A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **161**, 220 (1937)

²⁷ T. Ohzuku, J. Kato, Keijiro Sawai, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2556 (1991)

Dans un matériau cristallin, la situation est plus complexe que pour l'octaèdre isolé en raison de l'existence d'interactions entre les sites cristallographiques. Une déformation de la maille cristallographique n'a lieu que lorsque un ordre à longue distance (minimisant l'énergie du réseau) s'établit entre les octaèdres déformés (effet coopératif). Cette déformation de la maille est observée dans les oxydes spinelles de manganèse au-delà d'une valeur critique de la concentration d'ions Jahn-Teller Mn^{3+} (voisine de 50%). La maille cubique se déforme alors pour donner une maille quadratique, bien connue pour Mn_3O_4 (structure type *Hausmannite*, groupe d'espace $I 4_1/a m d$). La maille cristallographique, de volume moitié de celui de la maille cubique, a des axes x et y inclinés de 45° par rapport à x et y de la maille cubique et $|a_t| = |b_t| = 1/(\sqrt{2}) \cdot a_c$, c restant inchangé (figure I.15). Notons enfin qu'une maille quadratique a été récemment mise en évidence pour $LiMn_2O_4$ à basse température (en-dessous de $15^\circ C$ ²⁸).

figure I.15: positionnement de la maille quadratique ($I 4_1/a m d$) par rapport à la maille cubique ($F d 3 m$).



I.2.4.4. Conclusion

Cette revue a montré la versatilité des structures possibles pour les oxydes de manganèse tétravalent. Toutes sont *a priori* des candidats intéressants pour l'intercalation du lithium. Les structures à tunnels unidimensionnels présentent un inconvénient, dans la mesure où les tunnels sont isolés les uns des autres et peuvent être obstrués facilement par des défauts ou impuretés. Ceci est un obstacle certain à la mobilité des cations, comme les mesures de conductivité ionique l'ont montré ¹⁸.

Le présent travail s'est donc surtout attaché aux phases Li-Mn-O de structure lamellaire (phyllosulfates) ou à tunnels entrecroisés (spinelles). Nous avons aussi étudié un composé synthétique proche de la ramsdellite, dont le comportement électrochimique en pile au lithium est mal connu.

²⁸ A. Yamada, M. Tanaka, *Mat. Res. Bull.*, **30**, 715 (1995)

I.3. Techniques expérimentales

I.3.1 Détermination par dosages rédox du degré d'oxydation d'un oxyde de manganèse

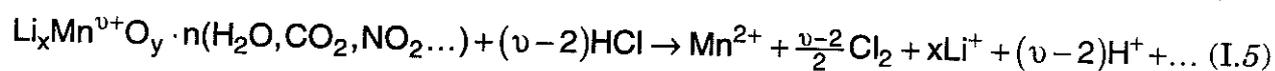
Cette détermination est réalisée en deux étapes. La première consiste en la détermination du pourcentage massique du manganèse contenu dans l'échantillon, la deuxième permet de déterminer la charge de manganèse par unité de masse d'échantillon. Le recoupement des résultats de ces deux dosages conduit alors à la valence moyenne du manganèse contenu dans l'échantillon.

Les valeurs obtenues sur des échantillons étalons constitués de $\beta\text{-MnO}_2$ ($v(\text{Mn}) = +4$) ont permis d'estimer la précision de ces mesures à ± 0.015 (ensemble des degrés d'oxydations déterminés expérimentalement étant contenu dans un domaine de 4 ± 0.015).

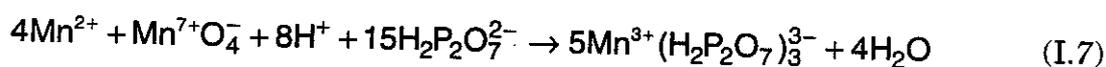
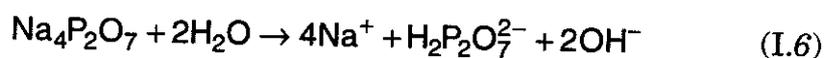
Le principe des deux dosages rédox réalisés pour cette détermination sont les suivants:

I.3.1.1. Détermination du pourcentage massique de manganèse

Une prise d'essai de l'échantillon de masse m_{oxyde} (≈ 200 mg) est dissoute dans HCl, ce qui correspond à la réduction et à la solubilisation du manganèse à la valence +2:



Le manganèse en solution est ensuite dosé par l'ion permanganate en milieu saturé de pyrophosphate de sodium (tétrasodium diphosphate décahydrate). Il se forme alors un complexe de Mn^{3+} dont la stabilité est maximale à $\text{pH}=6.5$:



Le potentiel de la solution est suivi en cours de dosage. Une brusque montée de ce potentiel d'environ 100 mV traduit l'atteinte du volume équivalent de solution titrante $v_{\text{équi}}$ correspondant à la quantité stœchiométrique de la réaction I.7.

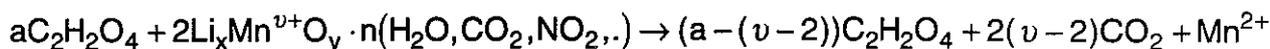
On a donc à l'équivalence:

$$n_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{4}{5} N_{\text{MnO}_4^-} \cdot v_{\text{équi}} \quad \text{d'où} \quad \% \text{Mn} = \frac{100 \cdot 0.8 \cdot N_{\text{MnO}_4^-} \cdot v_{\text{équi}} \cdot 54.938}{m_{\text{oxyde}}}$$

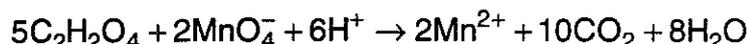
Pour une meilleure précision, au moins trois déterminations du pourcentage massique sont réalisées sur chaque échantillon.

I.3.1.2. Détermination de la valence moyenne du manganèse

Une prise d'essai de l'échantillon de masse m_{oxyde} (50-200 mg) est dissoute dans de l'acide oxalique en excès ($m_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} \approx 2 \cdot m_{\text{oxyde}}$) sous la forme Mn^{2+} :



L'excès d'acide oxalique est ensuite dosé en retour par du permanganate de potassium en milieu acide (H_2SO_4 2M):



Le volume équivalent ($v_{\text{éq}}$) est mis en évidence par le virage au rose de la solution. Ce dosage permet alors de déterminer le nombre de mole d'acide oxalique consommé par la réduction de l'échantillon dans la première étape:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}^{\text{cons.}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}}{126.07} - \frac{N_{\text{MnO}_4^-} \cdot v_{\text{éq}}}{2}$$

Chaque mole d'acide ayant échangé 2 équivalents rédox pour réduire le manganèse de l'échantillon Mn^{v+} en Mn^{2+} , on en déduit la valence moyenne du manganèse:

$$v = 2 + \left(\frac{m_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}}{126.07} - \frac{N_{\text{MnO}_4^-} \cdot v_{\text{éq}}}{2} \right) \cdot \frac{\% \text{Mn}}{100}$$

Trois prises d'essais sont également réalisées sur chaque échantillon.

I.3.2. Thermogravimétrie

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur TGA7 Perkin-Elmer. Le logiciel de pilotage été modifié afin de permettre de programmer jusqu'à 7 rampes de température (20 - 1000°C, $v \geq 0.1$ °C·min⁻¹) et les admissions de gaz associées.

Le creuset utilisé est constitué d'un fond en or (Ø 5 mm) et d'un anse en platine pour une masse totale de 210 mg. La masse d'échantillon placée dans ce creuset est de l'ordre de 20-80 mg selon la densité du produit.

Un étalonnage de la température du creuset est effectué régulièrement (les gradients importants de température rencontrés au sein du four rendent la mesure de celle-ci sensible à la position du creuset). Cet étalonnage est réalisé à l'aide d'échantillons de température de Curie connue placés sous champ magnétique dans le four, et chauffés au-delà de T_c sous atmosphère neutre. La variation de la masse apparente permet d'en déduire T_c apparente et de la comparer à la température réelle.

Un étalonnage en masse peut également être effectué par comparaison avec les données d'une balance de précision.

I.3.3. Diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre

I.3.3.1 Principe

Un cristal illuminé par un rayonnement donne naissance à un phénomène de diffraction lorsque les interférences des réflexions de ce rayonnement sur une famille de plans cristallographiques (hkl) sont constructives. La condition d'apparition de ces interférences est donnée par l'équation de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$$

avec λ longueur d'onde du rayonnement incident, angle d'incidence du rayonnement avec la famille de plan concernée et d_{hkl} distance inter-réticulaire caractéristique de ces plans.

Dans le cas d'un échantillon polycristallin (poudre) cette condition de diffraction se traduit par la formation d'un cône de diffraction. La position de ces cônes et l'intensité diffractée permettent l'établissement de diagrammes de diffraction $I = f(2\theta)$, projection mono-dimensionnelle de l'espace réciproque tridimensionnel du cristal. Les informations contenues dans ce diagramme sont la position des réflexions, leur intensité et leur profil.

Position des réflexions — La position de réflexions enregistrées permet généralement de déduire les paramètres $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, de la maille cristalline et d'indexer les réflexions dans cette maille.

Intensité intégrée — L'intensité diffractée découle par contre de l'arrangement structural (position, facteurs de déplacement) des atomes dans la maille. En effet, l'intensité intégrée I_h d'une réflexion h sont dans les cas nous intéressant par la suite à savoir (i) diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano (réflexion), (ii) diffraction neutrons en géométrie Debye-Scherrer (transmission):

$$(i) \quad I_h = \left(\frac{I_0 \cdot \lambda^3 \cdot I_s}{64\pi \cdot r} \right) \cdot \frac{1}{\mu} \cdot \left(\frac{e^2}{m_e \cdot c^2} \right) \cdot \frac{J_h}{V_c^2} \cdot L_p \cdot |F_h|^2$$

$$(ii) \quad I_h = \left(\frac{I_0 \cdot \lambda^3 \cdot I_s}{8\pi \cdot r} \right) \cdot \frac{\rho' \cdot V}{\rho} \cdot \frac{J_h}{V_c^2} \cdot L_p \cdot |F_h|^2$$

avec:

I_0	intensité du rayon incident
λ	longueur d'onde du rayonnement incident
I_s	hauteur de la fente du détecteur

- r distance échantillon-détecteur
- V volume d'échantillon irradié
- e, m_e charge et masse de l'électron
- c vitesse de la lumière
- j_h multiplicité de la réflexion h
- V_c volume de la maille cristallographique
- ρ', ρ densité de l'échantillon divisé et massif
- L_p pour RX, combinaison des facteurs de Lorentz et de polarisation égale à:

$$\frac{1 + \cos^2(2\theta_{\bar{h}})}{\sin^2(\theta_{\bar{h}}) \cdot \cos(\theta_{\bar{h}})}$$

pour les neutrons, facteur de Lorentz égal à:

$$\frac{1}{\sin(2\theta_{\bar{h}}) \cdot \sin(\theta_{\bar{h}})}$$

F_h facteur de structure de la réflexion h avec:

$$F_{\bar{h}} = \sum_{j=1}^{\text{maille}} f_j \cdot \exp\left(-B_j \cdot \frac{\sin^2 \theta_{\bar{h}}}{\lambda^2}\right) \cdot \exp(2\pi i \cdot \bar{h} \cdot \bar{x}_j)$$

où $\bar{x}_j = (x_j, y_j, z_j)$ coordonnées fractionnelles de l'atome j dans la maille

h = (h, k, l) indices de Miller de la réflexion

f_j = pour les rayons X, facteur de diffusion de l'atome j étant défini par:
 $f_j^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2$ où Δf' et Δf'' sont les facteurs de diffusion anomaux;
 f₀ variant avec θ (figure I.6)

f_j = pour les neutrons, longueur de diffusion cohérente, indépendante de l'angle d'incidence.

B_j = facteur de déplacement atomique (Debye-Waller) en Å²

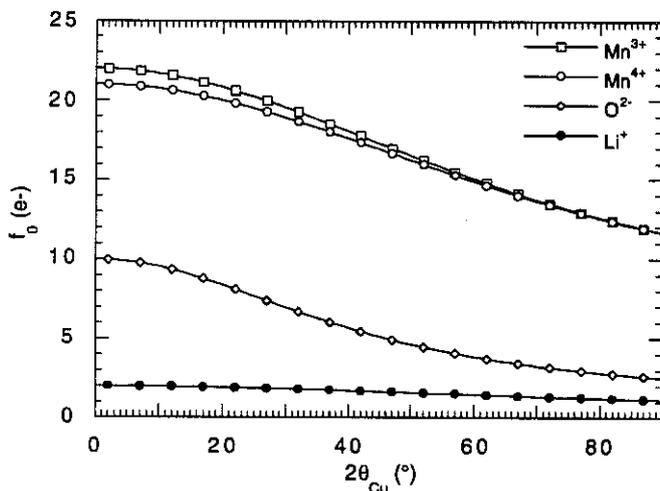


figure I.6: facteurs de diffusion atomique de Mn³⁺, Mn⁴⁺, O²⁻, Li⁺.

Profil des réflexions — Le profil expérimental $h(x)$ d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale $f(x)$ et du profil lié à la microstructure de l'échantillon $g(x)$:

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) \cdot g(x-y) \cdot dy$$

La résolution instrumentale dépend de divers paramètres telles la divergence du faisceau, la non-monochromaticité de la source, la largeur des fentes, la mauvaise planéité de l'échantillon... S'agissant de l'échantillon, les deux principales sources d'élargissement des réflexions sont la faible taille des cristallites et la présence de microcontraintes.

Dans le cas de la diffraction des neutrons, la résolution instrumentale l'emporte généralement sur la résolution liée à la microstructure. Le profil de la réflexion peut être considéré comme gaussien et la largeur à mi-hauteur H suit une fonction proposée par Caglioti:

$$H = \sqrt{U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W}$$

La résolution instrumentale des diffractomètres de poudre aux rayons X est bien meilleure que celle des instruments utilisés en diffraction neutronique. On ne peut alors plus négliger la contribution de l'échantillon, souvent décrite décrite comme une lorentzienne. La fonction de Voigt normalisée issue de la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne est alors bien adaptée à la description du profil expérimental. Son expression complexe la fait généralement remplacer par la fonction pseudo-Voigt, moyenne pondérée des deux contributions:

$$\Omega(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H) \quad \text{avec}$$

$$L(2\theta, H) = \frac{2}{\pi H \cdot \left(1 + \frac{4}{H^2} \cdot (2\theta - 2\theta_h)^2\right)} \quad \text{et} \quad G(2\theta, H) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot e^{-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_h)^2}$$

η étant appelé le coefficient de mélange de la pseudo-Voigt.

Dans ce cas, l'évolution de la largeur de la contribution gaussienne et lorentzienne sont décrites séparément par les fonctions de Thompson-Cox-Hastings qui permettent alors de quantifier les contributions de la taille des domaines et des microdéformations présents dans l'échantillon.

I.3.3.2 Méthodes d'ajustement de profil

- *Ajustement de profil par contrainte de maille ("pattern matching")*

Dans ce cas, le profil total est ajusté par affinement par la méthode des moindres carrés sans référence à un modèle structural. Les paramètres de maille et de profils approximatifs, ainsi que le groupe d'espace doivent être introduits pour débiter l'affinement. Le nombre de coups observés à chaque pas angulaire i du diagramme est décrit par:

$$y_{\text{calc},i} = y_{b,i} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \cdot \Omega_{ik}$$

où $y_{b,i}$ représente l'intensité du bruit fond au pas i

$\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ est la fonction décrivant le profil de la raie k présente à θ_k

I_k est l'intensité intégrée de la k ème réflexion contribuant au pas i

Dans cette méthode, les positions des réflexions sont contraintes par les paramètres de maille, et les intensités sont déterminées en fonction du profil expérimental. Les objectifs de cette approche sont l'ajustement de la fonction de profil décrivant le plus exactement possible le profil expérimental, celle-ci dépendant:

- des paramètres de mailles
- des paramètres (U, V, W, ...) décrivant l'évolution des largeurs à mi-hauteur des réflexions
- de l'ajustement ou du pointage du fond continu
- de la correction des erreurs systématiques (décalage des angles, défocalisation de l'échantillon, asymétrie...)
- de l'exactitude du groupe d'espace proposé

Cette étape permet donc d'approcher les paramètres du profil préalablement à l'introduction d'un modèle structural et à l'affinement de celui-ci

- *Affinement de structure par ajustement de profil total ("méthode de Rietveld")*

Cette méthode proposée par Rietveld en 1969²⁹ est devenue la procédure d'affinement de structure la plus communément mise en œuvre à partir de données collectées sur poudre. La procédure d'affinement minimise, par les méthodes des moindres carrés ou de maximum de vraisemblance, la fonction

$$M = \sum_i w_i \cdot (y_{\text{obs},i} - y_{\text{calc},i})^2$$

où $y_{\text{obs},i}$, $y_{\text{calc},i}$ sont respectivement le nombre de coups observé et calculé au pas i et où

²⁹H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65 (1969)

$w_i = \sigma_i^{-2}$ est la pondération affectée à l'observable, dont σ_i est l'écart-type. Cette pondération vaut $y_{\text{calc}_i}^{-1}$ dans la méthode des moindres carrés et $y_{\text{calc}_i}^{-1}$ dans la méthode du maximum de vraisemblance.

$$y_{\text{calc}_i} \text{ est défini par: } y_{\text{calc}_i} = y_{b_i} + \sum_l S_l \sum_k m_{lk} \cdot L_{p_{lk}} \cdot O_{lk} \cdot |F_{lk}|^2 \cdot \Omega_{ilk} \cdot T$$

- où
- l = indice de sommation sur les différentes phases
 - k = indice de sommation des réflexions contribuant au pas i
 - S_l = facteur d'échelle entre valeurs observées et calculées
 - m_{lk} = facteur de multiplicité de la k ème réflexion
 - $L_{p_{lk}}$ = facteur de Lorentz et(ou) de polarisation
 - O_{lk} = facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle
 - F_{lk} = facteur de structure
 - T = facteur d'absorption

La minimisation de cette fonction permet d'ajuster les coordonnées des atomes dans la maille, les vibrations qui leurs sont associées et les taux d'occupations. La qualité du résultat de ces ajustements est évaluée à l'aide de différents résidus:

le résidu de profil pondéré:

$$R_{\text{wp}} = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{\text{obs}_i} - y_{\text{calc}_i})^2}{\sum_i w_i (y_{\text{obs}_i})^2}}$$

le résidu de profil non pondéré:

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_{\text{obs}_i} - y_{\text{calc}_i}|}{\sum_i y_{\text{obs}_i}}$$

le résidu de Bragg:

$$R_{\text{Bragg}} = 100 \cdot \frac{\sum_i (l_{\text{obs}_i} - l_{\text{calc}_i})^2}{\sum_i (l_{\text{obs}_i})^2}$$

le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques:

$$R_{\text{exp}} = 100 \cdot \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{\text{obs}_i})^2}}$$

et enfin le test statistique du χ^2 qui doit tendre vers 1:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{M}{N-P+C}$$

Cette méthode d'affinement permet donc de remonter, à partir de l'exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre (aux RX, aux neutrons), à la structure cristallographique des composés étudiés.

I.3.3.3 Appareillage utilisé

L'ensemble des mesures de diffraction RX a été réalisé sur un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un tube à anti-cathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1.5447 \text{ \AA}$) équipé d'un monochromateur arrière en graphite suivant le montage de la figure I.7. Deux types de porte-échantillons ont été utilisés: porte-échantillon tournant pour la plupart des échantillons, porte-échantillon fixe pour la cellule électrochimique *in-situ*.

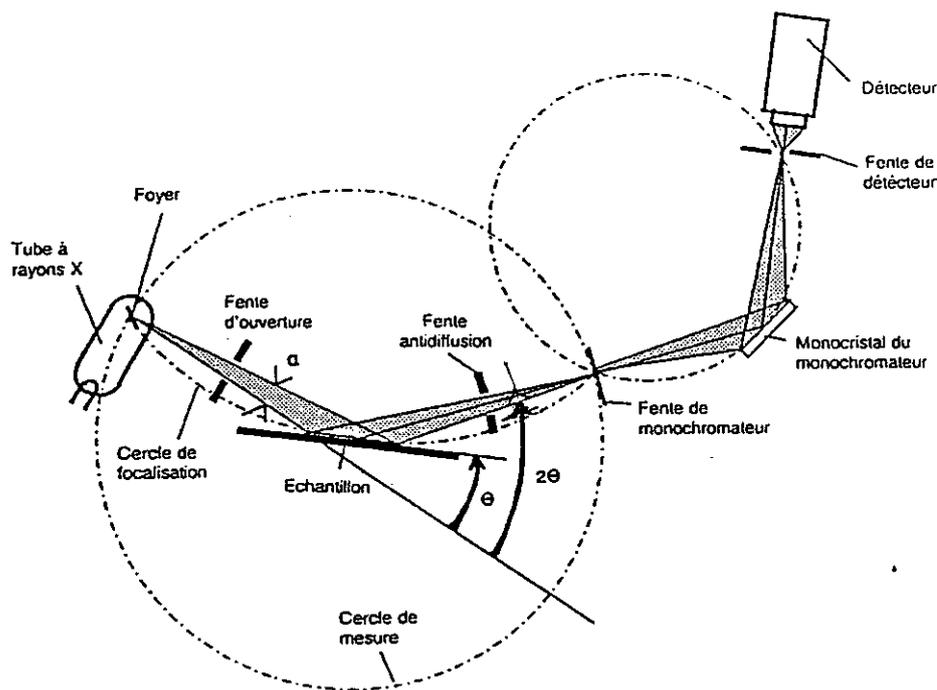


figure I.7: schéma de la configuration optique du diffractomètre Siemens D5000 (Bragg-Brentano).

Les acquisitions de diffraction neutronique présentées § IV.1. ont été effectuées sur le diffractomètre D2B de l'Institut Laue Langevin (ILL-Grenoble) en utilisant une longueur d'onde de 1.5945 \AA et une géométrie Debye-Scherrer, les échantillons étant placés dans des cylindres en vanadium.

I.3.3.4 Cellule électrochimique pour diffraction RX *in-situ*

L'intérêt de l'utilisation de ce type de cellule est de permettre de corrélérer en continu et dans les conditions réelles de fonctionnement de l'accumulateur, l'évolution structurales du composé d'insertion avec le taux de lithium inséré et la différence de potentiel relevée aux bornes de l'accumulateur. Sa mise en œuvre se heurte à quelques inconvénients, le principal étant l'obligation de maintenir la cellule électrochimique étanche à l'air durant l'ensemble des acquisitions.

Nous avons disposé d'un boîtier de cellule élaboré par Y. Chabre sur les bases du modèle présenté par P. Deniard³⁰ (figures I.8,9). Celui-ci a été rapidement opérationnel pour des études structurales sur des accumulateurs à électrolyte polymère après quelques modifications mineures.

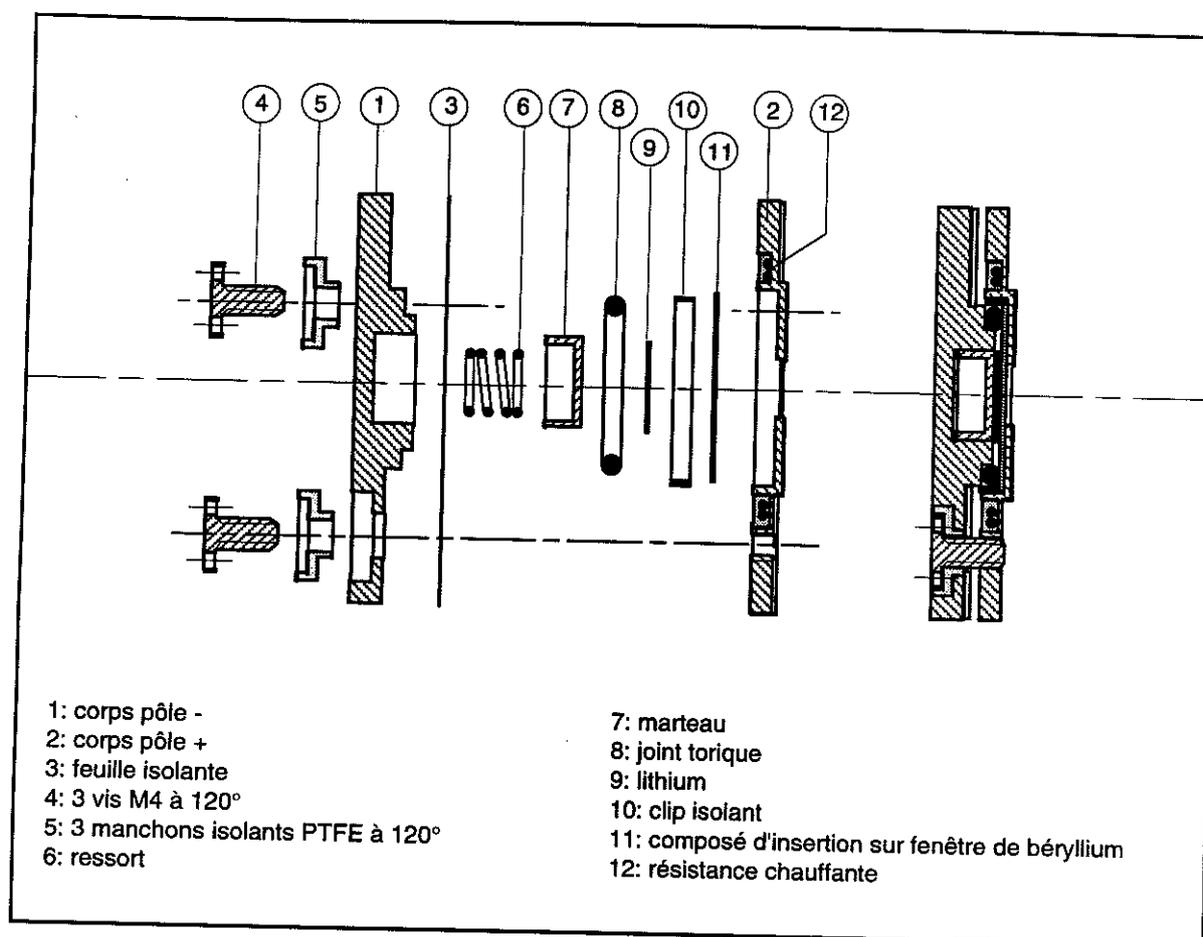


figure I.8: éclaté de la cellule électrochimique

Dans ce boîtier, l'accumulateur en film mince est pressé entre un marteau en acier inoxydable et une fenêtre de béryllium ($Z = 4$) de 250 μm d'épaisseur, l'électrode positive étant visible aux rayons X à travers cette fenêtre. Un joint torique écrasé entre la fenêtre de béryllium et le corps en acier inoxydable délimite une cavité étanche contenant l'accumulateur. Le rôle de la fenêtre de béryllium est de limiter

³⁰P. Deniard, Thèse, Nantes (1989)

l'absorption des rayons X, tout en maintenant l'étanchéité du montage, mais il joue également celui de collecteur de courant côté électrode positive. Le chauffage de la cellule, nécessaire lors de l'utilisation d'un électrolyte polymère, est assuré par une résistance et permet d'atteindre une température de l'ordre de 110°C en air ambiant. La face supérieure du boîtier, en appui sur les trois ergots définissant le plan de référence du goniomètre, assure le positionnement de la cellule sur ce dernier. Les cotes internes et externes sont calculées de manière à amener la face interne de la fenêtre de béryllium de 250 μm en coïncidence avec le plan de référence du goniomètre. Une fois monté, le corps du boîtier est isolé électriquement du bâti du goniomètre.

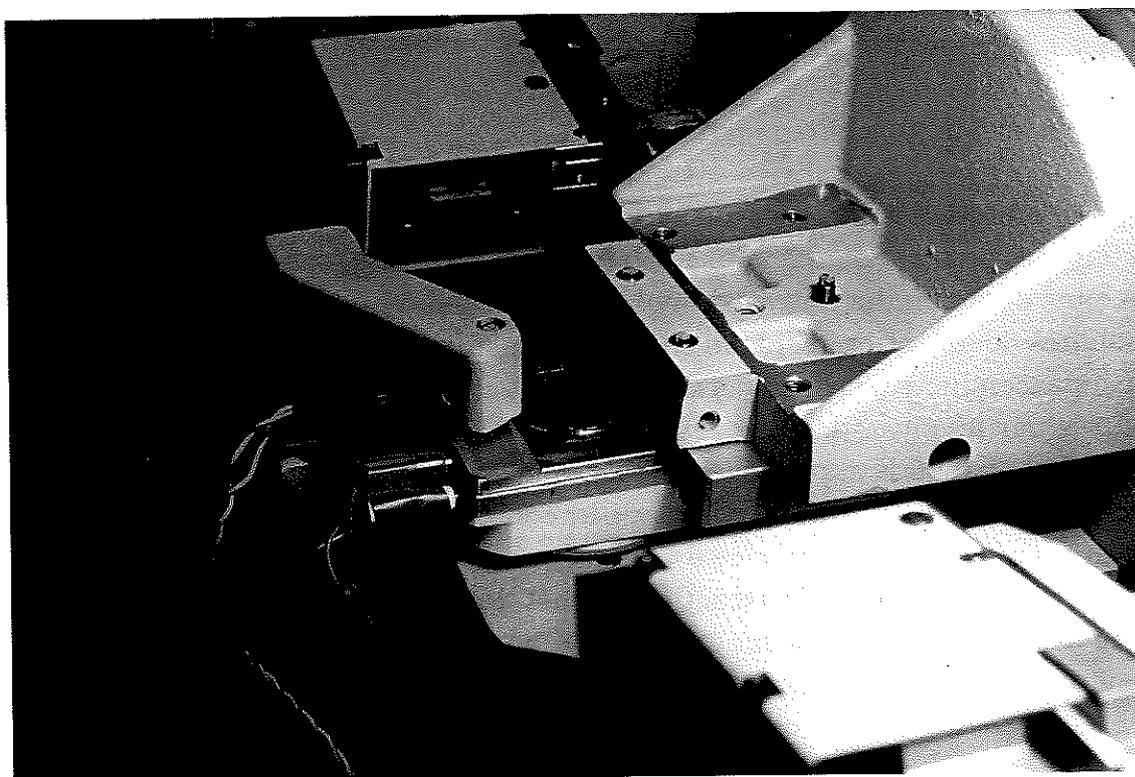


figure I.9: cellule électrochimique montée sur le diffractomètre Siemens D5000

Les modifications apportées au montage concernent la fenêtre de béryllium dont l'épaisseur a été ramenée à 125 μm (épaisseur minimale garantie pour l'étanchéité par le fabricant) pour limiter au maximum l'absorption, en particulier aux bas angles. Un recalage de la face supérieure du boîtier a été réalisé à l'aide d'un clinquant d'acier de 120 μm d'épaisseur ramenant la face interne de la fenêtre au niveau du plan de référence du goniomètre.

A la suite d'un essai préliminaire, il s'est avéré que le contact direct de l'oxyde de manganèse sur la fenêtre de béryllium entraînait une piqûration rapide de celle-ci. Il a donc fallu la protéger par une couche conductrice électronique et peu absorbante des rayons X. Plusieurs options ont été tentées: revêtement PVD de la fenêtre par du carbone amorphe, revêtement par de l'acrylique chargé de noir de carbone, et

finaleme nt intercalation d'un film de polycarbonate chargé de carbone d'épaisseur 14 μm . La dernière solution a été retenue pour sa facilité de mise en œuvre et pour la faible contribution au bruit de fond induite sur les diagrammes de diffraction RX.

I.3.4 Microscopie et diffraction électronique (MEB, MET)

Un appareillage Jeol JSM 840A a été utilisé pour la caractérisation morphologique des poudres en microscopie à balayage avec des échantillons préalablement mis en suspension par ultrasons dans de l'éthanol, puis dorés par procédé PVD.

La microscopie en transmission, ainsi que la diffraction électronique ont été réalisés sur microscope Philips CM 300 fonctionnant à 300 kV soit une longueur d'onde des électrons de 0.022 Å.

I.3.5 Mesure de susceptibilité magnétique

Ce type de mesure a été effectué au laboratoire L. Néel (Grenoble) dans un magnétomètre à extraction axiale. L'échantillon (≈ 100 mg) contenu dans un cylindre en Plexiglas de 6 mm diamètre est déplacé dans un champ homogène vertical \vec{H} entre deux bobines de détection montées en série-opposition. Ce champ est produit par une bobine supraconductrice Nb-Ti permettant d'atteindre 8 T. La régulation thermique est assurée par un ensemble cryogénique à circulation d'hélium gazeux permettant une précision de 0.05 K sur une gamme de température comprise entre 1.5 et 300 K. Le déplacement de l'échantillon provoque une variation du flux Φ à travers les bobines induisant une force électromotrice $e = -d\Phi/dt$ aux bornes du circuit. L'intégration de cette f.e.m durant le temps d'extraction permet de calculer la variation totale du flux. On en déduit alors le moment magnétique \vec{M} porté par l'échantillon proportionnel à celle-ci et la susceptibilité magnétique χ définie par le rapport M/H .

I.3.6 Préparation des accumulateurs

I.3.6.1. Accumulateurs à électrolyte liquide

Ces accumulateurs de petite taille ont permis de réaliser une caractérisation rapide d'échantillons obtenus en quantité relativement modeste ($\approx 1\text{g}$) sans que soient réellement à prendre en compte les caractéristiques de surface spécifique et de porosité pour la réalisation de l'électrode positive (comme cela est le cas pour la réalisation d'accumulateurs à électrolyte polymère).

Electrode positive — L'électrode positive est un mélange contenant le matériau d'insertion, du noir d'acétylène (Y50A, SN2A, Berre) permettant d'assurer la conductivité électronique jusqu'à la surface du grain de MnO_x et un liant qui dans notre cas est du polytétrafluoroéthylène (PTFE) en poudre (Goodfellow), assurant la

cohésion mécanique de l'ensemble.

Le mélange est réalisé sur la base de 70% en masse d'oxyde de manganèse, 20% de noir de carbone et 10% de PTFE, le mélange des deux derniers ingrédients constituant le T.A.B. (teflonized acetylene black). Le PTFE est tout d'abord travaillé avec de l'éthanol absolu dans un mortier en agate jusqu'à obtenir une 'émulsion' de consistance pâteuse. Le mélange complet est effectué à la suite dans le même mortier jusqu'à homogénéisation de l'ensemble, puis séché à 80°C.

Une pastille d'environ 20 mg est directement matricée à l'aide d'une presse dans le fond d'un boîtier CR2430 en acier inoxydable (18/10 ?), puis l'ensemble est mis à dégazer au minimum 16 h à température ambiante et sous vide primaire avant son introduction dans la boîte à gants.

Electrolyte — L'électrolyte est constitué d'un solvant PC-EC-DME (1:1:2 molaire) (PC: carbonate de propylène, EC: carbonate d'éthylène, 1,2 diméthoxyéthane) et de perchlorate de lithium.1M. Avant le mélange, les deux constituants liquides (T_f (EC) = 35-37 °C) du solvant sont séchés sur tamis moléculaire (préalablement régénéré 48h à 300°C sous vide primaire). Le perchlorate de lithium est également desséché sous vide primaire à 130°C pendant 24h. La constitution de l'électrolyte, le montage des accumulateurs et leur stockage a lieu dans une boîte à gants (Jacomex) sous argon contenant moins de 1 ppm d'H₂O.

Montage — Un disque séparateur microporeux en polypropylène (Micropore ou Celgard, Hoechst) préalablement imbibé de solvant est disposé sur l'électrode positive de manière à recouvrir l'ensemble de la surface et d'éviter tout court-circuit. Un disque de lithium métallique de diamètre sensiblement égal à celui de la pastille cathodique est prélevé dans une feuille d'épaisseur 500 µm, puis disposé sur le séparateur. Quelques gouttes d'électrolyte sont ajoutées dans le boîtier avant son sertissage.

I.3.5.2. Accumulateurs à électrolyte polymère

Ces accumulateurs ont été réalisés au CEA/Cerem selon un procédé pilote, mettant en œuvre des étapes d'enduction de mélanges visqueux constitutifs de l'électrode positive et du 'séparateur'. Les principales contraintes liées à la caractérisation de matériaux d'insertion ont été, dans ce cas, la nécessité de disposer d'une quantité appréciable de produit (> 150 g) et celle d'avoir un produit à faible porosité et faible surface spécifique. La nécessité de d'obtenir des réalisations reproductibles explique la contrainte d'échelle, les problèmes de retrait et de craquellement lors du séchage de l'électrode positive directement liés à la porosité du matériau d'insertion expliquent les contraintes d'état de surface.

Electrode positive / électrolyte — Du noir de carbone (Y50A, SN2A, Berre) est préalablement déperlé dans de l'eau dans un réacteur chauffé de manière homogène par circulation d'eau à 80°C. Après déperlage et 'mouillage' du carbone (qui peut être

accéléral par addition d'éthanol), l'oxyde de manganèse est ajouté et l'ensemble est homogénéisé. Le polyoxyde d'éthylène (POE 600K, Aldrich) et le sel de lithium (triflate, TFSI (3M)) sont ensuite versés en pluie. Le mélange est alors agité vigoureusement pendant au moins une heure dans le réacteur couvert. Celui-ci est par la suite découvert afin de permettre l'évaporation de l'eau et d'obtenir un mélange suffisamment visqueux pour permettre son enduction.

Le mélange est alors versé sur le collecteur de courant (généralement feuille de nickel de 15 μm), puis calendré mécaniquement de manière à obtenir une couche humide homogène de 300-700 μm d'épaisseur qui est réduite à 30 μm après séchage sous hotte à flux laminaire.

Les proportions utilisées pour la réalisation des accumulateurs *in-situ* sont typiques de l'ensemble, à savoir un mélange à 75% en masse d'oxyde de manganèse et un électrolyte à concentration OE/Li voisine de 14. Dans le cas des accumulateurs pour diffraction RX *in-situ*, le collecteur de courant en nickel a été remplacé par un film de polycarbonate chargé au carbone (épaisseur 14 μm , Goodfellow).

Séparateur / électrolyte — Le séparateur est constitué de l'électrolyte cité précédemment, mais cette fois chargé en MgO (périclase) à 33% en masse. L'oxyde de magnésium présente la caractéristique rare d'être thermodynamiquement stable vis-à-vis de la réduction par le lithium métallique. L'introduction de celui-ci confère à la couche séparatrice une bonne tenue mécanique, inhibe son fluage en fonctionnement, et permet de limiter fortement la formation de dendrites de lithium. La mise en œuvre du séparateur est identique à celle de l'électrode positive. Lors de l'enduction deux alternatives sont possibles: (i) coenduction directe sur l'électrode positive, (ii) enduction sur aluminium recouvert de PTFE, puis colaminage à chaud avec l'électrode positive, le premier procédé étant toujours délicat à exécuter.

Montage — L'ensemble collecteur de courant, électrode positive, séparateur, préalablement 'montés' sont séchés 24 h sous vide primaire à 80°C. L'enceinte de chauffage est alors introduite dans la boîte à gants dans laquelle à lieu le montage final. L'électrode positive constituée d'un disque d'environ 80 mm de diamètre est alors assemblée avec une feuille de lithium de 60 mm de diamètre et de 500 μm d'épaisseur. L'ensemble est finalement pressé entre deux pièces rectifiées en acier inoxydable et placé dans un boîtier sous surpression d'argon.

1.3.7 Banc de mesures électrochimiques MacPile³¹

L'ensemble des mesures électrochimiques ont été réalisées sur MacPile qui est un potentiostat galvanostat multicanaux (16) à microprocesseur connecté, via une interface RS232, à un micro-ordinateur Apple. Il est adapté pour les études électrochimiques de processus lents, tels que des réactions d'intercalation dans les solides et permet un montage à deux ou trois électrodes.

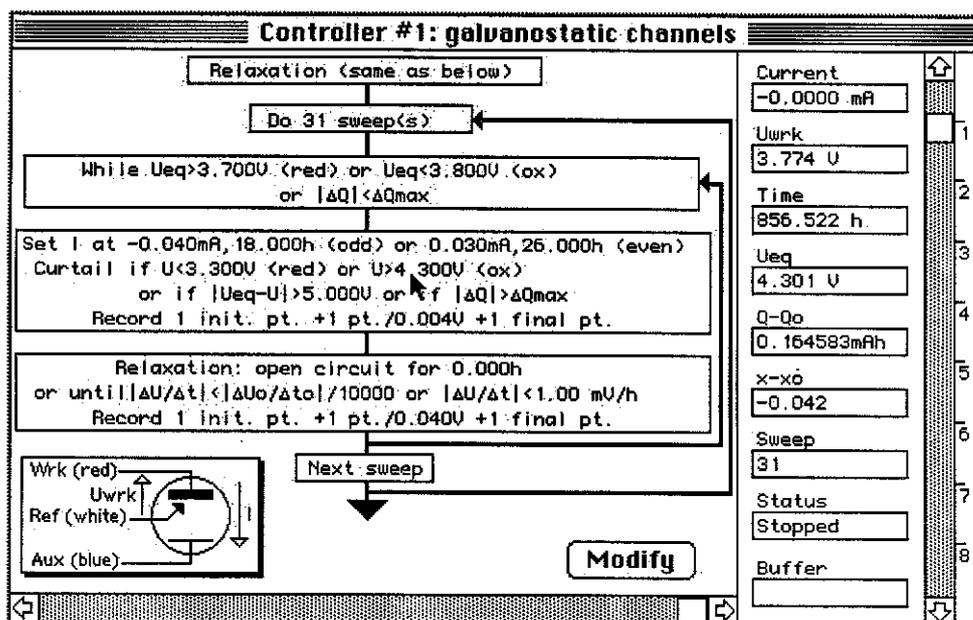
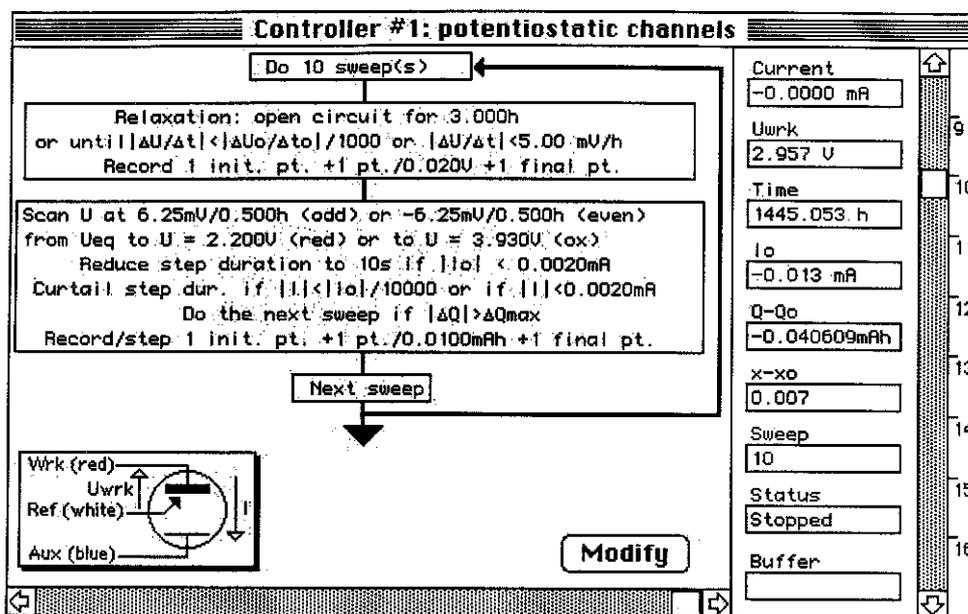
Les canaux potentiostatiques peuvent opérer dans la gamme ± 5 V (résolution 1.25

³¹C. Mouget, Y. Chabre, licence Bio Logic (Claix-France)

mV) pour des courants mesurés compris entre 100 μ A et 50 mA. Le courant imposable sur les voies galvanostatiques est compris entre 10 μ A et 10 mA pour un potentiel mesuré de ± 10 V.

La définition et le contrôle des paramètres d'acquisition se font par l'intermédiaire du logiciel implanté sur le micro-ordinateur.

En mode potentiostatique, le courant est intégré durant les plateaux de potentiel avec une résolution de 0.1 μ Ah. Il est possible d'écourter l'acquisition si aucun processus rédox ne se manifeste (test sur I_0 , courant mesuré dans les premières 10s) et de définir une limite de quasi-équilibre pour la valeur de la durée de relaxation (menu, figure I.10).



figures I.10 (haut) et I.11 (bas): organigramme logique et paramétrage des acquisitions en mode potentiostatique et intensiostatique (logiciel MacPile).

En mode intensiostatique (menu, figure I.11), la définition de deux potentiels de seuil permet (i) de paramétrer la séquence de relaxation, (ii) d'éviter toute oxydation ou réduction dommageable au composé étudié (U_{eq} est le potentiel atteint en fin de relaxation).



Oxydes de structure non-spinelle

II Oxydes de manganèse de structure non-spinelle

II.1. Structures à tunnels unidirectionnels

II.1.1. β -MnO₂

La structure de ce composé est constituée de chaînes d'octaèdre MnO₆ et de canaux de section 1x1 (voir § 1.2.1). Les travaux antérieurs ont montré que cette structure ne peut accepter dans ses canaux que 0.2Li⁺/Mn¹ et qu'une insertion plus poussée provoque une transformation en spinelle².

Nous avons confirmé ce comportement par des essais électrochimiques réalisés sur du β -MnO₂ (Sedema HPM) en électrolyte polymère: la première décharge permet d'insérer autour de 3 V et en une seule étape environ 1Li⁺/Mn, mais seulement 0.5Li⁺/Mn sont extraits lors de la charge suivante. La diffraction RX sur des accumulateurs *post-mortem* a montré l'instabilité de β -MnO₂ vis-à-vis de l'insertion du lithium et sa transformation en un système biphasé de type spinelle proche de LiMn₂O₄/Li₂Mn₂O₄. Ce comportement est connu sur d'autres oxydes de structure rutile, notamment TiO₂³. Le composé β -MnO₂ ne sera donc pas évoqué davantage dans ce travail.

II.1.2. Ramsdellite et γ -MnO₂ : intérêt pour l'intercalation

Une forme rare et métastable de MnO₂, la ramsdellite, existe à l'état naturel. Elle est constituée de doubles chaînes d'octaèdres MnO₆ délimitant des canaux de section 2x1 (voir figure I.7). Ce composé peut subir une réduction topotactique en H_{0.5}MnO₂ (groutellite) en milieu KOH, susceptible d'être réversible. Un comportement de ce type est également envisageable vis-à-vis de l'insertion du lithium, d'où l'intérêt potentiel de ce matériau dans des accumulateur protoniques ou au lithium.

Cependant, on ne connaît pas de préparation satisfaisante de ramsdellite synthétique jusqu'à présent. La variété γ -MnO₂ - produite industriellement par synthèse chimique (CMD) ou électrochimique (EMD) - se rapproche structuralement de la ramsdellite, dont elle constitue une intercroissance avec la forme β -MnO₂ (voir § 1.2.1). Les travaux de De Wolff⁴, puis de Pannetier⁵, ont permis de décrire la structure de γ -MnO₂ comme une intercroissance aléatoire de β -MnO₂ et de ramsdellite (figure II.1a), comportant en outre un micromaclage (figure II.1b).

Des synthèses récentes⁶ ont permis d'obtenir des composés dont les diagrammes de diffraction RX se rapprochent davantage de celui de la ramsdellite que de ceux de γ -MnO₂ commerciaux. A partir de ce dernier travail, nous avons tenté de cerner les conditions de synthèse optimales pour l'obtention de ramsdellite présentant peu de défauts structuraux, dans le but d'y évaluer la réversibilité de l'insertion du lithium.

¹ D. W. Murphy, F. J. Di Salvo, J. N. Carides, J. V. Waszczak, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 1395 (1978)

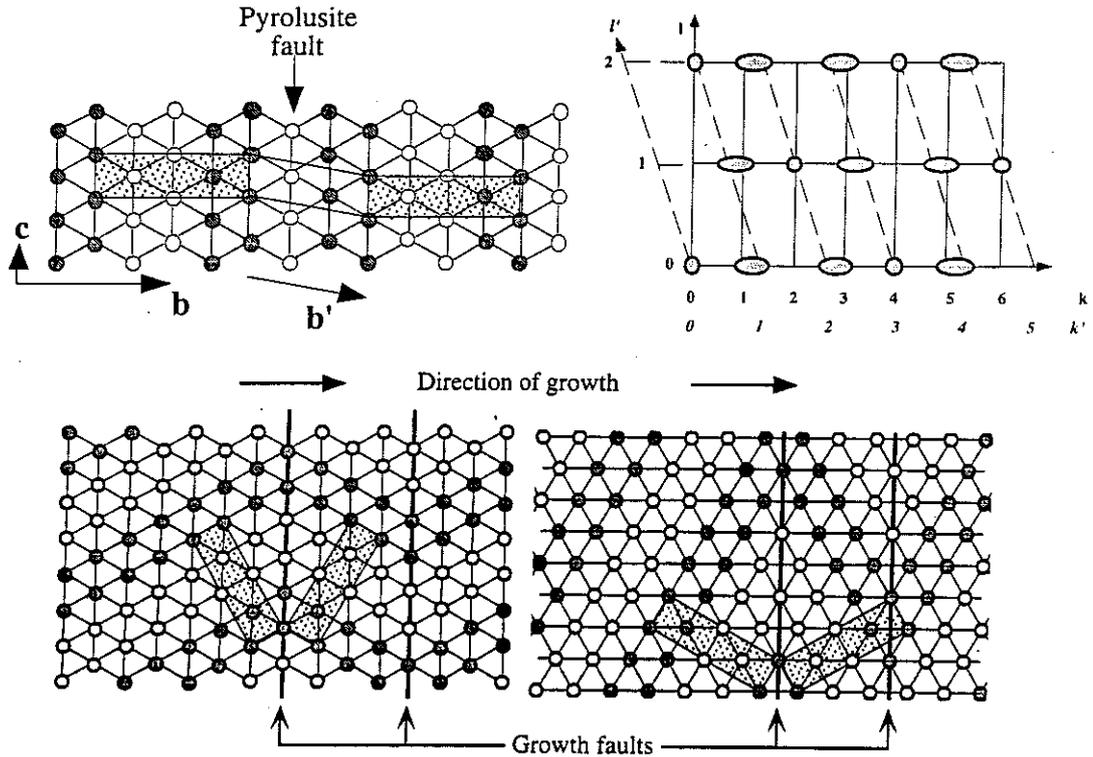
² W. I. F. David, M. M. Thackeray, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 99 (1984)

³ D.W. Murphy, R.J. Cava, S.M. Zahurak, A. Santoro, *Solid State Ionics*, **9-10**, 413 (1983)

⁴ P. M. De Wolff, *Acta Crystallogr.*, **12**, 341 (1959)

⁵ Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.*, **23**, 1 (1995)

⁶ M. H. Rossouw, A. De Kock, L. A. De Picciotto, M. M. Thackeray, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1211 (1992)



figures II.1a,b: représentation (a) du désordre de De Wolff, (b) du micromacilage suivant les plans [061] et [021] dans $\gamma\text{-MnO}_2$ riche en ramsdellite (maille $Pbnm$)⁵.

II.1.3. Estimation des taux de défauts

Pannetier *et coll.*⁵ a établi des expressions analytiques permettant d'évaluer les différents taux de défauts d'après les diagrammes de diffraction RX. La procédure d'évaluation des taux de "désordre de De Wolff" d'une part, de micromacilage d'autre part, proposée par ces auteurs pour des composés peu fautés est la suivante:

(i) affinement des paramètres (a_T , b_T , c_T) de la maille apparente de $\gamma\text{-MnO}_2$ en utilisant les seules réflexions 210, 002, 211, 401, 212 et 402 (indexation de la maille $Pnma$) (permettant de prendre en compte de manière égale les effets du désordre de De Wolff et du micromacilage sur le décalage des réflexions).

(ii) estimation du taux de micromacilage par:

$$Tw(\%) = \frac{871 \cdot a_T}{2 \cdot b_T} - 1409 \quad (Tw=0 \text{ pour la ramsdellite naturelle, } Tw=100 \text{ pour } a_T/2b_T=\sqrt{3})$$

(iii) estimation du taux de désordre de De Wolff P_r suivant le décalage de la réflexion 101 expérimentale par rapport à sa position idéale de $2\theta=21.808^\circ$ ($\text{Cu}_{K\alpha}$) et déduction faite de la contribution sur ce décalage du micromacilage $\delta(Tw)$, estimé à :

$$\delta(Tw) = -0.0054 \cdot Tw - 8.9 \cdot 10^{-5} \cdot Tw^2 \quad (Tw \leq 55\%)$$

Le décalage produit par le seul désordre de De Wolff $\delta(DW)$ est alors:

$$\delta(DW) = 2\theta(101)_{\text{exp}} - \delta(Tw) - 21.808$$

et le taux de désordre de De Wolff est approché par la formule:

$$P_r = 0.602 \cdot \delta(DW) - 0.198 \cdot \delta(DW)^2 + 0.026 \cdot \delta(DW)^3.$$

II.1.4. Préparation de 'ramsdellite synthétique'

La préparation de $\gamma\text{-MnO}_2$ à faible taux de défaut de type de De Wolff et à faible taux de micromaclage (appelé par la suite 'ramsdellite synthétique') a été effectuée en s'inspirant du mode opératoire décrit par Rossouw *et coll.*⁶. LiMn_2O_4 ($\approx 7\text{g}$) est traité en milieu acide (0.4 l de H_2SO_4 2.5M) au reflux à environ 100°C durant 24h. L'acide utilisé est toujours largement en excès par rapport à la quantité de Li_2O apportée par l'échantillon, de sorte qu'aucune augmentation significative du pH n'est enregistrée en fin de réaction. La réaction de formation de MnO_2 peut s'écrire:



Des variantes de ce mode opératoire ont été expérimentées, afin de prendre en compte l'influence de divers paramètres:

- nature et concentration de l'acide
- température de réaction
- concentration de Li^+ et Mn^{2+} en solution
- temps de réaction
- composition du spinelle initial : LiMn_2O_4 , $\lambda\text{-MnO}$, ou composition voisine de $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$.

II.1.5. Résultats

Les résultats de ces différents essais sont présentés dans les tableaux II.1, II.2. La détermination de la valence du manganèse par dosage rédox sur quelques échantillons montre que le traitement acide conduit dans tous les cas à l'élévation du degré d'oxydation jusqu'à 4^+ , aux incertitudes expérimentales près (± 0.015). La constitution du mélange varie par contre en fonction des conditions opératoires, l'échantillon pouvant contenir des fractions variables de spinelle délithié $\lambda\text{-MnO}_2$ ($a = 8.03\text{-}8.04 \text{ \AA}$) (en cas d'utilisation de LiMn_2O_4), de $\alpha\text{-MnO}_2$ et de $\gamma\text{-MnO}_2$.

Suivant la classification proposée par ces auteurs, l'ensemble des $\gamma\text{-MnO}_2$ obtenus dans le travail qui suit appartiennent au type I (doublets 212/402 et 020/610 clairement séparés).

Les taux de défauts de De Wolff et de micromaclage ont été estimés par la méthode énoncée précédemment en utilisant comme étalon interne de la poudre de nickel (interférence minimale avec les réflexions de la ramsdellite synthétique nécessaires à cette détermination). Comme le laisse prévoir la comparaison des diagrammes de diffraction RX de différents échantillons synthétiques et de la ramsdellite naturelle (figure II.3), les $\gamma\text{-MnO}_2$ obtenus dans ce travail présentent des taux défauts inférieurs à ceux de tous les composés synthétisés antérieurement, en particulier IBA11). Leur position dans le diagramme (P_r , T_w) est toujours proche du point repéré © (figure II.2).

Ech.	Précurseur	Acide	Concentration (mol.l ⁻¹)	T (°C)	Temps (h)	$\nu(\text{Mn})$ (± 0.015)	Produit
F02c	LiMn ₂ O ₄	HNO ₃	1	101	4	-	$\lambda\text{-MnO}_2 + \alpha\text{-MnO}_2$
F03b	"	"	1	101	6	-	$\alpha\text{-MnO}_2 + \gamma\text{-MnO}_2$
F03c	"	"	1	101	17	-	$\alpha\text{-MnO}_2 + \gamma\text{-MnO}_2$
F06b	"	H ₂ SO ₄	2.5	105	24	-	$\gamma\text{-MnO}_2$
F06d	"	"	5	25	24	-	$\lambda\text{-MnO}_2$
F14	"	"	5	64	24	-	$\lambda\text{-MnO}_2$
F13	"	"	5	90	24	-	$\lambda\text{-MnO}_2 + \text{traces de } \gamma\text{-MnO}_2$
F06c	"	"	5	107	24	-	$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{traces de } \alpha\text{-MnO}_2$
F15a	"	"	2.5	104	0.1	-	$\lambda\text{-MnO}_2$
F15b	"	"	2.5	104	0.4	-	$\lambda\text{-MnO}_2$
F15c	"	"	2.5	104	1.5	-	$\lambda\text{-MnO}_2$
F15d	"	"	2.5	104	6	-	$\lambda\text{-MnO}_2 + \text{traces de } \gamma\text{-MnO}_2$
F18	"	"	2.5	104	24	3.99	$\gamma\text{-MnO}_2$
F21	"	"	2.5	104	24	3.97	$\gamma\text{-MnO}_2$
SG2	"	"	2	104	70	-	$\gamma\text{-MnO}_2$
SG3	"	"	2 + MnSO ₄ 42g/l	104	23	4.01	$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4$ (?)
SG4	"	"	3 + MnSO ₄ 67g/l	104	21	-	$\gamma\text{-MnO}_2$
SG5	"	"	3 + Li ₂ SO ₄ 20g/l	104	23	-	$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{traces de } \alpha\text{-MnO}_2$
SG6	C84 *	"	5	110	23	-	$\gamma\text{-MnO}_2 + \alpha\text{-MnO}_2$
SG7	$\lambda\text{-MnO}_2$	"	3	110	23	3.97	$\gamma\text{-MnO}_2$
SG8	"	"	5	110	24	-	$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{traces de } \alpha\text{-MnO}_2$
SG9	"	"	7	122	26	4.00	$\gamma\text{-MnO}_2$
SG10	"	"	2	104	23	-	$\gamma\text{-MnO}_2$
SG11	C84 délithié	"	3	105	24	-	$\gamma\text{-MnO}_2$

* C84 = Li_{1.29}Mn_{1.71}O₄

tableau II.1: récapitulatif des synthèses

On constate que les paramètres de préparation ont des influences variables sur la nature et la qualité du produit formé.

- *Nature de l'acide* — Le remplacement de l'acide sulfurique par l'acide nitrique 1M (échantillons F02a, F02c, F03a) donne des échantillons contenant majoritairement la forme $\alpha\text{-MnO}_2$.

- *Température de réaction* — Des échantillons de LiMn₂O₄ ont été traités en milieu H₂SO₄ 5 M durant 24h à des températures T_r allant de l'ambiante à la température d'ébullition de la solution sous 1 atm ($\approx 110^\circ\text{C}$) (échantillons F06d, F13, F14). On constate un effet très net: pour T_r < 90°C, maintien de la structure $\lambda\text{-MnO}_2$ formée; pour T_r \geq 90°C disparition progressive de la structure $\lambda\text{-MnO}_2$, laissant place à une structure $\gamma\text{-MnO}_2$ proche de la ramsdellite, sans que l'on puisse conclure quant à la raison cinétique ou thermodynamique de cette limite. Les synthèses ultérieures ont été effectuées à l'ébullition de la solution acide soit T_r \geq 100°C.

• *Concentration de l'acide sulfurique* — Cette influence est particulièrement nette sur les échantillons SG8, SG9 et SG10 (figure II.5) traités avec des solutions respectivement 5, 7 et 2M. On constate que l'augmentation de la concentration de H_2SO_4 a pour seul effet de provoquer une diminution du taux de micromaçlage.

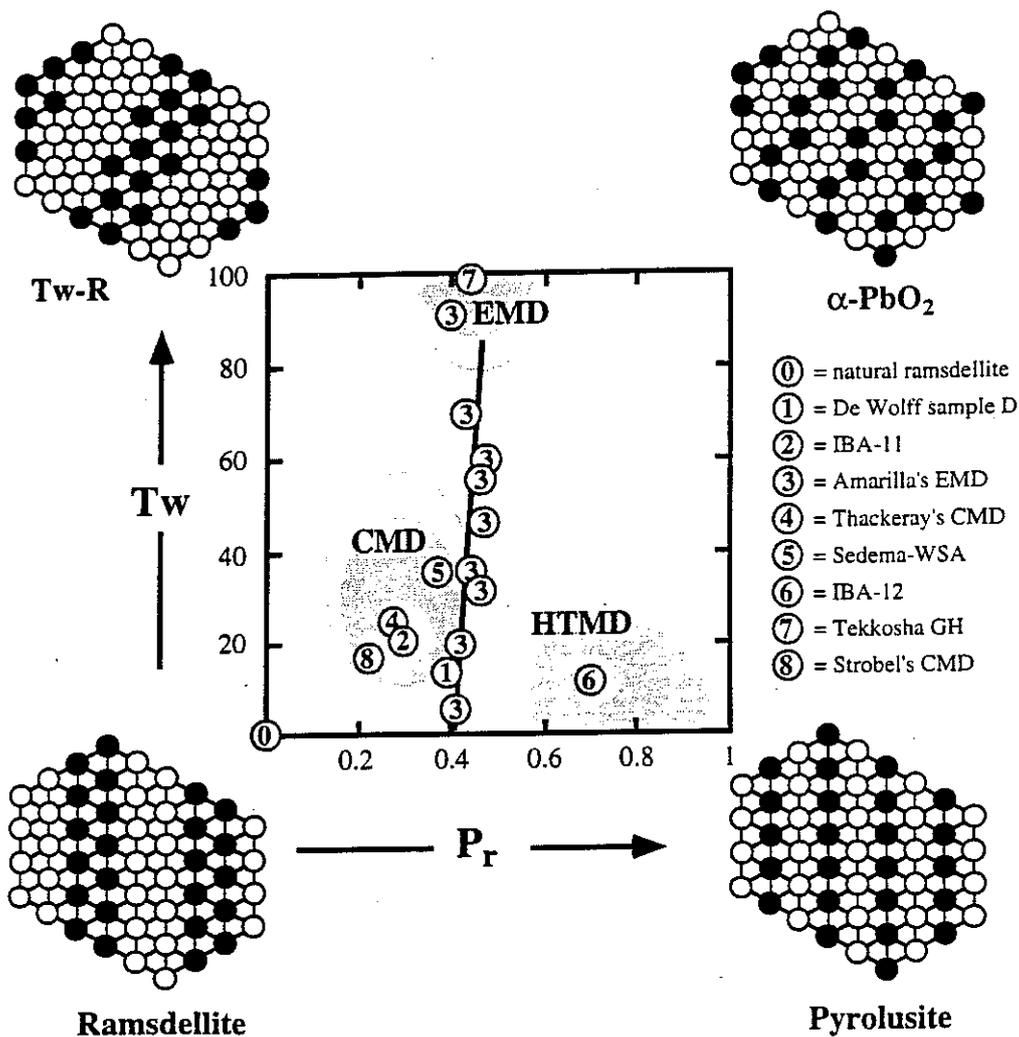


figure II.2: diagramme structural de $\gamma-MnO_2$ représentant plusieurs variétés de $\gamma-MnO_2$. CMD: "chemical manganese dioxide", EMD: "electrochemical manganese dioxide", HTMD: "heat treated manganese dioxide". (d'après ⁵).

Ech.	Étalon	c_T (Å)	a_T (Å)	b_T (Å)	$ \bar{\Delta}(d^{-2}) \times 10^6$	$2\theta(101)$	fwhm	$a_T/2b_T$	Tw (%)	P_T
F18	Ni	4.461(1)	9.331(2)	2.847(1)	81	22.174	0.751	1.639	18	0.25
F21	Ni	4.461(1)	9.336(2)	2.845(1)	54	22.169	0.727	1.641	20	0.26
SG2	-	4.449(1)	9.293(1)	2.842(1)	69	22.311	0.858	1.635	15	0.30
SG3	-	4.447(1)	9.312(3)	2.844(1)	56	22.296	0.987	1.637	17	0.30
SG4	Ni	4.457(1)	9.296(4)	2.847(1)	127	22.319	0.992	1.632	13	0.29
SG5	Ni	4.457(1)	9.296(4)	2.847(1)	125	22.190	0.898	1.632	13	0.24
SG6	Ni	4.507(7)	9.272(20)	2.853(3)	157	21.976	0.983	1.625	7	0.12
SG7	Ni	4.451(3)	9.291(7)	2.850(2)	104	22.373	1.072	1.630	11	0.31
SG8	Ni	4.479(1)	9.296(3)	2.850(1)	219	22.142	0.924	1.631	11	0.21
SG9	-	4.480(6)	9.278(16)	2.846(5)	202	22.1456	1.145	1.630	10	0.21
SG10	Ni	4.466(3)	9.304(4)	2.849(3)	123	22.140	0.916	1.633	14	0.22
SG11	α -MnO ₂	4.477(3)	9.330(9)	2.844(3)	128	22.035	1.022	1.640	20	0.37

* affinement de la maille T avec 4 rates seulement.

Les diagrammes sans étalon interne sont "étalonnés" en prenant un décalage de zéro moyen (il varie peu d'un diagramme à l'autre dans la série SG, toute passée au D5000 dans la même période).

tableau II.2: détermination des taux de désordre de De Wolff (P_T) et de micromacclage (Tw) de quelques "ramsdellites" synthétiques.

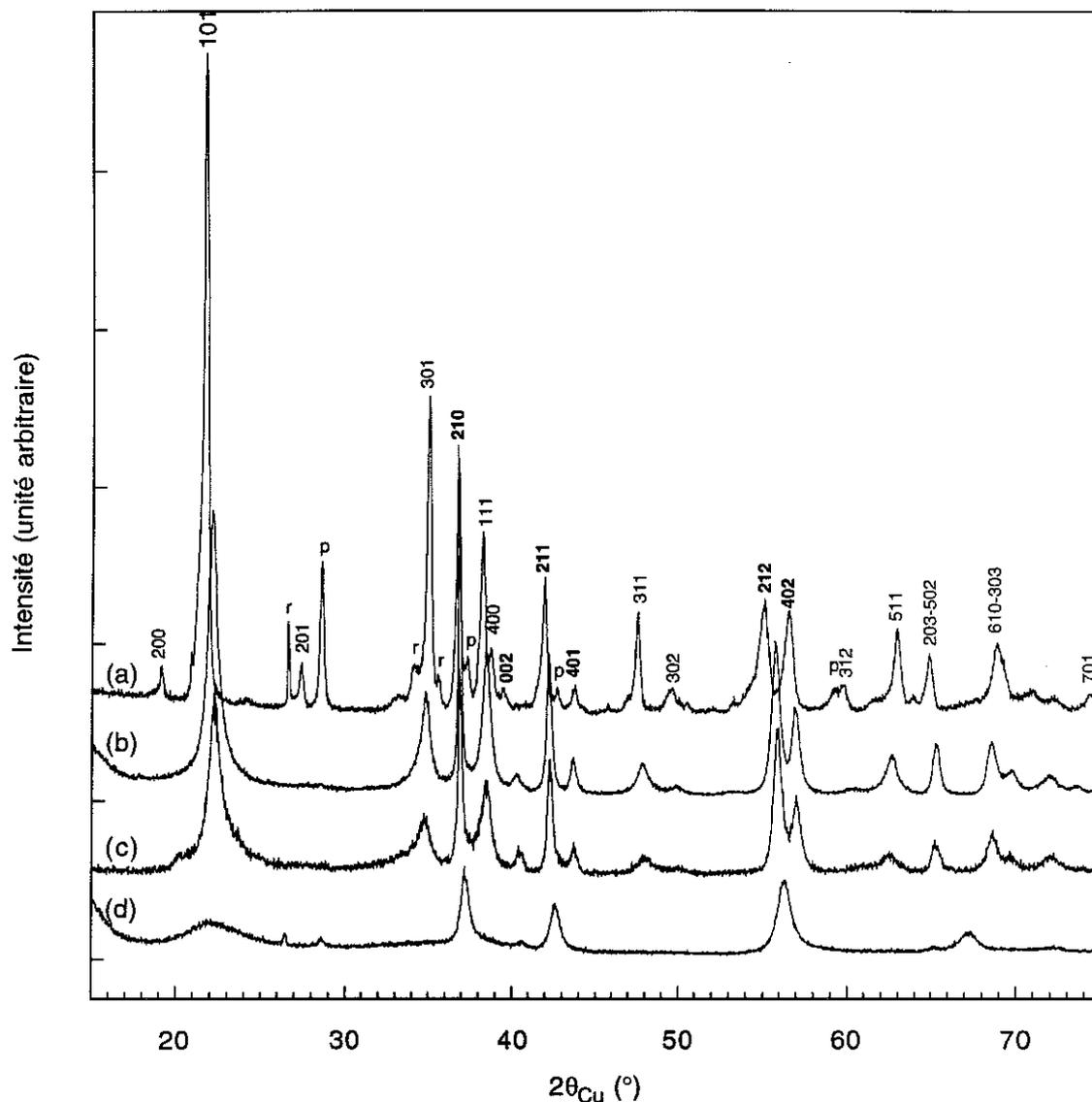


figure II.3: diffractogrammes RX de : (a) ramsdellite naturelle, (b) échantillon F18 (b), (c-d) autres $\gamma\text{-MnO}_2$ synthétiques [IBA11 (c), Tekkoshu GH (d)]. Les réflexions indicées en gras (maille $Pnma$) servent de référence pour le calcul des taux de défauts. p : $\beta\text{-MnO}_2$, r : composé réduit proche de la manganite (MnOOH).

• *Influence du temps de réaction* — La figure II.4 montre l'évolution des diagrammes de diffraction RX d'échantillons prélevés au cours de la réaction de LiMn_2O_4 en milieu H_2SO_4 2.5M à 105°C . Celle-ci fait apparaître que la transformation de LiMn_2O_4 en ramsdellite synthétique passe par une étape intermédiaire $\lambda\text{-MnO}_2$. Cette transformation en spinelle lacunaire est très rapide ($t \leq 6$ min), alors que la réaction $\lambda\text{-MnO}_2 \rightarrow$ ramsdellite est très progressive. Cette dernière n'est perceptible qu'au delà de 1.5 h et est complète après 24h de réaction.

Les photographies prises au MEB (figure II.6a,b,c) des échantillons F15c, F15d, et F18 montrent des grains crevassés sur lesquels croissent des bâtonnets dont l'accroissement du nombre va de pair avec la fraction de ramsdellite, d'après l'intensité des réflexions RX.

- *Concentration de Li^+ et Mn^{2+} en solution* — Les solutions acides utilisées au cours de ces synthèses ont été additionnées soit de MnSO_4 (42-67 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) (échantillons SG3, SG4), soit de Li_2SO_4 (20 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) (échantillon SG5). Ces deux additifs n'ont pas d'influence significative sur la qualité cristalline de la ramsdellite formée (figure II.5), mais la présence de lithium en solution favorise la formation de l'impureté $\alpha\text{-MnO}_2$. Par la suite, afin d'éviter toute trace de Li^+ pouvant provoquer l'apparition de $\alpha\text{-MnO}_2$, certaines synthèses ont été réalisées en deux étapes: (a) délithiation en milieu acide à température ambiante puis filtration, (b) formation de $\gamma\text{-MnO}_2$ à chaud dans une solution acide neuve.

- *Nature du spinelle initial* — Comme le montre l'essai SG11, réalisé à partir d'un spinelle de composition proche de $\text{Li}_{1.29}\text{Mn}_{1.71}\text{O}_4$ ($\nu(\text{Mn})=3.91$) synthétisé à 400°C , la nature de la phase mère a une influence sur la qualité de la cristallisation du $\gamma\text{-MnO}_2$. Ce paramètre n'a cependant pas été étudié plus avant, et il est simplement possible de dire que dans le cas présent LiMn_2O_4 constitue un meilleur composé de départ. Inversement, la synthèse à partir de $\lambda\text{-MnO}_2$, préalablement synthétisé en milieu sulfurique à température ambiante (échantillons SG7 à 10), favorise une diminution des défauts par rapport à la synthèse directe à partir de LiMn_2O_4 et a permis d'obtenir un échantillon (SG9) avec $T_w \approx 10\%$ et $P_r \approx 0.21$.

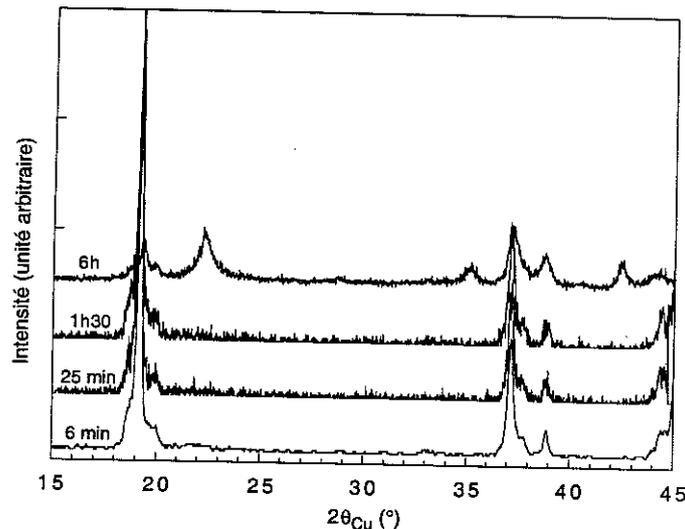


figure II.4: évolution des diagrammes de diffraction RX au cours du traitement de LiMn_2O_4 dans H_2SO_4 2.5M à 105°C (série F15a-d)

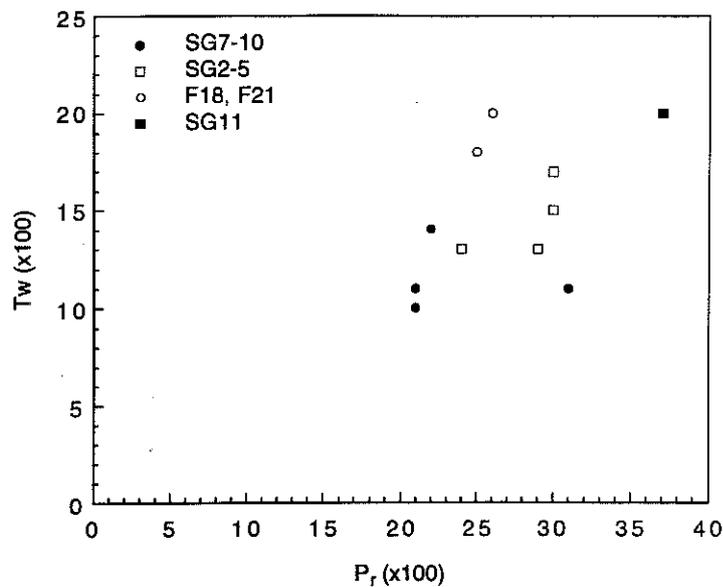
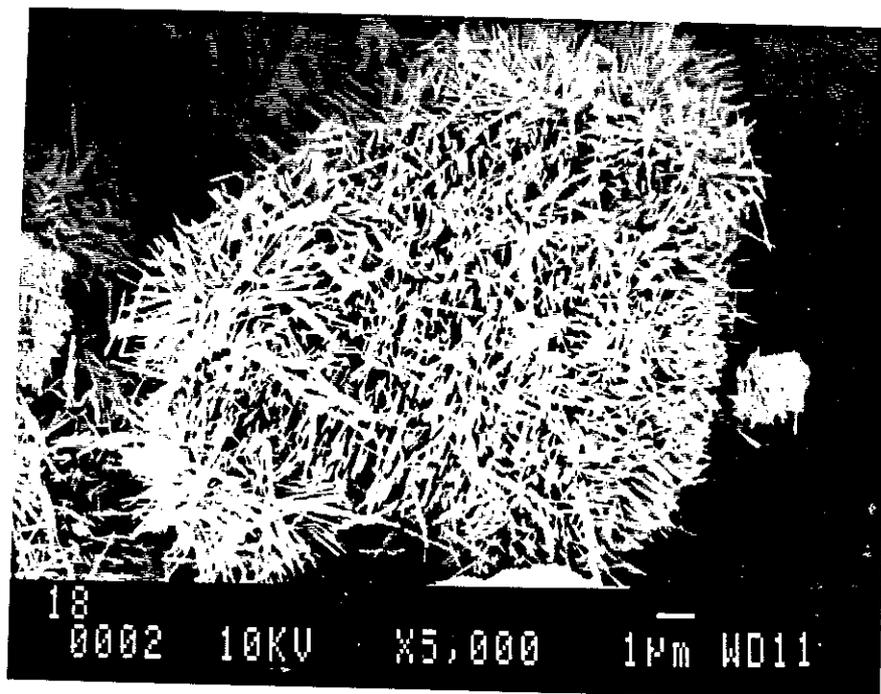
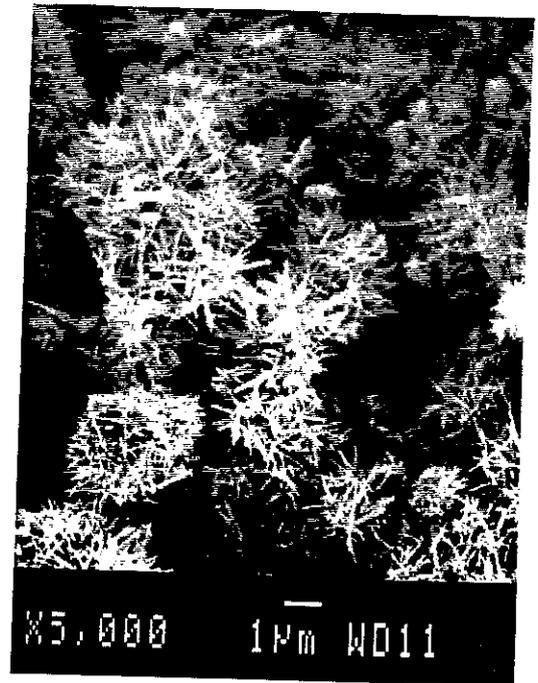


figure II.5: localisation dans l'espace (taux de défauts $\beta\text{-MnO}_2$, taux de micromaclage) d'échantillons de ramsdellite synthétique, classés par famille de composés initiaux. F18, F21 (LiMn_2O_4 700°C), SG2-6 (LiMn_2O_4 850°C), SG7-10 ($\lambda\text{-MnO}_2$), SG11 ($\text{Li}_{1.29}\text{Mn}_{1.71}\text{O}_4$ 400°C).

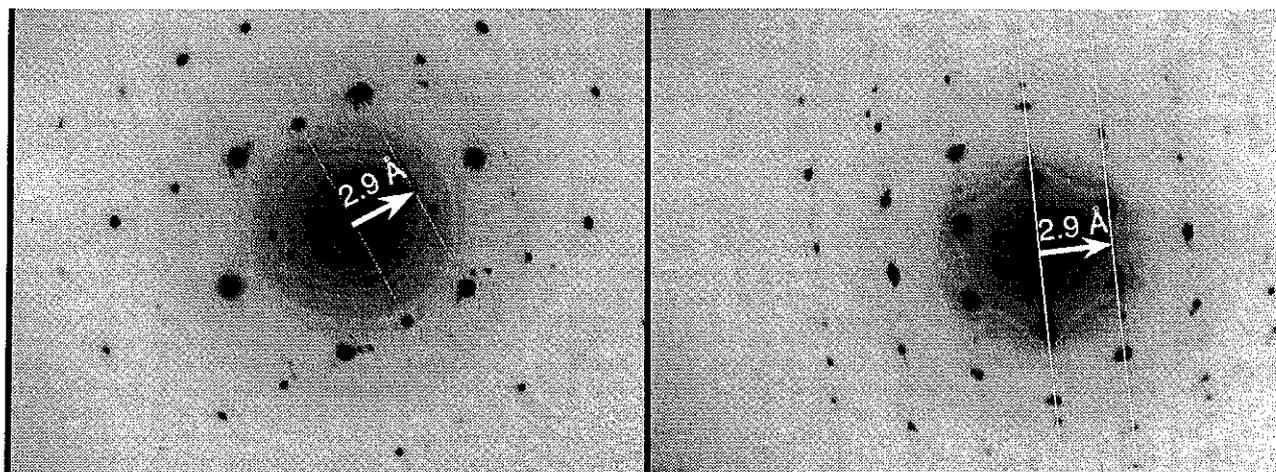
Les photographies MEB (figures II.6a,b,c) font apparaître des grains en forme d'oursins dont la surface spécifique de $33 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ est 50 fois supérieure à celle du composé LiMn_2O_4 initial ($0.62 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Cette morphologie finale et son évolution au cours de la transformation $\lambda\text{-MnO}_2 \rightarrow \gamma\text{-MnO}_2$ suggère une formation de la ramsdellite synthétique par un processus lent de dissolution - recristallisation. Ces cristaux colonnaires ont une épaisseur pouvant descendre jusqu'à 1000 \AA (figure II.7). Des clichés de diffraction électronique ont été enregistrés afin de tenter de déterminer la direction de cristallisation (figures II.8a,b). Une distance inter-réticulaire de 2.9 \AA apparaît systématiquement sur l'ensemble des clichés et révèle que ces cristaux croissent dans une direction perpendiculaire à \bar{b} .



figures II.6a,b,c: photographies MEB des échantillons F15c, F15d, F18 montrant la morphologie des grains à respectivement 1h30, 6h et 24h de traitement acide.



figure II.7: photographie MET de cristaux colonnaires de $\gamma\text{-MnO}_2$ (F18).
Grossissement 80000 ($1\text{ mm} \leftrightarrow 125\text{ \AA}$)



figures II.8a,b: diagrammes de diffraction électronique révélant la présence systématique de la distance inter-réticulaire de 2.9 \AA perpendiculairement à l'axe des cristaux.

II.1.6 Stabilité thermique

Le comportement thermique la ramsdellite synthétique F18 est typique de celui d'un $\gamma\text{-MnO}_2$. Ainsi, entre 25°C et 360°C , la perte de masse enregistrée correspond majoritairement à l'élimination des groupements hydroxyles de la structure fautée; mais il est probable, comme l'on montré Petit *et coll*⁷ sur des CMD et des EMD, qu'à partir de 300°C une partie de cette perte soit attribuable à une légère réduction du manganèse. Entre 360 et 540°C , on constate la stabilisation de la formule du composé autour de $\text{MnO}_{1.975}$ avant sa réduction en Mn_2O_3 à 545°C . L'étude par diffraction RX de cet échantillon traité entre $360 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 540$ a montré que l'élimination des

⁷ F. Petit, M. Lenglet, J. Arsène, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 1093 (1993)

groupements hydroxyles ne favorise malheureusement pas la formation d'une ramsdellite synthétique moins fautive, mais a plutôt pour effet d'augmenter la proportion de domaines pyrolusite.

La perte de masse enregistrée à la composition Mn_2O_3 (-11.03 %), ainsi que la valence moyenne de +3.99 du composé F18 permet de proposer une formule globale de ce $\gamma\text{-MnO}_2$ d'après le modèle proposé par Ruetschi⁸, soit :

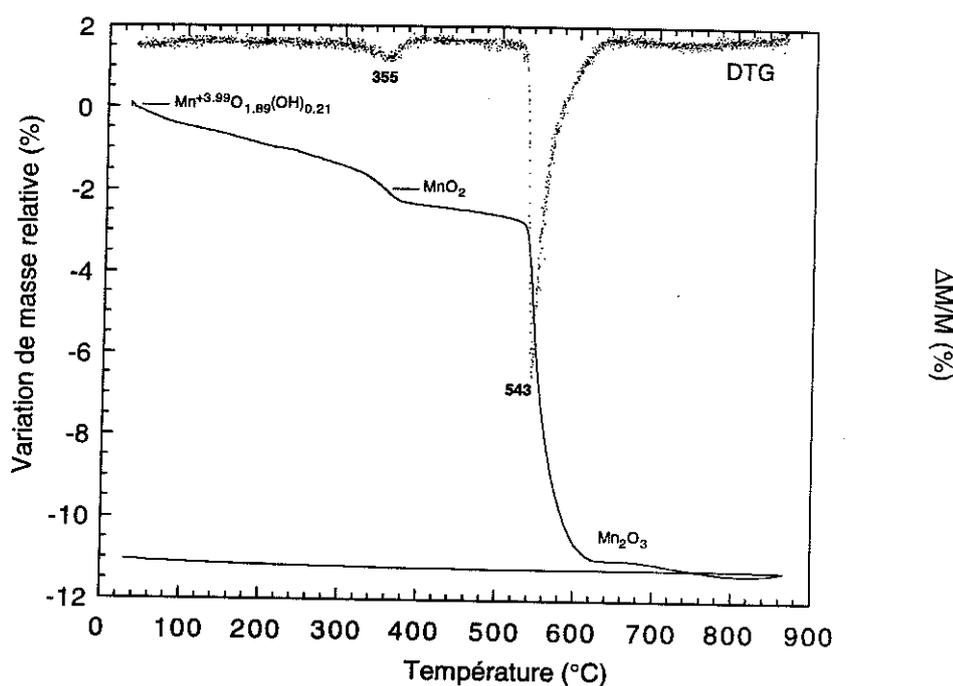
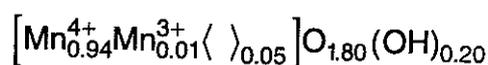


figure II.9: thermogravimétrie de l'échantillon F18 sous oxygène à $0.2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

II.1.7 Propriétés magnétiques

La figure II.10 montre l'évolution de la susceptibilité magnétique molaire inverse de $\beta\text{-MnO}_2$ et de l'échantillon F18 avec la température. La première présente un minimum vers 100 ± 10 K, correspondant à la transition antiferromagnétique bien connue de ce composé à 92 K⁹. Pour la 'ramsdellite synthétique' en revanche, on observe une courbure vers l'axe des abscisses en-dessous de 120 K environ, qui peut traduire un ordre ferrimagnétique partiel. On remarque en outre que la susceptibilité magnétique de l'échantillon F18 est supérieure à celle de $\beta\text{-MnO}_2$, à toutes températures.

L'application de la loi de Curie-Weiss à la partie apparemment linéaire de ces courbes (au-dessus de 150 K) conduisent à des moments magnétiques μ_{eff} de 4.96 et 4.41 μ_B pour $\beta\text{-MnO}_2$ et la 'ramsdellite synthétique', respectivement.

⁸ P. Ruetschi, R. Giovanoli, J. Electrochem. Soc., **135**, 2663 (1988)

⁹ N. Ohama, Y. Hamaguchi, J. Phys. Soc. Japan, **30**, 1311 (1971)

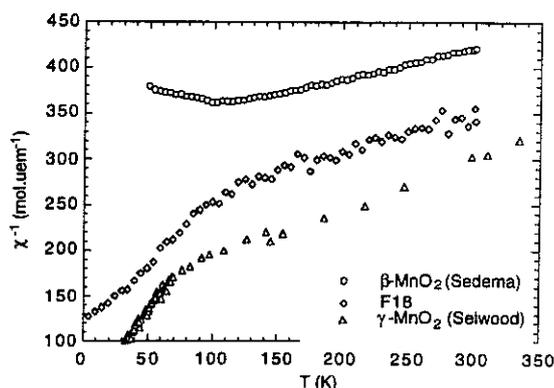


Fig. II.10. Comportement magnétique de β - MnO_2 , la 'ramsdellite synthétique' (échantillon F18) et un γ - MnO_2 de type 'CMD' (Selwood ¹⁰)

Ces valeurs sont assez éloignées de la valeur théorique pour l'ion Mn^{4+} ($3.87 \mu_B$) ; elles ne sont en fait pas très significatives : le domaine de température utilisé est à la fois bas et trop restreint pour une bonne définition du domaine paramagnétique ; de plus la précision sur les mesures est limitée par les faibles valeurs de susceptibilité à température ambiante pour ces phases, ce qui nous a conduit à effectuer les mesures à des champs $\geq 0.5 \text{ T}$ – problèmes rencontrés précédemment sur ce type de composé ¹¹.

En tout état de cause, les résultats pour β - MnO_2 sont en accord avec les données disponibles (pour une synthèse bibliographique, voir ¹²). Ce composé donne lieu à un magnétisme complexe : en-dessous de T_N , les spins s'ordonnent hélicoïdalement suivant l'axe cristallographique z , avec un pas 3.5 fois la valeur du paramètre c de la maille quadratique. Dans le domaine paramagnétique, la loi de Curie-Weiss est assez mal suivie, en raison d'interactions d'échange entre atomes de manganèse voisins, ce qui explique les valeurs de μ_{eff} assez éloignées de la valeur du moment théorique spin seul.

Pour la ramsdellite, on ne dispose pas de données magnétiques ; d'ailleurs, les échantillons naturels contiennent des impuretés, soit traces d'autres éléments magnétiques substitués au manganèse tels le fer, soit sous forme de seconde phase, comme la groutellite $\text{MnO}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$, mise en évidence récemment sur des échantillons issus du Nouveau-Mexique (Etats-Unis) ¹³. La situation est également confuse en ce qui concerne les γ - MnO_2 , famille de stoechiométrie et de taux de défauts éminemment variables.

On notera cependant :

– l'absence de transition antiferromagnétique dans les γ - MnO_2 , y compris la 'ramsdellite synthétique' ;

¹⁰ P.W. Selwood et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 3039 (1949)

¹¹ S. Bernard, *rapport de DEA* (données non publiées) (Grenoble, 1995)

¹² B.Q. Desai, J.B. Fernandes, V.N. Kamat Dalal, *J. Power Sources*, **16**, 1 (1985)

¹³ L.A.H. MacLean, J.M. Amarilla, C. Poinignon, F. Le Cras, P. Strobel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **369**, 87 (1995)

– la valeur de la susceptibilité de la 'ramsdellite synthétique' intermédiaire entre celle d'un $\gamma\text{-MnO}_2$ préparé par voie chimique et celle de $\beta\text{-MnO}_2$ (figure II.10).

La différence de comportement magnétique entre $\beta\text{-MnO}_2$ et la 'ramsdellite synthétique' peut s'expliquer qualitativement par une importante différence structurale : alors que dans le premier, les atomes de manganèse voisins sont alignés le long de l'axe quadratique z , la présence de double chaînes dans la ramsdellite modifie totalement les interactions d'échange, et on peut avoir ici une contribution dominante ferromagnétique $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$ entre les atomes de manganèse voisins dans les doubles chaînes, perpendiculairement à l'axe z ¹⁴. Cet effet ne mène pas à un ordre complet, car il est perturbé par la présence des défauts de De Wolff (chaînes simples) dans la ramsdellite imparfaite étudiée ici.

II.1.8. Comportement électrochimique

Comme pour l'ensemble des composés à surface spécifique élevée ($>10\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) présenté par la suite, la mise en œuvre de la ramsdellite en électrolyte polymère s'est avérée problématique. Les résultats électrochimiques ont donc été acquis en électrolyte liquide à température ambiante.

Le potentiel d'abandon du composé initial de $3.65\text{ V}/_{\text{Li/Li}^+}$ est nettement supérieur à celui observé pour $\beta\text{-MnO}_2$ ($\approx 3.25\text{ V}$). A la différence des résultats obtenus par Thackeray *et coll.*, les voltampérogrammes (figure II.11) montrent que la première réduction a lieu en au moins deux étapes (3.1 et 2.8 V) suggérant l'insertion dans deux types de sites. La réduction de $\gamma\text{-MnO}_2$ permet d'insérer 0.8-0.9 Li/Mn; ce qui est conforme aux $\gamma\text{-MnO}_2$ ¹⁵ (figure II.12). La recharge s'effectue suivant une vague d'oxydation très étalée entre 3.2 et 3.7 V et ne permet de désinsérer qu'environ la moitié du lithium, soit 0.4 Li/Mn. Ceci met en évidence le manque de réversibilité de ce composé vis-à-vis d'une décharge profonde.

Une étude *post-mortem* d'un accumulateur stoppé en tout début de décharge par diffraction de RX (composition voisine de $\text{Li}_{0.4}\text{MnO}_2$), permet de constater la modification de la structure $\gamma\text{-MnO}_2$ initial (figure II.13). La largeur et le recouvrement des réflexions n'ont pas permis la détermination d'une maille. La comparaison de ce diagramme de diffraction RX avec ceux obtenus sur des composés issus de la lithiation chimique de $\gamma\text{-MnO}_2$ voisins par Thackeray *et coll.*¹⁶ et par Pistioia *et coll.*¹⁷ ou par lithiation électrochimique de HTMD par Ohzuku *et coll.*⁹ montre que le composé obtenu dans le cas présent diffère des composés cités dans la littérature, généralement décrits dans une maille orthorhombique isomorphe de celle de la ramsdellite et ayant pour paramètres de maille: $a \approx 10\text{ \AA}$, $b \approx 4.9\text{ \AA}$ et $c \approx 2.83\text{ \AA}$.

¹⁴ G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 383 (1966)

¹⁵ T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 40 (1990)

¹⁶ M. M. Thackeray, M. H. Rossouw, R. J. Gummow, D. C. Liles; K. Pearce, A. De Kock, W. I. F. David, S. Hull, *Electrochim. Acta*, **38**, 1259 (1993)

¹⁷ G. Pistioia, A. Antonini, D. Zane, M. Pasquali, *J. Power Sources*, **56**, 37 (1995)

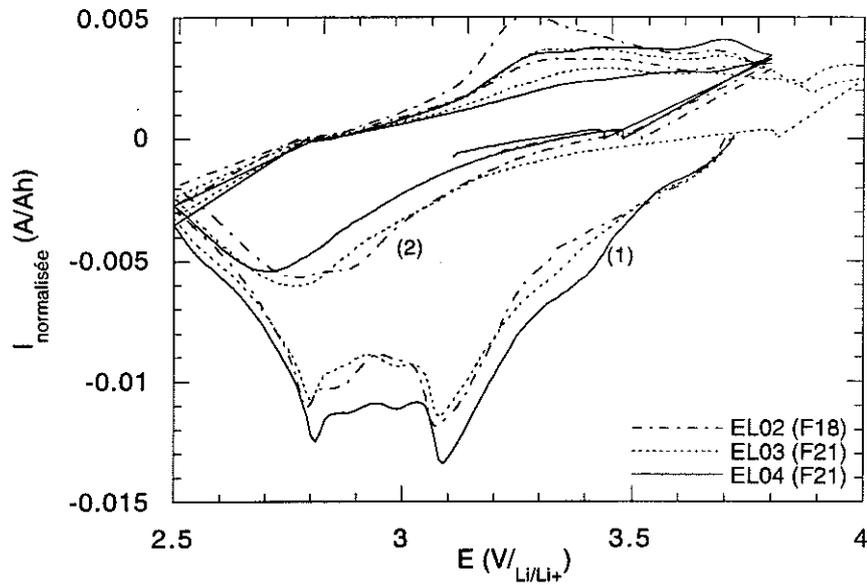


figure II.11: voltampérométrie de "ramsdellite" synthétique en électrolyte liquide à $v_b = 10 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$.

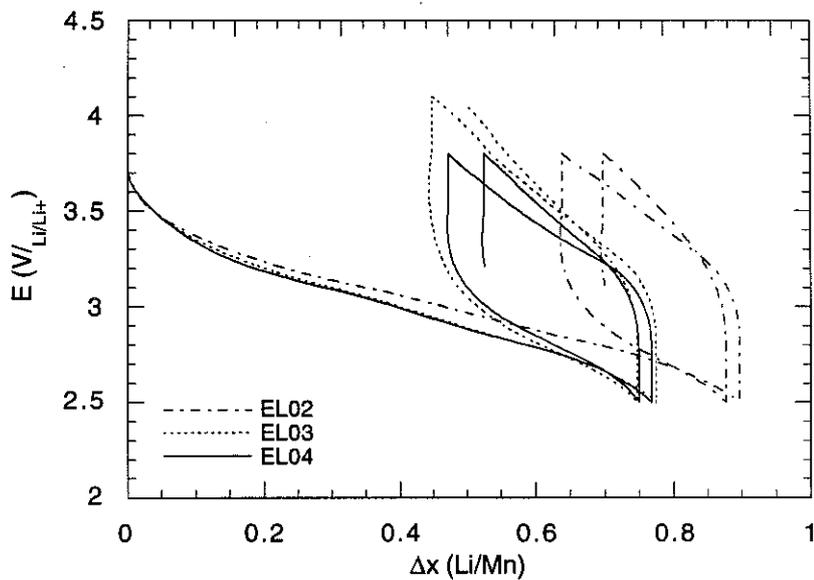


figure II.12: courbes de charge/décharge de ramsdellites synthétiques (F18, F21) au cours des deux premiers cycles.

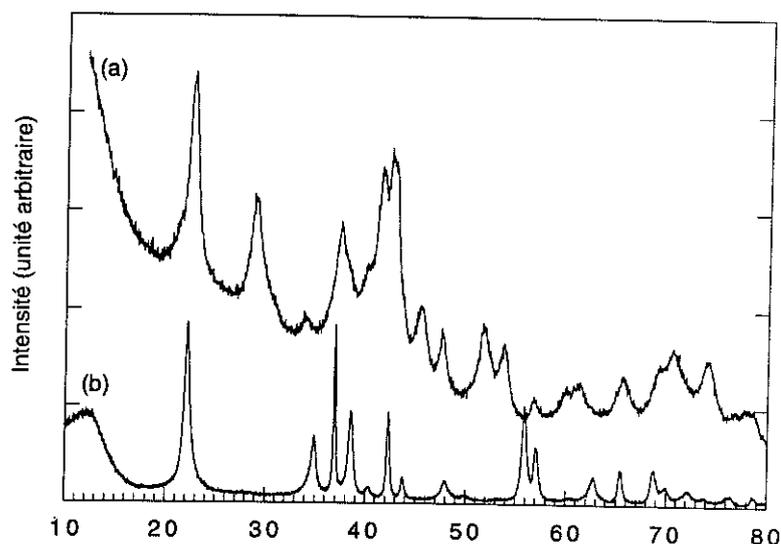


figure II.13: comparaison des diagrammes de diffraction RX de la ramsdellite synthétique initiale (b) et du composé obtenu en fin de 6ème recharge ($\approx Li_{0.4}MnO_2$)

II.1.9 Conclusion

Un $\gamma\text{-MnO}_2$ présentant un faible taux de défaut pyrolusite (de l'ordre de 0.10) et un taux de micromaclage de l'ordre de 20% a été synthétisé par voie chimique en milieu acide après optimisation des paramètres expérimentaux. Il constitue le composé synthétique le plus proche de la ramsdellite naturelle obtenu jusqu'à présent, et présente une morphologie remarquable en forme "d'oursins".

Contre toute attente, son comportement électrochimique et sa tenue structurale vis-à-vis de l'insertion et la désinsertion du lithium se sont avérés médiocres et ne permettent pas d'envisager l'utilisation de ce composé dans les accumulateurs au lithium.

II.2. Structures lamellaires: phyllomanganates

II.2.1. Introduction

La structure des manganates lamellaires, ou phyllomanganates, est la plus ouverte parmi les variétés de composés Mn-O. Succinctement décrite dans le chapitre I, elle est constituée d'un empilement de couches de type CdI₂, de composition voisine de MnO₂. Ces couches sont séparées par un espace occupé par d'autres cations A et éventuellement par des molécules d'eau. Leur formule chimique peut s'écrire A_xMnO₂·δzH₂O, où δ reflète la présence de lacunes de manganèse dans les feuillets de MnO₂.

Les synthèses classiques de phyllomanganates mettent en œuvre des réactions rédox en solution aqueuse, donnant des produits hydratés. Comme le montre le diagramme potentiel-pH du manganèse en solution aqueuse (figure II.14), il est théoriquement possible d'obtenir des oxydes de manganèse de valence +4 soit par réduction de permanganate, soit par oxydation de Mn²⁺. Des oxydes de manganèse lamellaires ont ainsi été préparés par plusieurs voies :

- réduction de MnO₄⁻ par le bromure ¹⁸, le peroxyde d'hydrogène ¹⁹, les anions thiosulfate ou nitrite ²⁰, le réducteur le plus communément utilisé étant Cl⁻ (milieu HCl) ²¹.
- oxydation de Mn(OH)₂ par l'oxygène gazeux ²², et plus rarement par le chlore, le peroxyde d'hydrogène ²³, ou le peroxodisulfate ²⁴.
- oxydation de Mn²⁺ par le permanganate ²⁵ ou l'hypochlorite.

Les composés les mieux cristallisés ont été obtenus par oxydation topotactique de l'hydroxyde de manganèse Mn(OH)₂. Ce composé possède en effet également une structure lamellaire hexagonale de type CdI₂. Ce composé s'oxyde tout d'abord en MnOOH, puis en *buserite* : phyllomanganate fortement hydraté de distance interfoliaire 10 Å. Un séchage à 80°C à l'air permet d'obtenir un phyllomanganate hydraté et stable à hygrométrie et température ambiante avec une distance intercouche d'environ 7Å, de type *birnessite*.

Cette synthèse ne peut se faire qu'en milieu alcalin, et la nature du cation A incorporé dans le phyllomanganate obtenu dépend du milieu employé (NaOH, KOH, CsOH, NH₄OH...) ^{6,26}. Il est à noter que LiOH fait exception et que dans ce cas on n'obtient pas un phyllomanganate de lithium, mais un spinelle désordonné ²⁷.

Les cations présents dans l'espace intercouche sont faiblement liés. Ceci explique que les phyllomanganates présentent souvent un désordre d'empilement important,

¹⁸ G. A. Kolta, A. A. Abdul Azim, B. S. Girgis, *J. Applied Chem.*, **21**, 154 (1971)

¹⁹ G. Sterr, A. Schmier, *Z. allg. anorg. Chem.*, **368**, 225 (1969)

²⁰ E. Narita, T. Okabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 523 (1980)

²¹ W. Buser, P. Graf, W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 2322 (1954)

²² A. D. Wadsley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1781 (1950)

²³ J. C. Charenton, *Thèse*, Grenoble (1984)

²⁴ K. M. Parida, S. B. Kanungo, B. R. Sant, *Electrochim. Acta*, **26**, 435 (1981)

²⁵ S. W. Donne, G. A. Lawrance, D. A. J. Swinkel, *Mat. Res. Bull.*, **30**, 859 (1995)

²⁶ P. Strobel, J.-C. Charenton, *Rev. Chim. Minér.*, **23**, 125 (1986)

²⁷ P. Strobel, S. Rohs, F. Le Cras, *J. Mat. Chem.*, **6**, 1591 (1996)

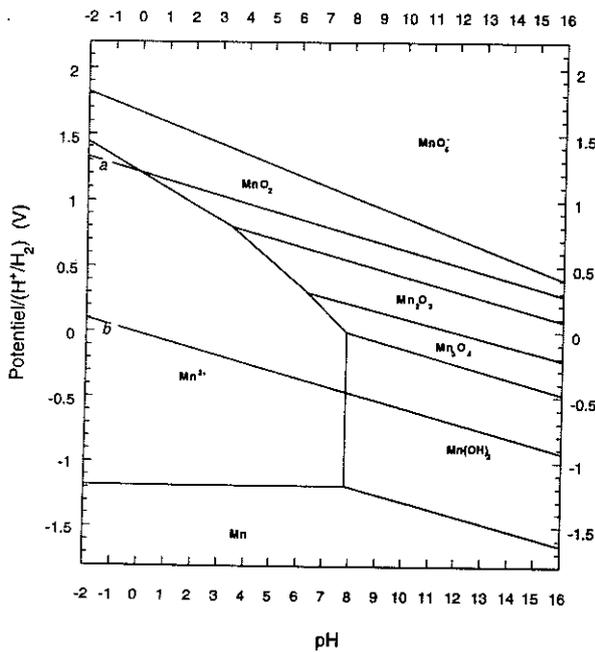


figure II.14: diagramme d'équilibre tension-pH du manganèse en solution aqueuse à 25°C (activité = 1).²⁸

qui se traduit par des diagrammes de diffraction de rayons X peu exploitables : raies larges et peu nombreuses, dominées par la famille (00l). Chimiquement, ces faibles liaisons favorisent les échanges d'ions, et permettent d'obtenir pratiquement des phyllomanganates 'à la carte' en utilisant des solutions concentrées de divers cations²⁹. Ici encore, le lithium fait exception, comme nous allons le voir.

Ce désordre dans la structure, allié aux faibles liaisons dans l'espace inter-feuillets, est a priori favorable à l'intercalation, en particulier vis-à-vis des distorsions Jahn-Teller, moins perturbatrices ici que dans le cas de structures plus rigides, comme les spinelles.

Dans l'optique d'une utilisation de ces composés dans des accumulateurs au lithium – donc en milieu anhydre – Charenton *et coll.*³⁰ ont montré par des mesures conjointes de diffraction X et de thermogravimétrie que la structure lamellaire reste stable en l'absence de molécules d'eau. La déshydratation provoque simplement une réduction de l'espace intercouche et donc du paramètre c relatif à la maille pseudo-hexagonale. c ne dépend alors plus que de la nature du cation A.

Le présent chapitre décrit la synthèse et les propriétés de différents phyllomanganates dont un phyllomanganate de lithium nouveau, obtenu grâce à un procédé en trois étapes, ainsi que leur comportement vis-à-vis de l'insertion du lithium.

²⁸ M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris (1963)

²⁹ P. Le Goff, N. Baffier, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, *Mat. Res. Bull.*, **31**, 63 (1996)

³⁰ J.C. Charenton, P. Strobel, *Solid State Ionics*, **24**, 333 (1987)

II.2.2. Réaction topotactiques – synthèse du phyllomanganate de lithium ³¹

II.2.2.1. Modes opératoires

L'ensemble des synthèses ont été réalisées avec des réactifs de qualité analytique (Merck ou Prolabo), dans de la verrerie standard Pyrex[®]. Après réaction, chacun des composés obtenus a été rincé sur un fritté jusqu'à obtention d'un pH neutre et a subi un séchage prolongé dans une étuve à 80°C afin de faire disparaître toute trace de phase de type busserite (phyllomanganate 10 Å).

Pour la synthèse du phyllomanganate de sodium, l'influence de la température sur la stabilisation de la structure CdI_2 au cours de l'oxydation semble déterminante. En milieu NaOH , McKenzie³² a montré qu'à température ambiante, l'oxydation du manganèse ne progresse pas au-delà de $+2.67$ (Mn_3O_4) et qu'il faut abaisser la température du milieu réactionnel en-deçà de 5°C pour obtenir un phyllomanganate.

Le dispositif expérimental (figure II.15) comporte un dispositif cryogène (Neslab PBC-75II) permettant de stabiliser à une température de 2°C 4 l d'une solution de NaOH 3M. On y ajoute goutte à goutte 1 l d'une solution de MnSO_4 2 M, tout en y faisant passer un courant d'oxygène (L'Air Liquide 99.5%) à travers un fritté, sous agitation vigoureuse. Le barbotage d'oxygène est maintenu 15 heures.

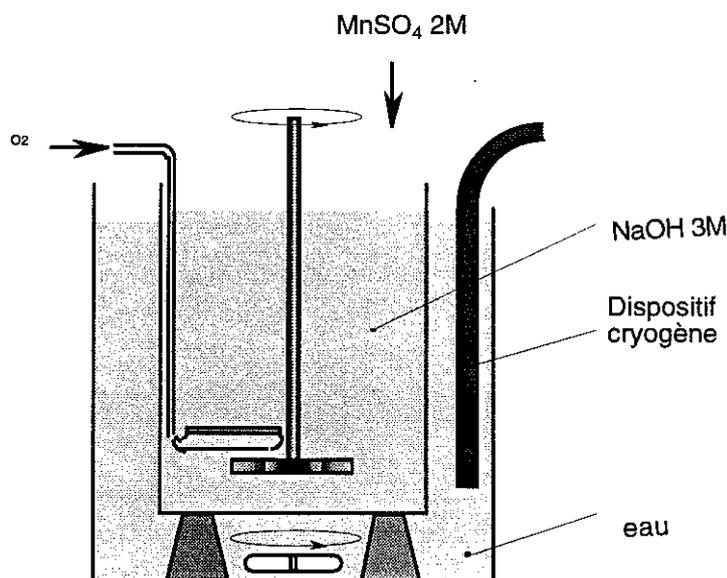


figure II.15: dispositif expérimental pour la synthèse du phyllomanganate de sodium

• Réactions topotactiques du phyllomanganate de sodium

Le passage phyllomanganate de sodium → phyllomanganate de manganèse a été mis au point par Giovanoli ³³, par traitement acide. Le mode opératoire utilisé ici comprenait 2.5g de phyllomanganate de sodium, traités dans 200 ml d'acide nitrique

³¹ S.Rohs, P. Strobel, F. Le Cras, *Mat. Res. Bull.*, **31** (1996) sous presse

³² R. M. Mc Kenzie, *Mineral. Mag.*, **38**, 493 (1971)

³³ R. Giovanoli, E. Staehli, W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 543 (1970)

0.5M à 43-46°C pendant 8 heures.

Le phyllomanganate de lithium ne pouvant être synthétisé directement à partir de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, sa préparation par échange d'ions a été tentée. Plusieurs essais ont été effectués avec comme matériau de départ du phyllomanganate de sodium ou de manganèse en milieu LiOH (0.1-1M) ou LiCl (1M) à température ambiante. Des tentatives supplémentaires ont été réalisées en solution plus concentrée (LiOH 4M) ou à température plus élevée ($\approx 100^\circ\text{C}$). L'ensemble des réactions étudiées est schématisé dans la figure II.16.

II.2.2.2. Résultats

• Analyse chimique

Les pourcentages massiques en sodium, lithium et manganèse ont été déterminés par spectrométrie d'absorption atomique. La valence moyenne du manganèse a été mesurée par dosage rédox. Ces données ont permis de calculer les formules approchées de ces composés, regroupées dans le tableau II.3.

On constate que le traitement acide n'a pas pour conséquence un simple échange d'ions $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ mais que le milieu nitrique conduit également à une légère augmentation de la valence du manganèse de 3.65 à 3.76.

Les essais de synthèse directe de phyllomanganate de lithium en milieu LiOH (non détaillés ici) ou de synthèse par échange d'ions à partir du phyllomanganate de sodium confirment l'impossibilité d'obtenir un phyllomanganate de lithium pur par ces voies simples.

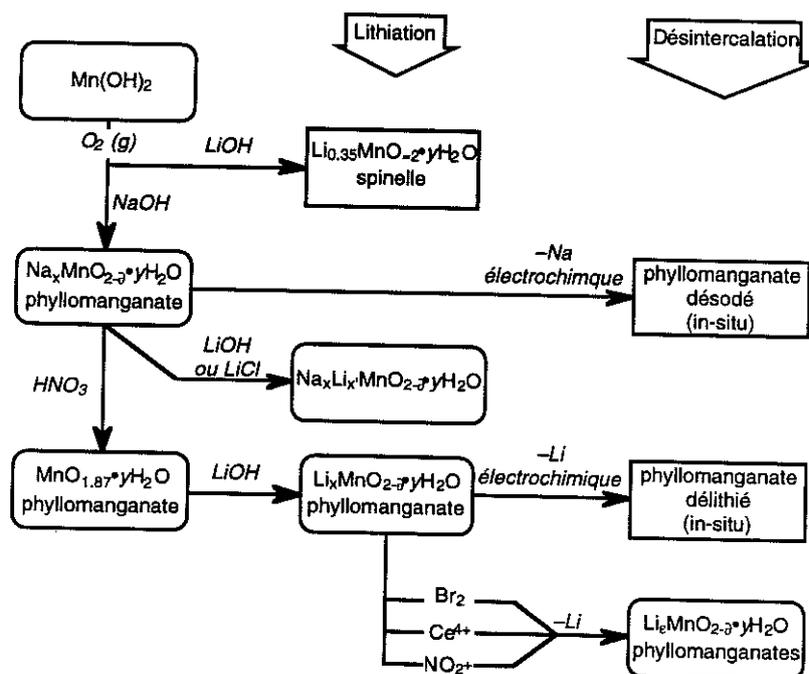


figure II.16.: organigramme des synthèses 30

Ech	Conditions de synthèse	%Mn	%Na	%Li	Formule	$\nu(\text{Mn})$
17	MnSO ₄ + NaOH 3M + O ₂ (15h 2°C)	51.37	4.1	-	Na _{0.19} MnO _{1.92} ·1.06H ₂ O	3.65
17b	17 + HNO ₃ 0.5M (8h 45°C)	56.98	0.2	-	MnO _{1.88} ·0.64H ₂ O	3.75
S10	17 + HNO ₃ 0.5M (20h 45°C)	54.69	-	-	MnO _{1.89} ·0.85H ₂ O	3.77
17c	17b + LiOH 0.1M (24h 20°C)	54.39	0.3	1.73	Li _{0.25} MnO _y ·zH ₂ O	-
S2	S10 + LiOH 1M (24h 20°C)	55.54	-	1.76	Li _{0.25} MnO _{2.01} ·0.56H ₂ O	3.78
S11	S10 + LiOH 1M (24h 20°C)	52.62	-	1.93	Li _{0.29} MnO _{2.03} ·0.82H ₂ O	3.78
17d	éch.17b + LiOH 1M (24h 20°C)	54.75	0.2	1.62	Li _{0.24} MnO _y ·zH ₂ O	-
17e	éch.17 + LiOH 2M (24h 102°C)	-	-	-	Li ₂ MnO ₃ [*]	-
20	éch.17 + LiCl 1M (24h 20°C)	52.58	2.73	1.05	Na _{0.12} Li _{0.16} MnO _{1.98} ·0.77H ₂ O	3.69

* réaction non topotactique

tableau II.3: résultats des analyses chimiques

A partir du phyllomanganate de manganèse, par contre, l'échange d'ions en milieu LiOH mène à un composé lithié, de composition indépendante de la concentration, du moins dans le domaine 0.1M-1M considéré. La teneur en alcalin et la valence du manganèse ne sont pas modifiées de manière significative dans cette réaction. Un phyllomanganate de lithium a donc été obtenu ici pour la première fois, par cette voie en trois étapes.

II.2.3. Propriétés des phyllomanganates

II.2.3.1. Morphologie

L'étude par microscopie électronique des échantillons 17 (Na), 17b (Mn) et 17d (Li) confirme la présence et le maintien d'une structure lamellaire au cours des réactions de chimie douce. Les examens en microscopie électronique (figure II.17) montrent des grains en plaquettes, dont les feuilletts sont nettement visibles. Ceux-ci sont de faible épaisseur ($< 0.05 \mu\text{m}$) et de taille $< 1 \mu\text{m}^2$ (figures II.17-18).

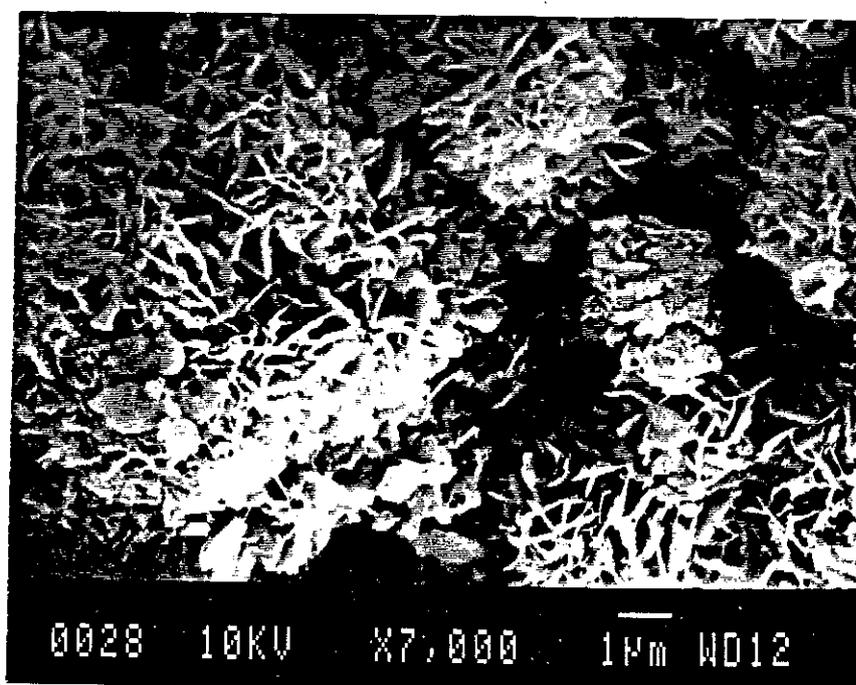
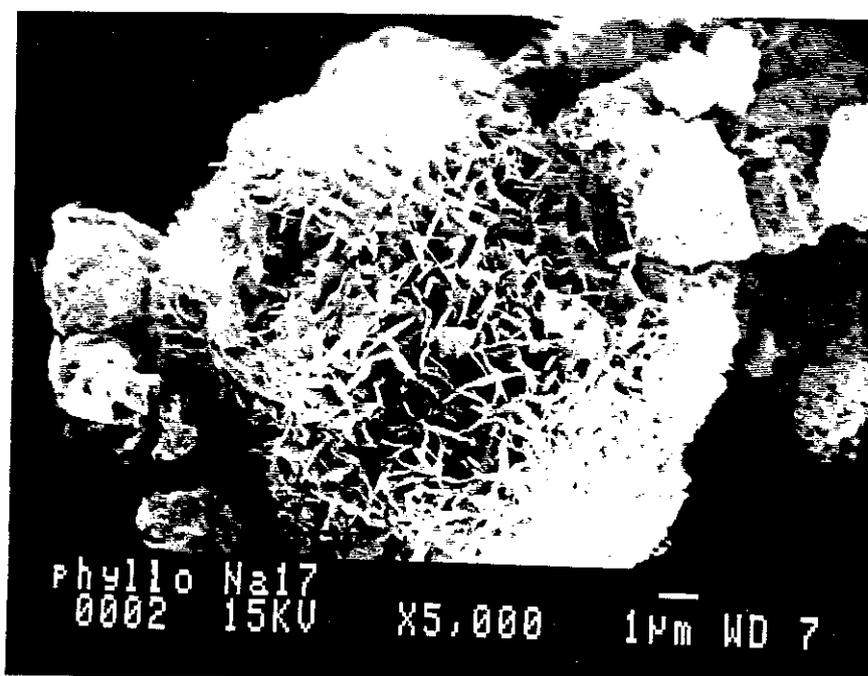


figure II.17: photographies au MEB des échantillons 17 (phyllosilicate de sodium) et 17d (phyllosilicate de lithium).



figure II.18: photographie au MET en champ sombre du phylломanganate de lithium (grossissement 24000).

II.2.3.2. Caractérisation structurale

Les diagrammes de diffraction X de ces échantillons (figure II.19) montrent clairement le caractère topotactique de ces réactions et l'obtention d'un nouveau phylломanganate de lithium. La maille du phylломanganate de sodium est monoclinique et ses paramètres sont en accord avec les résultats de Post³⁴ (voir affinement tableau II.4). La structure est schématisée sur la figure II.20. Pour les autres phylломanganates, obtenus par échange d'ions ultérieur, la faible résolution des raies de diffraction ne permet de distinguer que la sous-structure hexagonale.

h	k	l	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{calc}$	d_{calc}	FWHM
0	0	1	12.424	12.417	7.122	0.348
0	0	2	24.989	24.984	3.556	0.388
2	0	-1	35.002	35.001	2.559	0.411
2	0	0	35.725	35.684	2.514	0.330
1	1	0	36.285	36.261	2.475	0.569
1	1	-1	37.078	37.046	2.424	0.431
2	0	1	40.684	40.652	2.217	0.816
1	1	2	42.068	42.036	2.149	0.845
2	0	2	48.858	48.827	1.863	0.792
1	1	-3	50.097	50.066	1.819	1.31
0	0	4	51.519	51.288	1.779	0.496
3	1	-1	63.073	63.073	1.472	0.740
3	1	0	64.493	64.493	1.443	0.740
0	2	0	65.610	65.602	1.421	0.740

Maille: $a=5.165(2)$ $b=2.844(1)$
 $c=7.316(4)$ $\beta=103.21(4)$
 $R=0.04\%$

tableau II.4: résultat de l'affinement de la maille monoclinique de l'échantillon 17 (Na)

³⁴ J. E. Post, D. R. Veblen, *Amer. Mineralogist*, **75**, 477 (1990)

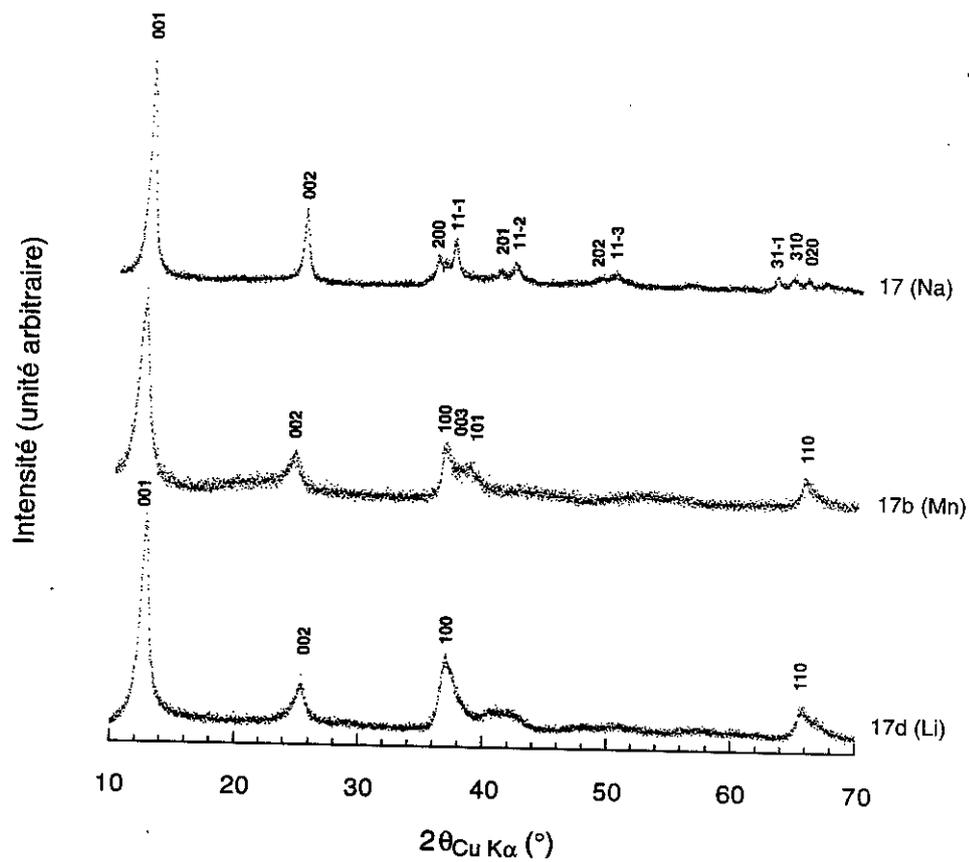


figure II.19: diagrammes de diffraction X des échantillons 17(Na), 17b(Mn) et 17d(Li)

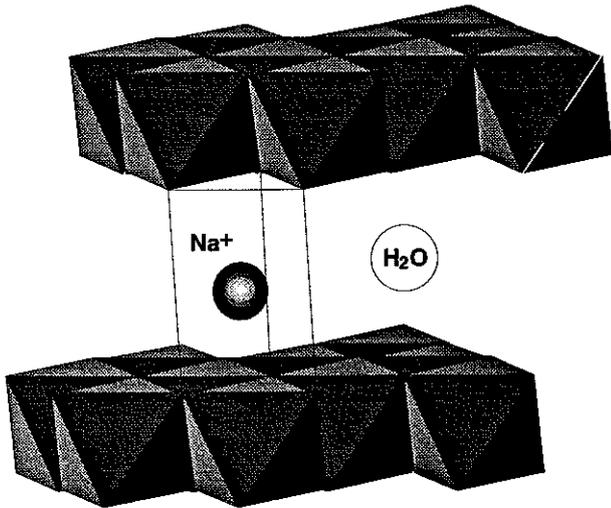


figure II.20: localisation du sodium en environnement prismatique (d'après ²⁰)

La diffraction électronique (figure II.21) effectuée sur des grains de phyllomanganate de lithium confirme la symétrie hexagonale de l'arrangement atomique dans les feuillets et leur orientation préférentielle perpendiculairement à l'axe c de la maille hexagonale. On note également la présence de trainées de diffusion le long des directions $[100]$ et $[010]$ du réseau réciproque, indiquant un désordre atomique partiel. Sur un échantillon refroidi à l'aide d'un porte-échantillon porté à 77K (figure II.21b), on constate une forte atténuation de ces trainées de diffusion, montrant le caractère essentiellement dynamique du désordre observé au voisinage de la température ambiante. On note cependant la persistance vers 77K d'une fraction de ce désordre, fraction qui est donc de type statique.

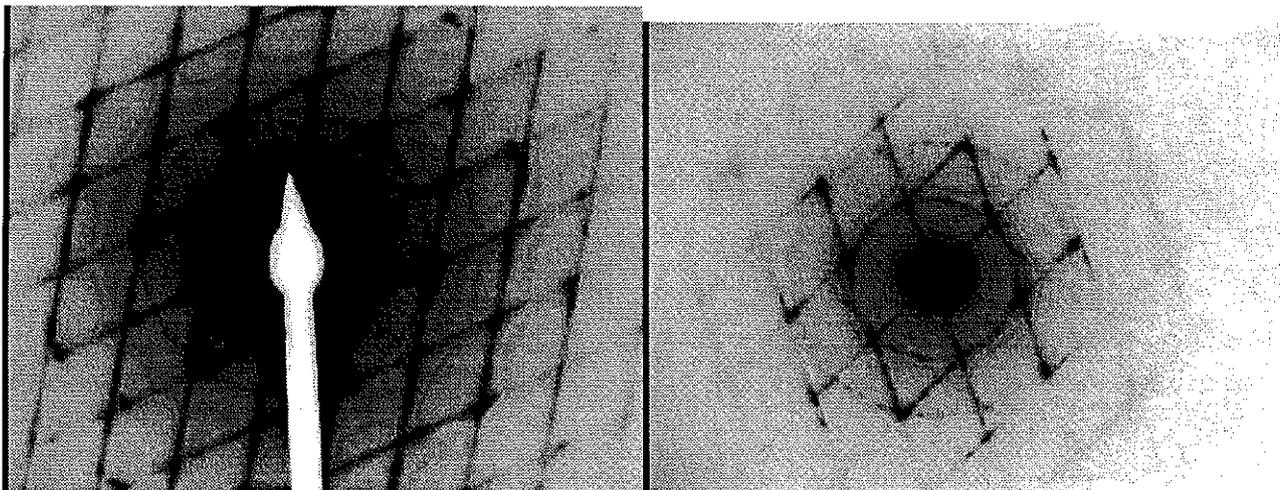


figure II.21a,b: diagramme de diffraction électronique du phyllomanganate de lithium S11 (a) à température ambiante, (b) refroidi à 77K par l'azote liquide.

II.2.3.3. Comportement magnétique

La susceptibilité magnétique des phyllomanganates de sodium et de lithium suit une loi de Curie-Weiss (figure II.22). Les valeurs observées pour le phyllomanganate de lithium sous champ faible et jusqu'à 4K ne mettent pas en évidence de déviation significative susceptible de traduire un passage à un ordre ferromagnétique. Les moments magnétiques observés pour ces deux composés sont légèrement inférieurs à ceux calculés pour un modèle ne prenant en compte que la contribution de spin (tableau II.5).

Echantillon	V_{Mn}	μ_b (spin) (M.B.)	μ_b^{eff} (M.B.)	Constante de Weiss $\theta(K)$
17 (Na)	3.48	4.43	4.03	- 41
S11 (Li)	3.78	4.12	3.89	- 66

tableau II.5: constantes déduites des courbes d'évolution de susceptibilité magnétique.

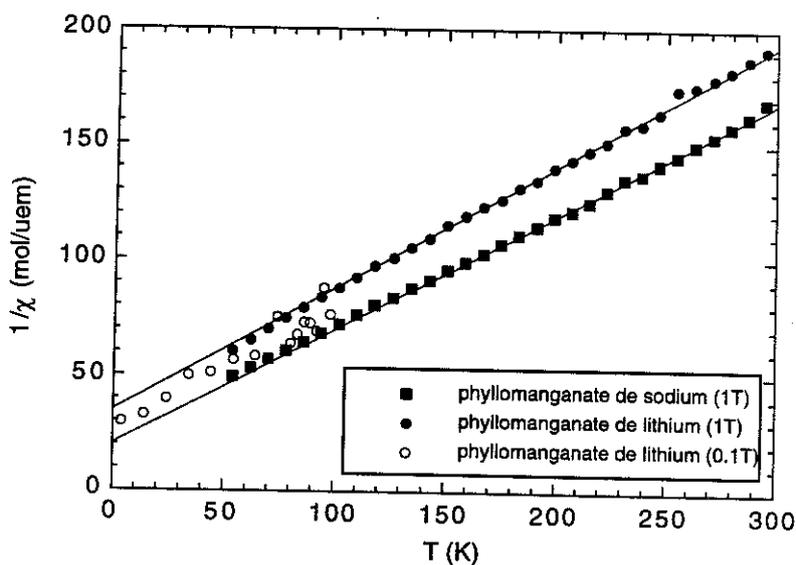
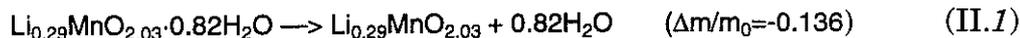


figure II.22: susceptibilité magnétique de phyllomanganates de sodium (échantillon 17) et de lithium (S11).

II.2.3.4. Stabilité thermique

La diffraction X effectuée sur l'échantillon S11 après traitement à 500°C sous oxygène (figure II.24) montre une transformation de la structure lamellaire en un composé de structure spinelle de paramètre de maille proche de 8.19 Å (avec présence probable de γ -MnO₂ ("bosse" à 20°)). La perte de masse observée est en accord avec une déshydratation complète du composé lamellaire:



Les trois pics de DTG observés correspondent donc à différentes étapes de déshydratation. En attribuant la première étape à 53°C à la perte d'eau adsorbée, la seconde à 130°C au départ d'eau moléculaire présente entre les feuillets et la troisième autour de 300°C à l'évaporation d'eau structurale (groupements -OH), ceci permet d'affiner la description de la formule de ce composé:

[30 ≤ T ≤ 80 ; Δm/m₀ = -0.020]:



[80 ≤ T ≤ 240 ; Δm/m₀ = -0.109]:

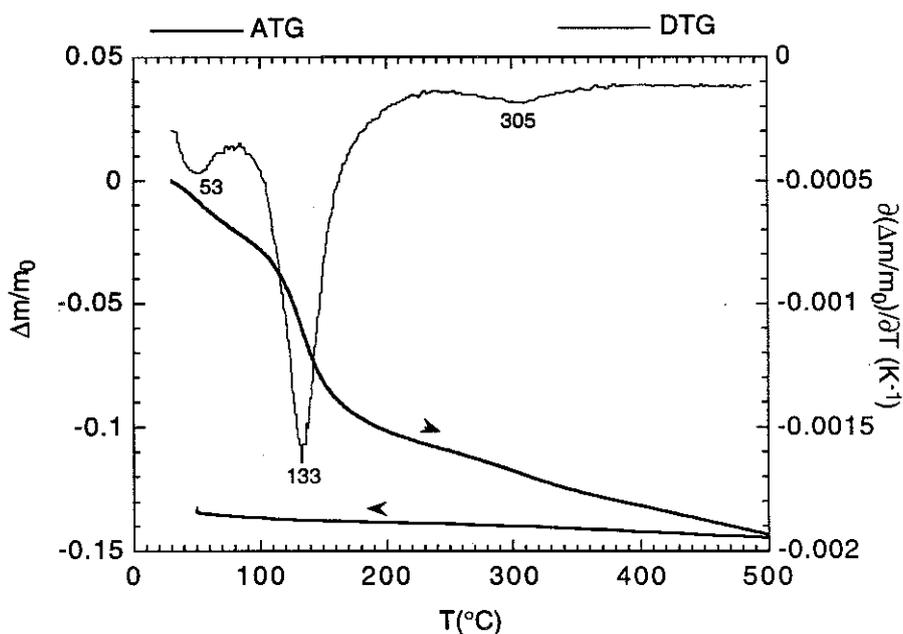


figure II.23 : thermogramme du phyllomanganate de lithium S11 sous oxygène (montée à 1°C·min⁻¹, palier de 30 minutes à 500°C, descente à 10°C·min⁻¹).

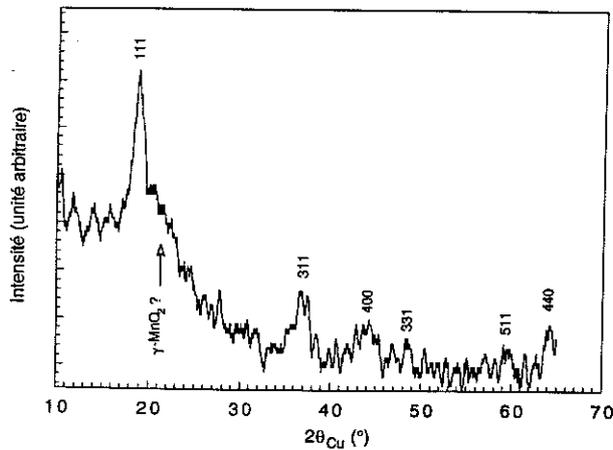
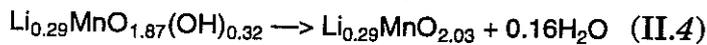


figure II.24: diagramme de diffraction RX du phyllo-manganate de lithium traité à 500°C sous oxygène. Les réflexions d'une maille cubique F de paramètre $a = 8.19 \text{ \AA}$ sont indiquées.

La dernière étape à 300°C permettant l'élimination des groupements hydroxyles est vraisemblablement à l'origine de la transformation de la structure lamellaire en structure spinelle:

[$240 \leq T \leq 400$; $\Delta m/m_0 = -0.134$]:



La perte de masse observée au-delà de 400°C ne peut être due qu'à un dégagement d'oxygène, partiellement réversible jusqu'à 500°C environ comme le montre la courbe de refroidissement. Au-delà, le mélange spinelle - $\gamma\text{-MnO}_2$ continue à perdre lentement de l'oxygène jusqu'à 500-570°C, température limite de stabilité des bioxydes de manganèse, où il se transforme en LiMn_2O_4 et Mn_2O_3 (figure II.25).

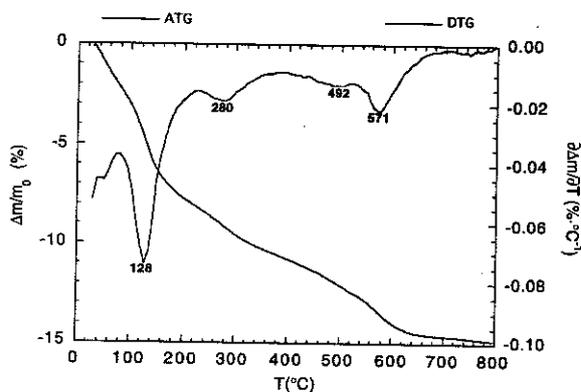


figure II.25: thermogramme du phyllo-manganate de lithium (échantillon 17d) sous oxygène à $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

II.2.4. Désintercalation chimique du lithium

II.2.4.1. Mode opératoire

Les essais de délithiation chimique du phyllomanganate de lithium ont été réalisés à température ambiante dans différents milieux oxydants, soit par ordre de pouvoir oxydant croissant:

- Br₂ en solution 0.2M dans l'eau.
- Br₂ en solution 0.13M dans de l'acétonitrile asséché sur tamis moléculaire.
- Ce⁴⁺ (Ce(NO₃)₄·2NH₄NO₃) en solution aqueuse 0.2M (=> pH≈1-2).
- NO₂BF₄ en solution 0.025M dans de l'acétonitrile asséché sur tamis moléculaire.

Pour chacune de ces synthèses, environ 1g de phyllomanganate de lithium a été dispersé dans 300ml de solution oxydante.

II.2.4.2 Résultats

Ech	Conditions de synthèse	%Mn	%Li	Formule	$\nu(\text{Mn})$
S3	S2 + Br ₂ /H ₂ O 0.2M (48h 20°C)	57.21	0.05	Li _{0,01} MnO _{1,85} ·0.64H ₂ O	3.70
S9	S2 + Br ₂ /CH ₃ CN 0.2M (48h 20°C)	55.96	0.42	Li _{0,06} MnO _{1,92} ·0.67H ₂ O	3.79
S4	S2 + Ce ⁴⁺ 0.2M (48h 20°C)	38.30	0.02	**	-
S6	S2 + NO ₂ ⁺ /CH ₃ CN 0.02M (36h 20°C)	54.50	0.07	Li _{0,01} MnO _{1,88} ·0.87H ₂ O	3.75

** dosage rédox impossible, présence de Ce (17-19 % en masse) détectée par analyse X.

tableau II.6: résultats des essais de désintercalation chimique du lithium

Les résultats résumés dans le tableau II.6 montrent que les échantillons obtenus sont effectivement délithiés. On constate cependant que l'extraction du lithium de la structure lamellaire n'entraîne pas une augmentation de la valence du manganèse, ce qui laisse supposer qu'aucune réaction rédox mettant en jeu du manganèse n'a eu lieu. Les produits délithiés sont alors similaires à ceux obtenus lors du traitement acide du phyllomanganate de sodium.

II.2.5. Comportement électrochimique

L'étude du comportement électrochimiques des phyllomanganates obtenus vis-à-vis de l'insertion du lithium a été effectuée en électrolyte liquide: solution 1M de LiClO_4 dans un mélange carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, diméthoxyéthane (1:1:2).

Des essais de réalisation d'accumulateurs à électrolyte solide polymère ont été tentés sans succès. La forte surface spécifique de ces composés est sans doute à l'origine des échecs rencontrés pour l'élaboration de l'électrode positive: couches friables, capacités observées inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux capacités nominales attendues.

II.2.5.1. Caractéristiques charge-décharge

L'évolution du potentiel en fonction du taux d'insertion de lithium x au cours du premier cycle décharge/charge (figure II.27) fait apparaître une décroissance continue et progressive du potentiel en fonction de Δx , ainsi que l'absence d'un plateau de potentiel. Les voltampérogrammes $I=f(E)$ correspondants (figure II.26) montrent, en effet, la présence de larges pics de courant de réduction (décharge) et d'oxydation (charge) respectivement de 3.2 à 2.6V et de 2.9 à 3.5V. Le chevauchement de ces pics sur un domaine de potentiel de plusieurs centaines de millivolts permet d'affirmer que les réactions d'insertion et de désinsertion du lithium ne mettent pas en jeu un système biphasé comme c'est le cas avec $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$.

La forme des voltampérogrammes des phyllomanganates de sodium et de lithium est similaire de l'un à l'autre. On notera cependant le décalage en potentiel de l'ordre de 400 mV du pic de réduction du phyllomanganate de lithium (2.55V) par rapport à celui du phyllomanganate de sodium (2.9V) et l'oxydation en deux étapes du composé lithié (pics à 3.25 et 3.75V).

Ces différences peuvent être dues à une ouverture plus faible de la structure du phyllomanganate de lithium déshydraté par rapport à celle du composé de sodium. Le manganèse présent dans ces composés étant de valence inférieure à +4, il est théoriquement possible d'oxyder ceux-ci et de débiter le cyclage par une charge. Ceci a été réalisé avec l'accumulateur EL34 contenant du phyllomanganate de sodium (figure II.28). Il a été possible de faire passer jusqu'au potentiel de coupure à 4.25 V, une quantité de charge quelque peu supérieure à celle nécessaire à l'extraction complète du sodium de la structure (début de l'oxydation de l'électrolyte). On remarque surtout la présence d'une réaction d'oxydo-réduction réversible révélée par un pic à 4.05 V en oxydation, également présent en réduction à 3.85 V. Ceci indique qu'il est possible d'extraire électrochimiquement au moins une partie du sodium de la structure dans un accumulateur au lithium; il n'est pas à exclure qu'une partie du sodium ait déjà été remplacé par échange d'ions par du lithium présent dans l'électrolyte.

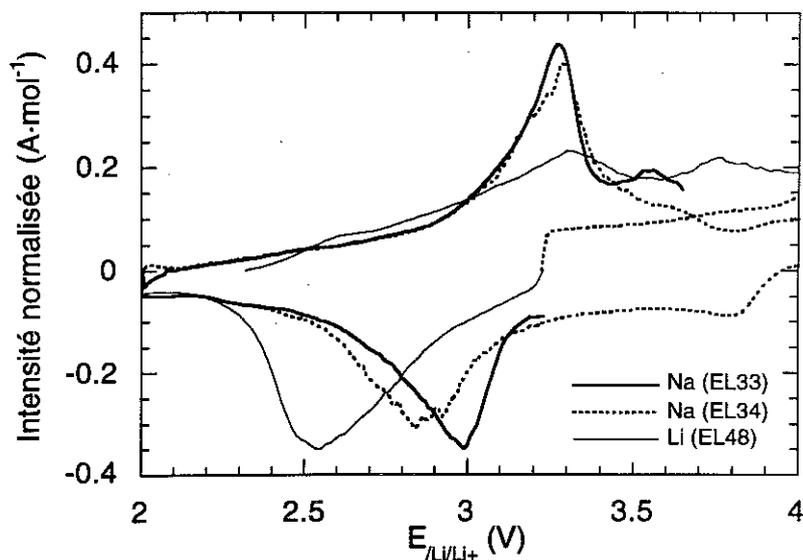


figure II.26: voltampérogrammes à balayage de potentiel $10\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$ des phyllomanganates de sodium (échantillon 17) et de manganèse (17b): premier cycle charge / décharge.

A noter que des essais relatifs à l'utilisation de phyllomanganate de sodium dans des accumulateurs à anode de lithium et contenant un électrolyte à base de perchlorate de sodium ont été réalisés par Bach *et coll.*³⁵

Par la suite, aucune différence significative de comportement n'est observée entre un accumulateur ayant débuté un cyclage par une charge et un autre par une décharge. Le bilan faradique fait apparaître qu'environ $240\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ de phyllomanganate déshydraté - correspondant à 0.8Li^+ par atome de manganèse - sont échangés en charge ou en décharge durant les premiers cycles (cyclage entre $2\text{--}4.2\text{V}$) (figure II.29). La capacité échangée est alors proche de la capacité théorique de $305\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ attendue pour l'insertion d'un ion Li^+ par atome de manganèse ($\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$).

³⁵ S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier, *Electrochim. Acta*, **38**, 1695 (1993)

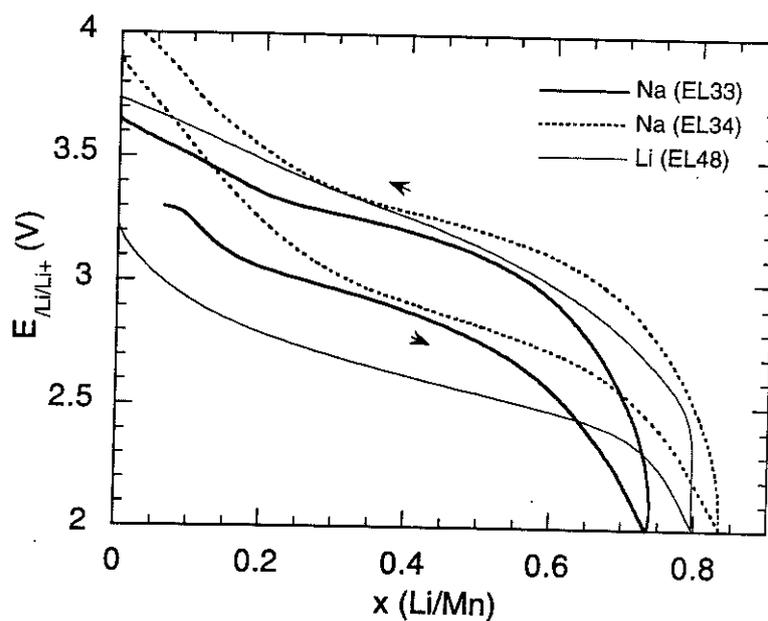


figure II.27: courbes de décharge à $10\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$ des phyllo-manganates de sodium et de lithium en fonction du taux d'insertion en lithium (Δx) (premier cycle complet).

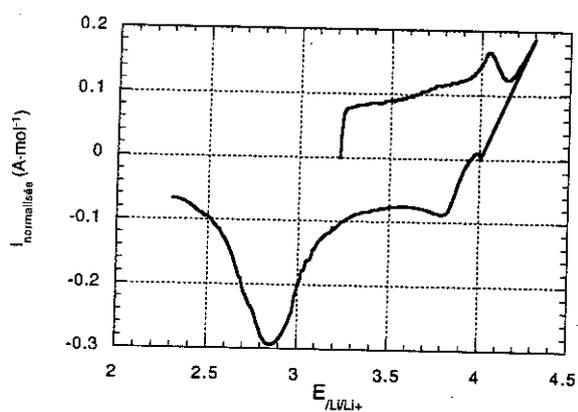


figure II.28: premier cycle ayant débuté par une charge du phyllo-manganate de sodium ($v_b = 10\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$).

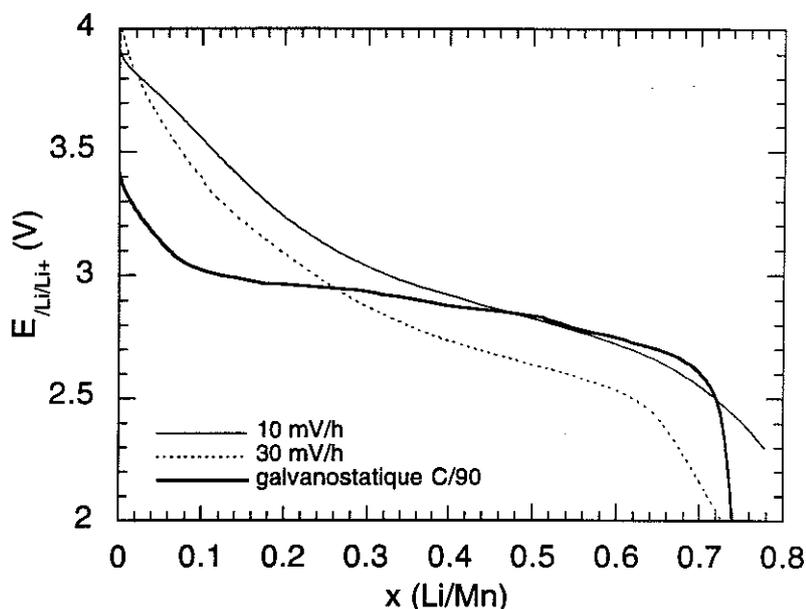


figure II.29: courbes de décharge du phyllomanganate de sodium entre 2 et 4 V pour différentes vitesses d'insertion.

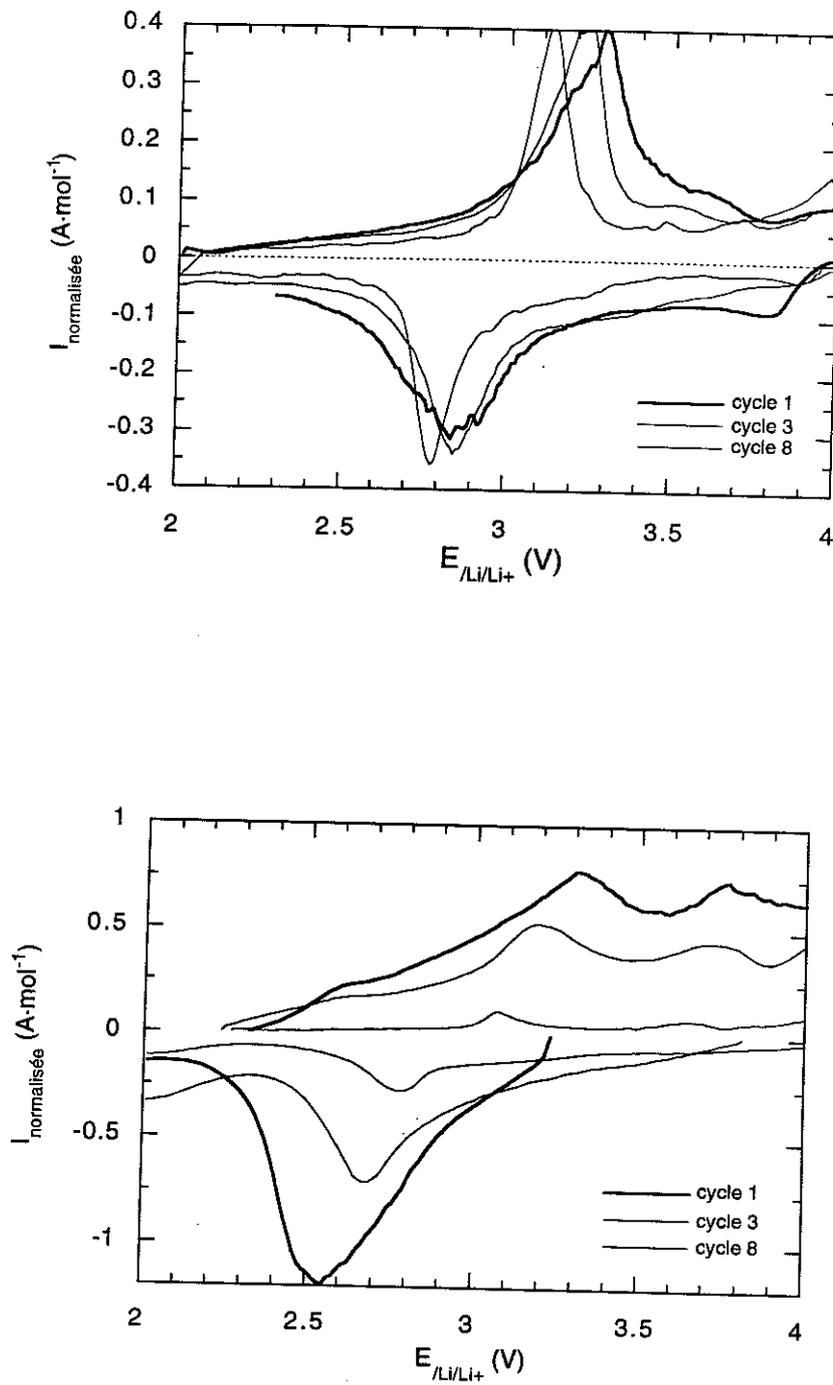
II.2.5.2. Evolution au cyclage

Les figures II.30a et II.30b montrent l'évolution des voltampérogrammes des composés sodé et lithié. Dans le premier cas, on constate que les pics ont tendance à s'affiner et que les surtensions se réduisent autour du phénomène se déroulant à 3V. Les arguments avancés précédemment en faveur de l'insertion du lithium dans un milieu monophasé ne sont plus valables; le voltampérogramme enregistré au cours du huitième cycle est comparable avec celui obtenu pour un composé de type $LiMn_2O_4$ de structure spinelle. Dans le cas du phyllomanganate de lithium, le phénomène d'affinement des pics n'apparaît pas et l'allure de l'ensemble des pics est conservée. En revanche, l'émergence d'un comportement biphasé, bien que ténue, est effective autour de 3V.

En ce qui concerne l'évolution de la capacité, on constate une diminution progressive de celle-ci dans le cas des deux composés. La capacité mise en jeu par le composé lithié est toujours inférieure à celle de la birnessite, celle-ci étant réduite au bout de 8 cycles à $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ dans le premier cas contre $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ dans le deuxième.

Comme le montre le diagramme de diffraction X réalisé sur un phyllomanganate de lithium électrochimiquement délithié, une simple charge a peu d'effet sur la structure lamellaire du produit (figure II.31). Celui-ci ayant eu la possibilité de se réhydrater à l'air, on observe des paramètres de maille hexagonaux de 7.06 et de 2.83 Å, peu

différents de ceux du produit initial.



Figures II.30: évolution des voltampérogrammes à 10 mV·h⁻¹ des phyllosilicates de sodium (en haut) et de lithium (en bas) au cours des cycles charge-décharge

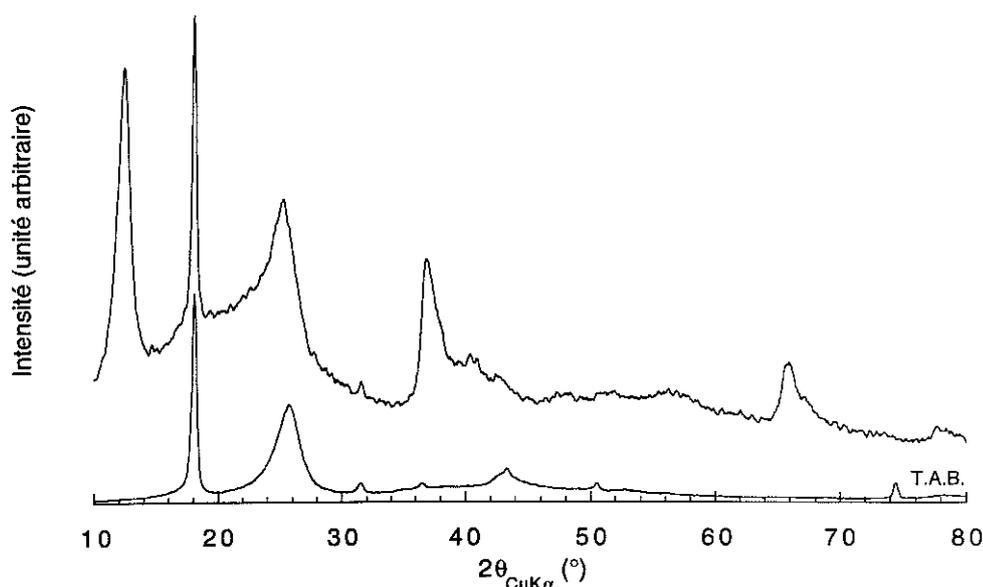


figure II.31: diffractogramme RX d'une électrode positive à base de phyllomanganate de lithium [EL47] après une charge à 4.3 V; la courbe inférieure indique la contribution des autres constituants de l'électrode (TAB + électrolyte)

L'insertion du lithium ou la succession de cycles d'insertion et de désinsertion font par contre disparaître toute trace de structure lamellaire. Les diagrammes présentés figures II.32 et II.33 et acquis dans les mêmes conditions que le précédent ne font apparaître aucune réflexion nette autour de 7 Å. En comparant ces diagrammes avec celui d'une électrode contenant un oxyde de manganèse de structure spinelle, on note pour les phyllomanganates de sodium la présence de réflexions indexables dans une maille cubique F de 8.19(1) Å. Le spectre du phyllomanganate de lithium après cyclage ne fait apparaître aucune information nette relative à la présence d'une phase cubique ou d'une autre symétrie.

Compte tenu de l'évolution des voltampérogrammes au cours du cyclage du phyllomanganate de sodium et de la mise en évidence d'un composé de maille cubique F de 8.19 Å, il est possible de conclure que le phyllomanganate se transforme progressivement en un oxyde de structure spinelle insérant et désinsérant du lithium selon un processus diphasé proche de celui observé pour LiMn_2O_4 . La présence de réflexions relatives à une phase quadratique isomorphe de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ dans les spectres [EL54] et [EL53] n'est pas à exclure (pics à 31 et à 38°), mais celles-ci ne sont pas suffisamment résolues et nombreuses pour être exploitées.

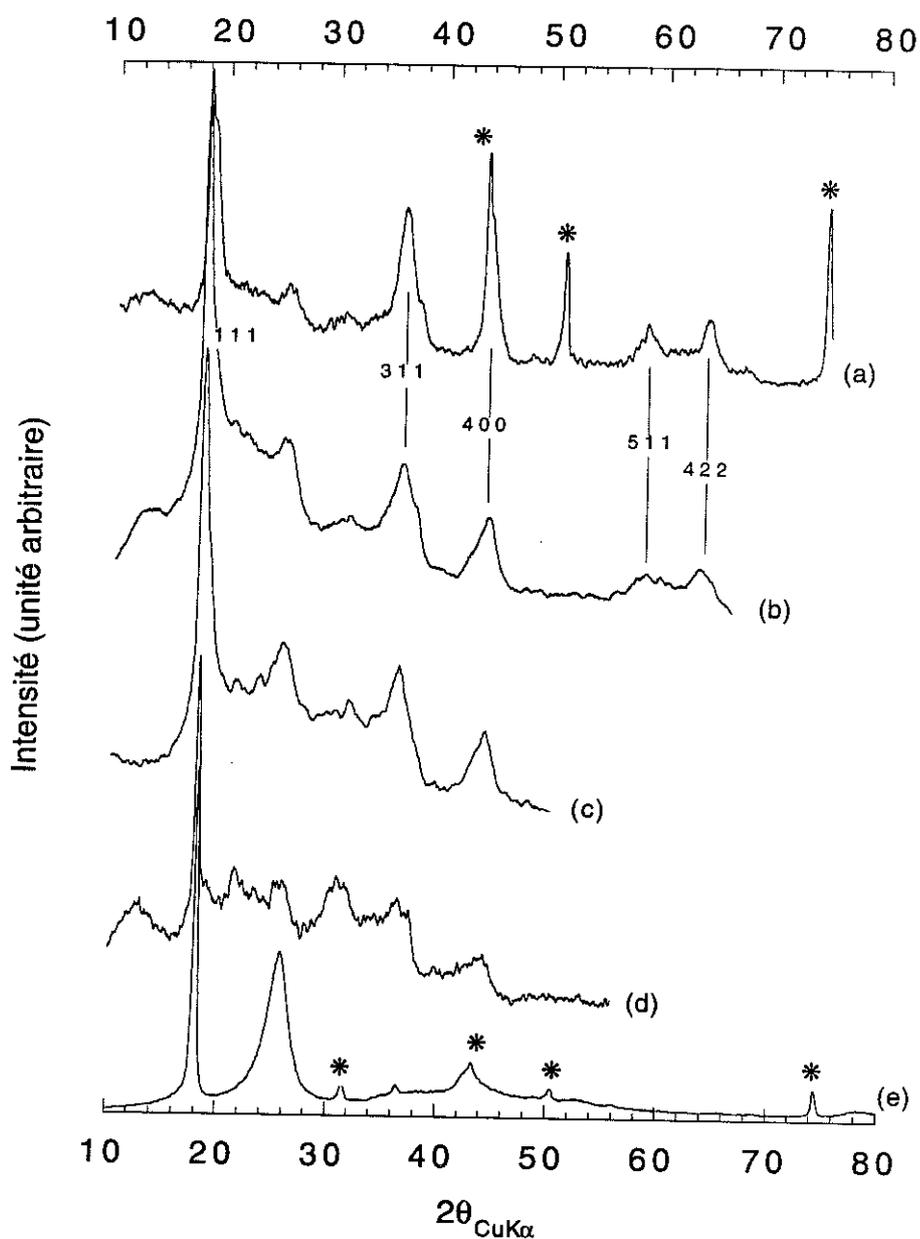


figure II.32: diffractogrammes RX réalisés sur électrodes positives après cyclage.

(b) phyllosulfate de sodium [EL54] en fin de 10ème recharge

(c) phyllosulfate de sodium [EL53] en fin de 13ème décharge

(d) phyllosulfate de lithium [EL56] en fin de 7ème décharge

(a) comparaison avec un composé de structure spinelle [EL65]

(e) contributions des autres constituants (noir d'acétylène, PTFE, $LiClO_4$ hydraté)

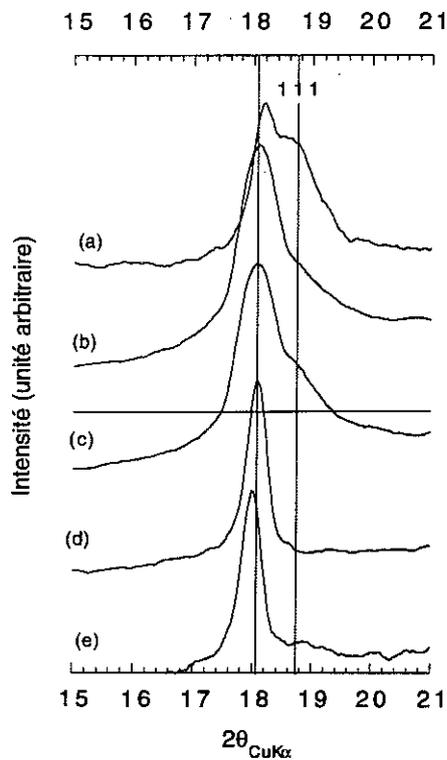


figure II.33: détail des diffractogrammes enregistrés après cyclage dans le domaine 15-21°:

(a) spinelle [EL65]

(b) phyllomanganate Na [EL54]

(c) phyllomanganate Na [EL53]

(d) phyllomanganate Li [EL47]

(e) phyllomanganate Li [EL56]

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	d_{obs}	d_{calc}	
1	1	1	18.77	4.724	4.726	
3	1	1	36.24	2.476	2.468	a = 8.19(1) R = 0.114 %
4	0	0	44.18	2.048	2.047	
5	1	1	58.54	1.575	1.575	
4	4	0	64.34	1.446	1.447	

tableau II.7: affinement de la maille spinelle du composé formé en cours de cyclage.

On observe de plus que les diagrammes correspondant à un phyllomanganate de sodium lithié (déchargé, [EL54]) et délithié (chargé, [EL53]) sont proches et font tous deux apparaître majoritairement la même phase cubique. Cette symétrie dans le spinelle étant caractéristique d'un produit où la valence du manganèse est supérieure ou égale à +3.5 (Jahn-Teller), les grains d'oxydes contenant cette phase n'ont donc pas été mis en jeu lors de la dernière décharge à 2V de l'accumulateur [EL54] et sont donc pour une grande part à l'origine de la perte de capacité observée. L'hypothèse la plus vraisemblable de la cause de ce phénomène est un isolement électronique progressif d'une partie des grains d'oxydes au sein de l'électrode.

II.2.6. Conclusion

Cette étude a permis de préparer un phyllomanganate de lithium $\text{Li}_{0.25}\text{MnO}_2$, grâce à une série de réactions topotactiques (oxydation ménagée suivie de deux échanges d'ions successifs). L'analyse thermogravimétrique a montré qu'il restait stable après déshydratation à 300°C .

Du point de vue électrochimique, Na_xMnO_2 et Li_xMnO_2 donnent tous deux des voltampérogrammes assez étalés en potentiel et réversibles. La capacité électrochimique initiale est élevée ($240 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), mais diminue régulièrement au cyclage, la capacité de Li_xMnO_2 étant systématiquement inférieure à celle de Na_xMnO_2 . Contrairement au cas des phyllomanganates A_xMnO_2 où $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ou NH_4 , pour lesquels la nature du cation alcalin a peu d'influence sur le comportement électrochimique³⁶, on remarque une évolution différente entre le comportement des composés de lithium et de sodium au cyclage : le premier semble évoluer vers une structure spinelle (plateau à 2.9 V de plus en plus marqué, émergence de réflexions X attribuables au spinelle), alors que ces caractéristiques n'apparaissent pas avec le phyllomanganate de lithium, qui reste beaucoup plus désordonné.

³⁶ P. Strobel et C. Mouget, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 93 (1993).



Oxydes de structure spinelle

III. Oxydes de structure spinelle

III.1 Synthèse bibliographique

III.1.1 Spinelles stœchiométriques M_3O_4

Ces composés ont fait l'objet d'un nombre d'études croissant depuis le milieu des années 1980. La synthèse des composés $Li_{1+\delta}Mn_{2-\delta}O_4$ s'avère simple en particulier pour δ faible ($LiMn_2O_4$). Les précurseurs utilisés sont nombreux. Les plus couramment utilisés sont γ - MnO_2 et Mn_2O_3 pour la base manganèse et $LiOH$ et Li_2CO_3 pour la base lithium. On notera toutefois l'utilisation plus rare de mélanges de tartrates ¹ ou d'acétates ² permettant par un procédé sol-gel d'obtenir des précurseurs plus intimement liés. Quelques exemples de synthèses sont rassemblés dans le tableau III.1.

Malgré le nombre élevé de travaux publiés, et si on excepte la contribution récente de Masquelier *et coll.*, on dispose de peu d'études systématiques et fiables de la synthèse de ces composés. Curieusement, peu de synthèses mentionnent des déterminations de degré d'oxydation du manganèse, ou les détails des traitements thermiques (vitesses de chauffage et de refroidissement, broyages intermédiaires, et même durée du traitement). La dénomination $LiMn_2O_4$ est employée plus souvent pour le produit de la réaction d'un mélange $Li:Mn$ 1:2 qu'à une phase réellement identifiée. Enfin la présence de phases parasites telles que Li_2MnO_3 , γ - MnO_2 ou Mn_2O_3 n'est pas systématiquement examinée.

Il ressort toutefois de l'ensemble de ces travaux qu'il est possible de synthétiser $LiMn_2O_4$ à partir de nombreux précurseurs à toute température comprise entre 650 et 900°C en présence d'oxygène gazeux. Par contre sa synthèse se révèle impossible à 400°C ¹⁰. Au-delà de 900°C, on constate une réduction du manganèse avec une perte de la symétrie cubique de la maille, un traitement à 1000°C conduisant à un mélange $LiMnO_2$ orthorhombique et Mn_3O_4 ³.

Pour $Li:Mn$ significativement > 0.5 , les spinelles sont principalement obtenus au voisinage de 600°C. La présence de Li_2MnO_3 lors de ces synthèses ($Li:Mn > 0.5$) est souvent mise en évidence à des températures de réaction supérieures à 375°C ⁴. Peu de données relatives à la stabilité thermique à plus haute température de ces composés existent.

$Li_4Mn_5O_{12}$, membre terminal de la série avec $\delta = 1/3$, a fait l'objet d'informations contradictoires depuis l'annonce de sa synthèse par Blasse ⁵. En effet, ce dernier a constaté que la valence effective du manganèse était nettement inférieure à 4, reflétant la présence de Mn^{3+} en quantité non négligeable. Thackeray *et coll.* affirment

¹ T. Tsumura, A. Shimizu, M. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, **3**, 995 (1993)

² P. Barboux, J. M. Tarascon, F. K. Shokoohi, *J. Solid State Chem.*, **94**, 185 (1991)

³ J. Sugiyama, T. Atsumi, T. Hioki, S. Noda, N. Kamegashira, *J. Al. Comp.*, **235**, 163 (1995)

⁴ T. Nohma, Y. Yamamoto, K. Nishio, I. Nakane, N. Furukawa, *J. Power Sources*, **32**, 373 (1990)

⁵ G. Blasse, *Philips Res. Rept.*, Suppl. **3**, 122 (1964)

Li:Mn	Réactifs	Conditions de TTh	Produit(s)	$\nu(\text{Mn})$	a (Å)	Réf.
0.5	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	800°C 24h. (air)	LiMn_2O_4	-	8.245	6
0.5	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	850°C (air) 1h.	LiMn_2O_4	3.49		7
0.5	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	850°C (air) quelques h.	LiMn_2O_4	3.49	-	
0.5	$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{LiNO}_3$	650°C (air) 200h.	LiMn_2O_4	-	8.245	8
0.5	$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{LiOH}$	650°C (air) 200h.	LiMn_2O_4	-	8.245	
0.5	$\gamma\text{-MnO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	650°C (air) 200h.	LiMn_2O_4	-	8.245	
0.5	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	650°C 6h. + 900°C 48h. (air)	LiMn_2O_4	3.494	8.239	9
0.5	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	600°C (air)	spinelle	-	8.212	10
0.5	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	450°C (air)	spinelle + Mn_2O_3	-	8.190	11
0.5	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	500°C (air)	spinelle+ Mn_2O_3	-	8.193	
0.5	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	600°C (air)	spinelle+ Mn_2O_3	-	8.231	
0.5	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	800°C (air)	LiMn_2O_4	-	8.245	
0.43	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	900°C (air)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{Mn}_3\text{O}_4$	-	-	12
2.33	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	900°C (air)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{Li}_2 \text{MnO}_3$	-	-	
1	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	600°C (air)	spinelle + $\text{Li}_2 \text{MnO}_3$	-	8.196	
1	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	500°C (air)	spinelle + $\text{Li}_2 \text{MnO}_3$	-	8.159	
0.5	$\text{MnOOH} + \text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	650°C 48h. (air)	spinelle	3.53	8.238	13
0.5	$\text{MnOOH} + \text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	400°C 48h (air)	spinelle + MnO_2	-	8.190	
0.56	$\text{MnOOH} + \text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	650°C 48h. (air)	spinelle	3.61	8.214	
0.63	$\text{MnOOH} + \text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	650°C 48h. (air)	spinelle	3.72	8.194	
0.70	$\text{MnOOH} + \text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	650°C 48h. (air)	spinelle	3.84	8.167	
0.80	$\text{MnOOH} + \text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	650°C 48h. (air)	spinelle + $\text{Li}_2 \text{MnO}_3$	3.84	8.161	
0.80	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{LiAc}$	700°C 72h (O ₂)	$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} + \text{Li}_2 \text{MnO}_3$	3.80	8.162	14
0.80	-	350-450°C (air)	$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	-	8.166	

tableau III.1: exemples de conditions de synthèses de spinelles Li-Mn-O par réaction à l'état solide relevées dans la littérature

dans plusieurs états de leurs travaux avoir obtenu $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ à basse température, mais avec un paramètre de maille variable (8.166 Å¹², 8.137 Å¹⁵, 8.143 Å¹⁶ Å) et sans détermination analytique de la valence du manganèse. Tout récemment, Takada *et coll.*¹⁴ ont obtenu à 700°C pour cette stœchiométrie un spinelle contenant 6% en masse de Li_2MnO_3 , avec un degré d'oxydation moyen du manganèse de 3.80. Un affinement d'après le diffractogramme RX (méthode de Rietveld) donne

⁶ L. Schütte, G. Colmann, B. Reuter, *J. Solid State Chem.*, **27**, 227 (1979)

⁷ J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **39**, 142 (1981)

⁸ V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska, A. Kosawa, *J. Power Sources*, **41**, 305 (1993)

⁹ T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990)

¹⁰ G. Pistoia, G. Wang, C. Wang, *Solid State Ionics*, **58**, 285 (1992)

¹¹ W. J. Macklin, R. J. Neat, R. J. Powell, *J. Power Sources*, **34**, 40 (1991)

¹² M. H. Rossouw, A. De Kock, L.A. De Picciotto, M.M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 173 (1990)

¹³ C. Masquelier, M. Tabuchi, K. Ado, R. Kanno, Y. Kobayashi, *J. Solid State Chem.*, **123**, 255 (1996)

¹⁴ T. Takada, H. Hayakawa, E. Akiba, *J. Solid State Chem.*, **115**, 420 (1995)

¹⁵ M. M. Thackeray, A. De Kock, W. I. F. David, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 1041 (1993)

¹⁶ R. J. Gummow, A. De Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994)



$\text{Li}_{1.32(2)}\text{Mn}_{1.68(2)}\text{O}_4$, ce qui situe le rapport Li:Mn entre 0.74 et 0.83. Malgré l'incertitude sur la formule et les éléments précédents, ils déclarent avoir obtenu " a well-crystallized $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ powder". Enfin, Masquelier *et coll.* ¹³ confirment que les spinelles formés à partir d'un mélange de stœchiométrie Li:Mn=0.8 ont un degré d'oxydation inférieur à 4, soit 3.84 et 3.91 pour des réactions à 650°C et à 400°C respectivement), et confirment la présence de Li_2MnO_3 . Ils sont toutefois plus prudents quant à l'interprétation et n'affirment pas avoir obtenu $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Il ressort donc de ces différents travaux que $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ n'a pas été obtenu sous forme de spinelle pur et n'a pas été formellement identifié par l'utilisation de méthodes de caractérisation complémentaires.

Les affinements de maille réalisés d'après des diagrammes de diffraction RX sur poudre sont nombreux. Les paramètres de la maille spinelle collectés dans la bibliographie sont représentés dans la figure III.1 en fonction de la composition le long de la solution solide $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$, représentée ici par le rapport $x = \text{Li}:\text{Mn} = (1+\delta)/(2-\delta)$.

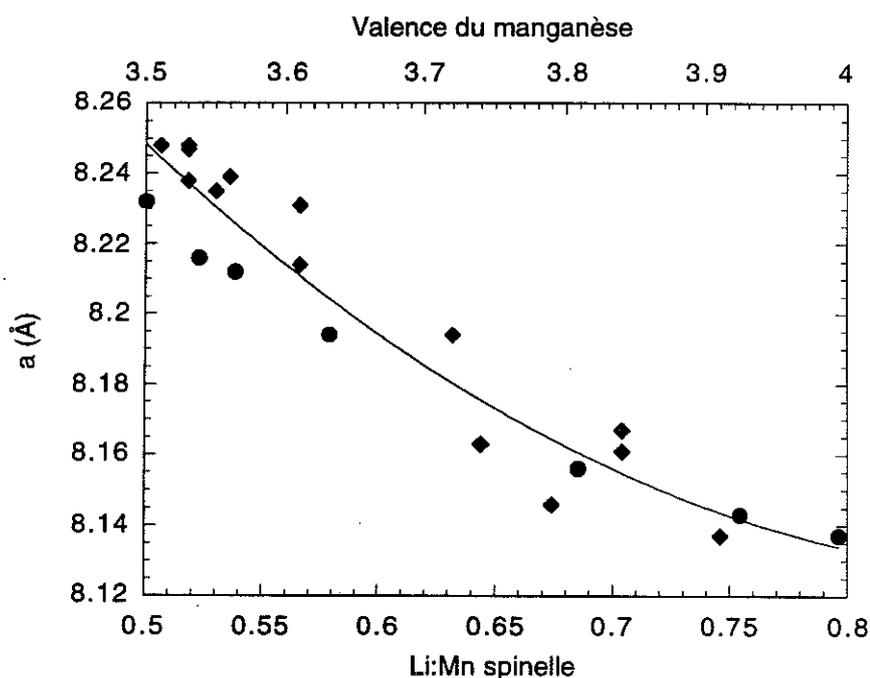


figure III.1: évolution du paramètre de maille le long de la solution solide $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ (♦ Masquelier ¹³, ● Gummow ¹⁶, trait plein: interpolation parabolique).

Cette figure illustre la diminution continue du paramètre de maille associée à l'augmentation conjointe de la fraction de Li^+ et de la valence du manganèse dans la phase $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$. Il en résulte qu'il est possible d'évaluer δ par simple détermination du paramètre de la maille, à la seule condition que le spinelle soit stœchiométrique $[(\text{Li}+\text{Mn})/\text{O} = 3/4]$.

Du point de vue structural, il est surprenant de constater que parmi ces spinelles stœchiométriques "haute température" (synthétisés entre 500°C et 900°C), seul LiMn_2O_4 a fait l'objet d'un affinement du diagramme de diffraction neutronique par

analyse de profil selon la méthode de Rietveld. Les résultats obtenus par Fong et coll.¹⁷ sur un LiMn_2O_4 synthétisé à 700°C sont les suivants:

Atome	Position ($Fd3m$)	$x = y = z$	$B_{11} = B_{22} = B_{33}$	$B_{12} = B_{23} = B_{13}$	Occupation
Li	8a	0.125	0.65(34)	0	0.88(4)
Mn	16d	0.5	1.17(6)	-0.17(8)	1.0
O	32e	0.2625(1)	1.72(4)	-0.43(4)	1.0
$a = 8.2468(2) \text{ \AA}$		$R_p = 6.98\%$	$R_{wp} = 9.16\%$	$R_{exp} = 4.83\%$	$R_{Bragg} = 2.33\%$

Ils mettent en évidence une occupation inférieure à 1 pour le lithium en site 8a, conduisant à la formule $\text{Li}_{0.88}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($v(\text{Mn}) = +3.56$) alors que des mesures de la valence du manganèse dans LiMn_2O_4 donnent régulièrement des valeurs beaucoup plus proches de +3.5 (voir tableau III.1). On remarque dans cet affinement que les facteurs de déplacement atomique isotropes du lithium ont été affinés conjointement avec l'occupation. La valeur obtenue est donnée avec un écart-type important et est nettement inférieure à celle des autres atomes. Ceci est susceptible de traduire une corrélation mal maîtrisée des facteurs de déplacement atomique avec l'occupation de ce site lors de l'affinement, conduisant à une sous-estimation de chacune de ces deux valeurs.

Aucune donnée structurale obtenue par diffraction neutronique et concernant les spinelles synthétisés à haute température ($500 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 900$), avec un rapport Li:Mn supérieur à 0.5 n'étant disponible, il semble admis que ceux-ci sont effectivement stœchiométriques.

III.1.2. Spinelles lacunaires

Des spinelles lacunaires peuvent être obtenus par deux types de procédés différents:

- synthèse directe par traitement thermique des précurseurs adéquats ;
- délithiation chimique/électrochimique d'un spinelle stœchiométrique.

- *synthèse directe*

A l'inverse des synthèses destinées à la réalisation de spinelles stœchiométriques, celles menant à l'obtention de spinelles lacunaires sont réalisées à "basse température" ($300 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 400$). Les précurseurs utilisés sont principalement MnCO_3 et $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou Li_2CO_3 . Les principaux travaux dans ce domaine sont dus à Thackeray et coll.; une récapitulation de leurs synthèses est donnée dans le tableau suivant.

¹⁷ C. Fong, B. J. Kennedy, M. M. Elcombe, Z. Kristallogr., 209, 941 (1994)

Li:Mn	Réactifs	Conditions de TTh	Produit(s)	$v(\text{Mn})_{\text{théor.}}$	a (Å)	Réf
0.5	$\text{MnCO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	400°C 5h. (air)	$\text{Li}_{0.83}\square_{0.17}[\text{Mn}_{1.76}\square_{0.24}]\text{O}_4$	4.07	8.174	18
0.67	$\text{MnCO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	400°C 5h. (air)	$\text{Li}_{0.85}\square_{0.15}[\text{Li}_{0.26}\text{Mn}_{1.74}]\text{O}_4$	3.95	8.160	15
0.8	$\text{MnCO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$	400°C 5h. (air)	$\text{Li}_{0.82}\square_{0.18}[\text{Li}_{0.30}\text{Mn}_{1.70}]\text{O}_4$	4.05	8.143	

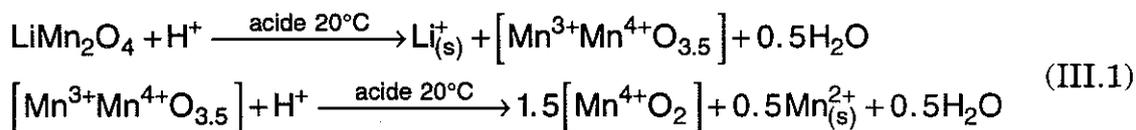
tableau III.2: récapitulation des spinelles lacunaires synthétisés par Thackeray et coll.

L'élément clef de ce type de synthèse est d'obtenir un mélange intime et homogène des précurseurs afin de parvenir à une réaction complète avec des temps de réaction courts, l'argument avancé étant qu'un traitement prolongé détruirait ces phases présentées comme métastables. Thackeray *et coll.* réalisent cette homogénéisation par mélange des poudres en suspension dans de l'hexane à l'aide d'un broyeur à bille.

Le taux et la localisation des lacunes cationiques ont été déterminés par affinement (méthode de Rietveld) sur des diagrammes de diffraction neutronique (sur poudre). Le degré d'oxydation présenté dans le tableau est déduit de la formule proposée par les auteurs, qui n'ont mentionné aucune vérification expérimentale de la valence du manganèse. On remarque que les diffractogrammes RX réalisés sur ces composés synthétisés à basse température sont caractérisés par des largeurs de pic importantes, susceptibles de traduire un désordre structural ou(et) la présence contraintes.

• délithiation chimique / électrochimique

La stabilité de la structure spinelle vis-à-vis de l'introduction d'un taux important de lacunes cationiques a été mise en évidence dans les composés Li-Mn-O par Hunter⁷. En réalisant la délithiation de LiMn_2O_4 par traitement à l'acide nitrique et sulfurique (pH=1), il est parvenu à obtenir un composé de structure spinelle et de formule $\text{Li}_{0.04}\square_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$, baptisé depuis $\lambda\text{-MnO}_2$. On a remarqué que du manganèse bivalent passe en solution au cours de la réaction, conséquence probable de la dismutation d'ions Mn^{3+} en milieu acide. Ce phénomène a déjà été mis en évidence lors de la transformation d'oxydes de valence inférieure à +4 en MnO_2 en milieu acide (par ex. Mn_3O_4 ¹⁹). La réaction globale peut s'écrire:



D'autres travaux ont été réalisés par la suite sur la délithiation chimique de LiMn_2O_4 . Quelques résultats de synthèses relevés dans la littérature sont répertoriés dans le tableau III.3.

¹⁸ A. De Kock, M. H. Rossouw, L. A. De Picciotto, M. M. Thackeray, W. I. F. David, R. M. Ibberson, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 657 (1990)

¹⁹ R. Giovanoli, W. Feitnecht, R. Maurer, H. Häni, *Chimia*, **30**(6), 307 (1976)

Hunter a observé que pour des taux de délithiation inférieurs à 96%, le produit de la réaction était un mélange de LiMn_2O_4 et de $\lambda\text{-MnO}_2$. Mosbah *et coll.*²⁰ observent par contre sur des composés similaires une décroissance progressive du paramètre de maille en fonction du taux de lacunes (figure III.2) dans les domaines $0.35 \leq x = \text{Li:Mn} \leq 0.5$ et $0 \leq x \leq 0.2$, alors que le domaine $0.2 \leq x \leq 0.35$ est caractérisé par la présence d'une distorsion de la maille (monoclinique ?) rendant impossible la détermination d'un paramètre de maille cubique.

Plus récemment, Ohzuku *et coll.*⁹ ont étudié l'évolution de ces phases spinelles lors de leur délithiation électrochimique en milieu anhydre et Feng *et coll.*²¹ leur délithiation/ lithiation chimique réversible. Tous confirment la variation monotone du paramètre de maille avec l'augmentation du degré d'oxydation du spinelle pour $x > 0.25$ (figure III.2). En deçà de cette valeur, ils montrent qu'un système biphasé s'établit. Il est composé d'un spinelle de paramètre de maille de 8.142 Å et de composition proche de $\text{Li}_{0.60}\text{Mn}_2\text{O}_4$ et de $\lambda\text{-MnO}_2$ de paramètre de maille 8.045 Å. La diminution de x entraîne donc par la suite la transformation directe du spinelle à 8.142 Å plus riche en lithium en $\lambda\text{-MnO}_2$.

Réactifs	Conditions de réaction	Produit(s)	Li:Mn	d ^{OX}	a (Å)	Réf
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	solution pH=1 45 min.	$\text{Li}_{0.04}\square_{0.96}[\text{Mn}_2]\text{O}_4 = \lambda\text{-MnO}_2$	0.02	3.96	8.03	9
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	solution pH=2 45 min.	$\lambda\text{-MnO}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$	-	3.94	-	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	solution pH=3 45 min.	$\lambda\text{-MnO}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$	-	3.76	-	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	solution pH=4 45 min.	$\lambda\text{-MnO}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$	-	3.68	-	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	solution pH=5 45 min.	$\lambda\text{-MnO}_2 + \text{LiMn}_2\text{O}_4$	-	3.564	-	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	20 h. dans l'eau à ébullition	spinelle	0.02	-	-	20
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{Br}_2$	20 h. dans l'eau (20°C)	spinelle	0.06	-	-	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	20 h. en milieu basique (50°C)	spinelle	0.26	-	-	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{I}_2$	20 h. dans CH_3CN à ébullition	spinelle	0.40	-	-	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$	solution pH=1-1.5	spinelle	0.095	-	8.04	22
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$	solution pH=1.5	spinelle	0.09	-	8.039	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$	solution pH=2.5	spinelle	0.15	-	8.049	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$	solution pH=3.5	spinelle	0.27	-	8.157	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	solution pH=3.8	spinelle	0.245	-	8.149	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$	solution pH=4	spinelle	0.325	-	8.171	

tableau III.3: récapitulation des données de délithiation chimique de spinelles Li-Mn-O

²⁰A. Mosbah, A. Verbaere, M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, **18**, 1375 (1983)

²¹ Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, K. Ooi, *Langmuir*, **8**, 1861 (1992)

²² M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 179 (1984)

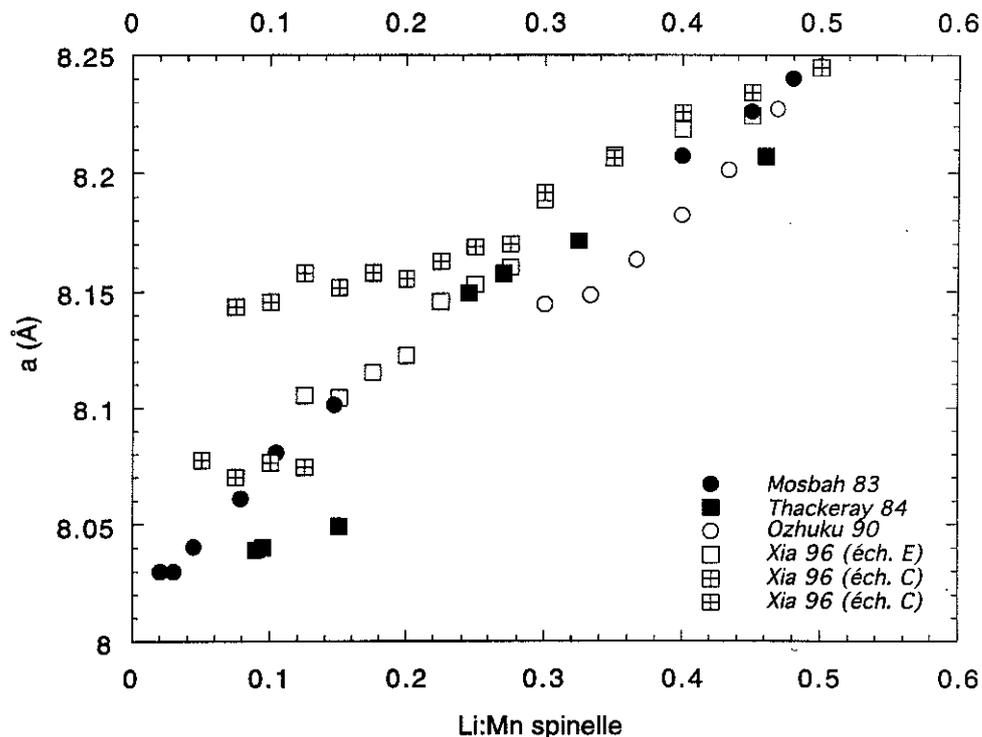


figure III.2: évolution du paramètre de maille en fonction de $x = \text{Li:Mn}$ dans $\text{Li}_{1+\Delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$ pour des échantillons délithiés chimiquement^{22,23} ou électrochimiquement^{9,24}.

Très récemment, Xia et coll.²³ ont montré que l'apparition de ce phénomène biphasé est en fait lié au mode de préparation du LiMn_2O_4 initial. Sur des échantillons correctement préparés (réaction $\gamma\text{-MnO}_2$ (solide) - LiNO_3 (fondu) 12h à 260°C sous air puis 24h à 650°C sous azote), ils ont observé sur le domaine 0.125 (4.15 V) $\leq \text{Li:Mn} \leq 0.5$ (3V) la délithiation monophasée de $\text{LiMn}_{\approx 2}\text{O}_4$ et une diminution conjointe et progressive du paramètre de la phase spinelle jusqu'à 8.105 \AA (figure III.2 - éch.E).

- spinelles déficitaires en oxygène

Des réactions topotactiques dans le système spinelle Li-Mn-O menant à une sous-stœchiométrie en oxygène ont été récemment signalées. L'extraction réversible d'oxygène sans destruction de la structure a été mise en évidence par Tarascon et coll.²⁴ dans un spinelle $\text{Li/Mn}=0.525$ autour de 920°C sous air. Cet effet s'accompagne d'une transition réversible d'une maille cubique vers une maille quadratique, conséquence de la réduction du manganèse. Richard et coll.²⁵ ont observé un comportement similaire lors d'un traitement à basse température de $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ en présence d'ammoniac. La réalité de lacunes d'oxygène dans les spinelles Li-Mn-O sera examinée en § IV.1.

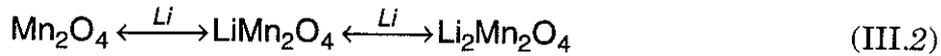
²³Y. Xia, M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3), 825 (1996)

²⁴J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Ammatucci, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(6), 1421 (1993)

²⁵M. Richard, E. W. Fuller, J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **73**, 81 (1994)

III.1.3. Comportement électrochimique vis-à-vis du lithium

LiMn_2O_4 est le composé utilisé dans la plupart des études électrochimiques de spinelles Li-Mn-O. Ce composé possède la particularité remarquable de pouvoir soit accommoder un Li^+ par formule, soit en perdre un, et donc de fonctionner à la fois comme matériau d'intercalation et de désintercalation, selon le schéma :



Comme le montre la figure III.3 décrivant la variation du potentiel d'abandon par rapport à l'électrode de lithium métallique en fonction de la quantité de lithium insérée ou désinsérée de LiMn_2O_4 , celle-ci n'est pas monotone et traduit des modifications structurales induites à des compositions définies.

(a) Insertion

LiMn_2O_4 insère le lithium à potentiel constant (2.95-3.0 V) sur un large domaine de compositions ($0 \leq \delta \leq 0.8$) témoignant de la mise en œuvre d'un processus biphasé. L'analyse structurale met effectivement en évidence la présence de deux phases, l'une cubique correspondant au spinelle LiMn_2O_4 de départ, et l'autre quadratique, de composition proche de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Cette dernière correspond à une déformation induite par l'effet Jahn-Teller (voir § I.2.3.2.) lors de la réduction du manganèse en-dessous de la valence moyenne de +3.5. La structure de ce composé (de symétrie $I 4_1/a m d$) montre que le lithium inséré migre majoritairement dans les sites octaédriques correspondant à la position 16c de la maille $F d 3 m$. L'insertion de lithium supplémentaire conduit à des tensions de la cellule électrochimique inférieures à 1.25 V. La présence d'un plateau de potentiel à cette valeur pour $1.1 \leq \Delta\delta \leq 1.3$ témoigne également d'un processus biphasé mettant en jeu une phase non déterminée et conduisant à la destruction de la structure spinelle.

(b) Désinsertion

Entre 3.0 et 4.0 V, on peut extraire environ la moitié du lithium des sites $8a$, provoque la contraction progressive de la maille dont le paramètre passe de 8.245 (LiMn_2O_4) à 8.142 Å. ($\text{Li}_{0.60}\text{Mn}_2\text{O}_4$). L'évolution du spinelle dans ce domaine en terme de solution solide est vérifié par l'évolution continue et conjointe du potentiel d'abandon avec la composition, ainsi que par l'absence de différence significative entre le potentiel de pic relatif à l'oxydation et celui relatif à la réduction de ces phases en voltampérométrie cyclique.

L'étape d'oxydation suivante débute à 4.1 V. Elle met en jeu système monophasé dont le potentiel d'équilibre s'élève légèrement au cours de la désinsertion pour atteindre 4.2 V à $\Delta\delta = -0.80$ ²³. Dans le cas défavorable présenté figure III.3, la réaction est biphasée ($\text{Li}_{0.60}\text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{Li}_{0.27}\text{Mn}_2\text{O}_4$) et se déroule à un potentiel constant d'environ 4.15 V.

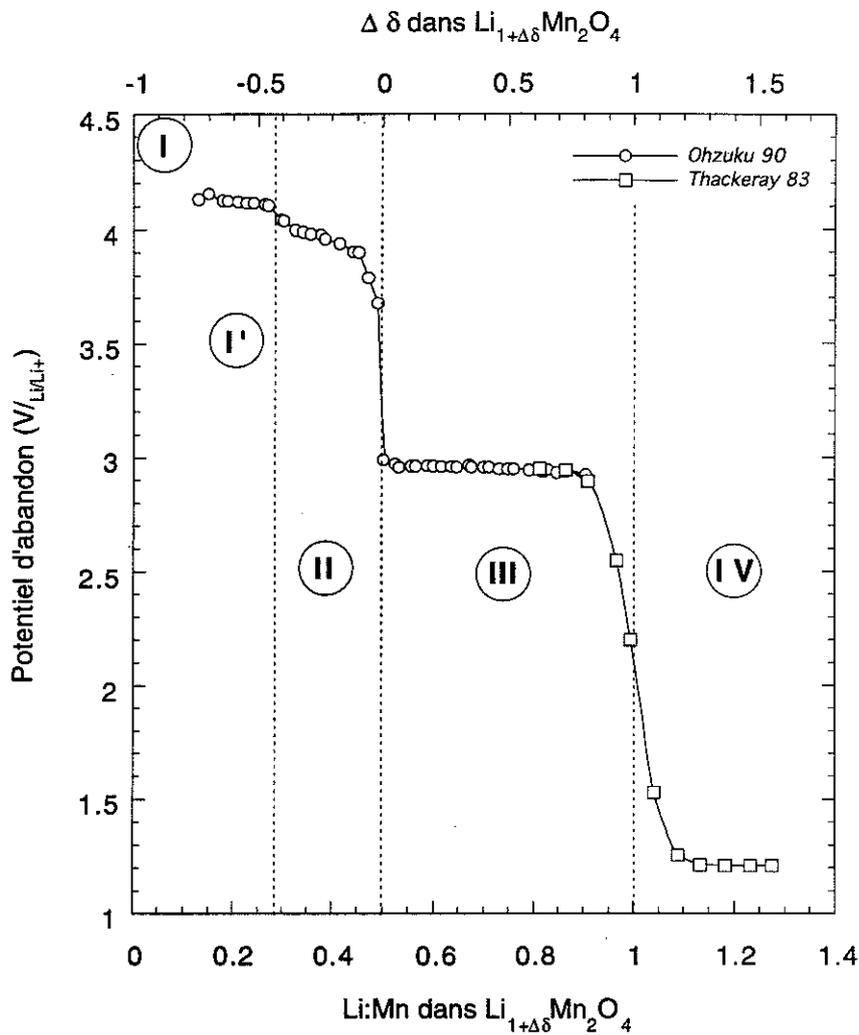


figure III.3: évolution du potentiel d'abandon de $Li_{1+\Delta\delta}Mn_2O_4$ par rapport à Li/Li^+ en fonction de la teneur en lithium du spinelle.

Domaine	$\Delta\delta$	système	E (V _{Li})	Composition
II	0 à -0.5	monophasé	3 à 4	$Li_{1+\Delta\delta}Mn_2O_4$
I'	-0.8 à -0.5	monophasé	4.15	$Li_{1+\Delta\delta}Mn_2O_4$
I	< -0.8	monophasé	4.7	-
		≈ monophasé	5.2	-
III	0 à 1	biphasé	2.95	$LiMn_2O_4 + Li_2Mn_2O_4$
IV	> 1	biphasé	1.2	$Li_2Mn_2O_4 + Mn_3O_4 ?$

tableau III.5: systèmes $Li_{1+\Delta\delta}Mn_2O_4$ existants en fonction du potentiel imposé

Pour des potentiels imposés jusqu'à 4.2 V, il n'est pas possible de délithier complètement le spinelle, comme on peut le faire par traitement acide de LiMn_2O_4 à $\text{pH} \approx 1$. Les électrolytes conventionnels de type PC-EC-DME, LiClO_4 se dégradant rapidement sous une d.d.p. de 4.5 V, le comportement électrochimique des spinelles pour lesquels $\Delta\delta < -0.8$ n'a pu être étudié qu'à la suite de la mise au point d'un électrolyte plus résistant à l'oxydation. En utilisant LiPF_6 1M dans un mélange carbonate d'éthylène-carbonate de diméthyle 1:1, stable jusqu'à 5.2 V, Guyomard *et coll.* ²⁶ ont alors montré qu'il existe au moins deux étapes supplémentaires d'oxydation du spinelle (domaine I) : entre 4.4 et 4.7 V d'une part, entre 4.8 et 5.2 V d'autre part, menant à des spinelles de paramètres respectifs 8.044 et 8.028 Å.

• *Réversibilité des processus électrochimiques*

Dans un électrolyte adéquat et sur quelques cycles d'oxydation et de réduction, chaque étape semble réversible hormis celle se déroulant à 1.2 V. Il a été montré que la mobilité du lithium décroît avec le taux d'insertion, mais est maximum lors de la transformation biphasée $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Cependant la réversibilité intrinsèque de chaque processus est à pondérer par une part d'irréversibilité pouvant découler d'interactions avec l'électrolyte ou de problèmes "mécaniques" entraînant la rupture localisée de la chaîne galvanique.

Le premier cas concerne surtout les processus à des potentiels élevés, donnant lieu à une oxydation de l'électrolyte (thermodynamiquement instable à ces potentiels) couplée à une réduction du spinelle à l'interface grain-électrolyte. Le second cas est relatif aux étapes susceptibles d'induire des déformations et/ou des contraintes importantes au sein des cristallites. Ceci est particulièrement vrai pour le processus biphasé à 3 V: la transformation spinelle cubique LiMn_2O_4 ($V = 543.8 \text{ \AA}^3$) \rightarrow spinelle quadratique $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($V = 589.7 \text{ \AA}^3$) s'accompagne à la fois :

- d'une augmentation de volume de 8.4% (de 543.8 à 589.7 \AA^3)
- de la distortion liée à l'effet Jahn-Teller : élongation de la maille de 12% suivant c et rétrécissement de 3% suivant a et b . A l'échelle microscopique, ces effets peuvent créer des défauts cristallographiques défavorables à la diffusion du lithium ; au niveau macroscopique, les cycles dilatation- contraction peuvent engendrer une désolidarisation des grains d'oxyde de la matrice conductrice électronique, voire de la matrice conductrice ionique dans le cas de l'utilisation d'un électrolyte solide.

Dans notre cas, l'application technologique visée étant l'élaboration d'accumulateurs au lithium à électrolyte polymère et l'oxydation rapide de l'électrolyte polymère (POE + Triflate) ayant été observée au-dessus de 3.3V/Li/Li+, la suite de ce chapitre décrit principalement l'optimisation de composés spinelles adéquats pour l'insertion réversible du lithium à 3V.

²⁶ D. Guyomard, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(11), 3071 (1993)

III.2 Diagramme de phase composition-valence et ses implications

Dans le diagramme triangulaire classique (figure III.4), les spinelles stœchiométriques correspondent à une concentration en oxygène constante $x(O) = 4/7$ et suivent une ligne parallèle au côté Li-Mn (ligne A-C-Mn₃O₄). La valence du manganèse n'est pas aisée à visualiser, les points d'isovalence formant un faisceau de droites convergeant au point Li₂O alors que l'insertion du lithium suit des droites convergeant au sommet Li (ligne MnO₂-B-C). En conséquence, la partie du diagramme relative à l'étude de l'intercalation du lithium dans les oxydes de manganèse de type spinelle est un domaine étroit limité par les droites non-parallèles (Mn⁴⁺) et (Mn³⁺).

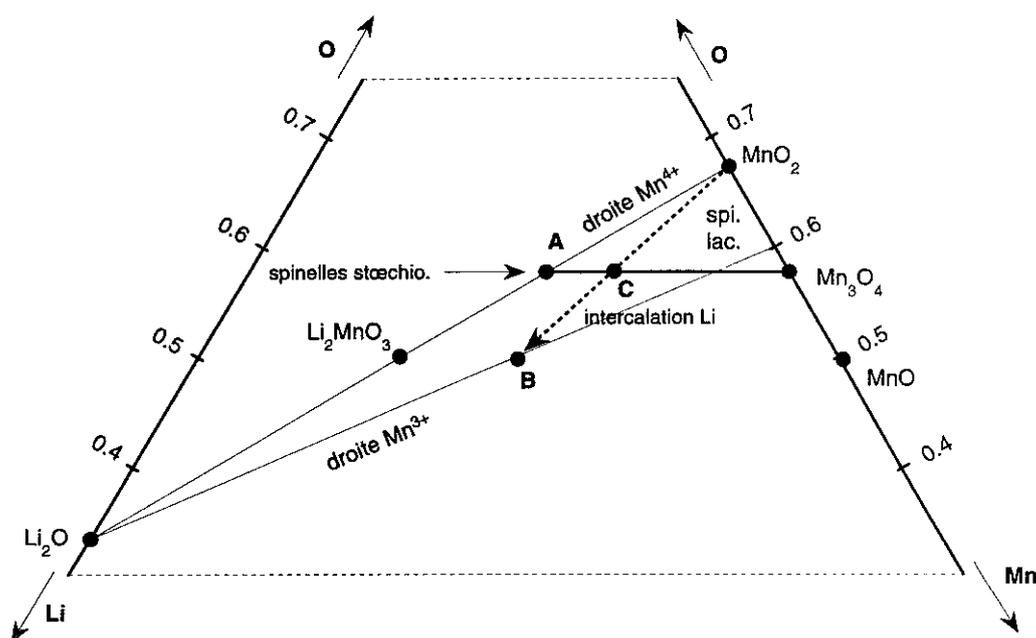


figure III.4: portion du diagramme de phase triangulaire Li-Mn-O.

Les paramètres expérimentaux intéressant l'insertion/extraction du lithium sont la valence du manganèse $v(\text{Mn})$ et la quantité de lithium présente dans la maille, ces deux paramètres étant directement reliés à la capacité électrochimique dans le cas d'un accumulateur. La figure III.5 montre une nouvelle présentation du diagramme de phase Li-Mn-O plus appropriée où un composé est repéré suivant les axes définissant le rapport $x = \text{Li}:\text{Mn}$ et la valence du manganèse ²⁷. Dans ce type de représentation, les courbes d'isovalence sont donc des droites horizontales.

Deux autres relations stœchiométriques importantes sont facilement représentables. Les rapports constants cations/anions correspondent à des droites allant de gauche à droite et de bas en haut (lignes épaisses figure III.5). Ces droites ne sont pas parallèles entre elles, mais permettent de bien distinguer les stœchiométries : ainsi pour les spinelles, la droite de stœchiométrie M_3O_4 sépare les spinelles lacunaires en cation (vers le haut à gauche) et les spinelles intercalés (vers le bas à droite). Le domaine de phases spinelles appartient à un triangle délimité par l'axe des

²⁷ P. Strobel, F. Le Cras, M. Anne, *J. Solid State Chem.*, **124**, 83 (1996)

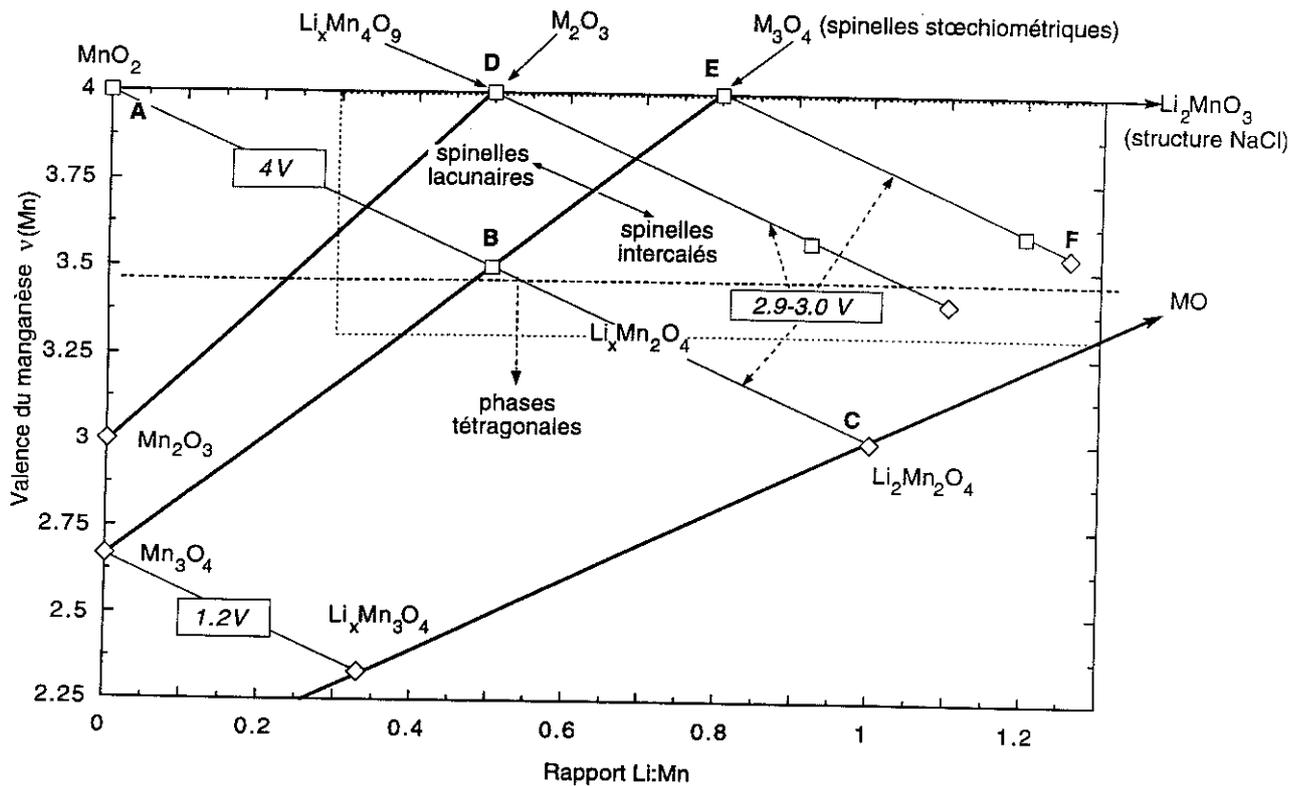


figure III.5: diagramme composition-valence Li-Mn-O pour les valences $2.25 \leq v(\text{Mn}) \leq 4$. A: $\lambda\text{-MnO}_2$, B: LiMn_2O_4 , C: $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, D: $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, E: $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ^{27,32}.

ordonnées, la droite de stoechiométrie MO et la droite horizontale $v(\text{Mn})=4$. Les deux dernières se rejoignent à la composition Li_2MnO_3 , autre composé ternaire Li-Mn-O, de structure NaCl distordue et donc basée sur le même arrangement cubique compact d'oxygène.

Puisque l'insertion de x Li (/Mn) abaisse la valence du manganèse de n à $n-x$, la représentation d'une telle réaction est une droite de pente -1. Les réactions d'insertion-désinsertion dans les différents spinelles sont donc des droites parallèles entre elles. Trois exemples d'intercalation cités dans la littérature sont indiqués sur le diagramme. La longueur des segments représentant l'intercalation est proportionnelle à la fraction x de lithium mise en jeu et donc à la capacité théorique Q_{th} du matériau hôte puisque

$$Q_{\text{th}} = 26805 \cdot x / M_0$$

où Q_{th} est exprimée en $\text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ et où M_0 est la masse molaire du matériau hôte (une mole de matériau hôte contenant une mole de manganèse).

Dans ce système Li-Mn-O, on remarque immédiatement que la longueur des segments d'intercalation est maximale pour le système $\text{Li}_{1+\Delta\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (ligne ABC). L'intercalation comprenant deux étapes aux potentiels bien différents de ≈ 4 V et de 3

V (§ III.1.3), ce segment est en fait à séparer en deux parties distinctes [AB] et [BC]. Au point C (composition $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, le rapport cation/anion atteint 1 (ligne MO) et le spinelle est considéré comme totalement intercalé. On constate également que lorsque la composition du spinelle hôte varie le long de Mn_3O_4 de B (LiMn_2O_4) pour atteindre au point E la composition limite dans laquelle $\nu(\text{Mn})=4$ ($\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$), la longueur du segment concernant l'intercalation entre Mn_3O_4 et MO augmente. Ceci traduit l'augmentation de la fraction de manganèse actif dans le processus rédox lié à l'intercalation (60% dans $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ contre 50% dans LiMn_2O_4).

Les capacités mises en jeu sont d'autant plus importantes que la stœchiométrie du matériau hôte est déficitaire en cation (partie située au-dessus du segment [BE]). Un cas, a priori favorable est donc le composé $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ (point D). Néanmoins, il a été montré que la réversibilité de l'intercalation du lithium dans des composés lacunaires en cation nécessite également des potentiels de l'ordre de 4V²⁸.

Des informations structurales sont également reportées sur la figure III.5 où les points en forme de carré ou de losange représentent les spinelles connus de maille cubique ou quadratique. L'effet Jahn-Teller à l'origine de cette distortion apparaissant pour un pourcentage en Mn^{3+} supérieur à 50%, la droite pointillée horizontale délimite approximativement le domaine des spinelles cubiques de celui des spinelles déformés^{29 30}. A noter qu'un composé quadratique reste au-dessus de cette ligne (point F), mais des doutes ont été émis quant à sa stœchiométrie exacte²⁹. Le long du segment BC, nous avons montré par diffraction RX *in-situ* que la formation de spinelle quadratique apparait dès le début de l'insertion du lithium dans LiMn_2O_4 , sans que l'on mette en évidence un domaine cubique avec variation du paramètre de maille (voir § III.5.3.).

Considérant la capacité de part et d'autre de la transition de phase cubique-quadratique supposée à l'origine de la mauvaise réversibilité du système $\text{Li}_{1+\Delta\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($\delta>0$), on remarque que, lorsque la composition du matériau hôte varie de B vers E, la capacité théorique est non seulement améliorée, mais qu'en outre une part croissante de l'insertion a lieu dans le domaine supposé cubique. Thackeray *et coll.* ont d'ailleurs observé une amélioration de la réversibilité pour une composition proche de $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$.

Les potentiels électrochimiques indiqués sur le diagramme révèlent trois zones à la thermodynamique d'insertion nettement différente:

- les réactions à $E \geq 4$ V (au-dessus de la droite stœchiométrique), qui correspondent à l'insertion/extraction du lithium des sites tétraédriques $8a$;
- celles à 2.9-3 V, potentiel visiblement indépendant de la stœchiométrie initiale du composé hôte, qui correspondent à l'occupation progressive des sites octaédriques $16c$ vacants.
- l'insertion dans Mn_3O_4 autour de 1.2 V.

La figure III.6 montre l'évolution des capacités théoriques accessibles à 3 V et à 4 V

²⁸ A. De Kock, M. H. Rossouw, L. A. De Picciotto, M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 657 (1990)

²⁹ M. M. Thackeray, A. De Kock, M.H. Rossouw, D. C. Liles, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 363 (1992)

³⁰ T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990)

en fonction de la composition de l'hôte. On constate que suivant le choix du potentiel de travail (il n'est pas envisageable pour une application pratique de faire travailler un accumulateur sur deux paliers aussi éloignés en potentiel), les compositions optimales sont radicalement différentes. Ainsi un accumulateur fonctionnant sur le domaine 4 V va nécessairement intégrer un composé proche de LiMn_2O_4 , la capacité chutant très rapidement pour devenir nulle pour $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Au contraire un accumulateur fonctionnant à 3V (comme dans le cas de l'utilisation des électrolytes polymères actuels pour lesquels le domaine 4V n'est pas accessible) a tout intérêt pour des raisons de meilleure réversibilité potentielle (retardement de l'effet Jahn-Teller) à utiliser un spinelle de composition proche de $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. La capacité théorique n'est pas dans ce dernier cas un critère de choix puisque celle-ci est pratiquement constante sur l'ensemble du domaine de composition.

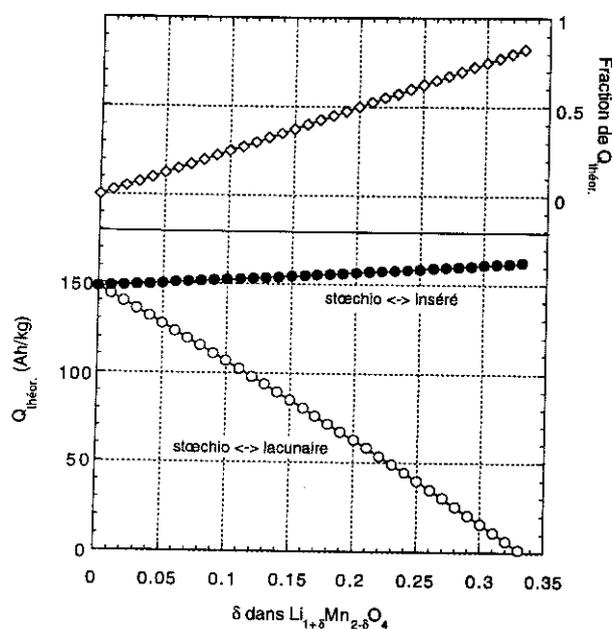


figure III.6: capacités massiques théoriques accessibles à 3 et 4-5V en fonction de la composition du spinelle hôte, et fraction de la capacité obtenue à 3V au-dessus de $v(\text{Mn})=3.5$.

III.3 Spinelles issus de synthèses classiques

III.3.1. Introduction

LiMn_2O_4 stœchiométrique est facilement synthétisable à partir de nombreux sels de manganèse et de lithium au-dessus de 800°C , températures où ces réactions à l'état solide se déroulent avec une cinétique optimale. Ces conditions sont par contre inapplicables à la synthèse de spinelles de manganèse plus oxydés et/ou lacunaires en cation, à cause de leur stabilité thermique plus faible. On l'a vu, De Kock *et coll.*¹⁸ ont déclaré avoir obtenu $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ par réaction de carbonates à 400°C . Des températures $\leq 600^\circ\text{C}$ ont également été préconisées par Pistoia³¹ pour une optimisation de la morphologie des particules.

La nécessité de réaliser ces synthèses à basse température (typiquement $\leq 500^\circ\text{C}$) présente des inconvénients. Tout d'abord, les réactions à l'état solide sont dans ce cas lentes. Ensuite, des températures de l'ordre de 500°C sont très proches de la limite thermodynamique de stabilité de Mn^{4+} : cette limite est de 515°C sous 1 atm d'oxygène pour MnO_2 ³² (on ne dispose d'aucune donnée thermodynamique sur les composés ternaires Li-Mn-O). Dès 1964, Blasse¹⁴ a remarqué que la valence expérimentale du manganèse est souvent inférieure à la valence théorique attendue et que des produits monophasés ne peuvent être obtenus en-dessous de 400°C . Dans le cas de $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, De Kock *et coll.* déclarent "loss of oxygen occurs when higher temperature (*than* 400°C) and longer reactions times are used".

Le travail décrit dans cette partie a permis de cerner des combinaisons de composés de lithium et de manganèse susceptibles de réagir à basse température. La réactivité de ces précurseurs et la composition des produits obtenus ont été principalement évaluées par thermogravimétrie, par diffraction des rayons X, ainsi que par des dosages rédox. Les conditions de synthèses de $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ et de $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ à partir de ces précurseurs sélectionnés y sont explorées.

III.3.2. Influence de la présence d'impuretés sur la stœchiométrie³³

Les paramètres les plus facilement accessibles lors de la caractérisation des phases spinelles obtenues sont (i) le rapport Li:Mn dans le mélange initial - celui-ci ne varie pas durant les traitements thermiques puisqu'aucun des deux métaux ne donne d'espèces volatiles dans le domaine de température utilisé, (ii) la valence du manganèse déterminée par dosage rédox, (iii) la valeur du paramètre de maille a .

Alors que le paramètre de maille est spécifique de la phase spinelle, les deux autres ne le sont pas. Et négliger la présence d'impuretés minoritaires peut conduire à des erreurs significatives sur le rapport Li/Mn et la valence $v(\text{Mn})$ du manganèse réels dans la spinelle. Cette cause d'erreur demande un examen d'autant plus

³¹G. Pistoia, G. Wang, C. Wang, *Solid State Ionics*, **58**, 285 (1992)

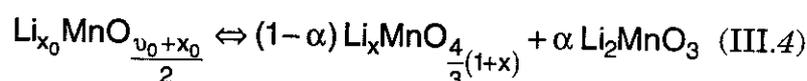
³²O. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances* (Springer, Berlin, 1973-77).

³³F. Le Cras, P. Strobel, M. Anne, D. Bloch, J.B. Soupart, J.C. Rousche, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*, **33**, 67 (1996)

minutieux que plusieurs phases secondaires sont difficiles à détecter par diffraction des rayons X. Alors que les réflexions de $\beta\text{-MnO}_2$ ou Mn_2O_3 sont fines et par conséquent aisément discernables (limite de détection $\leq 0.5\%$ en masse), il n'en est pas de même avec $\gamma\text{-MnO}_2$, oxyde désordonné dont les réflexions très larges ressortent moins nettement. Cette constatation est également vraie pour la lithine partiellement hydratée ou carbonatée.

Une autre impureté possible – principalement dans les mélanges riches en lithium – est Li_2MnO_3 . Ce composé est également difficile à détecter en diffraction RX puisque sa structure de type NaCl distordu a un paramètre de maille pseudo-cubique valant environ la moitié du paramètre de maille des spinelles Li-Mn-O.

En pratique, la composition d'un système Li-Mn-O peut être déterminée si deux critères sont remplis : (1) la phase spinelle formée est stœchiométrique (M_3O_4), (2) seule une phase différente du spinelle est présente dans le système. Dans ce cas, pour une composition globale $\text{Li}_{x_0}\text{MnO}_{y_0}$, les réactions suivantes s'appliquent dans le cas d'un excès de MnO_2 (III.3) ou de Li_2MnO_3 (III.4):



Dans ces deux réactions les variables indicées "0" sont des variables globales ou moyennes, relatives à l'ensemble du système. Pour un spinelle stœchiométrique (condition (i)), la contrainte du rapport anion/cation = 3/4 implique:

$$3 \cdot v(\text{Mn}) = 8 + 5x \quad (\text{III.5})$$

Le bilan de matière appliqué à Li et Mn permet alors de déterminer α , x , $v(\text{Mn})$ en fonction du rapport initial Li:Mn x_0 et de $v_0(\text{Mn})$ (voir tableau III.6). Le résultat immédiat de la présence d'une fraction α de phase secondaire où le manganèse est à la valence 4 est de faire baisser x et d'abaisser la valence du manganèse dans le spinelle en-dessous de la valeur globale comme le montre le diagramme composition-valence (figure III.7).

La réaction III.3 correspond à la ligne A- X_{B_0} - X_B , et montre qu'un spinelle apparemment lacunaire en cation peut se révéler être un mélange d'un spinelle stœchiométrique (point X_B sur la droite stœchiométrique) et de MnO_2 . A l'inverse, nos tentatives pour obtenir $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (point E) ont toujours abouti à $v_0(\text{Mn}) < 4$ et à la mise en évidence de traces de Li_2MnO_3 . Dans ce cas, la composition globale X_{C_0} se trouve en-dessous de la droite stœchiométrique BE. En prolongeant la ligne Li_2MnO_3 - X_{C_0} jusqu'à la droite BC, on obtient la composition réelle X_C du spinelle stœchiométrique correspondant à la réaction (III.4).

Variable	excès de $\beta\text{-MnO}_2$ (III.3)	excès de Li_2MnO_3 (III.4)
α (fraction de phase secondaire)	$\frac{3v_0 - 5x_0}{4} - 2$	$\frac{8 + 5x_0 - 3v_0}{6}$
$x = \text{Li:Mn}$ (spinelle)	$\frac{x_0}{1 - \alpha}$	$\frac{x_0 - 2\alpha}{1 - \alpha}$
Valence du manganèse $v(\text{Mn})$	$\frac{v_0 - 4\alpha}{1 - \alpha}$	$\frac{v_0 - 4\alpha}{1 - \alpha}$

tableau III.6: composition du mélange spinelle stœchiométrique - impureté en fonction de la valence moyenne du manganèse dans le mélange et du rapport Li:Mn initial

La règle des proportions s'applique à ces segments [phase secondaire]- X_0 - X : dans le cas de $\beta\text{-MnO}_2$ par exemple, α est simplement donné par le rapport $X_{B_0}X_B/AX_B$. Ceci montre que même de faibles quantités d'impuretés de ce type ont une nette influence sur la détermination du spinelle formé.

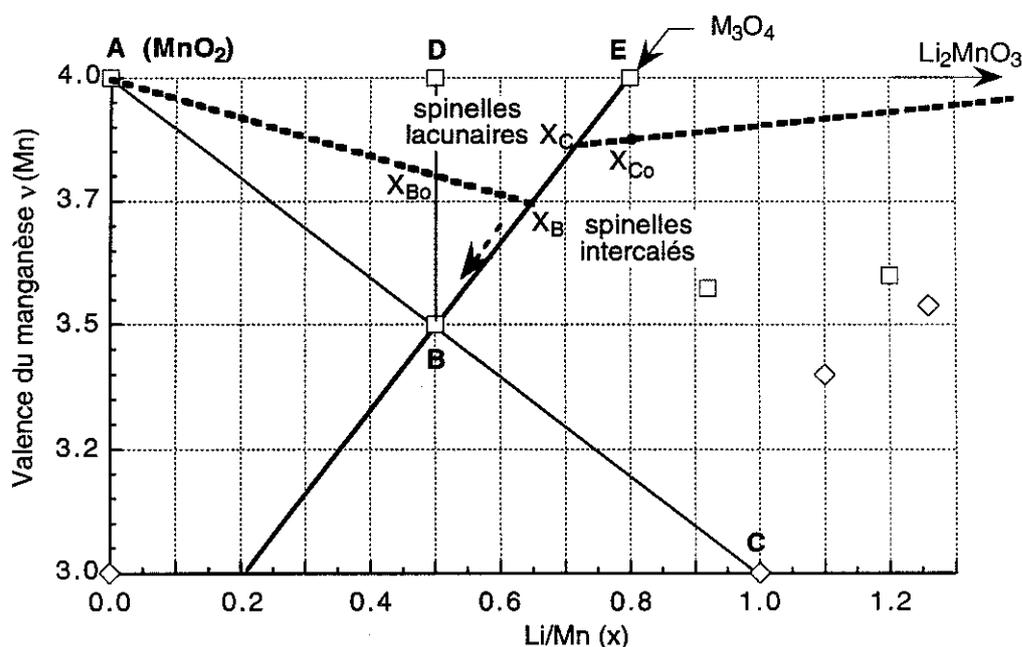


figure III.7: diagramme composition-valence montrant la variation de composition de la phase spinelle en présence d'un excès de MnO_2 (ligne A- X_B) ou d'un excès de Li_2MnO_3 (ligne Li_2MnO_3 - X_C).

III.3.3. Modes opératoires

Les réactifs utilisés sont des sels de lithium et de manganèse de qualité analytique (Merck, Prolabo) et des oxydes γ - MnO_2 de qualité standard, β - MnO_2 de haute pureté (Sedema). La quantité d'eau présente dans les sels hydratés a été vérifiée par thermogravimétrie.

Préalablement aux réactions réalisées à l'état solide, les mélanges à base d'oxyde de manganèse et d'un sel de lithium non hydraté ont été directement homogénéisés dans un broyeur à bille durant au moins une heure. Les mélanges à base de carbonate, placés dans un récipient contenant de l'hexane, ont été homogénéisés dans un appareil de type Turbula[®] pendant 16h. Les mélanges contenant des acétates et des nitrates ont été dissous dans l'eau, avant d'être déshydratés à 150°C et 300°C respectivement et d'être introduits dans le broyeur à bille durant 1h. L'ensemble des traitements thermiques ont été réalisés sous 1 atmosphère d'oxygène en lit fixe dans des creusets en alumine.

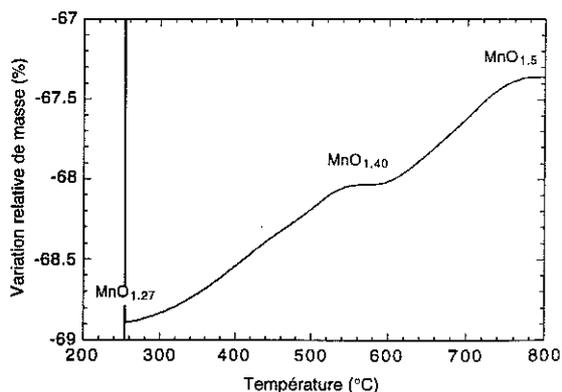
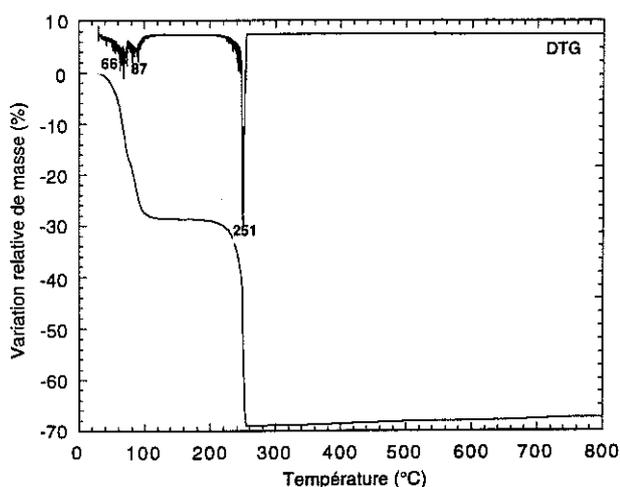
III.3.4. Résultats ³²

Plusieurs réactifs ont été testés afin d'obtenir une réactivité optimale à l'état solide en-deçà de 500°C. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau. Ceux-ci sont examinés en fonction des réactifs utilisés.

Nitrates — Cette voie présente plusieurs inconvénients: le caractère hygroscopique du nitrate de manganèse qui ne permet pas de le broyer directement ; la stabilité chimique et la température de fusion peu élevée du nitrate de lithium (254°C ³⁴). LiNO_3 a d'ailleurs été formé à 350°C lors de la réaction de Li_2CO_3 et de nitrate de manganèse (F44b) et est encore visible après 30h de réaction à 400°C. De plus, dans tous les cas, le nitrate de manganèse se décompose en un mélange de Mn_2O_3 et de β - MnO_2 avant réaction complète avec le sel de lithium. Les diagrammes de diffraction RX des spinelles obtenus à partir de nitrate de manganèse font apparaître des pics larges ($\text{FWHM} > 0.33^\circ 2\theta$). Les paramètres de maille sont faibles ($\approx 8.13 \text{ \AA}$) en comparaison de ceux de LiMn_2O_4 (8.245 \AA), voire de $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ($\approx 8.16 \text{ \AA}$). Le nitrate de lithium est toutefois un réactif qui donne des résultats comparables à ceux obtenus à partir d'autres sels de lithium, lors de son utilisation en présence d'oxydes de manganèse.

Acétates — Le comportement thermique et la réactivité des acétates ont tout d'abord été étudiés par thermogravimétrie sur les réactifs séparés et sur un mélange de stœchiométrie 0.5 afin de cerner les conditions de synthèse de $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$. L'analyse thermogravimétrique de l'acétate de manganèse conduit à la formule $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3.84\text{H}_2\text{O}$ pour le composé initial. Cet acétate se décompose à 251°C pour former un oxyde où $\nu_0(\text{Mn}) \approx 2.54$ (figure III.7a,b). La poursuite de la montée en température

³⁴ G. J. Janz in *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Ed. J. J. Lagowski, Academic Press, New-York (1966)



figures III.7a,b : thermogramme de $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ sous oxygène à $1^\circ C \cdot min^{-1}$.
 Détail montrant l'évolution de la valence de l'oxyde après décomposition de l'acétate.

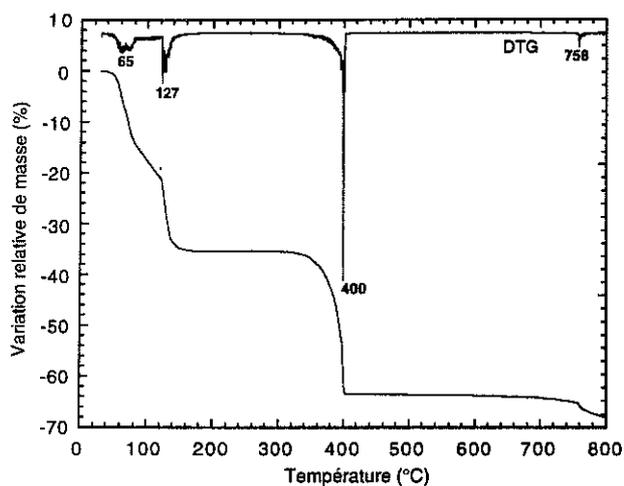
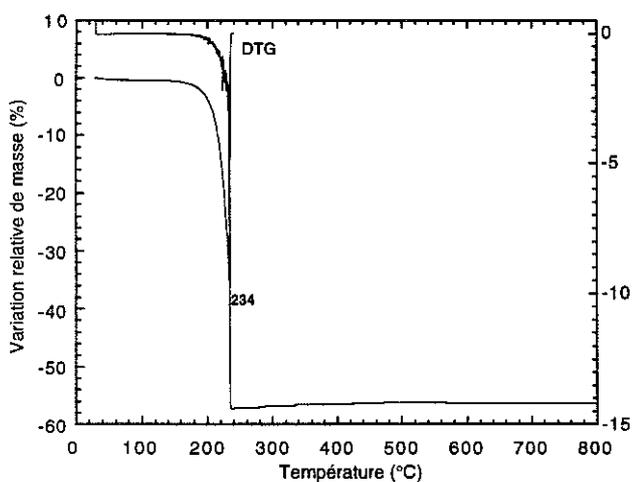
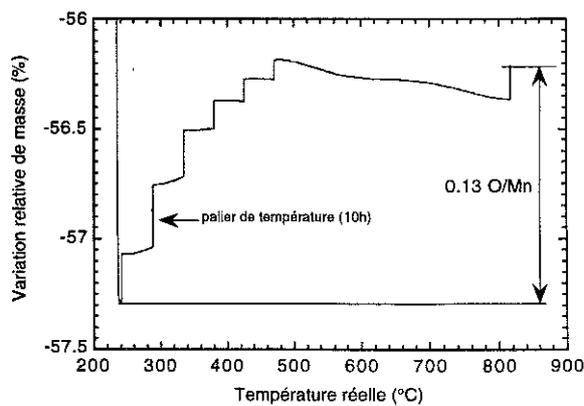


figure III.8 (ci-contre) : thermogramme de $Li(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ sous oxygène à $1^\circ C \cdot min^{-1}$.



figures III.9a,b (ci-dessous):
 thermogramme du mélange d'acétates (Li:Mn=0.5) préalablement déshydraté à $150^\circ C$, sous oxygène. A gauche: à $1^\circ C \cdot min^{-1}$. A droite: chauffage par paliers de température de 10h.

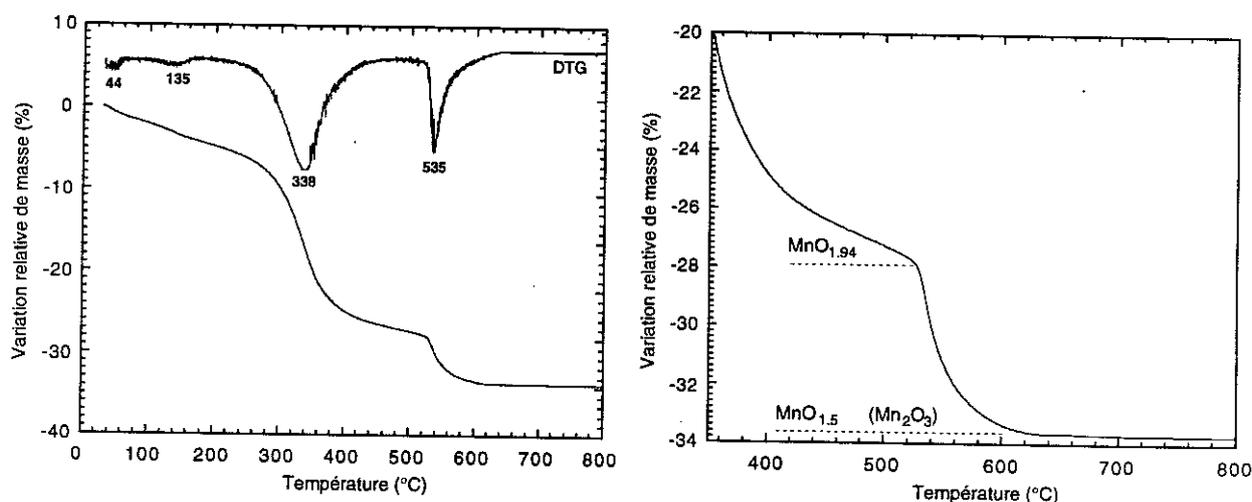


mène ensuite à une conversion complète en Mn_2O_3 .

La composition théorique de l'acétate de lithium est quant elle confirmée. La décomposition de cet acétate à 400°C conduit à l'obtention du carbonate, qui commence à se sublimer vers 700°C (voir figure III.8). La même analyse réalisée sur le mélange $\text{Li}:\text{Mn}=0.5$ (figure III.9) montre que celui-ci se décompose en une seule étape à 234°C , soit à une température inférieure à la température de décomposition des réactifs séparés, confirmant ainsi l'intimité du mélange initial des précurseurs. En prenant comme référence le LiMn_2O_4 obtenu en fin de traitement, on note qu'à aucun moment au cours du traitement la valence du manganèse n'a pu être supérieure à 3.5. La synthèse de $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ par cette voie se révèle donc impossible.

Par la suite, seuls des mélanges d'acétates avec $\text{Li}:\text{Mn}=0.8$ ont été utilisés en vue de la synthèse de $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Les traitements effectués à 400 et 500°C ont permis d'obtenir des échantillons où $\nu(\text{Mn})=3.85-3.88$ et contenant des traces de Li_2MnO_3 (tableau III.7). La composition idéale $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ n'a pu être atteinte, ceci bien que les paramètres de maille obtenus ($8.126-8.136 \text{ \AA}$) soient en accord avec ceux évoqués par Thackeray *et coll.*. A plus haute température (600°C), le paramètre de maille est notablement plus élevé (éch. F31c).

Carbonates — Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées ici aussi dans le but de cerner les conditions de synthèse de $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ succinctement décrites par De Kock *et coll.*¹⁸, qui ont aussi utilisé les carbonates. La détermination exacte de la composition du carbonate de manganèse a mené à la formule $\text{MnCO}_3 \cdot 0.23 \text{ H}_2\text{O}$. Sa décomposition progressive entre 250 et 450°C conduit vraisemblablement à la formation d'un oxyde de $\nu(\text{Mn}) \approx 4$ stable jusqu'à 530°C où il se décompose en Mn_2O_3 (figure III.11a,b). Contrairement au cas de l'acétate, le carbonate offre donc la possibilité d'accéder à des valences de manganèse élevées.



figures III.11a,b: thermogramme du carbonate de manganèse à $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous O_2

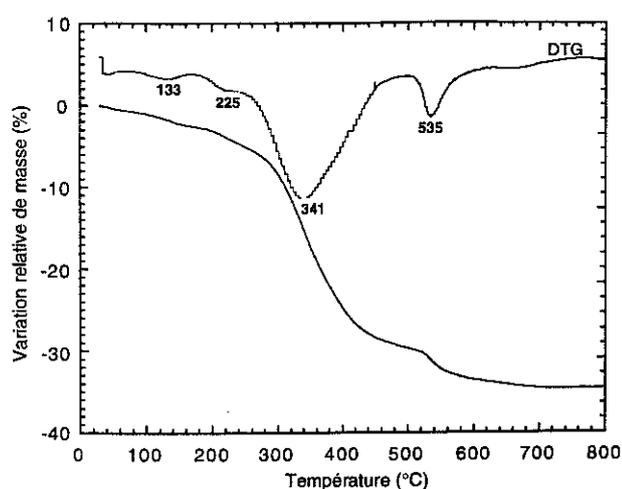


figure III.12: thermogramme du mélange de carbonates ($Li/Mn=0.5$) à $1^{\circ}C \cdot min^{-1}$ sous oxygène.

tableau III.7: résultats des synthèses de spinelle à partir de divers précurseurs

Échantillon	T (°C)	Temps (h)	Li/Mn	a spinelle (Å)	fwhm (°)	Autres phases présentes	$\nu_0(Mn)$	$\nu(Mn)_{caic.}$
Précurseurs nitrates								
F43b $LiNO_3 + Mn(NO_3)_2$	350	30	0.5	-	-	$\beta-MnO_2, LiO_x$	3.82	-
F43c $LiNO_3 + Mn(NO_3)_2$	400	30	0.5	8.130(6)	0.47	$\beta-MnO_2, Mn_2O_3, LiO_x$	-	-
F44b $Li_2CO_3 + Mn(NO_3)_2$	350	30	0.5	8.139	-	$Mn_2O_3, \beta-MnO_2$	3.62	-
F44c $Li_2CO_3 + Mn(NO_3)_2$	400	30	0.5	8.1320(7)	0.35	$LiNO_3, Mn_2O_3$	-	-
F44d $Li_2CO_3 + Mn(NO_3)_2$	400	100	0.5	8.1317(6)	0.33	Mn_2O_3	-	-
F42b $LiNO_3 + \beta-MnO_2$	350	30	0.5	-	-	$\beta-MnO_2, LiNO_3$	-	-
F42c $LiNO_3 + \beta-MnO_2$	400	30	0.5	8.1776(5)	0.19	$\beta-MnO_2$	-	3.615 ^{rx}
Précurseurs acétates								
F31a	400	72	0.8	8.1260(5)	0.47	Li_2MnO_3	3.85	3.84 ^s
F31b	500	72	0.8	8.1363(2)	0.38	Li_2MnO_3	3.88	3.87 ^s
F31c	600	72	0.8	8.1682(3)	0.28	Li_2MnO_3	-	-

tableau III.7 (suite)

Echantillon	T (°C)	Temps (h)	Li/Mn	a spinelle (Å)	fwhm (°)	Autres phases présentes	$\nu_0(\text{Mn})$	$\nu(\text{Mn})_{\text{calc.}}$
Précurseurs carbonates								
F07a	380	73	0.5	8.149(7)	0.50			
F07b	500	22	0.5	8.195(9)	0.45			
F40d	380	100	0.5	8.130(15)	0.98		3.82	
F40b	400	26	0.5	8.142(7)	-		3.82	
F40e	400	100	0.5	8.1588(4)	0.43		3.65	3.73 ^s
F30	400	15	0.8	8.1671(5)	0.32	Li ₂ MnO ₃	3.78	3.75 ^s
Précurseur β-MnO₂								
C64 (Li ₂ CO ₃)	400	15	0.5	8.186(1)	0.24	β -MnO ₂	3.803	3.74 ^{s,x}
F02 (LiOH)	400	116	0.5	8.166(1)	0.28	β -MnO ₂	3.84	3.785 ^s , 3.67 ^{rx}
C50 (Li ₂ CO ₃)	450	250	0.5	8.207(1)	0.18	β -MnO ₂	3.685	3.635 ^s , 3.65 ^{rx}
F12b (LiOH)	495	264	0.5	8.215(1)	0.21	β -MnO ₂		3.53 ^{rx}
F03 (LiOH)	500	64	0.5	8.175(7)	0.30	β -MnO ₂		3.605 ^{rx}
F03b (LiOH)	500	104	0.5	8.179(7)	0.27	β -MnO ₂		3.58 ^{rx}
F06 (LiOH)	500	216	0.5	8.2057(6)	0.19	β -MnO ₂ , Mn ₂ O ₃		3.55 ^{rx}
C50b (Li ₂ CO ₃)	550	100	0.5	8.233(4)	0.23	Mn ₂ O ₃	3.533	3.546 ^s
C40 (LiOH)	700	-	0.5	8.237(2)	0.23	-	-	-
C38 (LiOH)	850	-	0.5	8.237(2)	0.19	-	-	-
Précurseur γ-MnO₂								
C56	350	23	0.5	8.122(7)	1.11	γ -MnO ₂	3.84	3.785 ^s
S325B	400	4	0.5	8.151(6)	1.35	γ -MnO ₂ , Li ₂ CO ₃		
S325C	450	4	0.5	8.183(4)	1.04	γ -MnO ₂ , Li ₂ CO ₃		
S325D	500	4	0.5	8.201(3)	0.71	γ -MnO ₂ , Li ₂ CO ₃		
C52	500	8	0.5	8.2072(6)	0.48	γ -MnO ₂	3.64	3.60 ^s
S325E	550	4	0.5	8.219(2)	0.54			
S325G	650	4	0.5	8.236(5)	0.21		3.62	
S331C	800	24	0.5	8.2486(7)	0.11		3.51	
S411C	400	-	0.8	8.1357(4)	0.86		3.905	
S421A	400	-	0.8	8.140(3)	0.82		3.92	

L'analyse thermogravimétrique du mélange (figure III.12) montre que les pertes de masses enregistrées se déroulent de manière similaire à celles du carbonate de manganèse seul. Ce constat ainsi que la présence de Mn_2O_3 dans le mélange en fin de thermogravimétrie révélée par diffraction RX, permet d'affirmer que, malgré une excellente homogénéité du mélange initial, le carbonate de manganèse présente une faible réactivité vis à vis du carbonate de lithium.

Les essais effectués avec $Li:Mn=0.5$ (séries F07 et F40, cf. tableau III.7) montrent que la synthèse de $Li_2Mn_4O_9$ de De Kock *et coll.*²⁸ n'a pu être reproduite. Les traitements thermiques de ce mélange à 380-400°C ont conduit à la formation de spinelles mal cristallisés avec un paramètre de maille faible et une valence moyenne maximale de 3.82. L'augmentation du temps de réaction (F07a, F40d-e) ou de la température de traitement (F07b) provoque l'augmentation de a et l'apparition de Mn_2O_3 .

Pour un mélange de stœchiométrie $Li/Mn=0.8$, le résultat est plus satisfaisant: F30, ayant réagi 15h à 400°C donne un diffractogramme plus "propre" que celui d'un mélange $Li:Mn=0.5$ ayant réagi 100h.

$\beta-MnO_2$ — L'utilisation de lots de qualité de haute pureté (*HPM* de Sedema) de cette forme stœchiométrique de MnO_2 (diamètre moyen de particules 10 μm) a conduit à des réactions incomplètes à basse température, même après des traitements thermiques prolongés (>200h) entrecoupés de broyages de réhomogénéisation intermédiaires. La réactivité de ce composé peut être améliorée en augmentant la température, mais ceci se fait au détriment de la valence du manganèse comme le montre la figure III.14 pour les échantillons $Li/Mn=0.5$. La valence la plus élevée d'un spinelle obtenu à partir de cette composition est de 3.78 (F02).

$\gamma-MnO_2$ — La réaction de l'hydroxyde de lithium avec la variété $\gamma-MnO_2$ (*Faradiser M* de Sedema, taille de particule 9-12 μm) a été étudiée à Grenoble (échantillons "C") et par Sedema (échantillons "S"). Elle conduit à l'obtention de phases spinelle bien définies à 400°C comme le montrent les diffractogrammes RX. De même qu'avec $\beta-MnO_2$, la valence du manganèse décroît lorsque la température de réaction augmente à rapport Li/Mn constant (figure III.14). La voie $\gamma-MnO_2$ donne également des résultats satisfaisants à partir des mélanges $Li:Mn= 0.8$: un spinelle où $v(Mn)$ atteint 3.92 a ainsi été obtenu par Sedema (éch. S321).

III.3.4.1 Influence des réactifs

La différence de $v(\text{Mn})$ obtenue au cours des différentes étapes de la décomposition de l'acétate et du carbonate de manganèse peut être reliées aux propriétés rédox différentes des espèces gazeuses formées. Alors que la décarbonatation est directe et neutre du point de vue rédox, la décomposition de l'acétate conduit à la formation d'espèces réductrices telles que CO, dont la présence peut contribuer à maintenir la valence du manganèse à une valeur plus basse.

Pour les carbonates, des études thermogravimétriques sous air^{35,36} ont précédemment montré la formation d'une phase intermédiaire amorphe de composition approximative $\text{MnO}_{1.78}$ se transformant au-delà de $\approx 450^\circ\text{C}$ en Mn_2O_3 . Ceci est confirmé par nos résultats d'ATG menées sous 1 atm d'oxygène: une valence nettement supérieure à 3.5 est maintenue jusqu'à environ 530°C (comme prévue supérieure à celle observée dans l'air du fait de l'augmentation de la pression partielle d'oxygène). $\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$ se révèle donc attractif pour la synthèse à basse température d'oxydes ternaires Li-Mn-O. Il a été utilisé par le groupe Thackeray *et coll.* pour l'obtention de $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ et $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ^{37,38}. Cependant dans leurs travaux plus récents^{39,40} ces auteurs ont opté pour $\gamma\text{-MnO}_2$, réactif que nous avons trouvé adéquat pour les réactions dans le domaine $400\text{-}500^\circ\text{C}$.

³⁵ A. Feltz, W. Ludwig, C. Felbel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **540**, 36 (1986)

³⁶ M. M. Thackeray, M. H. Rossouw, *J. Solid State Chem.*, **113**, 441 (1994)

³⁷ M. M. Thackeray, A. De Kock, M. H. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn, D. Hoge, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 363 (1992)

³⁸ A. De Kock, M. H. Rossouw, L.A. De Picciotto, M. M. Thackeray, W. I. F. David, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 657 (1990)

³⁹ R. J. Gummow, A. De Kock, L. A. De Picciotto, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994)

⁴⁰ M. H. Rossouw, A. De Kock, L.A. De Picciotto, M. M. Thackeray, W. I. F. David, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 173 (1990)

III.3.4.2. Caractérisation aux RX – influence de la température

La figure III.13 montre les diagrammes de diffraction RX de quelques échantillons obtenus. A 400°C (3 diagrammes inférieurs), les réactifs de départ sont nettement visibles, en particulier β - MnO_2 dans l'échantillon C64. Celui-ci, issu de β - MnO_2 , présente cependant des raies plus fines que ceux obtenus à partir de carbonate ou de γ - MnO_2 . Dans ce dernier cas, on constate une évolution considérable de largeur de raie entre l'échantillon traité à 400°C (S325B) et celui traité à 650°C (S325G) – ainsi qu'un léger déplacement des positions des raies vers les angles inférieurs, traduisant une augmentation du paramètre de maille.

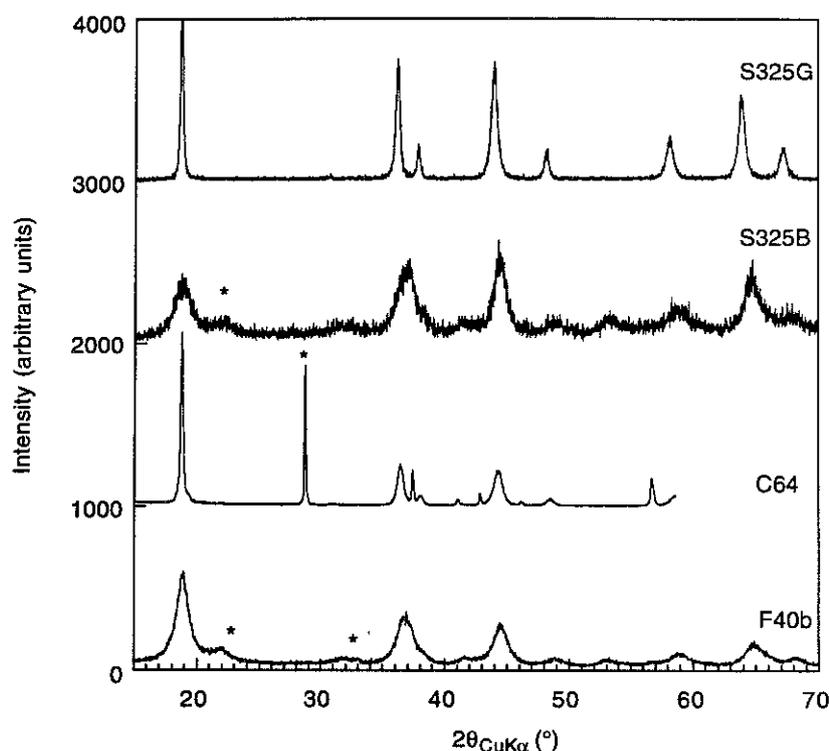


figure III.13. diffractogrammes d'échantillons typiques de Li/Mn initial = 0.5: F40b: ex carbonates, 400°C; C64: ex β - MnO_2 , 400°C; S325B: ex γ - MnO_2 , 400°C; S325G: ex γ - MnO_2 , 650°C; * réflexions des réactifs de départ.

Un examen du tableau III.7 montre une grande dispersion des valeurs du paramètre de maille affinées pour les spinelles formés à partir d'un mélange $Li:Mn=0.5$ (de 8.12 à 8.24 Å). Cette composition a été testée majoritairement afin de tenter de reproduire la synthèse du spinelle lacunaire $Li_2Mn_4O_9$ (composé de valence la plus élevée le long de la droite BD). La question majeure à ce stade est de savoir quelle est la stœchiométrie réelle de ces nombreux échantillons " $LiMn_2O_x$ " dont les paramètres de maille diffèrent largement entre eux. Ces composés appartiennent-ils à

la droite BD ? Sont-ils lacunaires ou bien leur composition apparente résulte-t-elle de la contribution d'un spinelle stœchiométrique et d'une impureté comme cela a été examiné au chapitre III.3.2 ?

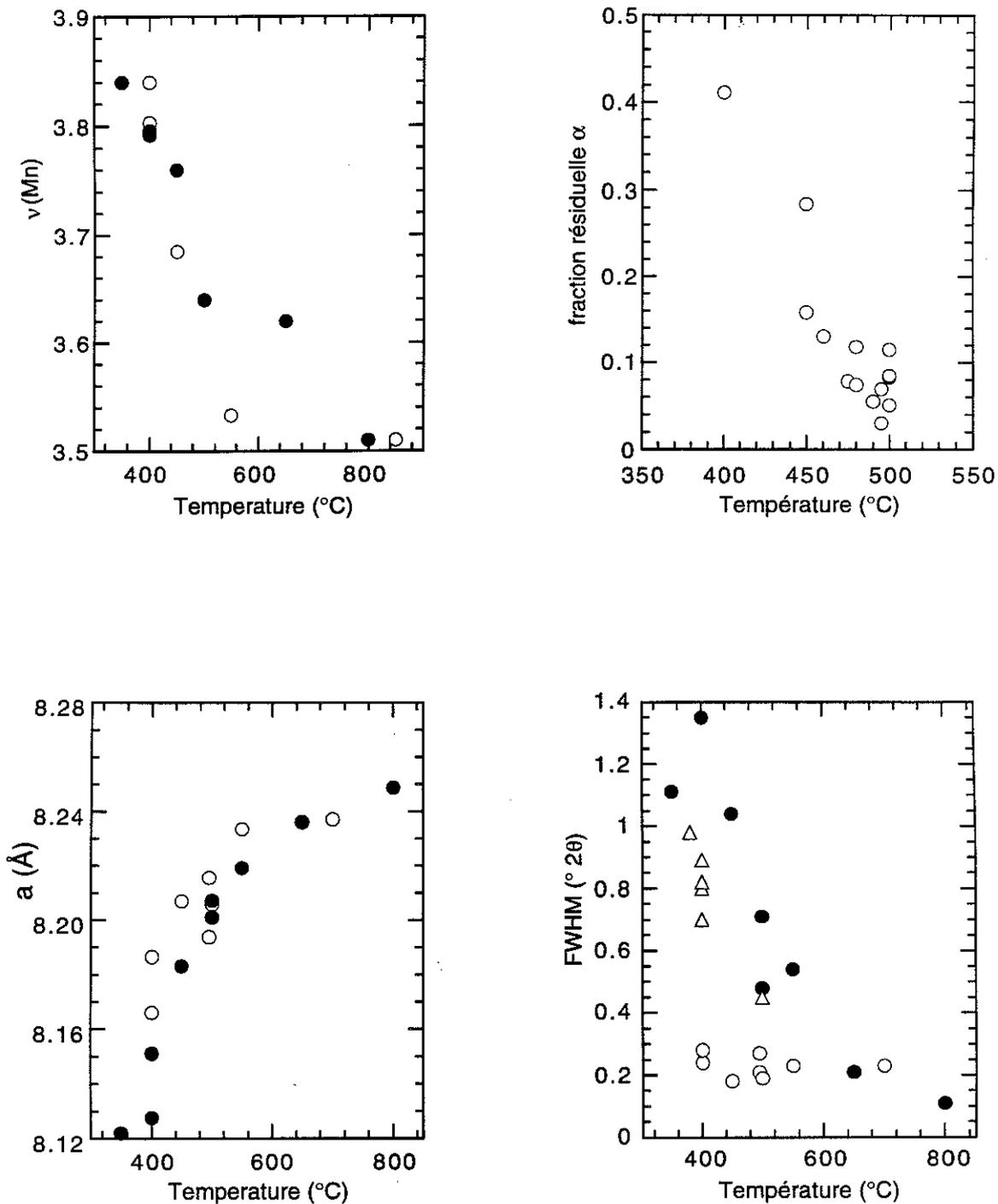
L'exploitation des diagrammes RX des nombreux composés préparés montre que non seulement la valence du manganèse (figure III.14a), mais d'autres paramètres varient de manière monotone avec la température à Li:Mn donné (figures III.14b-d.). L'évolution du paramètre de maille et de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à la réflexion (111) montre que l'arrangement structural menant à une phase spinelle ordonnée ne s'établit qu'au-dessus de $\approx 600^\circ\text{C}$. Dans tous les cas, l'utilisation de $\beta\text{-MnO}_2$ conduit à des composés dont les pics diffraction RX sont beaucoup plus fins qu'à partir de carbonate ou de $\gamma\text{-MnO}_2$.

Le rapport $\beta\text{-MnO}_2$ /spinelle a pu être déterminé précisément à partir des diffractogrammes RX, soit en utilisant une courbe d'étalonnage obtenue à partir de mélanges de composition connue, soit par affinement structural⁴¹. Ces deux méthodes ont donné des résultats similaires, permettant une évaluation indépendante de la fraction résiduelle de bioxyde dans des échantillons biphasés contenant $\beta\text{-MnO}_2$ comme seconde phase. Ces valeurs (notées rx) sont comparées à celles déduites de la mesure de $\nu(\text{Mn})$ et de l'hypothèse du spinelle stœchiométrique (notées s) dans la colonne finale du tableau III.7. Le bon accord des valeurs obtenues par ces deux méthodes confirme la validité de l'hypothèse du spinelle stœchiométrique dans le cas de l'utilisation du précurseur $\beta\text{-MnO}_2$. Un autre argument dans ce sens est constitué par le bon accord entre les paramètres de maille de spinelles stœchiométriques réalisés à température élevée ($600\text{-}850^\circ\text{C}$) et ceux de ces spinelles pour une composition identique.

L'évolution du paramètre de maille cubique en fonction de la composition sera discuté plus loin (§ III.4.3.). Pour la plupart des échantillons de composition initiale Li:Mn=0.5, l'évolution simultanée de l'ensemble de ces paramètres avec la température peut être attribuée à un déplacement du segment A- X_{B_0} - X_B (figure III.7). La composition du spinelle formé (point X_B) évolue alors le long de BE d'une composition plus proche de celle du point E à basse température (correspondant à un degré d'oxydation du manganèse et à une fraction de $\beta\text{-MnO}_2$ élevés) vers le point B au fur et à mesure que le $\beta\text{-MnO}_2$ résiduel réagit.

On constate par contre que plusieurs échantillons obtenus avec d'autres précurseurs que $\beta\text{-MnO}_2$ ont un paramètre de maille bas ($< 8.14 \text{ \AA}$), et n'appartiennent pas à la courbe présentée figure plus loin (III.23). Ces composés ne peuvent donc pas être considérés comme stœchiométriques. Ils ont comme caractéristiques communes d'être le produit de réactions incomplètes à $T \leq 400^\circ\text{C}$ et d'avoir des réflexions larges en diffraction des rayons X.

⁴¹ R. J. Hill, C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 467 (1987)



figures III.14: variation en fonction de la température de réaction de:
 (a) la valence de Mn, (b) la fraction résiduelle de β -MnO₂,
 (c) le paramètre de maille cubique, (d) la largeur à mi-hauteur de la raie (111).
 Composition Li:Mn = 0.5, réactifs de départ: \circ β -MnO₂, \bullet γ -MnO₂, Δ carbonates.

III.3.4.3. Existence de $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$

Les spinelles riches en lithium de composition proche de $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ peuvent être obtenus à des températures supérieures à celles utilisées pour des spinelles lacunaires, rendant le choix des précurseurs moins critiques. Nous avons ainsi obtenu des composés bien définis à 600°C à partir d'acétates (F31c), mais aussi à 400°C à partir de $\gamma\text{-MnO}_2$ (S421) ou de carbonates. Cependant leurs paramètres de maille diffèrent notablement (de 8.136 à 8.168 Å). Nos préparations à partir d'acétates confirment les observations de Takada *et coll.*¹⁴ à partir d'un précurseur liquide (mélange $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\text{-LiCH}_3\text{COO}$ fondu), à savoir une augmentation de a avec T .

Ces derniers résultats ont confirmé qu'une phase pure de $v(\text{Mn}) = +4$ ne peut être obtenue, même sous 10 atm d'oxygène (valence maximum 3.80) et ont conclu que les composés obtenus à basse température contiennent toujours une quantité non-négligeable d'une phase amorphe de plus basse valence. Nos résultats attestent plutôt l'impossibilité d'obtenir $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, à savoir:

- une valence moyenne maximale obtenue sur nos échantillons de 3.88-3.92, soit une valence comparable à celle obtenue par Masquelier *et coll.*, et nettement supérieure à celle obtenue par Takada *et coll.* (3.82).
- des paramètres de maille expérimentaux tous supérieurs à 8.128 Å, valeur prédite pour $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ par la courbe d'évolution de a en fonction de la composition du spinelle (équation III.9.).

En supposant qu'un spinelle stœchiométrique s'est formé suivant la réaction III.4, on calcule un rapport $\text{Li}:\text{Mn}$ dans ces spinelles ≤ 0.75 . Cette valeur semble d'ailleurs constituer une limite expérimentale que nous avons confirmée plus loin (voir § III.4.).

III.3.5. Conclusion

Aucun des réactifs utilisés ici n'a conduit à des échantillons purement monophasés de spinelles Li-Mn-O à basse température. Nous avons montré que beaucoup de compositions apparemment lacunaires en cations sont en réalité un mélange spinelle stœchiométrique + autre composé.

L'utilisation de $\gamma\text{-MnO}_2$ conduit à l'obtention de produits "propres" par diffraction RX, mais présentant des largeurs de raie élevées, indice d'une cristallisation imparfaite du spinelle formé. Pour les mélanges pauvres en lithium, nous avons fréquemment observé la présence de Mn_2O_3 , phase secondaire Mn^{3+} inerte électrochimiquement, donc à éviter dans tout accumulateur. Des composés nettement mieux cristallisés ont été obtenus à partir de $\beta\text{-MnO}_2$, mais dans ce cas, les dernières traces de ce composé n'ont pu être éliminées à des températures $\leq 500^\circ\text{C}$, même des traitements thermiques prolongés ($> 200\text{h}$). Les acétates et les carbonates sont adéquats pour la réalisation de spinelles stœchiométriques,

Enfin, il apparaît que la nature des réactifs utilisés n'est pas le seul facteur déterminant de la réactivité des composés Li-Mn-O à basse température et que leurs caractéristiques physico-chimiques jouent également un rôle important. Ce point est d'ailleurs plus longuement évoqué dans le chapitre suivant.

III.4. Spinelles ex- β - MnO_2 de faible granulométrie

III.4.1 Intérêt

L'ensemble des synthèses réalisées à basse température avec les précurseurs cités précédemment (excepté β - MnO_2) conduisent à des produits mal cristallisés et possédant surtout une surface spécifique élevée ($> 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette dernière caractéristique est fortement liée aux bonnes performances obtenues par ces spinelles en électrolyte liquide en termes de densité d'énergie et de capacité spécifique. En effet, l'électrolyte liquide mouille la surface de ces produits jusqu'à l'intérieur des pores, augmentant ainsi la surface d'électrode et améliorant ainsi les échanges lors de la réaction électrochimique. Dans le cas des électrolytes polymères, l'utilisation de composés d'électrodes à forte surface spécifique pose plusieurs problèmes technologiques pour l'enduction des mélanges cathodiques, en particulier un mouillage insuffisant.

Parmi les précurseurs préalablement testés, β - MnO_2 est le seul susceptible de mener, à basse température, à des spinelles de faible surface spécifique. β - MnO_2 est cependant considéré comme la variété de MnO_2 la moins réactive en raison de sa parfaite stœchiométrie et de la taille des grains généralement élevée. Nous n'avons d'ailleurs pas d'exemple d'autres travaux réalisés sur la synthèse de composés Li-Mn-O à partir de β - MnO_2 , à l'exception d'un brevet japonais très récent ⁴².

Cette partie va démontrer que ces inconvénients apparents peuvent être évités par une préparation spécifique et que β - MnO_2 possède en réalité une bonne réactivité à basse température. De plus, une corrélation entre la température de traitement et la composition du spinelle $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ stable dans le système y sera mise en évidence.

III.4.2. Modes opératoires

Les spinelles Li-Mn-O sont préparés par réaction à l'état solide de β - MnO_2 (HPM Sedema) avec soit $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Prolabo), soit Li_2CO_3 (Merck) par lots d'environ 200g. Le β - MnO_2 utilisé dans ces synthèses présente la caractéristique originale d'être de granulométrie fine (diamètre moyen des particules $\approx 2\text{-}3 \mu\text{m}$, figure III.16) et de faible surface spécifique ($3.84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La dureté du manganèse et l'abrasion qu'elle entraîne lors des opérations de broyage, rendent l'obtention de particules fines chimiquement pures impossible par les procédés de broyage courants. Ce résultat a donc été obtenu par broyage de type "Jet Mill" dont le principe est de faire s'entrechoquer les particules à broyer, portées par un puissant courant d'air.

Le mélange des précurseurs s'opère dans une jarre en céramique (Sialon) contenant des billes du même matériau et montée sur un entraîneur planétaire. La durée de l'homogénéisation est au minimum d'une heure. Avec $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, le mélange est préalablement déshydraté à 120°C dans une étuve sous vide primaire durant une nuit

⁴² T. Nagaura, *Brevet Jap. Appl. n°5-289721 (13/10/1993)*

(≈ 15 h) avant son introduction dans le broyeur. En effet, l'introduction directe du sel hydraté dans le broyeur conduit rapidement à un phénomène de matage qui rend l'homogénéisation totalement inefficace. Le traitement thermique se déroule dans un four tournant sous 1 atm d'oxygène. La température de traitement T est contrôlée par un programmateur ; un profil typique est présenté à la figure III.15.

figure III.15: rampe de traitement thermique typique en four tournant sous oxygène

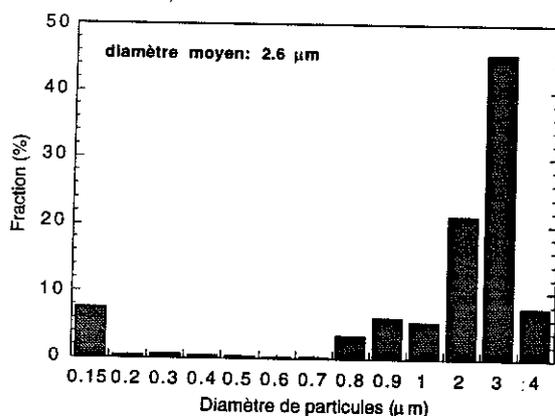
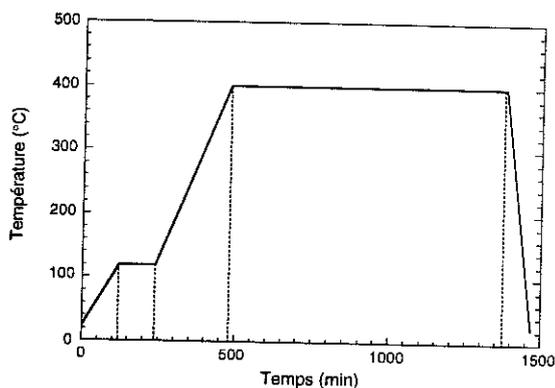


figure III.16: granulométrie du β - MnO_2 broyé par dispositif à jet d'air.

III.4.3. Résultats et caractérisation ⁴³

Tous les produits synthétisés par ce procédé sont caractérisés par une faible surface spécifique ($\approx 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), une densité proche de la densité théorique ($4.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et une bonne cristallinité. La diffraction RX réalisée sur ces échantillons montre une réaction complète entre β - MnO_2 et le sel de lithium dans un délai raisonnable: la figure III.17 montre par exemple l'évolution du diagramme de diffraction avec la durée du traitement thermique à 200°C (échantillon C85). Dans ce cas, β - MnO_2 a complètement disparu après 75h, et une phase spinelle bien cristallisée est formée. Le même résultat est obtenu après un traitement de 10h à 250°C (figure III.18).

⁴³ F. Le Cras, D. Bloch, P. Strobel, *J. Power Sources*, (1996) sous presse

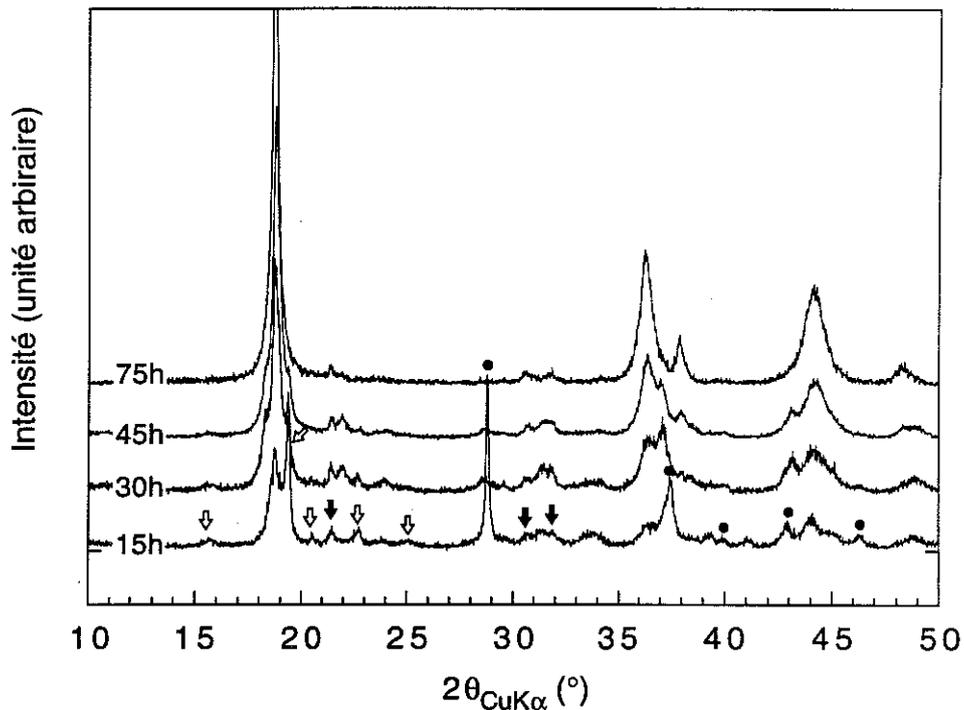


figure III.17: diagrammes de diffraction RX réalisés sur l'échantillon C85 ($x_0 = 0.80$) à différentes étapes du traitement thermique à 200°C : de bas en haut: 15h, 30h, 45h, 75h. Le rapport x calculé pour le spinelle stœchiométrique final est de l'ordre de 0.56. Autres phases présentes: ● $\beta\text{-MnO}_2$, ↓ Li_2CO_3 , ⇓ phase "intermédiaire".

Dans ces deux échantillons, une phase transitoire se forme durant les premiers stades de la transformation de $\beta\text{-MnO}_2$ en spinelle, puis disparaît avec les traitements ultérieurs. Ce composé, qui pourrait constituer une phase intermédiaire entre un domaine de structure rutile et la structure spinelle finale, a pu être isolée. Il s'agit d'un oxyde de manganèse faiblement lithié de valence proche de 3.75 qui sera examiné précisément (§ IV.4.).

Les diagrammes de diffraction RX mettent également en évidence la présence de phases résiduelles lithiées ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou Li_2CO_3 à $T \leq 300^\circ\text{C}$, Li_2MnO_3 à $T \geq 350^\circ\text{C}$). De même que dans la partie précédente, l'hypothèse de la conservation de la stœchiométrie M_3O_4 du spinelle formé permet de connaître la composition exacte des mélanges biphasés à partir de la mesure du degré d'oxydation moyen du manganèse et du rapport Li:Mn initial (résultats présentés dans le tableau III.9). Cette hypothèse est ici étayée à la fois par le bon accord:

- entre la fraction massique estimée de Li_2MnO_3 à partir de cette hypothèse et celle déduite de l'affinement structural (figure III.19)
- entre les paramètres de maille de ces spinelles et des spinelles stœchiométriques de même composition préparés à $550 \leq T \leq 800^\circ\text{C}$ (figure III.23).

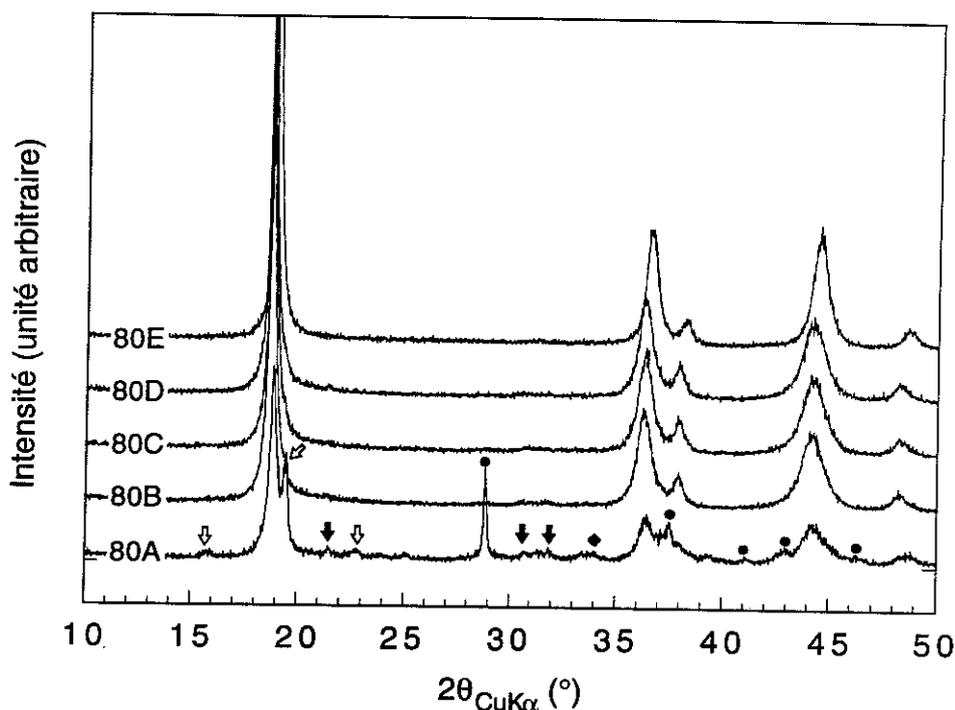


figure III.18: diffractogrammes RX sur l'échantillon C80 ($x_0 = 0.65$) à différentes étapes du traitement thermique: de bas en haut: 5h (A), 10h (B), 15h (C), 20h (D) à 250°C, + 5h à 400°C (E). Impuretés: mêmes symboles que figure III.17.

La fraction massique de Li_2MnO_3 a été déterminée par affinement structural des deux phases (méthode de Rietveld), en utilisant la structure de Li_2MnO_3 établie sur monocristal⁴⁴, et en prenant des facteurs de Brindley égaux à 1 pour les deux phases. On constate que l'accord entre les fractions massiques déduites des deux sources se fait à un facteur d'échelle près de 0.73, aussi bien pour des mélanges préparés à basse température ($350 \leq T \leq 500^\circ\text{C}$) que pour des produits haute température ($550 \leq T \leq 800^\circ\text{C}$) dont la stœchiométrie est certaine. Ce facteur d'échelle résulte probablement d'un problème "mécanique" de l'affinement, lié à la description inadéquate du profil des réflexions de ce composé du fait de la forte anisotropie de leurs largeurs et de leur faible intensité. Une confirmation par diffraction neutronique du caractère stœchiométrique d'un spinelle synthétisé à 400°C sera présenté plus loin (§ IV).

Des synthèses réalisées simultanément dans un même four à température donnée (2 semaines à 300°C sous oxygène en lit fixe; broyages manuels intermédiaires) à partir d'échantillons de stœchiométries de départ différentes (Li:Mn = 0.5, 0.55, 0.60, 0.70) ont conduit à l'obtention de spinelles de paramètres de maille égaux (figure III.20) et de composition vraisemblablement identique. Ces résultats montrent que la

⁴⁴ P. Strobel, B. Lambert-Amdron, *J. Solid State Chem.*, **77**, 33 (1988)

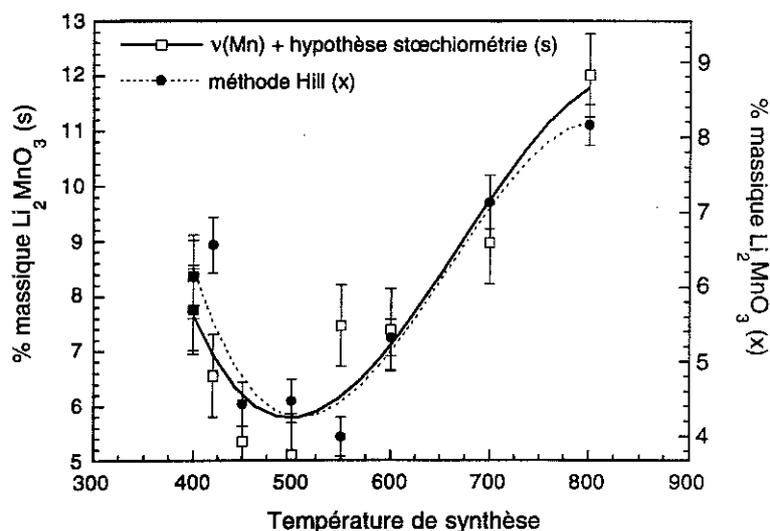


figure III.19: comparaison des fractions résiduelles de Li_2MnO_3 (1) estimées dans l'hypothèse d'un spinelle stœchiométrique, (2) déduites d'un affinement de structure. $x_0 = 0.8$. (lignes continue et pointillée: lissage par un polynôme de degré 3).

composition du spinelle formé à basse température ($200 \leq T \leq 500^\circ\text{C}$) est indépendante de la stœchiométrie du mélange initial. Par contre, la variation de cette composition (variable $x = \text{Li}:\text{Mn}$ dans la phase spinelle) avec la température de synthèse T (figure III.21) montre une corrélation claire entre ces deux paramètres. Jusqu'à 500°C , à chaque valeur de x ($0.5 \leq x \leq 0.75$) correspond une température donnée T_x ($200 \leq T_x \leq 500^\circ\text{C}$) et vice-versa, indépendamment du rapport x_0 initial.

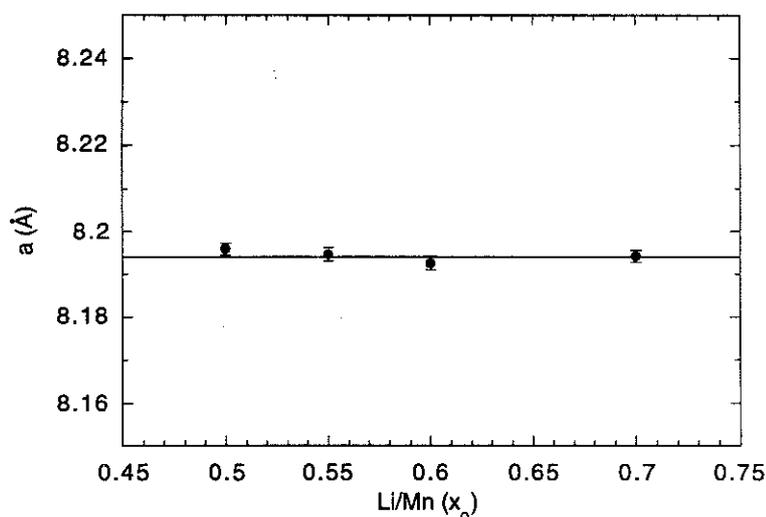


figure III.20: paramètre de maille de spinelles formés à partir de mélanges $\beta\text{-MnO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ de différentes compositions à 300°C (2 semaines, lit fixe) sous O_2 , puis trempés.

T (°C)	Échantillon	Li/Mn initial x_0	Li/Mn $x (\pm 0.01)$	a (Å)	$v(\text{Mn})$ (± 0.015)
200	85D	0.80	0.562	8.214(2)	3.60
250	80D	0.65	0.59	8.209(3)	3.645
	83E	0.80	0.566	-	3.61
300	85E	0.80	0.621	8.190(3)	3.70
350	75C	0.80	0.634	8.183(3)	3.724
400	75E	0.80	0.717	8.165(1)	3.86
	85F	0.80	0.722	8.162(3)	3.87
	79K	0.50	0.71	8.159(2)	3.85
	83G	0.80	0.71	8.158(2)	3.85
420	85G	0.80	0.734	8.151(1)	3.89
450	75F	0.80	0.746	8.152(1)	3.91
500	75G	0.80	0.748	8.150(1)	3.914
550	75H	0.80	0.734	8.152(1)	3.89
	85H	0.80	0.725	-	3.875
600	75I	0.80	0.725	8.158(1)	3.876

tableau III.9: caractérisation des spinelles stœchiométriques formés en fonction de la température de traitement.

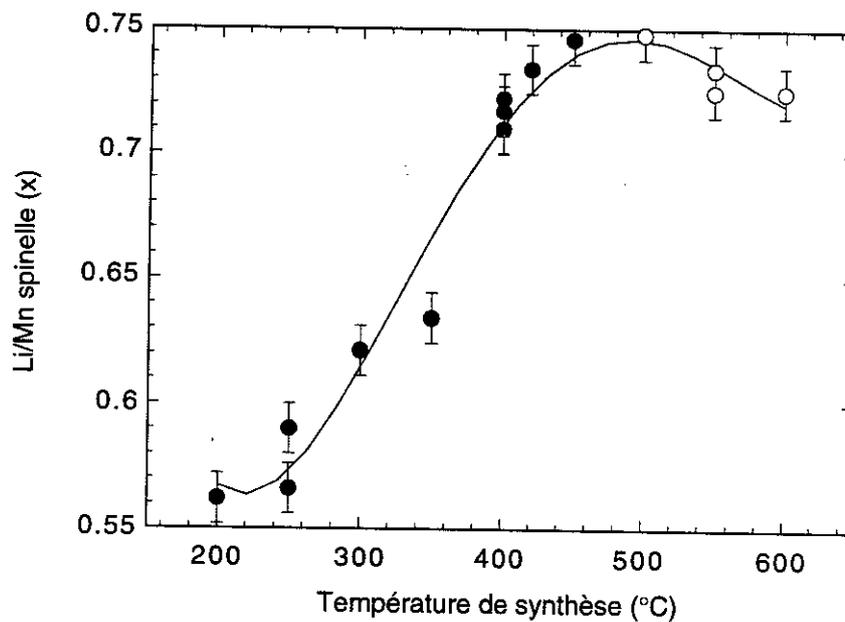


figure III.21: composition des spinelles stœchiométriques formés à partir de $\beta\text{-MnO}_2$ en fonction de la température de synthèse.



Examinons maintenant les cas où un mélange de composition x_0 est porté à $T \neq T_{x_0}$:

(i) $T < T_{x_0}$: $\beta\text{-MnO}_2$ réagit complètement en quelques heures pour former un spinelle stœchiométrique avec $x < x_0$. Le produit formé contient du sel de lithium résiduel et les proportions des deux phases ne varient plus si le traitement est prolongé.

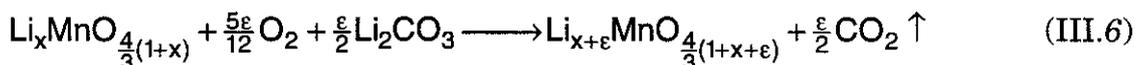
Ce cas de figure est illustré dans le tableau III.10 et à la figure III.18 par l'échantillon 80 ($x_0 = 0.65 \Rightarrow T_{x_0} \approx 330^\circ\text{C}$) au cours de son traitement thermique à 250°C . Après 10 heures de traitement thermique, $\beta\text{-MnO}_2$ n'est plus détectable. Le calcul de la composition du produit montre qu'il reste environ 6% du $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ initial, principalement sous forme de carbonate. La formule du spinelle formé est donc $\text{Li}_{0.59}\text{Mn}^{+3.65}\text{O}_{2.12}$. Le prolongement du traitement thermique à 15h, puis à 20h ne conduit à aucune évolution de la valence du manganèse. Le fait que la composition du spinelle formé est fixée par la température est confirmé par l'invariance du paramètre de maille observé ($\sim 8.209 \text{ \AA}$) du début à la fin du traitement thermique.

Échantillon	T(°C)	Durée (h)	$\nu_0(\text{Mn})$	$\nu(\text{Mn})$	a (Å)	Phases secondaires
80A	250	5	3.70	*	8.208(2)	$\beta\text{-MnO}_2$, Li_2CO_3 , phase intermédiaire
80B	250	10	3.635	*	8.209(3)	Li_2CO_3 , phase intermédiaire
80C	250	15	3.647	3.647	8.211(3)	Li_2CO_3
80D	250	20	3.645	3.645	8.209(3)	Li_2CO_3
80E	400	5	3.826	3.826	8.158(2)	probablement lacunaire

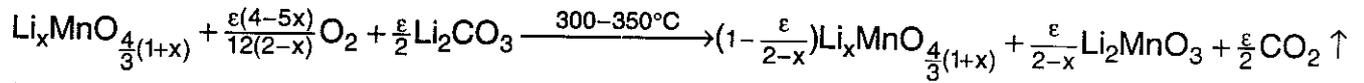
* non-déterminée (plus de deux phases)

tableau III.10: évolution du produit de la réaction de $\beta\text{-MnO}_2$ avec LiOH à 250°C et 400°C sous oxygène.

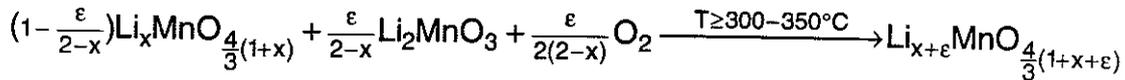
(ii) $T_{x_0} < T < \sim 500^\circ\text{C}$: deux cas sont à distinguer. Dans le cas où le mélange initial est rapidement porté à la température T (au regard de la cinétique de réaction), un spinelle stœchiométrique se forme avec $x > x_0$. Le sel de lithium est alors complètement consommé et du $\beta\text{-MnO}_2$ résiduel reste aux côtés du spinelle. Dans le cas où la montée en température est suffisamment lente, le mélange a le temps de s'équilibrer aux températures intermédiaires ($T < T_{x_0}$), menant à $x < x_0$ et à un excès de sel de lithium, comme dans le cas (i). L'accroissement de T provoque la consommation du sel de lithium et l'augmentation simultanée de x et de $\nu(\text{Mn})$ dans la phase spinelle. Cette évolution correspond à la réaction:



Au-delà de 300°C, cette réaction se déroule probablement en deux étapes, puisqu'on assiste simultanément à la disparition de Li_2CO_3 et à la formation de Li_2MnO_3 . Ces étapes peuvent s'écrire:



(III.7) puis



(III.8)

Lorsque $T = T_{x_0}$, la composition du spinelle est $\text{Li}_{x_0}\text{MnO}_{\frac{4}{3}(1+x_0)}$ et correspond à la réaction complète des précurseurs. Dans ce cas, une augmentation de T peut induire la formation d'un spinelle lacunaire en cations par accroissement de $\nu(\text{Mn})$ à rapport Li:Mn constant. Ce cas de figure est illustré par l'échantillon 80E ($x_0=0.65$), traité à 400°C après réaction complète du $\beta\text{-MnO}_2$ à 250°C (tableau III.10). D'après la figure III.21, $T_{x_0} \approx 330^\circ\text{C}$ pour cet échantillon. Durant l'élévation de température de 250°C à 330°C, le carbonate de lithium restant réagit progressivement. A $T = T_{x_0} = 330^\circ\text{C}$, la composition du spinelle stœchiométrique formé est $\text{Li}_{0.65}\text{Mn}^{+3.75}\text{O}_{2.20}$. La poursuite du traitement 5 heures à 400°C permet d'augmenter $\nu(\text{Mn})$ jusqu'à +3.83 en maintenant le produit monphasé et en provoquant la baisse du paramètre de maille à 8.158 Å (contre 8.184 Å pour un spinelle stœchiométrique de même valeur de Li:Mn, figure III.23). La formule de ce spinelle est donc $\text{Li}_{1.161}\text{Mn}_{1.786}\text{O}_4$, avec un rapport cation/anion passant de 0.75 à 0.734 et correspond à la création de 0.053 sites cationiques lacunaires par formule M_3O_4 .

L'excès d'oxygène a été également mis en évidence par thermogravimétrie sous oxygène à rampe de température lente ($0.2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) (figure III.22). Cette expérience a en effet permis de comparer la masse molaire du spinelle 80E lacunaire avec celle du spinelle stœchiométrique de même x_0 obtenu à $T \geq 500^\circ\text{C}$. L'écart de masse constaté entre ces deux composés correspond exactement à l'écart de teneur en oxygène évalué par dosage rédox.

La figure III.21 montre qu'il existe une limite en x et $\nu(\text{Mn})$ accessible à partir de ces conditions de synthèse: au-dessus de $\sim 500^\circ\text{C}$ (pour $x_0 \geq 0.75$), la réaction s'inverse et on assiste à l'augmentation de la part de Li_2MnO_3 dans le mélange aux dépens de la phase spinelle, avec conjointement une diminution de x et de $\nu(\text{Mn})$. Le rapport x maximum obtenu est de 0.748 ($\leftrightarrow \nu(\text{Mn}) = 3.91$), même avec un rapport Li/Mn initial de 0.8. Cette valeur maximale de $\nu(\text{Mn})$ accessible, confirmée par les travaux récents de Masquelier *et coll.*, montrent l'impossibilité dans ces conditions d'obtenir le spinelle $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$.

La figure III.21 montre également que même pour des températures de réaction très basses ($T \leq 300^\circ\text{C}$), la valence élevée du manganèse dans $\beta\text{-MnO}_2$ ne peut être maintenue. A 150°C, $\beta\text{-MnO}_2$ a complètement réagi après 150 heures de traitement thermique, donnant un produit contenant la phase intermédiaire examinée plus loin et un reste de Li_2CO_3 . Aucune réaction n'est observée en-deçà de 150°C.

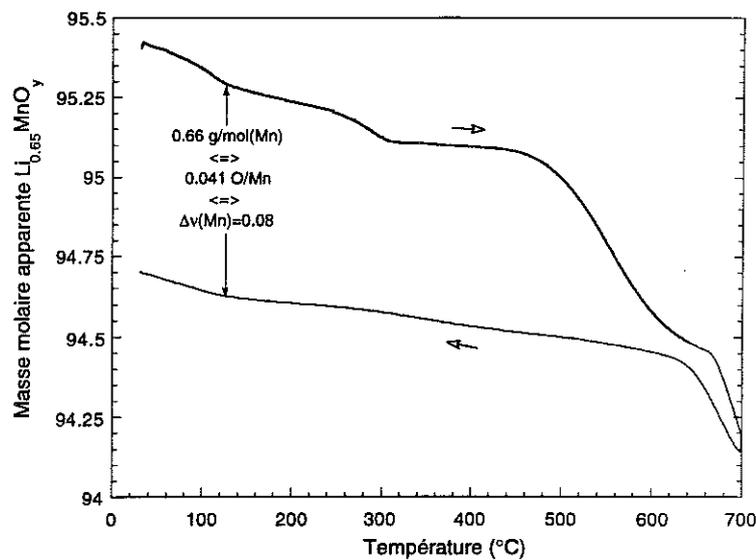


figure III.22: thermogramme du spinelle C80E supposé lacunaire en cations. Montée et descente à $0.2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous oxygène, palier de 10h à 700°C .

III.4.4. Évolution du paramètre de maille avec la distribution cationique

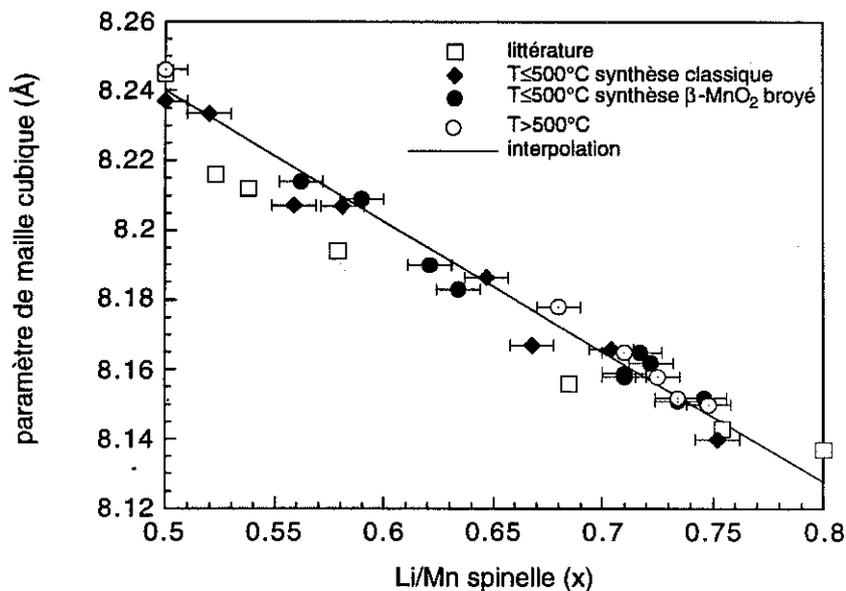


figure III.23: variation du paramètre de maille des spinelles Li-Mn-O en fonction du rapport $x = Li / Mn$.

La figure III.23 montre l'évolution du paramètre de maille des échantillons appartenant à la droite stœchiométrique et de composés cités dans la littérature

(excepté Masquelier *et coll.*) en fonction du rapport Li:Mn dans le spinelle. Alors que les données de la littérature forment une courbe légèrement incurvée, nos résultats obtenus à $T \leq 500^\circ\text{C}$ et à $500 \geq T \geq 850^\circ\text{C}$ peuvent être bien décrits par une même droite. Ces données peuvent également être présentés en fonction de $\nu(\text{Mn})$ en utilisant l'équation III.5. La régression linéaire réalisée sur une vingtaine de points dans le domaine $0.50 \leq \text{Li:Mn} \leq 0.75$ mène à la relation:

$$a = 8.4272 - 0.374 \cdot (\text{Li:Mn}) \quad (\text{III.9})$$

La pente négative reflète la contraction des distances M-O dans les sites octaédriques avec l'augmentation du rapport Li/Mn et donc l'influence prépondérante de l'augmentation de la valence du manganèse sur la substitution de celui-ci par des ions Li^+ plus "gros". Un modèle d'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition est discuté plus loin (§ IV).

III.4.5. Etude thermogravimétrique

La thermogravimétrie (TG) se révèle être une méthode très précise et facile à mettre en œuvre, permettant de suivre l'évolution du degré d'oxydation moyen du manganèse en fonction de la température. Ceci nécessite cependant quelques précautions, notamment un complément de caractérisation des phases formées par diffraction RX. La détermination du degré d'oxydation par TG n'est possible que si l'oxygène est de manière certaine la seule espèce volatilisable. Cette condition est remplie pour nos mélanges à base de $\beta\text{-MnO}_2$ et de sels de lithium au-dessus de 500°C et peut l'être aussi pour des températures plus basses pour peu que la rampe de température appliquée soit plus lente que la cinétique de réaction. Nous avons utilisé pour cette raison des rampes de 0.2°min^{-1} , en alternance avec des paliers de température de 4 h.

Moyennant ces précautions, la variation relative de la teneur en oxygène en fonction de la température a pu être déterminée avec précision. Les faibles variations de masse observées (≤ 0.5 mg) nécessitent aussi la connaissance précise d'une composition "étalon" afin de pouvoir remonter à la valeur absolue du degré d'oxydation. Nous verrons plus loin que cette composition étalon est celle correspondant à l'échantillon soit sous forme de spinelle stœchiométrique et monophasé, soit sous forme d'un mélange spinelle monophasé- Li_2MnO_3 connu.

Il a été possible par cette méthode de retrouver (figure III.25) la portion de la courbe $x=f(T)$ déjà présentée (figure III.21) entre 350 et 550°C . Un échantillon ($x_0=0.8$) à base de $\beta\text{-MnO}_2$ broyé par jet d'air et prétraité 5 semaines à 150°C a été chauffé à $0.2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous oxygène. Jusqu'à 250°C , on observe une perte de masse produite par la décomposition progressive du carbonate de lithium et liée à l'augmentation de x dans le spinelle. Entre 280°C et 360°C (vitesse maximum à 320°C) se produit de surcroît une conversion complète du carbonate de lithium en Li_2MnO_3 selon la

réaction III.7. Par la suite les seules phases en présence sont un spinelle de composition variable en fonction de la température et Li_2MnO_3 . En se reportant au tableau III.6, on peut alors déterminer la composition du mélange à toute température $\geq 360^\circ\text{C}$. Nous avons utilisé comme composition de référence la composition finale du mélange en fin de refroidissement (à $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Celle-ci a été déterminée à partir du x_0 connu et du paramètre de maille de 8.162 \AA correspondant à un spinelle de $x=0.714$ (figure III.23). Les figures III.24 et III.25 montrent qu'entre 360 et 515°C , le rapport x dans le spinelle augmente progressivement de 0.67 à 0.75 confirmant les résultats déjà obtenus, puis décroît jusqu'à 0.56 à 825°C .

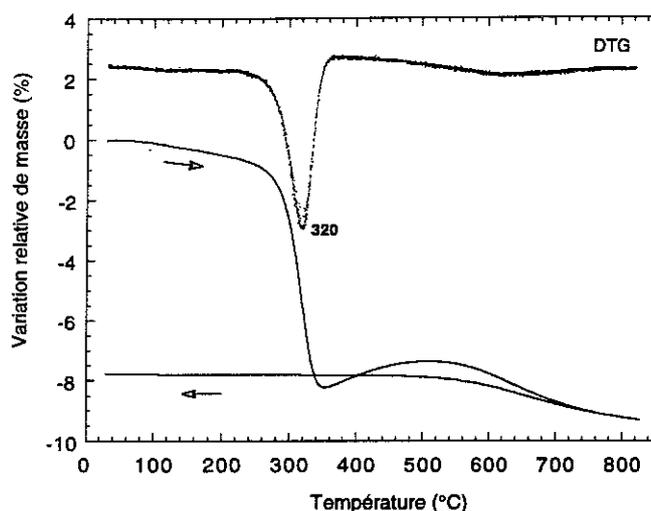


figure III.24: thermogramme sous 1 atm d'oxygène d'un mélange à $x_0=0.8$ ayant réagi préalablement 5 semaines à 150°C . Montée $0.2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, descente $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

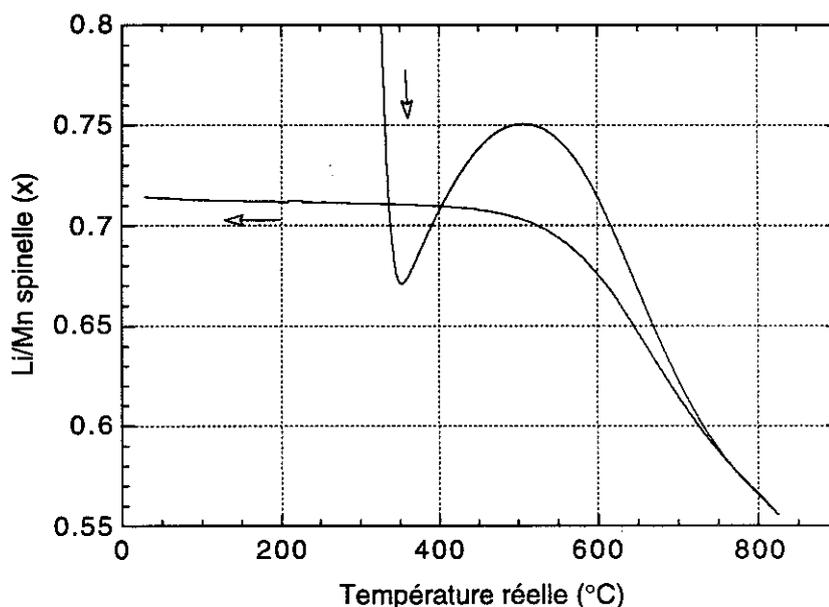
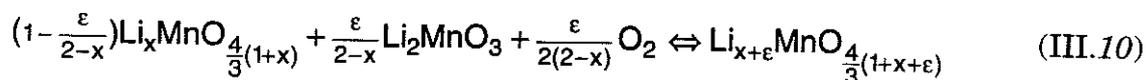


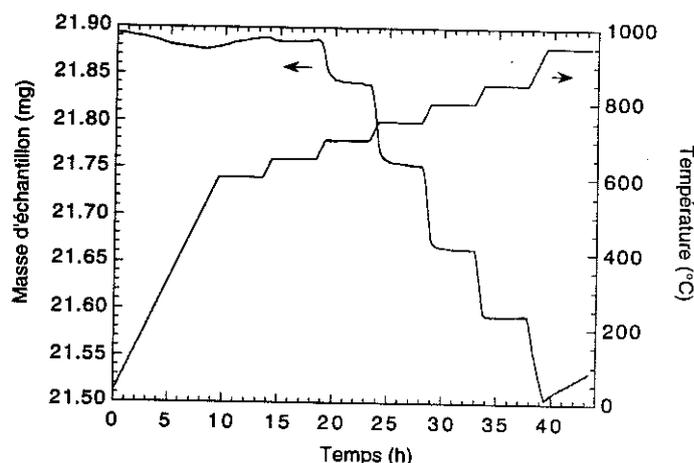
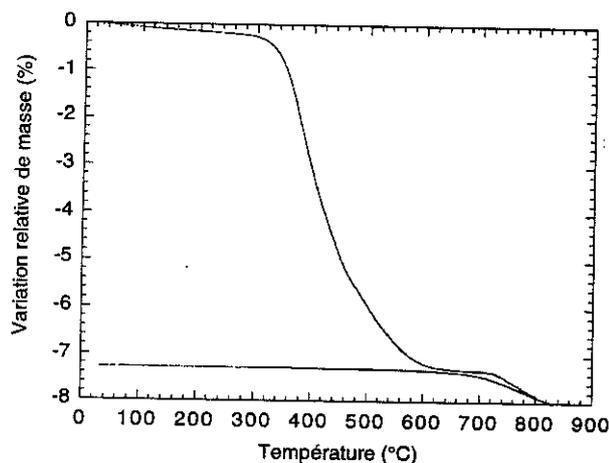
figure III.25: détail du thermogramme de la figure III.24. La perte de masse a été reliée à l'évolution de la composition du spinelle.

La courbe de refroidissement montre que la perte d'oxygène observée au-dessus de 515°C est réversible, alors que le gain observé en deçà de 515°C ne l'est pas. Nous avons vérifié que cette irréversibilité à plus basse température n'est pas due à un effet cinétique

La perte réversible d'oxygène lors du chauffage d'échantillons de spinelle à $x \approx 0.525$ à des températures de l'ordre 800-900°C a été récemment mise en évidence par plusieurs auteurs ^{24,45}. L'hypothèse de la création de lacunes d'oxygène dans le spinelle a été plusieurs fois évoquée, alors que Thackeray *et coll.* ⁴⁶ émettaient l'hypothèse de la création d'un équilibre donné par la réaction III.8. L'affinement de la structure à partir de données de diffraction neutronique d'un échantillon de J.M. Tarascon $x_0=0.525$ traité à 800°C à l'air puis trempé (voir § IV.I.) confirme l'hypothèse d'un équilibre à haute température entre deux spinelles stœchiométriques du type:



Bien que les composés synthétisés à plus haute température soient plus adaptés pour le processus 4V, il nous a semblé intéressant dans le cadre de cette étude de caractériser l'évolution de cet équilibre en fonction de la température, mais également en fonction de la composition x_0 du mélange. Des échantillons broyés manuellement (mortier d'agate), préalablement traités 15 jours à 300°C sous oxygène ont été utilisés. Comme le montre l'exemple présenté figures III.26a et III.26b, ils ont tout d'abord subi un chauffage lent à 0.2°C·min⁻¹ jusqu'à 825°C, puis un refroidissement également très lent afin de permettre une réoxydation totale du mélange jusqu'à atteindre la composition du spinelle stœchiométrique. On note au passage que la cinétique



figures 26a,b: résultats d'un cycle lent à 0.2°C·min⁻¹, suivi d'une remontée en température comprenant des paliers de 4h sur un échantillon $x_0=0.70$

⁴⁵ Y. Gao, J. R. Dahn, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2487 (1995)

⁴⁶ M.M. Thackeray, M. F. Mansuetto, D. W. Dee, D. R. Vissers, *Mat. Res. Bull.*, **31**, 133 (1996)

transformation de Li_2CO_3 en Li_2MnO_3 est nettement plus lente dans le cas de l'homogénéisation manuelle que dans celui d'un broyage en broyeur à billes (échantillon $x_0 = 0.8$ présenté plus haut).

Cette composition de référence a alors été retraitée à $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et stabilisée à différentes valeurs de T durant 4h. La masse enregistrée en fin de chacun de ces paliers a permis l'établissement des courbes d'équilibres présentées figure III.27. En fin de traitement à 870°C , les échantillons ont été trempés et caractérisés par diffraction RX afin de vérifier la conservation du système spinelle cubique + Li_2MnO_3 . Les courbes d'équilibre présentées figure III.27 montrent tout d'abord que la stabilité en température des spinelles décroît lorsque x augmente, ainsi un spinelle de $x=0.75$ n'est stable que jusqu'à 520°C , alors qu'un spinelle de $x=0.55$ est stable jusqu'à $\approx 750^\circ\text{C}$ sous oxygène. Outre la perte réversible d'oxygène, la présence d'un équilibre se manifeste par le fait qu'à une température donnée le spinelle stable sera d'autant plus riche en lithium que le mélange initial l'est: pour $x_0=0.8$, x vaut 0.57 à 870°C alors qu'à la même température pour $x_0=0.55$, x vaut 0.52.

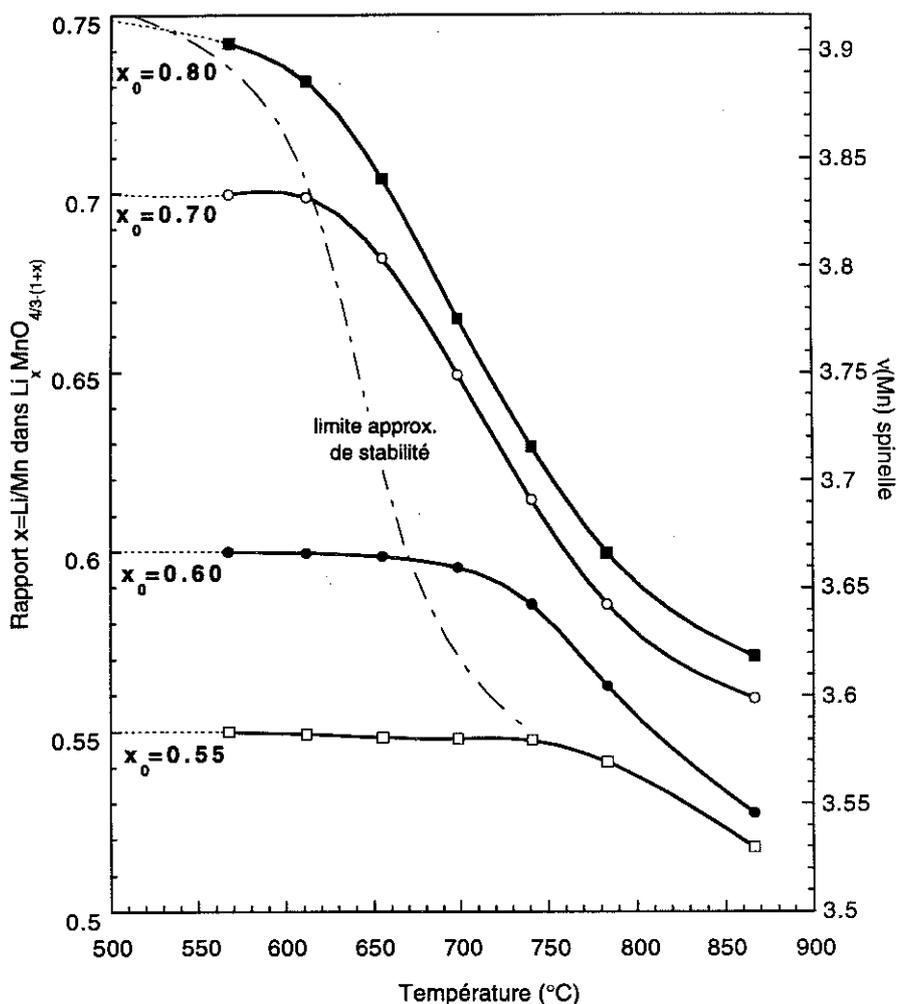


figure III.27: évolution de la composition des spinelles $\text{Li}_x\text{MnO}_{4/3(1+x)}$ en fonction de la température et du rapport x_0 initial dans le mélange.

figure III.28: évolution de la composition du spinelle en fonction de la température et du rapport Li:Mn initial dans le mélange.

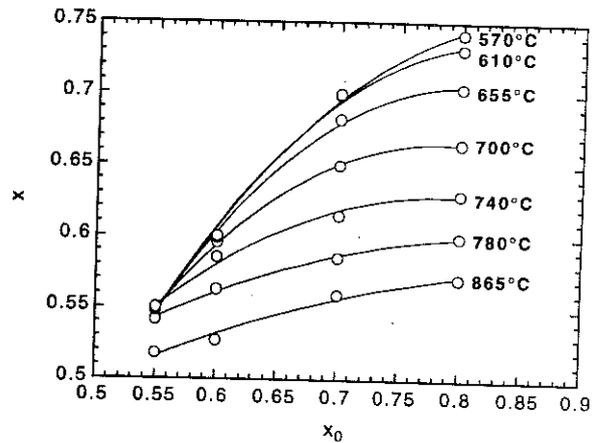
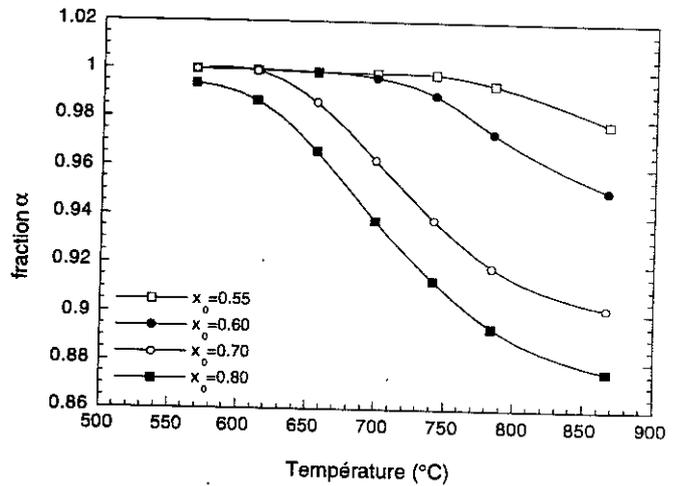


figure III.29: évolution de la fraction de manganèse présent sous forme spinelle en fonction de la température et du rapport Li:Mn initial dans le mélange.



L'intégrité du système jusqu'à 870°C a été vérifiée par diffraction des rayons X. Les résultats des affinements de structure (méthode de Rietveld) sont présentés dans le tableau suivant:

x_0	$x_{870^\circ\text{C}}$	a (Å)	η_0^1	X^2	% massique Li_2MnO_3
0.55	0.518	8.241	0.47(2)	0.006(1)	5(1)
0.60	0.527	8.243 & 8.221	0.24(2)	0.000(1)	6(1)
0.70	0.559	8.232	0.36(2)	0.001(2)	13(1)

1, 2: $\eta = \eta_0 + X \cdot 2\theta(^{\circ})$ = coefficient de mélange (Pseudo-Voigt)

Un système triphasé a été nettement mis en évidence pour le mélange $x_0=0.60$, il comprend en plus du système biphasé habituel un deuxième spinelle cubique. La présence d'un tel système pour les autres mélanges n'est pas du tout certaine (figure III.30), soit parce que les paramètres de mailles des deux phases sont trop proches soit parce que les proportions de ces deux spinelles sont très différentes. En plus de

l'allure des réflexions, la valeur plus élevée du paramètre η dans les échantillons $x_0=0.55$ et 0.70 que dans le cas de $x_0=0.60$ peut cependant être un indice de la présence d'un deuxième spinelle cubique.

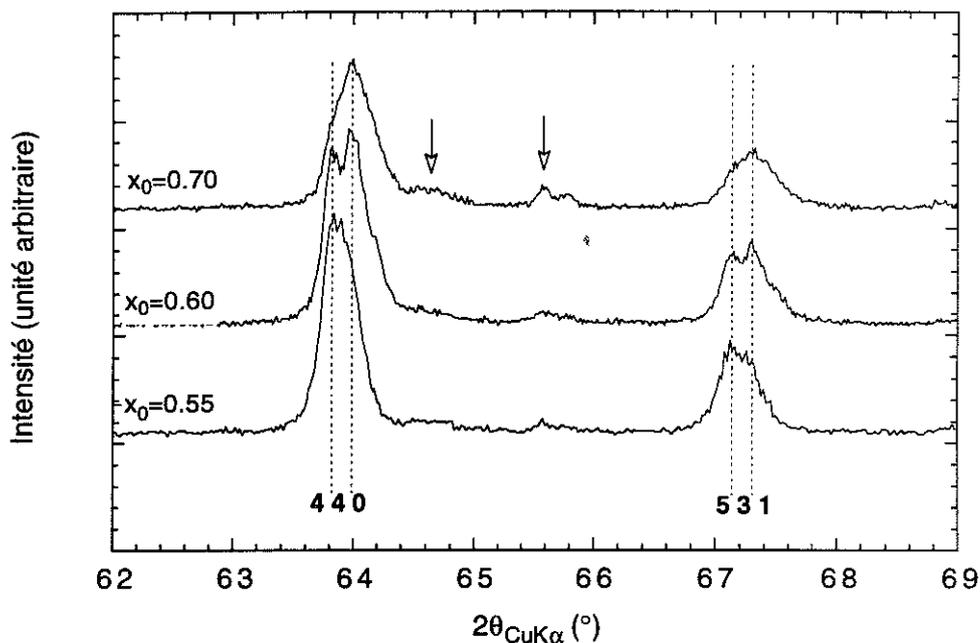


figure III.30: diffractogramme RX montrant l'allure des réflexions 440 et 531 du (des) spinelle(s) présent(s) dans les échantillons trempés depuis 870°C. Les positions des réflexions de spinelles de paramètre 8.243 et 8.221 Å sont indiquées. Les flèches indiquent les réflexions de Li_2MnO_3 .

L'hypothèse de la présence de deux spinelles cubiques a été testée par affinement de structure (méthode de Rietveld) sur les mélanges de composition initiale $x_0=0.55$ et $x_0=0.70$. Ces affinements ont été réalisés en maintenant d'abord les paramètres U, V, W, X et η_0 décrivant la largeur et la forme des raies à leur valeur déterminée pour l'échantillon $x_0=0.60$. Les résultats obtenus dans cette hypothèse sont les suivants:

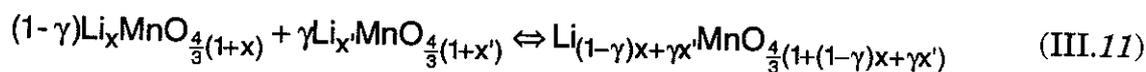
x_0	a spinelle 1 (Å)	% massique	a spinelle 2 (Å)	%massique
0.55	8.246(1)	51	8.235(1)	44
0.60	8.243(1)	56	8.221(1)	38
0.70	8.243(1)	36	8.223(1)	50

Si on contraint encore davantage l'affinement en fixant les paramètres de maille des deux spinelles aux valeurs affinées de l'échantillon $x_0=0.60$, les résidus ne s'élèvent pas de manière significative. On obtient alors les proportions de phases suivantes:

x_0	% massique spinelle 8.243 Å	% massique spinelle 8.221 Å
0.55	85	11
0.60	56	38
0.70	43	45

Les valeurs des deux paramètres de maille correspondent à celles de spinelles stœchiométriques de composition respectives $x \approx 0.505$ et 0.553 . L'évolution des proportions de phases obtenues ici reflète probablement la réduction du spinelle $x = 0.553$ par un processus biphasé. Elle indique en outre que la valeur $x_{870^\circ\text{C}} = 0.56$ obtenue sur l'échantillon $x_0 = 0.70$ (figure III.27) est légèrement surestimée.

En l'absence d'indices plus probants, il n'est pas possible de généraliser la coexistence de deux phases spinelles aux autres compositions, ni d'en définir le domaine d'existence en température pour $x_0=0.60$. Les courbes d'équilibre restent donc valides. Si toutefois le domaine d'apparition de ce phénomène ainsi que la stœchiométrie des spinelles formés venaient à être déterminés, les courbes d'équilibre de la figure III.27 pourraient être converties dans un système triphasé à l'aide de l'équivalence suivante:



où le rapport x présenté comme abscisse dans la figure III.27 serait en fait la moyenne pondérée par les proportions de phase des rapports Li:Mn des deux spinelles en présence.

III.4.6. Conclusion

Nous avons établi dans ce chapitre plusieurs faits nouveaux concernant la chimie des spinelles Li-Mn-O: (1) la réactivité de $\beta\text{-MnO}_2$, même à des températures aussi basses que 200°C , à la seule condition qu'il soit broyé de manière adéquate, (2) l'existence d'une corrélation très étroite entre la température de traitement et la composition d'équilibre des spinelles $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ jusqu'à environ 500°C , (3) la procédure à suivre pour accéder à des spinelles lacunaires en cations dans ce système. Ces résultats nouveaux, qui ont fait l'objet d'un brevet⁴⁷, sont tout-à-fait confirmés par les études thermogravimétriques ultérieures. Nous avons également confirmé l'impossibilité d'obtenir $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ sous 1 atm d'oxygène.

Les spinelles synthétisés grâce à la connaissance des conditions adéquates de synthèse ont finalement permis leur incorporation milieu électrolyte polymère. Leur comportement électrochimique et leur évolution structurale y sont détaillés dans le chapitre suivant.

L'équilibre existant sous oxygène pour $500 \leq T (^\circ\text{C}) \leq 850$ a fait l'objet d'une caractérisation précise. Celle-ci pourra éventuellement être exploitée par la suite pour la réalisation de composés plus adaptés aux applications 4V.

⁴⁷ D. Bloch, F. Le Cras, P. Strobel, *Brevet France n°9407569 (21/06/1994)*

III.5. Comportement électrochimique

III.5.1. En électrolyte liquide ⁴⁸

La caractérisation électrochimique a été réalisée en électrolyte liquide pour les différents spinelles formés, mais seuls les composés possédant une surface spécifique faible ($\leq 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ont été utilisés en électrolyte polymère. Le domaine de potentiel exploré se situe dans tous les cas autour de $3 \text{ V}/_{\text{Li}/\text{Li}^+}$, tension visée pour une utilisation en milieu polymère. La vitesse de balayage typique en potentiel est de $10 \text{ mV} \cdot \text{h}^{-1}$.

Le comportement électrochimique de plusieurs spinelles de Li/Mn initial et/ou de valence initiale différents a été testé, sur des échantillons obtenus par traitement thermique $T=400^\circ\text{C}$, à l'exception de LiMn_2O_4 , préparé à 850°C .

- LiMn_2O_4

Le voltampérogramme à balayage de potentiel de ce composé bien connu est donné figure III.31a comme référence. Il présente nettement les caractéristiques d'un processus biphasé : (a) pics de courant fins, correspondant à des paliers d'intercalation à potentiel constant, (b) potentiels d'amorçage des pics de courant égaux en charge et en décharge. Pour LiMn_2O_4 , ce potentiel d'équilibre est de $2.995 \pm 0.005 \text{ V}$ à 20°C , et la capacité correspond à l'intercalation de 0.5 mole de lithium par mole de manganèse.

- spinelle lacunaire F40b

Cet échantillon, issu de précurseurs carbonates, avec $x_0=0.5$, $v_0(\text{Mn}) = 3.82$, $a = 8.142 \text{ \AA}$, et se situe vraisemblablement sur le segment BD du diagramme composition-valence (droite BE = LiMn_2O_4 – $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, figure III.7), et correspond à une formule lacunaire en cations $\text{Li}_{0.93}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$. Les pics de courant observés s'étalent sur un domaine de potentiel bien plus étendu que pour LiMn_2O_4 et évoluent fortement durant les trois premiers cycles (figures III.31c,d): le pic de réduction et le pic d'oxydation s'affinent, et la différence de potentiel entre eux se réduit. Cette évolution est particulièrement visible en charge, où deux étapes d'oxydation apparaissent.

Au cours des cyclages, le pic de plus bas potentiel (rappelant celui de LiMn_2O_4) se développe aux dépens du second pic. Ce processus en deux étapes, encore visible au 11ème cycle (figure III.31d), semble traduire deux réactions diphasées de potentiels associés ≈ 2.90 et 3.05 V . Cependant, la présence d'un recouvrement pour $E \geq 3 \text{ V}$ et le maintien d'un potentiel d'abandon élevé (3.45 V) après 3h de relaxation montre qu'une partie de l'intercalation/désintercalation met en jeu en processus monophasé. La réaction supposée biphasée autour de 3.05 V pourrait découler de l'implication des lacunes présentes dans ce composé (jusqu'à 0.22 par formule). La capacité associée à cette étape est difficile à établir avec précision étant donné le recouvrement important des deux pics; elle peut être évaluée à environ 0.1 Li:Mn.

Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux obtenus entre 2.0 et 3.75 V sur " $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ " par De Kock *et coll.* ¹⁸

⁴⁸ F. Le Cras, D. Bloch, M. Anne, P. Strobel, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **369**, 39 (1995)

- *spinelles de Li/Mn élevé (C78)*

L'échantillon C78 (figure III.31b) est un spinelle stœchiométrique avec $x=0.75$ (issu de $\gamma\text{-MnO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$, $v_0(\text{Mn}) = 3.91$, représentatif de la limite supérieure de la solution solide $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ (nous avons vu au § III.3.4.3 que la composition ultime $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ne pouvait pas être atteinte). Comme le précédent, ce composé donne des pics de réduction et d'oxydation nettement plus larges que ceux de LiMn_2O_4 . Le recouvrement en potentiel de ces pics semble indiquer un processus monophasé au moins pour une fraction de l'intercalation. Ceci est en accord avec le fait que, grâce à la valence initiale élevée du manganèse, le début de l'intercalation se déroule loin de la limite présumée de l'apparition d'un effet Jahn-Teller (figure III.5). Le potentiel d'abandon en fin de charge (3.3 V au 11^{ème} cycle) est également nettement plus élevé de celui de $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. La poursuite du cyclage conduit à un affinement des pics et à un maintien du recouvrement des pics.

- *compositions intermédiaires : Li/Mn = 0.65–0.71*

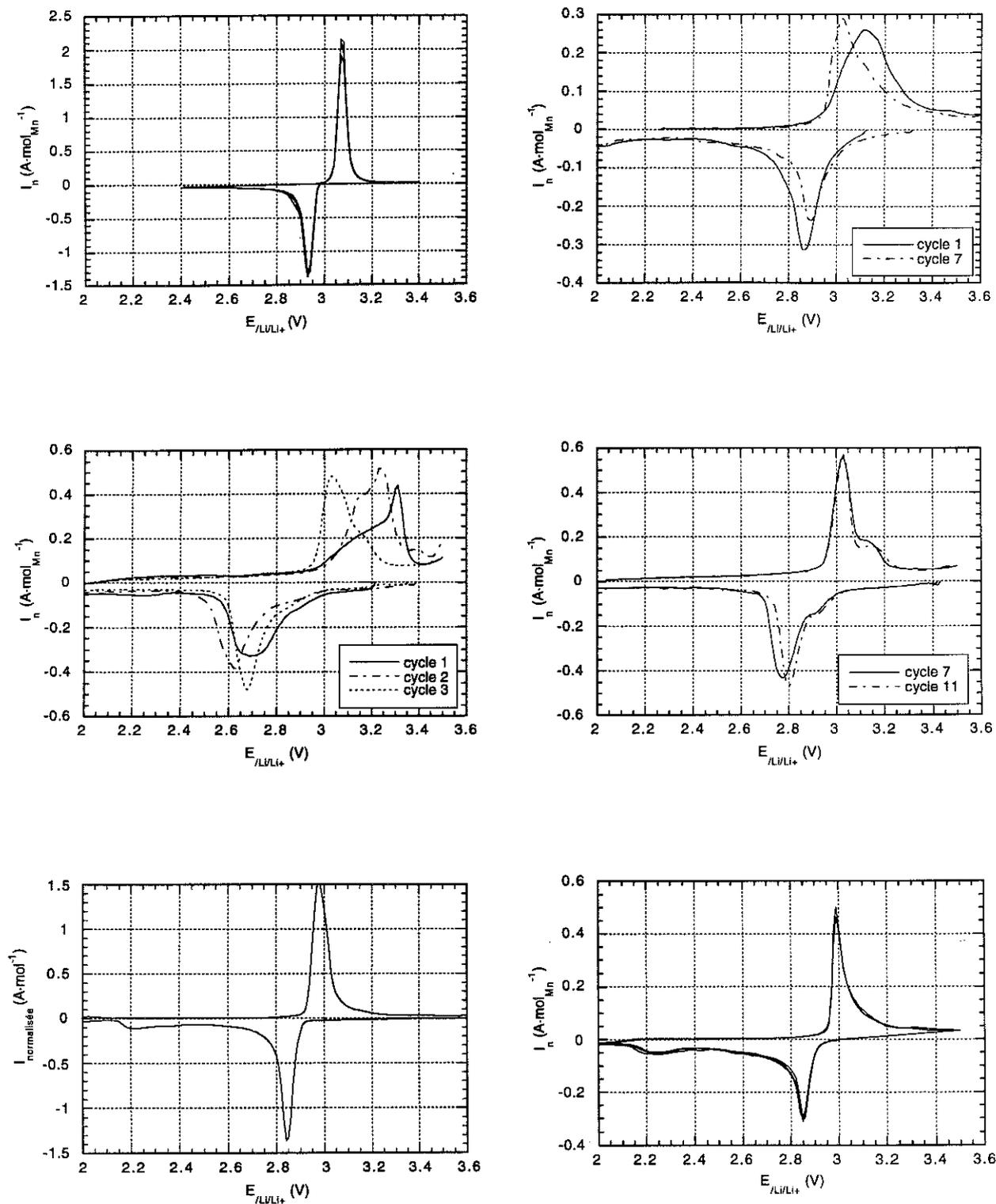
Les échantillons C63 ($\beta\text{-MnO}_2 + \text{LiOH}$, $x=0.69$) et C80E ($\beta\text{-MnO}_2 + \text{LiOH}$, $x=0.65$, lacunaire) ont un comportement plus proche de LiMn_2O_4 (figures III.31e,f), avec des pics de courant fins (≈ 70 mV de largeur à mi-hauteur). Il est surprenant d'ailleurs de constater le comportement biphasé marqué de ces échantillons alors que la valence de départ de ces composés est nettement supérieure à 3.5. Ceci tend à montrer qu'il n'existe pas de solution solide entre la phase lithiée et le spinelle de départ. Ce point est examiné plus loin à partir des données de diffraction RX *in-situ* sur ce composé (voir § III.5.3.2).

Pour ces deux échantillons, la différence la plus notable par rapport à LiMn_2O_4 est la persistance d'un courant de réduction jusqu'à 2.1 V avec présence d'un faible pic à 2.2-2.3 V. Cette capacité se retrouve regroupée à l'oxydation dans le pic unique à 3 V, ce qui montre que le lithium s'insère dans le même type de site entre 3 V et 2.1 V. La présence de lithium en site octaédrique dans ces composés semble donc énergétiquement défavorable à l'insertion du lithium à partir d'un certain taux de réduction.

En outre, l'échantillon lacunaire se distingue de l'échantillon stœchiométrique par une disymétrie des pics principaux de réduction et d'oxydation indiquant que l'insertion/ désinsertion s'effectue avec une surtension supérieure dans une partie des sites.

- *Evolution de la capacité au cours des cyclages*

Les courbes de décharge et les capacités des différents spinelles lacunaires et stœchiométriques sont comparées à la figure III.33. Ainsi 0.67Li:Mn (\leftrightarrow 1.24Li/formule) sont intercalés dans l'échantillon F40b, dont 0.5 entre 3.0 et 2.6 V en décharge. Après une perte dans les deux premiers cycles, la capacité reste constante au-dessus de 0.5Li:Mn au moins jusqu'au dixième cycle, indiquant un maintien de l'influence des lacunes initiales sur le processus rédox à 3 V, et une capacité spécifique élevée (> 150 mAh·g⁻¹ de matériau actif).



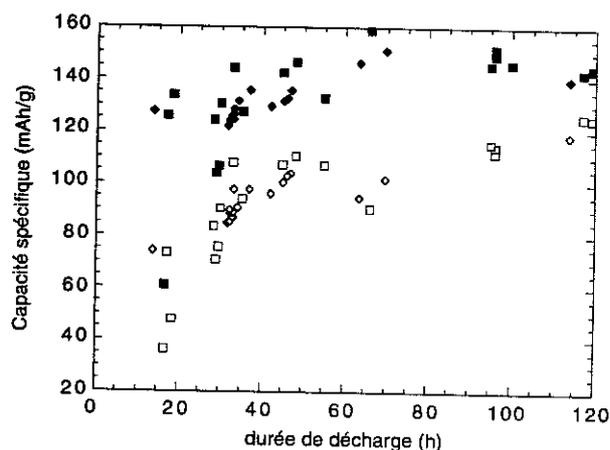
figures III.31a,b,c,d,e,f (de gauche à droite et de bas en haut):
 Voltampérommes cycliques en électrolyte liquide à $10 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$ de
 (a) LiMn_2O_4 , (b) C78, (c-d) F40b, (e) C63, (f) C80e.

La courbe de décharge de l'échantillon C71 ($x = 0.65$) (figure III.31b) est caractérisée par (i) un plateau à 2.95 V, (ii) une réaction importante à 2.2 V correspondant à 35% de la capacité totale obtenue à 2 V. La capacité se révèle très stable à $135 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ après une perte initiale durant les deux premiers cycles. L'étape à 2.2 V n'est pas observée en charge, ce qui rappelle le comportement observé en mode potentiostatique sur l'échantillon C63 (figure III.31e). Yamada *et coll.*⁴⁹ ont relevé un comportement de ce type sur leurs échantillons de LiMn_2O_4 à partir de $\Delta x = 0.4 \text{ Li:Mn}$ et l'attribuent à un problème de cinétique d'insertion à travers une phase $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ peu conductrice de Li^+ . Ce phénomène est également observé sur l'échantillon C63 (figure III.33d,e) où ce second plateau représente $\approx 20\%$ de la capacité totale. Pour cet échantillon, on constate qu'une réduction de la vitesse de décharge (de C/40 à C/120) est sans influence sur ce plateau. Ceci montre que :

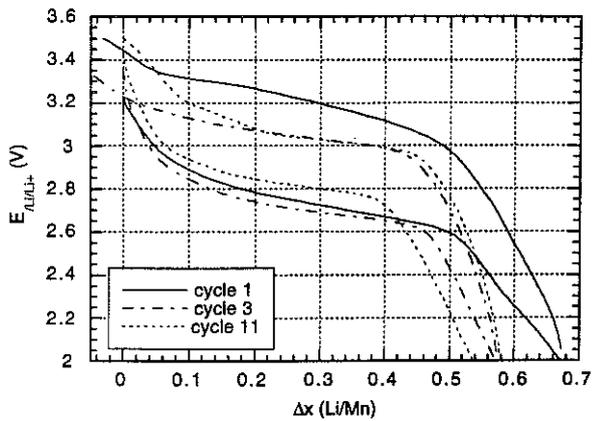
- soit la limitation cinétique de cette étape est encore d'un ordre de grandeur inférieur à la vitesse d'insertion imposée
- soit que cette dernière étape d'insertion est effectivement énergétiquement défavorisée par rapport aux premiers stades de l'insertion.

L'évolution de la capacité globale en fonction du taux de décharge a aussi été testée sur plusieurs échantillons de $\text{Li:Mn} = 0.67$. On constate (figure III.32) que la capacité restituée reste pratiquement stable à la valeur nominale lors de l'augmentation du régime de décharge de C/120 à C/30, mais chute rapidement pour des régimes plus rapides. Ce phénomène met en évidence une limitation diffusionnelle, la plus probable étant liée à la progression du lithium dans la phase solide.

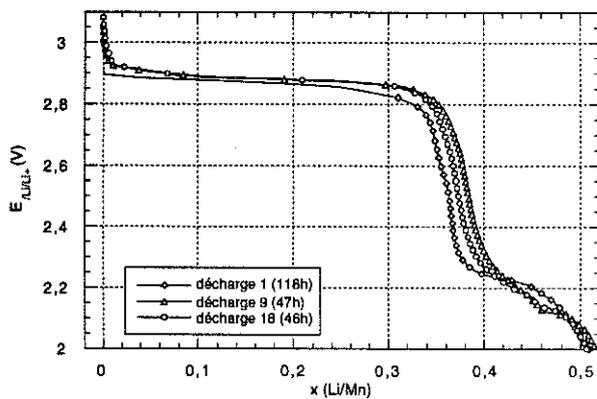
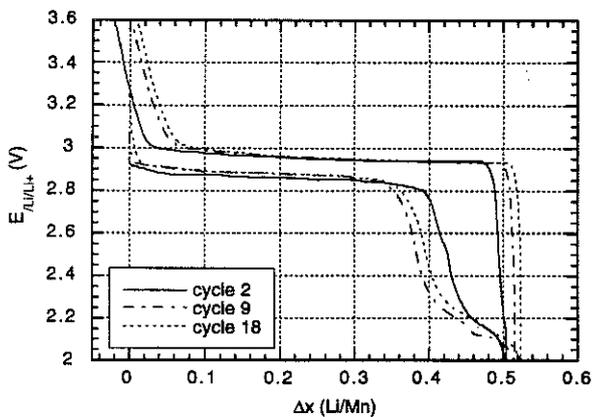
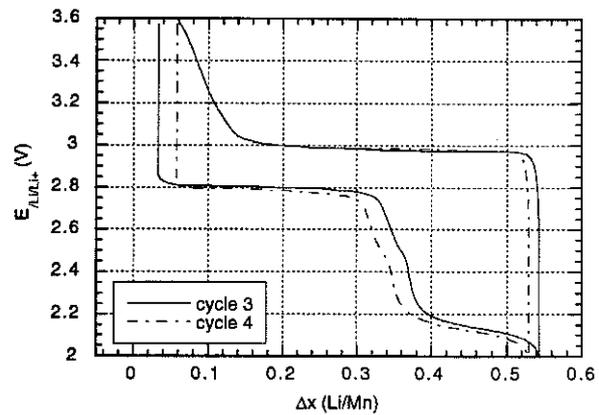
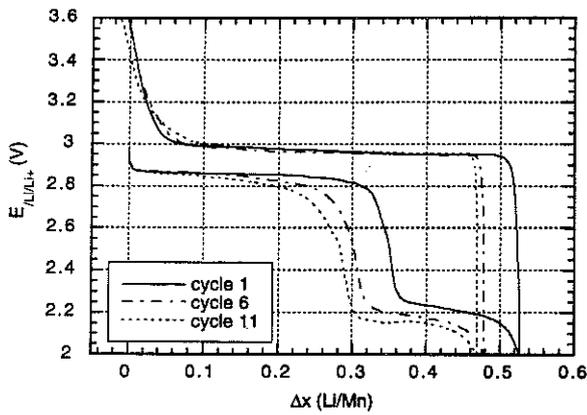
figure III.32: évolution de la capacité restituée lors du cyclage de spinelles $\text{Li:Mn}=0.67$ en fonction de la vitesse de décharge intentiostatique échantillons: \blacktriangle C63, \blacktriangleleft S456; symboles noirs: fenêtre de potentiel 2.0-3.5 V, symboles blancs: 2.5-3.5 V.



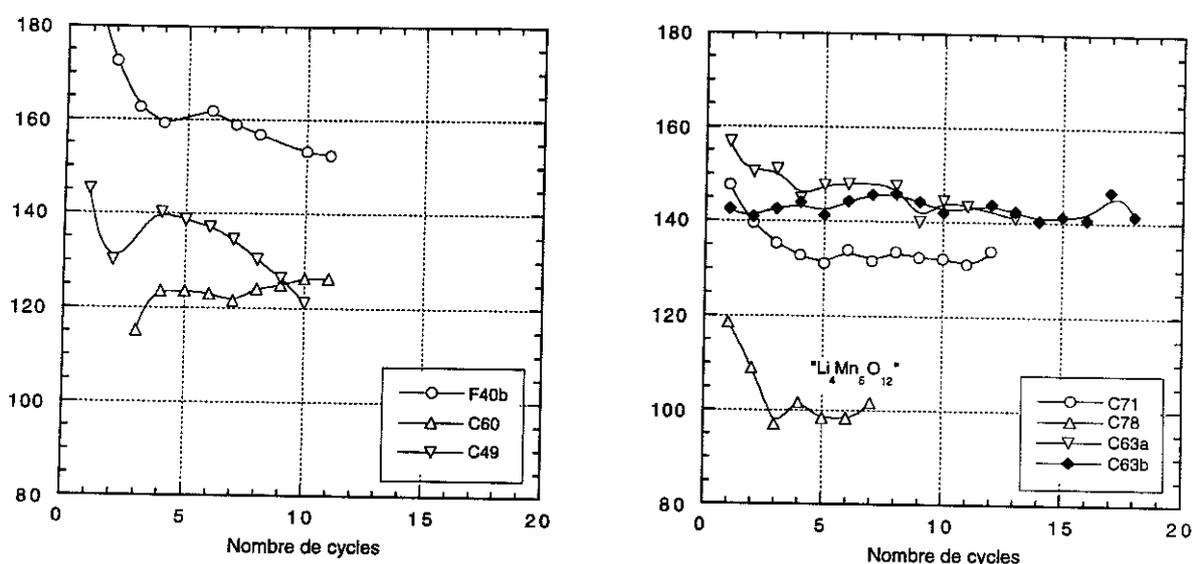
⁴⁹ S. Yamada, T. Ohsaki, K. Inada, N. Chiba, *Proc. Symp. Rechargeable Li Batteries*, Ed. S. Subbarao, **90**, 21 (1990)



figures III.33a,b,c d,e (de gauche à droite et de bas en haut): courbes de décharge de
 (a) F40b potentiostatique
 (b) C71: C/50
 (c) S456: C/50
 (d-e) C63 C/40 et C/120.



Les performances de ces échantillons sont résumées figures III.34a (composition Li:Mn = 0.5) et III.34b (Li:Mn > 0.5). On constate que l'échantillon F40b (lacunaire en cations) a les meilleures performances en terme de capacité. En terme de maintien de la capacité initiale, les échantillons Li:Mn = 0.65 et Li:Mn = 0.71 obtiennent de bons résultats (145 mAh·g⁻¹ sur 10 cycles pour C63) bien qu'une partie de cette capacité ne soit accessible qu'à 2.2 V. L'échantillon le plus riche en lithium (C78) se montre par contre peu performant, ce qui est quelque peu surprenant puisque c'est celui qui a la valence de manganèse initiale la plus élevée, donc le moins perturbé par l'effet Jahn-Teller au cours de l'intercalation. Ceci indique que la distortion quadratique n'est pas la cause unique de la chute de capacité dans les spinelles Li-Mn-O.



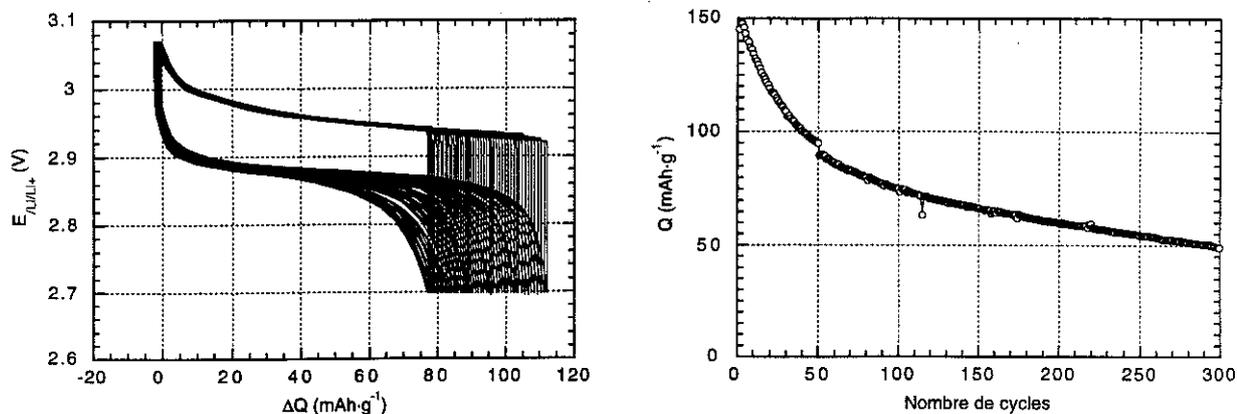
figures III.34a,b: évolution de la capacité en cyclage pour différents spinelles.
(a) Li:Mn = 0.5, (b) Li:Mn > 0.5

III.5.2. En électrolyte polymère 42

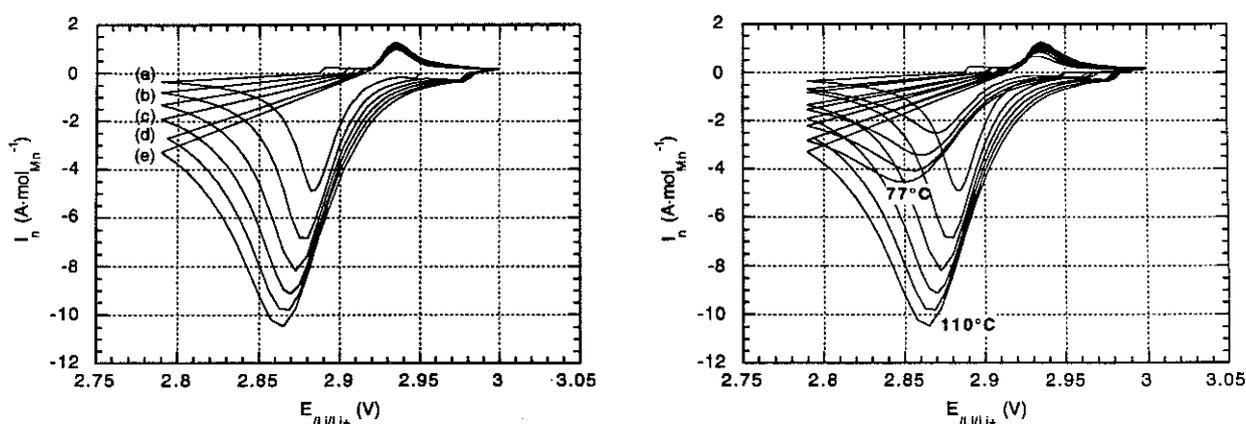
L'échantillon C63 a été cyclé en électrolyte polymère entre 2.6 et 3.1 V à 110°C, en régime C/5 (figure III.35a). Dans ces conditions, la capacité décroît régulièrement pour atteindre 100 mAh·g⁻¹ au 35^{ème} cycle, et 50 mAh·g⁻¹ au 300^{ème} (ceci correspond à 4 mois de cyclage) (figure III.35b). Une dégradation conjointe et progressive du POE dans ces conditions (mise en évidence par la mesure d'un dégagement constant d'eau résiduelle dans les boîtiers) a été constatée et pourrait être à l'origine des écarts de rétention de capacité observés entre les accumulateurs à électrolyte solide et électrolyte polymère.

La figure III.36a. montre les résultats de voltampérométrie cyclique obtenus sur un échantillon de Li:Mn = 0.71 (C79K) à des vitesses comprises entre 25 et 150 mV·h⁻¹.

On remarque que la polarisation de l'électrode reste très faible, même à régime de décharge



figures III.35a,b: courbe de décharge de C63 (C/5) en électrolyte polymère à 110°C (cycles 20 à 60) et évolution de la capacité au cours des cycles.



figures III.36a,b: comportement cinétique en décharge d'un échantillon $Li/Mn = 0.71$ (C79k) à vitesses de balayage et températures différentes: a:25, b:50, c:75, d: 125, e:150 mV·h⁻¹. Recharge à 5 mV·h⁻¹.

élevé ($\approx C$), indiquant une bonne réversibilité. Une étude cinétique comparative à 110°C et à 77°C (figure III.36b) montre l'augmentation de la polarisation à 77°C. Celle-ci reste cependant suffisamment faible pour supporter de régimes C/3-C/4 à cette température, ce qui constitue l'objectif en vue de l'application à des batteries de traction électrique. Ceci montre le peu d'influence de la faible surface spécifique des composés utilisés sur la cinétique de la réaction électrochimique, même à des vitesses de décharge élevée.

III.5.3. Etude structurale de l'intercalation

III.5.3.1. Etude *post-mortem* des matériaux intercalés

Cette étude a été réalisée par diffraction des rayons X après démontage d'accumulateurs déchargés jusqu'à ≈ 2.7 V. Elle concerne essentiellement des matériaux d'électrode positive intercalés en électrolyte polymère, donc des hôtes d'intercalation de faible surface spécifique : LiMn_2O_4 et spinelles de composition intermédiaire $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ obtenus à basse température à partir de $\beta\text{-MnO}_2$.

• Intercalation dans LiMn_2O_4

Le résultat de cette intercalation est *a priori* connu puisqu'il s'agit de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Pourtant, seules deux publications antérieures de Thackeray *et coll.*^{50,51}, donnent les résultats d'un affinement de la structure de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, et ceci sur un produit issu de la lithiation chimique de LiMn_2O_4 par le *n*-butyl-lithium. La maille ainsi déterminée a pour paramètres $a = 5.662$ Å, $c = 9.274$ Å. Dans le premier affinement (RX), la structure obtenue contient des sites 8c à demi remplis par le lithium inséré, l'occupation des sites tétraédriques n'ayant pas été libérée. Dans le second affinement (neutrons), il est mis en évidence qu'une partie du lithium des sites tétraédriques a migré vers les sites octaédriques dont environ 80% est occupée.

Un nouvel affinement a été réalisé ici à partir du diagramme de diffraction RX obtenu cette fois sur une électrode positive de LiMn_2O_4 déchargée. Les résultats sont rassemblés dans la figure III.37, et le tableau III.11. La maille obtenue est légèrement plus petite que celle obtenue sur le composé chimiquement lithié.

L'affinement structural est de qualité moyenne (voir valeurs des résidus dans le tableau III.11), ce qui s'explique en partie par la présence d'impuretés non modélisables (autres constituants de l'électrode positive, électrolyte polymère). Il montre cependant une évolution structurale nette induite par l'intercalation: on constate ainsi la *migration totale* du lithium des sites tétraédriques 4a vers les sites octaédriques inoccupés 8c. La structure peut dès lors être décrite comme dérivée du type NaCl, modifiée par (a) la distortion quadratique due à l'effet Jahn-Teller, (b) un ordre des cations Li/Mn entre les sites 8c/8d. Cet ordre est d'ailleurs rigoureusement respecté, puisque les essais d'affinement incluant des mélanges de cations sur ces sites conduisent à des occupations non significativement différentes de zéro pour le second cation.

On note enfin la présence d'une fraction résiduelle non négligeable de composé initial (14% en poids selon l'affinement). Ceci conduit à un rendement faradique de 86% pour l'insertion électrochimique, valeur raisonnable compte tenu des problèmes de contact matériau actif-électrolyte au niveau de l'électrode positive. Ces résultats diffèrent notablement de ceux publiés précédemment^{50,51}. Il n'est pas logique, en tout cas, de fixer l'occupation des sites tétraédriques 4a, tout en

⁵⁰ M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **18**, 461 (1983)

⁵¹ W.I.F. David, M. M. Thackeray, L. A. De Picciotto, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **67**, 316 (1987)

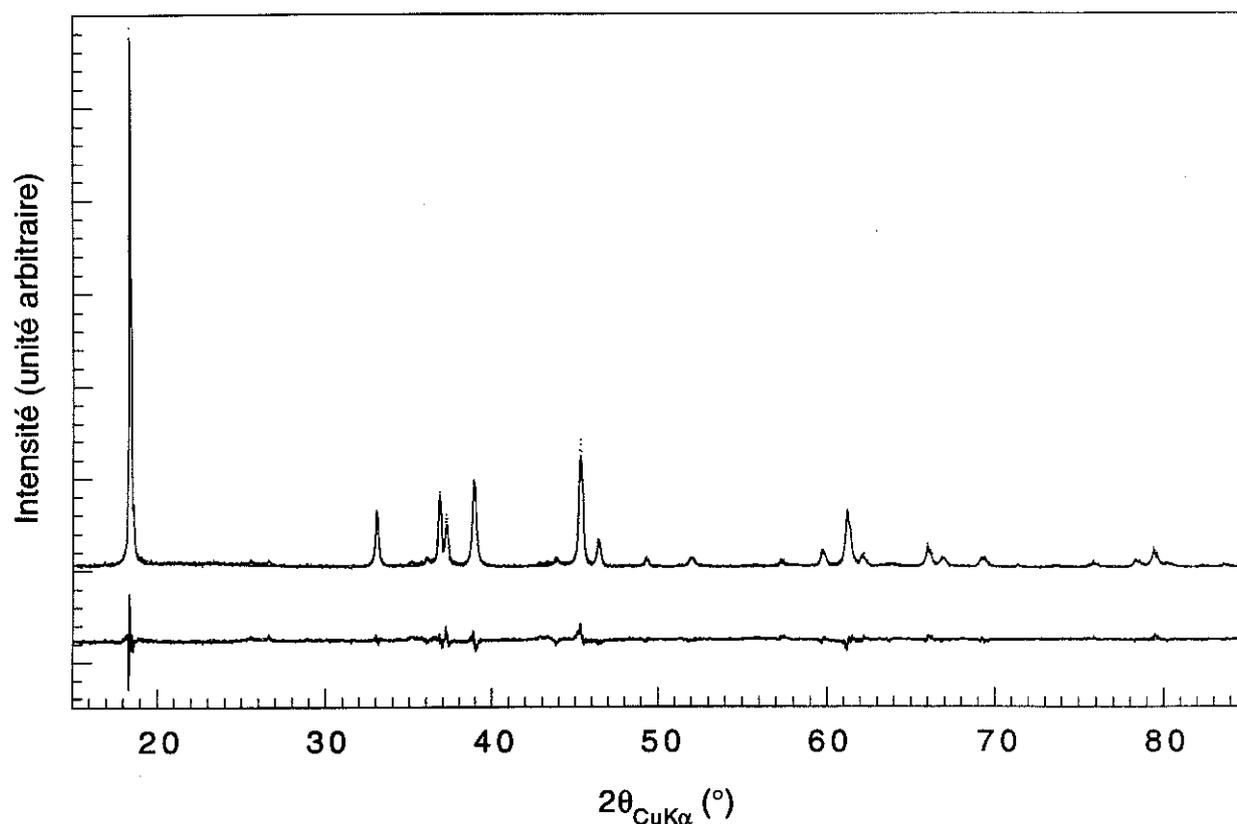


figure III.37 affinement de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtenu électrochimiquement

$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$: groupe d'espace $I4_1/amd$, $a = b = 5.6528(2)$, $c = 9.2415(5)$ Å

Atome	Position	équivalent <i>Fd3m</i>	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)^*$	n
Li^+	4a	8a	0	3/4	1/8	2.39(7)	-0.02(6)
Li^+	8c	16c	0	0	0	2.39(7)	1.02(1)
Mn^{3+}	8c	16c	0	0	0	2.39(7)	-0.02(1)
Li^+	8d	16d	0	0	0.5	2.39(7)	-0.02(1)
Mn^{3+}	8d	16d	0	0	0.5	2.39(7)	1.02(1)
O^{2-}	16h	32e	0	0.4807(8)	0.2534(5)	3.09(15)	1

* affinement effectué avec B_{iso} égal pour tous les cations, $\sum n_{\text{Mn}}=1$, $\sum n_{\text{Li}}=1$, et sites 8d entièrement occupés

Paramètres affinés: 21 ; nombre de réflexions: 64 ; N-P+C: 3480

Seconde phase affinée: LiMn_2O_4 14 % poids.

R_p : 12.9, R_{wp} : 17.8, R_{exp} : 10.3, χ^2 : 2.95, R_{Bragg} : 6.9

tableau III.11: résultats de l'affinement de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtenu électrochimiquement.

admettant l'occupation d'une fraction des sites octaédriques très proches $8c$. Cette dernière induit en effet une répulsion électrostatique importante entre ces sites adjacents ($d_{4a-8c} = 1.825 \text{ \AA}$), et peut donc provoquer la migration des cations des sites $4a$ vers les $8c$, énergétiquement plus stables. Une étude sur le système $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ (spinelle lacunaire) a d'ailleurs montré que la transition de phase correspondant à la migration $4a \rightarrow 8c$ se produisait brusquement à partir d'un seuil voisin de $x = 0.5$ ⁵².

Une confirmation des résultats d'occupation des sites par diffraction neutronique serait souhaitable pour ce type de matériau, afin d'obtenir une meilleure précision sur la localisation des atomes de lithium ; mais ce type d'étude est rendu difficile par la faible quantité de matériau actif utilisé dans les cellules électrochimiques au lithium classiquement utilisés.

• *Intercalation dans $\text{Li}_{1.23}\text{Mn}_{1.77}\text{O}_4$ ($\text{Li}:\text{Mn} = 0.69$)*

Les diagrammes de diffraction RX obtenus sur des électrodes positives réduites, à base de spinelle stœchiométriques synthétisés à 400°C et de degré d'oxydation nettement supérieur à $+3.5$ (figure III.38) font apparaître des réflexions appartenant à une phase différente d'un spinelle cubique et dont certaines présentent un largeur anormalement élevée. Dans une première approximation, la grande majorité des pics s'indexe dans une maille quadratique I de paramètres de maille $a = b = 5.689 \text{ \AA}$ et $c = 8.914 \text{ \AA}$, soit un rapport $c/a\sqrt{2} = 1.108$ (contre 1.153 pour $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$). L'origine de cette plus faible distorsion est probablement la présence en fin d'insertion de manganèse à valence moyenne nettement supérieure à $+3$.

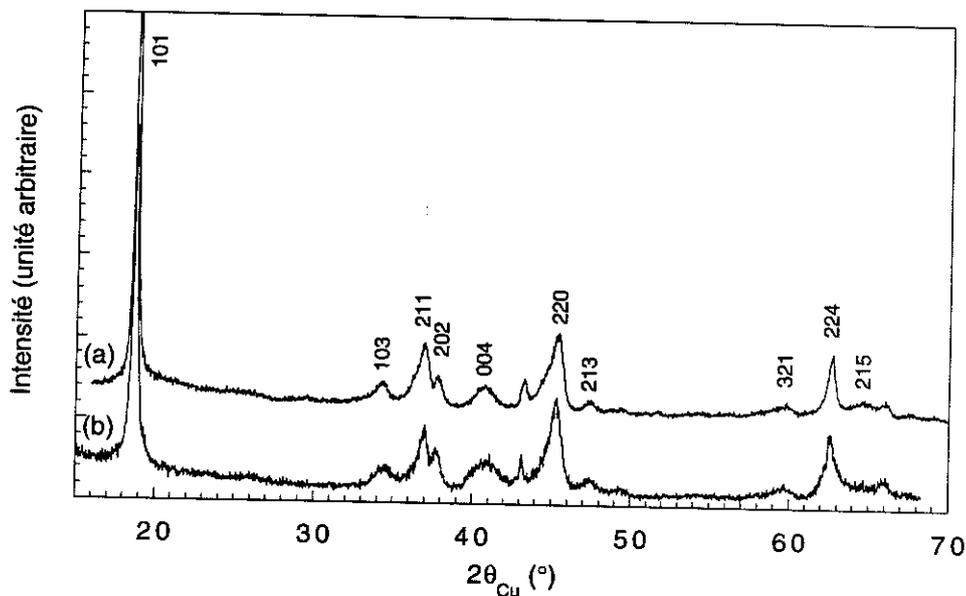


figure III.38: diagrammes de diffraction RX des spinelles (a) S356, (b) C63 insérés. Les réflexions sont indexées dans la maille quadratique.

⁵² M. Pernet, P. Strobel, B. Bonnet, P. Bordet, Y. Chabre, *Solid State Ionics*, 66, 259 (1993)

Selon la récente étude de Yamada *et coll.*, qui ont établi une corrélation quantitative entre la valence du manganèse et la distorsion quadratique⁵³, un rapport $c/a = 1.108$ correspond à $v(\text{Mn}) \approx 3.35$.

Un examen plus attentif du diagramme de diffraction RX révèle la présence de faibles réflexions non indexées dans la maille quadratique. L'utilisation d'un programme d'indexation automatique montre que cette maille est en réalité orthorhombique, avec $a = 5.764$, $b = 5.987$ et $c = 8.33$ Å. On remarque dans ce cas que les distorsions sont faibles dans les trois directions de la maille et n'excèdent pas 3%. Etant donnée les largeurs de raie observées et la médiocre résolution de ce diagramme, il n'a pas été possible de progresser plus avant dans la description de ce composé.

III.5.3.2. Diffraction des RX en cellule électrochimique *in-situ*

III.5.3.2.1. LiMn_2O_4

Une expérience de diffraction des rayons X sur cellule électrochimique à électrolyte solide a été réalisée sur un échantillon de LiMn_2O_4 afin de cerner l'apparition du phénomène diphasé lors de l'insertion du lithium à 3 V et de visualiser la reformation de la phase cubique lors de la recharge.

• Conditions expérimentales

L'échantillon utilisé est un LiMn_2O_4 synthétisé à partir de $\beta\text{-MnO}_2$ et de Li_2CO_3 à 850°C sous air de paramètre de maille cubique 8.25 Å. Le mélange cathodique utilisé est chargé à 75% en masse de LiMn_2O_4 , la couche cathodique réalisée à partir de ce mélange a une épaisseur de l'ordre de 30 μm et contient 5.8 mg d'oxyde. L'ensemble de la surface cathodique est placé dans le faisceau de rayons X et est donc observable en diffraction.

La faiblesse des intensités diffractées (due à l'absorption de la fenêtre de béryllium) nécessite un temps d'intégration important pour l'obtention d'une statistique de comptage correcte. Un compromis entre durée d'acquisition des diffractogrammes et statistique de comptage est trouvé par le choix d'un domaine angulaire observé relativement réduit ($56.5\text{-}68.5^\circ$), d'un pas de 0.02° et d'un temps d'intégration par pas de 30 s. Le domaine angulaire choisi possède plusieurs avantages:

- (i) le choix d'un angle élevé permet une meilleure résolution d'éventuelles variations de paramètre de maille et une plus faible absorption de la fenêtre de béryllium (épaisseur traversée réduite par rapport aux bas angle),
- (ii) la présence d'une seule réflexion parasite due à MgO (un des constituants du séparateur), les réflexions intenses du béryllium à 46 , 51 et 53° étant évitées,
- (iii) la présence de 3 réflexions de LiMn_2O_4 et de 5 de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, avec un très faible recouvrement de ces deux familles.

L'insertion électrochimique du lithium est effectuée à 110°C en mode

⁵³ A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2149 (1995)

intensiostatique à C/40 et permet d'imposer un incrément défini de lithium intercalé dans LiMn_2O_4 avant chaque diffractogramme. Chaque étape d'insertion (1 heure) est suivie d'une relaxation en circuit ouvert de 6 heures. L'acquisition du diffractogramme (5 heures) a lieu durant cette étape, mais n'est lancée qu'après une relaxation d'une heure. Ce délai est en pratique suffisant pour permettre un retour à l'équilibre de la cellule électrochimique.

• *Résultats*

L'évolution du diffractogramme de l'électrode positive au cours de la décharge est présentée à la figure III.39. On y constate l'apparition progressive des réflexions de la phase quadratique $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, conjointement avec l'atténuation progressive des raies de LiMn_2O_4 . On constate que malgré l'abaissement du seuil de potentiel bas à 2V (figure III.41), une conversion totale de LiMn_2O_4 en $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ne peut être obtenue. La persistance de LiMn_2O_4 à ce potentiel ne peut s'expliquer que par une rupture de la chaîne galvanique impliquant certains grains de LiMn_2O_4 (isolement électronique ou ionique).

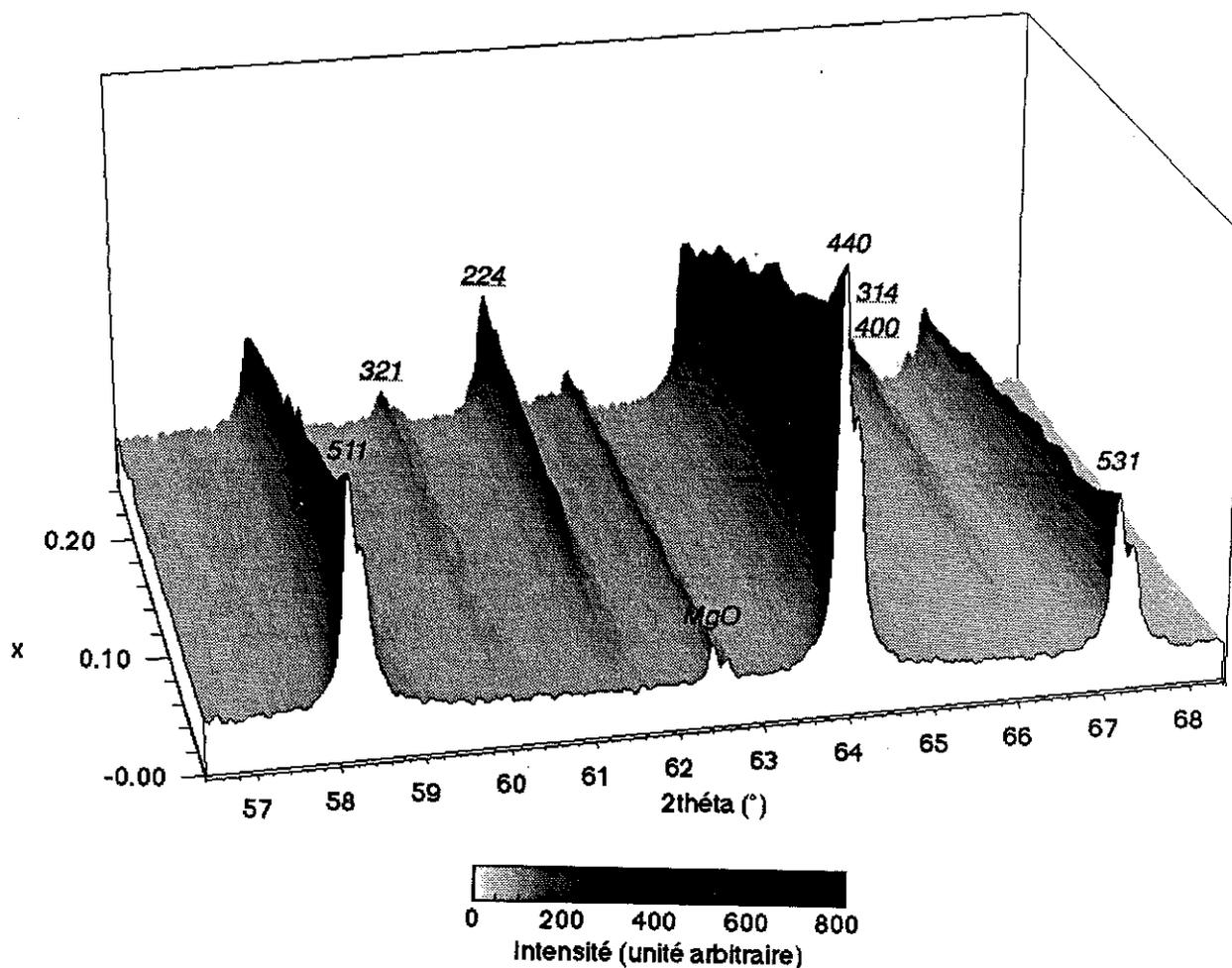


figure III.39: évolution du diffractogramme de l'électrode positive au cours de la décharge (x correspondant à la composition $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$). Indices non soulignés, LiMn_2O_4 , indices soulignés $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$.

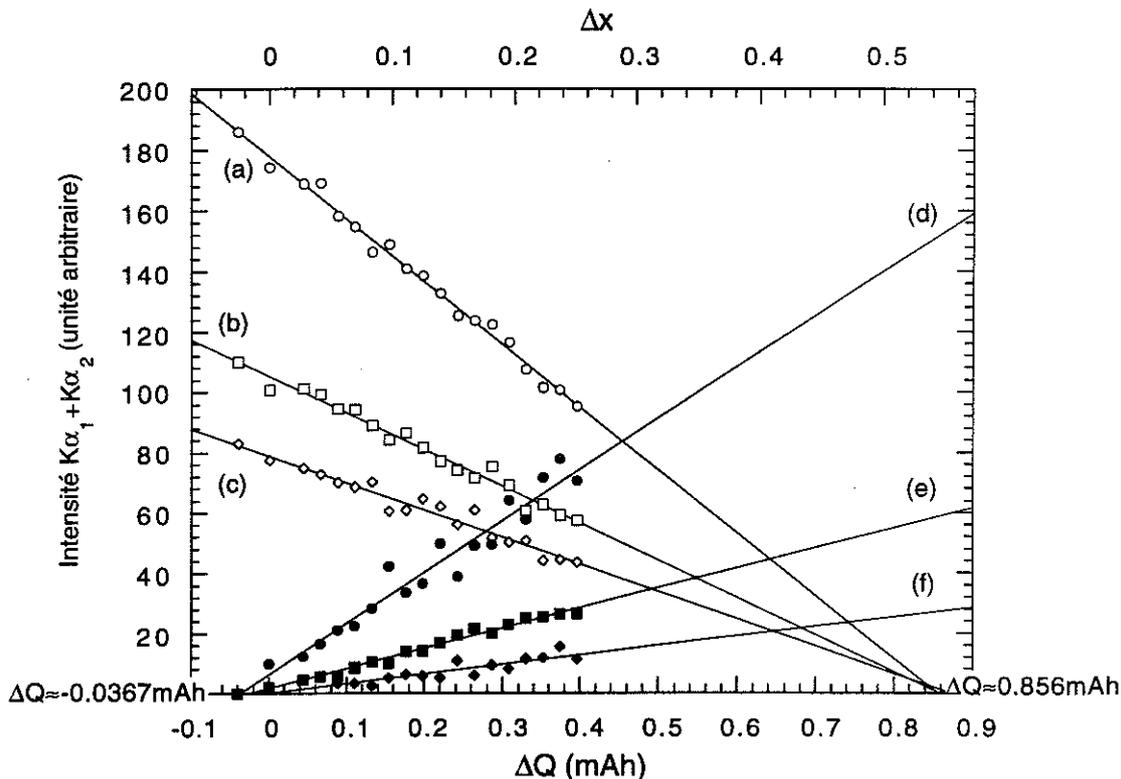


figure III.40: évolution des intensités intégrées des réflexions de LiMn_2O_4 : au cours de la décharge. (a) 440, (b) 511, (c) 531 et de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$: (d) 224, (e) 400-314, (f) 321. Les droites représentent des extrapolations linéaires.

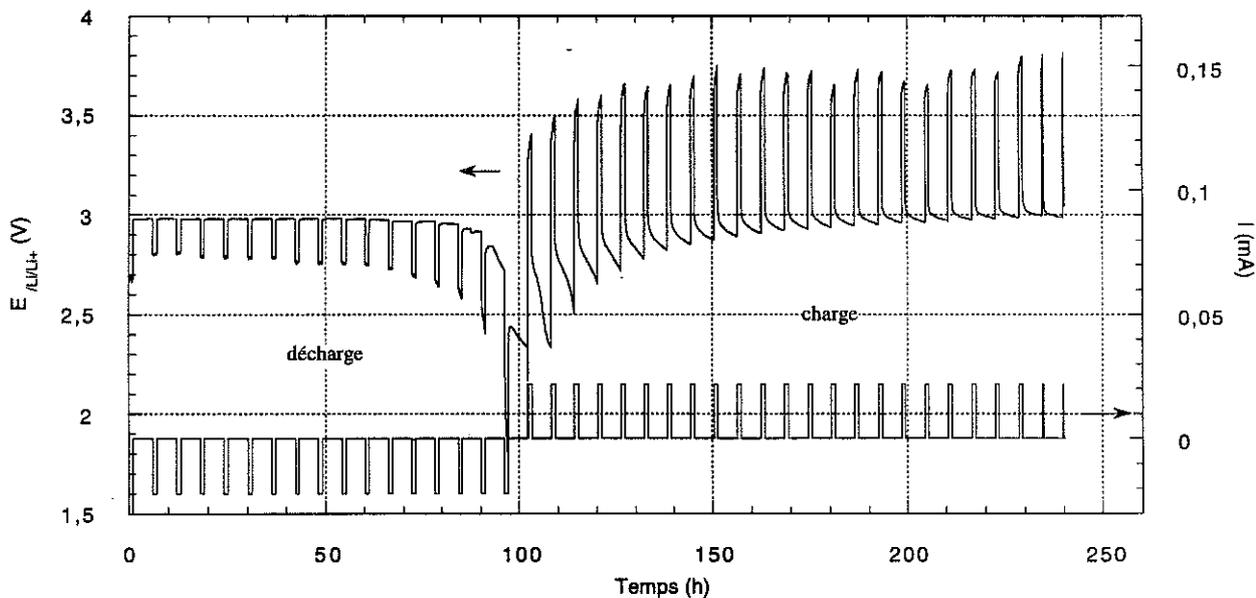


figure III.41: évolution du potentiel et de l'intensité imposée successivement au cours de l'insertion puis de la désinsertion de Li^+ dans LiMn_2O_4 .

L'intensité intégrée des réflexions a été déterminée avec d'autres paramètres par ajustement du profil par une fonction type pseudo-Voigt. Son évolution avec la quantité de lithium inséré révèle un comportement linéaire (figure III.40). Les extrapolations à $I=0$ des réflexions de LiMn_2O_4 convergent en un même point équivalent à la valeur nominale de la capacité de l'accumulateur. Cette valeur est en très bon accord avec la valeur attendue (0.858 mAh). La même extrapolation réalisée sur les réflexions de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ conduit à une convergence à une valeur légèrement négative (conséquence d'un bref court-circuit à froid) et confirme l'apparition de la phase quadratique dès le début de l'insertion du lithium sans passage par un épisode monophasé.

On constate d'autre part (figure III.42) une augmentation progressive de la résistance globale de la cellule électrochimique (de 4 à 7 k Ω), qui traduit la baisse de conductivité ionique du composé d'insertion avec l'augmentation de la quantité de lithium inséré (ou plus exactement l'augmentation de la fraction de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, moins conducteur de Li^+ que LiMn_2O_4). Le caractère biphasé de la réaction d'insertion est confirmé par l'invariance du potentiel d'abandon à 2.99 V (figure III.41) en fonction de la composition du système.

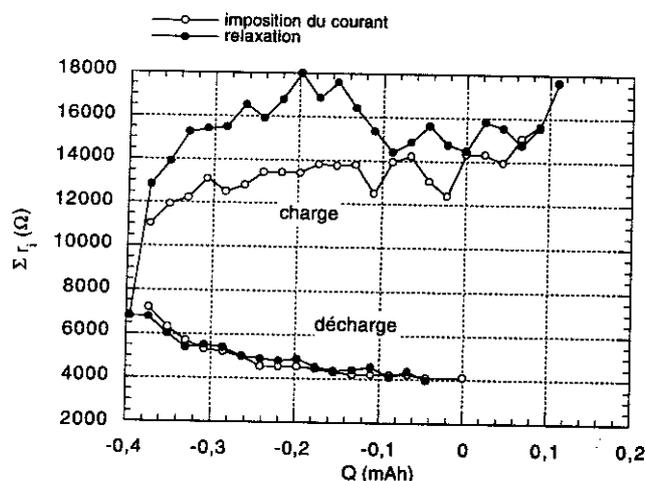


figure III.42: évolution de la résistance interne de la cellule au cours du cycle charge-décharge.

La désinsertion du lithium a été effectuée dans les mêmes conditions que l'insertion. La figure III.43 montre l'évolution des diffractogrammes au cours de la recharge. D'une manière générale, le système évolue de manière inverse par rapport à la décharge. Cependant l'examen de l'évolution des intensités avec la charge échangée montre que celles-ci restent inchangées lors des premiers stades de la recharge, puis reprennent une évolution similaire à celle observée en charge.

Ce comportement, ainsi que l'augmentation notable de la résistance au sein de la cellule, semble indiquer la formation d'une couche d'oxyde sur le lithium (due à une fuite d'air ?). Ainsi le passage de courant en début de recharge, avant d'agir sur les deux phases présentes à l'électrode positive, a sans doute permis une réduction de la

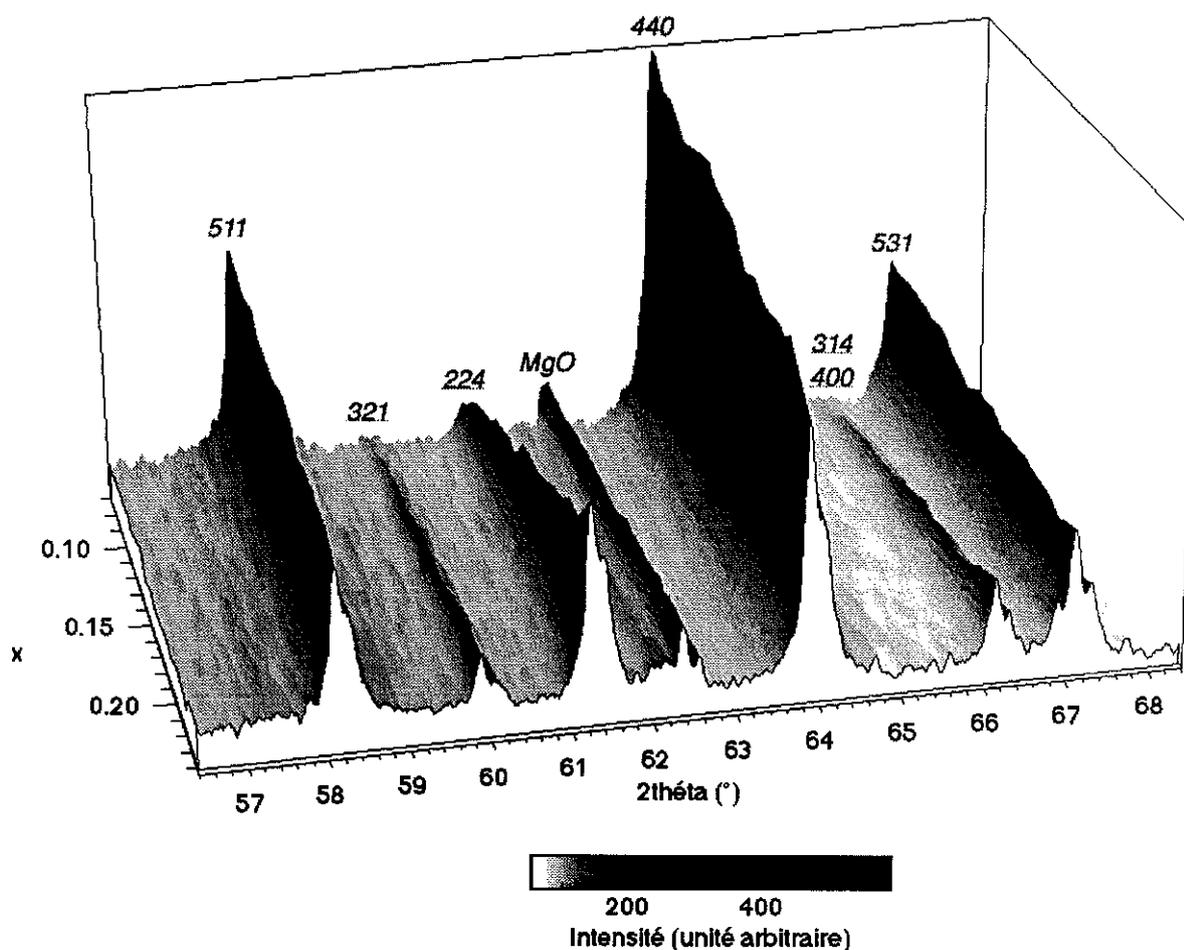
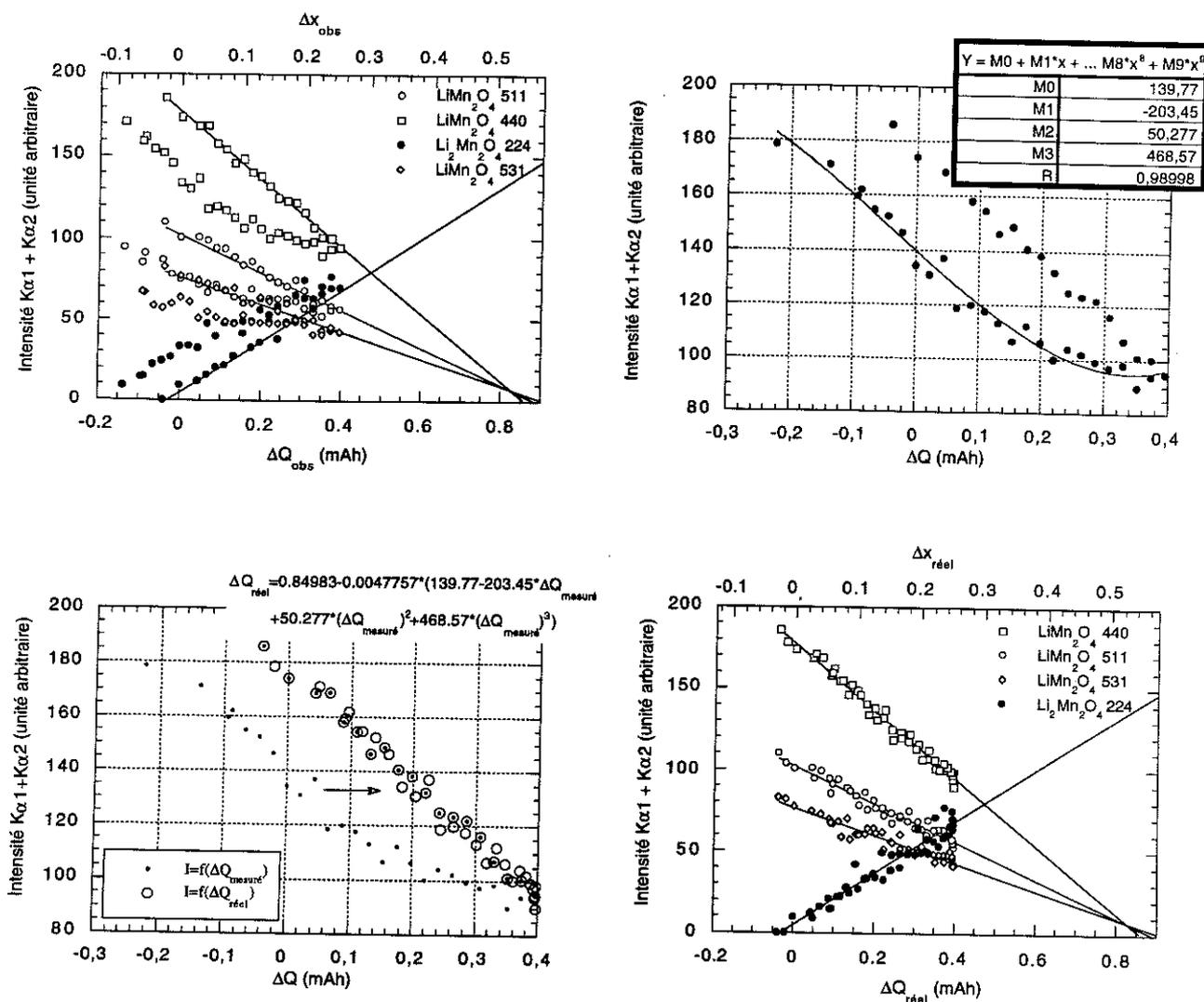


figure III.43: évolution du diffractogramme de l'électrode positive au cours de la recharge (x correspondant à la composition $Li_{1+x}Mn_2O_4$). Indices non soulignés, $LiMn_2O_4$, indices soulignés $Li_2Mn_2O_4$.

fraction de cette couche d'oxyde sur la négative. La correction de cet effet sur la capacité réelle d'insertion, calculée à partir de la réflexion 440 de $LiMn_2O_4$, est indiquée dans la figure III.44. Nous avons vérifié que cette correction est adéquate pour l'ensemble des réflexions observées.

La position et la largeur des réflexions ont été déterminées au cours des cyclages électrochimiques. Leur évolution en fonction de la capacité réelle sont indiquées figures III.45-48. Le processus biphasé est confirmé par la stabilité de la position des réflexions et des distances interréticulaires associées, au cours de la décharge, puis de la charge pour $LiMn_2O_4$ et $Li_2Mn_2O_4$. On constate par contre un net élargissement (+33 %) des réflexions de $LiMn_2O_4$ lors de sa reconstitution en recharge. La valeur réelle de cet élargissement est en fait supérieure puisque la contribution du $LiMn_2O_4$ "inerte" n'a pas été soustraite lors de l'affinement. Le faible domaine angulaire observé ne permet toutefois pas de trancher sur l'influence respective de la taille des domaines et des contraintes sur cet élargissement.



figures III.44a,b,c,d:

(a) évolution en charge de l'intensité intégrée des réflexions avec la capacité échangée.

(b,c) Correction proposée sur la réflexion 440 de LiMn₂O₄.

(d) Effet sur l'ensemble des réflexions.

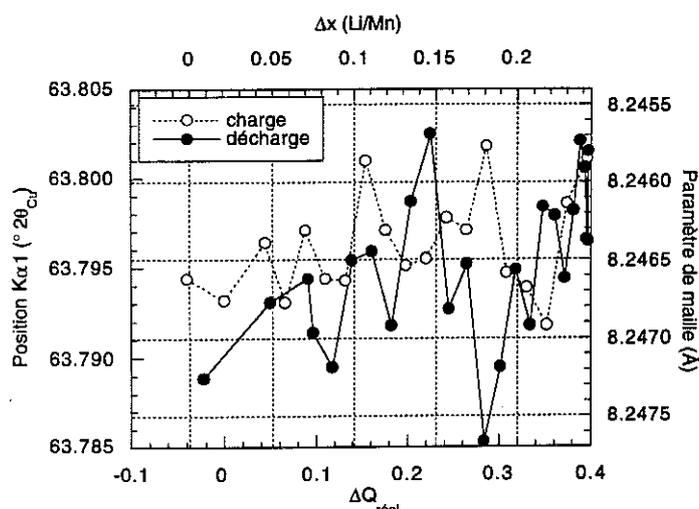


figure 45 (ci-contre): évolution de la position de la réflexion 440 de $LiMn_2O_4$ au cours du cyclage (écart type 0.003°).

figures III.46 (ci-dessous):
 (a) évolution de la largeur à mi-hauteur de la réflexion 440 de $LiMn_2O_4$ au cours du cyclage (écart type $\pm 0.007^\circ$),
 (b) élargissement des trois réflexions de $LiMn_2O_4$.

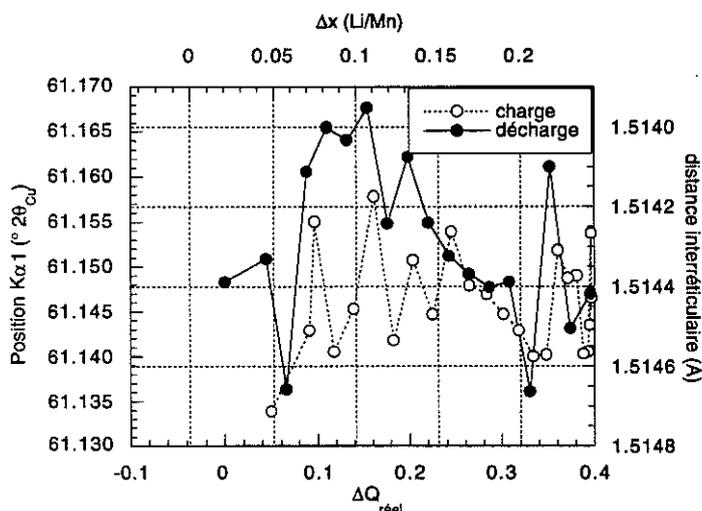
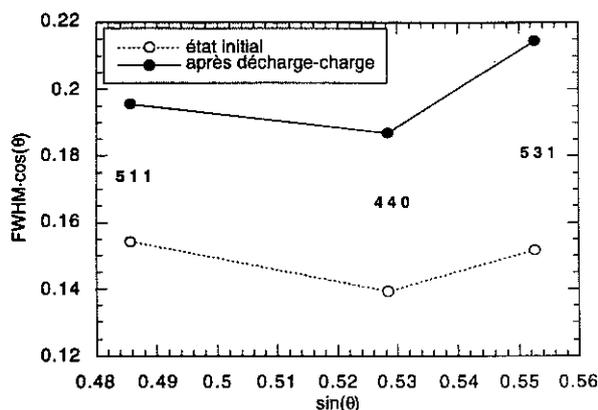
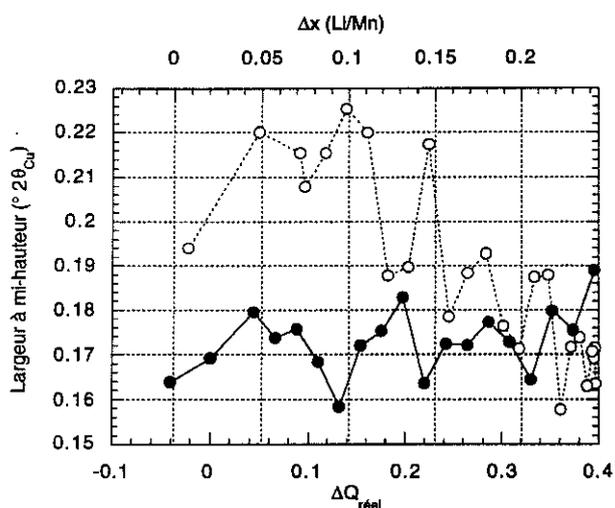
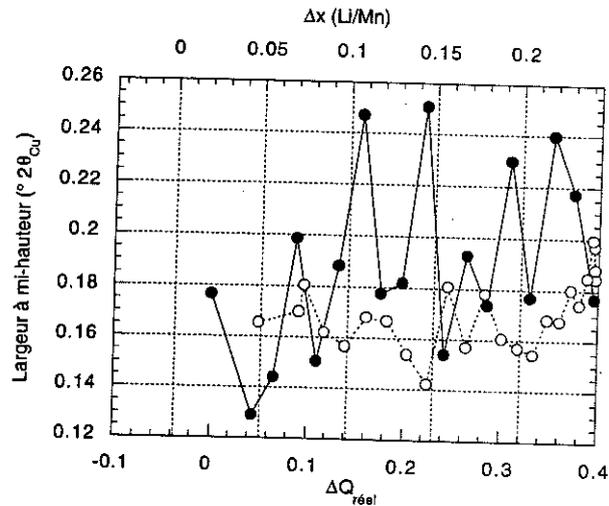


figure III.47: évolution de la position de la réflexion 224 de $Li_2Mn_2O_4$ au cours du cyclage (écart type $\pm 0.008^\circ$).

figure III.48: évolution de la largeur à mi-hauteur de la réflexion 224 de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ au cours du cyclage (écart type $\pm 0.03^\circ$).



III.5.3.2.2. Spinelle $\text{Li/Mn} = 0.69$ (soit $\text{Li}_{1.23}\text{Mn}_{1.77}\text{O}_4$)

Une décharge *in-situ* a également été réalisée sur l'échantillon C63, obtenu à 400°C à partir de $\beta\text{-MnO}_2$ broyé et caractérisé par $\text{Li}:\text{Mn} \approx 0.69$, $\nu(\text{Mn}) = +3.82$. Il est en effet intéressant de vérifier si l'on retrouve pour un composé hôte de $\nu(\text{Mn})$ initiale plus élevée que le même caractère biphasé de l'intercalation, comme le suggère le comportement électrochimique de ce composé (figure III.31e, § III.5.1).

Suivant le même mode opératoire que précédemment, un accumulateur contenant 3.66 mg d'oxyde à 74% dans le mélange cathodique a été monté dans la cellule *in-situ*. Étant donné les largeurs de raies de diffraction de ce composé (synthétisé à basse température), un pas de 0.04°C et un temps de comptage par pas de 60s ont été utilisés. Des diffractogrammes "longs" ($15\text{-}70^\circ$) ont été acquis en alternance avec d'autres "courts" ($31\text{-}50^\circ$), avec ajustement coordonné de la durée de la relaxation après insertion. L'insertion a été effectuée à 80°C et à C/60 par périodes de durée comprise entre 2 et 8h, le seuil de potentiel bas étant fixé à 2.40V.

Les figures III.49 à III.51a illustrant l'évolution des diffractogrammes au cours de la décharge montrent l'apparition d'une phase supplémentaire dès les premiers stades de l'insertion du lithium. Cette phase diffère notablement de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ par la position et la forme des réflexions. On notera au passage la largeur des réflexions apparaissant à 34 et 40° . Les réflexions de cette phase s'indexent dans une première approximation dans une maille quadratique avec $a \approx 5.69$ et $c \approx 8.80 \text{ \AA}$, soit une distortion $c/a\sqrt{2} = 1.09$. L'évolution linéaire des réflexions (111) du spinelle cubique et (101) du spinelle quadratique avec Δx permet d'en déduire la composition du composé quadratique, soit $\text{Li}_{2.585}\text{Mn}_{1.775}\text{O}_4$. Cette composition correspond à la réduction quasi-complète du manganèse à la valence +3 (+3.05) et à l'insertion de 1.36 Li^+ par formule M_3O_4 . Cette différence avec la valeur de 1 Li^+ /formule attendue est réelle et ne peut en aucun cas être attribuée à une incertitude sur la quantité de matière active présente.

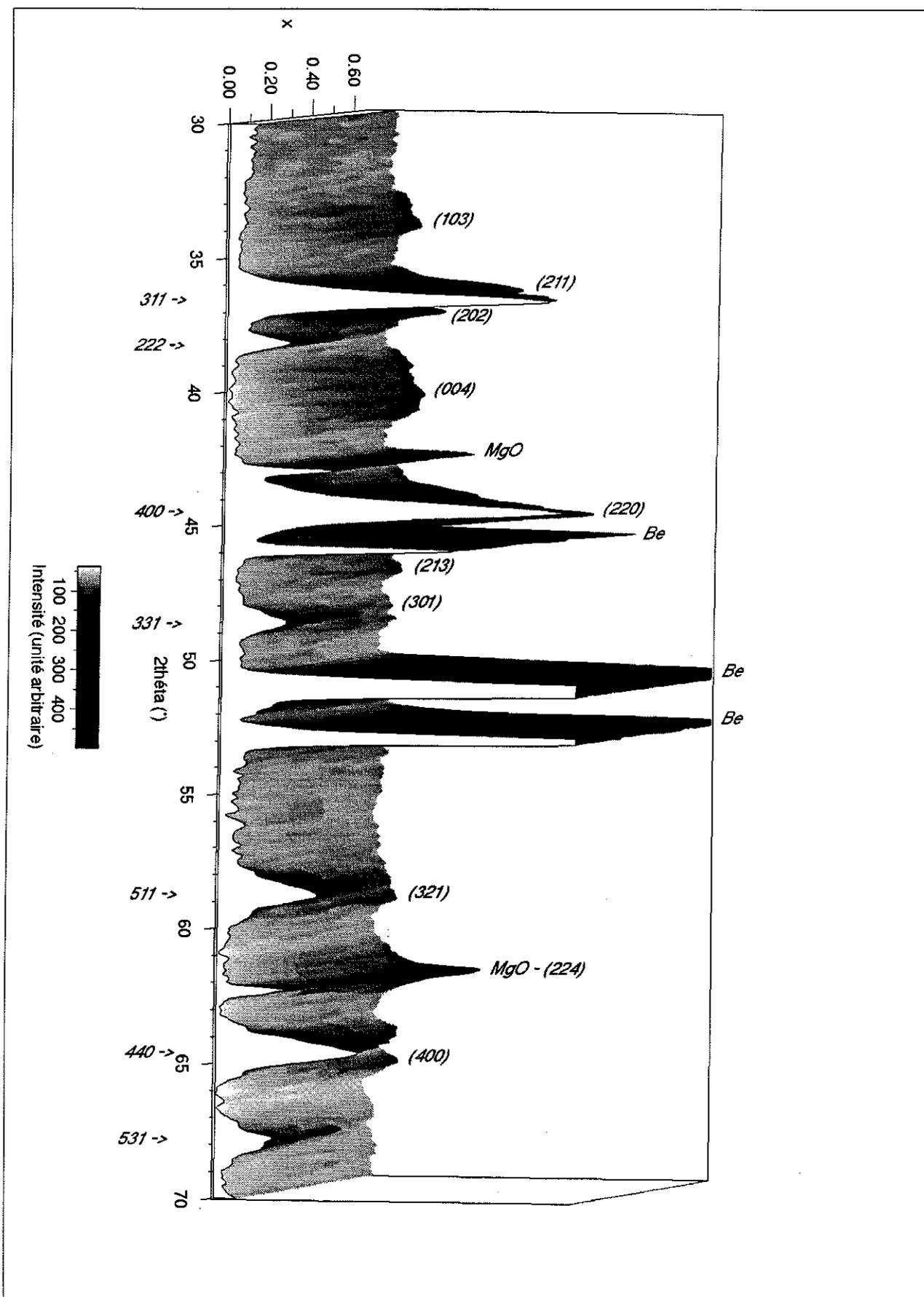


figure III.49: évolution du diffractogramme de l'échantillon C63 au cours de l'insertion du lithium. Les réflexions sont indexées dans la maille quadratique

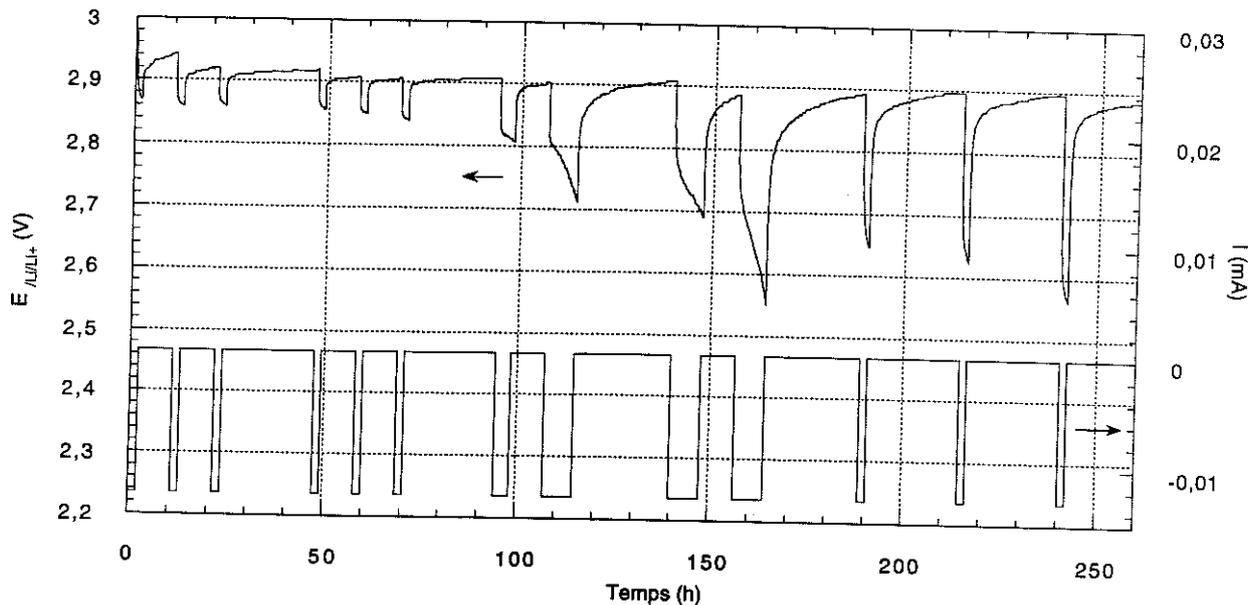
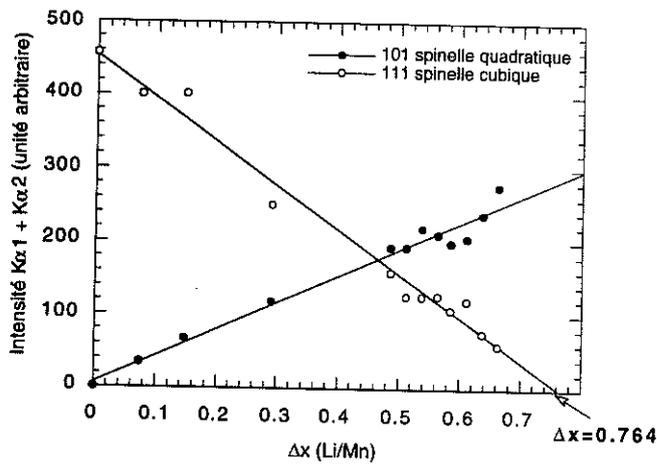
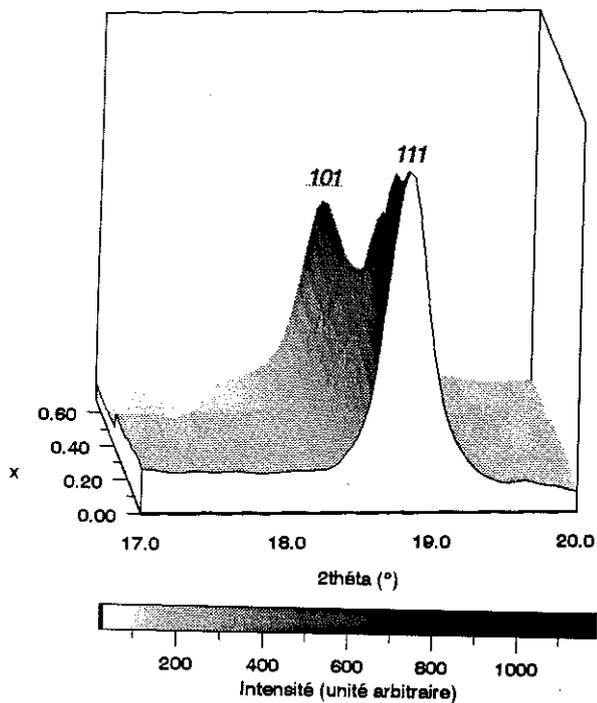


figure III.50: diagramme montrant l'évolution du potentiel au cours de la décharge, ainsi que la durée des étapes de relaxation.

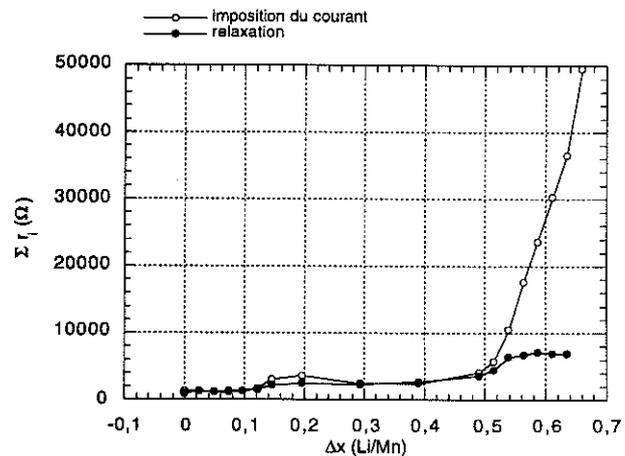


figures III.51a,b: (a) évolution du diffractogramme autour de la réflexion 111 du spinelle cubique et (b) mesure des intensités diffractées en fonction du taux d'insertion de lithium.

La décharge n'a pas pu être menée à son terme (d.o.d $\approx 90\%$) en raison d'une augmentation rapide de la résistance interne de la cellule pour $\Delta x \geq 0.52$ (figure III.52). La valeur nettement supérieure de la résistance interne observée lors de l'imposition du courant par rapport à celle mesurée en début de relaxation, permet d'attribuer ce phénomène à la seule limitation de la mobilité du lithium dans le composé d'insertion.

Ces éléments soulèvent des questions sur le comportement réel de ce composé lors du fonctionnement d'accumulateurs 'conventionnels' aussi bien en électrolyte liquide qu'en électrolyte solide, pour lesquels un Δx de l'ordre de 0.5 Li:Mn (contre 0.76 ici) a toujours été enregistré (figures III.33d,e, III.35b). Ils tendent à montrer que les décharges réalisées dans ces configurations ne mènent pas à une conversion complète du spinelle initial. La fraction non-insérée du composé de départ se situe vraisemblablement au centre des grains les plus grands, ioniquement isolés par la phase insérée faiblement conductrice de Li^+ présente sur leur surface externe.

figure III.52: évolution de la résistance interne de la cellule électrochimique en fonction du taux d'insertion de lithium. Mesure effectuée en début de relaxation et en début d'intercalation.

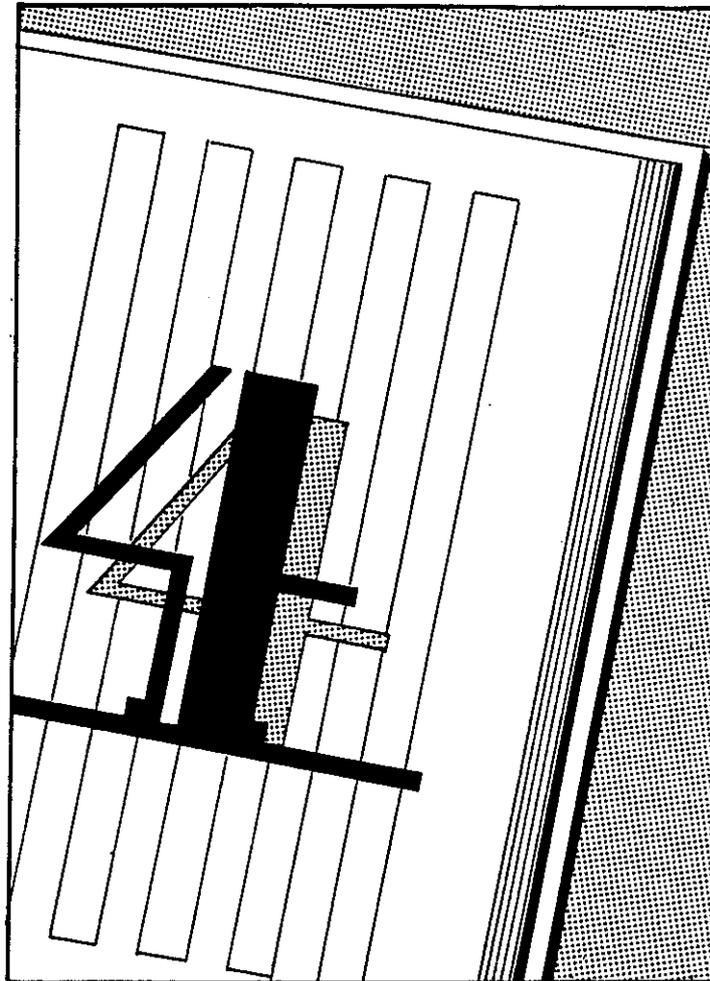


III.5.4. Conclusion

Il ressort des résultats électrochimiques que les spinelles obtenus à $T=400^{\circ}\text{C}$ ont un meilleur comportement électrochimique que LiMn_2O_4 en termes de capacité massique et de rétention de capacité au cours du cyclage. A température ambiante, les spinelles pour lesquels $0.7 \geq x \geq 0.5$ montrent une très bonne cyclabilité mais insèrent une partie non-négligeable de la capacité vers 2.2V. La raison de ce comportement n'est pas claire pour le moment. La surface spécifique faible des spinelles formés à partir de $\beta\text{-MnO}_2$ ne limite pas fortement leur performance en électrolyte liquide et a permis une mise en œuvre aisée en électrolyte solide. A ce jour, la comparaison des performances en électrolyte liquide et en électrolyte solide de ces spinelles montre une perte plus rapide de capacité dans le second cas. L'attribution de cette perte à une évolution intrinsèque du matériau d'insertion n'est pas évidente, une dégradation de l'électrolyte polymère ayant été mise en évidence.

Enfin, les expériences de diffraction *in-situ* ont permis de montrer sans ambiguïté le caractère biphasé de l'insertion du lithium dans deux spinelles stœchiométriques avec $x=0.5$ et $x=0.69$. S'agissant de l'échantillon à $x=0.69$, on en déduit qu'il n'existe pas de solution solide de symétrie cubique pour le domaine $3.82 \leq \nu(\text{Mn}) \leq 3.5$ et que la réduction du spinelle cubique conduit directement à un oxyde de degré d'oxydation proche de +3 à faible conductivité ionique, dont la structure n'a pu être déterminée avec précision. Dans le cas de l'échantillon $x = 0.69$, elles ont mis en évidence la limitation de capacité induite par la faible conductivité de la phase insérée. La perspective de l'amélioration de cette capacité (+50% ?), voire de la réversibilité/cyclabilité, est vraisemblablement liée à une diminution plus poussée de la taille des grains d'oxyde.

Une expérience de diffraction *in-situ* en rayonnement synchrotron est envisagée. Elle permettra de réduire sensiblement les temps d'acquisition des diffractogrammes, et pourra conduire à des études de composés d'intercalation "hors équilibre" électrochimique en diffraction et en EXAFS. La brillance du faisceau permettra également de s'affranchir de l'utilisation des fenêtres fines de béryllium utilisées comme collecteur de courant et permettra de revoir intégralement la conception de la cellule.



Compléments sur
le système Li-Mn-O

IV Compléments sur le système Li-Mn-O

IV.1. Etude par diffraction neutronique d'oxydes de structure spinelle

IV.1.1. Introduction

Nous avons mentionné au § III.1 la mise en évidence par thermogravimétrie¹ d'une perte d'oxygène réversible au-dessus de 800°C dans $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Les équilibres Li-Mn-O à haute température ont fait l'objet d'autres travaux très récents : d'une part, Sugiyama *et coll.*² ont examiné l'évolution du déficit en oxygène de $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}$ en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le domaine 600-900°C, d'autre part Thackeray *et coll.*³ ont proposé un mécanisme différent expliquant la perte réversible d'oxygène dans des composés $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ autour de 700-800°C (voir équation III.10) sans création de lacunes.

La question se pose donc de savoir quels réarrangements structuraux découlent de cette perte d'oxygène. Or, les seules données structurales disponibles sur ces spinelles potentiellement lacunaires en oxygène sont des diagrammes de diffraction de rayons X. Ceux-ci ne permettent pas une détermination précise des occupations des sites d'atomes légers tels que l'oxygène – et à plus forte raison le lithium. Nous avons donc tenté de contribuer à la résolution de ce problème structural en réalisant des expériences de diffraction neutronique sur poudre sur ces composés, avec des acquisitions à la fois sur les phases "mères" et sur les phases réduites.

IV.1.2. Méthodes expérimentales

Des spinelles 'haute température', de formule $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{4-y}$ ont été préparés par l'équipe de J.M. Tarascon. Nous avons comparé trois échantillons :

- un échantillon refroidi lentement depuis 800°C ("SC")
- un échantillon trempé à 800°C ("800Q")
- un échantillon trempé à 925°C ("925Q").

Ces échantillons sont issus de synthèses réalisées à partir de $\gamma\text{-MnO}_2$ et Li_2CO_3 ; les trempes ont été réalisées en les retirant rapidement du four et en les écrasant entre deux plaques métalliques froides.

Les diagrammes de diffraction neutronique ont été collectés sur le goniomètre D2B de l'Institut Laue-Langevin, avec une longueur d'onde de 1.5945 Å. Les poudres (10 à 15 g) étaient placées dans des conteneurs cylindriques de vanadium. Les conditions d'acquisition étaient les suivantes : domaine angulaire $1 \leq 2\theta \leq 162^\circ$, pas $0.05^\circ 2\theta$, durée totale de chaque collecte 6 heures. Les structures ont été affinées à l'aide du programme FULLPROF⁴.

¹ J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(6), 1421 (1994).

² J. Sugiyama, T. Atsumi, T. Hioki, S. Noda, N. Kamegashira, *J. All. Comp.*, **235**, 163 (1996)

³ M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, D. W. Dees, D. R. Vissers, *Mater. Res. Bull.*, **31**, 133 (1996)

⁴ J. Rodriguez-Carjaval (1990)

IV.1.3. Résultats

L'ensemble des résultats d'affinements obtenus en utilisant la méthode de Rietveld est présenté dans le tableau IV.1. Les diagrammes de diffraction neutronique des échantillons 800SC, 800Q et 925Q sont présentés respectivement figures IV.1, IV.2. et IV.3.

Echantillon SC — La structure de cet échantillon, clairement monophasé, a été affinée en contraignant l'occupation des sites cationiques à 1 et en laissant libre l'occupation de l'oxygène. La valeur affinée de cette occupation de 1.00(7) confirme le caractère stœchiométrique de ce spinelle. La proportion de lithium présent dans les sites octaédriques, 0.06(3), correspond à l'incertitude près à la valeur attendue de 0.066. La formule finale de ce composé est donc conforme à la composition initiale, soit $\text{Li}[\text{Mn}_{1.88(6)}\text{Li}_{0.12(6)}]\text{O}_4$. On constate par ailleurs le bon accord entre les valeurs de paramètres de maille affinés aux neutrons (8.229 Å) et aux rayons X (8.223 Å), ainsi qu'avec la valeur donnée par l'équation III.9 pour cette composition (8.230 Å).

Echantillon Q — Les diagrammes de diffraction RX et neutronique montrent clairement dans cet échantillon la présence d'un spinelle cubique et d'une impureté identifiée comme Li_2MnO_3 . L'affinement a été réalisé en utilisant le modèle structural de Li_2MnO_3 déterminé sur monocristal par Strobel *et coll.*⁵. La présence de lithium sur les sites octaédriques a été testée et a conduit à une occupation nulle (à l'incertitude près). Par la suite, l'occupation du manganèse sur les sites octaédriques et celle du lithium sur les sites tétraédriques ont été affinées en maintenant l'occupation de l'oxygène à 1.

Ceci conduit à une composition strictement stœchiométrique LiMn_2O_4 , avec dans ce cas aussi un bon accord des valeurs de paramètre de maille entre les neutrons (8.250 Å), les rayons X (8.245 Å) et les données de la littérature. On constate par ailleurs que les proportions massiques de phase spinelle (97.1%) et de Li_2MnO_3 (2.9%) données par l'affinement correspondent bien à une conservation du rapport initial $\text{Li}:\text{Mn}=0.525$.

Echantillon 925Q — On remarque tout d'abord dans ce composé l'abaissement de symétrie du spinelle. Le composé majoritaire est quadratique, indexable dans le groupe d'espace $I4_1/amd$ de Mn_3O_4 . On note également la présence d'une proportion importante de Li_2MnO_3 .

L'affinement a été réalisé dans une première étape avec des occupations de sites équivalentes à celles trouvées dans le spinelle cubique LiMn_2O_4 à 800°C, en ne contraignant à 1 que l'occupation du manganèse sur les sites octaédriques et en affinant un facteur de déplacement atomique isotrope égal pour l'ensemble des atomes. Cette hypothèse a conduit à des résidus nettement plus élevés que dans les cas précédents. Pour y remédier, des essais de localisation d'atomes dans d'autres sites, la présence d'orientation préférentielle et le choix d'autres groupes d'espace ont été tentés sans amélioration sensible.

⁵ P. Strobel, B. Lambert-Andron, *J. Solid State Chem.*, **75**, 90 (1988)

800SC groupe $Fd\bar{3}m$ $a = b = c = 8.2291(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $RX \Rightarrow a = 8.2232(4) \text{ \AA}$													
Atome	Position	x	y	z	n	B_{iso}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Formule
Li(1)	8a	1/8	1/8	1/8	1	1.0(1)	-	-	-	-	-	-	LiMn _{1.88} Li _{0.12} O ₄
Li(2)	16c	1/2	1/2	1/2	0.06(3)	0.27(3)	-	-	-	-	-	-	
Mn	16c	1/2	1/2	1/2	0.94(3)	0.27(3)	-	-	-	-	-	-	
O	32e	0.2633(4)	0.2633(4)	0.2633(4)	1.00(7)	0.92(1)	-	-	-	-	-	-	
N-P+C = 2935; $R_p = 4.58$; $R_{wp} = 5.92$; $R_{exp} = 1.93$; $\chi^2 = 9.39$; $R_{Bragg} = 4.80$. Nombre de réflexions utilisées = 41													
800Q groupe $Fd\bar{3}m$ $a = b = c = 8.2500(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $RX \Rightarrow a = 8.2449(2) \text{ \AA}$													
Atome	Position	x	y	z	n	B_{iso}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Formule
Li	8a	1/8	1/8	1/8	1.00(1)	1.0(1)	-	-	-	-	-	-	LiMn ₂ O ₄ (97.1 wt%) + Li ₂ MnO ₃ (2.9 wt%)
Mn	16c	1/2	1/2	1/2	0.99(1)	0.36(3)	-	-	-	-	-	-	
O	32e	0.2632(3)	0.2632(3)	0.2632(3)	1	1.22(1)	-	-	-	-	-	-	
N-P+C = 2774; $R_p = 3.75$; $R_{wp} = 4.93$; $\chi^2 = 11.4$; $R_{Bragg} = 3.44$. Nombre de réflexions utilisées = 41													
925Q groupe $I4_1/a\ m d$ $a = b = 5.7396(2) \text{ \AA}$ $c = 8.6709(6) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$													
Atome	Position	x	y	z	n	B_{iso}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Formule
Li	4a	0	0.75	0.1250	0.89(3)	0.8(1)	-	-	-	-	-	-	Li _{0.89} Mn ₂ O _{3.84} (91 wt%) + Li ₂ MnO ₃ (9 wt%)
Mn	8d	0	0	0.5000	1	0.8(1)	-	-	-	-	-	-	
O	16h	0	0.4734(3)	0.2608(3)	0.96(2)	-	40(3)	34(3)	103(2)	0	0	27(6)	
N-P+C = 2784; $R_p = 6.72$; $R_{wp} = 12.7$; $\chi^2 = 44.7$; $R_{Bragg} = 11.1$. Nombre de réflexions utilisées = 88													

Nota: B_{iso} (Å^2), β_{ij} ($\times 10^4$)

tableau IV.1: résultats de l'affinement de diagrammes de diffraction neutronique des échantillons 800SC, 800Q, 925Q (méthode de Rietveld).

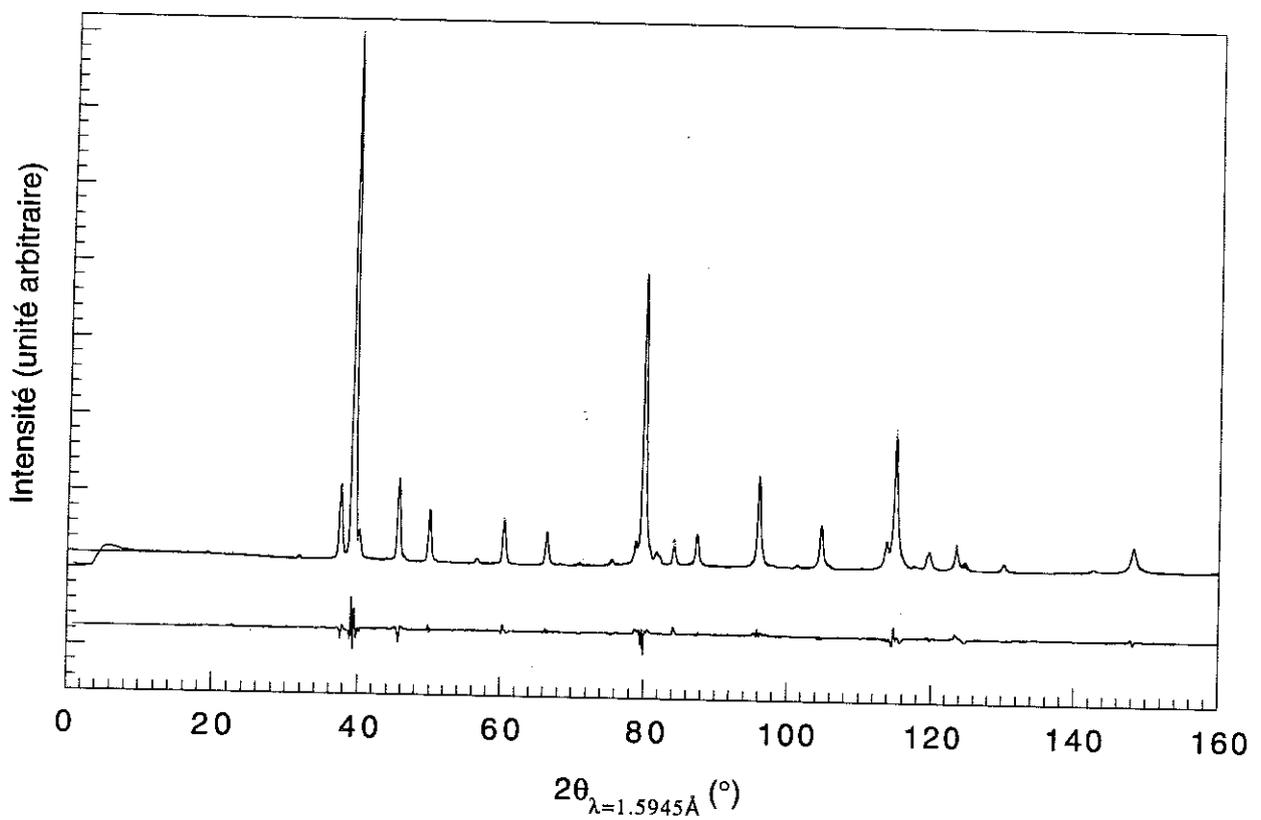
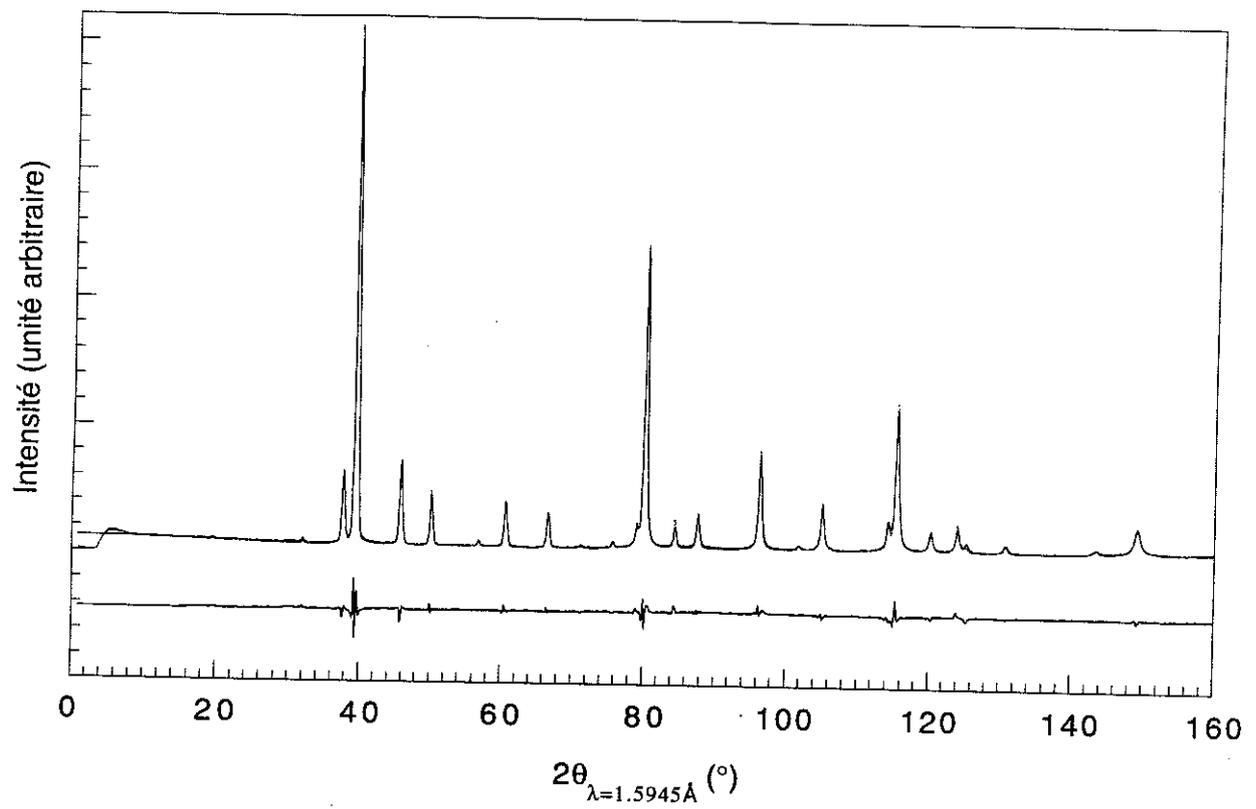


figure IV.1 (haut) et IV.2 (bas): résultat de l'affinement du diffractogramme neutronique des échantillons 800SC et 800Q

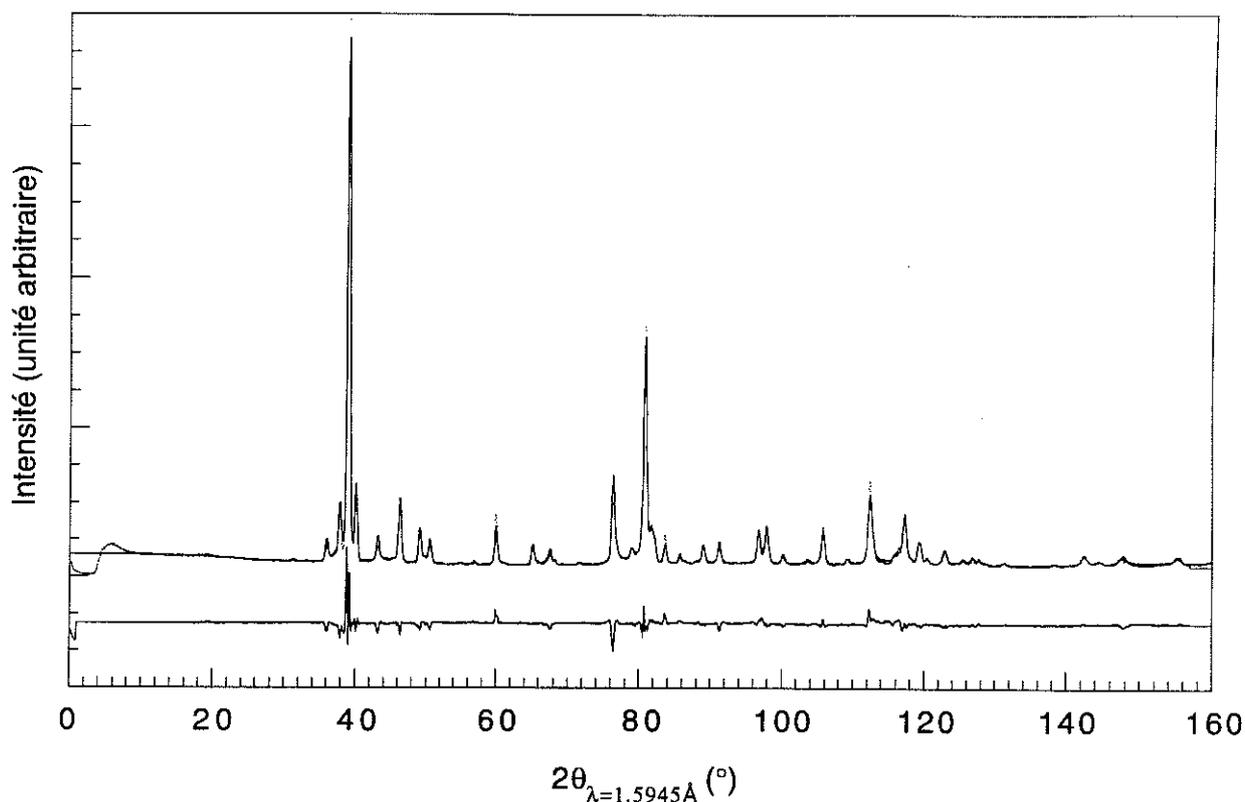


figure IV.3: résultat de l'affinement du diffractogramme neutronique de l'échantillon 925Q.

Le problème a pu être résolu grâce à des synthèses de Fourier-différence (figure IV.4b), faisant apparaître nettement des densités nucléaires résiduelles au voisinage des atomes d'oxygène parallèlement à l'axe z . Les résidus ont ainsi pu être très substantiellement diminués en introduisant des facteurs de déplacement anisotropes pour les atomes d'oxygène (figure II.3) (ces affinements sont encore en cours à l'heure actuelle). La valeur des coefficients β_{ij} traduit la présence d'un ellipsoïde de déplacement atomique dont les axes principaux sont à peu près alignés avec ceux de la maille cristallographique. La racine des déplacements quadratiques moyens vaut environ 0.08, 0.065 et 0.2 Å respectivement suivant x , y et z . Ce déplacement fortement anisotrope suivant z traduit la présence d'un désordre statique particulier des atomes d'oxygène, probablement dû à la présence de lacunes.

Dans tous les cas, en effet, l'affinement des occupations conduit à l'existence de lacunes d'oxygène, avec une formule voisine de $\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_{3.8}$.

IV.1.4. Discussion

Les affinements des données de diffraction neutronique montrent l'existence de deux réactions différentes en fonction de la température de trempe. A 800°C, il ne s'agit pas d'une simple extraction d'oxygène de la phase spinelle, mais d'une

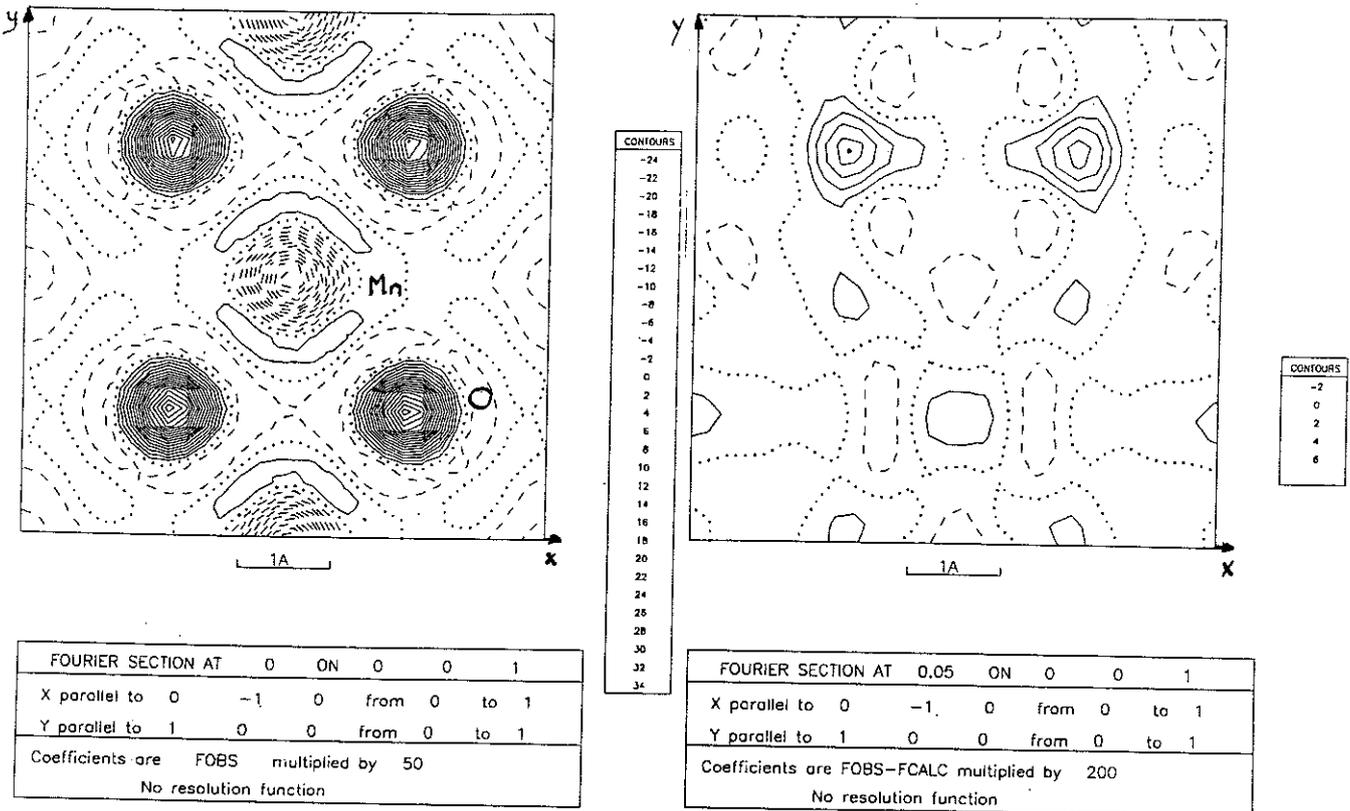


figure IV.4a,b. (a) section de Fourier à $z = 0$ et (b) de Fourier différence déterminée à partir du modèle de déplacement isotrope de l'oxygène à $z = 0.05$ mettant en évidence une densité électronique résiduelle importante au voisinage des atomes d'oxygène le long de l'axe z .

décomposition en un spinelle plus pauvre en lithium et une autre phase riche en lithium (Li_2MnO_3), selon la réaction :



Concernant la stoechiométrie de la phase spinelle, cette réaction correspond donc non pas à une perte d'oxygène, mais à une expulsion de la fraction d'atomes de lithium en sites octaédriques, menant à la composition terminale stoechiométrique LiMn_2O_4 . Elle est similaire à celle observée lors des équilibres discutés au chapitre III.4.3 (cf. réaction III.8). Cette réaction montre en outre que la fraction de Li_2MnO_3 formé et la quantité d'oxygène dégagée sont strictement déterminés par la fraction de lithium en site octaédrique δ dans le spinelle de départ.

Entre 800 et 925°C, le lithium octaédrique étant déjà éliminé, le mécanisme précédent ne peut plus se produire. Il s'agit alors d'une véritable extraction d'oxygène de la structure, avec création de lacunes et apparition d'une distorsion quadratique résultant de la baisse de la valence moyenne du manganèse de +3.5 à $\approx +3.35$. Les deux mécanismes proposés dans la littérature sont donc valides, mais interviennent pour des compositions et des températures différentes.

IV.2. Distances interatomiques et relations métriques dans les spinelles

IV.2.1 Expressions théoriques – modèle de Poix

P. Poix⁶ a proposé, que lorsque plusieurs cations occupent le même site cristallographique, la distance anion-cation moyenne déduite des affinements de structure à partir de diagrammes de diffraction classiques est la moyenne (pondérée par les occupations) des distances anion-cation relatives aux différents types de cations présents sur ce site. En clair :

$$\overline{d_{c-a}} = \frac{\sum_i n_i \cdot d_{c_i-a}}{\sum_i n_i} \quad \text{où } n_i \text{ représente l'occupation du cation } i \text{ sur le site considéré.}$$

Dans un spinelle cubique résultant d'un assemblage d'ions O²⁻ les distances oxygène-cation des sites octaédriques (d_o) et tétraédriques (d_t) sont simplement fonction de deux paramètres. Le premier est le paramètre de maille a de la maille cubique et le second le paramètre u relatif à la position (u, u, u) des ions oxygènes dans la maille cubique. En prenant le choix d'origine 1 des tables internationales de cristallographie, les distances s'expriment de la manière suivante:

$$\text{soit } \delta = u - \frac{3}{8}, \text{ alors } d_t = a\sqrt{3} \cdot \left(\frac{1}{8} + \delta\right) \text{ et } d_o = a \cdot \sqrt{\frac{1}{16} - \frac{\delta}{2} + 3\delta^2}$$

Réciproquement, en posant $\rho = \frac{d_t}{d_o}$,

$$\delta = \frac{3 + 2\rho^2 - \sqrt{33\rho^2 - 8\rho^4}}{24 \cdot (\rho^2 - 1)} \text{ avec } \delta = \frac{1}{80} \text{ pour } \rho = 1$$

$$\text{d'où } u = \frac{3}{8} + \frac{3 + 2\rho^2 - \sqrt{33\rho^2 - 8\rho^4}}{24 \cdot (\rho^2 - 1)} \text{ et } a = \frac{d_t}{\sqrt{3} \cdot \left(\frac{1}{8} + \frac{3 + 2\rho^2 - \sqrt{33\rho^2 - 8\rho^4}}{24 \cdot (\rho^2 - 1)}\right)}$$

A titre indicatif, on remarquera que dans le cas développé par la suite ρ est très proche de 1. Ceci permet de simplifier les expressions de a et de u à l'aide d'un développement limité au voisinage de 1. On obtient alors les expressions suivantes:

$$u = \frac{37}{120} + \frac{17}{240} \cdot \rho \quad \text{et} \quad a = 2.1630 \cdot d_t \cdot \left(\frac{50}{17} - \rho\right)$$

⁶ P. Poix, in J.P. Suchet, *Séminaires de Chimie de l'Etat Solide*, vol. I, Masson (Paris 1967)



IV.2.2. Application aux spinelles stœchiométriques $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Ces spinelles peuvent se décliner sous la forme générale $\text{Li}[\text{Li}_x^+ \text{Mn}_{1-3x}^{3+} \text{Mn}_{1+2x}^{4+}] \text{O}_4$, avec $x \leq \frac{1}{3}$. Selon le postulat énoncé plus haut, les distances oxygène-cation pour les sites octaédriques sont :

$$d_o = \frac{x \cdot (r_{\text{O}_{IV}^{2-}} + r_{\text{Li}_{VI}^+}) + (1-3x) \cdot (r_{\text{O}_{IV}^{2-}} + r_{\text{Mn}_{VI}^{3+}}) + (1+2x) \cdot (r_{\text{O}_{IV}^{2-}} + r_{\text{Mn}_{VI}^{4+}})}{2}$$

où les indices en chiffres romains indiquent la coordinence des ions (noter que le polyèdre de coordination des ions O^{2-} n'est pas un tétraèdre régulier dans les spinelles). Shannon⁷ a compilé une liste de rayons ioniques de référence, à partir de très nombreuses données structurales. Pour les ions concernés dans cette étude, il donne:

Ion	Coordinence	rayon ionique (Å)	distance O-M (Å)
O^{2-}	IV	1.38	-
Li^+	IV	0.590	1.97
	VI	0.760	2.14
Mn^{3+}	VI bas spin	0.580	1.96
	VI haut spin	0.645	2.025
Mn^{4+}	VI	0.530	1.91

La figure IV.5 montre l'évolution de a en fonction de x en utilisant l'expression de $d_o=f(x)$ définie ci-dessus avec les valeurs de rayons ioniques de Shannon, dans le tableau dans les deux hypothèses de spin pour Mn^{3+} . On constate que ces valeurs sont en désaccord avec les données expérimentales. Il faut toutefois remarquer que a est très sensible à une faible variation des distances O-M.

Un affinement par la méthode des moindres carrés a été réalisé afin de déterminer les valeurs de distances qui, introduites dans l'expression analytique, donneraient un meilleur accord avec les valeurs expérimentales. Le résultat (voir figure IV.5) est le suivant :

d O-Li ⁺ (IV)	d O-Li ⁺ (VI)	d O-Mn ³⁺ (VI)	d O-Mn ⁴⁺ (VI)
1.965	2.029	2.023	1.902

⁷ R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976)

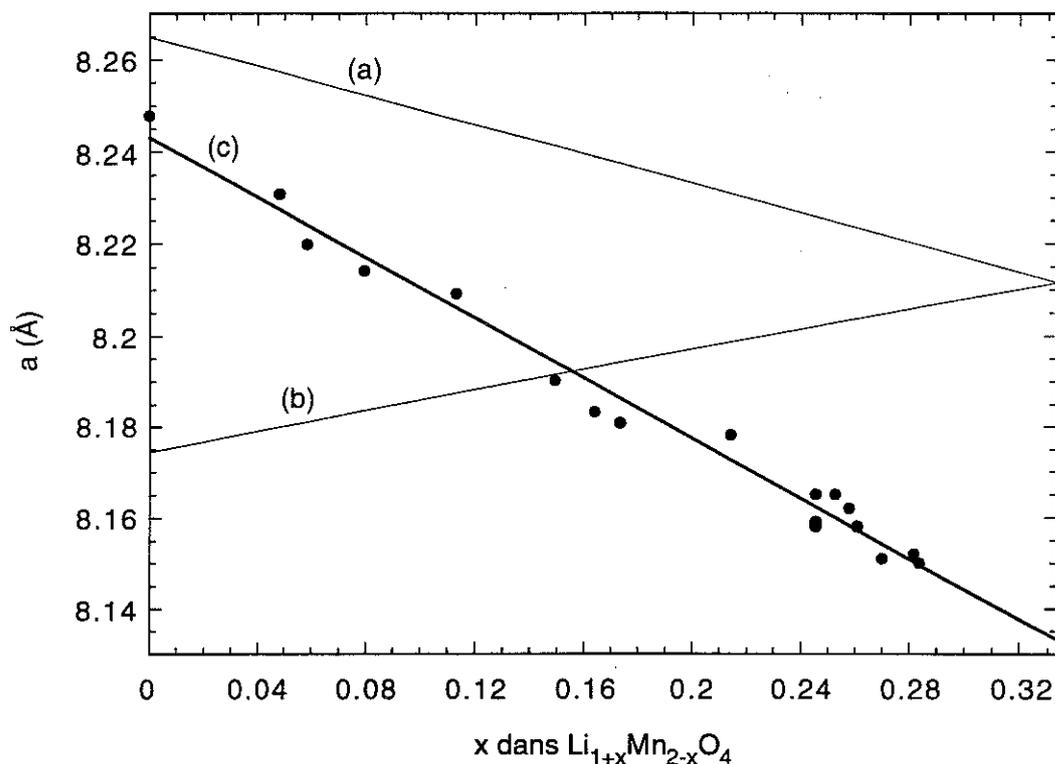


figure IV.5: évolution du paramètre de maille des spinelles Li-Mn-O cubiques et stœchiométriques: (•) données expérimentales, (a) distances O-M théoriques avec Mn^{3+} haut spin, (b) distances O-M théoriques avec Mn^{3+} bas spin, (c) distances O-M affinées.

Les valeurs de distance déduites de cet affinement sont en excellent accord avec les données théoriques. Elles confirment la configuration haut spin de Mn^{3+} en accord avec Schütte *et coll.*⁸ qui ont montré que dans $LiMn_2O_4$ 85% du Mn^{3+} est haut spin. On remarque toutefois que la distance O-Li en site octaédrique de 2.029 Å est nettement inférieure à la distance théorique de 2.14 Å. Le lithium n'occupant au maximum qu'un sixième de ces sites, il y est très minoritaire, et il est clair que les cations Mn^{3+} et Mn^{4+} (avec des distances O-M respectives de 2.023 et 1.902 Å) imposent la taille du site octaédrique aux Li^+ . Cette situation correspond cependant à une certaine contrainte des cations Li^+ dans ce site.

La dépendance de u en fonction de x (figure IV.6) est plus faible, et les données expérimentales sont très peu nombreuses dans la littérature. Nos données aux rayons X (voir § III.4) et neutrons (§ IV.1) montrent une variation faible entre des échantillons de $x \approx 0$ et 0.23. Les courbes théoriques établies avec les distances de Shannon et les distances affinées sont regroupées sur la figure IV.6.

⁸ L. Schütte, G. Colsmann, B. Reuter, *J. Solid State Chem.*, **27**, 227 (1979)

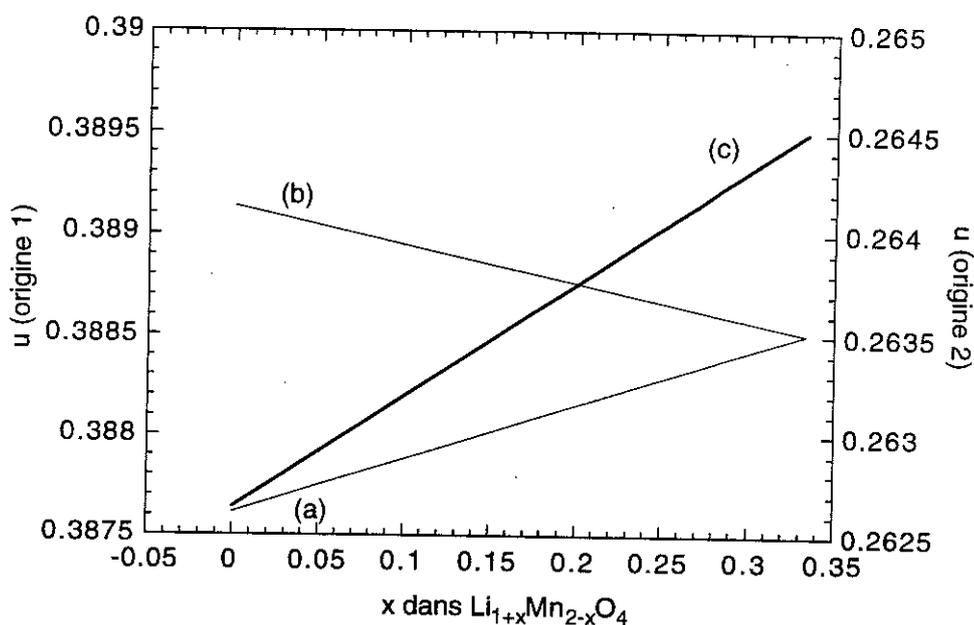


figure IV.6: évolution du paramètre u des spinelles Li-Mn-O cubiques et stœchiométriques: (a) distances O-M théoriques avec Mn^{3+} haut spin, (b) distances O-M théoriques avec Mn^{3+} bas spin, (c) distances O-M affinées.

IV.2.3. Généralisation au domaine $LiMn_2O_4 - Li_4Mn_5O_{12} - \lambda-MnO_2$ (dans l'hypothèse de lacunes situées exclusivement dans les sites tétraédriques)

La formule générale de ces composés est $Li_y^+ ()_{1-y} [Li_x^+ Mn_{y-3x}^{3+} Mn_{2+2x-y}^{4+}] O_4$. En reprenant les formules précédentes avec les distances O-M déduites précédemment et en attribuant à la distance O-lacune dans les sites tétraédriques vacants la valeur de 1.925 Å (déduite de l'affinement du spectre de diffraction neutronique de la structure de $\lambda-MnO_2$ ($Li_{0.2}Mn_2O_4$) par David *et coll.*⁹), il est possible de prédire l'évolution des paramètres a et u dans l'ensemble du domaine $LiMn_2O_4 - Li_4Mn_5O_{12} - \lambda-MnO_2$. Les figures IV.7 et IV.8 montrent cette évolution dans le diagramme composition-valence (cf § III.2), avec donc comme coordonnées :

$$\frac{Li}{Mn} = \frac{x+y}{2-x} \quad \text{et} \quad \overline{d_{Mn}^{ox}} = \frac{8-x-y}{2-x}$$

⁹ W. I. F. David, M. M. Thackeray, L. A. De Picciotto, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **67**, 316 (1987)

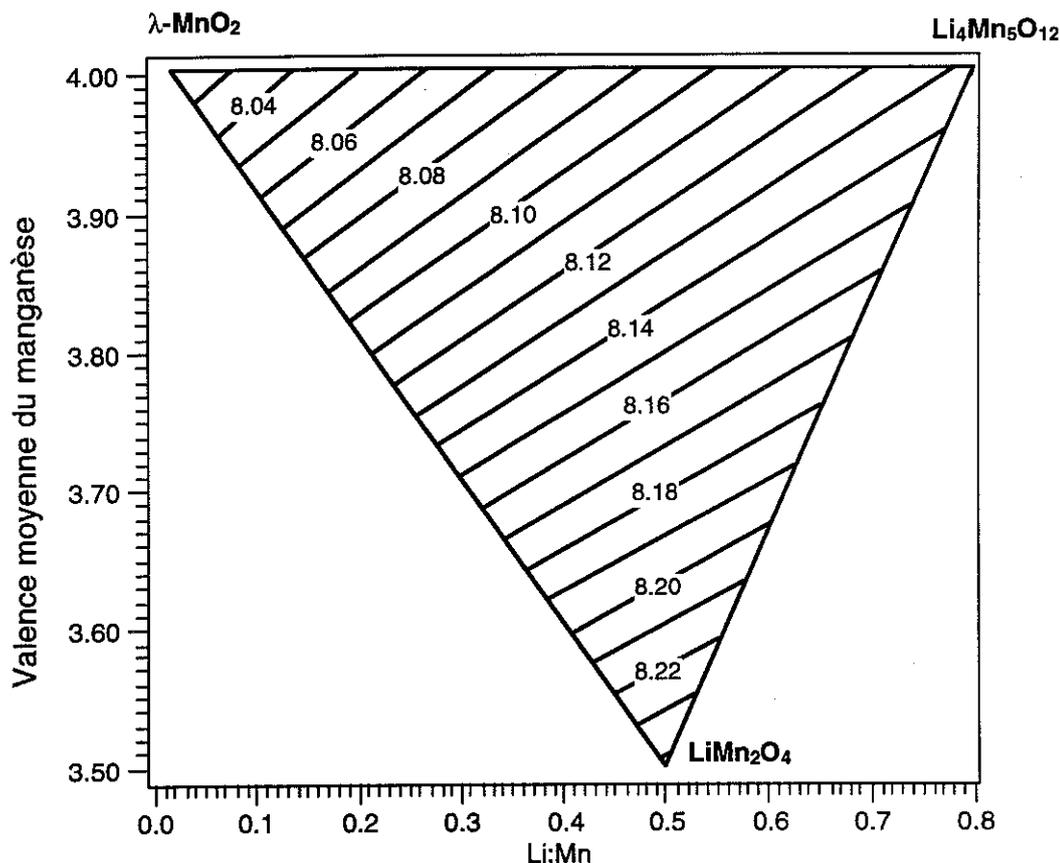


figure IV.7: évolution du paramètre de maille a dans le domaine $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}\text{-}\lambda\text{-MnO}_2$.

Il faut toutefois rappeler que ce modèle n'est valide que si ces composés restent monophasés et conservent une symétrie cubique. Or, certains auteurs ^{10, 11, 12} ont montré qu'une réaction biphasée peut apparaître lors de l'extraction chimique ou électrochimique du lithium de LiMn_2O_4 aux alentours de la composition $\text{Li}_{0.25}\text{MnO}_2$ sur la droite $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-}\lambda\text{-MnO}_2$. Ce phénomène n'est toutefois pas systématique. Xia *et coll.* ont récemment montré qu'il était possible de réaliser une délithiation monophasée de LiMn_2O_4 sur le domaine $0.5 \geq \text{Li:Mn} \geq 0.125$, à condition que celui-ci soit correctement préparé ¹³.

Les valeurs de a calculées sur le segment $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-}\lambda\text{-MnO}_2$ sont en bon accord (à 0.015 Å près) avec les valeurs proposées par Mosbah *et coll.* sur le domaine $0.02 \leq \text{Li:Mn} \leq 0.150$ et par Xia *et coll.* sur le domaine $0.125 \leq \text{Li:Mn} \leq 0.5$. Dans le dernier cas, les valeurs calculées évoluent de manière continue et moyennent l'évolution de a en marches d'escalier sur trois domaines observés par les auteurs.

Il est surtout intéressant de comparer à l'aide de ce modèle les paramètres de maille des spinelles lacunaires synthétisés par Thackeray *et coll.* et résumés dans le tableau III.2. Si on se base sur les caractéristiques des deux échantillons présentés

¹⁰ A. Mosbah, A. Verbaere, M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, **18**, 1375 (1983)

¹¹ M. M. Thackeray, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **19**, 179 (1984)

¹² T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990)

¹³ Y. Xia, M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3), 825 (1996)

comme ne comportant des lacunes que dans les sites tétraédriques, le modèle donne respectivement 8.125 et 8.115 Å contre 8.160 et 8.143 Å observés expérimentalement. Bien que le modèle proposé ne soit pas idéal, l'écart observé de 0.03-0.035 Å entre les deux sources est significatif. Il est donc peu probable que les occupations affinées et conduisant à $\nu(\text{Mn})$ de l'ordre de +4 reflètent la réalité de ces composés.

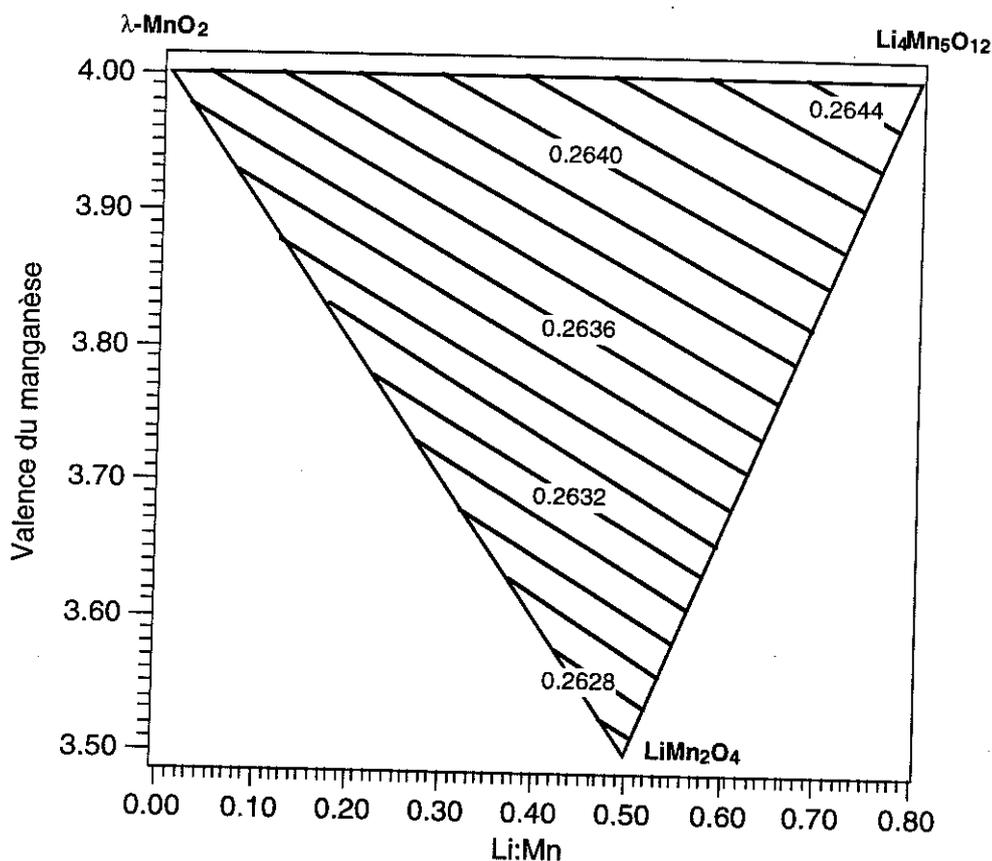
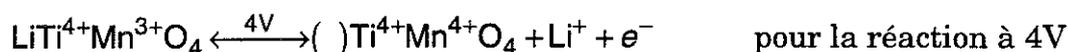


figure IV.8: évolution du paramètre u de l'oxygène (origine 2 pour la maille spinelle) dans le domaine $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}\text{-}\lambda\text{-MnO}_2$

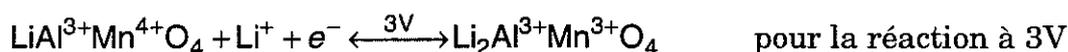
IV.3. Spinelles substitués

IV.3.1. Intérêt des substitutions

Dans les réactions d'intercalation réversibles de lithium dans LiMn_2O_4 à 3 ou 4 V, seule la moitié des ions manganèse est mise à contribution dans chaque cas ($\text{Mn}^{3.5+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ou $\text{Mn}^{3.5+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$), l'autre moitié ne subissant aucun changement. Or la capacité spécifique d'un composé hôte (quantité de charge électrique pouvant être "stockée" par unité de masse) sera d'autant plus importante qu'à capacité molaire égale la masse molaire du composé sera faible. Dans le cas de LiMn_2O_4 , une solution pour augmenter cette capacité spécifique serait de remplacer la fraction de manganèse "inerte" par un autre cation de même charge, mais de masse atomique plus faible. Ainsi par exemple:



ou



Le gain réalisé dans le cas de la substitution Mn/Ti est relativement faible (<4%). L'effet de la substitution par le titane (jusqu'à 0.8 Ti par formule spinelle) sur les propriétés d'intercalation ont été étudiés par Tarascon et *coll.*¹⁴. Dans le cas de cette réaction à 4V, l'ion substitué doit impérativement et intégralement être présent en site octaédrique (ce qui est le cas de Ti^{4+}). Dans le cas contraire, la capacité pratique, directement reliée à la quantité de lithium en site tétraédrique, sera notablement inférieure à celle attendue.

Dans le cas de la réaction à 3V, la substitution de Mn^{3+} par Al^{3+} est plus avantageuse puisque la masse molaire du spinelle passe alors de 180.82 à 152.86 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ soit une diminution de 15.5%. Le manganèse peut également être partiellement remplacé par des cations encore plus légers comme le magnésium 2^+ . Ce cation étant divalent, l'équilibre des charges dans le spinelle permet au maximum l'introduction de 0.5 Mg^{2+} par formule spinelle, conduisant à la formule $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (masse molaire 165.5 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, gain de 8.5%). De surcroît, ces substitutions du manganèse trivalent ont pour effet d'augmenter notablement la valence moyenne du manganèse dans le spinelle avec pour conséquence probable un retardement de l'apparition de l'effet Jahn-Teller voire sa modification en effet non-coopératif. La localisation de l'ion substitué en site octaédrique ou en site tétraédrique ne doit pas avoir de conséquence dans ce cas puisque le lithium inséré et désinséré est présent sur des sites libres de tout autre cation.

Ces derniers composés ont été peu étudiés comme en témoigne l'unique référence relative à l'obtention de LiAlMnO_4 et de $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ où ont été déterminés les

¹⁴ J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, *J. Electrochem.Soc.*, **138**, 2859 (1991)

paramètre de maille de chacune des phases: respectivement 8.120¹⁵ et 8.189 Å¹⁶. L'objet de cette partie est de décrire la synthèse et pour la première fois les propriétés d'intercalation du lithium dans ces composés.

IV.3.2. Synthèses

LiAlMnO₄ et LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O₄ ont été synthétisés à partir de mélanges stœchiométriques de carbonates ou d'acétates de qualité analytique. Le réactif d'aluminium utilisé est de l'acétate basique (abrégié 'Acbal'). Pour Li, Mg et Mn, des mélanges à base de carbonates et de MgO (périclase) ou d'acétates ont été testés. Les procédures suivies pour le mélange des réactifs sont les suivantes : mélange en Turbula[®] dans un récipient contenant de l'hexane et une boule en agate, déshydratation à 150°C, puis broyage en jarre d'agate sur broyeur planétaire (cette seconde étape n'a pas été utilisée pour les carbonates).

Les mélanges obtenus sont alors traités sous balayage d'oxygène dans des creusets en alumine à différentes températures, principalement dans le domaine 700°C–1000°C, avec montée entre 60 et 100°C·h⁻¹ et descente entre 20 et 100°C·h⁻¹. Une précaution particulière est prise pour les mélanges d'acétates. En effet, ceux-ci se décomposent brusquement dans le domaine de température 300–400°C, entraînant une forte ébullition. Une rampe de température lente (20°C·h⁻¹) est donc utilisée jusqu'à 300–400°C afin d'éviter tout débordement du creuset et un nouveau broyage est effectué avant traitement à des températures supérieures.

Les proportions d'eau et de cations, ainsi que les températures de décomposition des réactifs, ont été vérifiées par analyse thermogravimétrique sous balayage d'oxygène avec une vitesse de chauffe de 60°C·h⁻¹. On remarque ainsi:

- pour l'*acétate basique d'aluminium* : cette vérification s'avère spécialement nécessaire, car la teneur en Al₂O₃ de l'*Acbal* n'est pas connue avec précision. Comme le montre la courbe de la figure IV.9, ce composé perd de l'eau avec une vitesse maximale à 85°C, puis se décompose entre 200 et 400°C, la décomposition pouvant être considérée comme complète à 450°C. Les pertes de masse enregistrées conduisent à la formule Al(CH₃COO)_{1.836}(OH)_{1.164}·1.642H₂O pour le réactif utilisé.
- pour l'*acétate de magnésium* : la déshydratation se produit en deux étapes à 75–92°C, puis la décomposition se produit brutalement à 366°C (figure IV.10). Les pertes de masse observées sont en excellent accord avec la formule théorique de ce composé. Le comportement thermique des précurseurs à base de lithium et de manganèse ont déjà été présentés précédemment lors de l'étude des synthèses de spinelles non-substitués (§ III.3).

Le comportement thermique des mélanges de précurseurs acétate et carbonate pour la préparation de LiAlMnO₄ sont présentés figures IV.11 et IV.12. Les deux types de mélanges réagissent totalement dans le domaine de température (260–275°C), et donc à une température inférieure à la celle de la décomposition de ces composants isolés.

¹⁵ E. Blasse, *Phillips Report Review*, suppl.1 (1964)

¹⁶ R. Vandenberghe et coll., fiche JCPDS n°32-573, (1977)

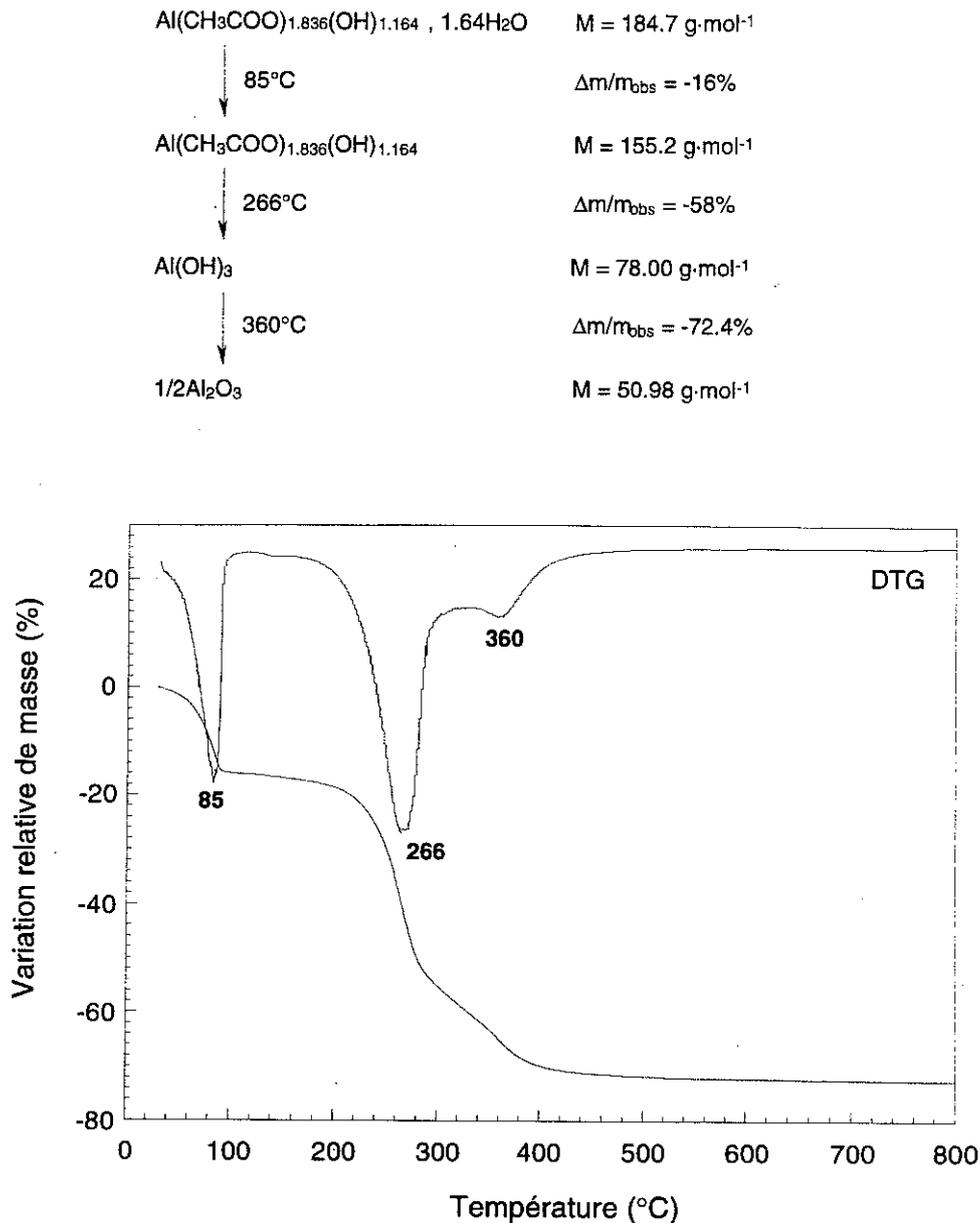


figure IV.9. analyse thermogravimétrique de l'acétate basique d'aluminium

Les pertes de masses mesurées correspondent à celles attendues lors de la formation du spinelle aux erreurs de mesure près (acétates: $\Delta m/m_{\text{théor}} = -61.7\%$, $\Delta m/m_{\text{obs}} 800^\circ\text{C} = -61.83\%$; carbonates: $\Delta m/m_{\text{théor}} = -55.2\%$, $\Delta m/m_{\text{obs}} 800^\circ\text{C} = -56.8\%$).

En examinant plus en détail l'évolution de la masse des échantillons après la décomposition des précurseurs, on observe dans le cas des précurseurs acétates une prise d'oxygène de 300 à 565°C, puis une perte continue au-delà de cette température. La variation enregistrée est de l'ordre de 0.06 O/Mn, ce qui correspond à une variation globale de la valence du manganèse de 0.12 avec un degré d'oxydation maximal à 565°C. La légère incertitude sur la composition du mélange initial (partiellement déshydraté) permet simplement d'affirmer que cette variation se fait au voisinage d'un degré d'oxydation +4.

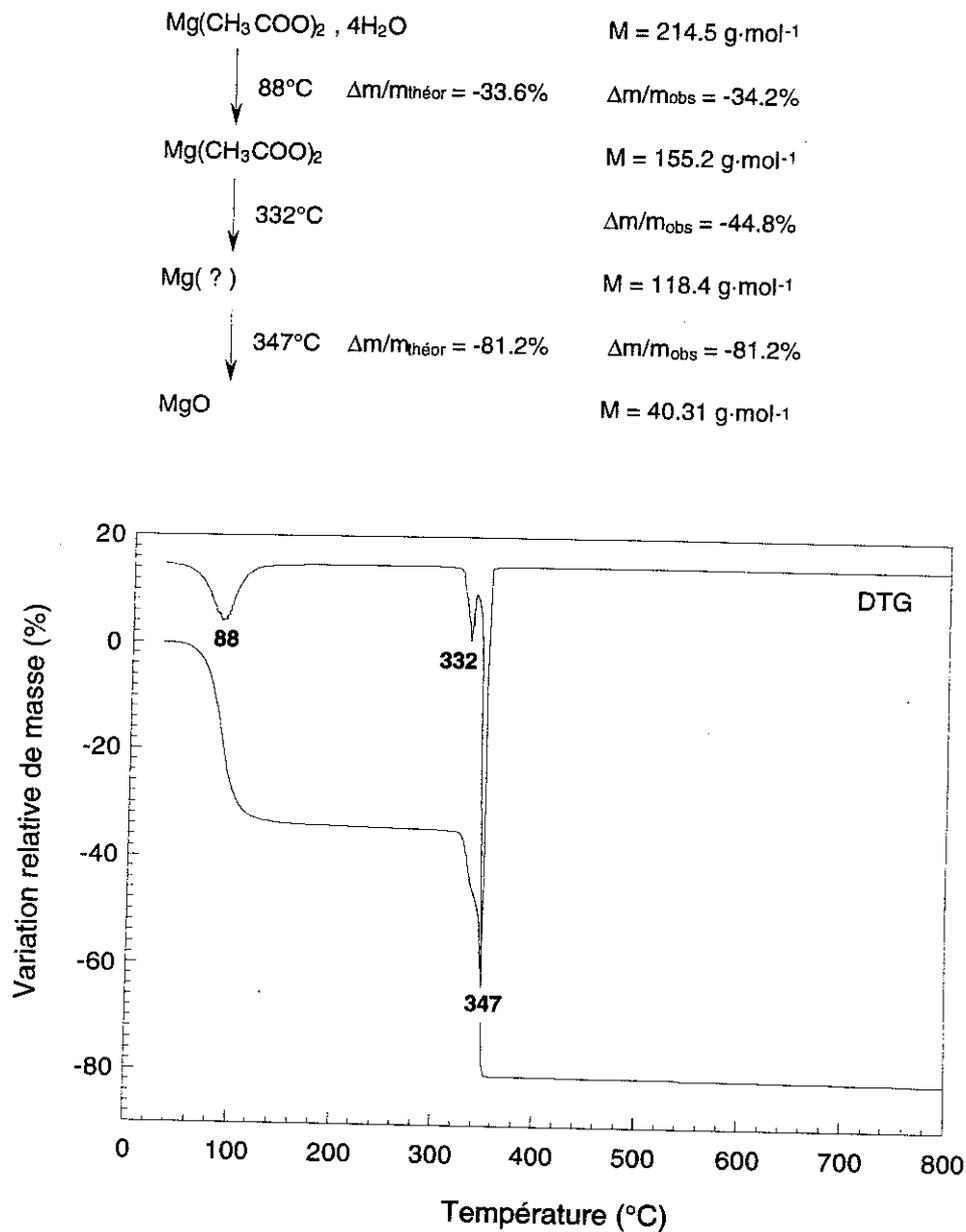


figure IV.10. analyse thermogravimétrique de l'acétate de magnésium

L'examen de cette même zone dans le cas des précurseurs carbonates montre une décroissance continue de la masse au-dessus de 430°C. L'amplitude cette variation exprimée en rapport molaire O/Mn est de l'ordre de 0.8, donc difficilement explicable par une seule perte d'oxygène. Il faut donc en conclure qu'à 430°C – et contrairement au comportement thermique individuel de chacun des précurseurs – le mélange n'est pas entièrement décomposé sous forme d'oxydes. Le mélange de précurseurs acétates est donc plus approprié pour la réalisation d'un composé pur.

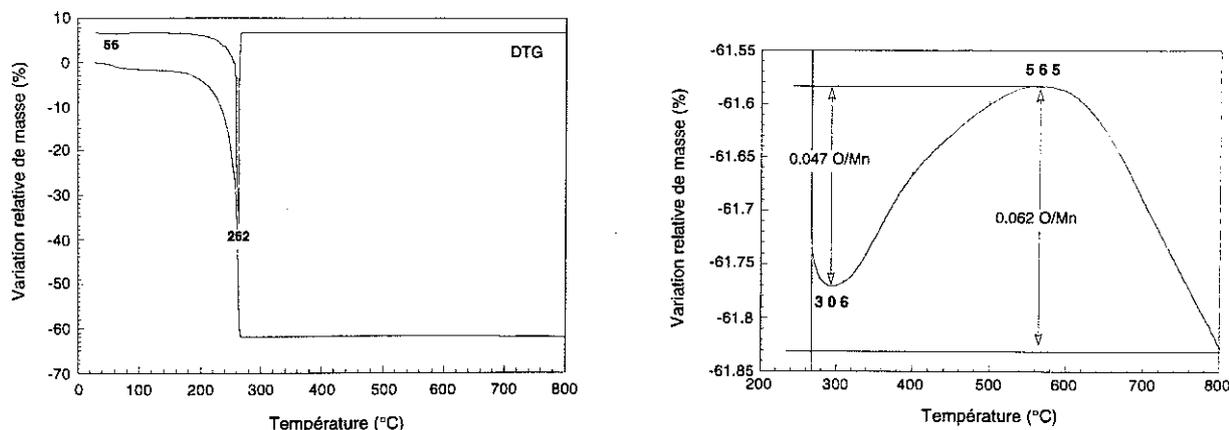


figure IV.11 : thermogramme du mélange préalablement déshydraté d'acétates Li-Al-Mn sous oxygène à 60°h^{-1} (à droite: agrandissement du 'palier' 300-800°C)

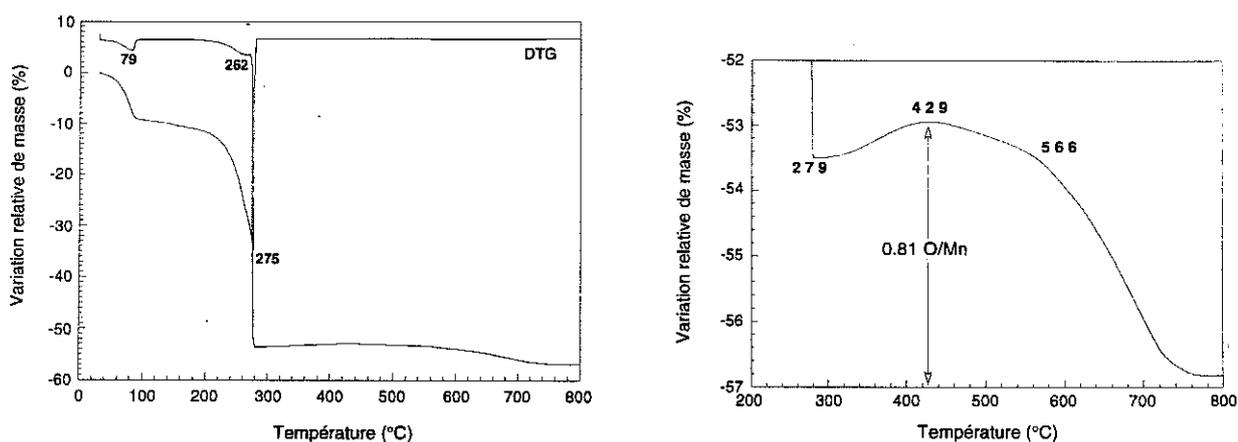


figure IV.12 : thermogravimétrie du mélange de carbonates Li-Mn et d'acétate d'aluminium sous oxygène à 60°h^{-1} à droite: agrandissement)

IV.3.3. Caractérisation structurale

IV.3.3.1. LiAlMnO_4

Puisque les résultats de thermogravimétrie indiquent une réaction complète à basse température des précurseurs acétates, mais non des précurseurs carbonates (confirmée par diffraction RX, figure IV.13), la synthèse de LiAlMnO_4 à partir de ces derniers a été étudiée en fonction de la température (figure IV.14). Les échantillons ont été refroidis rapidement par coupure de l'alimentation électrique du four à la fin de chaque traitement. La formation de la phase spinelle est constatée dès 300°C . A des températures de traitement nettement plus élevées de faibles réflexions ne corres-

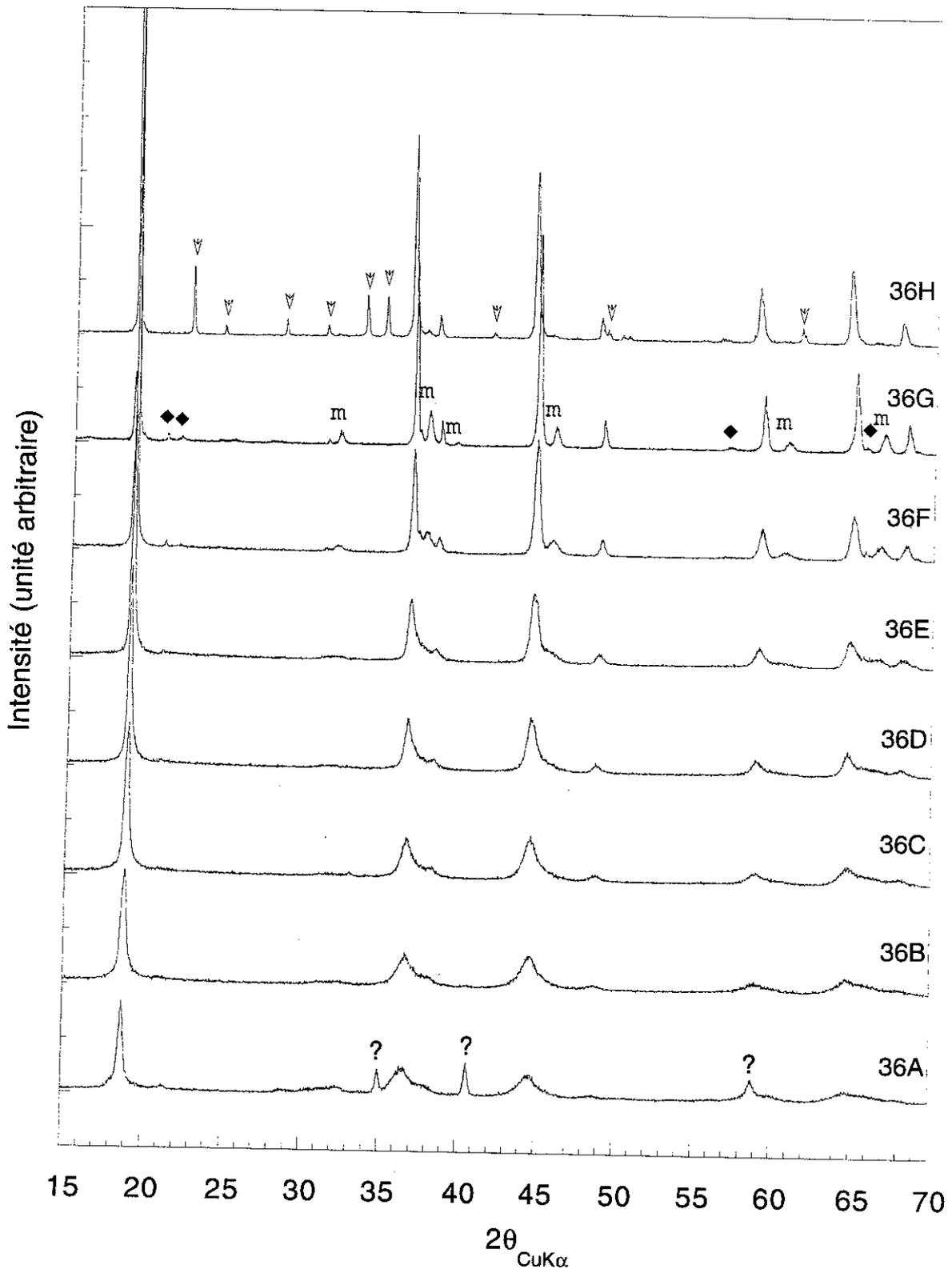


figure IV.13: diffractogrammes RX des produits du mélange d'acétates Li-Al-Mn (échantillon 36) traité 15h sous oxygène aux températures suivantes : (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C, (f) 800°C, (g) 900°C et (h) 1000°C. Réflexions de phases secondaires: ∇ LiAl_5O_8 , \blacklozenge Li_2MnO_3 , \Downarrow LiAlO_2 .

pendant pas au composé spinelle sont systématiquement détectées. Elles sont attribuables avec certitude à LiAl_5O_8 et Li_2MnO_3 . Ces phases sont nettement visibles à 800-900°C et leur présence (particulièrement celle de LiAl_5O_8) à des températures de recuit aussi basse que 400°C est fortement probable. A 1000°C, on note la disparition de LiAl_5O_8 et de Li_2MnO_3 et la formation de LiAlO_2 . On remarque également la nette diminution de la largeur des pics conjointement avec l'augmentation de la température de recuit, ce qui met en évidence l'imperfection de la cristallisation des échantillons préparés à basse température.

Le paramètre de maille est stable à une valeur de 8.12 Å (en accord avec la littérature ¹⁴) jusqu'à 900°C, puis augmente brusquement à 1000°C (figure IV.14). La variation de masse observée au-delà de 400°C attribuable à une variation de la valence du manganèse de 0.1 n'a donc pas d'influence sur le volume de la maille. Les diagrammes de diffraction RX mettent alors en évidence la stabilité de ce composé dans le domaine 400-900°C.

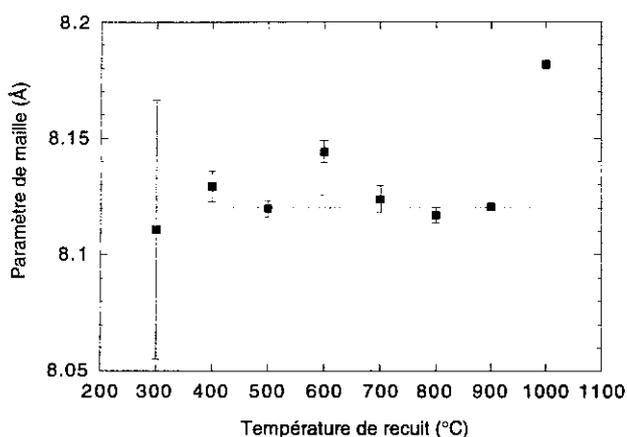
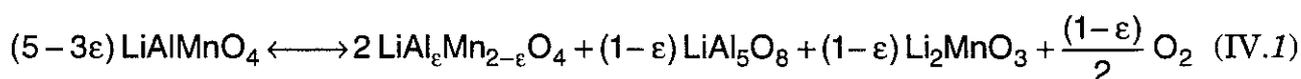


figure IV.14: évolution du paramètre de maille du spinelle aluminé en fonction de la température de recuit. Le segment pointillé indique la valeur moyenne 8.1203 Å.

La formation de phases secondaires résulte de la compétition entre la formation d'un spinelle contenant de l'aluminium et un autre n'en contenant pas, ou sans doute de manière plus cruciale entre un spinelle dans lequel le degré d'oxydation du manganèse est proche de +3.5, et un autre où il est de +4. Cette compétition correspond à la réaction :



avec $0 \leq \varepsilon \leq 1$.

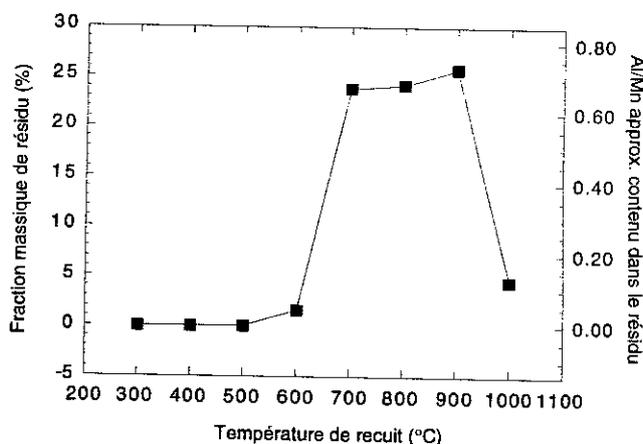
La formation du spinelle de valence 4 est contrariée par la stabilité du spinelle LiAl_5O_8 et celle du composé Li_2MnO_3 de structure NaCl distordue (ce dernier étant on l'a vu une impureté souvent mise en évidence lors des essais de synthèse du spinelle

$\text{Mn}^{4+} \text{Li}_4(\text{Mn}^{4+})_5\text{O}_{12}$). Le déroulement de cette synthèse sous pression partielle d'oxygène égale à 1 ne contrarie pas la formation de telles phases. Des essais sous pression supérieure à 1 atm seraient à tenter afin d'en voir l'influence sur cette réaction.

Etant donné la présence de ces phases, la stoechiométrie du spinelle formé est sans doute déficitaire en aluminium par rapport à la formule LiAlMnO_4 escomptée. La détermination de la formule réelle s'avère délicate puisque les mesures du degré d'oxydation et du pourcentage massique de manganèse par dosage rédox n'ont pu être menées à bien. Lors des essais de mise en solution en vue de ces dosages, on a constaté la présence d'un résidu insoluble dans les acides chlorhydrique et oxalique, dont la proportion en masse a été déterminée (voir figure IV.15a).

L'identification aux rayons X de ce précipité insoluble a montré qu'il s'agit intégralement de LiAl_5O_8 pour les échantillons traités à 600, 700, 800 et 900°C et de Al_2O_3 (produit de la lixiviation de LiAlO_2) pour l'échantillon traité à 1000°C. Dans les échantillons traités à 700, 800 et 900°C, il est possible d'estimer à 70% la proportion d'aluminium du mélange présent sous forme d'aluminate de lithium et donc de donner une approximation de la formule du spinelle par $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($\nu(\text{Mn}) \approx 3.625$).

figure IV.15a: part de résidu insoluble mise en évidence lors de la mise en solution des échantillons Li-Al-Mn et approximation en terme de Al/Mn inclus dans ces résidus. Résidus: $600 \leq T \leq 900^\circ\text{C}$ LiAl_5O_8 , $T=1000^\circ\text{C}$ Al_2O_3 .



Ce résultat tend à être confirmé par l'affinement réalisé sur un échantillon malheureusement triphasé (figure IV.15b et tableau suivant). Les modèles structuraux utilisés pour la description de Li_2MnO_3 et de LiAl_5O_8 sont respectivement ceux établis par Strobel *et coll.*⁵ et R. Famery *et coll.*¹⁷. Cet affinement montre en outre la localisation de la totalité l'aluminium en site octaédrique, et le bon accord entre les proportions de phase déduites de l'affinement et celle données par la réaction (IV.1) pour $\epsilon = 0.4$.

¹⁷R. Famery, F. Queyroux, J. C. Gilles, P. Herpin, *J. Solid State Chem.*, **30**, 257 (1979)

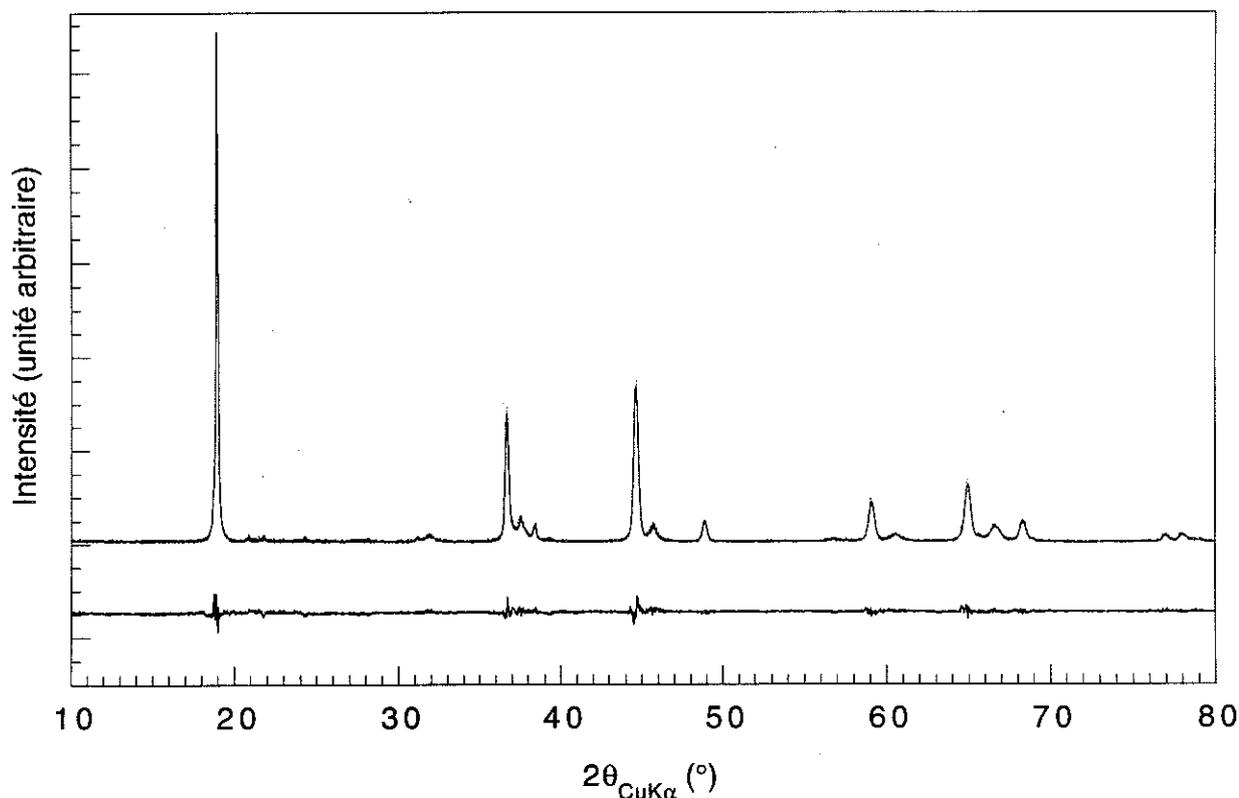


figure IV.15b: diffractogrammes RX expérimental et calculé par affinement de structure de $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ traité à 700°C (méthode de Rietveld).

$\text{Li}[\text{Al}_{0.40}\text{Mn}_{1.60}]\text{O}_4$ groupe $Fd\bar{3}m$ $a = b = c = 8.1216(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Atome	Pos. $Fd\bar{3}m$	x	y	z	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	Occupation
Li^+	$8a$	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$3.4(2)$	$1.00(1)$
$\text{Al}^{3+} (1)$	$8a$	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$3.4(2)$	$0.00(1)$
Mn^{4+}	$16d$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$3.1(1)$	$0.80(2)$
$\text{Al}^{3+} (2)$	$16d$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	$3.1(1)$	$0.20(2)$
O^{2-}	$32e$	$0.2636(2)$	$0.2636(2)$	$0.2636(2)$	$3.4(2)$	1

Affinement effectué avec contrainte d'occupation totale des sites et $B_{\text{iso}} (\text{Mn}^{4+}) = B_{\text{iso}} (\text{Al}^{3+}(2))$ et $B_{\text{iso}} (\text{O}^{2-}) = B_{\text{iso}} (\text{Li}^+) = B_{\text{iso}} (\text{Al}^{3+}(1))$

Paramètres affinés: 24 Nombre de réflexions: 30 N-P+C: 3580
 R_p : 11.7 R_{wp} : 17.1 R_{exp} : 12.6 χ^2 : 1.83 R_{Bragg} : 1.55

Autres phases présentes: LiAl_5O_8 (27 wt%), Li_2MnO_3 (5 wt%)

IV.3.3.2. $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Aucune apparition de phase parasite ne vient par contre perturber la synthèse de ce composé, qui a été obtenu aussi bien par la voie carbonate que par la voie acétate à 700-800°C. On constate toutefois que, dans le cas du mélange à base de carbonate, l'utilisation de MgO comme précurseur (préconisé par la littérature³⁾ nuit par sa stabilité à la cinétique de la réaction et, que de même qu'avec le spinelle Li-Al-Mn-O, l'utilisation des précurseurs acétate est préférable.

La figure IV.16 présente le diagramme de diffraction RX du composé obtenu à 700°C. L'absence de phase parasite et la détermination du degré d'oxydation du manganèse égal à 4.0 (± 0.015) confirment l'obtention d'un composé de formule $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

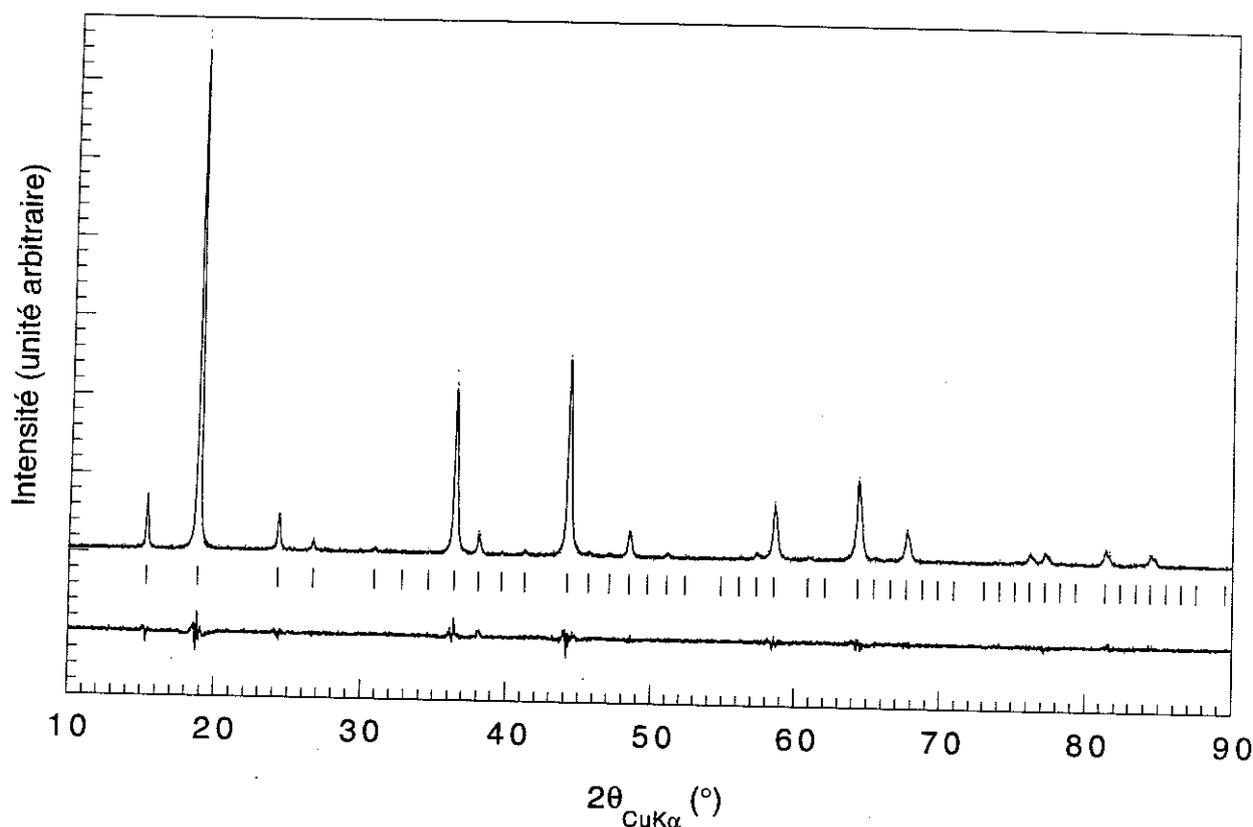


figure IV.16: diffractogrammes RX expérimental et calculé par affinement de structure de $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ traité à 700°C (méthode de Rietveld).

On remarque que la maille cubique de ce composé n'obéit pas aux règles d'extinction du groupe d'espace habituel des spinelles ($Fd\bar{3}m$). Sur l'ensemble des réflexions de la maille cubique, on note l'absence systématique des réflexions $h\ 0\ 0$ avec une exception pour $h = 4$, ce qui permet de proposer comme groupe d'espace $P\ 4_3\ 3\ 2$ (extinction des réflexions $h\ 0\ 0$ pour $h \neq 4n$). Ceci semble en faire un isotype de α -

LiFe_5O_8 ¹⁸ et de LiAl_5O_8 ¹⁷ composés de type spinelle dans lesquels la présence d'un ordre cationique sur les sites octaédriques provoque un abaissement de la symétrie.

Un affinement de structure (méthode de Rietveld) à partir d'un diagramme de diffraction RX sur poudre a été réalisé pour $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ traité à 700°C, afin de vérifier les positions respectives des atomes de lithium et de magnésium. Etant donné le faible nombre d'électrons présents dans la plupart des atomes, l'occupation des différents sites a été fixée à 1 et seuls les facteurs de déplacement atomique isotrope ont été affinés. Les résultats de cet affinement sont les suivants :

LiMg _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ groupe $P 4_3 3 2$ $a = b = c = 8.1869(4)$ Å $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$							
Atome	Position	Pos. $Fd3m$	x	y	z	B_{iso} (Å ²)	Occupation
Li ⁺	8c	8a	0.01(3)	0.01(3)	0.01(3)	1.4(5)	1
Mg ²⁺	4b	16d	5/8	5/8	5/8	2.29(6)	1
Mn ⁴⁺	12d	16d	1/8	0.3799(3)	0.8701(3)	2.29(6)	1
O ²⁻ (1)	8c	32e	0.384(1)	0.384(1)	0.384(1)	3.0(1)	1
O ²⁻ (2)	24e	32e	0.1249(5)	0.150(1)	0.8584(7)	3.0(1)	1

Affinement effectué avec $B_{\text{iso}}(\text{Mn}^{4+}) = B_{\text{iso}}(\text{Mg}^{2+})$ et $B_{\text{iso}}(\text{O}^{2-} (1)) = B_{\text{iso}}(\text{O}^{2-} (2))$

Paramètres affinés: 24 Nombre de réflexions: 126 N-P+C: 3977

R_p : 11.0 R_{wp} : 15.4 R_{exp} : 13.1 χ^2 : 1.37 R_{Bragg} : 3.34

Les incertitudes sur les positions atomiques et les valeurs de facteurs de déplacement atomique peuvent sembler quelque peu élevées. En dehors du fait qu'elles concernent essentiellement des éléments légers, ces valeurs peuvent traduire une cristallisation imparfaite, l'affinement donnant une structure moyenne. La contribution au diagramme de diffraction d'un composé de structure spinelle désordonnée de symétrie $Fd3m$ de même paramètre de maille n'est d'ailleurs pas à exclure (cf. figure IV.3.9).

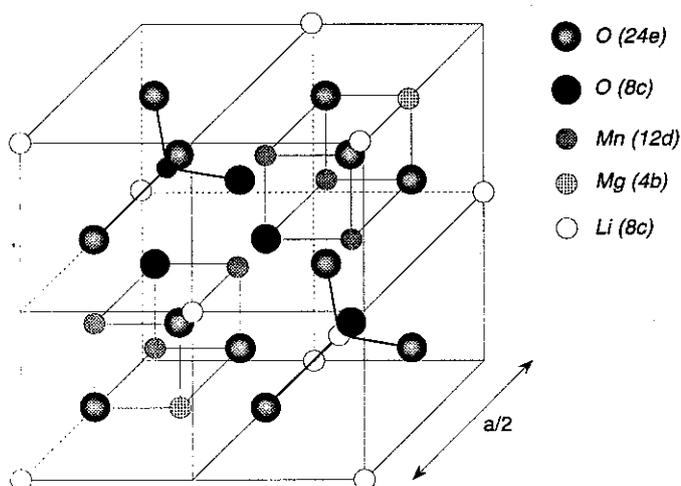


figure IV.17: structure d'une demi-maille de $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ schématisée de manière à rendre évidentes les correspondances avec la maille spinelle $Fd3m$.

¹⁸ L.A. De Picciotto, M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, 21, 583 (1986)

Un affinement laissant libre le mélange Li+Mg sur les sites octaédriques et tétraédriques a été tenté. Le résultat de celui-ci a confirmé nettement la solution préconisée précédemment, ceci malgré la faible contribution de ces atomes aux intensités des réflexions. Les distances interatomiques résultant de l'affinement sont les suivantes:

M-O	d (Å)	\bar{d} (Å)
Mn-O(1)	1.940 x2	1.913 (1.91*)
Mn-O(2)	1.881 x2	
	1.919 x2	
Mg-O(2)	2.062 x6	2.062 (2.10*)
Li-O(1)	2.037 x1	1.961 (1.97*)
Li-O(2)	1.936 x3	
O(1)-Mn	1.940 x3	
O(1)-Li	2.037 x1	
O(2)-Mn	1.881 x1	
	1.919 x1	
O(2)-Li	1.936 x1	
O(2)-Mg	2.062 x1	

* distances calculées à partir des rayons atomiques de Shannon (1976)

On constate enfin qu'un traitement à température plus élevée (1000°C) a tendance à atténuer les réflexions caractéristiques de la maille primitive, et donc à perturber cet ordre cationique. Le paramètre de maille du composé obtenu à 1000°C [8.192(2) Å] est légèrement supérieur à celui du produit à 700°C. De plus, on observe l'émergence de deux phases supplémentaires: Li_2MnO_3 et un spinelle de paramètre $a \approx 8.25$ Å (LiMn_2O_4 ou peut-être $(\text{Li},\text{Mg})\text{Mn}_2\text{O}_4$).

IV.3.4. Comportement électrochimique

IV.3.4.1. Voltampérométrie cyclique

Des voltampérogrammes à balayage lent de potentiel ont été mesurés sur $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ en cellules électrochimiques à électrolyte liquide et à électrolyte polymère (figures IV.18 et IV.19). Ils sont typiques d'une réaction réversible mettant en jeu un système biphasé, avec comme potentiel d'équilibre par rapport à Li/Li^+ respectivement 2.875 et 2.910 ± 0.005 V en électrolyte polymère à 110°C et en électrolyte liquide à 25°C. Ce comportement est très proche de celui observé pour LiMn_2O_4 avec un potentiel d'abandon supérieur dans le cas du spinelle non-substitué (2.99 V). Le nombre d'atomes de lithium intercalés à 2 V est cependant beaucoup plus faible que celui attendu (0.55Li/Mn contre 1Li/Mn théorique).

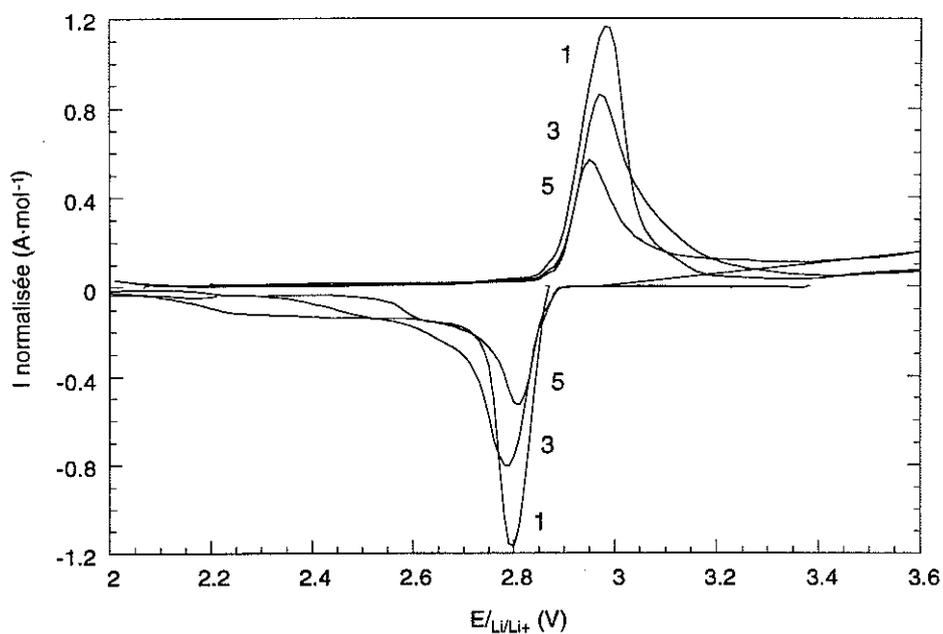


figure IV.18: voltampérogramme de "LiAlMnO₄" en électrolyte liquide (25°C, m = 55.17mg, vitesse de balayage: 10 mV·h⁻¹). Le numéro du cycle est indiqué.

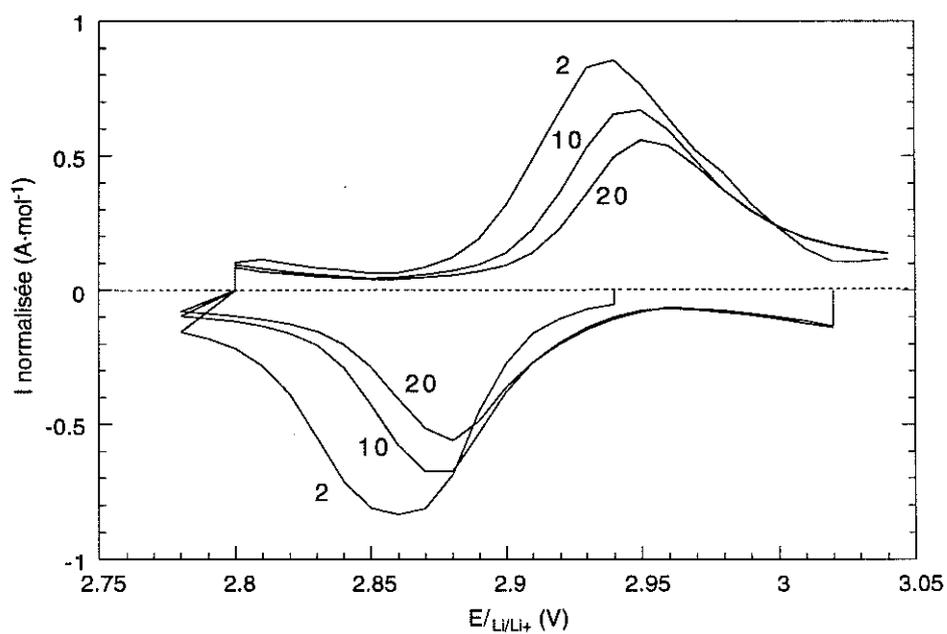


figure IV.19: voltampérogramme de "LiAlMnO₄" en électrolyte polymère (110°C, m = 607mg, vitesse de balayage: 10 mV·h⁻¹). Le numéro du cycle est indiqué.

Le comportement électrochimique de $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ est notablement différent. Comme le montre la figure IV.20, la réaction principale A (potentiel d'équilibre 2.82 V) est suivie de deux pics de réduction supplémentaires débutant à ≈ 2.35 et 1.95 V respectivement. Le pic intense A présente la même caractéristique d'une réaction biphasée réversible que $\text{LiAl}_\epsilon\text{Mn}_{2-\epsilon}\text{O}_4$. Les pics B et C sont très différents puisqu'ils s'étalent sur un large domaine de potentiel qui est exactement le même en réduction et en oxydation. Ces deux caractéristiques sont les indices d'une réaction monophasée. Les capacités respectives mises en jeu lors des étapes A, B et C et exprimées en terme de Li^+ inséré par formule spinelle sont 0.57 (± 0.02), 0.23 et 0.25. La somme de ces capacités est proche de la capacité théorique de 1 Li^+ /formule spinelle.

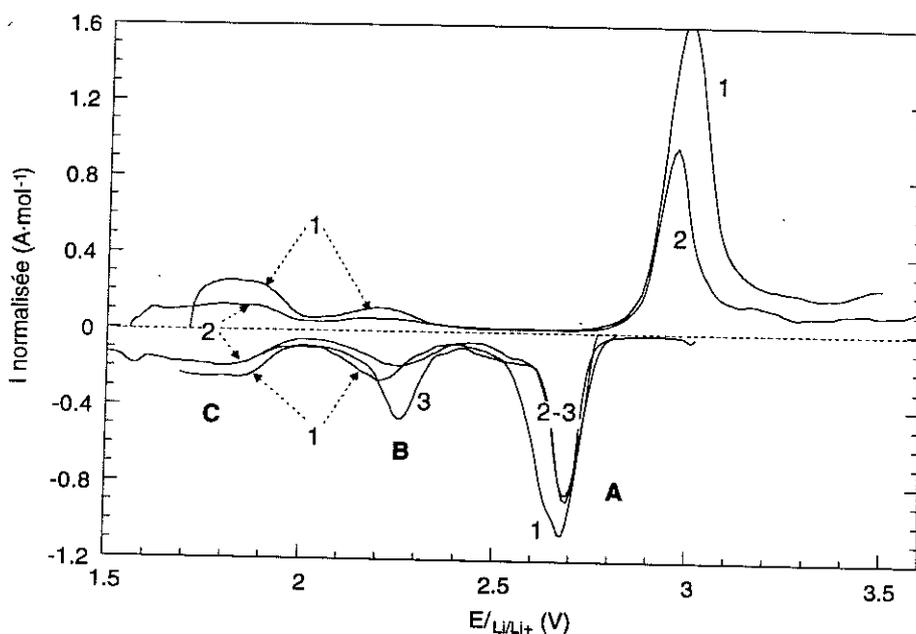


figure IV.20: voltampérométrie de $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ en électrolyte liquide (25 °C, $m = 34.64$ mg, vitesse de balayage: $10 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$). Le numéro du cycle est indiqué.

IV.3.4.2 Evolution structurale et stoechiométrie de $\text{Li}_{1+\Delta x}\text{Al}_\epsilon\text{Mn}_{2-\epsilon}\text{O}_4$

La figure IV.3.13 permet de comparer les diagrammes de diffraction RX d'une électrode positive à base de $\text{LiAl}_\epsilon\text{Mn}_{2-\epsilon}\text{O}_4$ partiellement réduite (EL45) avec celui du matériau cathodique de départ. Les réflexions principales de $\text{LiAl}_\epsilon\text{Mn}_{2-\epsilon}\text{O}_4$ sont les plus intenses et le paramètre de maille affiné de 8.124(5) Å est inchangé (aux erreurs près) par rapport à celui du composé initial. On constate cependant l'apparition de nouvelles réflexions, visibles en particulier à $2\theta = 34.4$ et 41.0 degrés. Ils sont comparables en position avec les réflexions apparaissant lors de la formation du spinelle intercalé $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ayant subi une distorsion cubique-quadratique. L'indexation des

réflexions de $\text{Li}_{1+\Delta x}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-\varepsilon}\text{O}_4$ dans une maille quadratique permet d'en déduire les paramètres de maille: $a = 5.649(7) \text{ \AA} (= 7.989/\sqrt{2})$, $c = 8.827(7) \text{ \AA}$.

Ce diffractogramme donne des informations supplémentaires. Tout d'abord il montre que seule une fraction du matériau cathodique a été réduit, ce qui est corroboré par le bilan faradique : seuls $0.39 e^-$ /formule spinelle ont été transférés à 2 V. En outre, ceci confirme le caractère biphasé de la réduction de $\text{Li}_{1+\Delta x}\text{Al}_x\text{Mn}_{2-\varepsilon}\text{O}_4$, en accord avec l'allure des voltampérogrammes. Enfin, la formation d'une phase tétragonale montre que la concentration de Mn^{4+} du composé $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-\varepsilon}\text{O}_4$ initial est insuffisante pour éviter l'apparition d'un effet Jahn-Teller coopératif. La maille de la phase inter

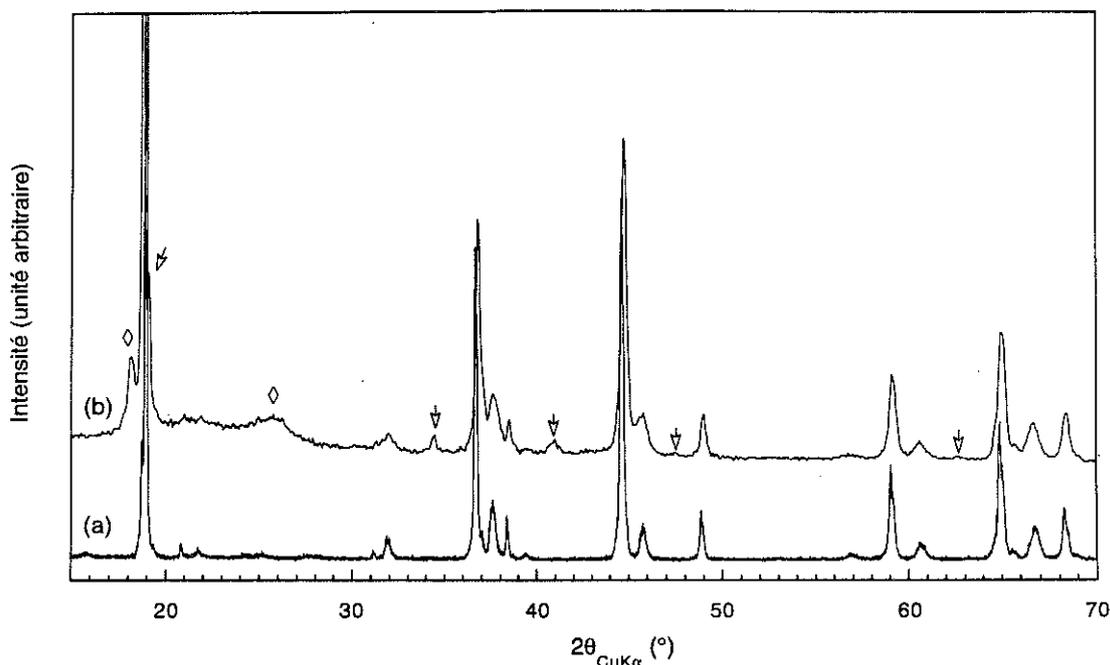


figure IV.21: modification des diffractogrammes RX de LiAlMnO_4 provoquée par l'insertion du lithium: (a) composé initial, (b) après réduction jusqu'à 2.0 V et insertion de $0.39 \text{ Li}^+/\text{Mn}$ (EL45). \downarrow phase quadratique, \diamond contribution du mélange cathodique.

calée est cependant assez différente de celle de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($a=5.662$, $c=9.274 \text{ \AA}$ ¹⁹). Alors que a est très comparable, l'importante différence constatée sur le paramètre c traduit une plus faible distorsion quadratique dans la phase substituée à l'aluminium ($c/a\sqrt{2} = 1.105$ contre 1.158 dans $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$). Ces paramètres de maille sont par ailleurs voisins de ceux de $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ lithié, avec $\delta \approx 0.2$ (degré d'oxydation ≈ 3.75) (cf. § III.5.3).

Les résultats électrochimiques confirment que le spinelle formé n'est pas LiAlMnO_4 . Si tel était le cas, le degré d'oxydation du manganèse après réduction dans l'accumulateur EL45 devait être de 3.61, ce qui serait l'unique exemple d'un oxyde de manganèse à être le siège d'un effet Jahn-Teller coopératif pour $v(\text{Mn}) \geq 3.5$.

¹⁹ J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, W. I. F. David and P. G. Bruce, *Rev. Chim. Minér.*, **21**, 435 (1984)

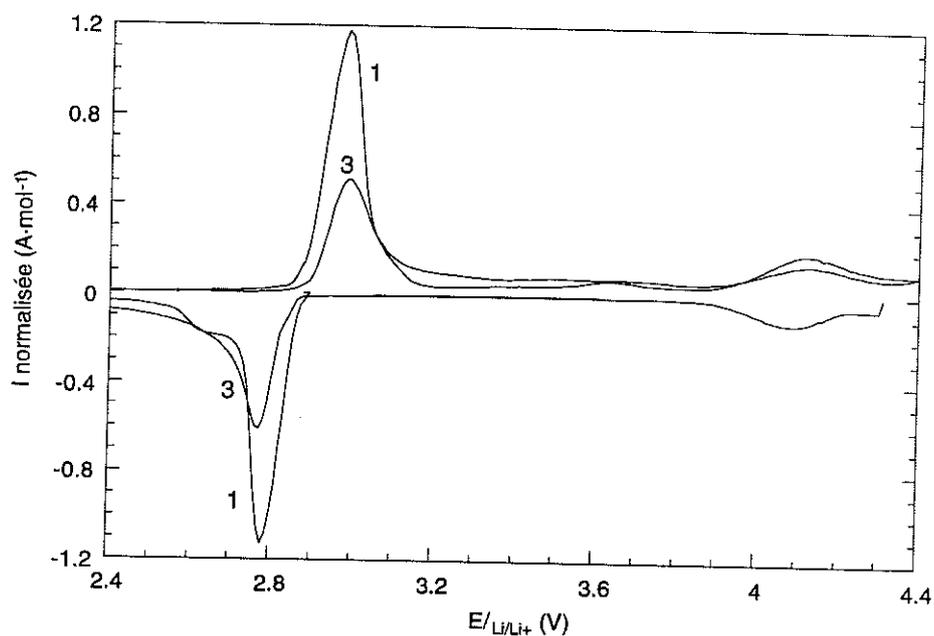


figure IV.22: voltampérométrie de $\text{LiAl}_e\text{Mn}_{2-e}\text{O}_4$ en électrolyte liquide, incluant une étape à 4V (EL39, 25°C, $m = 78.39$ mg, $10 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$). Le numéro du cycle est indiqué.

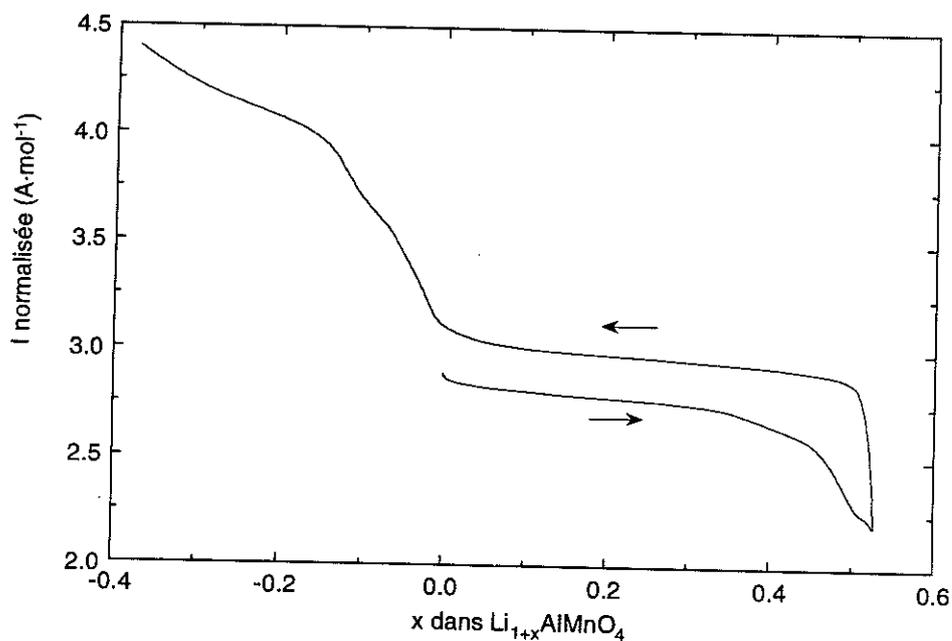


figure IV.23: évolution du potentiel en fonction du taux d'insertion de lithium dans $\text{LiAl}_e\text{Mn}_{2-e}\text{O}_4$ (EL39, 25°C, $m = 78.39$ mg, vitesse de balayage: $10 \text{ mV}\cdot\text{h}^{-1}$).

Une corrélation directe entre la valeur de la distorsion quadratique et le degré d'oxydation du manganèse a été récemment proposée²⁰ et donnerait $\nu(\text{Mn}) \approx 3.35$ pour $c/a\sqrt{2} = 1.105$.

Une autre confirmation d'une valence du manganèse < 4 dans le spinelle initial vient du fait que ce composé est oxydable à 4 V et y libère une capacité non négligeable. La figure IV.22 montre le comportement électrochimique de $\text{LiAl}_\varepsilon\text{Mn}_{2-\varepsilon}\text{O}_4$ réduit normalement à partir de 2.88 V puis oxydé au-delà du plateau 2.8-3.0 V (EL39). Le nombre de Li^+ extraits entre 3 et 4.3 V étant environ de 0.35 par atome de manganèse (cf. figure IV.23), la valence effective du manganèse dans le composé de départ ne peut être qu'égale ou légèrement inférieure à 3.65.

Cette valeur confirme d'ailleurs la formule $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($\nu(\text{Mn}) = 3.625$) avancée précédemment après la détermination de la proportion de LiAl_5O_8 présent dans le produit initial et affinement du diffractogramme RX. Elle explique l'apparition de la phase quadratique après l'insertion de 0.39 Li^+/Mn ($\nu(\text{Mn}) < 3.5$). Elle explique également l'insertion limitée à 0.55 Li/Mn à 2 V. En effet, si $\varepsilon = 0.4$, alors seulement 84% du manganèse est sous forme de spinelle, le reste étant électrochimiquement inerte à ce potentiel sous forme de Li_2MnO_3 . Le taux d'insertion apparent relatif à l'insertion de 0.65 Li/Mn dans le spinelle est donc $0.65 \times 0.84 = 0.55$.

IV.3.4.3 Evolution structurale de $\text{Li}_{1+\Delta x}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Des électrodes positives à base de $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ont été prélevées après intercalation sous contrôle potentiostatique jusqu'à 2.40 V (EL111) et 1.89 V (EL112), correspondant à la fin des étapes de réduction A et B (cf. figure IV.20). Comme le montre la figure IV.3.16, le diagramme de diffraction RX de l'échantillon à 2.40 V ne révèle aucune différence (si ce n'est la contribution des autres éléments de l'électrode positive). Le manganèse est au degré d'oxydation +4 dans le spinelle initial et cette première étape de réduction met en jeu 0.54 Li par formule spinelle. Puisqu'une formule contient 1.5 Mn , la degré d'oxydation moyen du manganèse ne baisse que jusqu'à +3.64, restant ainsi au-dessus de la limite d'apparition de la distorsion quadratique.

Les paramètres de maille affinés sont 8.1869(4) Å pour le composé initial et 8.183(5) Å pour le composé inséré $\text{Li}_{1.54}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Le volume de la maille varie donc peu dans ce cas. D'autres cas d'intercalation de lithium dans des oxydes de type spinelle avec variation du paramètre de maille très faible sont connus, notamment dans les systèmes $\text{Li}_{4+\Delta x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ²¹ et Li-Fe-O ²².

Le pic A du voltampérogramme, qui correspond à un plateau à 2.72 V dans la représentation $E=f(x)$, est fin et ne présente aucun chevauchement en potentiel entre la réduction et l'oxydation. Ces deux caractéristiques semblent bien être indiquer une transition de phase du premier ordre, qui dans ce cas pourrait être causée par un changement de l'arrangement des cations sans modification la symétrie de la maille.

²⁰ A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2149 (1995)

²¹ T. Ozhuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995)

²² P. Strobel, F. Le Cras, M. Anne, *J. Solid State Chem.*, **124**, 83 (1996)

La situation est différente dans le cas de la réduction à 1.9 V (EL112), où l'apparition d'une distorsion quadratique est nette (voir figure). La maille quadratique obtenue a pour paramètres $a = 8.158(4)$, $c = 8.693(3)$ Å. Ceci est encore en accord avec le degré d'oxydation du manganèse, puisque l'accumulateur EL112 a été arrêté à la composition $\text{Li}_{1.70}\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ soit $\nu(\text{Mn})=3.49$. La distorsion quadratique est relativement faible ($c/a\sqrt{2}=1.066$), ce qui est également validé par la relation $\text{distorsion}=f(\nu(\text{Mn}))$ proposée par Yamada et coll.⁷.

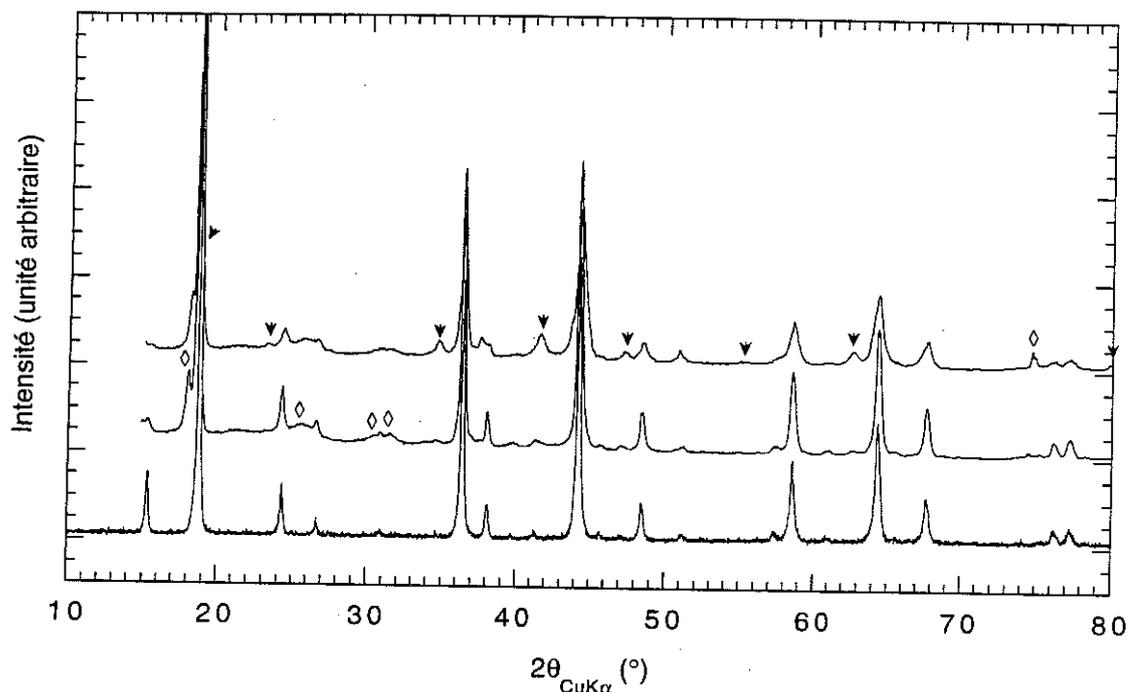


figure IV.24: évolution du diffractogramme RX de $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ avec l'insertion de lithium: (a) composé initial, (b) cellule EL111: réduction jusqu'à 2.4 V (insertion de 0.54 Li^+ /formule), (c) cellule EL112: réduction jusqu'à 1.9 V (insertion de 0.82 Li^+ /formule). ↓ phase quadratique, ◇ contribution du mélange cathodique.

IV.3.4.4 Réversibilité et cyclage

Comme on l'a remarqué plus haut, la capacité observée dans le cas de " LiAlMnO_4 " n'excède pas 0.55 Li par formule (en réalité 1.0 Li par formule $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) lors de la première réduction à 2 V. Cette capacité décroît progressivement au cours des cycles de façon similaire à LiMn_2O_4 , ce qui laisse supposer que les mêmes causes sont à l'origine de cette perte de capacité: dismutation du manganèse trivalent et dissolution sous forme de Mn^{2+} , effet néfaste de la déformation quadratique, ainsi que des défaillances liées aux autres constituants de l'accumulateur. Une comparaison avec LiMn_2O_4 ($148 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) (figure IV.25) montre que le gain en termes de capacité spécifique et de cyclabilité apporté par $\text{LiAl}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($158 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) reste modeste.

Pour $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, la capacité spécifique initiale (3-1.5V) est plus élevée mais

chute également au cours des cycles. La présence de phénomènes distincts au cours de l'insertion du lithium dans ce spinelle s'illustre également au niveau de la réversibilité de chaque étape électrochimique. Ainsi, entre les cycles 2 et 9, les pertes de capacité sont respectivement de 27%, 43% et 0% pour les étapes A, B, et C. En d'autres termes, l'étape C est complètement réversible alors que l'étape B est la moins réversible des trois. Ce constat peut être relié au passage critique constitué par la distorsion au voisinage $v(\text{Mn})=+3.5$. La phase quadratique formée à 2V insère donc réversiblement 0.25Li/formule, ces caractéristiques la rendant malheureusement inadaptée pour une application pratique. En prenant la borne basse de potentiel égale à 2 V lors du cyclage de $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, les performances sont alors comparables à celles de LiMn_2O_4 .

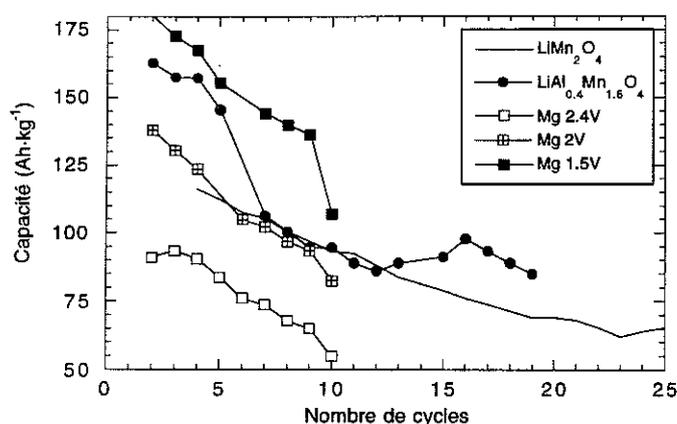


figure IV.25: évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles charge-décharge.

IV.3.5. Conclusion

Le remplacement dans la structure spinelle d'une partie du manganèse par des éléments plus légers, tels l'aluminium ou le magnésium a donné des résultats inattendus. Dans le cas de l'aluminium, de nombreux indices concordants, chimiques et électrochimiques, ont montré que la phase visée LiAlMnO_4 , avec tout le manganèse à la valence 4, n'était pas atteinte; on retrouve ici les difficultés de synthèse déjà mises en évidence pour $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Le produit obtenu a une valence voisine de 3.75 et contient des impuretés non intercalables, ce qui ne conduit pas à une amélioration des performances électrochimiques.

Le cas de $\text{LiMg}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ est plus intéressant. Non seulement la phase pure est aisément obtenue, mais elle constitue un cas d'école de trois réactions électrochimiques successives et bien séparées entre 3.0 et 1.5 V en réduction. L'analyse aux rayons X après intercalation montre une corrélation claire entre la réversibilité de l'intercalation et la présence ou non d'une transition de phase. L'étape critique est la réaction à ≈ 2.3 V correspondant à la transition cubique-quadratique. Cette étude confirme ainsi le rôle négatif de l'effet Jahn-Teller sur l'intercalation du lithium dans les spinelles de manganèse.

V.4. Phase Li-Mn-O "m"

Lors de la synthèse à basse température de composés Li-Mn-O de structure spinelle à partir de $\beta\text{-MnO}_2$ de granulométrie fine ($\approx 1 \mu\text{m}$) et de LiOH ou Li_2CO_3 , l'apparition systématique d'une phase inconnue a été mise en évidence. Cette phase, repérée par une réflexion intense en diffraction des rayons X, apparaît dans les premières étapes du traitement thermique pour des synthèses réalisées entre 200 et 400°C (figure III.17,18), puis disparaît un fois la réaction définitivement terminée (paramètre de maille du spinelle formé constant d'un recuit à l'autre). La transformation de la pyrolusite en spinelle nécessitant un réarrangement important du réseau anionique d'oxygène puisque l'on passe d'un empilement hexagonal compact à un empilement compact cubique face centré, ce composé a tout d'abord été considéré comme une phase intermédiaire entre deux domaines d'arrangement anionique. Nous proposons d'appeler cette nouvelle phase "m", pour une raison détaillée plus loin.

IV.4.1. Synthèse

La phase m a pu être obtenue pure (ou au moins sans impureté à base de manganèse) lors de la réaction à 150°C d'un mélange de $\beta\text{-MnO}_2$ de granulométrie $1\mu\text{m}$ et de LiOH·H₂O dans un rapport molaire Li:Mn = 0.8 (échantillons C89A à C89N). Cette synthèse a été réalisée dans les conditions habituelles de synthèse de spinelles à basse température, à savoir, par traitements successifs de 5 h en four tournant sous oxygène, avec homogénéisation intermédiaire (2h en broyeur à billes Sialon).

Une partie (≈ 2 g) de l'échantillon final C89N a été traitée dans 200ml de HNO₃ 0.1M à température ambiante pendant 2h afin de faire disparaître toute trace de LiOH ou Li_2CO_3 résiduels (\Rightarrow C89Nmod). Il a ensuite été lavé, filtré et, en l'absence d'informations sur sa stabilité thermique, séché à température ambiante.

IV.4.2. Caractérisation physico-chimique

- *mise en évidence de la phase m*

L'évolution de la réaction au cours des différents traitements a été suivie par diffraction des rayons X. Comme le montre la figure IV.26, toute trace de $\beta\text{-MnO}_2$ disparaît au bout de 240 h de réaction alors que persistent des traces notables de Li_2CO_3 et de LiOH·H₂O. Dans ces conditions, aucune trace de spinelle cubique n'a été mise en évidence, même après 5 semaines de traitement thermique. Cette phase est donc majoritaire dans le mélange en fin de traitement, et seules persistent des traces de composés de lithium.

Remarques :

(a) des pics de diffraction supplémentaires apparaissent furtivement pour les échantillons C89K et C89L, puis disparaissent après les traitements thermiques

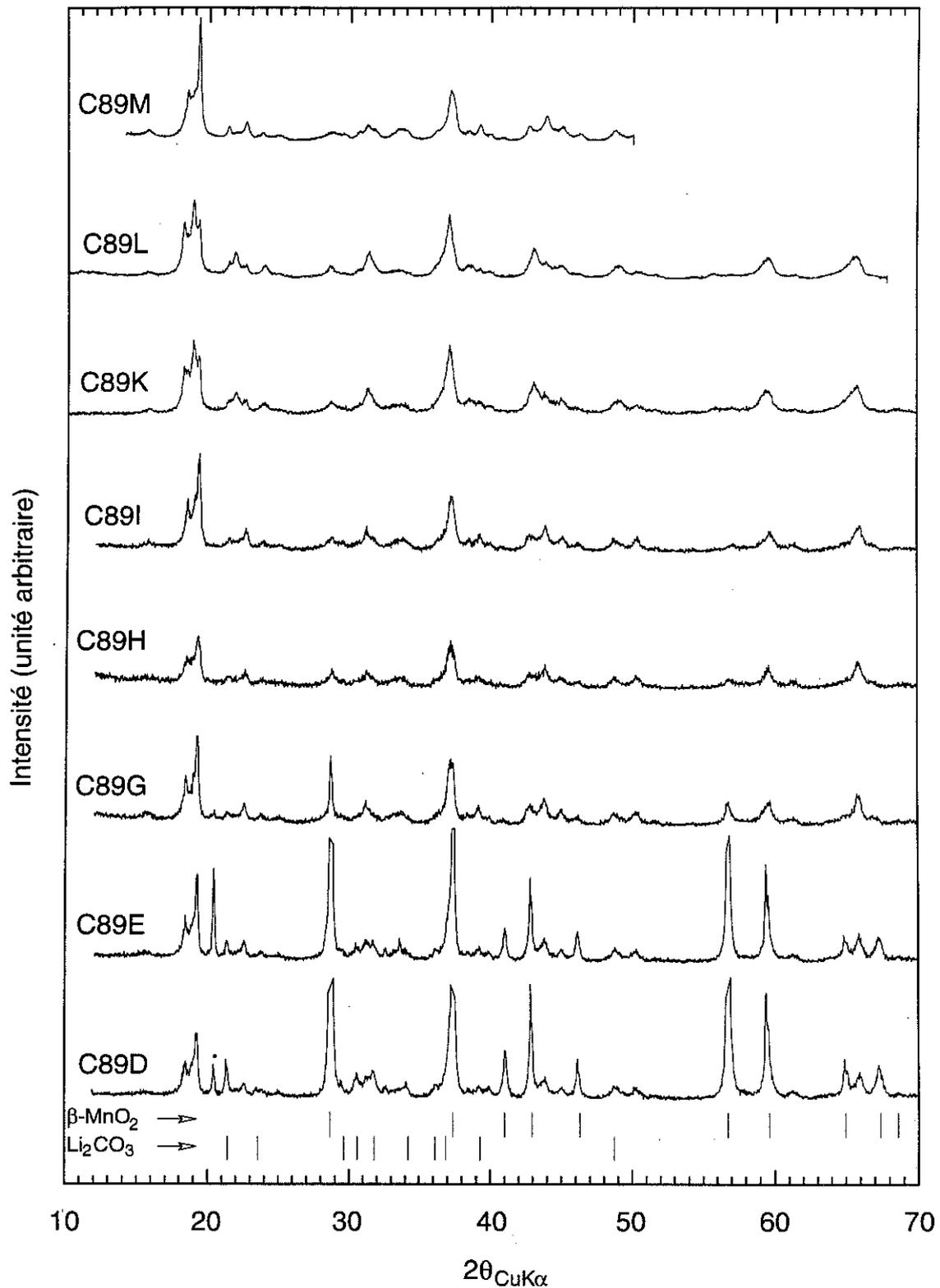


figure IV.26: diffractogrammes RX du mélange C89 après différentes durées de traitement : 120h (D), 150h (E), 210h (G), 240h (H), 270h (I), 330h (K), 3 sem. (L), 5 sem. (M). Certaines réflexions de $\beta\text{-MnO}_2$ sont tronquées par souci de présentation et la raie principale de LiOH est indiquée par un point.

ultérieurs ;

(b) les pics intenses observés ici correspondent bien aux épaulements attribués à la phase m lors des synthèses à température plus élevée.

Le degré d'oxydation du manganèse et la masse molaire relative à une mole de manganèse ont été déterminés par titrage rédox dans l'échantillon C89N ayant réagi 7 semaines. Ils sont respectivement de 3.76 et $107.56 \text{ g}\cdot\text{mol}(\text{Mn})^{-1}$. Ce résultat montre que le degré d'oxydation 4 n'est pas maintenu à une température aussi basse que 150°C , alors que MnO_2 seul est stable jusqu'à 515°C . Sachant que les seules phases présentes sont la phase intermédiaire et du carbonate de lithium, les données analytiques et le rapport Li:Mn de départ donnent pour la phase m une formule voisine de $\text{Li}_{0.31}\text{MnO}_{2.03}$, l'échantillon C89N contenant 0.25 mole de Li_2CO_3 par mole de manganèse.

• *Traitement acide*

Le comportement de la phase m vis-à-vis d'un traitement acide a été étudié, dans le but (1) d'éliminer les réactifs (basiques) de lithium restants, (2) de vérifier si cette phase donne lieu à une désinsertion oxydante du type $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \lambda\text{-MnO}_2$. Comme le montrent les diagrammes de diffraction RX obtenus avant (échantillon C89N) et après traitement acide (C89Nmod), les sels de lithium sont bien éliminés. Par contre, la position des réflexions de la phase m est peu modifiée (figure IV.28).

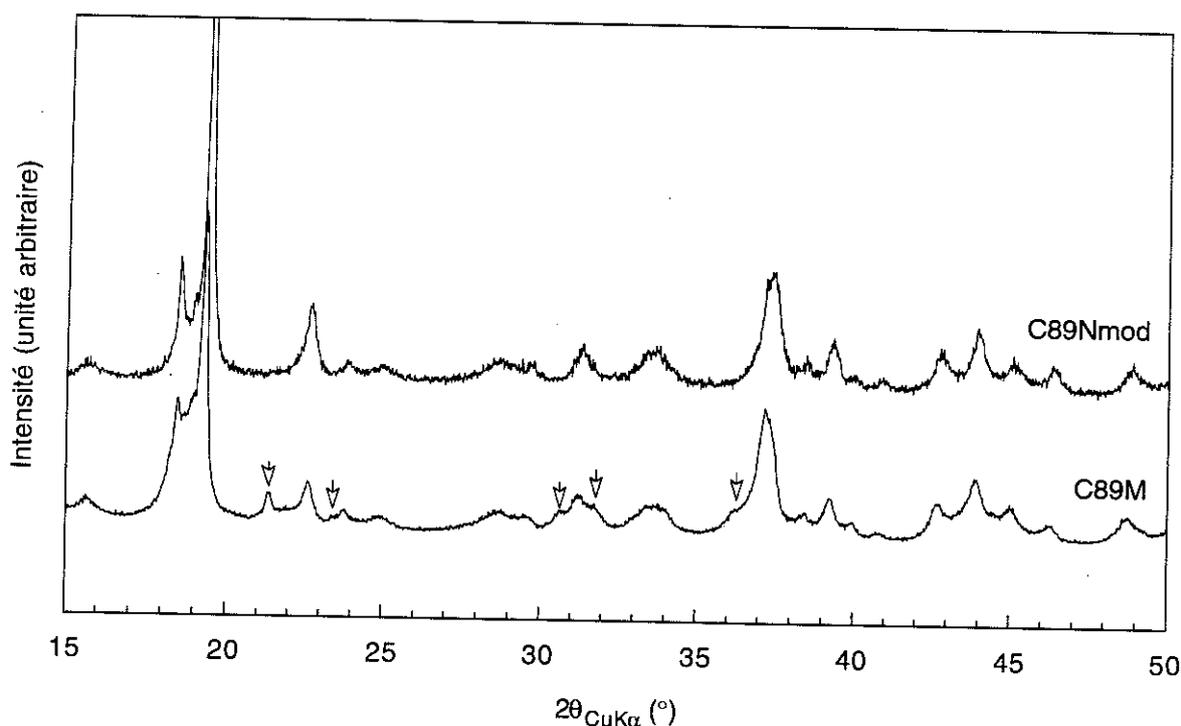


figure IV.27: comparaison des diagrammes de diffraction RX de l'échantillon C89 avant (C89M) et après traitement acide (C89Nmod).

Les flèches indiquent les réflexions les plus intenses de Li_2CO_3 .

La détermination du degré d'oxydation du manganèse dans C89Nmod a donné 3.75 [avec une masse molaire de $89.13 \text{ g}\cdot\text{mol}(\text{Mn})^{-1}$]. Le traitement acide n'a donc pas significativement modifié la valence du manganèse dans la phase m.

• *analyse thermogravimétrique*

La stabilité thermique de l'échantillon traité à l'acide a été étudiée par thermogravimétrie sous balayage d'oxygène. L'évolution de cet échantillon en température a été également suivie par diffraction des rayons X sur des prises chauffées à 340, 525, 870°C puis refroidies lentement. La composition finale du mélange après traitement à 870°C a été déduite de l'affinement de structure (méthode de Rietveld), donnant 42% en masse de $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ ($a = 8.238 \text{ \AA}$) et 58% de $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, soit un rapport Li:Mn = 0.195. Ceci confirme que la phase m n'a pas été complètement délithiée dans nos conditions expérimentales.

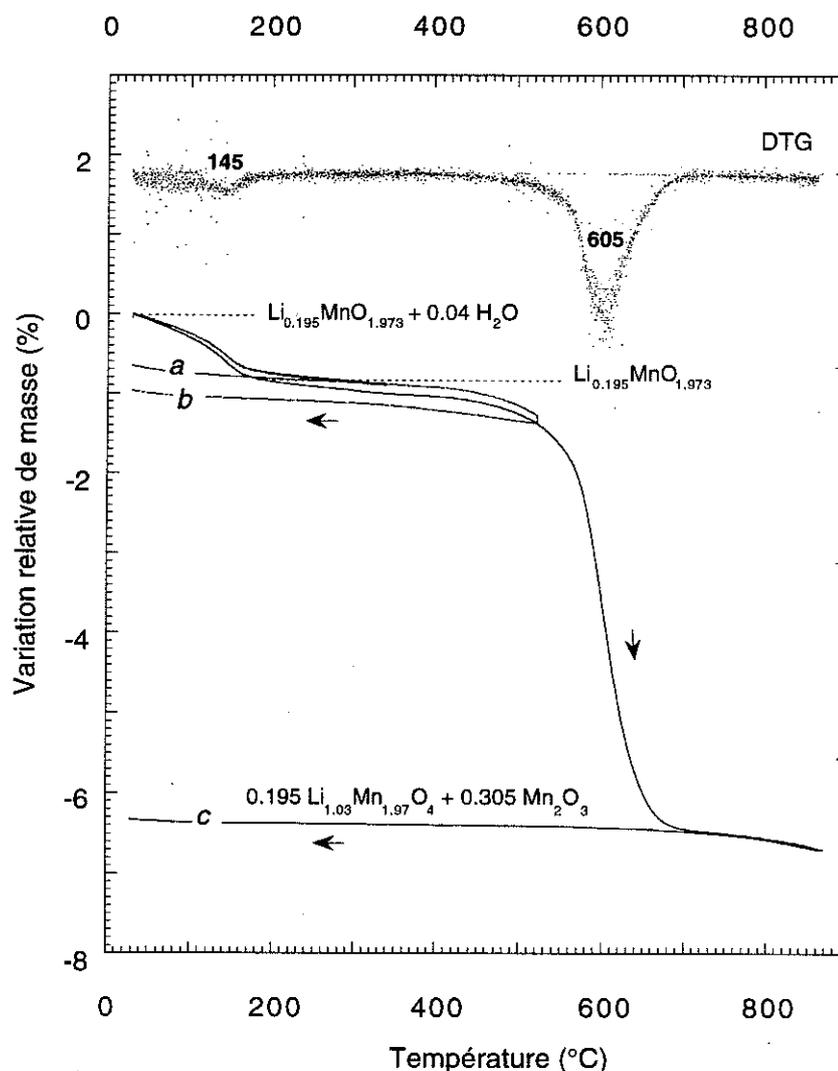
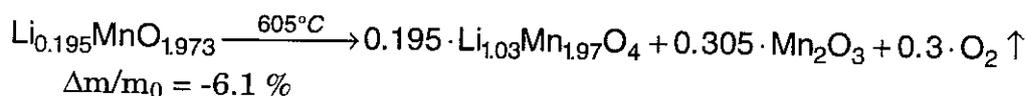
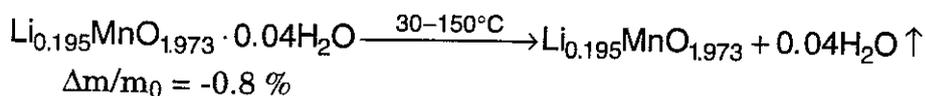


figure IV.28: analyses thermogravimétriques de l'échantillon C89Nmod sous oxygène avec différentes températures finales de traitement: (a) 340°C, (b) 525°C, (c) 870°C. Vitesse de montée et de descente $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Comme le montre la courbe d'ATG (figure IV.28), la perte de masse de l'échantillon s'effectue en deux étapes, la première étant liée à la perte d'eau résiduelle (cet échantillon n'a pas été séché à l'étuve après traitement acide), la seconde à 605°C concernant un départ d'oxygène et la réduction des ions Mn^{4+} . Les pertes de masses enregistrées correspondent aux réactions suivantes:



L'étude par diffraction RX (figure IV.29) confirme la stabilité de la structure du composé, au moins jusqu'à 340°C. On note par ailleurs une nette diminution de la largeur de certaines réflexions, et surtout l'apparition de réflexions attribuables à β - MnO_2 (+ vraisemblablement Li_2MnO_3). A 525°C, ces phénomènes sont amplifiés et la présence de Li_2MnO_3 est indiscutable. La structure du composé initial semble affectée (atténuation de la grande majorité des réflexions) sans être détruite, comme l'atteste la présence des réflexions à 15.6, 18.4, 19.3, 66.0° dont l'intensité a peu varié.

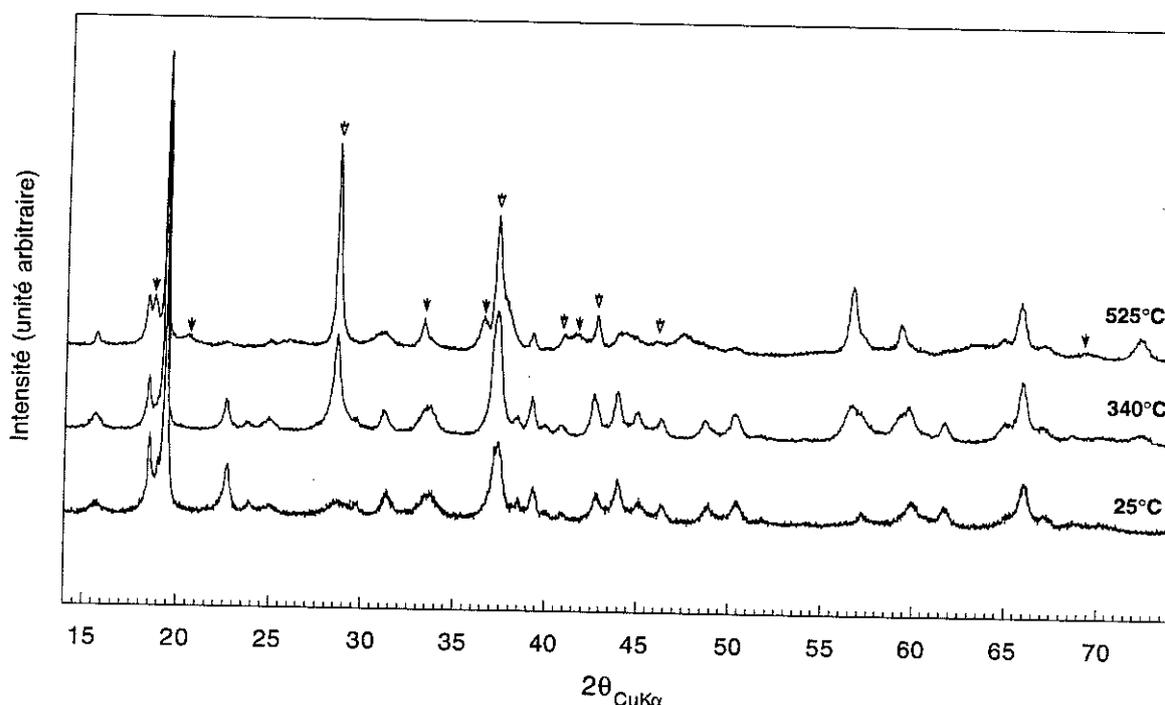


figure IV.29: diffractogrammes RX de la phase C89Nmod initiale, et des prises traitées 1h à 340 et 525°C sous oxygène au cours des ATG. Les flèches noires et blanches indiquent respectivement les réflexions de Li_2MnO_3 et de β - MnO_2 .

La comparaison de la hauteur des réflexions de la phase m avec celles de β -MnO₂ dans l'échantillon C89D et dans ce produit révèle que la quantité de β -MnO₂ formée à 525°C est toutefois très faible. Ce produit a donc un comportement thermique similaire à γ -MnO₂, et sa structure est plus stable que celle de λ -MnO₂ (transformation en β -MnO₂ à 258°C sous oxygène ²³).

IV.4.3. Caractérisation structurale

La maille de ce composé a été déterminée à l'aide d'un programme d'indexation automatique (Treor90) des réflexions enregistrées par diffraction des rayons X. La maille déduite est de symétrie monoclinique, d'où l'appellation proposée "phase m". L'ensemble des réflexions observées est indexable dans cette maille, dont les paramètres calculés sont :

$$a = 9.36 \text{ \AA}, b = 5.65 \text{ \AA}, c = 4.90 \text{ \AA}, \beta = 102.21^\circ$$

• Remarques :

- les réflexions $h k l$ avec $k = 2n+1$ sont notablement plus larges que les autres et peuvent constituer des indices de surstructure, la maille de base se trouvant alors réduite de moitié dans la direction \vec{b} ;
- $b / 2 = 2.83 \text{ \AA}$, longueur caractéristique des arêtes de l'octaèdre MnO₆ ;
- $c / b \approx \sqrt{3}/2$, correspond une métrique existant dans une symétrie hexagonale. L'observation de ce composé en diffraction électronique montrant une symétrie pseudo-ortho-hexagonale confirme ce point (figure IV.30) ;
- $a \cdot \sin\beta = 9.14 \approx \sqrt{3}/2 \cdot (b + c)$.

Ces considérations métriques permettent de supposer que cette structure est composée d'un arrangement particulier d'octaèdres MnO₆. Le diagramme de diffraction RX obtenu sur ce produit permet d'affirmer que cet arrangement est différent de ceux connus jusqu'à présent dans les oxydes de manganèse.

Les réflexions observées relatives à la maille 5.65 Å ne font apparaître aucune extinction particulière, les groupes d'espaces possibles sont donc $P2$, Pm , ou $P2/m$. Un affinement du diffractogramme RX par la méthode du profil total (figure IV.31 et tableau IV.3) a permis d'estimer les intensités des réflexions. Un essai de détermination de la structure par les méthodes directes est en cours.

L'ensemble des réflexions étant identifiées sur une phase isolée, il était possible d'apporter quelques précisions sur les effets de la délithiation et des traitements thermiques sur la maille de la phase m. Des affinements de profil (méthode de Rietveld) sur les composés C89M (non délithié) et C89Nmod (traité à 340°C) ont donné les résultats suivants :

²³J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, **39**, 142 (1981)

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (°)	V (Å ³)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
C89M	9.418(4)	5.656(2)	4.915(1)	102.14(2)	256.01	6.58	8.79	4.00	4.84
C89Nmod	9.380(2)	5.655(1)	4.906(1)	102.17(2)	254.43	10.1	13.1	10.23	1.64
C89Nmod (340°C)	9.376(1)	5.654(1)	4.903(1)	102.30(1)	253.93	6.35	8.17	5.58	2.15

tableau IV.2: paramètres de maille obtenus par affinement de profil total de diffractogramme RX sur l'échantillon C89M initial, sur l'échantillon traité à l'acide, et l'échantillon délithié recuit.

On constate d'autre part que les pics s'étant affinés au cours du traitement thermique correspondent aux réflexions d'indice k impairs, et que les réflexions apparaissant encore inchangées à 525°C sont les réflexions d'indices 010 , 110 , 200 et 040 . On remarque également que les pics observés à $d = 4.87$, 4.70 , 4.06 , 3.72 , 2.85 , 2.42 , 2.10 , 1.85 , 1.57 et 1.43 Å dans les échantillons C89K et C89M et ayant disparu par la suite ne correspondent pas à des réflexions de la phase monoclinique. Il s'agit donc d'une deuxième phase.

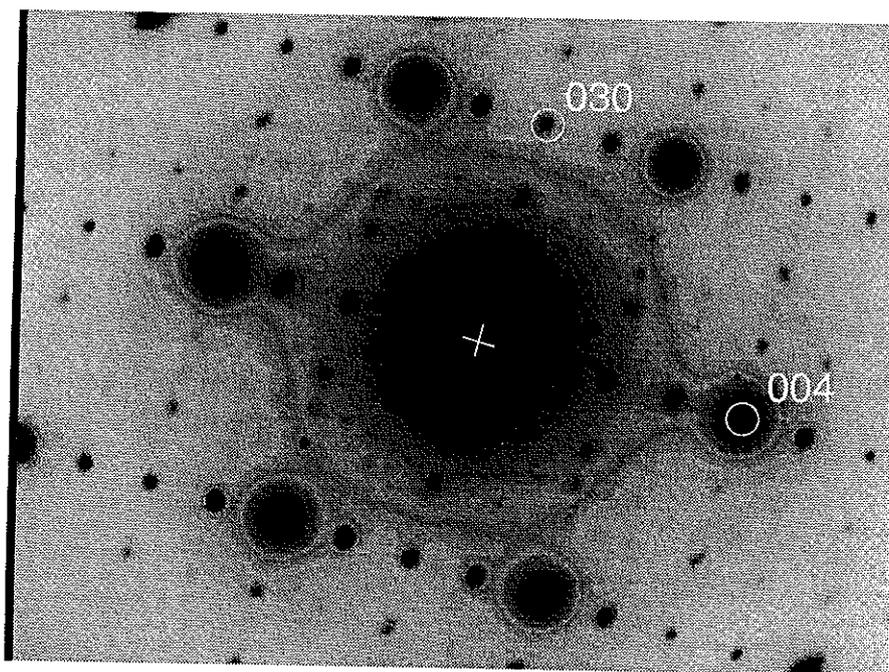


figure II.30: Cliché de diffraction électronique de l'échantillon C89N mettant en évidence la section $\{0kl\}$ de l'espace réciproque.

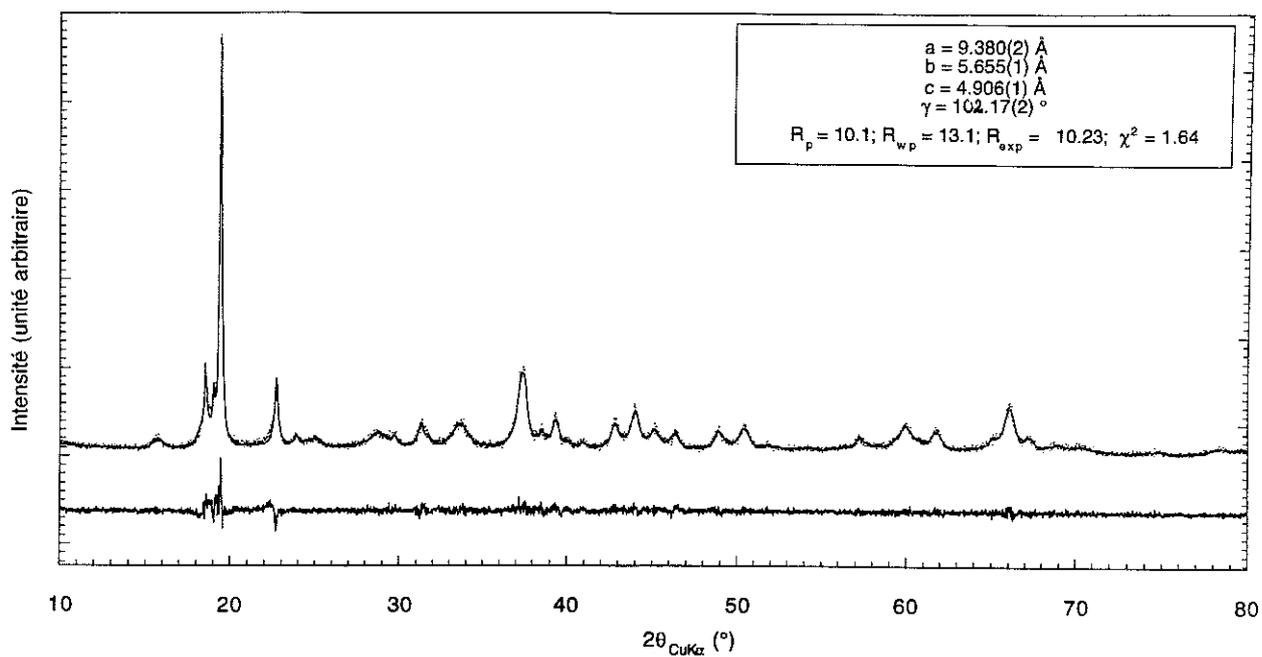


figure IV.31: résultat de l'affinement de profil du diagramme de diffraction RX de l'échantillon C89Nmod (méthode de Rietveld). Les largeurs de raies ont été affinées séparément pour les réflexions d'indice k pairs et impairs.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	$d_{hkl(obs)}$	d_{hkl}	$2\theta_{CuK\alpha}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	$d_{hkl(obs)}$	d_{hkl}	$2\theta_{CuK\alpha}$
0	1	0	9	5.656	5.655	15.657	3	1	-2	7	-	1.981	45.752
1	1	0	26	4.788	4.813	18.417	2	0	2	6	1.957	1.962	46.238
0	0	1	9	-	4.796	18.485	4	0	-2	9	1.863	1.865	48.788
1	0	-1	10	4.666	4.673	18.973	4	1	1	8	-	1.816	50.208
2	0	0	100	4.575	4.585	19.343	3	2	1	9	1.810	1.813	50.295
1	0	1	26	3.920	3.924	22.644	4	2	-1	2	1.765	1.766	51.706
2	0	-1	3	3.728	3.730	23.835	2	2	2	6	1.609	1.612	57.096
0	1	1	3	-	3.658	24.315	4	2	1	2	-	1.587	58.083
2	1	0	7	3.565	3.562	24.981	2	1	-3	2	-	1.557	59.313
2	1	-1	13	3.110	3.114	28.645	5	2	-1	7	-	1.547	59.730
2	0	1	4	3.005	3.012	29.634	5	1	1	6	1.543	1.543	59.892
3	0	-1	11	2.856	2.866	31.182	5	2	0	2	-	1.539	60.080
0	2	0	5	2.825	2.828	31.617	6	0	0	3	-	1.528	60.529
3	1	0	15	2.682	2.689	33.291	1	0	3	3	-	1.522	60.830
2	1	1	19	2.656	2.658	33.685	4	0	2	7	-	1.506	61.522
1	0	-2	6	-	2.450	36.654	3	1	-3	6	1.502	1.502	61.711
1	2	-1	22	2.413	2.419	37.133	4	3	-1	2	-	1.448	64.268
2	2	0	19	2.404	2.407	37.333	1	3	2	7	-	1.434	64.990
0	0	2	11	-	2.398	37.475	2	0	3	7	-	1.419	65.737
3	0	1	3	2.354	2.362	38.069	4	1	-3	6	-	1.417	65.841
2	0	-2	6	2.337	2.337	38.494	1	2	-3	9	-	1.415	65.969
1	2	1	13	2.291	2.294	39.242	0	4	0	8	1.414	1.414	66.029
4	0	0	2	-	2.293	39.266	5	2	-2	2	1.414	1.414	66.036
2	2	-1	2	2.253	2.253	39.979	1	4	0	4	-	1.397	66.911
3	0	-2	12	2.116	2.116	42.703	5	2	1	4	1.394	1.395	67.027
4	1	-1	5	-	2.100	43.028	3	2	-3	4	1.365	1.364	68.740
2	2	1	16	2.059	2.062	43.882	0	4	2	4	1.217	1.218	78.469
1	1	2	12	-	2.057	43.975	3	0	-4	4	1.203	1.206	79.398
3	2	-1	9	2.012	2.013	45.000							

Tableau IV.3: intensités relatives des différentes réflexions estimées par affinement de profil (méthode de Rietveld). Les réflexions d'intensité inférieure à 2 ont été ignorées.

IV.4.4. Comportement électrochimique

La phase m a été testée en électrolyte liquide par voltampérométrie à balayage lent de potentiel (12.5 mV/h). Les résultats (figure IV.32) montrent un pic d'oxydo-réduction très étalé centré à 2.75 V en décharge et à ≈ 3.10 V en charge. Au-dessus de 3.5 V, aucun pic de courant réversible et clairement attribuable au matériau d'insertion n'émerge du voltampérogramme, alors que l'oxydation de l'électrolyte (carbonate d'éthylène/ diméthoxyéthane) domine le courant de 'charge' au-dessus de 3.75 V (figure IV.32b). Ce comportement est assez stable au cyclage (voir numéros des cycles sur la figure IV.32).

Les capacités mises en jeu lors de ces cycles sont portées (en échelle $\Delta x = \text{Li inséré/Mn}$) sur la figure IV.32. La réaction réversible centrée à 2.75 V en décharge correspond de façon reproductible à $\Delta x \approx 0.25$. La capacité observée à 4 V est beaucoup plus faible (voir figure IV.32, cellule 125, cyclée sur les deux domaines de potentiel).

Ce comportement diffère notablement de celui des spinelles, à la fois par les capacités mises en jeu ($\Delta x[\text{max}] = 0.25$ correspond à 77 mAh/g) et par l'allure des courbes de charge/décharge, qui présentent un palier beaucoup moins net.

L'accumulateur EL124 a été stoppé et démonté en fin de décharge à 2.2 V. L'examen cristallographique de la pastille positive montre un diagramme complexe, dont l'interprétation est compliquée par la présence de raies dues aux autres constituants de la pastille (PTFE, carbone), apparemment différent de celui de la phase m, mais aussi sans évolution nette vers une structure spinelle. Il semblerait donc que la phase m se comporte de façon originale vis-à-vis de l'insertion du lithium. Des études plus détaillées sur ce composé sont encore en cours.

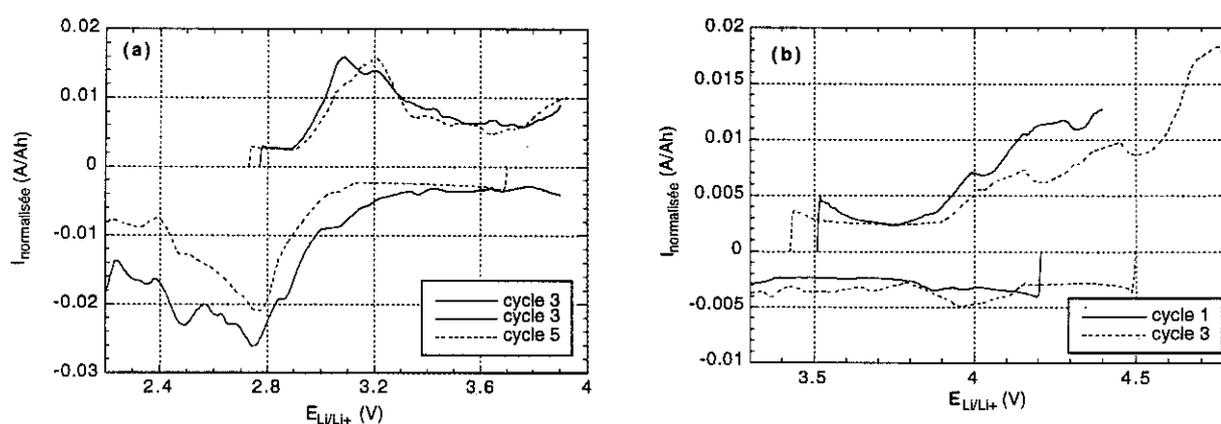


figure IV.32. voltampérométrie de la phase m en électrolyte liquide (EL125, 25°C, $m = 19.60$ mg, vitesse de balayage: 12.5 mV•h⁻¹).

Domaines de potentiel: (a) 2.2–3.9 V, (b) 3.3–4.8 V.

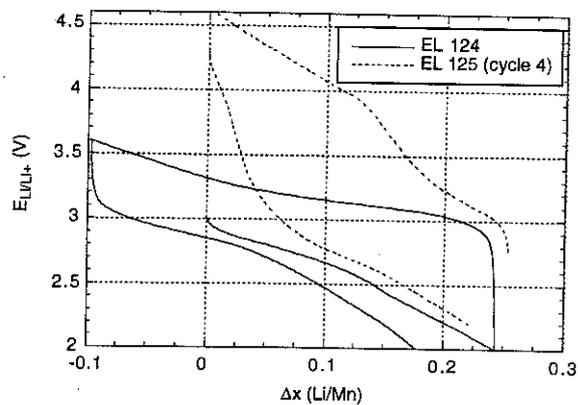
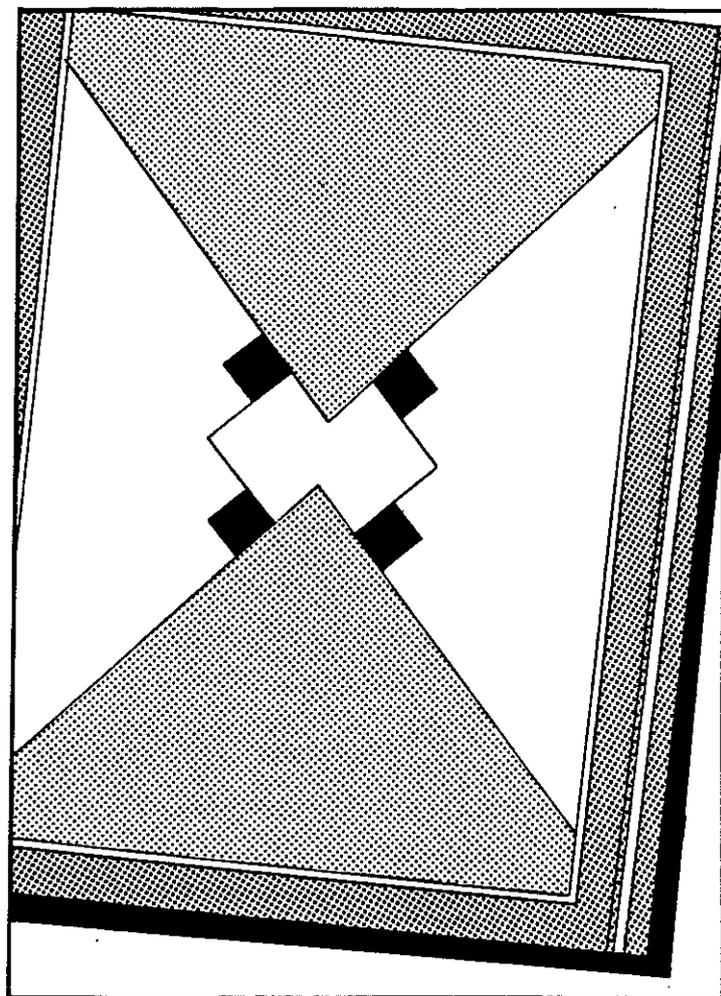


figure IV.33: évolution du potentiel en fonction du taux d'insertion de lithium dans deux accumulateurs à base de phase m (mêmes conditions que figure IV.4.7).



Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a porté sur la synthèse, la caractérisation structurale et électrochimique d'oxydes de manganèse de familles structurale différentes dans l'optique de l'utilisation de ces composés comme matériau d'électrode positive et d'intercalation du lithium dans des accumulateurs au lithium à électrolyte polymère.

Notre choix s'est porté sur les oxydes de manganèse de valence proche de +4 — déjà utilisés industriellement dans les piles alcalines et les piles au lithium — pour le faible coût de cette matière première, sa relative innocuité vis-à-vis de l'environnement et enfin pour les perspectives offertes par les nombreuses variétés allotropiques de ces composés.

Les caractéristiques imposées à ces oxydes en vue de cette application sont une bonne réversibilité — ce qui suppose une faible modification structurale — vis-à-vis de l'insertion-désinsertion du lithium, une morphologie des grains permettant un bon contact ionique avec l'électrolyte et une bonne cinétique électrochimique, une capacité spécifique importante ($\approx 150 \text{ mAh}\cdot^{-1}$) et enfin un potentiel électrochimique voisin de $3 \text{ V}/\text{Li}/\text{Li}^+$ stable au cours de l'insertion du lithium .

Selon un cheminement chronologique, les premières synthèses ont visé à obtenir la variété MnO_2 ramsdellite, matériau prometteur pour les accumulateurs protoniques et n'existant qu'à l'état naturel. Des composés synthétiques présentant les plus faibles taux de défauts de tous les composés synthétiques cités dans la littérature ont été obtenus chimiquement. Ces matériaux possèdent malheureusement une surface spécifique importante inadaptée, dans l'état actuel des connaissances, à une utilisation en électrolyte polymère. L'insertion du lithium dans ce composé en électrolyte liquide engendre une modification structurale et s'avère peu réversible.

Des composés lamellaires (phylломanganates) dont la structure 'ouverte' laissait entrevoir la possibilité de réaction d'insertion topotactique du lithium ont été également étudiés. Un phylломanganate de lithium a pour la première fois été synthétisé par une réaction de 'chimie douce' en deux étapes. Ces composés présentent une capacité initiale importante, mais qui décroît rapidement au cours des cycles électrochimiques ainsi qu'une surface spécifique élevée. Il a été mis en évidence que certains de ces composés se transforment progressivement en oxydes de structure spinelle au cours du cyclage.

La majeure partie de ce travail a été vouée à l'étude de composés Li-Mn-O de structure spinelle. La synthèse de ces spinelles par réaction à l'état solide permet dans certains cas d'obtenir des composés de surface spécifique faible adéquats pour une mise en œuvre en électrolyte solide. L'insertion du lithium dans ces matériaux s'accompagnant d'une baisse rapide de la vitesse de diffusion du lithium, l'objectif des synthèses a été d'obtenir des composés de faible granulométrie (impliquant une température de réaction peu élevée) permettant de préserver une bonne cinétique

électrochimique lors de la décharge de l'accumulateur.

Des composés présentant ces caractéristiques (granulométrie moyenne $2 \mu\text{m}$, surface spécifique faible $\approx 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ont été obtenus par un procédé original (brevet) mettant en œuvre une réaction à l'état solide de $\beta\text{-MnO}_2$ de granulométrie fine et d'un sel de lithium à une température aussi basse que 200°C . Une corrélation de la composition de ces spinelles avec leur température de synthèse ($200 \leq T (^\circ\text{C}) \leq 500$) a été mise en évidence.

Le comportement électrochimique de ces composés en électrolyte solide s'est avéré relativement satisfaisant. Actuellement, la preuve de la dégradation de l'électrolyte solide au cours du temps ne permet pas d'attribuer au seul composé spinelle la cause de la perte progressive de capacité observée. L'emploi d'une cellule électrochimique *in-situ* a permis de mettre en évidence le caractère biphasé de l'intercalation, même pour des spinelles de $\text{Li/Mn}=0.69$. Les performances électrochimiques de spinelles substitués à l'aluminium et au magnésium ont été étudiées. Il n'a pas été mis en évidence d'effets bénéfiques majeurs de cette substitution ni sur la capacité spécifique, ni sur la réversibilité de ce l'insertion du lithium dans ces composés.

L'étude thermogravimétrique sous oxygène des spinelles Li-Mn-O a permis à la fois de confirmer la corrélation température-composition à 'basse température' ($200 \leq T(^\circ\text{C}) \leq 500$) et de caractériser la perte réversible d'oxygène observée à plus haute température ($500 \leq T(^\circ\text{C}) \leq 850$). Des affinements structuraux à partir de diagrammes de diffraction neutronique mettent en évidence des réactions différentes en fonction de la température d'équilibre, avec apparition de lacunes d'oxygène dans un échantillon trempé à 925°C

Enfin, un nouveau composé appelé 'phase m', de formule $\text{Li}_{0.25}\text{MnO}_2$ a été obtenu à 150°C . Sa caractérisation structurale par diffraction RX et électronique montre qu'il s'agit d'une phase nouvelle monoclinique. Un composé $\text{MnO}_{\approx 2}$ de même structure a été obtenu par la délithiation chimique du composé initial.

Il ressort de cette étude que les composés de structure spinelle synthétisés à basse température et à Li:Mn élevés sont les plus adaptés et les plus prometteurs comme matériau d'électrode positive dans les accumulateurs au lithium à électrolyte polymère (3V). L'optimisation de ces composés passera vraisemblablement par un abaissement plus poussé de la taille des particules par un procédé qui reste à déterminer. Une caractérisation structurale plus poussée de ces composés serait souhaitable. Elle passera par la résolution des problèmes de description de profils de raies rencontrés lors de l'affinement des diagrammes de diffraction neutronique, et non réglés à ce jour.

D'une manière plus générale, il sera intéressant de poursuivre les expériences de diffraction *in-situ* sur cellule électrochimique qui se sont déjà révélées riches en résultats, sur d'autres type de matériaux d'insertion. Une configuration nouvelle de cette cellule pour des acquisitions sous rayonnement synchrotron devrait permettre de

vérifier en dynamique l'homogénéité des réactions d'intercalation et les évolutions structurales qu'elles induisent.

Enfin, dans une optique moins appliquée, il sera intéressant de poursuivre l'interprétation des diagrammes de diffraction électronique obtenus sur la ramsdellite et la phase 'm', et de mener à son terme la détermination de la structure exacte de cette dernière.



RESUME

Ce mémoire décrit la synthèse, la caractérisation – notamment thermogravimétrique et structurale – et les propriétés d'intercalation électrochimique du lithium de plusieurs types d'oxydes de manganèse. On décrit tout d'abord la préparation d'une 'ramsdellite synthétique', à faible taux de défauts structuraux de type rutile.

Les oxydes de manganèse lamellaires (phyllo-manganates) ont donné lieu à une nouvelle voie de synthèse du phyllo-manganate de lithium par une succession de réactions topotactiques (échanges d'ions) à basse température. Sa stabilité thermique et ses propriétés d'intercalation sont examinées en comparaison avec celles du composé de sodium.

La majeure partie de ce mémoire est consacrée aux spinelles $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-3x}\text{O}_4$, qui sont des matériaux d'électrode positive prometteurs pour les accumulateurs au lithium. Ce travail montre la faisabilité de synthèses à basse température à partir de $\beta\text{-MnO}_2$ (procédé breveté), et l'existence d'une corrélation entre température de synthèse et composition de la phase spinelle. L'intercalation du lithium est étudiée en électrolyte solide et liquide pour plusieurs compositions. L'emploi d'une cellule électrochimique *in situ* dans un diffractomètre de rayons X a permis de mettre en évidence le caractère biphasé de l'intercalation, même pour des spinelles de $\text{Li}:\text{Mn} = 0.69$. Les performances électrochimiques de spinelles substituées au magnésium et à l'aluminium sont également examinées.

L'étude thermogravimétrique des spinelles Li-Mn-O a permis de mettre en évidence des réactions réversibles avec dégagement d'oxygène. Des affinements structuraux à partir de diagrammes de diffraction neutronique mettent en évidence des réactions différentes en fonction de la température d'équilibre, avec apparition de lacunes d'oxygène dans un échantillon trempé à 925°C .

Enfin, un nouveau composé appelé "phase m", de formule $\text{Li}_{0.25}\text{MnO}_2$, a été obtenu à 150°C . Sa caractérisation structurale aux rayons X et par diffraction électronique montre qu'il s'agit d'une phase nouvelle monoclinique avec une sous-structure pseudo-hexagonale préminente.

ABSTRACT

This work presents the synthesis, characterization – especially thermogravimetric and structural – and lithium electrochemical intercalation properties of several manganese oxides. We describe first the preparation of a 'synthetic ramsdellite', with a low fraction of rutile-type structural defects.

Among layered manganese oxides (phyllo-manganates), a new route including successive low-temperature topotactic reactions allowed to prepare a lithium phyllo-manganate. Its thermal stability and intercalation properties are investigated and compared to those of the sodium compound.

The main part of this work is devoted to spinels $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-3x}\text{O}_4$, which are prominent candidates for positive electrode materials in rechargeable lithium batteries. This work presents new low-temperature syntheses from $\beta\text{-MnO}_2$ (patented process), and shows evidence of a specific correlation between preparation temperature and spinel phase composition.

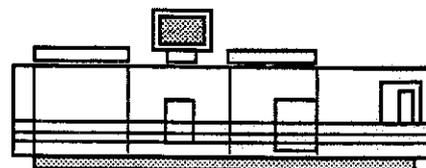
Lithium intercalation was studied in both liquid and solid electrolytes, for several spinel compositions. Using an *in situ* electrochemical cell in a X-ray diffractometer, it is shown that the intercalation is a two-phase reaction, even for $\text{Li}:\text{Mn} = 0.69$. Performances of substituted spinels containing magnesium and aluminum are also investigated.

Thermogravimetric studies of Li-Mn-O spinels show reversible reactions with oxygen exchange. Structural refinements from neutron diffraction data show two different mechanisms depending on the equilibrium temperature; oxygen vacancies occur in the spinel structure in a sample quenched from 925°C .

Finally, a new compound ("m phase") was obtained at 150°C . X-ray and electron diffraction shows that it is a new, monoclinic phase, with a prominent hexagonal subcell.



Grenoble, octobre 1996



Imprimé sur "Xerox 5090",
au Service Reprographie du CNRS de Grenoble.

