



**HAL**  
open science

# Etude structurale et électrochimique d'oxydes de manganèse

François Capitaine

► **To cite this version:**

François Capitaine. Etude structurale et électrochimique d'oxydes de manganèse. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1997. Français. NNT: . tel-00156615

**HAL Id: tel-00156615**

**<https://theses.hal.science/tel-00156615>**

Submitted on 21 Jun 2007

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

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

# THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I  
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

**François CAPITAINE**

Ingénieur ENS Chimie et Physique de Bordeaux

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITE : **SCIENCES des MATERIAUX**

---

**Titre : Etude structurale et électrochimique  
d'oxydes de manganèse**

---

**Soutenue le : 2 octobre 1997**

<b>Après avis de :</b>	<b>MM. N. BAFFIER</b>	<b>Professeur</b>	<b>Rapporteur</b>
	<b>P. STROBEL</b>	<b>Directeur de recherche</b>	<b>Rapporteur</b>

**Devant la commission d'examen formée de :**

<b>MM. J. ETOURNEAU</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>
<b>N. BAFFIER</b>	<b>Professeur</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>H. GASPAROUX</b>	<b>Professeur</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>P. STROBEL</b>	<b>Directeur de recherche au CNRS</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>C. DELMAS</b>	<b>Directeur de recherche au CNRS</b>	<b>Examineur</b>



**A PAUL ET CELINE**

Le présent travail a été réalisé au sein du groupe « Ionique du Solide », interface entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée du CNRS et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (Université de Bordeaux I).

Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée me fait l'honneur de présider ce Jury de Thèse. Qu'il veuille agréer l'expression de mes respectueuses considérations.

Monsieur N. BAFFIER, Professeur à l'Université de PARIS VI, a bien voulu mobiliser son temps et sa compétence pour juger ce travail en tant que rapporteur; qu'il en soit vivement remercié.

Je tiens à remercier Monsieur P. STROBEL , Directeur de Recherche au Laboratoire de Cristallographie de GRENOBLE (CNRS), pour l'enthousiasme et la rigueur avec lesquels il a jugé ce travail en tant que rapporteur. Je lui exprime toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur H. GASPAROUX, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, a bien voulu juger ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude.

Monsieur C. DELMAS, Directeur de Recherche au CNRS, a dirigé et suivi mes travaux avec beaucoup de rigueur et de précision. Je tiens à lui exprimer mes sincères sentiments de respect et ma reconnaissance.

Je remercie également H. MAJASTRE, Ingénieur de Recherche chez Bolloré Technologies, P. BAUDRY, Ingénieur de Recherche chez EdF, et D. BLOCH, Ingénieur de Recherche au CEA, d'avoir suivi avec attention ces travaux, et de leurs avoir donné une orientation industrielle.

Monsieur le professeur A. LEVASSEUR, co-responsable de l'Equipe « Ionique du Solide », m'a toujours fait bénéficier de ses conseils amicaux. Qu'il en soit vivement remercié.

Qu'il me soit permis de remercier tous les chercheurs et techniciens pour leur soutien scientifique et amical, et en particulier :

F. WEILL, P. GRAVEREAU, J.C. LASSEGUES, L. RABARDEL, J.P. CAZORLA, M. LAHAYE et G. NABIAS.

Enfin, je ne saurais oublier tous mes collègues de l'Equipe « Ionique du solide » et tout particulièrement :

M. BUTEL, D. CARDINEAU, C. DENAGE, H. DUJARRIC, L. GAUTIER, S. GOMA, L. GUERLOU-DEMOURGUES, K.S. HAN, M. MENETRIER, J.P. PERES, A. ROUGIER, D.Y. SUNG et P. VINATIER.

## *Sommaire*

<b><u>Introduction Générale</u></b>	page 7
<b><u>PARTIE A</u></b>	23
<b><u>Etude structurale et électrochimique de la phase LiMnO<sub>2</sub> lamellaire</u></b>	
Introduction de la partie A.	25
<b><u>Chapitre AI</u></b> : Etude structurale de la phase LiMnO <sub>2</sub> lamellaire	27
<u>AI-1</u> : Introduction	29
<u>AI-2</u> : Préparation de la phase LiMnO <sub>2</sub> .	30
<u>AI-3</u> : Analyses chimiques.	31
<u>AI-4</u> : Etude par diffraction des rayons X.	33
<u>AI-5</u> : Affinement structural par la méthode de Rietveld.	37
<u>AI-6</u> : Analyses thermiques	46
<u>AI-7</u> : Conclusion	47
<b><u>Chapitre AII</u></b>	49
Etude du comportement électrochimique de la phase LiMnO <sub>2</sub> lamellaire	
<u>AII-1</u> : Introduction	51
<u>AII-2</u> : Etude électrochimique	51

<u>AII-3</u> : Etude par diffraction des rayons X	53
<u>AII-3a</u> : 1 <sup>ère</sup> charge/décharge	
<u>AII-3b</u> : Troisième charge / décharge	
<u>AII-3c</u> : Evolution du matériau après 100 cycles	
<u>AII-4</u> : Etude structurale de type Rietveld	56
<u>AII-5</u> : Discussion à propos des modifications structurales induites par le cyclage électrochimique	61
<u>AII-6</u> : Discussion générale	64
<b><u>Chapitre AIII</u></b> : Conclusion de la partie A	67
Références du chapitre A	73

## **PARTIE B** 77

### **Préparation et étude structurale, électrochimique**

#### **des bioxydes de manganèse dopés $Mn_{1-p}V_pO_n$ ( $p \leq 0.2$ )**

### **Chapitre B-I** : 79

Préparation des bioxydes de manganèse dopés  $Mn_{1-p}V_pO_n$  ( $p \leq 0.2$ )

BI-1 Introduction 81

BI-2 Préparation: 81

BI-3	<u>Caractérisation par diffraction des rayons X.</u>	84
BI-4	<u>Caractérisation texturale des matériaux « <math>Mn_{1-p}V_pO_n</math> »</u>	89
	BI-4a Etude granulométrique.	
	BI-4b Etude BET.	
	BI-4c Etude de microscopie électronique à balayage.	
BI-5	<u>Analyses chimiques</u>	93
BI-6	<u>Purification des matériaux « <math>Mn_{1-p}V_pO_n</math> » par traitement acide</u>	95
BI-7	<u>Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge.</u>	98
BI-8	<u>Caractérisation par à Microscopie Electronique Transmission</u>	100
	BI-8a Bibliographie	
	BI-8b Observation macroscopique	
	BI-8c Images haute résolution et diffraction des matériaux $\beta$ - $MnO_2$ et $Mn_{0,95}V_{0,05}O_2$	
	BI-8d Surstructure des matériaux dopés $Mn_{1-p}V_pO_2$	
	BI-8e Conclusion sur les analyses de microscopie électronique à transmission	
BI-9	<u>Conclusion</u>	105

## **Chapitre B-II : Etude du cyclage électrochimique des bioxydes de**

	manganèse dopés $Mn_{1-p}V_pO_n$	108
BII-1	<u>Introduction</u>	110
BII-2	<u>Méthodes expérimentales</u>	111
BII-3	<u>Effet des impuretés :</u>	111
BII-4	<u>Effet du dopant :</u>	112
	BII-4a Evolution des propriétés électrochimiques avec le taux de dopage :	

BII-4b	Discussion des résultats électrochimiques	
BII-5	<u>Influence des conditions de préparation.</u>	117
BII-5a	Comparaison entre analyse par rayon X et comportement électrochimique.	
BII-5b	Importance de la température de recuit sur les performances en cyclage électrochimique.	
BII-6	<u>Evolution structurale du matériau au cours du premier cycle.</u>	120
BII-7	<u>Evolution structurale du matériau après le premier cycle.</u>	121
BII-7a	Evolution structurale du matériau en cours de cyclage.	
BII-7b	Description qualitative de la courbe de cyclage électrochimique.	
BII-7c	Performances électrochimiques en fonction des bornes de cyclage.	
BII-7d	Evolution du domaine de réversibilité électrochimique d'une batterie Li // Mn <sub>0.95</sub> V <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> en fonction du régime de décharge.	
BII-8	<u>Cyclage électrochimique d'une batterie Li / POE + LiTFSI / Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub>.</u>	125
BII-9	<u>Conclusion</u>	127
	Références du chapitre B	129
	<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b>	133
	Légendes des figures de l'introduction générale, du chapitre A et B	139
	Légendes des tableaux du chapitre A et B	149
	ANNEXES	154

# **Introduction**

## **Générale**

Le développement rapide des technologies innovantes pose un problème particulièrement urgent : trouver de nouvelles sources d'énergie utilisables par ces systèmes. Ce besoin est motivé par une série de demandes cruciales allant de la nécessité d'une bonne utilisation de nos sources d'énergie, jusqu'aux contraintes imposées par la protection de l'environnement (1). Ceci a favorisé la recherche de systèmes électrochimiques avancés, possédant une densité d'énergie élevée, qui seraient capables de remplacer les batteries conventionnelles, afin d'obtenir une efficacité accrue et une pollution induite plus restreinte (2).

Par exemple, des batteries rechargeables à haute densité d'énergie sont aujourd'hui nécessaires pour remplacer les volumineux chargements de batteries au plomb. Le véhicule électrique pourrait ainsi être développé et produit de façon conséquente. De plus, des besoins pressants se font sentir en ce qui concerne les sources d'énergie de secours, les télécommunications, les systèmes d'énergie tampons ou hybrides, ...

De même, le domaine de l'électronique grand public, entre autres, aimerait pouvoir remplacer les batteries Nickel-Cadmium, dont il est grand consommateur, afin de diminuer le risque associé aux déchets polluants.

Pour le développement effectif d'une batterie à haute densité d'énergie, l'utilisation d'un matériau d'électrode positive de grande capacité et de tension élevée est essentielle. A l'électrode négative, le choix d'un matériau aussi réducteur que possible s'impose : le lithium Li ou les composés  $\text{Li}_x\text{C}$ . Dans les faits, les batteries les plus prometteuses emploient ce type de matériau. Les principaux couples électrochimiques des batteries actuellement sur le marché, ou dont l'industrialisation est prévue dans un avenir relativement proche sont présentés dans le tableau I.

Couple électrochimique	Pb//PbO <sub>2</sub>	Ni // Cd Actuel	Ni // Cd Optimisé	Ni // MH	Na // S	LiAl // FeS <sub>2</sub>	LiC // Li <sub>x</sub> MO <sub>2</sub>	Li/ polym. / MO <sub>2</sub>
Tension (V)	2	1.2	1.2	1.2	2	1.6	~3.5 à 4	2.5 à 3.5
Energie massique (Wh/kg)	40	55	65	80	100	150	140	150
Energie Volumique (Wh/dm <sup>3</sup> )	90	100	120	160	150	180	300	200
Puissance massique (W/kg)	90	100	200	200	100 150	250 200	250	100
Durée de vie * (Nbre de cycles)	1000	1500	2000	1500	2000	1000	1200	1000
Coût (F/kWh)	700 - 1000	2500 - 3000	2500 - 3000		1500 projeté	2500 projeté		1500 projeté
Température de fonctionnement (°C)	0-40	0-40	0-40	0-40	~350	~450	≤ 60	50-100

\* à 80% de profondeur de décharge

Tableau 1 : Principaux couples électrochimiques des batteries actuellement sur le marché, ou dont l'industrialisation est prévue dans un avenir proche (1-7)

Ce travail s'inscrit dans un projet conduit par le consortium EDF-CEA-Bolloré Technologies ayant pour but de développer de nouveaux matériaux d'insertion du lithium à base de dioxyde de manganèse. Le choix du manganèse a été orienté par les propriétés électrochimiques satisfaisantes de certains de ses oxydes et surtout par un prix d'achat relativement faible par rapport aux autres métaux de transition (cobalt, nickel, vanadium, chrome...).

De nombreuses variétés d'oxydes de manganèse existent. Certaines proviennent des minerais naturels, mais la plupart est synthétisée par chimie des solutions ou chimie du solide.

Parmi ces différentes variétés, un grand nombre a fait l'objet d'études électrochimiques en vue de leur utilisation comme matériaux d'électrode pour batterie au lithium. On peut les classer en deux grandes familles :

- les oxydes de manganèse non-lithiés,
- les oxydes de manganèse lithiés.

#### (i) les oxydes de manganèse non-lithiés

Certains auteurs se sont appliqués à classer les nombreuses variétés de bioxydes de manganèse non-lithiés (8-11). Tout d'abord, il existe des oxydes naturels :

- la pyrolusite  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  de structure rutile, est caractérisée par des files d'octaèdres distordus  $\text{MnO}_6$ , à arêtes communes. Les octaèdres vides organisés en files forment des tunnels. De façon plus générale, on peut décrire cette structure comme un empilement compact oxygéné de type ABAB dont la moitié des sites octaédriques sont occupés par des ions  $\text{Mn}^{4+}$ . Il est à noter que la pyrolusite est la seule variété de bioxyde de manganèse dont la structure est la même dans un grand domaine de température. Une vue de la structure du bioxyde de manganèse  $\beta$  est présentée sur la figure 1. Le groupe d'espace de la pyrolusite est  $P 4/2 \text{ mmm}$ , et les paramètres structuraux sont :  $a = 4,397 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,873 \text{ \AA}$  (12). Le cyclage électrochimique de cette phase utilisée comme matériau d'électrode dans une batterie au lithium, permet d'échanger un maximum de 0,2 ion lithium (13-15).

- la ramsdellite  $R\text{-MnO}_2$  cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pnma$ . Les paramètres cristallographiques de cette phase sont :  $a = 4,533 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,27 \text{ \AA}$  et  $c = 2,866 \text{ \AA}$  (16). La ramsdellite est caractérisée par des doubles files d'octaèdres  $\text{MnO}_6$ , reliées entre elles par des arêtes communes. Des tunnels de sites libres ont une section de la taille de deux octaèdres à arête commune (Fig. 2 ). Ce minéral est très instable structuralement. Malgré tout, Rossouw et al. ont récemment synthétisé ce matériau sans phase parasite apparente, mis à part une possible présence en faible quantité de pyrolusite (17). Cette phase a été obtenue par action d'un acide à  $95^\circ\text{C}$  sur la phase spinelle  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ . Une première décharge électrochimique de la batterie  $\text{Li//R-MnO}_2$  montre une insertion possible de 0,7 ion lithium par atome de manganèse (entre 3,7 et 2 Volts) (8).

- La nsutite,  $\gamma\text{-MnO}_2$  ou « Natural Manganese Dioxide (NMD) », est un minéral très répandu à travers le monde (10). Il se caractérise par une intercroissance aléatoire de pyrolusite et de ramsdellite. Dans tous les cas, les intercroissances sont telles qu'elles induisent une non-stoechiométrie  $\text{MnO}_{2-x}$  (18,19). La proportion de l'une et l'autre phase est variable suivant la provenance du minéral. De ce fait, on constate des valeurs de  $x$  dans  $\text{MnO}_{2-x}$  très variables (souvent  $0 < x < 0,1$ ). Ce matériau est sans doute le bioxyde de manganèse le plus étudié du fait de son abondance et de ses propriétés électrochimiques (20). Pour augmenter les performances électrochimiques des N.M.D., un nombre important de procédés industriels, chimiques ou électrochimiques, ont été brevetés permettant la synthèse de matériaux appelés C.M.D. ou E.M.D. respectivement (21-23). Ces matériaux sont en général peu cristallins, et sont toujours la résultante d'une intercroissance pyrolusite - ramsdellite. Une proportion importante de pyrolusite fait chuter les performances de ces matériaux, car comme nous le décrivions précédemment, les canaux étroits de la pyrolusite ne permettent d'insérer qu'uniquement 0,2 ion lithium par atome de manganèse. Les matériaux C.M.D. ou E.M.D. sont actuellement utilisés pour la fabrication de piles  $\text{Li // MnO}_2$  (24).

- Enfin,  $\alpha\text{-MnO}_2$ , est un terme générique retenu pour les phases  $A_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}, n\text{H}_2\text{O}$  avec  $A = \text{Ba}^{2+}$  la hollandite,  $\text{K}^+$  la cryptomélane,  $\text{Pb}^{2+}$  la coronadite,  $\text{NH}_4^+$ ... (25,26). Ces matériaux possèdent de larges tunnels de sites vacants de section quatre fois plus grande

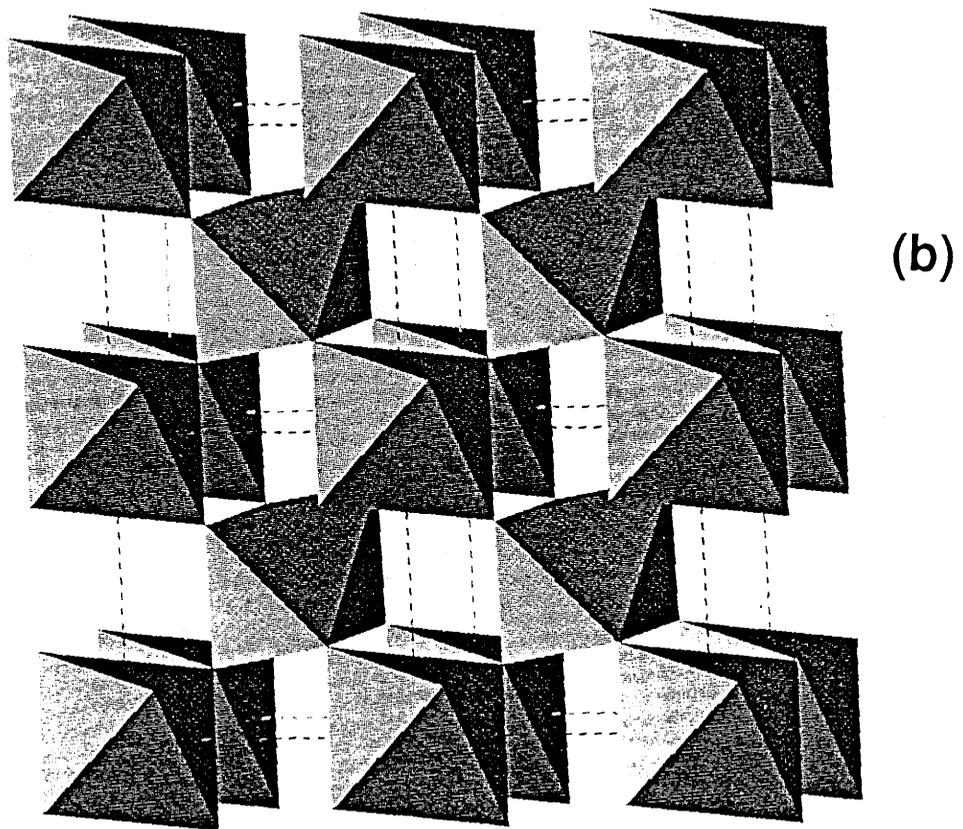
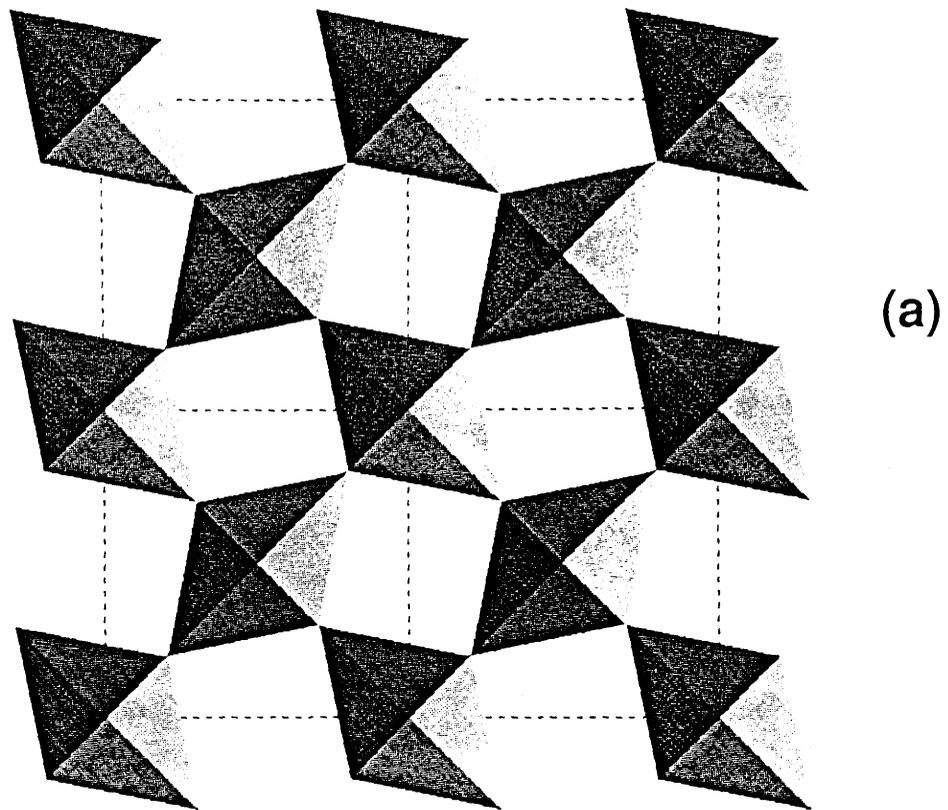
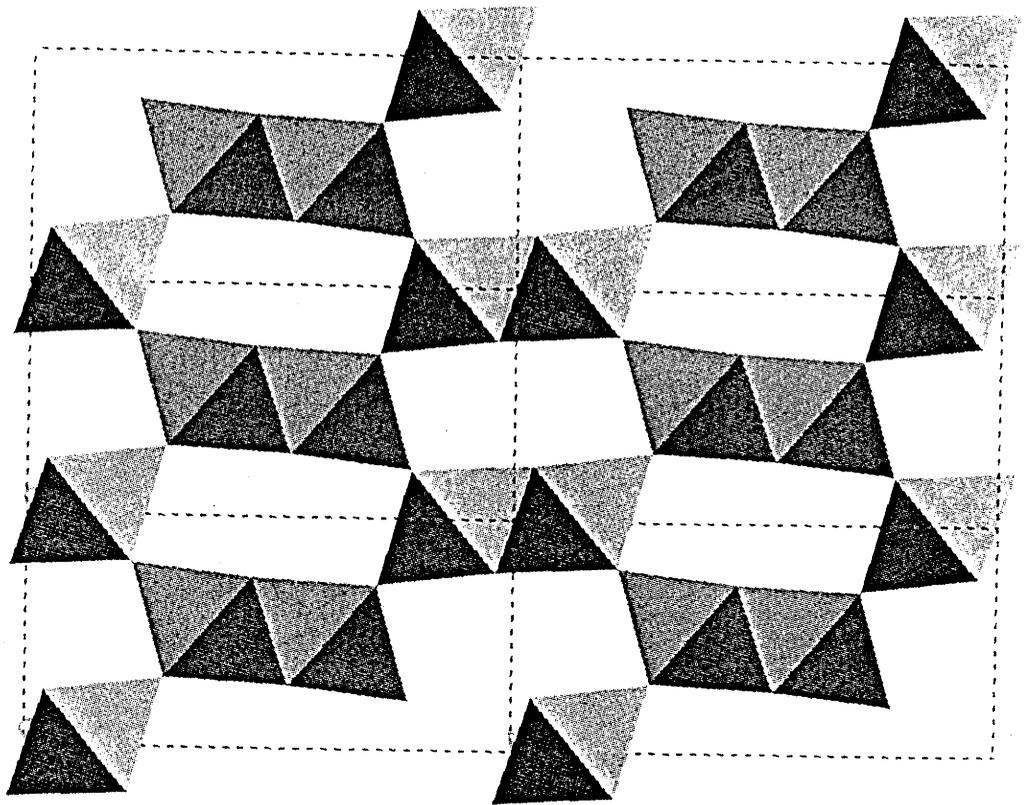


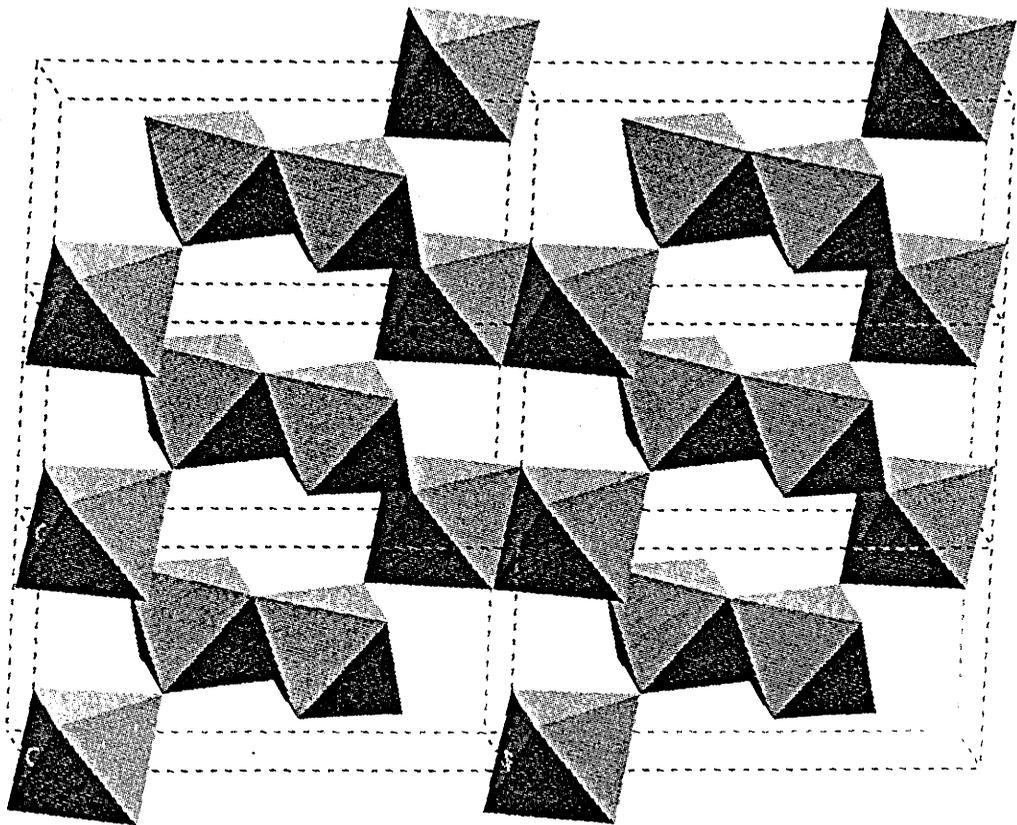
Fig. 1 : Représentation de la maille pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  :

(a) en projection dans le plan (a,b);

(b) en perspective.



(a)



(b)

Fig. 2 : Représentation de la maille ramsdellite R-MnO<sub>2</sub> :

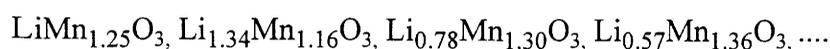
(a) en projection dans le plan (a,b);

(b) en perspective.

que ceux de la pyrolusite, où s'insèrent les cations  $A^{n+}$ . Selon plusieurs auteurs (25,27) ces phases sont de bons matériaux d'électrode pour batterie lithium. Selon la nature du cation  $A^{n+}$ , l'activité électrochimique de ces composés souvent importante à la première décharge, évolue entre 120 et 170 mAh/g à faible densité de courant, après stabilisation structurale.

D'autre part, il existe un nombre très important de bioxydes de manganèse de synthèse :

- Nous avons déjà cité ci-dessus les C.M.D. et les E.M.D..
- La pyrolusite, étant donnée sa stabilité structurale, est obtenue très facilement par traitement acide de la plupart des systèmes manganèse-oxygène, comme le décrivent T. Ohzuku et al., mais son comportement en batterie  $Li // MnO_2$  n'est pas amélioré par rapport au  $\beta$ - $MnO_2$  naturel (28).
- Des variétés de bioxydes proches de  $\alpha$ - $MnO_2$  ont été obtenues par traitement acide à chaud de  $Li_2MnO_3$  (29). Ce genre de matériaux possède une activité électrochimique intéressante, de l'ordre de 0,7 ion lithium échangé par atome de manganèse, entre 2 et 3,8 Volts (30). La présence de l'eau dans le composé final, provenant de l'acide, n'étant pas tout à fait éliminée, gêne la cyclabilité. Des échanges de cations aussi sont possibles. Par exemple, M.A. Humbert et al ont synthétisé  $Li_xMnO_2$  à partir de  $NH_4Mn_8O_{16}$  en chauffant entre 300 et 400°C (31).
- Les matériaux  $\delta$ - $MnO_2$ , obtenus par traitement acide (HCl 1N) de  $Li_2MnO_3$ , sont décrits par F. Lubin, comme ayant une structure lamellaire avec une présence de protons dans l'espace interfeuille (32). Ces matériaux sont donc obtenus par réaction d'échange  $H^+ / Li^+$ . Le degré d'oxydation +4 du manganèse est conservé lors de la réaction. Les « phases »  $\delta$ - $MnO_2$  sont en fait un mélange de deux phases distinctes, une très proche de  $Li_2MnO_3$ , et l'autre étant  $\gamma$ - $MnO_2$ . Les protons sont éliminés de la structure par un traitement thermique à 300°C. Les phases  $\delta$ - $MnO_2$  suivantes :



ont été testées électrochimiquement (33). Leur activité (ici entre 100 et 140 mAh/g au deuxième cycle) augmente avec la proportion d'ions lithium extraits de la structure lors de la réaction d'échange. Elle est de toute façon bien supérieure à celle du matériau initial  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  pour lequel aucune activité n'ait attendue ( $< 10 \text{ mAh/g}$ ) (33).

- Le traitement acide, la délithiation chimique ou la délithiation électrochimique de la phase spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  conduisent à une variété de bioxyde de manganèse de composition  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , avec  $x$  proche de la valeur zéro (34-36). La structure tridimensionnelle de la phase initiale est conservée. Ce matériau est appelé  $\lambda\text{-MnO}_2$ . Il peut être considéré, en supposant que le manganèse ne soit qu'au degré +4, comme faisant partie de la famille de matériaux  $\text{Li}_2\text{O}_y\text{MnO}_2$ . Dans ce cas, la valeur de  $y$  serait très grande. Nous parlerons plus loin amplement de cette famille.

- Enfin, la birnessite  $\text{MnO}_{1,86}, n\text{H}_2\text{O}$  a été synthétisé à partir de la phase  $\text{Na}_{0,32}\text{MnO}_7, 0,7\text{H}_2\text{O}$  par traitement à l'acide sulfurique (2,5 N) (37). Le cyclage électrochimique de cette phase conduit à un échange de 0,66 ion lithium par atome de manganèse entre 3,5 et 2 Volts. Ce même composé synthétisé par voie sol-gel conduit à un matériau d'électrode permettant un échange de 0,9 ion lithium par atome de manganèse entre 4,5 et 2 Volts, à très faible densité de courant ( $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

La bibliographie sur les bioxydes de manganèse dopés est assez abondante. Mais, elle concerne presque uniquement les bioxydes de type  $\gamma$ , étant donné l'intérêt de ces matériaux dans le domaine de l'électrochimie. Une multitude de dopages différents ont été réalisés par recherche systématique (38,39). Peu d'essais se sont montrés encourageants, exceptés ceux entrepris avec des dopages au bismuth sur des bioxydes de manganèse  $\gamma\text{-MnO}_2$  lithiés (C.D.M.O.) (40). En tout cas, la complexité structurale des bioxydes de type  $\gamma$  aidant, les études menées sur ces matériaux mettent essentiellement en avant les résultats électrochimiques. Il est à noter que N. Kumagai et al. ont étudié, toujours du point de vue de l'électrochimie, les oxydes mixtes manganèse-vanadium pour des rapports  $\text{V}/\text{Mn}$  compris entre 0,1 et 1 (41,42). Les matériaux à base de manganèse de départ de la synthèse sont soit  $\gamma\text{-MnO}_2$ , soit  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , soit  $\text{MnCO}_3$ . Les phases  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ou  $\text{V}_2\text{O}_5$  ont été les précurseurs à base de vanadium utilisés. Les

matériaux ont été préparés par réaction de chimie du solide pour des températures comprises entre 350 et 550°C. Les meilleurs résultats électrochimiques ont été observés pour :

a) la phase  $\text{MnO}_2 \cdot 0,3\text{V}_2\text{O}_5$ . Elle est synthétisée à partir de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  à 350°C pendant 4 heures sous air. On obtient alors une capacité de 150 Ah/kg d'oxyde à la première décharge, puis une stabilisation vers la quinzième décharge à 50 Ah/kg d'oxyde environ, entre 3,7 et 2 Volts. D'après les auteurs, ils ont mis en évidence un nouveau système  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$  dont le domaine d'existence varie de  $x = 0$  à  $x = 0,3$ .

b) la phase  $\text{Li}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 0,5\text{V}_2\text{O}_5$ . Elle est synthétisée à partir de  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  et  $\text{LiNO}_3$  pendant 6 heures à 350°C. Cette phase est de type Spinnelle. On obtient une capacité de l'ordre de 200 Ah/kg d'oxyde entre 3,7 et 1,8 Volts. Ces performances sont maintenues en grande partie pour quelques cycles.

#### (ii) les oxydes de manganèse lithiés.

La phase  $\text{LiMnO}_2$ , formée à haute température (HT- $\text{LiMnO}_2$ ) (sous Argon / 72 h / 750°C) est caractérisée par des doubles couches d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  à arêtes communes, en alternance avec des doubles couches d'octaèdres  $\text{LiO}_6$  également à arêtes communes (Fig. 3) (43). L'empilement anionique est de type cfc (44). Les batteries au lithium utilisant ce matériau comme électrode positive, n'ont que de faibles performances électrochimiques (45). Au fur et à mesure du cyclage, la phase HT- $\text{LiMnO}_2$  se transforme en une phase spinelle (46). Certaines conditions expérimentales permettent d'obtenir des phases « HT- $\text{LiMnO}_2$  » ayant de meilleures propriétés électrochimiques, du fait de défauts cristallographiques et/ou de fines particules (45,47).

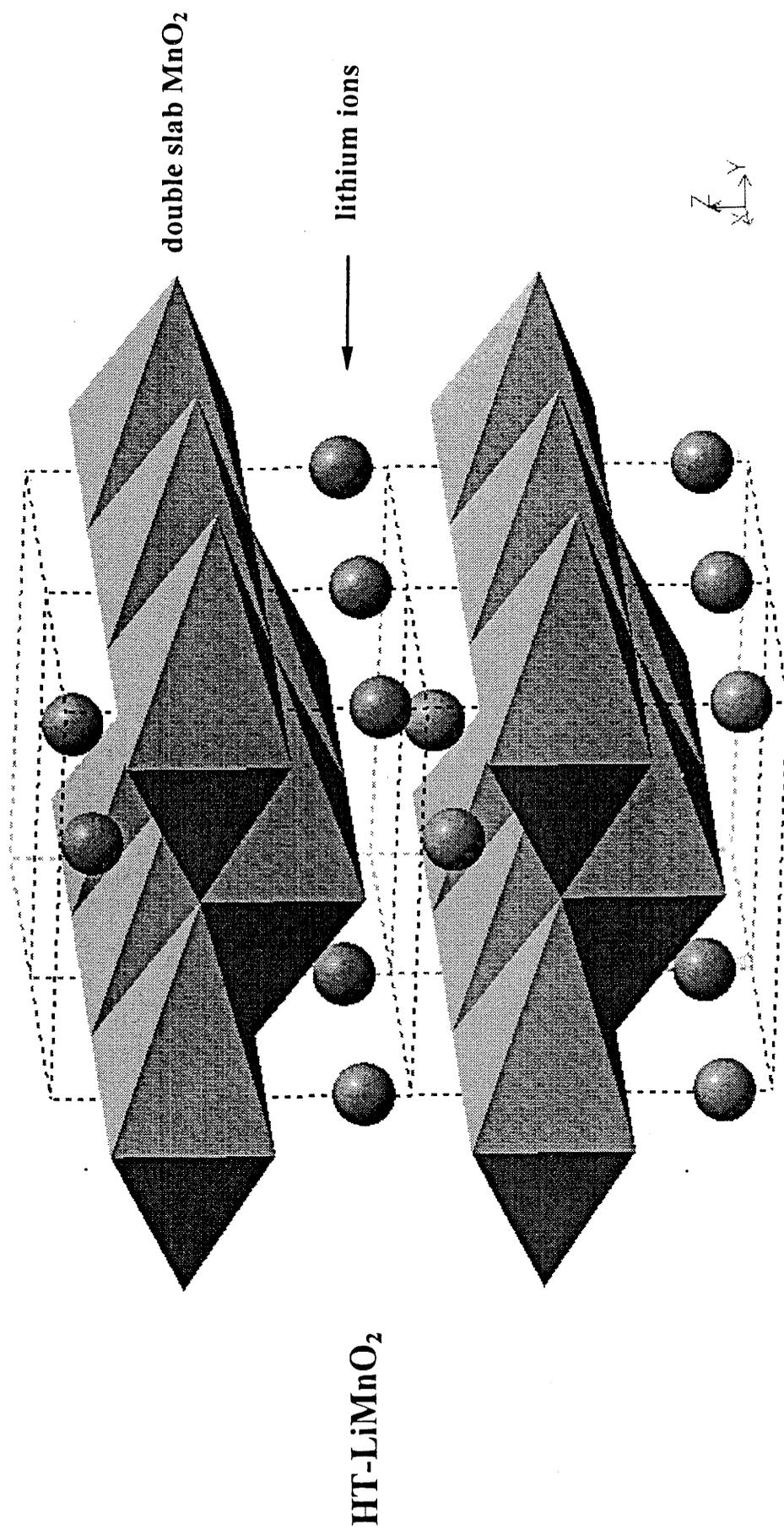
Récemment, Ohzuku et al. (48), et Reimers et al. (44) ont préparé une nouvelle variété de  $\text{LiMnO}_2$  appelée « low temperature  $\text{LiMnO}_2$  » qui présente un bon comportement électrochimique (0,7 ion lithium échangé sur le premier cycle entre 2 et 4,25 Volts). LT- $\text{LiMnO}_2$  a été préparé par chimie du solide à 450°C, à partir d'un

mélange équimolaire de manganite  $\gamma$ -MnOOH et d'hydroxyde de lithium LiOH.H<sub>2</sub>O. Selon certains auteurs, la structure du matériau LT-LiMnO<sub>2</sub> est identique à celle de HT-LiMnO<sub>2</sub>, avec un certain nombre de défauts structuraux (47,49). A notre connaissance, aucun cyclage de longue durée de ce matériau n'a été réalisé pour l'instant.

La phase LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est sans doute l'oxyde de manganèse le plus connu. La conservation du squelette oxygénée pour les phases Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec  $0 \leq x \leq 2$ , explique la bonne réversibilité de l'insertion et de la désinsertion électrochimique des ions lithium. La courbe de cyclage électrochimique de cette phase entre 2 et 4,3 Volts, comporte deux plateaux très distincts, caractéristiques de deux domaines biphasés, l'un à 3 Volts (Li<sub>2-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et l'autre à 4 Volts (Li<sub>1</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -  $\lambda$ -Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>). Chacun des deux domaines biphasés permet un échange de 0,4 ion lithium environ par atome de manganèse, avec une bonne réversibilité même pour des densités de courant importantes (33,53). En conséquence, ce matériau est l'un des tout meilleur composé d'électrode pour batterie au lithium. Des conditions de synthèse ont été trouvées pour faire tendre le nombre d'ion lithium échangé à 3 V presque jusqu'à 0,5 (44,54,55). Ainsi, plus la température de synthèse est basse, plus l'échange d'ions lithium à 3 V est favorisé.

Il existe également une phase de composition Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenue par lithiation chimique [LiI / 82°C (50), ou n-BuLi / 60°C (51)], ou électrochimique (52) du matériau spinelle LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Elle est caractérisée par une structure tridimensionnelle quadratique (groupe d'espace I4<sub>1</sub>/amd) dérivée de la spinelle.

Il existe une famille de phase spinelle lacunaire Li<sub>2</sub>O .yMnO<sub>2</sub> ( $y \geq 2,5$ ) (56,57) dont certains membres sont : Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> avec  $y = 2,5$ , Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> avec  $y = 3$ , Li<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub> avec  $y = 4$ , ...  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> avec  $y$  infini. Les composés de cette famille ont une structure tridimensionnelle de base [Mn<sub>2-z</sub>]O<sub>4</sub> très stable vis-à-vis de l'insertion du lithium, car ayant peu de variation de dimension durant ce processus. Ces composés sont synthétisés par chimie du solide entre MnCO<sub>3</sub> d'une part, et LiOH ou Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> d'autre part, à 300-400°C (8,58). Ces composés ( $y = 2,5, 3, 4$ ) permettent un échange de 0,4 ion lithium



**Fig. 3:** Représentation schématique de la structure de la variété haute température de  $\text{LiMnO}_2$ . Les polyèdres représentés sont des octaèdres  $\text{MnO}_6$ . Quatre mailles élémentaires ( $Pmnm$ ,  $a = 2,80 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,75 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,57 \text{ \AA}$ ) sont représentées à l'aide des lignes pointillées.

environ par atome de manganèse, entre 2 et 3,8 Volts (respectivement 163, 184, 213 mAh/g.) (8).

La structure de la phase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  peut être décrite comme une suite de feuillets d'ions  $\text{Li}^+$  séparés de feuillets d'ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Mn}^{4+}$  par des plans compacts d'atomes d'oxygène. Le rapport d'ions lithium dans des feuillets adjacents est de 3/1. Le groupe d'espace de cette structure est  $\text{C2/m}$  (59). Malheureusement, cette phase facilement synthétisée par chimie du solide, n'a que très peu d'activité électrochimique (58). De plus, sa présence n'est pas souhaitée dans les matériaux d'électrode du fait de ses caractéristiques d'isolant électronique (8).

Enfin, les phases appelées C.D.M.O. (Composite Dimensional Manganese Oxide) sont des dioxydes de manganèse lithiés, dont certains ont une formulation approchant  $\text{LiMnO}_2$ . Ces matériaux ont été initialement développés par la société Sanyo Electric Co. Leur synthèse est réalisée à partir d'un bioxyde de manganèse de type  $\gamma$ , en général entre 300 et 400°C, en milieu de sel fondu ( $\text{LiNO}_3$  ou  $\text{LiOH}$ ). Le rapport  $\text{Li} / \text{Mn}$  le plus avantageux au point de vue des propriétés électrochimiques, est d'après Yoshio et al. (60), ou L. Li et G. Pistoia (61),  $\text{Li} / \text{Mn} = 7$ . Ces matériaux sont un mélange de la phase de départ  $\gamma\text{-MnO}_2$ , et de phases spinelle, difficiles à identifier car se « ressemblant » beaucoup par diffraction X (8). Lorsque le rapport  $\text{Li} / \text{Mn}$  est supérieur à 1, la phase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  est présente. Le comportement électrochimique de ces matériaux est bien sûr la résultante de celui de chacune des phases les composant.

Deux matériaux ayant été retenus pour ce travail de thèse, ce mémoire est articulé autour de deux parties principales :

→ par analogie à  $\text{LiCoO}_2$  (62) et  $\text{LiNiO}_2$  (63), nous avons essayé d'obtenir le matériau  $\text{LiMnO}_2$  bidimensionnel, ces matériaux ayant de très bonnes propriétés d'intercalation et de désintercalation du lithium. La préparation de ce nouveau matériau lamellaire sera exposée, ainsi que les études structurales et électrochimiques.

→ le second type de matériau  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  est très proche structurellement du dioxyde de manganèse stoechiométrique,  $\beta\text{-MnO}_2$  (12). L'étude structurale de ce matériau, suivi

d'une caractérisation physico-chimique s'est avérée indispensable pour appréhender son comportement dans les batteries au lithium.

## **Références**

- (1) M. Appleyard, *J. Power Sources*, 37 (1992) 189.
- (2) R. Gopoel and D.W. Gibbons, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2918.
- (3) Technique de l'ingénieur, « *instantanés techniques n°31* », 31 (1994) 17.
- (4) J.F. Fauvarque, *l'Actualité Chimique*, 01/02 (1992) 87.
- (5) B. Kopfer, *J. phys. IV*, 4 (1994) C1-245.
- (6) S. Mejahed and B. Scrosati, *J. Power Sources*, 51 (1994) 79.
- (7) D. Guyomard and J.M. Tarascon, *Adv. Mater.*, 6 (1994) 408.
- (8) M.M. Thackeray, M.H. Rossouw, A. de Kock, A.P. de la Harpe, R.J. Gummow, K. Pearce and D.C. Liles, *J. Power Sources*, 43/44 (1993) 289.
- (9) P. Strobel and J.C. Charenton, *Rev. Chim. Minér.*, 23 (1986) 125.
- (10) R.M. Potter and G.R. Rossman, *Amer. Miner.*, 64 (1979) 1199.
- (11) F.S. Galasso, structure and properties of inorganic solids, *Inter. Series Monographs Solid State Physics*, 7 (1971) 44.
- (12) Nat. Bur. Stand. *US Monograph.*, 25 (1972) 39.
- (13) M.M. Thackeray, A. de Kock, L.A. de Picciotto and G. Pistoia, *J. Power Sources*, 26 (1989) 1861.
- (14) G. Pistoia, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1861.
- (15) D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, J.N. Carides and J.V. Waszczak, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 1395.
- (16) A.M. Byström, *Acta Chem. Scand.*, 3 (1949) 163.
- (17) M.H. Rossouw, A. de Kock, D.C. Liles, R.J. Gummow and M.M. Thackeray, *J. Mat. Chem.*, 2 (1992) 1211.

- (18) P.M. De Wolff, *Acta Cryst.*, 12 (1959) 341.
- (19) S. Turner and P. Buseck, *Nature*, 304 (1983) 143.
- (20) K-J. Euler,  
Battery Manganese Dioxide - A survey of history and comtempory state,  
*J. Appl. Electrochem.*, 9 (1979) 395.
- (21) M. Askar and H. Abbas, *J. Power Sources*, 51 (1994) 319.
- (22) V. Manev, N. Ilchev and A. Nassalevska, *J. Power Sources*, 25 (1989) 167.
- (23) T. Nohma, T. Saito, N. Furukawa, and H. Ikeda,  
*J. Power Sources*, 26 (1989) 389.
- (24) K.J. Euler, *J. Power Sources*, 8 (1982) 133.
- (25) S. Bach, JP. Pereira-Ramos and N. Baffier, *Solid State Ionics*, 80 (1995) 151.
- (26) J. Pannetier, *Prog. Batteries and Battery Materials*, 11 (1991) 51.
- (27) T. Ohzuku, M. Kitagawa, K. Sawai et T. Hirai,  
*J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 360.
- (28) T. Ohzuku, H. Higashimura and T. Hirai, *Electroch. Acta*, 29 (1984) 779.
- (29) A. Lecerf, F. Lubin and M. Broussely, US patent n°4975346 (1990).
- (30) M.H. Rossouw, D.C. Liles, M.M. Thackeray, W.I.F. David and S. Hull,  
*Mat. Res. Bull.*, 27 (1992) 221.
- (31) M.A. Humbert, P. Biensan, M. Broussely, A. Lecerf, A. Dollé et H. Ladhily,  
*J. Power Sources*, 43-44 (1993) 681.
- (32) F. Lubin, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées (Rennes), 1991.
- (33) F. Lubin, A. Lecerf, M. Broussely and J. Labat, *J. Power Sources*, 34 (1991) 161.

- (34) J.C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, 39 (1981) 142.
- (35) A. Mosbah, A. Verbaere and M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, 18 (1983) 375.
- (36) M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. de Picciotto, P.G. Bruce and J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 19 (1984) 179.
- (37) P. Le Goff, N. Baffier, S. Bach and J.P. Pereira Ramos, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 133.
- (38) S. Li, Z. Shi, C. Yang and H. Yang, *J. Power Sources*, 43/44 (1993) 533.
- (39) K. Shinoda and T. Murata, *Prog. Batt. & Solar Cells*, 7 (1988) 278.
- (40) H. Tamura, K. Ishizeki, M. Nagayama and R. Furuichi, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2035.
- (41) N. Kumagai, S. Tanifuji and K. Tanno, *J. Power Sources*, 35 (1991) 313.
- (42) N. Kumagai, S. Tanifuji, T. Fujiwara and K. Tanno, *Electrochem. Acta*, 37 (1992) 1039.
- (43) R. Hoppe, G. Brachtel and M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 417 (1975) 1.
- (44) J.N. Reimers, E.W. Fuller, E. Rossen and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 3396.
- (45) R.J. Gummow, D.C. Liles and M.M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, 28 (1993) 1249.
- (46) R.J. Gummow et M.M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1178.
- (47) L. Croguennec, Thèse de l'Université de Nantes - ISITEM (1996).
- (48) T. Ohzuku, A. Ueda and T. Hirai, *Chem. Express*, 7 (1992) 193.
- (49) J.N. Reimers, E. Fuller and J.R. Dahn, *Submitted to Solid State Ionics*.
- (50) J.M. Tarascon and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2864

- (51) A. Mosbah, A. Verbaere and M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, 18(1983) 375.
- (52) M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 18 (1983) 461.
- (53) A. Momchilov, V. Manev, A. Nassalevska et A. Kosawa, *J. Power Sources*, 41 (1993) 305.
- (54) H. Huang et P.G. Bruce, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) L76.
- (55) J.M. Tarascon, W.R. Mc Kinnon, F. Coowar, T.N. Bowner, G. Amatucci and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.* 141, (1994) 1421.
- (56) F. Lubin, A. Lecerf, M. Broussely and J. Labat, *Power Sources*, 34 (1990) 161.
- (57) M.H. Rossouw and M.M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, 26 (1990) 463.
- (58) M.H. Rossouw, A. de Kock, L.A. de Picciotto, M.M. Thackeray, M.F. David and R.M.Ibberson, *Mat. Res. Bull.*, 25 (1990) 173.
- (59) M. Jansen and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 397 (1973) 279
- (60) M. Yoshio, H. Nakamura, Gen-Pei Piao and A. Kozawa, *Progr. Batt. Solar Cells*, 8 (1989) 175.
- (61) L. Li et G. Pistoia, *Solid State Ionics*, 47(1991)231.
- (62) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 15 (1980) 783.
- (63) M.G. Thomas, M.M. Thackeray, J.B. Goodenough and P. Groves, *Mat. Res. Bull.*, 20 (1985) 1137.

**PARTIE A**

**ETUDE STRUCTURALE ET**  
**ELECTROCHIMIQUE DE LA PHASE  $\text{LiMnO}_2$**   
**LAMELLAIRE**

## **Introduction de la partie A.**

Les phases lamellaires  $A_xMO_2$ , A étant un alcalin et M un élément de transition, sont étudiées depuis plus de 20 ans au laboratoire ( $Na_xMnO_2$ ,  $K_xCoO_2$ ,  $LiCrO_2...$ ).

D'une manière générale, la structure cristallographique de ces matériaux est basée sur un empilement de feuillets  $MO_2$  formés d'octaèdres  $MO_6$  à arêtes communes. Divers empilements ont été observés, caractérisés par le nombre de feuillets  $MO_2$  nécessaires pour décrire la maille élémentaire, et le type de site occupé par l'atome alcalin (1).

Par exemple, un empilement de type O3, est décrit par trois feuillets  $MO_2$  décalés entre eux entre lesquels l'ion alcalin est inséré en site octaédrique. Cette organisation structurale est généralement observée pour les matériaux stoechiométriques  $AMO_2$  avec  $A^+ = Na^+, Li^+$ .

La structure de ces matériaux peut être décrite par une alternance de feuillets  $MO_2$  entre lesquels s'intercalent les ions alcalins. La liaison M-O est plutôt covalente, tandis que la liaison A-O a plutôt un caractère ionique. Les espaces interfeuillets bidimensionnels où les ions  $A^+$  sont relativement libres, sont très favorables pour une conductivité élevée de l'élément alcalin au sein du matériau.

Pour synthétiser les phases  $A_xMO_2$ , la chimie du solide fait classiquement appel à des hautes températures. Par exemple, les matériaux  $LiCoO_2$ ,  $NaNiO_2$ ,  $\alpha-NaMnO_2...$  sont préparés à des températures supérieures à  $700^\circ C$  (2,3,4). Depuis les années 1970, le concept de « chimie douce » a permis d'obtenir de nouveaux matériaux qu'il n'est pas possible d'obtenir par chimie du solide classique. Cette chimie utilisant des précurseurs formés à haute température, permet de conserver la structure de la phase initiale, en

appliquant des conditions opératoires modérées. Les matériaux résultants sont donc thermodynamiquement métastables.

En utilisant la « chimie douce », nous avons eu l'ambition de synthétiser un nouveau matériau lamellaire,  $\text{LiMnO}_2$ , à partir d'un précurseur  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  bidimensionnel, formé à haute température par chimie du solide classique. Puis, nous avons caractérisé cette phase essentiellement par une étude de diffraction des rayons X (chapitre AI).

Finalement, nous avons étudié ce matériau en tant qu'électrode positive dans des batteries  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$ , en espérant bénéficier des bonnes propriétés de conductivité ioniques des phases bidimensionnelles. Nous avons ensuite suivi l'évolution structurale du matériau  $\text{LiMnO}_2$  en cours de cyclage électrochimique (chapitre AII).

#### Références

- (1) C. Delmas, Chemical Physics of Intercalation,  
*éditeurs: Legrand / Flandrois, Plenum press New York, 172 (1987) 209.*
- (2) K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J. B. Goodenough,  
*Mat. Res. Bull, 15 (1980) 783*
- (3) I. Saadoune, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1992
- (4) J.P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier and P. Hagemuller,  
*J. Solid State Chem., 3 (1971) 1.*

## **Chapitre AI**

# **Etude structurale de la phase $\text{LiMnO}_2$ lamellaire**

## **Chapitre AI:**

### **AI-1: Introduction**

Depuis quelques années, de nombreux travaux sont menés pour obtenir une phase  $\text{LiMnO}_2$  à structure lamellaire. Mais, un tel matériau n'a jamais été mis en évidence.

Notre objectif était d'obtenir un nouveau matériau  $\text{LiMnO}_2$  à structure lamellaire en utilisant un procédé de « chimie douce ». Nous avons opté pour une réaction d'échange lithium / sodium déjà utilisée en laboratoire il y a quelques années. En effet, un tel échange a permis l'obtention d'une phase  $\text{LiCoO}_2$  (O2), alors que le type d'empilement structural habituellement observé pour la phase  $\text{LiCoO}_2$  synthétisée à haute température est un empilement O3 (1).

Le précurseur  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ , préparé à haute température, a été choisi pour son caractère bidimensionnel (2). Ce matériau cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $C2/m$ . Les paramètres cristallographiques de cette phase sont  $a = 5,63 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,860 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,77 \text{ \AA}$  et  $\beta = 112,9^\circ$ . La structure de ce matériau est représentée schématiquement sur la figure AI-1.

Pendant que nous réalisons ce travail, des résultats très approchant ont été publiés par Rossouw et al (3). Cette équipe Sud Africaine a synthétisé par attaque acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , une phase de formulation  $\text{Li}_{0,36}\text{Mn}_{0,91}\text{O}_2, n\text{H}_2\text{O}$ . Malgré un chauffage de ce matériau à  $100^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, l'eau résiduelle n'a pas été extraite du matériau. La lithiation de  $\text{Li}_{0,36}\text{Mn}_{0,91}\text{O}_2, n\text{H}_2\text{O}$  conduit à la composition  $\text{Li}_{1,09}\text{Mn}_{0,91}\text{O}_2, n\text{H}_2\text{O}$ . La structure de la phase lithiée est lamellaire, intermédiaire entre

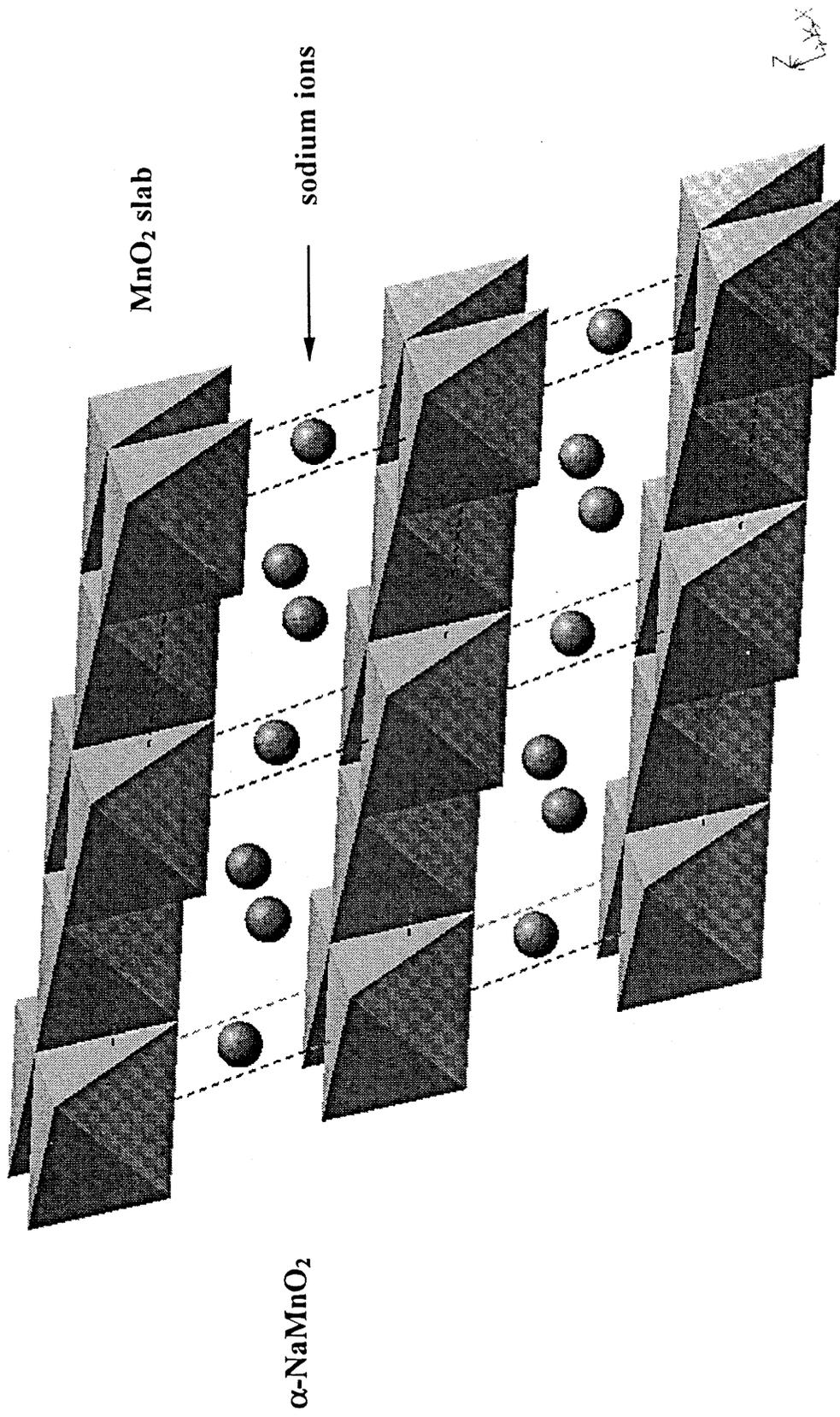


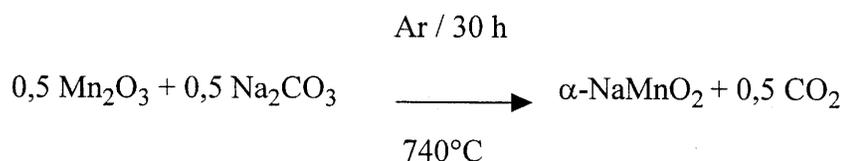
Fig. AI-1 : Représentation schématique de la structure du matériau  $\alpha$ - $\text{NaMnO}_2$ . Cette structure est un exemple d'un empilement de type  $\text{O}_3(12)$  pour une maille monoclinique. Les polyèdres représentés sont des octaèdres  $\text{MnO}_6$ . Quatre mailles élémentaires ( $C2/m$ ,  $a = 5,63 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,860 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,77 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112,9^\circ$ ) sont représentées à l'aide des lignes pointillées.

celle de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (Fig. AI-2) et celle espérée pour le matériau  $\text{LiMnO}_2$  lamellaire. (Fig. AI-1) (4).

D'autre part, Fuchs et Kemmeler-Sack ont essayé d'obtenir un matériau  $\text{LiMnO}_2$  lamellaire à partir de  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  via un échange lithium / sodium, en sel fondu ou en solution (5). Ces auteurs affirment qu'ils ont synthétisé la phase lithiée  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  dérivée du spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , au lieu du matériau espéré.

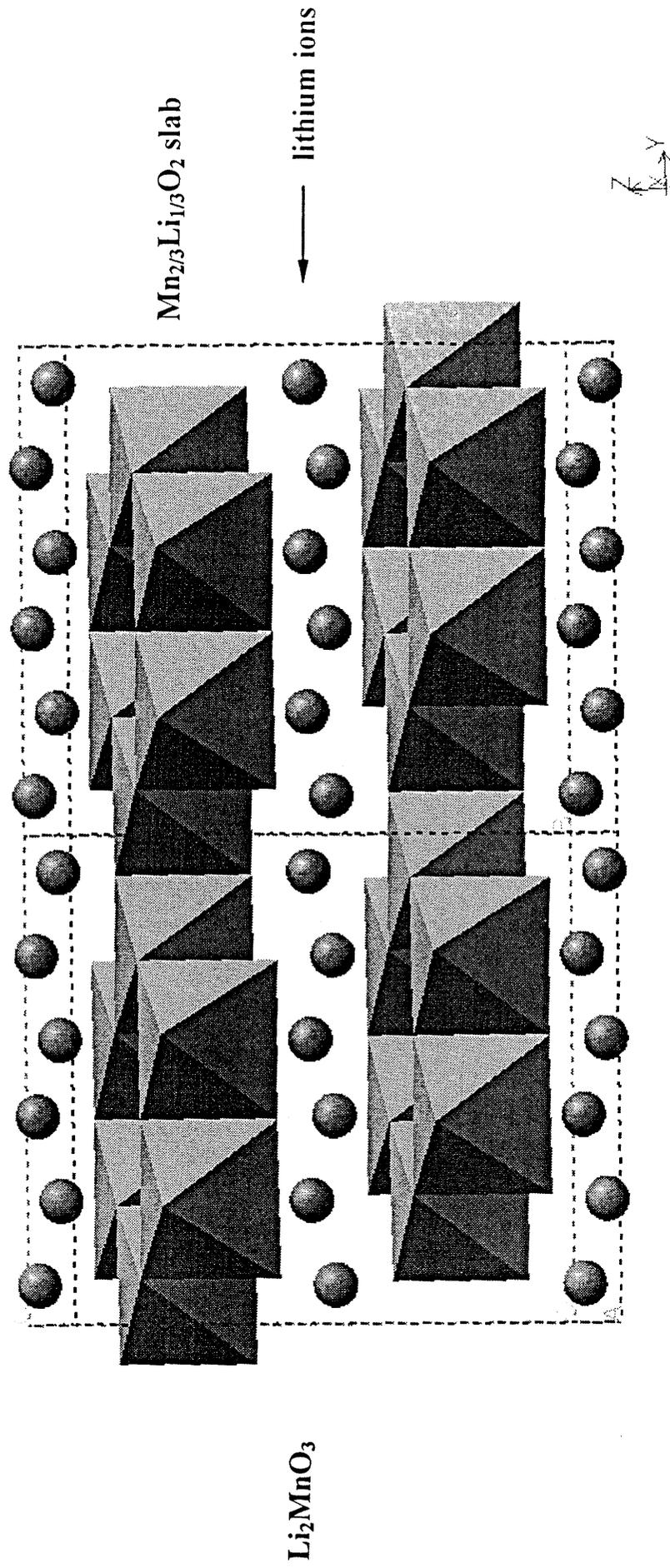
### **AI-2 : Préparation de la phase $\text{LiMnO}_2$ .**

L'oxyde précurseur  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  a été préparé par synthèse directe à partir d'un mélange du sesquioxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , et du carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou de l'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$ . Dans ce cas, la réaction chimique s'écrit :



Le carbonate de sodium a été préféré car moins réactif que  $\text{Na}_2\text{O}$ , et permettant donc un meilleur contrôle de la réaction.

L'échange lithium / sodium a été mené en mettant au reflux ( $65^\circ\text{C}$ )  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  dans une solution de méthanol sec saturée en chlorure de lithium  $\text{LiCl}$  (350 g/l). Cette réaction a été réalisée sous atmosphère d'argon sec dans le but de prévenir toute oxydation. Un large excès de chlorure de lithium a été utilisé ( $\text{Li} / \text{Mn} = 6$ ) pour favoriser l'échange. Pour obtenir un matériau final pur, trois périodes successives de reflux ont été nécessaires. A la fin de chaque période, la poudre est lavée sous argon avec du méthanol sec afin d'éliminer le chlorure de sodium formé. Le matériau final est



**Fig. AI-2 :** Représentation schématique de la structure du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Les polyèdres représentés sont des octaèdres  $\text{MnO}_6$  (14). Deux mailles élémentaires ( $C2/c$ ,  $a = 4,92 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,53 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,60 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,5^\circ$ ) sont représentées à l'aide des lignes pointillées. Les ions lithium des feuillets  $\text{Mn}_{2/3}\text{Li}_{1/3}\text{O}_2$  n'ont pas été représentés pour plus de clarté.

lavé au méthanol sec, séché sous vide et caractérisé par diffraction des rayons X. La manipulation la plus longue que nous avons réalisée, a duré 35 jours. Ce matériau est identifié par la suite comme  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$ , ou  $\text{LiMnO}_2$  d'une manière plus générale.

Une deuxième méthode d'échange a été réalisée à partir du même précurseur  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ . Cette fois, un mélange stoechiométrique de  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  et de  $\text{LiNO}_3$  a été broyé en boîte sèche, puis pastillé. Les pastilles ont ensuite été introduites dans un tube de silice scellé sous vide, puis chauffé à  $250^\circ\text{C}$ , pendant 2 jours. Le matériau final récupéré en boîte sèche, a été rincé plusieurs fois avec du méthanol de façon à éliminer toute trace de nitrates  $\text{LiNO}_3$  et  $\text{NaNO}_3$ . Ce matériau est identifié par la suite comme  $\text{LiMnO}_2(\text{LiNO}_3)$  lorsqu'il fait l'objet de spécificité par rapport à  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$ .

Le matériau final, résultat des deux préparations, est une poudre de couleur brun clair.

### **AI-3 : Analyses chimiques.**

Tout d'abord, nous avons procédé à une analyse gravimétrique sous air à température ambiante, pour évaluer l'hygroscopicité du matériau  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$ . la prise de masse est de l'ordre de 1%, pour une durée de mise à l'air de 20 heures. Ceci démontre la faible hygroscopicité de  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$ , comme tous les matériaux  $\text{LiMO}_2$  (M élément de transition de la 1<sup>ère</sup> série), et ceci contrairement à l'oxyde précurseur  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ . Les analyses élémentaires réalisées n'ont donc pas été perturbées par une prise incontrôlable.

Les analyses chimiques élémentaires ont été réalisées par spectrométrie I.C.P. (Inductive Coupled Plasma) au centre d'analyse élémentaire du C.N.R.S., à Vernaison, sur des poudres  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$ ,  $\text{LiMnO}_2(\text{LiNO}_3)$  et  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  pour référence.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau AI-1.

Tout d'abord, le dosage de la phase  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ , dont la pureté a été vérifiée par diffraction des rayons X (2), permet d'évaluer l'erreur à environ 2% sur le rapport Na / Mn.

Préparation	Durée de la réaction d'échange	Li/Mn (% atomique)	Na/Mn (% atomique)
$\alpha\text{-NaMnO}_2/\text{LiNO}_3$ /250°C	2 jours	1,02	0,02
$\alpha\text{-NaMnO}_2/\text{LiCl}$ /65°C	1 jour	0,68	0,08
	16 jours	0,84	0,10
	24 jours	0,95	0,06
	35 jours	0,98	0,06
$\alpha\text{-NaMnO}_2$	∅	0	1,01

Tableau AI-1: Résultats d'analyses chimiques élémentaires.

Au vue des résultats du Tableau AI-1, on constate que l'échange  $\text{Li}^+ / \text{Na}^+$  est plus rapide en sel fondu à 250°C, qu'avec LiCl à 65°C. Ceci est sans doute la conséquence de la température de réaction plus élevée dans le premier cas, provoquant une cinétique d'échange beaucoup plus rapide.

Ensuite, une quantité non-négligeable de sodium est toujours présente dans le matériau final  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$ . Il s'agit soit d'ions  $\text{Na}^+$  bloqués entre deux feuillets  $\text{MnO}_2$  du matériau de départ  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ , soit d'une phase  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  qui reste présente comme impureté. Ce point sera discuté dans les paragraphes suivants.

De plus, la cinétique d'insertion des ions lithium semble suivre une loi du type logarithmique avec une asymptote vers  $\text{Li} / \text{Mn} = 1$ . Ce phénomène est explicable par la proximité des sites libérés de bord de grains qui peuvent être occupés rapidement par les ions lithium. Par contre, les sites du centre du grain sont moins accessibles, et leur occupation nécessite au préalable une conduction ionique du bord vers le coeur du grain.

On peut s'étonner que la somme des rapports  $\text{Li}/\text{Mn} + \text{Na}/\text{Mn}$  soit très inférieure à 1, en début d'échange. Ce résultat montre que les ions sodium sont plus vite désintercalés que les ions lithium ne s'intercalent entre les feuillets. On peut penser qu'une réaction redox avec l'électrolyte (déintercalation spontanée de sodium conduisant à une phase  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ ) se produit concurrentiellement à la réaction d'échange. Par la suite, nous ne parlerons plus que des phases résultant de périodes d'échange les plus longues.

D'autre part, nous avons réalisé un dosage du manganèse dans la solution de lavage de la réaction d'échange, pour montrer une éventuelle solubilisation de manganèse. Ce dosage a été réalisé par précipitation de sulfure de manganèse  $\text{MnS}$  en présence de  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Li}_2\text{S}$  (6). Dans notre cas, aucune précipitation n'est à signaler, signifiant que l'ensemble du manganèse reste présent dans la poudre.

#### **AI-4 : Etude par diffraction des rayons X.**

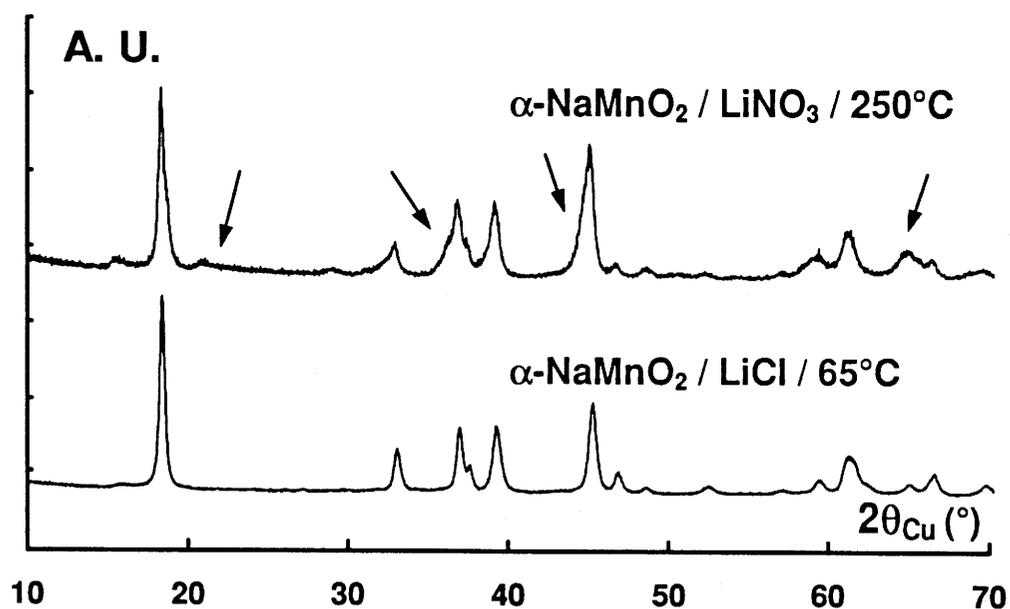
L'acquisition des données a été réalisée sur un diffractomètre Philips PW 1050 en géométrie Bragg-Brentano de  $10^\circ$  à  $120^\circ$  en  $2\theta$ , par pas de  $0.02^\circ$ , avec un temps de

comptage de 40s par pas. La radiation  $K\alpha$  du cuivre a été utilisée avec un monochromateur graphite arrière ( $I_{K\alpha 2} / I_{K\alpha 1} = 0,5$ ). Un tamisage de l'échantillon ( $\varnothing < 20\mu\text{m}$ ) a permis de minimiser les phénomènes d'orientation préférentielle très souvent rencontrés dans les matériaux présentant une structure à caractère bidimensionnel.

Les spectres de diffraction des rayons X de  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$  et de  $\text{LiMnO}_2(\text{LiNO}_3)$  sont présentés sur la figure AI-3. Ces deux diffractogrammes sont caractéristiques de structure à couches, avec une première raie de diffraction [ $d = 4,826(8) \text{ \AA}$  pour  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$  et  $d = 4,847(8) \text{ \AA}$  pour  $\text{LiMnO}_2(\text{LiNO}_3)$ ] correspondant à la distance interfeuillelet (7).

Les oxydes lamellaires  $\text{LiMO}_2$  cristallisent en général dans le système rhomboédrique. Dans le cas de  $\text{LiMnO}_2$ , le nombre important de raies de diffraction laisse supposer une symétrie moins élevée.

Les flèches représentées sur la figure AI-3, indiquent la présence de raies de diffraction X, certes de faibles intensités, mais révélant la présence d'une impureté, supposée être  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  dans le cas du matériau obtenu par échange avec  $\text{LiNO}_3$ . Malgré tout, l'allure générale du spectre de  $\text{LiMnO}_2(\text{LiNO}_3)$  est identique à celui du  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$ . Comme pour l'oxyde précurseur  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ , le spectre de diffraction X de  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$  a été indexé dans le système monoclinique. Les paramètres cristallographiques de  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$  sont indiqués dans le Tableau AI-2 en comparaison de ceux des phases  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  et  $\text{CuMnO}_2$ . Ce dernier matériau, obtenu récemment au laboratoire, est décrit par une structure Delafossite distordue, ayant des feuillettes  $\text{MnO}_2$  très similaires à ceux de la phase  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  (8).



**Fig. AI-3 :** Comparaison des diffractogrammes X des matériaux :

- $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$  obtenu par réaction d'échange lithium / sodium à partir de  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ , dans une solution de méthanol saturée de  $\text{LiCl}$ , mise à reflux ( $65^\circ\text{C}$ ) pendant 35 jours;
- $\text{LiMnO}_2(\text{LiNO}_3)$  obtenu par réaction d'échange lithium / sodium à partir de  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ , en milieu  $\text{LiNO}_3$  fondu ( $65^\circ\text{C}$ ) pendant 2 jours.

	LiMnO <sub>2</sub>	α-NaMnO <sub>2</sub> (2)	CuMnO <sub>2</sub> (8)
a <sub>mon.</sub>	5.439(3) Å	5.63(1) Å	5.596(2) Å
b <sub>mon.</sub>	2.809(2) Å	2.86(4) Å	2.880(1) Å
c <sub>mon.</sub>	5.395(4) Å	5.77(1) Å	5.899(2) Å
β	115.9(4)°	112.9(5)°	104.0(2)°
a/b	1.93	1.97	1.94

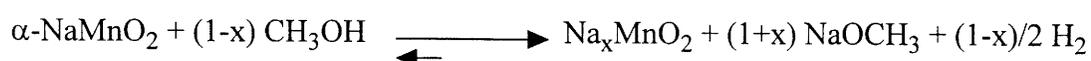
Tableau AI-2 : Paramètres de maille monoclinique des matériaux LiMnO<sub>2</sub>, α-NaMnO<sub>2</sub> et CuMnO<sub>2</sub>.

Les distances réticulaires calculées et observées, les intensités des raies de diffraction X et les indices de Miller correspondant, sont rassemblés dans le Tableau AI-3. L'ensemble des indices de Miller (hkl) est compatible avec le groupe d'espace C 2/m. Selon ces données, le nombre de groupements formulaires par maille Z est égal à 2. La densité calculée pour le matériau LiMnO<sub>2</sub> est alors 4,19. Cette valeur théorique est légèrement supérieure aux densités expérimentales 3,94 pour LiMnO<sub>2</sub>(LiCl) et 4,09 pour LiMnO<sub>2</sub>(LiNO<sub>3</sub>), obtenue en utilisant le principe d'Archimède, avec le bromobenzène.

Comme pour les matériaux α-NaMnO<sub>2</sub> et CuMnO<sub>2</sub>, la distorsion monoclinique de LiMnO<sub>2</sub> résulte d'un effet Jahn-Teller coopératif conséquent, provenant du manganèse trivalent en configuration « high spin » ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ). L'importance de cette distorsion macroscopique est illustrée par l'écart entre la valeur observée du rapport a/b (Tableau AI-2), et la valeur idéale pour laquelle il n'y a pas de distorsion,  $\sqrt{3} = a / b$ . Ce dernier cas correspond à celui d'une maille rhomboédrique.

Sur les diffractogrammes X de la figure AI-3, une petite raie correspondant à une distance réticulaire de 5,60 Å ( $2\theta = 16^\circ$ ) est observée. Elle est attribuée à une seconde phase. Cependant, il ne s'agit pas de la raie principale de la phase précurseur  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub> ( $d_{001} = 5,32$  Å). Cette valeur correspond plutôt à la distance interfeuille de 5,60Å, que Mendiboure a observé pour la phase Na<sub>0.85</sub>MnO<sub>2</sub>, obtenu par désintercalation électrochimique de  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub> (9).

On peut concevoir que la phase réduite  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub> pourrait être oxydée par le méthanol. La réaction serait alors :



L'équilibre des potentiels serait atteint pour  $x \approx 0,85$ . Ce phénomène a déjà été observé par M. Maazaz (10) entre la phase très réductrice NaTiO<sub>2</sub> et le méthanol, qui conduit à une phase désintercalée Na<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>.

Pour vérifier cette hypothèse, le matériau  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub> a été mis à reflux (65°C) dans une solution de méthanol sec, sans chlorure de lithium. La figure AI-4 représente la comparaison des diffractogrammes X de  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub> (poudre brune) et de la poudre noire résultant du reflux de  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub> dans le méthanol. Cette dernière est constituée d'un mélange de matériau initial  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub>, et d'une phase ayant sa raie principale à une distance réticulaire de 5,60 Å. Ce dernier matériau est Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>.

Le spectre de diffraction des rayons X du matériau LiMnO<sub>2</sub> obtenu après 35 jours de reflux est comparé à celui du matériau obtenu après seulement 1 journée de réaction (Fig. AI-5). Cette figure nous permet de visualiser la progression de la réaction d'échange avec la diminution des raies associées à Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> et  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub>. On peut donc considérer que lorsque la durée du reflux est importante, la phase Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> est une impureté dans le matériau LiMnO<sub>2</sub>.

(hkl)	I obs.	d obs. (Å)	d cal. (Å)
(001)	1000	4.8268	4.8538
(20 $\bar{1}$ )	227	2.7110	2.7144
(200)	138	2.4474	2.4467
(110)	340	2.4361	2.4377
(002)	202	2.4257	2.4269
(11 $\bar{1}$ )	143	2.3933	2.3984
(20 $\bar{2}$ )	352	2.2958	2.2985
(111)	476	2.0051	2.0096
(11 $\bar{2}$ )	114	1.9411	1.9452
(201)	42	1.8747	1.8789
(20 $\bar{3}$ )	49	1.7460	1.7468
(003)	30	1.6135	1.6180
(112)	80	1.5545	1.5582
(31 $\bar{1}$ )	201	1.5131	1.5176
(11 $\bar{3}$ )	173	1.5073	1.5082
(31 $\bar{2}$ )	61	1.4868	1.4893
(202)	60	1.4343	1.4368
(310)	76	1.4093	1.4108
(020)	110	1.4045	1.4057
(40 $\bar{2}$ )	30	1.3562	1.3572
(021)			1.3502
(20 $\bar{4}$ )	60	1.3470	1.3471
(31 $\bar{3}$ )			1.3455
(40 $\bar{1}$ )	27	1.3327	1.3326
(40 $\bar{3}$ )	20	1.2818	1.2829

**Tableau AI-3** : Distances réticulaires observées et calculées de LiMnO<sub>2</sub> pour la formulation [Li<sub>0.97</sub> Mn<sub>0.03</sub>][Li<sub>0.03</sub> Mn<sub>0.97</sub>]O<sub>2</sub>.

(hkl)	I obs.	d obs. (Å)	d cal. (Å)
(22 $\bar{1}$ )	38	1.2465	1.2482
(311)	31	1.2335	1.2351
(113)	35	1.2292	1.2300
(400)	44	1.2197	1.2233
(220)	52	1.2181	1.2188
(022)			1.2164
(004)	51	1.2130	1.2134
(22 $\bar{2}$ )	73	1.1980	1.1992
(11 $\bar{4}$ )			1.1954
(31 $\bar{4}$ )	21	1.1632	1.1634
(40 $\bar{4}$ )	26	1.1470	1.1493
(203)	24	1.1376	1.1393
(221)	20	1.1250	1.1255
(22 $\bar{3}$ )	22	1.0948	1.0951
(401)	20	1.0793	1.0794
(20 $\bar{5}$ )	20	1.0769	1.0788
(023)	14	1.0629	1.0611
(312)	19	1.0587	1.0579
(51 $\bar{2}$ )	22	1.0142	1.0146
(222)	39	1.0038	1.0048
(40 $\bar{5}$ )			1.0042
(114)	43	1.0015	1.0025
(51 $\bar{3}$ )			1.0004
(31 $\bar{5}$ )	32	0.9934	0.9949
(51 $\bar{1}$ )			0.9879

Suite Tableau AI-3 : Distances réticulaires observées et calculées de LiMnO<sub>2</sub> pour la formulation [Li<sub>0.97</sub> Mn<sub>0.03</sub>][Li<sub>0.03</sub> Mn<sub>0.97</sub>]O<sub>2</sub>.

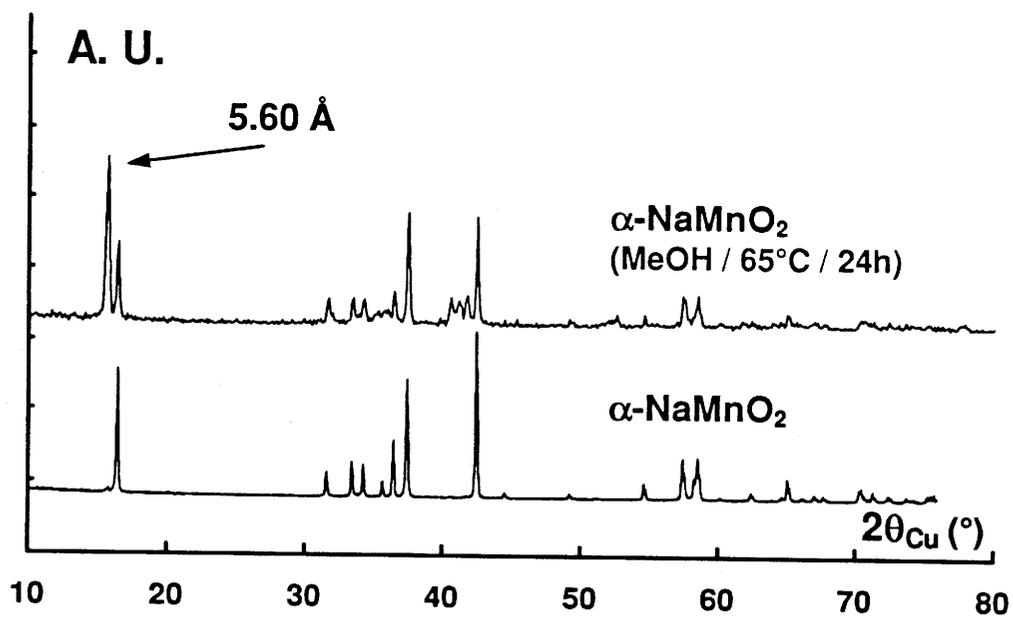


Fig. AI-4 : Comparaison des diffractogrammes X des matériaux  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub> et  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub> ayant subit un reflux dans du méthanol (65°C) pendant 24 heures.

(a)  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  / LiCl (MeOH) / 35 days

(b)  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  / LiCl (MeOH) / 1 day

(c)  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  / MeOH / 1 day

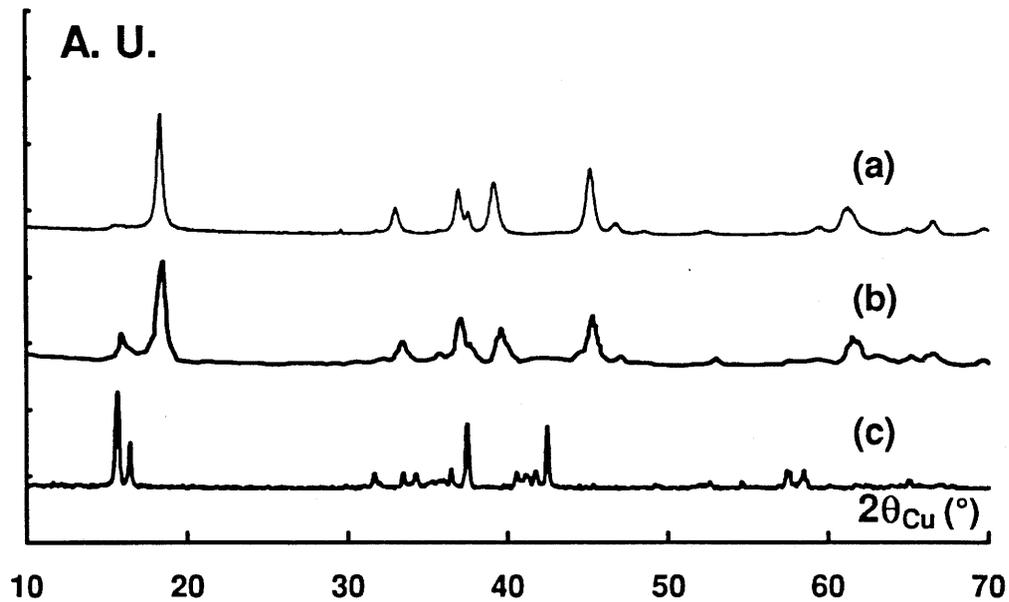


Fig. AI-5 : Comparaison des diffractogrammes X des matériaux :

- $\alpha\text{-NaMnO}_2$  ayant subi une réaction d'échange lithium / sodium dans une solution de méthanol saturée de LiCl mise à reflux ( $65^\circ\text{C}$ ), pendant 35 jours;
- $\alpha\text{-NaMnO}_2$  ayant subi une réaction d'échange lithium / sodium dans une solution de méthanol saturée de LiCl mise à reflux ( $65^\circ\text{C}$ ), pendant seulement 1 jour;
- $\alpha\text{-NaMnO}_2$  ayant subi un reflux dans du méthanol ( $65^\circ\text{C}$ ) pendant 24 heures.

En conséquence, la raie de diffraction X située à  $d = 5,60 \text{ \AA}$ , qui est la raie principale de l'impureté, n'a pas été prise en compte pour l'affinement Rietveld de  $\text{LiMnO}_2$ .

### **AI-5: Affinement structural par la méthode de Rietveld.**

L'affinement par la méthode de Rietveld de la structure de la phase  $\text{LiMnO}_2$  a été effectué à l'aide du programme Fullprof (11), en collaboration avec P. Gravereau. Un rappel concernant cette méthode d'affinement fait l'objet de l'annexe I.

Les paramètres structuraux de la phase  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  ont été utilisés comme hypothèse de départ. Dans cette structure, le lithium et le manganèse occupent respectivement les positions particulières 2d (0;1/2;1/2) et 2a (0;0;0) du groupe d'espace  $C 2/m$ , alors que l'oxygène occupe la position générale 4i (x;0;z), où les coordonnées x et z peuvent être affinées.

Le Tableau AI-3bis résume les contraintes fixées, les paramètres libérés et les résultats obtenus avec l'affinement structural.

Le calcul permet d'obtenir un bon affinement des paramètres structuraux, comme l'indique les faibles valeurs des facteurs de fiabilité (conventional reliability factors).

Même si les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes B doivent être considérées prudemment, parce qu'elles peuvent être faussées par une mauvaise qualité des données, cet ensemble de données montre une tendance structurale qui doit être considérée. La valeur négative de  $B(\text{Li})$  semble indiquer que la valeur calculée de la densité électronique dans le site du lithium, est plus faible que la valeur réelle. Un comportement similaire a été récemment observé par A. Rougier et al. concernant

Space Group : C 2/m a = 5,4395 (3) Å b = 2,8091 (2) Å c = 5,3954 (4) Å β = 115,979 (3) °			Constraints : n(Li) = 1 n(Mn) = 1 n(O) = 2		
Atoms	Wyckoff positions			B(Å <sup>2</sup> )	Occupancy
Li (2d)	0,000	0,500	0,500	- 0,74 (16)	1,00
Mn (2a)	0,000	0,000	0,000	+ 0,34 (03)	1,00
O (4i)	0,2690(4)	0,000	0,7714(4)	- 0,01 (05)	2,00
<b>CONDITIONS OF THE RUN</b>					
→ Temperature			300 K		
→ Angular range			10° ≤ 2θ ≤ 120°		
→ Step			0,02°		
→ Zero point			0,0881 (8)		
→ Number of fitted parameters			24		
<b>PROFILE PARAMETERS</b>					
→ Fonction profile			Pseudo-Voigt		
→ ETA			0,65 (1)		
→ Halfwidth parameters			U = 0,402 (45) V = 0,248 (29) W = 0,097 (04)		
→ Preferential orientation			1,050 (2) along (001)		
<b>CONVENTIONAL RELIABILITY FACTORS</b>					
→ Rp = 7,8 % ; Rwp = 10,1 % ; Ri = 2,6 %					
→ χ <sup>2</sup> = 3,3					

Tableau AI-3bis : Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase LiMnO<sub>2</sub> dans l'hypothèse d'une phase idéale Li<sub>1</sub>Mn<sub>1</sub>O<sub>2</sub> où n(Li) = 1, n(Mn) = 1, n(O) = 2.

l'étude des phases  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  (12) et  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-t}\text{Co}_t\text{O}_2$  (13). Ces auteurs ont montré que la proportion d'ions nickel dans les sites normalement attribués aux ions lithium, est directement reliée à la valeur de  $B(\text{Li})$  obtenue pour un affinement structural considérant l'hypothèse d'un matériaux strictement bidimensionnel. Plus la valeur de  $B(\text{Li})$  est négative, plus la valeur de  $z$  dans  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  est élevée.

Pour augmenter la densité électronique dans le site des ions lithium, dans le cas du matériau  $\text{LiMnO}_2$ , deux hypothèses peuvent être avancées:

- la présence d'une partie des ions sodium  $\text{Na}^+$ , provenant de  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ , piégés dans l'espace interfeuille pendant la réaction d'échange;
- le déplacement d'ions manganèse des feuillets  $\text{MnO}_2$  vers les sites du lithium.

Des affinements structuraux de type Rietveld prenant en compte ces hypothèses ont été menés à bien. Les résultats obtenus sont résumés dans les Tableau AI-4, AI-4bis et AI-4ter. Les facteurs de reliabilité sont très proches d'une hypothèse à l'autre, si bien que la cristallographie seule ne permet pas de choisir entre ces deux possibilités. Malgré tout, la faible quantité de sodium détectée par analyse chimique, et la présence d'une impureté  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ , suggère que la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  piégés dans l'espace interfeuille est certainement négligeable. Par conséquent, la deuxième hypothèse, qui suppose la présence de manganèse en petite quantité dans le site du lithium, doit être considérée comme la plus réaliste.

Hypothèse	Formulation	$R_B$	$R_{wp}$	B(Li)	B(O)	B(Mn)
Ions sodium dans le site du lithium	$[Li_{0,9}Na_{0,1}]MnO_2$	2,8	9,9	$1,5 \text{ \AA}^2$	$0,1 \text{ \AA}^2$	$0,3 \text{ \AA}^2$
Ions manganèse dans le site du lithium	$[Li_{0,97}Mn_{0,03}]$ $[Li_{0,03}Mn_{0,97}]O_2$	3.8	9,9	$1,2 \text{ \AA}^2$	$0,3 \text{ \AA}^2$	$0,3 \text{ \AA}^2$

Tableau AI-4 : Résumé des résultats des affinements structuraux de type Rietveld selon deux hypothèses :

- (i) des ions sodium se trouvent dans le site du lithium de  $LiMnO_2$  (détail Tableau AI-4bis)
- (ii) des ions manganèse se trouvent dans le site du lithium de  $LiMnO_2$  (détail Tableau AI-4ter)

Les diffractogrammes X calculé et expérimental sont comparés sur la figure AI-6, dans le cas de l'hypothèse 2. La très faible différence entre les deux spectres, qui peut être visualisé sur cette même figure, illustre clairement la qualité de l'affinement.

Il faut remarquer que les distances réticulaires du matériau  $LiMnO_2$  sont très proches de celles de la phase  $Li_2Mn_2O_4$  (14,15). De plus, comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe AI-1, Fuchs et al. ont publié très récemment leurs résultats concernant la réaction d'échange lithium / sodium à partir de  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ , dans des conditions expérimentales très proches des nôtres. Ils affirment avoir obtenu la phase  $Li_2Mn_2O_4$ . (5). Il est vrai que leur température de réaction est toujours supérieure à  $300^\circ\text{C}$ , pour les manipulations qui ont été menées à leur terme.

Space Group : C 2/m $a = 5,4393 (3) \text{ \AA}$ $b = 2,8092 (1) \text{ \AA}$ $c = 5,3954 (4) \text{ \AA}$ $\beta = 115,982 (3)^\circ$			Constraints : $n(\text{Li}) = n(\text{Mn2})$ $n(\text{Mn1}) + n(\text{Mn2}) = 1$ $n(\text{O}) = 2$		
Atoms	Wyckoff positions			B( $\text{\AA}^2$ )	Occupancy
Li (2d)	0,000	0,500	0,500	+ 1,23 (25)	0,972 (2)
Mn1 (2d)	0,000	0,500	0,500	+ 1,23 (25)	0,028 (2)
Mn2 (2a)	0,000	0,000	0,000	+ 0,27 (03)	0,972 (2)
O (4i)	0,2705 (4)	0,000	0,7718 (4)	+ 0,34 (06)	2,00
CONDITIONS OF THE RUN → Temperature 300 K → Angular range $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ → Step $0,02^\circ$ → Zero point 0,0875 (8) → Number of fitted parameters 25					
PROFILE PARAMETERS → Fonction profile Pseudo-Voigt → ETA 0,65 (1) → Halfwidth parameters $U = 0,380 (45)$ $V = 0,274 (29)$ $W = 0,093 (04)$ → Preferential orientation 1,038 (2) along (001)					
CONVENTIONAL RELIABILITY FACTORS → $R_p = 7,7\%$ ; $R_{wp} = 9,9\%$ ; $R_i = 3,8\%$ → $\chi^2 = 3,2$					

**Tableau AI-4bis :** Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase  $\text{LiMnO}_2$  dans l'hypothèse d'une phase  $[\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x][\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_2$  [ $n(\text{Li}) = n(\text{Mn2})$ ,  $n(\text{Mn1}) + n(\text{Mn2}) = 1$  et  $n(\text{O}) = 2$ ].

Space Group : C 2/m a = 5,4392 (3) Å b = 2,8092 (1) Å c = 5,3954 (4) Å β = 115,982 (3) °			Constraints : n(Li) + n(Na) = 1 n(Mn) = 1 n(O) = 2		
Atoms	Wyckoff positions			B(Å <sup>2</sup> )	Occupancy
Li (2d)	0,000	0,500	0,500	+ 1,56 (27)	0,900 (9)
Na (2d)	0,000	0,500	0,500	+ 1,56 (27)	0,100 (9)
Mn (2a)	0,000	0,000	0,000	+ 0,28 (03)	1,00
O (4i)	0,2715 (4)	0,000	0,7720 (4)	+ 0,09 (05)	2,00
<b>CONDITIONS OF THE RUN</b>					
→ Temperature			300 K		
→ Angular range			10° ≤ 2θ ≤ 120°		
→ Step			0,02°		
→ Zero point			0,0872 (8)		
→ Number of fitted parameters			25		
<b>PROFILE PARAMETERS</b>					
→ Fonction profile			Pseudo-Voigt		
→ ETA			0,65 (1)		
→ Halfwidth parameters			U = 0,399 (45) V = 0,261 (29) W = 0,094 (05)		
→ Preferential orientation			1,031 (2) along (001)		
<b>CONVENTIONAL RELIABILITY FACTORS</b>					
→ Rp = 7,7 % ; Rwp = 9,9 % ; Ri = 2,8 %					
→ χ <sup>2</sup> = 3,2					

Tableau AI-4ter : Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase LiMnO<sub>2</sub> dans l'hypothèse d'une phase Li<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> [n(Li) + n(Na) = 1, n(Mn) = 1 et n(O) = 2].

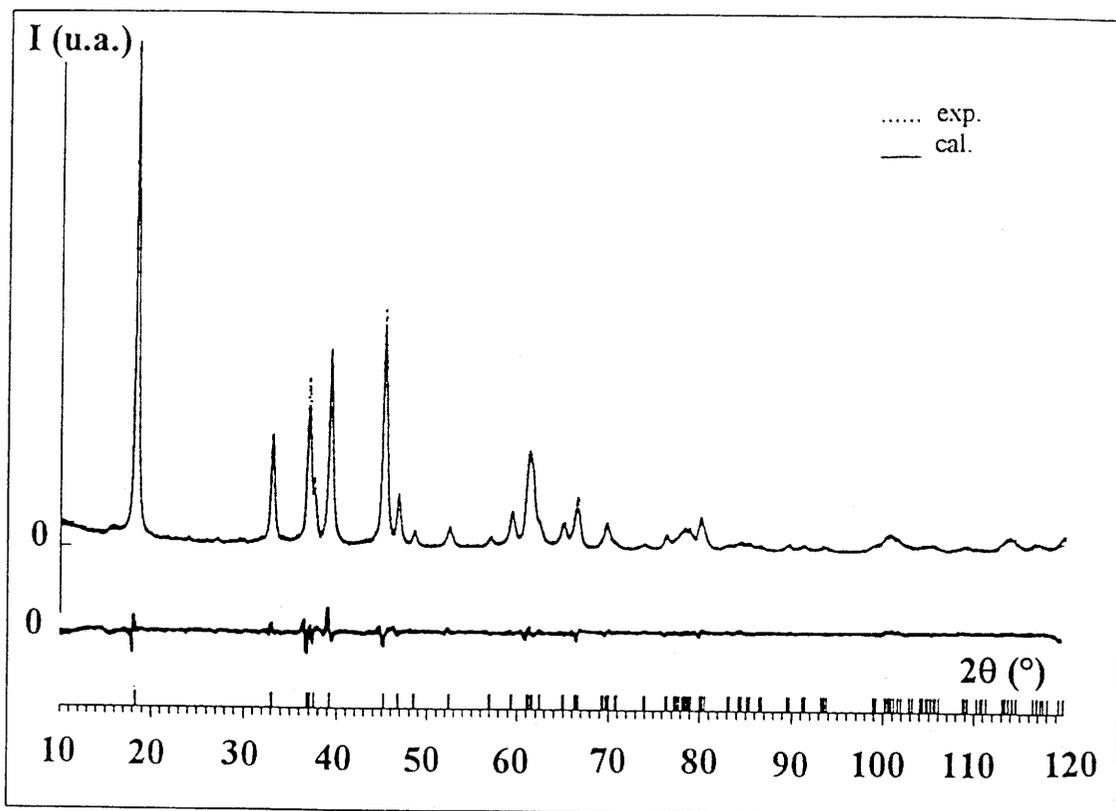


Fig. AI-6 : Comparaison du diffractogramme X expérimental de  $\text{LiMnO}_2$ , et de celui calculé dans l'hypothèse d'une formulation  $[\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}]\text{Mn}_{0.97}\text{O}_2$ .

Dans le but de mieux apprécier la différence structurale entre  $\text{LiMnO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , un affinement structural par la méthode de Rietveld a été réalisé sur le diffractogramme expérimental de  $\text{LiMnO}_2$ , à partir des positions atomiques de  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  dans le groupe d'espace  $I4_1/amd$ . Le Tableau AI-4tetra résume les résultats obtenus. Les valeurs élevées des facteurs de reliabilité ( $R_B = 17,8$  et  $R_{wp} = 40$ ), et la comparaison entre diffractogramme calculé et expérimental (Fig. AI-7), montrent qu'il y a une différence nette entre  $\text{LiMnO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . De plus, dans l'intervalle  $63-69^\circ$  ( $2\theta$ ), deux raies de diffraction sont observées pour  $\text{LiMnO}_2$ , alors qu'une seule est attendue pour  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  (Fig. AI-7).

**En conclusion, nous pouvons maintenant affirmer que le matériau  $\text{LiMnO}_2$  obtenue par échange  $\text{Li}^+ / \text{Na}^+$  à  $65^\circ\text{C}$ , à partir de  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ , possède une structure lamellaire. La similarité avec les distances réticulaires du spinelle lithié  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  peut prêter à confusion, mais il s'agit bien d'un matériau différent.**

L'affinement structural de  $\text{LiMnO}_2$  nous indique que la position de l'oxygène dans le groupe d'espace  $C2/m$ , est  $[0,270(1) ; 0 ; 0,772(1)]$ . Les calculs de distances interatomiques conduisent à deux jeux de distances manganèse-oxygène dans les octaèdres  $\text{MnO}_6$ . En effet, l'effet Jahn-Teller permet la stabilisation d'un électron dans l'orbitale  $dz^2$ , ce qui crée deux liaisons Mn—O longues ( $2,27 \text{ \AA}$ ) et quatre liaisons Mn—O courtes ( $1,92 \text{ \AA}$ ). Cette distorsion de l'octaèdre  $\text{MnO}_6$  est très similaire à celle observée pour les oxydes ternaires  $\text{AMnO}_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cu}$ ), comme l'indique les données du Tableau AI-5.

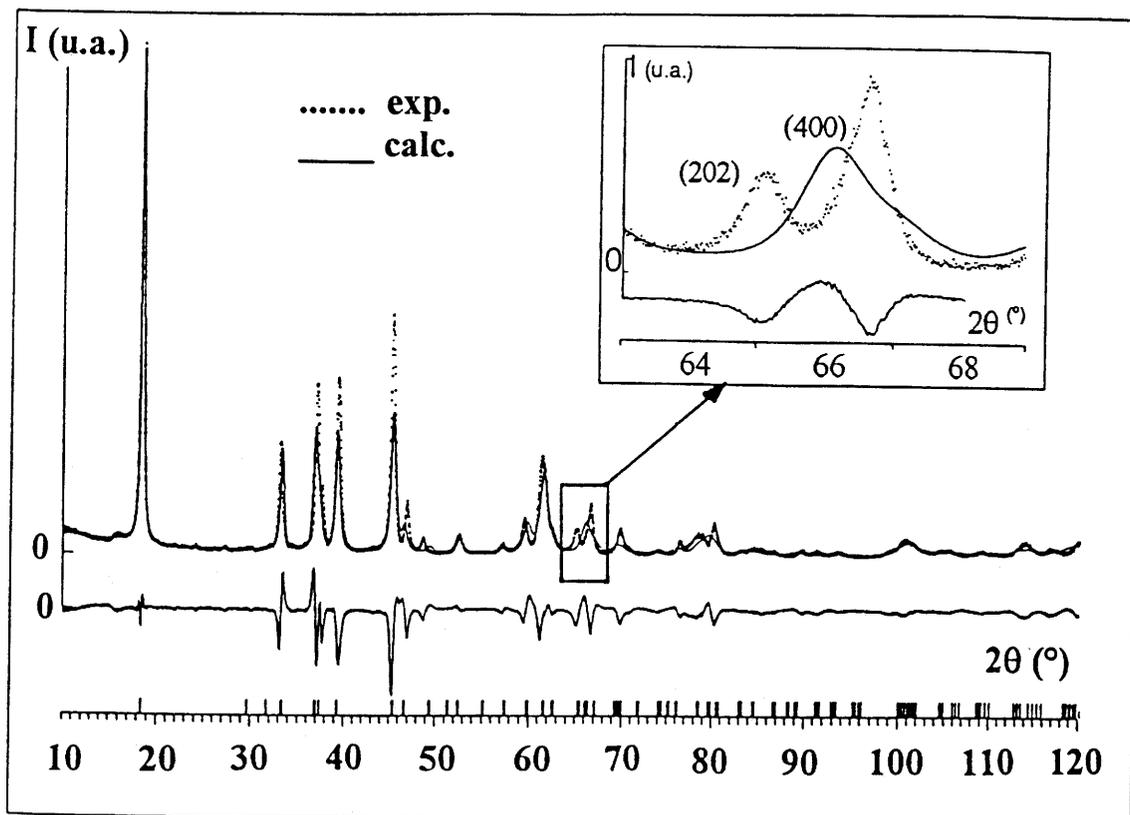


Fig. AI-7 : Comparaison du diffractogramme X expérimental de  $\text{LiMnO}_2$ , et de celui calculé dans l'hypothèse d'une formulation  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  :

(a) entre 10 et 120° ( $2\theta$ );

(b) entre 63 et 69° ( $2\theta$ );

Space Group : I 4 <sub>1</sub> /amd (n°141) a = 5,6535 (3) Å c = 9,1716 (4) Å			Constraints : n(Li1) = n(Li2) = 1 n(Mn) = 1 n(O) = 2		
Atoms	Wyckoff positions			B(Å <sup>2</sup> )	Occupancy
Li1 (4a)	0,000	0,000	0,000	+ 1,2	0,50
Li2 (8c)	0,000	1 / 4	1 / 8	+ 1,2	0,50
Mn (8d)	0,000	1 / 4	5 / 8	+ 0,4	1,00
O (32e)	0,000	0,76	0,38	+ 0,8	2,00
CONDITIONS OF THE RUN → Temperature 300 K → Angular range 10° ≤ 2θ ≤ 120° → Step 0,02° → Zero point - 0,0580 (8) → Number of fitted parameters 8					
PROFILE PARAMETERS → Fonction profile Pseudo-Voigt → ETA 0,62 (1) → Halfwidth parameters U = 3,291 (45) V = - 0,782 (29) W = 0,199 (04)					
CONVENTIONAL RELIABILITY FACTORS → Rp = 34,6 % ; Rwp = 40,6 % ; Ri = 17,8 % → $\chi^2 = 27$					

Tableau AI-4tetra : Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase LiMnO<sub>2</sub> dans l'hypothèse de la phase Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Matériau	Type de distance	Distance (Å)
LiMnO <sub>2</sub> lamellaire	Mn-O	2,27 * 2
		1,92 * 4
α-NaMnO <sub>2</sub> (2)	Li-O	2,33 * 2
		2,09 * 4
α-NaMnO <sub>2</sub> (2)	Mn-O	2,30 * 2
		1,96 * 4
CuMnO <sub>2</sub> (8)	Na-O	2,47 * 2
		2,30 * 4
CuMnO <sub>2</sub> (8)	Mn-O	2,28 * 2
		1,92 * 4
HT-LiMnO <sub>2</sub> (16)	Cu-O	1,83 * 2
HT-LiMnO <sub>2</sub> (16)	Mn-O	2,29 * 2
		1,96 * 2
		1,89 * 2
	Li-O	2,29 * 2
		2,10 * 4

Tableau AI-5 : Récapitulatif des distances interatomiques observées pour les matériaux AMnO<sub>2</sub> avec A = Li, Na, Cu.

Pour ces structures lamellaires, constituées d'octaèdres MnO<sub>6</sub> à arêtes communes, le caractère coopératif de cette distorsion s'étend très facilement dans tout le feuillet. En effet, il nécessite seulement une petite déformation du réseau triangulaire des atomes d'oxygène, et un déplacement dans des directions opposées des deux couches d'ions d'oxygène qui prennent en sandwich une couche d'ions manganèse. (Fig. AI-8).

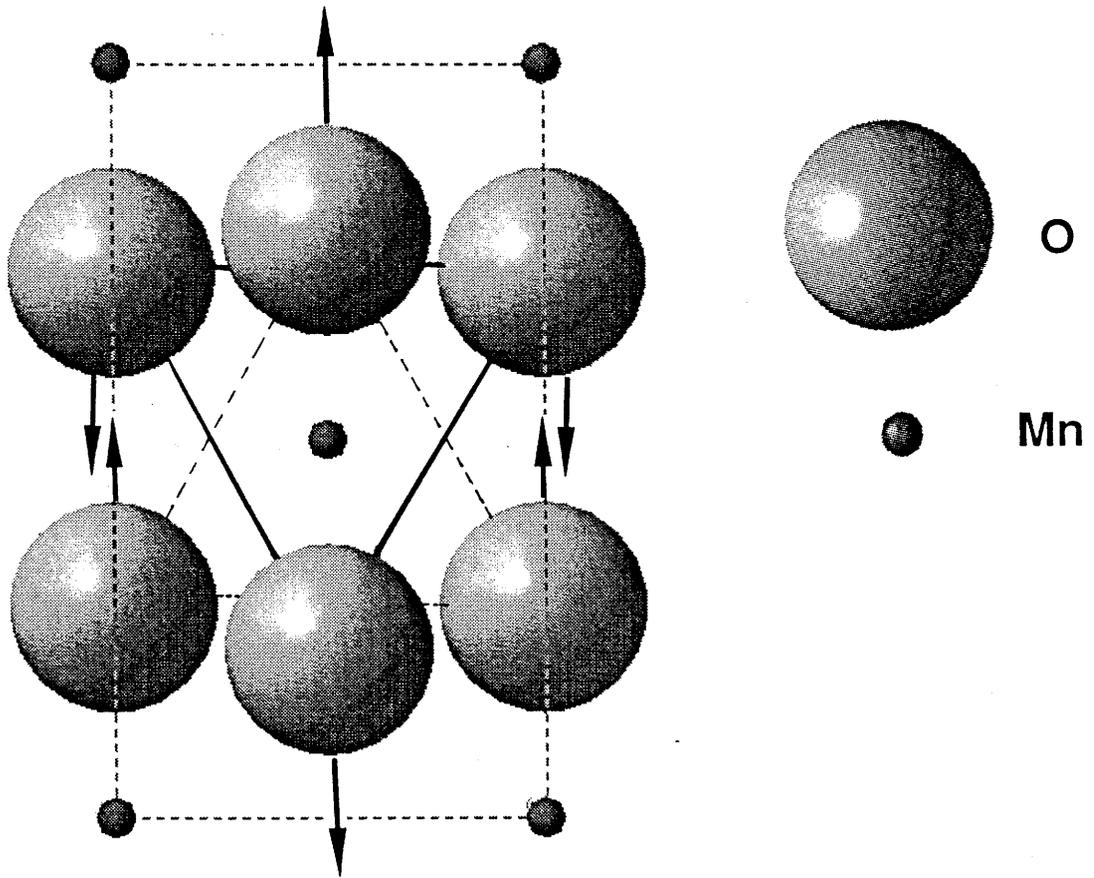


Fig. AI-8 : Projection dans le plan (a,b) d'un feuillet MnO<sub>2</sub> montrant le réarrangement du squelette oxygéné au cours d'une transition rhombohédrique-monoclinique. Les flèches indiquent les mouvements atomiques.

De plus la distorsion de l'octaèdre  $\text{MnO}_6$  est très proche de celle observée dans le matériau HT- $\text{LiMnO}_2$  (16). En conséquence, il n'est pas étonnant d'observer une distorsion forcée des octaèdres  $\text{LiO}_6$  équivalente dans les deux cas.

### **AI-6 : Analyses thermiques**

La stabilité thermique du matériau  $\text{LiMnO}_2$  a été étudiée par analyse calorimétrique différentielle, en collaboration avec L. Rabardel et J. Villot. L'analyse a été réalisée entre 20 et 550°C, à une vitesse de balayage en température de 4°C/min. (Fig. AI-9). L'échantillon a été scellé sous argon dans un tube d'or.

Un premier effet exothermique est observé à 300°C environ en augmentant la température, puis un second beaucoup moins intense à 370°C environ. Ces phénomènes peuvent être considérés comme résultant de réorganisations structurales irréversibles, puisqu'aucun effet thermique n'est observé au cours du refroidissement. Ce résultat met en évidence le caractère métastable de la phase  $\text{LiMnO}_2$ , ce qui n'est pas surprenant du fait de son mode de préparation par « chimie douce ».

La poudre récupérée à la suite de cette analyse, est un mélange de HT- $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et de  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . La coexistence de HT- $\text{LiMnO}_2$  et de  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  montre que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. De plus, la présence de la spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  démontre la légère non stoechiométrie du matériau  $\text{LiMnO}_2$ .

Une analyse par diffraction des rayons X en chambre haute température (méthode Guinier-Simon) a été réalisée en collaboration avec J.P. Cazorla et L. Trut.

La première partie de cette analyse a consisté en une montée jusqu'à 280°C, puis une descente en température (2°C/min.). Au cours de ce traitement thermique, la maille

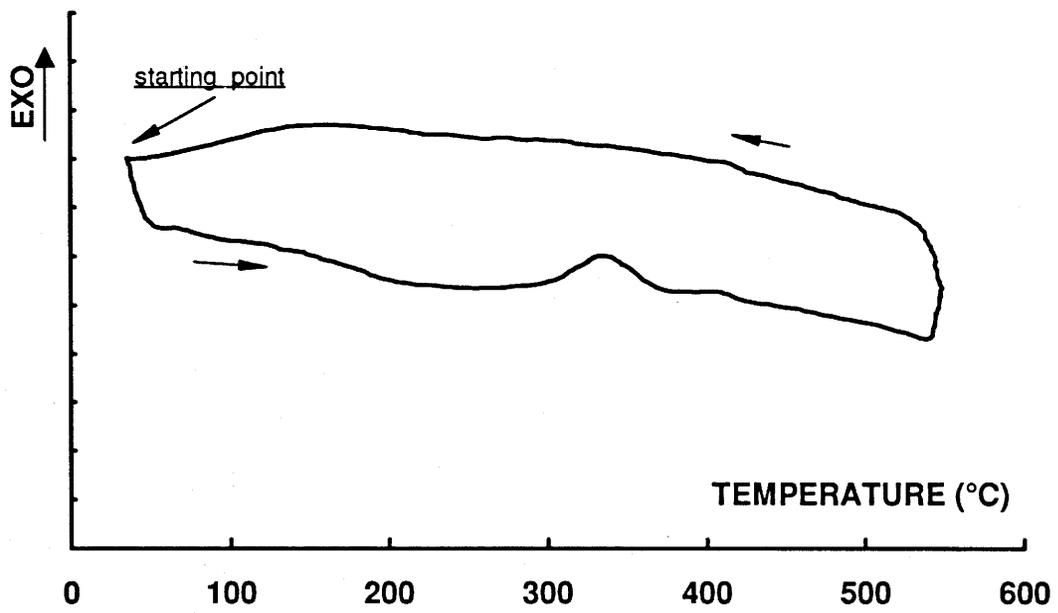


Fig. AI-9 : Analyse calorimétrique différentielle du matériau  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$  entre 20 et 550°C.

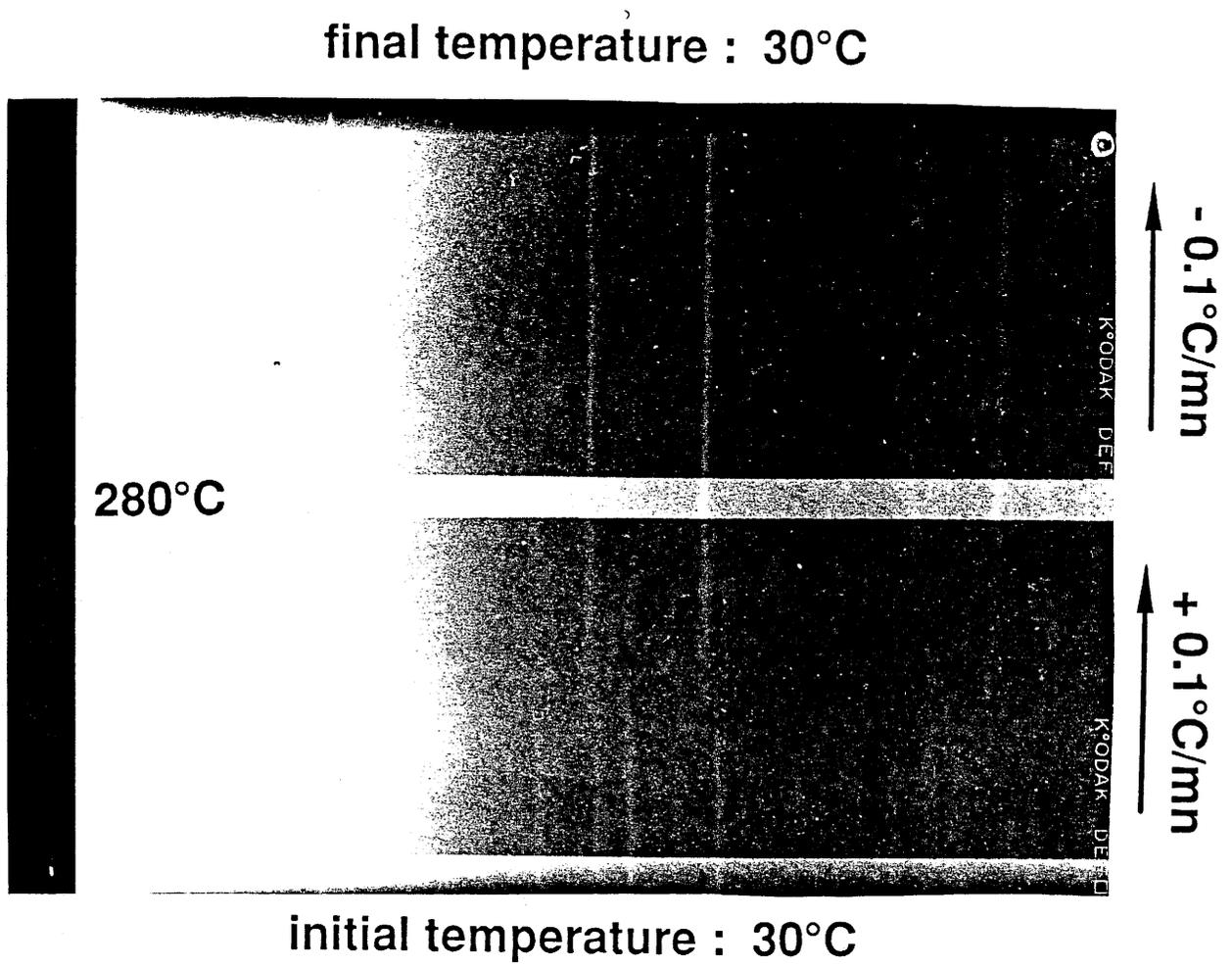


Fig. AI-10 :Analyse de diffraction des rayons X en température du matériau  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$  par la méthode Guinier-Simon.

reste monoclinique. Etant donné la largeur importante des lignes de diffraction des rayons X, et le faible déplacement de ces lignes en fonction du traitement thermique, la variation des paramètres de cette maille n'a pu être déterminé.

Pour la seconde partie de l'étude, une montée en température jusqu'à 500°C a été réalisée. Le cliché est présenté sur la figure AI-10. Cette expérimentation confirme l'analyse calorimétrique différentielle en montrant le caractère métastable de  $\text{LiMnO}_2$ , avec une disparition des lignes de diffractions de ce matériau aux environs de 300°C. Seule la phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est visible au delà de 300°C sur le cliché. Mais une analyse après récupération de la poudre, vérifie bien le résultat d'analyse calorimétrique différentielle.

Cette étude de la stabilité thermique de  $\text{LiMnO}_2$  nous explique pourquoi Fuchs et al. (5) en utilisant des conditions d'échange identiques aux nôtres excepté la température égale ou supérieure à 300°C, n'ont synthétisé que la phase  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

## **AI-7: Conclusion**

Une nouvelle variété de  $\text{LiMnO}_2$  a été obtenue par deux types d'échange lithium / sodium à partir du matériau lamellaire  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ . Les deux phases ont une structure bidimensionnelle constituée de feuillets  $\text{MnO}_2$  entre lesquels les ions alcalins sont insérés en environnement octaédrique. Un affinement du diffractogramme X de  $\text{LiMnO}_2$  par la méthode de Rietveld, montre que pendant l'échange lithium / sodium, quelques ions manganèse partent du feuillet pour aller dans l'espace interfeuillet.

La phase  $\text{LiMnO}_2$  a été utilisée comme électrode positive dans des batteries au lithium. Le chapitre AII présente les résultats de l'étude électrochimique.

## **Chapitre AII**

# **Etude du comportement électrochimique de la phase $\text{LiMnO}_2$ lamellaire**

## **AII-1 : Introduction**

Dans le chapitre AI, nous avons décrit la préparation et la structure d'une nouvelle variété de  $\text{LiMnO}_2$  lamellaire. Cette structure présente une forte analogie avec celle de  $\text{LiCoO}_2$  (17) ou de  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  (18), qui sont parmi les matériaux d'électrodes positives pour batteries lithium les plus prometteurs.

Notre objectif pour ce chapitre est l'étude du comportement électrochimique du matériau  $\text{LiMnO}_2$  lamellaire dans des batteries  $\text{Li//LiMnO}_2$ . Nous essaierons ensuite de comprendre l'évolution structurale du matériau en cours de cyclage.

L'ensemble des générateurs  $\text{Li//LiMnO}_2$  a été cyclé galvanostatiquement à l'aide d'un système informatisé conçu au laboratoire (19). Deux types de cyclage ont été réalisés : des cyclages en continu et d'autres à l'équilibre thermodynamique (O.C.V. Open Circuit Voltage). Une description plus détaillée de la cellule électrochimique utilisée, ainsi que des différents modes de cyclage, est donnée dans l'annexe II.

## **AII-2 : Etude électrochimique**

La figure AII-1 donne une vue d'ensemble des modifications de la courbe potentiel-composition, au cours du cyclage continu d'une cellule  $\text{Li//LiMnO}_2$  ( $J = 85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Comme cela est montré sur la figure AII-1a, l'allure du second cycle est complètement différente de celle du premier. La perte de capacité observée en première décharge est un phénomène général dans les oxydes  $\text{A}_x\text{MO}_2$  ( $A = \text{élément alcalin}$  et  $M = \text{élément de transition}$ ). Elle est liée à la difficulté de diffusion des ions alcalins pour des compositions voisines de la composition initiale ( $x = 1$ ).

Au cours des cycles suivants, un plateau apparaît aux alentours du potentiel de 3 volts, et s'aplatit au fur et à mesure. Après 12 cycles, il n'y a plus d'évolution notable de la courbe électrochimique. Ce phénomène se produit quelle que soit la valeur de la densité de courant  $J$ . Il faut remarquer que le nombre de cycles requis pour atteindre la stabilité de comportement électrochimique augmente avec la densité de courant.

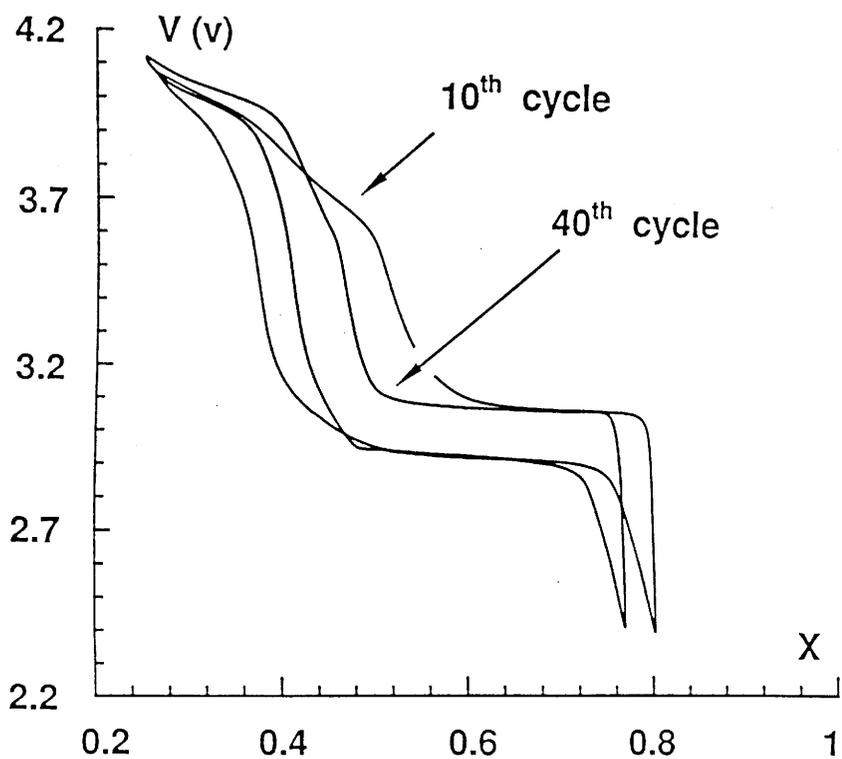
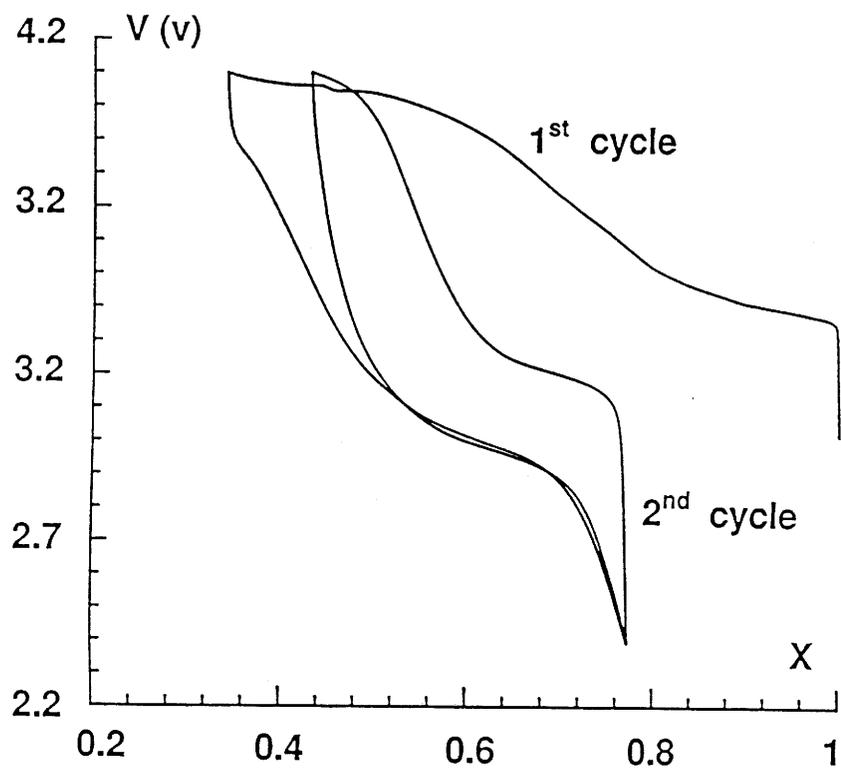


Fig. AII-1 : Vue d'ensemble des modifications de la courbe potentiel - composition en cyclage électrochimique continu d'une batterie  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$  ( $J = 85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

(a) premier et second cycle;

(b) dixième et quarantième cycle.

Pour mieux comprendre le comportement électrochimique, nous avons réalisé la première charge d'une batterie Li//LiMnO<sub>2</sub> à l'équilibre thermodynamique, avec la méthode O.C.V. (Fig. AII-2).

La première partie de la courbe ( $0,8 \leq x \leq 1$ ) est monotone. Les points OCV s'alignent jusqu'à 3,7 Volts, indiquant la présence d'une solution solide. Le potentiel n'évolue plus après une quarantaine d'heures de relaxation.

D'autre part, la seconde partie de la courbe ( $x < 0,8$ ) est complètement perturbée. Même si le critère de fin de relaxation ( $\Delta V \leq 0,1$  mV/h) est très strict, le matériau d'électrode positive n'est pas complètement stabilisé après avoir atteint ce critère. On peut en effet s'en apercevoir avec l'évolution du potentiel en fonction du temps, sur la figure AII-2. Par exemple, le potentiel OCV de la phase Li<sub>0,62</sub>MnO<sub>2</sub> après environ 1000 heures de relaxation, a baissé jusqu'à 3,55 Volts, c'est-à-dire moins que le potentiel OCV de la phase Li<sub>0,80</sub>MnO<sub>2</sub>. Ce comportement démontre que pendant la première désintercalation d'ions lithium, une réorganisation structurale a lieu, de façon continue. Celle-ci est directement en rapport avec la diminution de la quantité de lithium dans le matériau. De plus, le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre est très long, suggérant que l'énergie impliquée pour cette réaction est très faible, ou que l'énergie d'activation est assez élevée.

Egalement pour mieux comprendre le cyclage électrochimique, nous avons de nouveau réalisé une étude OCV, mais cette fois sur un matériau stabilisé électrochimiquement. La figure AII-3 présente les données obtenues pour la 41<sup>ème</sup> décharge (conditions OCV), en comparaison avec le 40<sup>ème</sup> cycle (cyclage galvanostatique avec  $J = 85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

La forte similarité entre les deux courbes de décharge souligne le fait que le matériau formé avec le cyclage est complètement stable entre 2,4 et 4,1 Volts. L'allure de la courbe de cyclage avec un matériau stabilisé est presque identique à celle publiée pour LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (20). Pour le plateau biphasé situé à 2,95 Volts, 0,26 électrons sont échangés (Li<sub>0,52</sub>MnO<sub>2</sub> à Li<sub>0,78</sub>MnO<sub>2</sub>). Puis, une brutale variation de potentiel est observée entre 2,95 et 3,85 Volts, suivie par un pseudo-plateau aux environs de 4,0

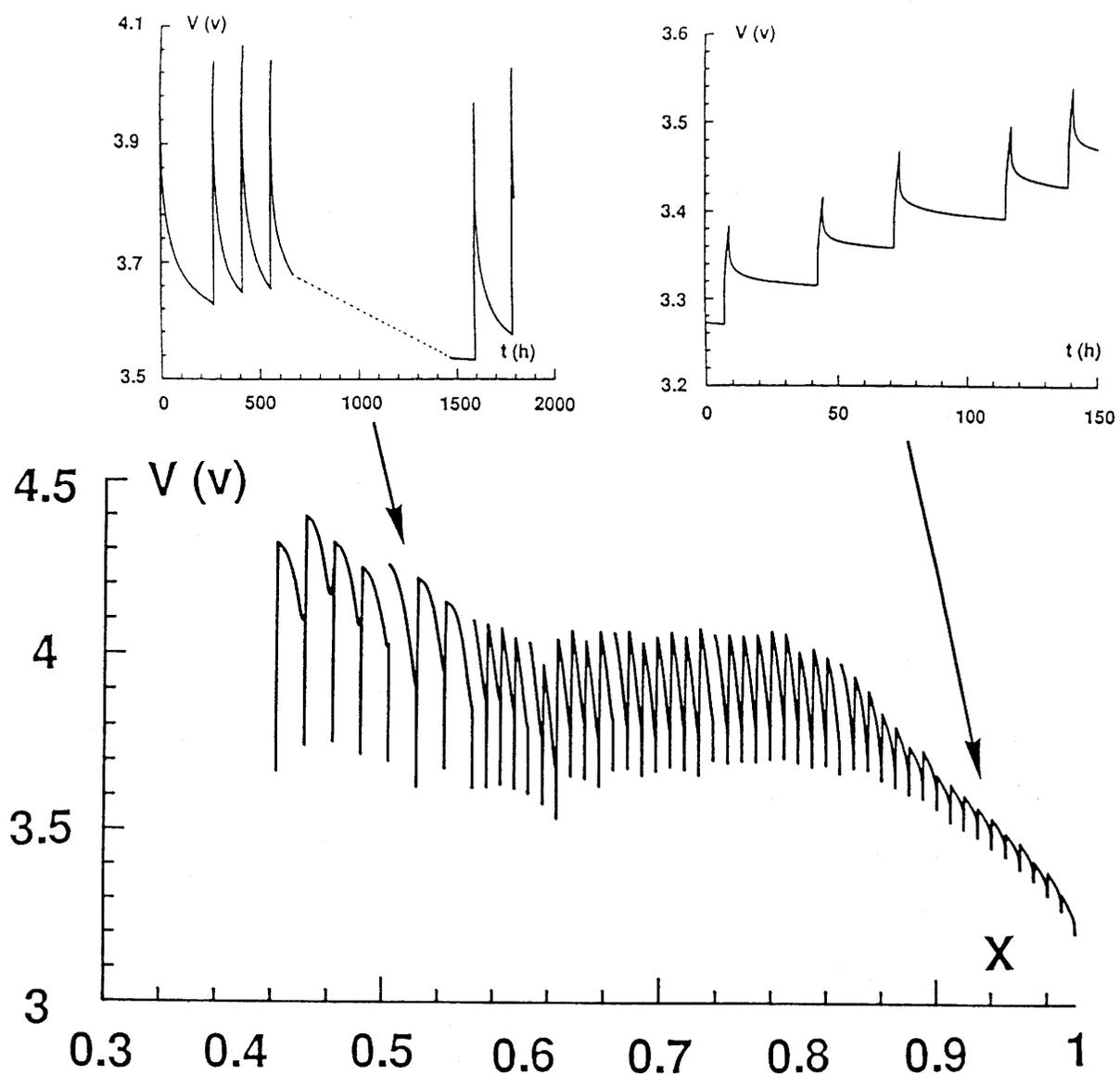


Fig. AII-2 : Première charge d'une batterie Li // LiMnO<sub>2</sub> à l'équilibre thermodynamique (O.C.V.). Le critère de fin de relaxation appliqué est  $\Delta V \leq 0,1$  mV/h.

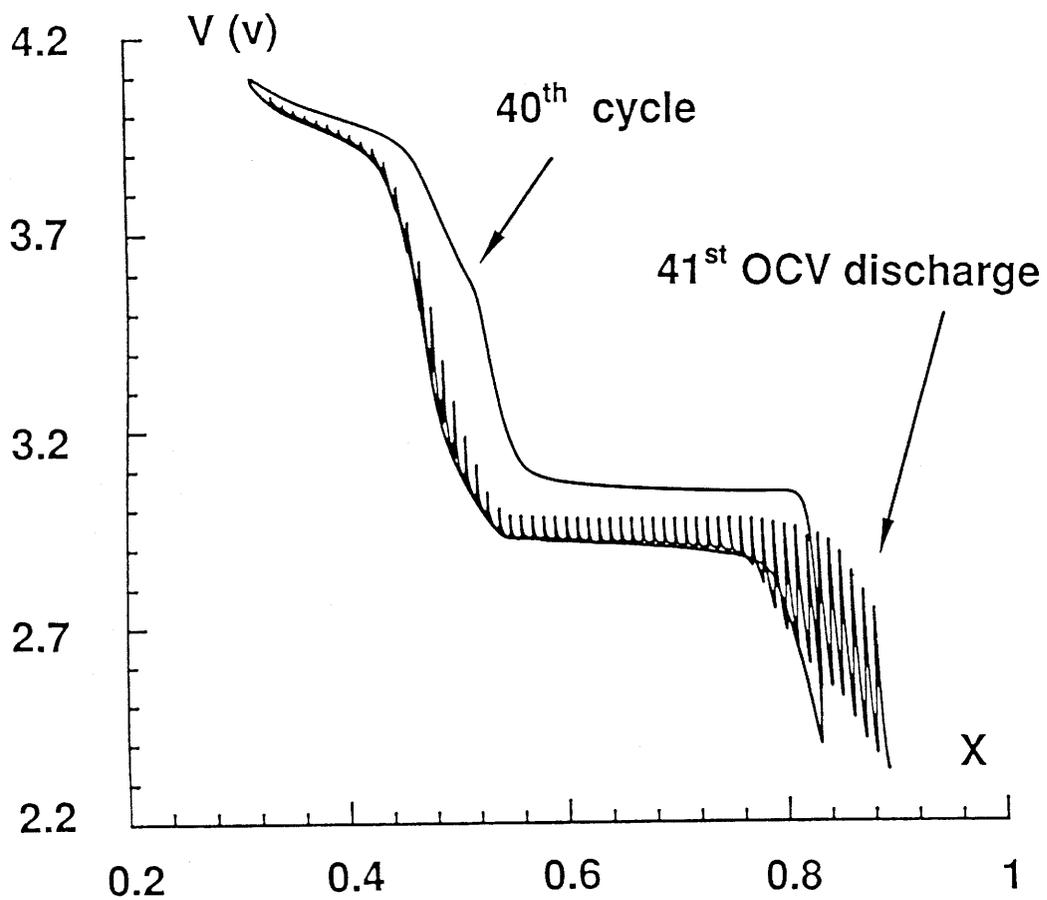


Fig. AII-3 : Superposition du 40<sup>ème</sup> cycle d'une batterie Li//LiMnO<sub>2</sub> obtenue en cyclage continu ( $J = 85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), et de la 41<sup>ème</sup> décharge à l'équilibre thermodynamique (O.C.V.). Le critère de fin de relaxation appliqué est  $\Delta V \leq 0,1 \text{ mV/h}$ .

Volts. On peut constater que la polarisation du plateau à 3 Volts est supérieure à celle observée pour celui situé à 4 Volts. D'autre part, un épaulement est visible à 3,6 Volts en charge, et non en décharge.

Un test de cyclage long a été réalisé avec une batterie Li//LiMnO<sub>2</sub>, entre 2,4 et 4,2 Volts, avec un régime de décharge lent (C/55). L'allure générale de la courbe de cyclage n'est pas modifiée au 100<sup>ème</sup> cycle par rapport au 40<sup>ème</sup>. Ceci démontre la stabilité du matériau formé durant le cyclage. Par contre, la capacité massique est presque réduite de moitié au bout de 100 cycles par rapport à la capacité initiale (Fig. AII-4).

### **AII-3 : Etude par diffraction des rayons X**

Pour mieux comprendre les modifications structurales résultant du cyclage électrochimique, une étude systématique par diffraction des rayons X des matériaux désintercalés puis réintercalés, a été menée.

#### **AII-3a : 1<sup>ère</sup> charge/décharge**

Les figures AII-5 et AII-6, montrent des diffractogrammes X de quelques matériaux choisis, récupérés lors du premier cycle électrochimique. Tous ces matériaux sont obtenus avec une charge ou décharge en cyclage galvanostatique continu ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) jusqu'à la composition désirée. Dans le cas du matériau LiMnO<sub>2</sub> ayant subi un cycle électrochimique complet, une décharge jusqu'à 1,59 Volts a été nécessaire pour atteindre la composition stoechiométrique. Des phases pures ont été obtenues pour les deux extrémités du domaine de composition étudié. Les phases désintercalées de la solution solide du début de la 1<sup>ère</sup> charge ( $0,8 < x \leq 1,0$ ) cristallisent dans le système monoclinique (groupe d'espace C 2/m), comme le matériau de départ. Par contre, les phases observées pour les taux de désintercalation les plus importants ( $0,32 \leq x < 0,50$ )

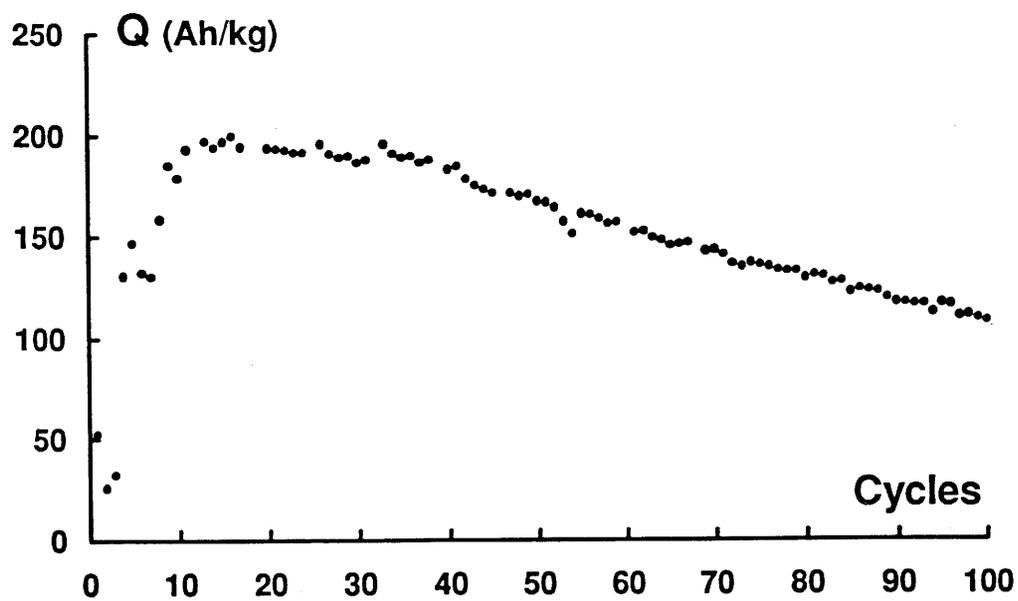


Fig. AII-4 : Evolution de la capacité massique  $Q$  d'une batterie Li // LiMnO<sub>2</sub> pour les 100 premiers cycles ( $J = 85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

cristallisent dans le système rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ). Toutes les compositions limites, dont nous parlons, sont des moyennes faites à partir de plusieurs expérimentations. En conséquence, elles ne doivent pas être considérées comme des limites exactes. Pour les compositions intermédiaires, les diffractogrammes de rayons X sont caractéristiques d'un mélange de deux phases, dont l'une est soit une phase monoclinique soit une phase rhomboédrique, et dont l'autre est une phase inconnue. Les paramètres de maille des matériaux récupérés au cours du premier cycle de batteries Li//LiMnO<sub>2</sub>, sont rassemblés dans le Tableau AII-1.

	matériau	phase monoclinique				phase hexagonale		phase inconnue
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	a (Å)	c (Å)	
première charge	LiMnO <sub>2</sub>	5.43	2.81	5.39	115.9			
	Li <sub>0.89</sub> MnO <sub>2</sub>	5.42	2.81	5.38	115.9			
	Li <sub>0.80</sub> MnO <sub>2</sub>	5.43	2.81	5.39	115.8			*
	Li <sub>0.70</sub> MnO <sub>2</sub>	5.43	2.81	5.38	115.4			*
	Li <sub>0.54</sub> MnO <sub>2</sub>					2.86	14.53	*
	Li <sub>0.46</sub> MnO <sub>2</sub>					2.87	14.64	
	Li <sub>0.32</sub> MnO <sub>2</sub>					2.85	14.65	
première décharge	Li <sub>0.51</sub> MnO <sub>2</sub>					2.85	14.64	
	Li <sub>0.55</sub> MnO <sub>2</sub>							*
	Li <sub>0.76</sub> MnO <sub>2</sub>	5.43	2.82	5.37	115.5			*
	Li <sub>0.80</sub> MnO <sub>2</sub>	5.41	2.82	5.37	115.4			*
	LiMnO <sub>2</sub>	5.41	2.82	5.38	115.6			

Tableau AII-1 : Paramètres de maille des matériaux récupérés au cours du premier cycle électrochimique de batteries Li//LiMnO<sub>2</sub>.

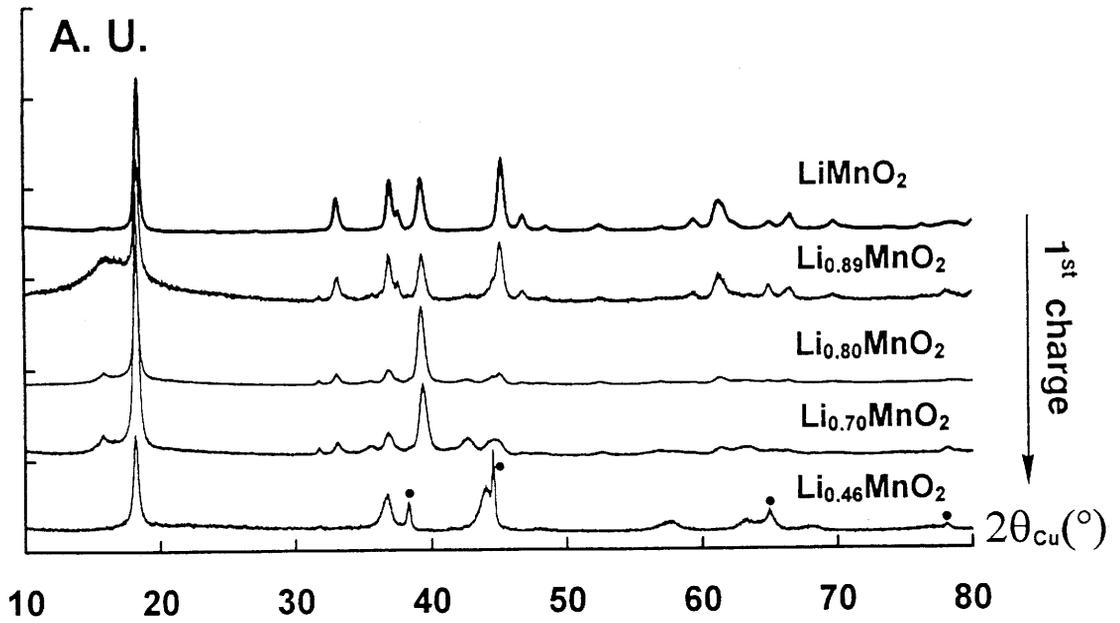


Fig. AII-5 : Superposition des diffractogrammes X de quelques matériaux  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  d'électrode positive de batteries  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$ , récupérées lors de la première charge ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

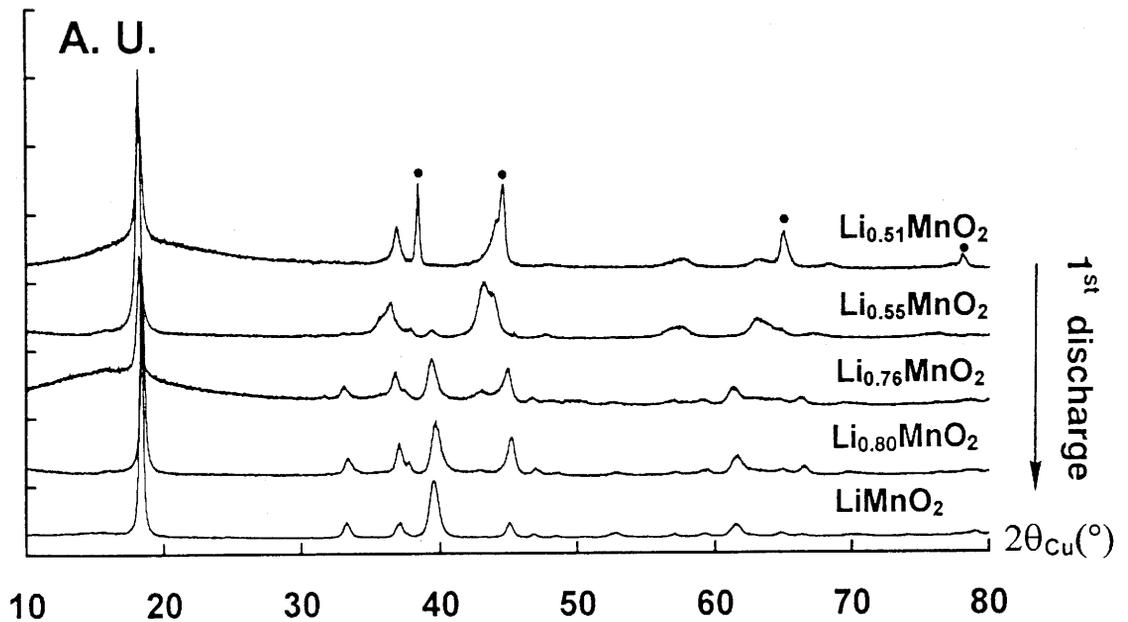


Fig. AII-6 : Superposition des diffractogrammes X de quelques matériaux  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  d'électrode positive de batteries  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$ , récupérées lors de la première décharge ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

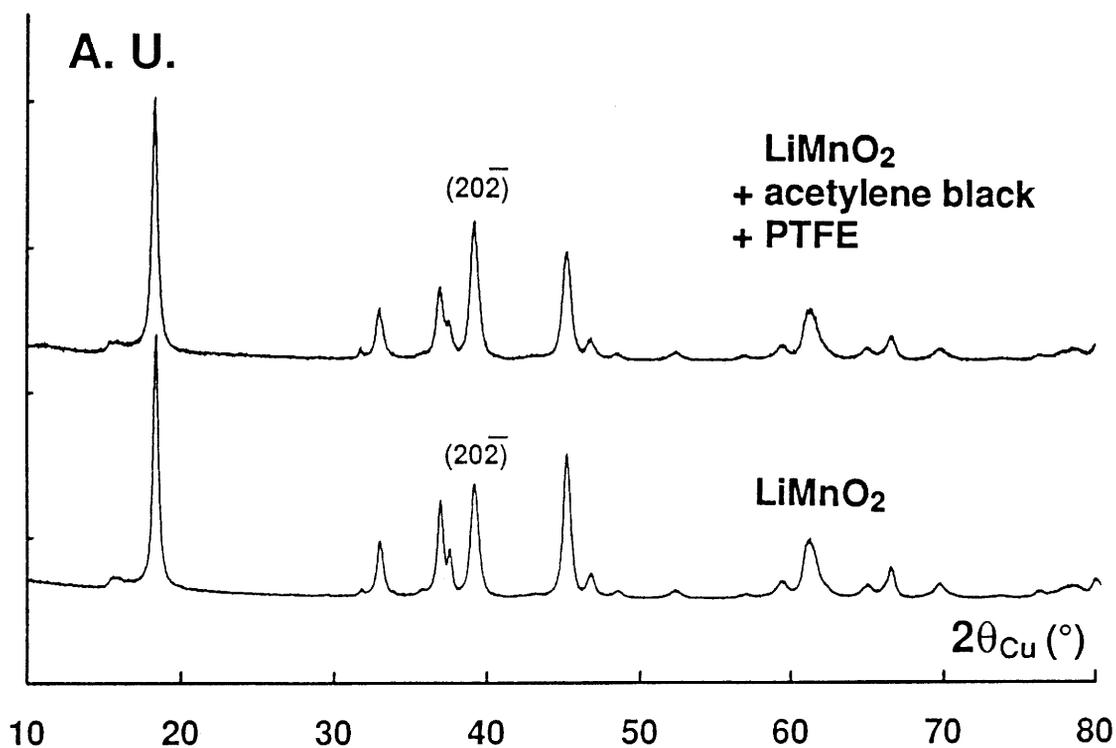


Fig. AII-7 : Comparaison des diffractogrammes X du même matériau LiMnO<sub>2</sub> :

(a) avant mise en forme de l'électrode;

(b) après mise en forme de l'électrode (LiMnO<sub>2</sub> + Téflon + carbone).

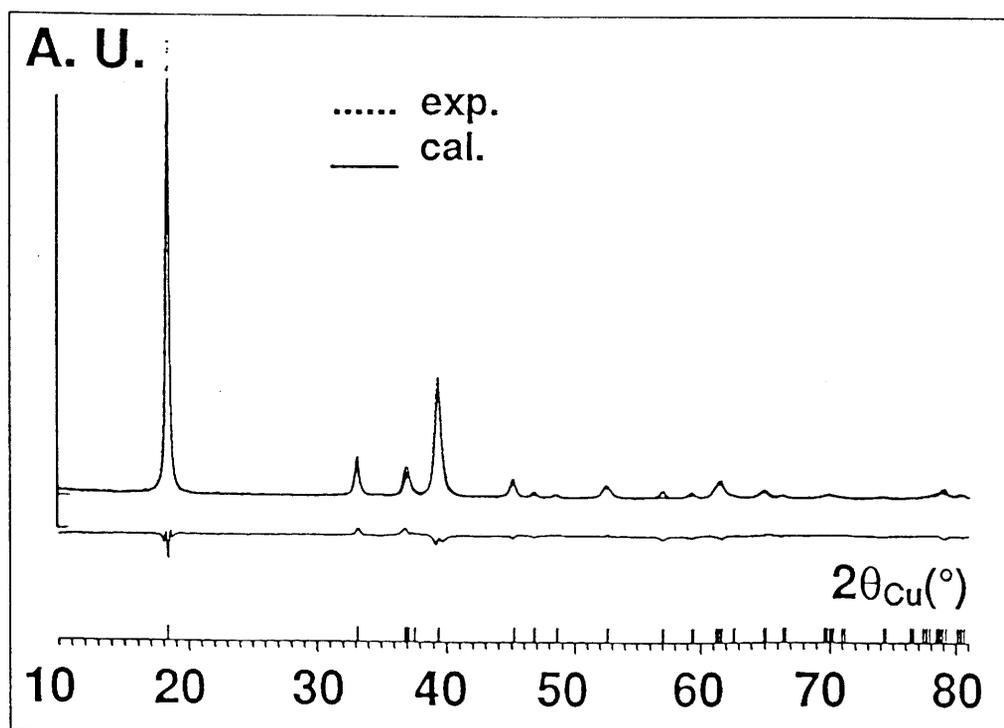


Fig. AII-8 : Superposition des diffractogrammes X expérimental et calculé par la méthode de Rietveld pour le matériau LiMnO<sub>2</sub> cyclé une fois, dans l'hypothèse [Li<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.08</sub>][Li<sub>0.08</sub>Mn<sub>0.92</sub>]O<sub>2</sub>.

Bien que les paramètres structuraux du matériau  $\text{LiMnO}_2$  obtenu après un cycle soient très proches de ceux de la phase initiale, l'allure de la courbe électrochimique montre très clairement que des modifications structurales importantes (c'est-à-dire une modification de la distribution cationique) ont eu lieu. Sur la figure AII-6, le diffractogramme X obtenu pour la composition  $\text{Li}_{0.80}\text{MnO}_2$  ressemble à celui de la phase de départ (Fig. AII-5). Au contraire, les intensités observées sur le spectre X de la phase  $\text{LiMnO}_2$  cyclée une fois (Fig. AII-6) semblent être très différentes. La comparaison de plusieurs résultats montre clairement que ces variations du spectre de diffraction X sont provoquées par une forte orientation préférentielle des cristallites, qui se produit certaines fois lors de la préparation des électrodes. La figure AII-7 illustre ces propos en comparant deux diffractogrammes du même matériau, l'un avant, et l'autre après mise en forme de l'électrode. Il est à signaler que le Téflon et le carbone utilisés sont amorphes, et ne présentent donc pas de raies de diffraction X.

### **AII-3b : Troisième charge / décharge**

Des batteries  $\text{Li//LiMnO}_2$  ont été cyclées à courant constant, avec un régime de décharge lent (C/300), entre 2,4 et 4,1 Volts. Les diffractogrammes X des matériaux récupérés à la fin de la troisième charge ( $\text{Li}_{0.28}\text{MnO}_2$ ) et décharge ( $\text{Li}_{0.94}\text{MnO}_2$ ) ont permis de déterminer que ces phases cristallisent respectivement dans les systèmes rhomboédrique et monoclinique (Fig. AII-9). Les paramètres de maille sont données dans le Tableau AII-2.

### **AII-3c : Evolution du matériau après 100 cycles**

Finalement, le matériau d'électrode positive d'une batterie  $\text{Li//LiMnO}_2$  récupérée après cent cycles, a été analysé par diffraction des rayons X (Fig. AII-10a). Le domaine de cyclage pour ce test électrochimique a été fixé entre 2,4 et 4,2 Volts au lieu

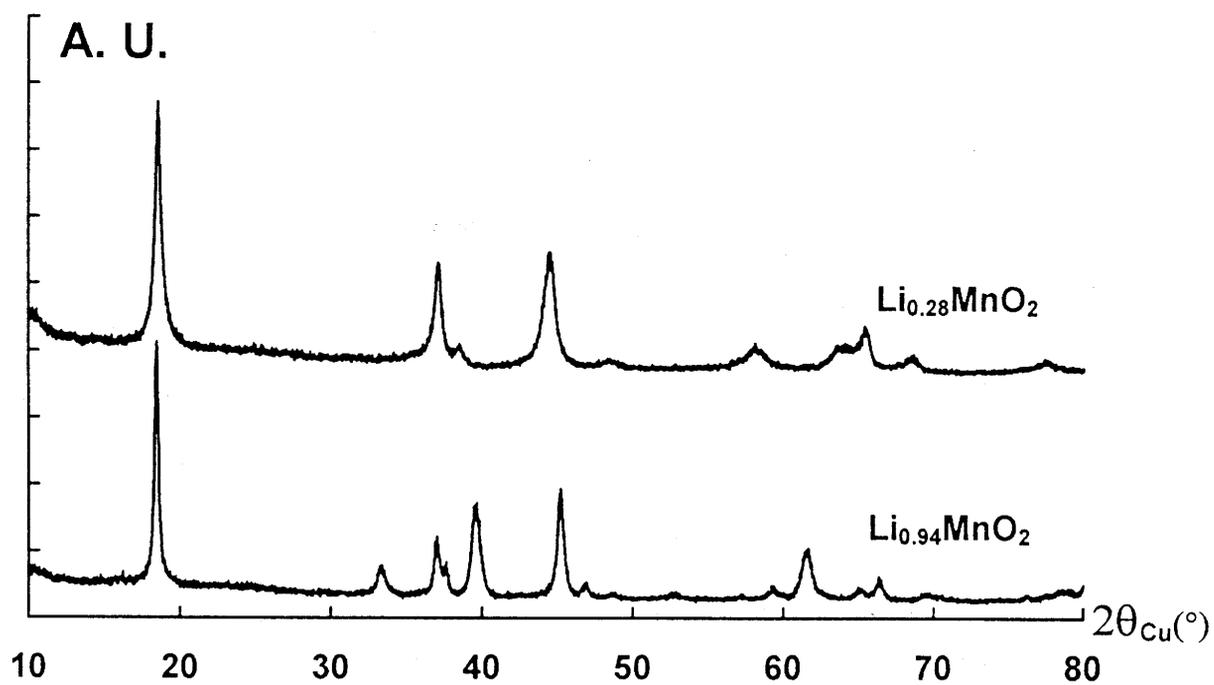


Fig. AII-9 : Superposition des diffractogrammes X des matériaux  $\text{Li}_{0.28}\text{MnO}_2$  et  $\text{Li}_{0.94}\text{MnO}_2$  récupérés lors du 3<sup>ème</sup> cycle.

de 2,4 à 4,1 Volts pour les autres expérimentations. Le diffractogramme X de l'électrode récupérée est très semblable à celui de la phase spinelle lithiée  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

Nous avons déjà discuté au paragraphe AI-6 de l'extrême similarité du diffractogramme de  $\text{LiMnO}_2$  lamellaire et de celui de  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . La principale différence que nous avons relevée, aux environs de  $65^\circ$  ( $2\theta$ ), permet à elle seule de distinguer l'un des matériaux par rapport à l'autre. La figure AII-10b compare dans l'intervalle  $63$ - $69^\circ$  ( $2\theta$ ), les spectres de diffraction X du matériau  $\text{LiMnO}_2$  lamellaire, de l'électrode récupérée et de la phase  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  [simulée à partir des données de la littérature (21)]. Cette comparaison montre de façon très claire qu'un matériau très proche de la phase  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  est formée après cent cycles.

#### **AII-4 : Etude structurale de type Rietveld**

Notre principal but était de mettre en évidence la redistribution cationique qui a lieu, afin d'expliquer les modifications irréversibles des courbes de cyclage. Parmi tous les matériaux étudiés, ayant subi un cyclage électrochimique, seuls ceux récupérés après un et trois cycles ont pu être analysés de façon approfondi par rayons X. Tous les essais d'affinement structuraux à partir des diffractogrammes de matériaux obtenus après une charge ou un cyclage long, ont échoué. Il est bon de préciser que ce type d'analyse est difficile à mener à bien, tant les matériaux d'électrode récupérés de batteries sont mal adaptés à une détermination structurale précise.

Dans tous les cas, les spectres de diffraction X ont été affinés par la méthode de Rietveld. La formulation générale  $(\text{Li}_x\text{Mn}_z)_{\text{interfeuille}}(\text{Mn}_{1-z}\text{Li}_y)_{\text{feuille}}\text{O}_2$  a été envisagée. Les positions atomiques prises comme hypothèse de départ ont été celles de  $\text{LiMnO}_2$  initial, obtenu par réaction de chimie douce à partir de  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  (22). Seule la distribution des atomes de manganèse issue de l'affinement Rietveld, peut être considérée comme significative. En effet, les analyses de rayons X sont sensibles à la densité électronique des ions, via les facteurs de diffusion. Les ions manganèse sont donc plus « visibles » que les ions lithium. Ceux-ci ont été distribués en supposant que

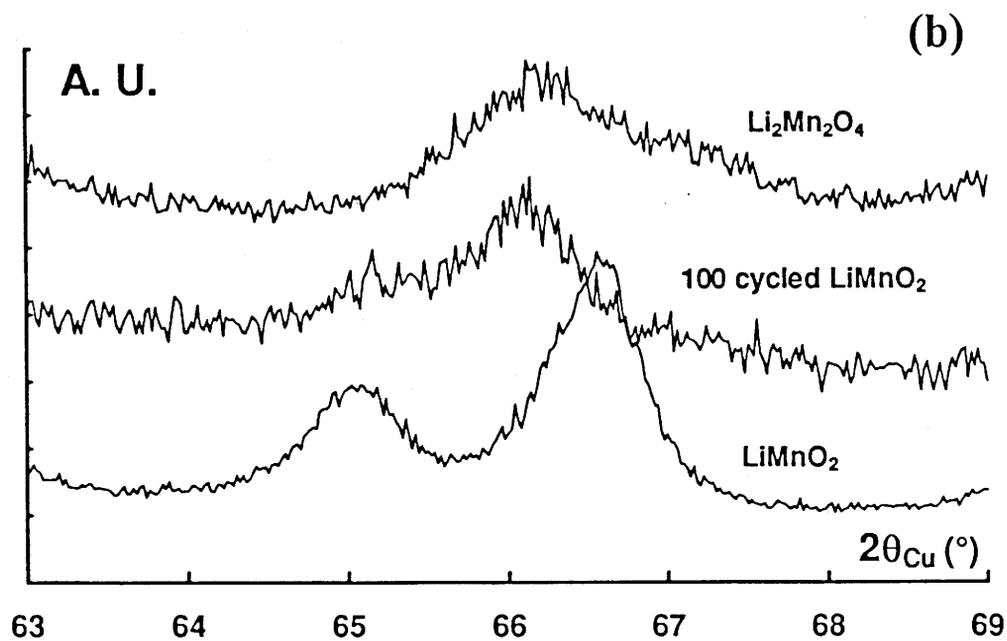
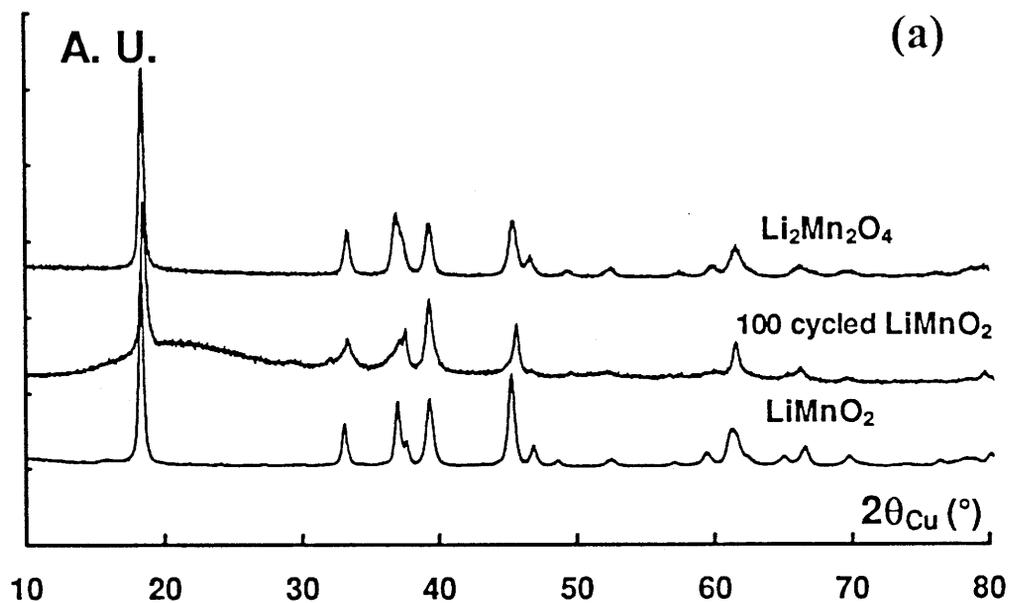


Fig. AII-10 : Comparaison des diffractogramme X du matériau d'électrode positive d'une batterie  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$  récupérée après 100 cycles, du matériau  $\text{LiMnO}_2$  initial et de la phase spinelle lithiée  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

(a) entre 10 et  $80^{\circ}$  ( $2\theta$ ),

(b) entre 63 et  $69^{\circ}$  ( $2\theta$ ).

les sites de l'interfeuille, où ils se situent dans la phase initiale, sont occupés en premier. En effet, les sites vacants du feuillet, normalement attribués aux ions manganèse, sont déstabilisés du point de vue électrostatique et donc occupés en dernier. Le résultat des affinements est résumé dans le Tableau AII-2. Les résultats détaillés sont répertoriés dans les Tableaux AII-2bis et AII-2ter. La figure AII-11 compare les diffractogrammes X expérimentaux et calculés. Les facteurs de reliabilité sont meilleurs pour la phase  $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$  (3 cycles) que pour  $\text{LiMnO}_2$  (1 cycle). Les valeurs  $\eta = 0,39$  et  $\nu < 0$  résultant de l'affinement de la phase  $\text{LiMnO}_2$  (1 cycle) semblent indiquer un matériau en cours de restructuration. Par contre, les valeurs  $\eta = 0,84$  et  $\nu > 0$ , moins surprenante pour ce type de phase, semble indiquer une stabilisation structurale.

Cependant, l'affinement de la phase  $\text{LiMnO}_2$  (1 cycle) a été conduit en introduisant une importante correction d'orientation préférentielle, permise par la méthode (Voir Tableaux AII-2i). La figure AII-8 compare les diffractogrammes X expérimental et calculé. Les résultats de l'affinement ne sont pas complètement satisfaisants (Tableau AII-2), mais confirme qu'une orientation préférentielle existe, et ceci selon la direction (010).

Comme nous l'indiquons dans le Tableau AII-2, la distribution cationique résultant du calcul pour  $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$  est  $(\text{Li}_{0,87}\text{Mn}_{0,13})(\text{Mn}_{0,87}\text{Li}_{0,07})\text{O}_2$ . Celle-ci doit être comparée à celle de la phase initiale  $(\text{Li}_{0,97}\text{Mn}_{0,03})(\text{Li}_{0,03}\text{Mn}_{0,97})\text{O}_2$ . Une grande proportion d'ions manganèse (13%) ont quitté leur site dans un feuillet  $\text{MnO}_2$ , pour occuper certains sites du lithium dans l'espace interfeuille. Ce mouvement d'ions manganèse, qui est irréversible dans les conditions de cyclage utilisées, explique les modifications irréversibles de la courbe de cyclage qui se produisent au cours des premiers cycles.

Même si les résultats d'affinement Rietveld de la phase  $\text{LiMnO}_2$  (1 cycle) ne sont pas très bons, on remarquera tout de même que la proportion d'ions manganèse ayant quitté leur site (8%) est intermédiaire à celle de la phase initiale (3%) et celle de  $\text{LiMnO}_2$  (3 cycles) (13%). Ceci s'inscrit dans la logique d'un mouvement progressif au cours du cyclage des ions manganèse.

Matériau	LiMnO <sub>2</sub>	LiMnO <sub>2</sub>	Li <sub>0,94</sub> MnO <sub>2</sub>	Li <sub>0,28</sub> MnO <sub>2</sub>
Traitement électrochimique	aucun	1 cycle	3 cycles	2,5 cycles
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	monoclinique	hexagonal (rhomboédrique)
Paramètres	a = 5,439 Å b = 2,809 Å c = 5,395 Å β = 115,9°	a = 5,419 Å b = 2,810 Å c = 5,385 Å β = 115,83°	a = 5,407 Å b = 2,820 Å c = 5,379 Å β = 115,70°	a = 2,865(2) Å c = 14,54(2) Å
Distance interfeuillet	4,85 Å	4,85 Å	4,85 Å	4,85 Å
Position de l'atome d'oxygène	(0.270,0,0.772)	(0.265,0,0.796)	(0.270,0,0.771)	-
Distribution cationique	(Li <sub>0,97</sub> Mn <sub>0,03</sub> )(Mn <sub>0,97</sub> Li <sub>0,03</sub> )O <sub>2</sub>	(Li <sub>0,91</sub> Mn <sub>0,09</sub> )(Mn <sub>0,91</sub> Li <sub>0,09</sub> )O <sub>2</sub>	(Li <sub>0,87</sub> Mn <sub>0,13</sub> )(Mn <sub>0,87</sub> Li <sub>0,07</sub> )O <sub>2</sub>	-
Facteurs de fiabilité	R <sub>B</sub> = 3,8 R <sub>wp</sub> = 9,9	R <sub>B</sub> = 11,5 R <sub>wp</sub> = 16,5	R <sub>B</sub> = 3,5 R <sub>wp</sub> = 10,0	-
Distances Li-O courtes (Å)	2.09 (x4)	2.10 (x4)	2.10 (x4)	-
Distances Li-O longues (Å)	2.33 (x2)	2.31 (x2)	2.31 (x2)	-
Distances Mn-O courtes (Å)	1.92 (x4)	1.92 (x4)	1.92 (x4)	-
Distances Mn-O longues (Å)	2.27 (x2)	2.27 (x2)	2.27 (x2)	-

Tableau AII-2 : Résultats des affinements Rietveld des matériaux LiMnO<sub>2</sub> et Li<sub>0,94</sub>MnO<sub>2</sub>.

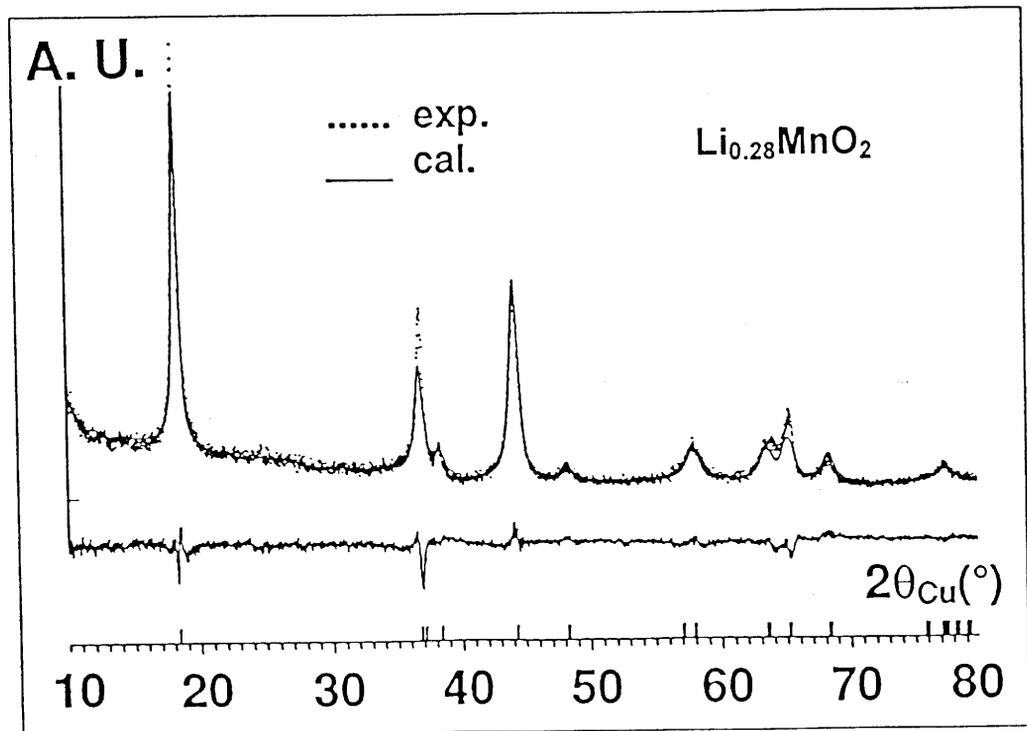
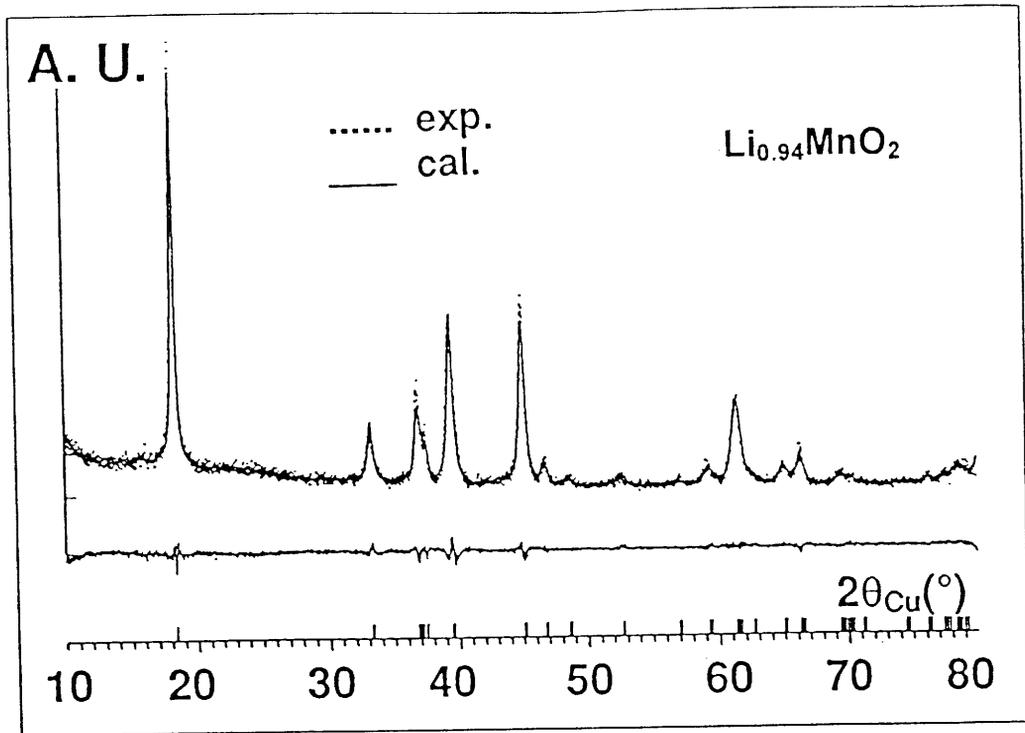


Fig. AII-11 : Superposition des diffractogrammes X expérimentaux et calculés par la méthode de Rietveld :

(a) pour  $\text{Li}_{0.28}\text{MnO}_2$  dans l'hypothèse  $[\text{Li}_{0.28}\text{Mn}_{0.09}]\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$ ;

(b) pour  $\text{Li}_{0.94}\text{MnO}_2$  dans l'hypothèse  $[\text{Li}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}][\text{Li}_{0.07}\text{Mn}_{0.87}]\text{O}_2$ .

Space Group : C 2/m a = 5,4067 (7) Å b = 2,8208 (4) Å c = 5,3792 (1) Å β = 115,705 (8) °			Constraints : n(Li1) = n(Mn2) n(Mn1) + n(Mn2) = 1 n(O) = 2 n(Li1) + n(Li2) = 0,94		
Atoms	Wyckoff positions			B(Å <sup>2</sup> )	Occupancy
Li1 (2d)	0,000	0,500	0,500	+ 1,2	0,869 (3)
Mn1 (2d)	0,000	0,500	0,500	+ 1,2	0,130 (3)
Mn2 (2a)	0,000	0,000	0,000	+ 0,4	0,869 (3)
Li2 (2a)	0,000	0,000	0,000	+ 0,4	0,071 (3)
O (4i)	0,2705 (4)	0,000	0,7718 (4)	+ 0,8	2,00
<b>CONDITIONS OF THE RUN</b>					
→ Temperature		300 K			
→ Angular range		10° ≤ 2θ ≤ 120°			
→ Step		0,02°			
→ Zero point		0,127 (2)			
→ Number of fitted parameters		20			
<b>PROFILE PARAMETERS</b>					
→ Fonction profile		Pseudo-Voigt			
→ ETA		0,84 (2)			
→ Halfwidth parameters		U = 0,47 (17) V = 0,45 (11) W = 0,02 (01)			
→ Preferential orientation		1,061 (2) along (001)			
<b>CONVENTIONAL RELIABILITY FACTORS</b>					
→ Rp = 12,9 % ; Rwp = 10,0 % ; Ri = 3,5 %					
→ χ <sup>2</sup> = 1,8					

Tableau AII-2bis : Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase Li<sub>0,94</sub>MnO<sub>2</sub> dans l'hypothèse d'une phase [Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>][Mn<sub>1-x</sub>Li<sub>y</sub>]O<sub>2</sub>

[n(Li1) = n(Mn2), n(Mn1) + n(Mn2) = 1, n(O) = 2 et n(Li1) + n(Li2) = 0,94].

Space Group : C 2/m $a = 5,4194 (5) \text{ \AA}$ $b = 2,8106 (8) \text{ \AA}$ $c = 5,3851 (8) \text{ \AA}$ $\beta = 115,832 (6)^\circ$			Constraints : $n(\text{Li1}) = n(\text{Mn2})$ $n(\text{Mn1}) + n(\text{Mn2}) = 1$ $n(\text{O}) = 2$ $n(\text{Li1}) + n(\text{Li2}) = 1$		
Atoms	Wyckoff positions			$B(\text{\AA}^2)$	Occupancy
Li1 (2d)	0,000	0,500	0,500	+ 1,2	0,910 (2)
Mn1 (2d)	0,000	0,500	0,500	+ 0,4	0,090 (2)
Mn2 (2a)	0,000	0,000	0,000	+ 0,4	0,910 (2)
Li2 (2a)	0,000	0,000	0,000	+ 0,4	0,090 (2)
O (4i)	0,2654 (8)	0,000	0,7963 (7)	+ 0,8	2,00
CONDITIONS OF THE RUN → Temperature 300 K → Angular range $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ → Step $0,02^\circ$ → Zero point $0,127 (2)$ → Number of fitted parameters 19					
PROFILE PARAMETERS → Fonction profile Pseudo-Voigt → ETA $0,392 (9)$ → Halfwidth parameters $U = 1,89 (4)$ $V = - 0,17 (1)$ $W = 0,080 (2)$ → Preferential orientation $1,874 (8)$ along (001)					
CONVENTIONAL RELIABILITY FACTORS → $R_p = 12,1 \%$ ; $R_{wp} = 16,5 \%$ ; $R_i = 11,5 \%$ → $\chi^2 = 9,6$					

Tableau AII-2ter : Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase  $\text{Li}_1\text{Mn}_1\text{O}_2$  dans l'hypothèse d'une phase  $[\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x][\text{Mn}_{1-x}\text{Li}_y]\text{O}_2$

$[n(\text{Li1}) = n(\text{Mn2}), n(\text{Mn1}) + n(\text{Mn2}) = 1, n(\text{O}) = 2 \text{ et } n(\text{Li1}) + n(\text{Li2}) = 1]$ .

## **AII-5 : Discussion générale à propos des modifications structurales induites par le cyclage électrochimique**

A partir de ces données, plusieurs points doivent être considérés :

Le premier concerne la distorsion structurale coopérative des octaèdres  $\text{MnO}_6$  provenant de l'effet Jahn-Teller du manganèse trivalent, qui conduit à une symétrie monoclinique à l'état réduit. Cette distorsion macroscopique disparaît avec l'oxydation lorsque la proportion de manganèse trivalent est trop faible pour imposer la distorsion macroscopique. Deux phénomènes vont dans le même sens : (i) les ions manganèse tétravalent (configuration  $t_2^3$ ) préfèrent un polyèdre isotrope, (ii) le hopping électronique entre les ions manganèse trivalents et tétravalents empêche toute distorsion macroscopique. Bien que la distribution des ions manganèse soit profondément modifiée pendant le cyclage électrochimique, les distances manganèse - oxygène déduites de l'affinement Rietveld sont inchangées. De plus, ces valeurs (voir Tableau AII-2) sont très proches de celles de citées pour la phase spinelle lithiée  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  (liaison courte : 1,96 Å, liaison longue : 2,27 Å (21) ). La similarité des valeurs de ces distances, déduites par diffraction des rayons X, méthode qui caractérise les « longues distances », montre que dans ces matériaux la déformation de l'empilement compact cfc d'oxygène est assez aisée. Pour la phase  $\text{LiMnO}_2$  de départ, comme pour les matériaux récupérés après un et trois cycles, les octaèdres distordus  $\text{LiO}_6$  sont beaucoup plus grand que les octaèdres  $\text{MnO}_6$ . Donc, on peut penser que les ions manganèse localisés dans ce type de site, sont à l'état trivalent, même dans le cas de la phase  $\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$  (troisième cycle). De plus, comme ces ions préfèrent les octaèdres distordus, ils tendent à stabiliser la distorsion structurale macroscopique. Ce comportement doit être opposé à celui observé pour  $\text{LiNiO}_2$ , qui cristallise dans le système rhomboédrique mais qui montre une distorsion locale des octaèdres  $\text{NiO}_6$  attribuée à l'effet Jahn-Teller du nickel trivalent (low spin  $t_2^6 e^1$ ) (23). Dans ce cas, l'écart à la stoechiométrie qui conduit à la

formulation  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$  impose la présence d'ions nickel divalent dans les sites du lithium, ce qui empêche la distorsion macroscopique de s'établir.

Le second point concerne les modifications de la distance interfeuillelet résultant du cyclage électrochimique. Pour les oxydes lamellaires, on sait que la distance interfeuillelet est directement reliée à la quantité de cations intercalés, ceux-ci faisant écran aux répulsions électrostatiques des couches d'oxygène (24). Donc, pendant la désintercalation du lithium, la distance interfeuillelet augmente dans l'ensemble du domaine de réversibilité. Les seules exceptions à cette règle générale sont les phases presque totalement désintercalées  $\text{Li}_\varepsilon\text{CoO}_2$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{NiO}_2$  (26). Mais, dans ces deux cas, ce comportement n'a pas été élucidé. Dans le cas des phases  $\text{Li}_\varepsilon\text{MnO}_2$ , récupérées au cours du cyclage, la distance interfeuillelet reste égale à  $4,85 \text{ \AA}$  pour les deux phases de composition extrême ( $\text{Li}_{0,28}\text{MnO}_2$  et  $\text{LiMnO}_2$ ) comme le montre le Tableau AII-2. Ce comportement doit être opposé à celui observé pour les matériaux  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  et  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  pour lesquels un accroissement de la distance interfeuillelet de  $0,05 \text{ \AA}$  et  $0,11 \text{ \AA}$ , respectivement, est observé lorsque  $0,5$  ion lithium est désintercalé de ces structures strictement bidimensionnelles (26). La présence d'une proportion importante d'ions manganèse dans l'espace interfeuillelet, renforce les liaisons entre les feuillelet  $\text{MnO}_2$ , qui empêchent l'accroissement de la distance interfeuillelet généralement observé pour les matériaux désintercalés. Ce comportement est en bon accord avec les observations de Morales et al. faites sur la désintercalation de la phase  $\text{Li}_{0,92}\text{Ni}_{1,08}\text{O}_2$  (25). Dans ce cas, la distance interfeuillelet s'accroît uniquement de  $0,02 \text{ \AA}$ , quand  $0,28$  ions lithium sont désintercalés. Pour la composition  $\text{LiMnO}_2$ , la distance interfeuillelet observée après plusieurs décharges reste constante, même si le nombre de manganèse présents dans les sites du lithium augmente de façon continue.

Le dernier point à considérer est l'anisotropie structurale de ces matériaux. La structure 2D résulte d'un ordre cationique dû à leur différence de taille dans un arrangement cfc d'oxygène. Quand il n'y a pas d'ordre, les matériaux cristallisent dans un système cubique avec une structure de type NaCl. Au contraire, les phases

lamellaires cristallisent dans le système rhomboédrique. Le rapport  $c/a$  des paramètres de la maille hexagonale permet d'évaluer l'écart par rapport à une maille cubique, et est donc caractéristique de l'anisotropie structurale (la valeur idéale observée pour une phase cubique en utilisant les paramètres hexagonaux est  $2\sqrt{6} \approx 4,90$ ). Cette valeur est de 5,00 dans le cas de  $\text{LiCoO}_2$ , alors qu'elle s'élève à 4,925 pour  $\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{1,02}\text{O}_2$  à cause de la présence d'ions nickel excédentaires dans le site du lithium. Pour  $\text{LiMnO}_2$ , le calcul est plus compliqué car la structure est monoclinique. Le paramètre hexagonal  $c$  correspond à  $3 \cdot c_{\text{mono}} \cdot \sin\beta$ , et le paramètre hexagonal  $a$  est une moyenne des valeurs de  $a_{\text{mono}}$  et  $b_{\text{mono}}$  [ $\sqrt{(a_{\text{mono}} \cdot b_{\text{mono}}) / \sqrt{3}}$ ]. La valeur  $c/a$  pour les différents matériaux est reportée dans le Tableau AII-3.

Matériau	$\text{LiMnO}_2$	$\text{Li}_{0,32}\text{MnO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	$\text{Li}_{0,28}\text{MnO}_2$	$\text{Li}_{0,94}\text{MnO}_2$
Traitement électrochimique	aucun	0,5 cycles	1 cycle	2,5 cycles	3 cycles
Valeur du rapport $c/a$	4,902	5,136	4,905	5,075	4,901

Tableau AII-3 : Valeur du rapport  $c/a$  pour quelques phases  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ , récupérés après cyclage électrochimique.

Pour tous les matériaux intercalés ayant une composition proche de  $\text{LiMnO}_2$ , le rapport  $c/a$  est proche de la valeur idéale d'une structure cubique, alors que pour les phases désintercalées ( $\text{Li}_{0,28}\text{MnO}_2$  et  $\text{Li}_{0,32}\text{MnO}_2$ ), cette valeur est de 5,075 et de 5.136 respectivement. Dans le cas de la phase  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ , la valeur de ce rapport pour est de 5,14 (26). Tous ces résultats soulignent clairement la faible anisotropie structurale pour ces oxydes de manganèse pseudo-lamellaires. Même si pour la phase de départ il n'y a que 3% de manganèse dans le site du lithium, le rapport  $c/a$  est caractéristique d'un empilement cfc presque parfait d'atomes d'oxygène, bien que les octaèdres  $\text{MnO}_6$  soient fortement distordus par l'effet Jahn-Teller.

## **AII-6 : Discussion générale**

La modification structurale observée pendant la désintercalation et la réintercalation du lithium dans la phase  $\text{LiMnO}_2$  lamellaire peut être résumée en deux étapes :

- Dans un premier temps, au cours de la première charge, lorsque la proportion de lithium décroît, les ions manganèse partent des feuillets  $\text{MnO}_2$  vers l'espace interfeuillelet pour contrebalancer de trop fortes répulsions  $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$  entre feuillets adjacents. Ce phénomène se produit très lentement, si bien que pour chaque composition, il est très difficile d'obtenir un état stabilisé. Cet effet est continu durant les premiers cycles jusqu'à obtention de la phase la plus stable;
- Dans un deuxième temps, au cours du cyclage, il y a une tendance à la redistribution des ions manganèse à l'intérieur même de l'espace interfeuillelet, dans le but de minimiser les répulsions électrostatiques. Simultanément, les lacunes de manganèse du feuillet ( $\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ) se réorganisent elles aussi de façon concertée. L'illustration de cette réorganisation est obtenue après un grand nombre de cycles, où le matériau d'électrode positive est très proche de la spinelle lithiée  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

Toutes ces modifications structurales sont illustrées sur les figures AII-12 et AII-13.

Tous ces matériaux ont une structure qui dérive d'un empilement anionique de type NaCl. En conséquence, la réorganisation structurale requiert uniquement des migrations individuelles d'ions manganèse qui ne demande pas trop d'énergie.

D'autre part, ce type de mouvement cationique a déjà été publié dans le cas de la délithiation de la phase lamellaire  $\text{LiVO}_2$  (27). Pour la composition  $\text{Li}_{0.15}\text{VO}_2$ , la distribution cationique  $\text{Li}_{0.15}\text{V}_{1/3}(\text{V}_{2/3}\square_{1/3})\text{O}_2$  a été déterminée. Par contre, la phase lamellaire  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$  est stable dans un large domaine  $0,3 < x \leq 1,0$ . De plus, après 1200 cycles électrochimiques, il n'a pas été mis en évidence de déplacement cationique (28). Pourtant, en augmentant la température ( $T = 150^\circ\text{C}$ ), la phase  $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$  se transforme irréversiblement en la structure spinelle  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  (29).

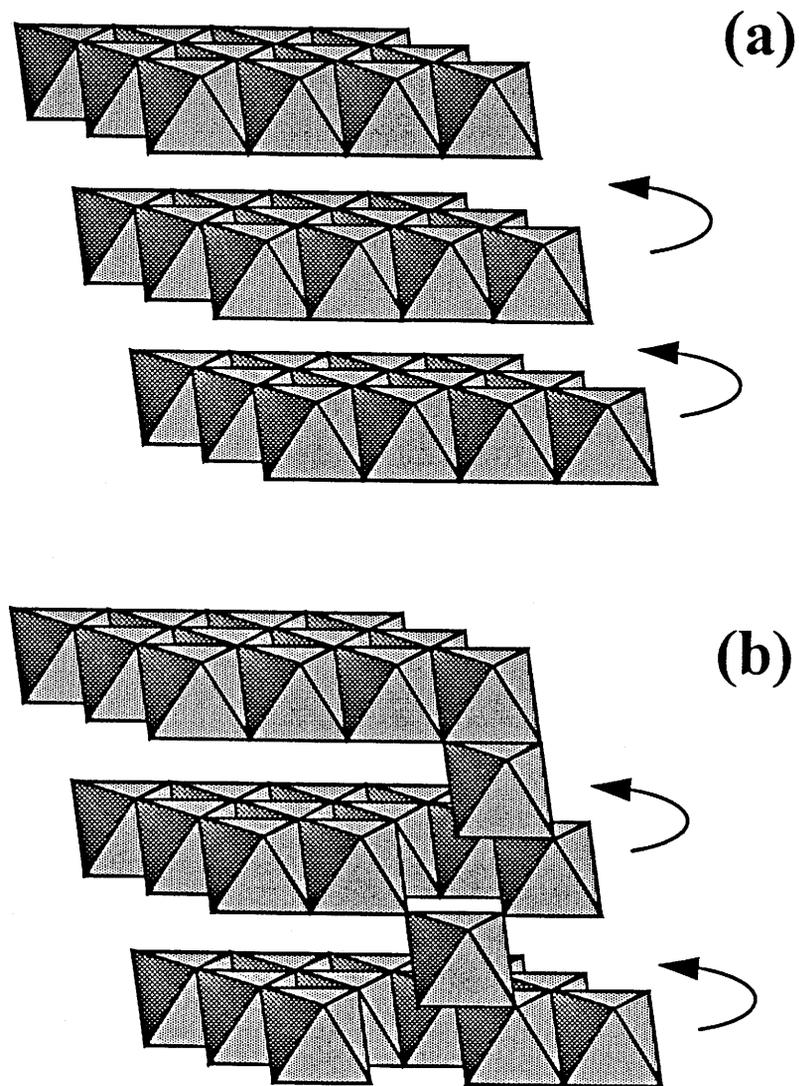


Fig. AII-12 : Représentation schématique des modifications structurales supposées de  $\text{LiMnO}_2$ , lors du cyclage électrochimique d'une batterie  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$  (première partie). Pour une meilleure compréhension seuls les octaédres  $\text{MnO}_6$  sont représentés.

- (a) structure lamellaire de type O3 du matériau initial  $\text{LiMnO}_2$ ,
- (b) structure intermédiaire résultant de la première phase de la réorganisation structurale, c'est-à-dire du passage de certains ions manganèse dans l'espace interfeuillet.

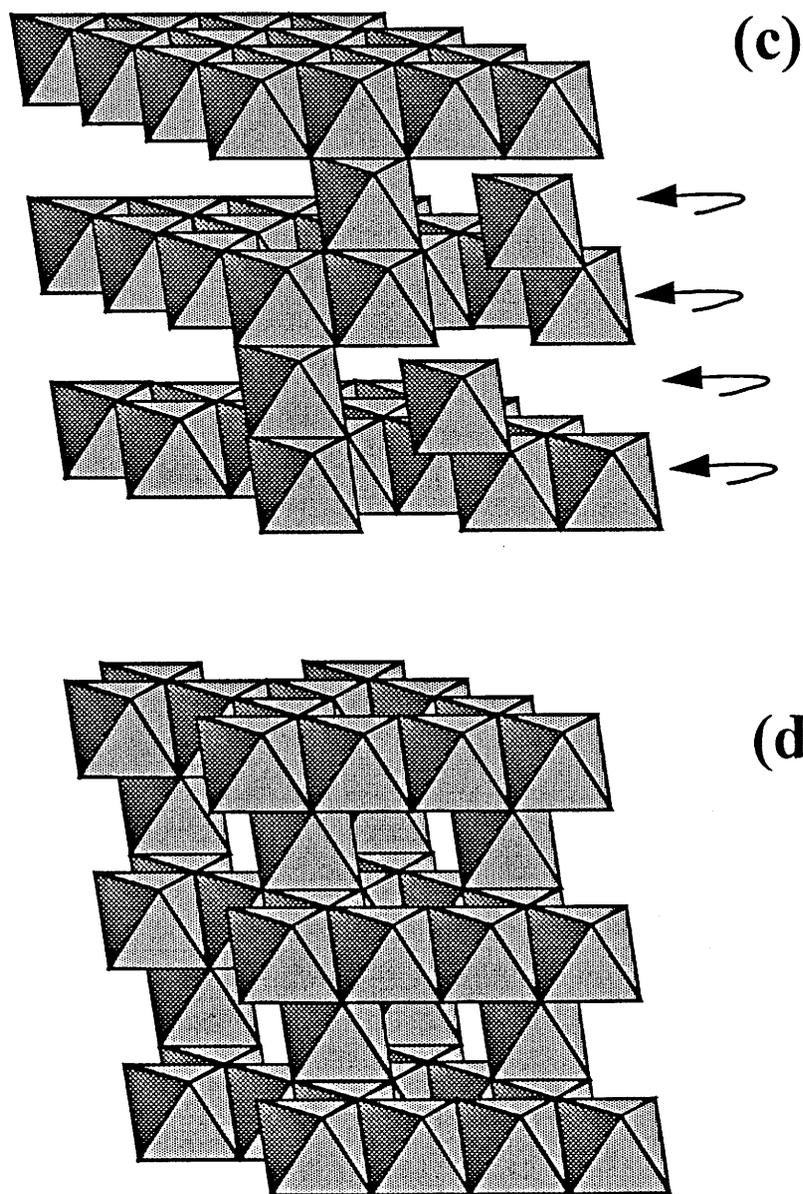


Fig. AII-13 : Représentation schématique des modifications structurales supposées de  $\text{LiMnO}_2$ , lors du cyclage électrochimique d'une batterie  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$  (seconde partie). Pour une meilleure compréhension seuls les octaédres  $\text{MnO}_6$  sont représentés.

- (c) structure résultant de la seconde phase de la réorganisation structurale, c'est-à-dire d'un mouvement à l'intérieur de chaque couche,
- (d) structure finale après réorganisation, c'est-à-dire structure tridimensionnelle de type spinelle.

**chapitre AIII :**

**Conclusion de la partie A**

## Conclusion de la partie A

Au cours de cette étude, nous avons synthétisé une nouvelle variété de  $\text{LiMnO}_2$  lamellaire, par échange lithium / sodium, à partir de la phase  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ . Ce matériau est métastable.

Puis, nous avons caractérisé cette phase essentiellement par diffraction des rayons X. Un affinement structural a été réalisé, conduisant à la formulation  $[\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}][\text{Li}_{0.03}\text{Mn}_{0.97}]\text{O}_2$ .

Cherchant à bénéficier du caractère bidimensionnel de cette phase, nous avons mené une étude électrochimique. Une évolution importante de l'allure de la courbe de cyclage est observée dans les premiers cycles. Celle-ci a été corrélée, grâce à une étude de diffraction des rayons X, à une transformation structurale en deux étapes. La première consiste en un mouvement des ions manganèse du feuillet  $\text{MnO}_2$  vers l'espace interfeuillet, lors de la désintercalation des ions lithium. La seconde est la réorganisation dans l'espace interfeuillet d'une part, et dans le feuillet d'autre part, respectivement des ions manganèse et des lacunes de manganèse. Cette réorganisation résulte vraisemblablement d'une minimisation des répulsions électrostatiques dans les différentes couches.

Le terme final de cette évolution est la formation après un nombre important de cycles, d'une phase proche de la phase  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

L'instabilité de la structure lamellaire pendant la désintercalation doit être discutée de façon générale, en considérant le comportement de toutes les phases  $\text{LiMO}_2$ , où M est un élément 3d. Nous nous sommes limités à dire que la formation de phase lamellaires résulte de la différence entre le rayon ionique du lithium et de celui du cation 3d. Quand ce matériau est formé soit sous une forme stable, soit sous la forme d'un composé métastable, la question se pose quant à la modification structurale à température ambiante avec la désintercalation de lithium. Goodenough a proposé un modèle cinétique commode, qui considère la stabilisation du cation 3d dans un site tétraédrique occupé, uniquement de façon momentanée, lors de la migration du cation 3d d'un octaèdre du feuillet vers un autre de l'espace interfeuillet (29).

L'instabilité de l'oxyde lamellaire durant la désintercalation résulte de la différence croissante entre le nombre de charges positives dans le feuillet et dans l'espace interfeuillet. Quand cette différence est trop importante, quelques cations migrent du feuillet vers l'espace interfeuillet dans le but de diminuer la différence de charge. Donc, on peut considérer que cet effet est directement relié à la covalence de la liaison M-O : plus la covalence est importante, plus la différence de charge est faible, et donc plus la stabilité de la structure est grande. Dans le but de vérifier ce modèle, les liaisons M-O ont été classées en prenant en compte l'ionicité, qui est directement reliée à l'électronégativité du cation. Nous avons reporté sur le Tableau AIII les valeurs d'ionicité des liaisons M-O de divers éléments 3d.

Élément 3d <sup>n</sup>	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$f_i(M^{n+}-O^{2-})$	0,63	0,59	0,59	0,63	0,51	0,51	0,51	0,47

Tableau AIII : Ionicité de la liaison  $M^{n+}-O^{2-}$  selon L. Pauling (30)

Pour  $Li_xCoO_2$  et  $Li_xNiO_2$ , qui ont des liaisons M-O très covalentes, la structure est stable durant la désintercalation. La liaison vanadium-oxygène est plus ionique, et une migration de vanadium est observé si un nombre trop important d'ions lithium est désintercalés. Quoiqu'il en soit, un petit domaine réversible est observé ( $0,7 < x < 1$ ), pour lequel il n'y a pas de modification de structure (27). Dans le cas du système  $Li_xMnO_2$ , les liaisons Mn-O sont si ioniques qu'aucun domaine de réversibilité n'a été détecté : une migration de manganèse a lieu dès que les ions lithium sont désintercalés.

Quand un important nombre d'ions manganèse a migré dans l'espace interfeuillet, le réseau manganèse-oxygène est voisin de celui d'une spinelle. De plus, cycle après cycle, le comportement électrochimique et l'étude structurale établissent clairement qu'on a tendance à obtenir un matériau de type spinelle. Ce comportement montre que la migration de manganèse se produit simultanément dans les feuillets et dans les espaces interfeuillets, pour finalement obtenir une distribution cationique de type spinelle. Ces migrations sont schématiquement

représentées sur les figures AII-12 et AII-13. Ceci pourrait expliquer l'observation de certains auteurs au sujet d'évolutions structurales au cours de cyclages électrochimiques, de LT-LiMnO<sub>2</sub> à Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (31), de HT-LiMnO<sub>2</sub> à Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (32) ou de A<sub>x</sub>MnO<sub>2±δ</sub> à une structure de type spinelle (33). On comprendra facilement que la forte ionicité des liaisons Mn-O soit à l'origine de cette réorganisation structurale.

Remarque :

Il faut noter qu'au cours de la rédaction de ce mémoire, un travail similaire a été reporté par A.R. Armstrong et P.G. Bruce (34). Ces auteurs ont obtenu dans des conditions voisines des nôtres une phase lamellaire, mais contenant toutefois un plus fort taux de manganèse dans l'espace interfeuille.

## Références

- (1) C. Delmas, J.J. Braconnier and P. Hagemuller, *Mat. Res. Bull.*, 17 (1982) 117.
- (2) J.P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier and P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.*, 3(1971) 1.
- (3) M.H. Rossouw, D.C. Liles and M.M. Thackeray, *J. Solid State Chem.*, 104 (1993) 464.
- (4) M. Jansen and R. Hoppe, *Z. anorg. Chem.*, 397 (1973) 279.
- (5) B. Fuchs and S. Kemmler-Sack, *Solid State Ionics*, 68 (1994) 279.
- (6) G. Charlot, *Chimie Analytique Quantitative*,  
*tome 1*, 159, Masson et Cie éditeur Paris (1969).
- (7) C. Delmas in « Chemical physics of intercalation »,  
*Ed. A.P. Legrand / S. Flandrois, Plenum Press New York* (1987) 209,
- (8) M. Trari, *Thesis (University of Bordeaux I, 1994)*.
- (9) A. Mendiboure, *Thesis (University of Bordeaux I, 1986)*.
- (10) M. Maazaz, *Thesis (University of Bordeaux I, 1982)*.
- (11) J. Rodriguez-Carjaval, *Collected of powder diffraction meeting*,  
*Toulouse (France)*, 127 (1990).
- (12) A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, *accepted*..
- (13) A. Rougier, S. Saadoune, P Gravereau, P. Willman and C. Delmas,  
*Solid State Ionics*, *submitted*.
- (14) J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, W. I. F. David and P.G. Bruce,  
*Rev. Chim. Minér.*, 21 (1984) 435.
- (15) A. Mosbah, A. Verbaere and M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.*, 18 (1983) 375.
- (16) R. Hoppe, G. Brachtel and M. Jansen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 417 (1975) 1.

- (17) K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J. B. Goodenough,  
*Mat. Res. Bull.*, 15 (1980) 783.
- (18) M.G. Thomas, W.I. Thackeray, J.B. Goodenough and P. Groves,  
*Mat. Res. Bull.*, 20 (1985) 1137.
- (19) A. Mendiboure and C. Delmas,  
*Computer Chem.*, 11 (1987) 153.
- (20) J.M. Tarascon and D. Guyomard,  
*J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2864.
- (21) M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce and J.B. Goodenough,  
*Mat. Res. Bull.*, 18 (1983) 461.
- (22) F. Capitaine, P. Gravereau et C Delmas,,  
*J. Electrochem. Soc.*, *in press*.
- (23) M. Ménétrier, A. Rougier and C. Delmas,  
*Solid State Ionics*, 90 (1994) 439.
- (24) C. Delmas and C. Fouassier,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, 420 (1976) 184.
- (25) J. Morales, C. Pérez-Vicente and J.L. Tirado,  
*Mat. Res. Bull.*, 25 (1990) 623.
- (26) I. Saadoune,  
*Thesis University Bordeaux I, 1992*.
- (27) L.A. de Picciotto, M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce and J.B. Goodenough,  
*Mat. Res. Bull.*, 19 (1984) 1497.
- (28) M. Broussely, F. Pertont, P. Biensan, JM. Bodet, J. Labat, A. Lecerf et C. Delmas,  
A. Rougier, J.P. Peres,  
*J. Power Sources*, (1995)
- (29) W.I.F. David, M.M. Thackeray, L.A. de Picciotto and J.B. Goodenough,  
*J. Solid State Chem.*, 67 (1987) 316.
- (30) L. Pauling, *La nature de la liaison chimique*, Presses Universitaires de France, 93 (1949).
- (31) J.N. Reimers, E.W. Fuller, E. Rossen and J.R. Dahn,  
*J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 3396.
- (32) R.J. Gummow, D.C. Liles and M.M. Thackeray  
*Mat. Res. Bull.*, 28 (1993) 1249.

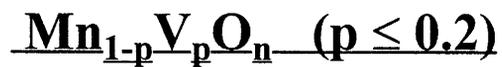
- (33) F. Lecras, S. Rohs, M. Anne and P. Strobel,  
*J. Power Sources*, 54 (1995) 319.
- (34) A.R. Armstrong et P.G. Bruce,  
*Nature*, 381 (1996) 499.

**PARTIE B**

**PREPARATION,**

**ETUDE STRUCTURALE et ELECTROCHIMIQUE**

**des BIOXYDES de MANGANESE DOPES**



**chapitre B-I**

**PREPARATION DES BIOXYDES**

**DE MANGANESE DOPES  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  ( $p \leq 0.2$ )**

## **BI-1 Introduction**

Des travaux portant sur l'étude des oxydes mixtes de vanadium et de manganèse, ont été réalisés au laboratoire. Notamment, il a été remarqué que les matériaux ayant un rapport V / Mn faible, possèdent des propriétés électrochimiques très favorables par rapport aux oxydes de manganèse. Cette constatation est illustrée par la figure BI-1, où sont comparées les courbes de cyclage galvanostatique ( $J = 40\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) des matériaux  $\beta\text{-MnO}_2$  et  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .

## **BI-2 Préparation:**

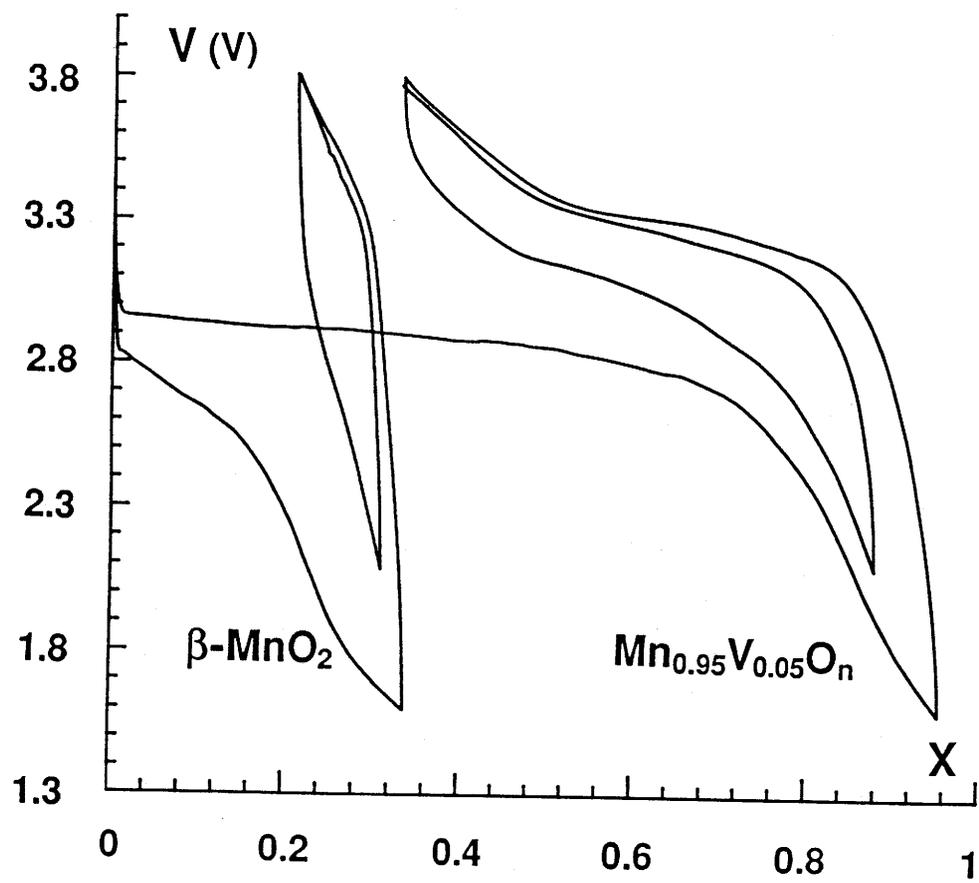
### **BI-2a Mode opératoire:**

Contrairement aux travaux réalisés dans d'autres laboratoires, nous avons décidé de synthétiser des bioxydes de manganèse dopés en suivant une préparation typiquement employée pour la synthèse des bioxydes de manganèse de type  $\beta$ .

Le précurseur employé est un nitrate de manganèse hydraté  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  puisque celui-ci chauffé sous oxygène à  $+ 2^\circ\text{C}/\text{min}$ , puis 4 heures à environ  $400^\circ\text{C}$  conduit à la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ .

Au cours de cette étude, la proportion de dopant a variée de 1% à 20% d'atomes de vanadium par rapport à la quantité totale d'atomes de vanadium et de manganèse.

1) L'introduction du dopant est faite par voie liquide. Un solvant (tel que l'eau oxygénée) solubilise le matériau vanadié source du dopant (tel que  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) et le nitrate de manganèse hydraté est ajouté à cette solution. L'ensemble est également une solution. L'importance de cette étape sera soulignée au cours des paragraphes BI-2b et BI-3c. Cette étape garantit un mélange homogène.



**Fig. BI-1** : Comparaison entre le cyclage électrochimique des batteries Li //  $\beta\text{-MnO}_2$  et Li //  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

- 2) Cette solution est chauffée ( $T > 100^{\circ}\text{C}$ ) pour réaliser une coprécipitation du manganèse et du vanadium. C'est le départ de l'eau qui provoque la co-précipitation.
- 3) Puis, le précipité déshydraté est porté à une température de l'ordre de  $200^{\circ}\text{C}$  à l'air afin de provoquer le départ des groupements  $\text{No}_x$ .
- 4) Nous avons réalisé par la suite un recuit de la poudre obtenue, entre  $200^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ , pendant 4 heures sous flux d'oxygène avec une montée en température de  $+2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , et une trempe par arrêt du four en fin de manipulation.
- 5) Nous verrons par la suite qu'un traitement acide ( $\text{HNO}_3 / 0,2 \text{ M} / 3 \text{ heures}$ ) de la poudre recuite permet de la purifier, en éliminant les impuretés (voir BI-6).

#### **BI-2b Choix du solvant du dopant :**

Le pentoxyde de vanadium étant un oxyde acide, une base telle que l'hydroxyde de sodium est à même de le solubiliser. Mais, des solvants comme l'eau oxygénée ou l'acide nitrique dilué ont été préférés, car permettant l'obtention après chauffage de la solution, du fait de leur caractère oxydant, de bioxydes de manganèse dopés  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  très proches de  $\beta\text{-MnO}_2$ . Dans le cas de l'hydroxyde de sodium, une forte proportion de sesquioxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  est recueilli avec  $\beta\text{-MnO}_2$ , après pyrolyse de la solution. D'autre part, les ions  $\text{Na}^+$  alors présents dans la phase, ne peuvent pas être éliminés.

Lorsque cette solution est chauffée, une précipitation a lieu. Le pH de la solution est imposé par le solvant. Dans le cas de l'eau oxygénée (3%), il est égal à 2.

#### **BI-2c Phase de précipitation :**

Des échantillons du précipité ont été prélevés en cours de précipitation. Une analyse élémentaire (Inductive Coupled Plasma) a permis de déterminer le rapport V/Mn pour les différents prélèvements. Ceux-ci sont représentés dans le Tableau BI-1.

A partir de ces résultats, on peut dire que la plus grande partie du vanadium précipite au début de la phase de précipitation. Le matériau obtenu est donc hétérogène au niveau de sa composition.

	couleur après recuit à 400°C	rapport massique V/Mn	% molaire de V/Mn+V
1 <sup>er</sup> prélèvement	rouge foncé	8.8	90.5
2 <sup>me</sup> prélèvement	rouge orangé	4.3	82.3
matériau restant	gris-noir	$4 \cdot 10^{-3}$	0.2

Tableau BI-1 : Données sur les poudres obtenues après prélèvements échelonnés au cours de la précipitation.

#### BI-2d Phase de recuit :

Après départ de l'eau et des groupements  $\text{NO}_x$ , la poudre récupérée est recuite sous oxygène à une température comprise entre 200 et 480°C.

Une analyse thermogravimétrique d'un bioxyde de manganèse dopé «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  » non recuit est présentée sur la figure BI-2. Nous entendons par «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  » non recuit, le matériau résultant de la « calcination » à 200°C d'une solution de nitrate de manganèse  $(1-p)[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}]$  et de  $(p/2)[\text{V}_2\text{O}_5]$  dans l'eau oxygénée. Cette analyse thermogravimétrique est comparée avec celle du nitrate de manganèse  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$ . Les conditions d'analyse sont identiques à celles choisies pour le recuit décrit ci-dessus (sous oxygène,  $+2^\circ\text{C}/\text{mn}$ ). Sur la figure BI-2a, un encart permet de mieux observer la perte de masse de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  entre 200 et 900°C, éliminant

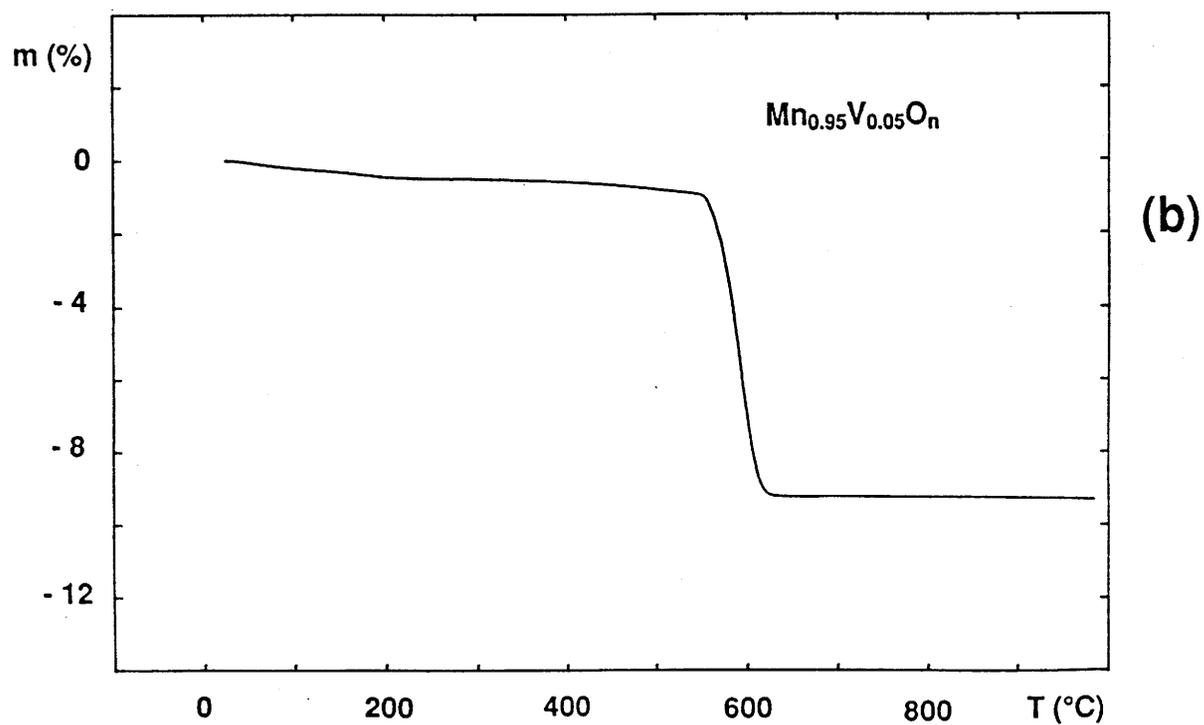
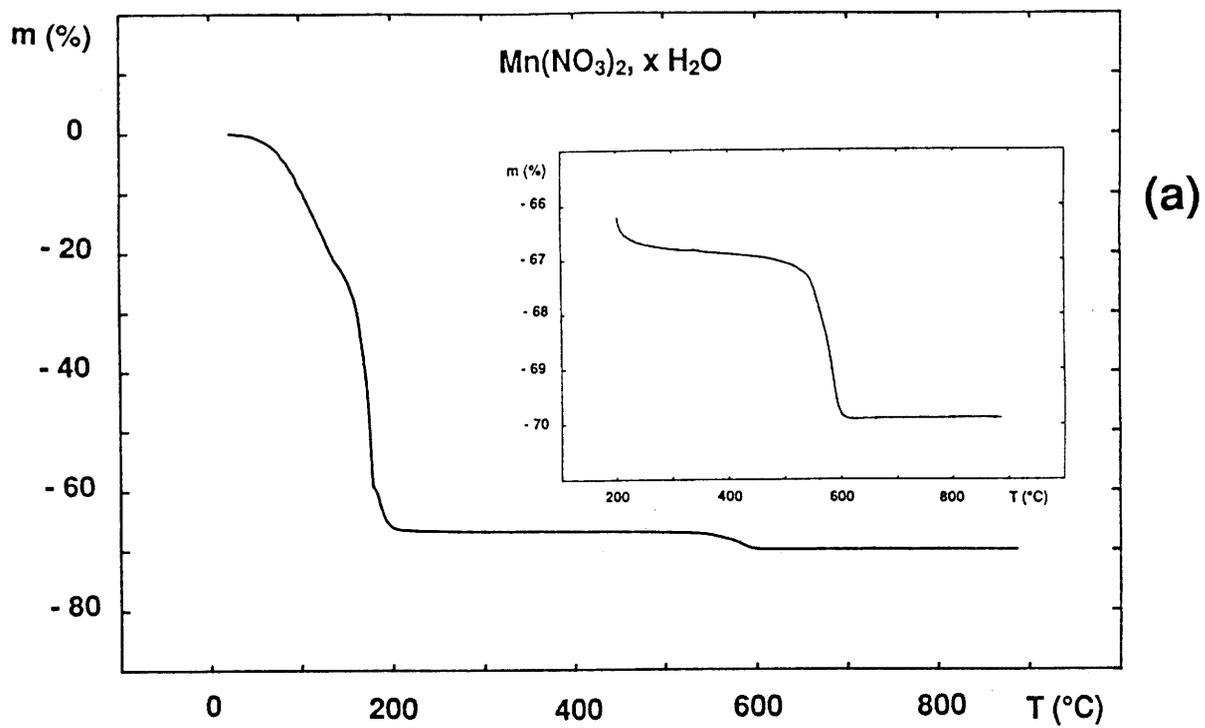


Fig. BI-2 : Thermogravimétrie sous courant d'oxygène des matériaux :

(a)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2, x \text{H}_2\text{O}$  et (b)  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .

ainsi en grande partie le début de la courbe correspondant à la perte d'eau et de vapeurs nitreuses. C'est donc cette courbe que l'on comparera à la figure BI-2b.

On peut observer sur les deux thermogrammes deux paliers de perte de masse quasiment identiques :

- le premier est en fait un pseudo-plateau entre 200°C et 500°C environ. Un calcul de gain de masse à partir de l'oxyde  $Mn_2O_3$  stoechiométrique et très stable, obtenu en fin de traitement à 900°C, permet de situer le domaine de stabilité du bioxyde de manganèse stoechiométrique  $\beta-MnO_2$ , entre 380 et 400°C. La zone de température allant de 400 à 500°C correspond au domaine d'existence des bioxydes de manganèse non-stoechiométriques  $MnO_{2-x}$ .
- le second est un plateau correspondant au domaine de stabilité du sesquioxyde  $Mn_2O_3$ . Celui-ci s'étend de 600 à plus de 1000°C. Dans le cas des matériaux dopés, le vanadium est présent à ces températures sous la forme de la phase  $Mn_2V_2O_7$  identifié par diffraction des rayons X après récupération du matériau en fin d'analyse. La perte de masse associée à la présence de cette phase, à cause de la faible quantité de vanadium dans le matériau, n'est pas visible sur le thermogramme.

### **BI-3 Caractérisation par diffraction des rayons X.**

#### **BI-3a Influence de la température de recuit :**

L'évolution du spectre de diffraction X pour une composition donnée,  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_n$ , est montrée en fonction de la température de recuit sur la figure BI-3. Il est ainsi possible de constater que le spectre du matériau  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_n$  obtenu entre 400 et 450°C, est très voisin de celui du bioxyde de manganèse  $\beta-MnO_2$  ainsi que le

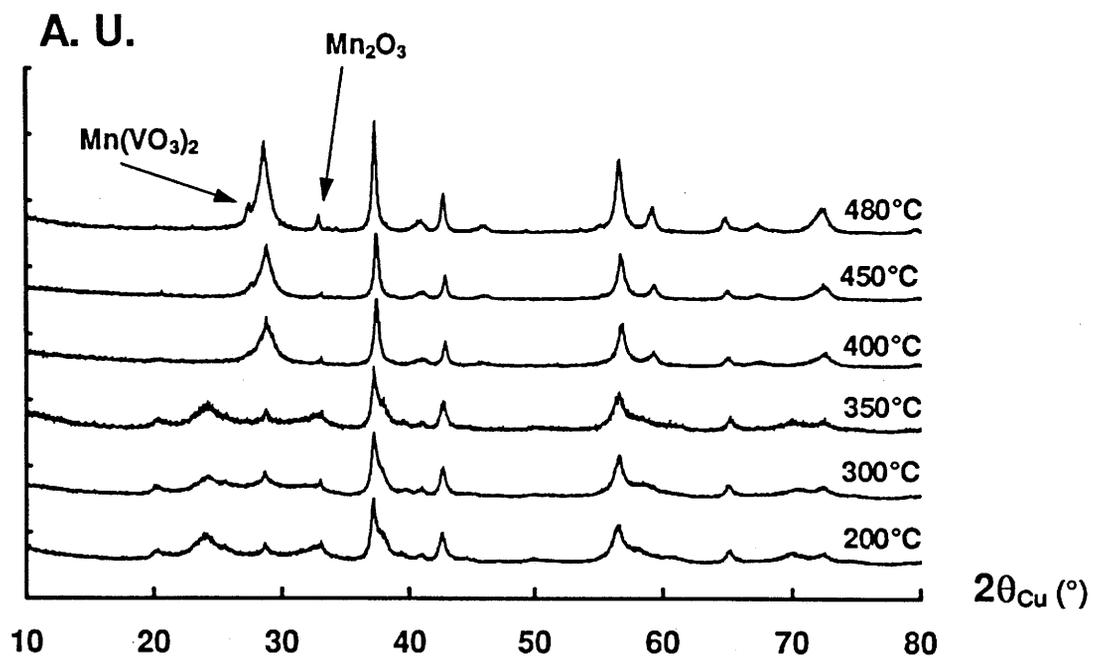


Fig. BI-3 : Evolution du spectre de diffraction X du matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  en fonction de la température

montre la figure BI-3. C'est la raison pour laquelle nous avons plus particulièrement étudié les phases recuites à 400°C. Pour des températures plus faibles, le spectre est différent de celui de  $\beta\text{-MnO}_2$ . Pour des températures supérieures à 450°C, la proportion de sesquioxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  augmente rapidement. Ces observations peuvent être directement corrélées aux analyses thermiques.

De plus, les raies attribuées à  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  sont beaucoup plus visibles sur le spectre X de la poudre recuite à 480°C par rapport à celui du matériau recuit à 400°C. Cela dénote d'une cristallinité plus importante. Il est probable que sous l'effet de la température, le vanadium inséré dans le réseau cristallin du « bioxyde de manganèse modifié » soit déstabilisé, et ait tendance à former la phase mixte vanadium-manganèse la plus stable, i.e.  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$ .

### **BI-3b Evolution avec le pourcentage d'élément dopant :**

D'autre part, l'évolution du spectre de diffraction des rayons X en fonction du pourcentage d'élément dopant, pour des poudres recuites à 400°C sous oxygène, est présenté sur la figure BI-4. La présence des trois phases d'impureté y est mentionnée. Leur apparition en fonction de la proportion de dopant dans la composition, décrite ci-dessus, peut être vérifiée sur cette figure.

On pourra remarquer également le fort élargissement des raies de diffraction X (h,k,0) entre le bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ , le bioxyde de manganèse traité à l'eau oxygénée  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$  (préparation identique aux matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  sans adjonction de vanadium), et le matériau  $\text{Mn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_n$ . Pour des dopages plus importants, l'évolution est beaucoup plus faible, et son observation est gênée par la présence des raies de diffraction X attribuées aux impuretés. L'utilisation de l'eau oxygénée en tant que solvant, induit des changements au niveau du spectre de diffraction X qui sont accentués par le dopage.

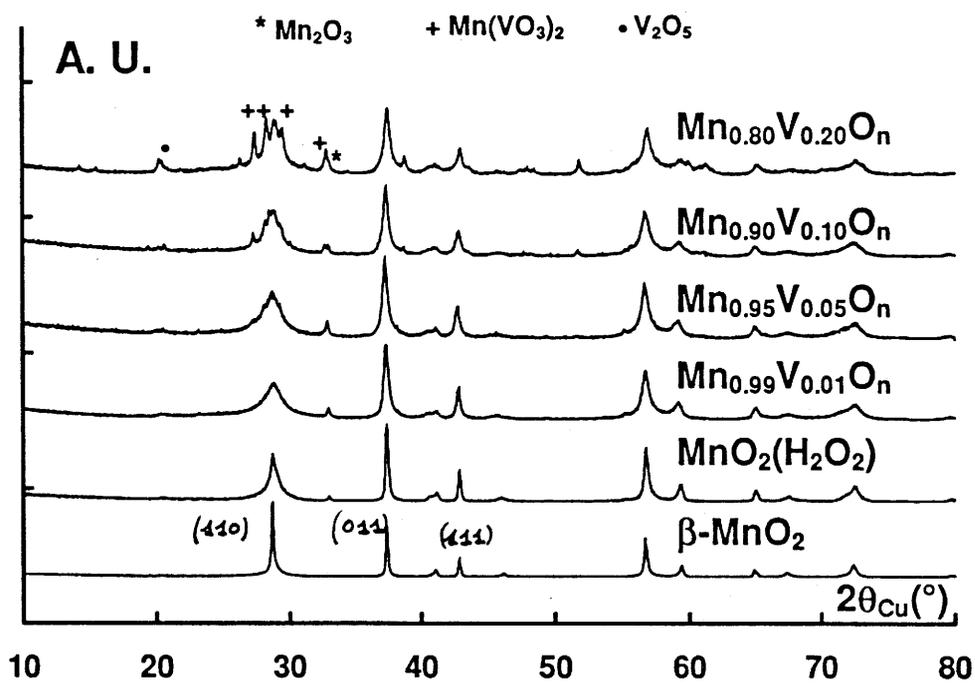


Fig. BI-4 : Evolution du spectre de diffraction des rayons X des matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  en fonction du pourcentage p d'élément dopant.

L'élargissement des raies est fluctuant, mais est particulièrement sensibles pour les raies de diffraction X (h,k,0). On en déduit que la longueur de corrélation est plus faible dans le plan de base (a,b) de la maille rutile par rapport aux plans perpendiculaires à (a,b). Ceci pourrait être dû à une taille de grain plus faible que pour le bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ , et/ou à une densité de défauts importante selon les axes a et/ou b. La taille des grains a été évaluée suivant les directions [110], [011] et [111] par la formule de Scherrer lorsque cela a été possible. En effet, la formule de Scherrer permet de déterminer la taille (t) des particules dans une direction [hkl] donnée, si l'on admet que l'élargissement résulte exclusivement de la taille des particules (1).

$$t(\text{Å}) = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos\theta}$$

$\lambda(\text{Å})$  longueur d'onde du faisceau RX incident (ici 1,5418 Å)

$\theta$ , angle de Braag pour la direction [hkl] choisie,

$\varepsilon(\text{rd})$ , largeur angulaire à mi-hauteur de la raie hkl, corrigée de l'élargissement instrumental.

La largeur angulaire à mi-hauteur des raies de diffraction correspond à deux causes d'élargissement : l'ouverture instrumentale  $\varepsilon_0$  du faisceau, et l'élargissement angulaire  $\varepsilon_m$  dû au facteur de forme. La grandeur  $\varepsilon$  introduite dans l'équation précédente est donc  $\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_m^2 - \varepsilon_0^2}$ . Pour que le résultat soit significatif, il faut que l'élargissement angulaire par effet de forme soit nettement supérieur à l'ouverture du faisceau. On détermine  $\varepsilon_0$  en mesurant la largeur angulaire de raies données, dans les mêmes conditions, pour une substance étalon bien cristallisée, à grain suffisamment gros pour que l'effet de forme soit négligeable (par exemple du quartz).

Les résultats de l'évaluation sont présentés dans le Tableau BI-2. On peut y lire la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction X en fonction du matériau et de l'indexation.

Pour les largeurs angulaires trop faibles, l'évaluation de taille ne peut être réalisée avec la formule de Scherrer (directions [011] et [111]). Par contre, on constate

que la taille des particules diminue selon la direction [110] avec un dopage croissant, et d'une manière générale **pour les directions [hk0]**. A des largeurs angulaires de 0,5° et 0,6° correspondent des tailles de cristallites de 200 Å et 165 Å respectivement. Cette constatation pourra être reliée par la suite aux observations de microscopie électronique à transmission (cf. BI-8).

matériau	[110]	[011]	[111]
$\beta\text{-MnO}_2$	0,2°	0,20°	0,20°
$\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$	0,5°	0,25°	0,20°
$\text{Mn}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_n$	0,6°	0,30°	0,25°
$\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_n$	0,6°	0,30°	0,25°

Tableau BI-2 : Largeur à mi-hauteur (en degré 2 $\theta$ Cu) des raies X [110], [011] et [111] pour les matériaux  $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$ ,  $\text{Mn}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_n$  et  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_n$ .

### BI-3c Evolution suivant le mode de synthèse :

La figure BI-5 met encore en évidence la variation l'élargissement des raies du spectre X, mais cette fois pour une même composition,  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_n$ , et ceci en fonction du mode de préparation du matériau. En effet, le matériau 1 a été synthétisé à partir de bioxyde de manganèse et non à partir d'une solution nitrate de manganèse comme décrit précédemment (matériau 3). Le matériau 2 est issu d'une synthèse où la réunion des solutions de nitrate de manganèse et de vanadium entraîne une précipitation spontanée, contrairement à la synthèse préconisée au paragraphe BI-2, appliquée pour le matériau 3, où il n'y a pas de précipitation.

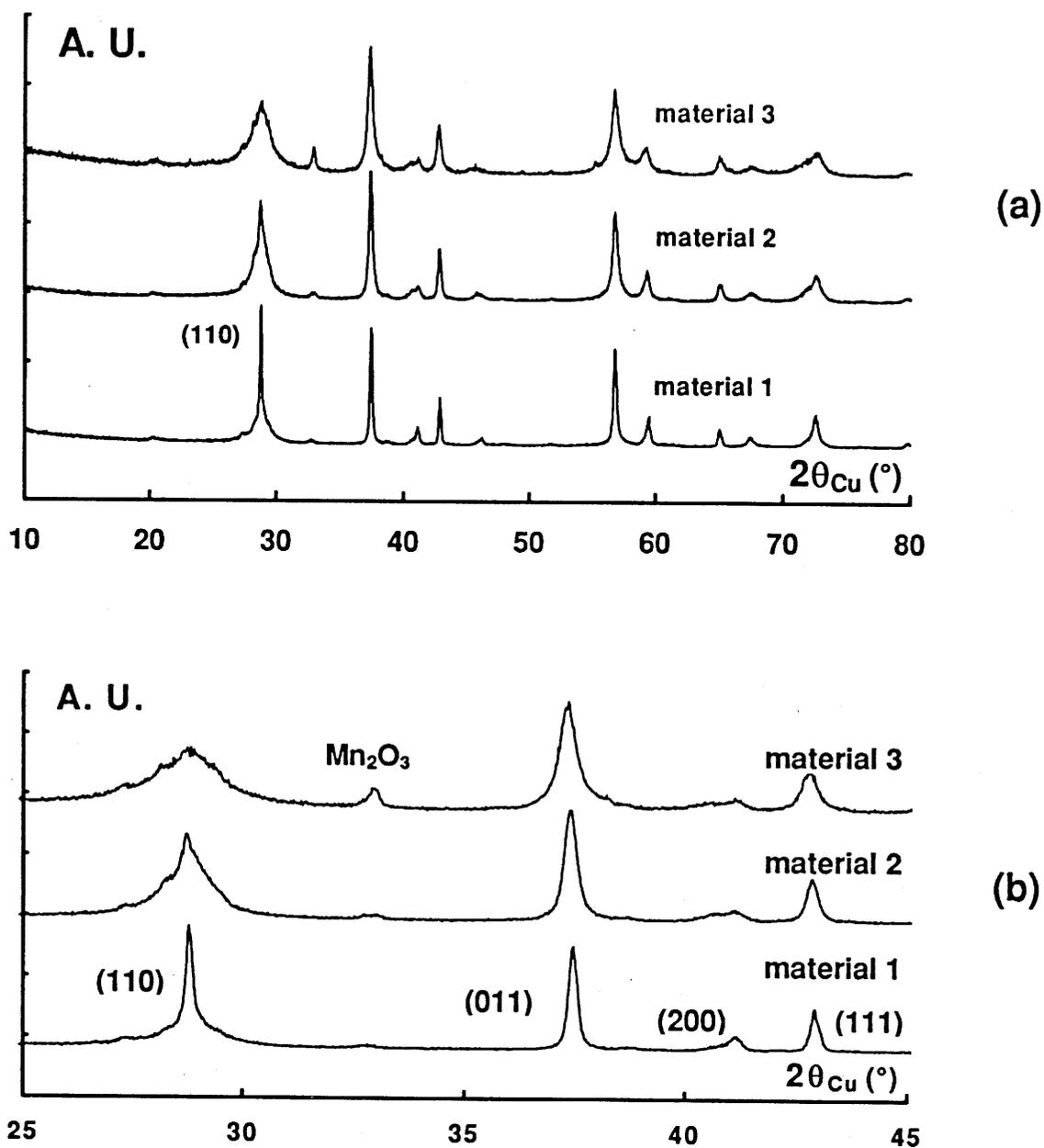


Fig. BI-5 : Superposition de spectres de diffraction X de trois matériaux ayant la même composition globale  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_n$ , mais préparés différemment :

- matériau 1 :  $\beta\text{-MnO}_2 + V_2O_5(H_2O_2)$ ,
- matériau 2 :  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + V_2O_5(H_2O_2)$  précipitant lors de la réunion des deux solutions,
- matériau 3 :  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + V_2O_5(H_2O_2)$ , ne précipitant pas lors de la réunion des deux solutions.

(a) entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$  ( $2\theta$ ),

(b) entre  $25^\circ$  et  $45^\circ$  ( $2\theta$ ).

A partir de cette figure, il est possible de voir que chacun des trois matériaux dont le spectre X est présenté, est composé de deux phases principales:

- du bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$  aux raies X fines (environ  $0.2^\circ$  à  $2\theta \approx 29^\circ$ ).
- du « bioxyde de manganèse modifié » ayant certaines raies X élargies (environ  $1.5^\circ$  à  $2\theta \approx 29^\circ$ ).

Seule la proportion de chacune des deux phases varie d'un matériau à l'autre.

La modification du profil de la raie (110) d'un spectre de diffraction X à l'autre est particulièrement démonstratif (Fig. BI-5b). Nous aurons l'occasion de revenir sur cette constatation en parlant des propriétés électrochimiques de ces matériaux.

### **BI-3d Comparaison entre les matériaux $\beta\text{-MnO}_2$ et $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ :**

Finalement, la dernière figure de ce paragraphe (Fig. BI-6) compare les spectres de diffraction des rayons X d'un bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$  avec un bioxyde de manganèse dopé  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ . **Toutes les raies caractéristiques de  $\beta\text{-MnO}_2$  sont présentes pour  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .**

De plus, la figure BI-6 montre que quelques petites raies de phases minoritaires apparaissent pour  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  par rapport à  $\beta\text{-MnO}_2$ . Pour une température de recuit comprise entre 200 et 500°C environ, les impuretés sont :

- le sesquioxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  qui est toujours présent malgré les conditions de synthèse préconisées par Brenet et al (2). L'utilisation d'un solvant très oxydant comme l'acide nitrique, ne résout pas ce problème.
- $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  pour des taux de dopages supérieurs à 2-3%. Cette phase est stable dès 190°C et ce jusqu'à une température supérieure à 550°C (3).

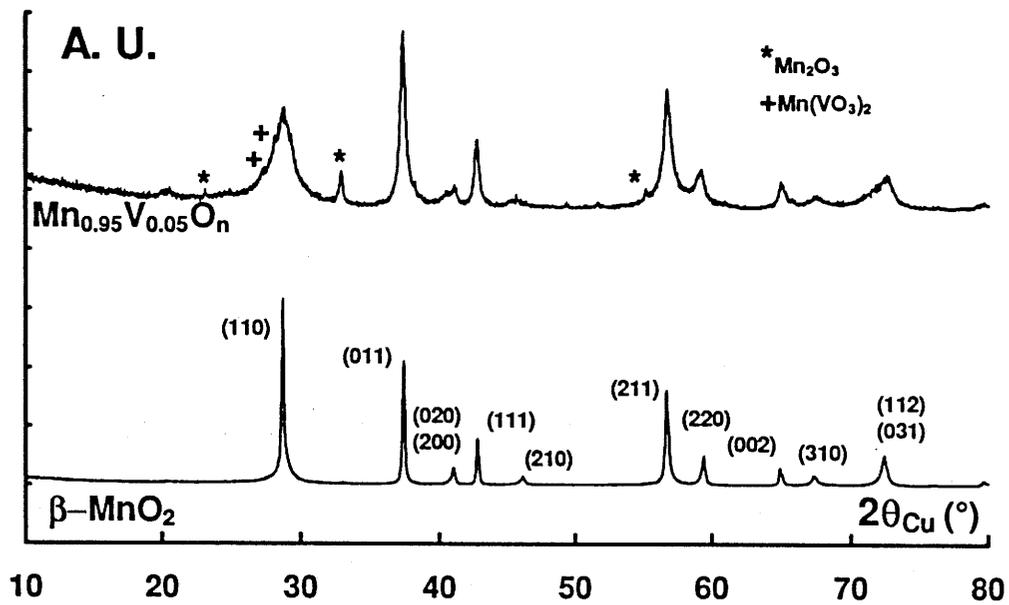


Fig. BI-6 : Comparaison entre le spectre de diffraction des rayons X de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et du matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .

- le pentoxyde de vanadium  $V_2O_5$  pour les dopages supérieurs à 10% ( $p > 0.1$ ). Ce matériau est stable jusqu'à une température de  $690^\circ\text{C}$  (4).

Remarques :

Des travaux récents réalisés sur la phase  $\text{LiMnO}_2$  orthorhombique, ont montré que selon les conditions de préparations un élargissement considérable des raies ( $h k=2n+1 l$ ) pouvait être observé. Une simulation des spectres de diffraction X dans l'hypothèse de fautes d'empilement ont confirmé l'existence de ces défauts qui peuvent être décrits par l'insertion d'une couche  $\text{LiMnO}_2$  monoclinique au sein de la phase  $\text{LiMnO}_2$  orthorhombique (L. Croguennec, Thèse de l'Université de Nantes - ISITEM 1996).

Par ailleurs, des travaux très récents réalisés à l'ICMCB ont montré qu'un phénomène analogue se traduisant par un élargissement de certaines raies de diffraction, existe aussi dans les hydroxydes de nickel (C. Delmas et C. Tessier, J. Mat. Chem. (in press)).

A la lumière de ces résultats, la structure de  $\text{MnO}_2$  dopé au vanadium pourrait être reconsidérée en supposant l'existence de fautes d'empilement.

**BI-4 Caractérisation texturale des matériaux «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  ».**

Les matériaux «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  » devant être utilisés comme composant d'électrode et les phénomènes électrochimiques étant souvent reliés à la morphologie des grains, une étude texturale de ces matériaux a été menée. Elle se décompose en une partie

granulométrie, une partie analyse de surface spécifique et enfin une partie microscopie électronique à balayage.

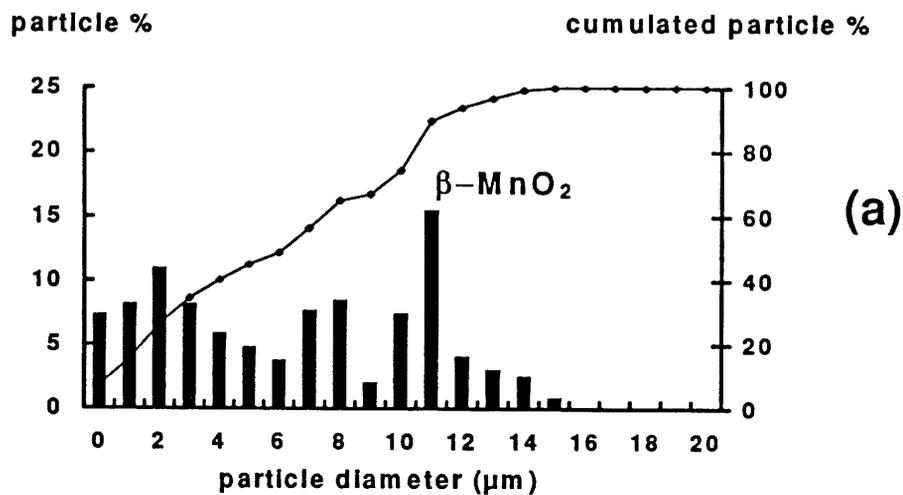
#### BI-4a Etude granulométrique

Une étude granulométrique a été menée de manière à comparer la taille des particules avec dopage par rapport à celle de matériaux obtenus par synthèse classique du bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ . Cette étude a été menée en collaboration avec D. Bloch du C.E.A. / C.E.R.E.M. de Grenoble.

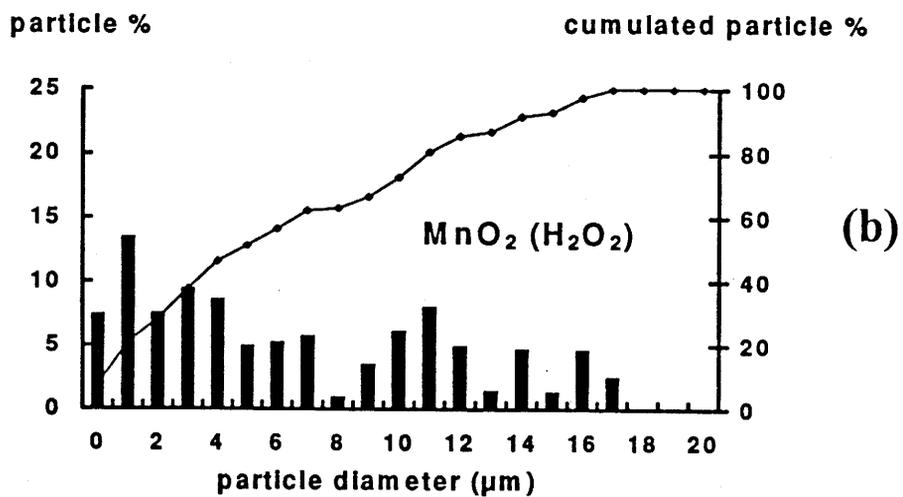
La méthode employée utilise un procédé de centrifugation couplée à une mesure optique. La préparation de l'échantillon consiste en une mise en suspension de la poudre dans un liquide visqueux choisi selon les réglages de l'appareil. Puis, la cellule possédant des faces polies et transparentes aux rayons ultra violet, ayant des dimensions connues, est remplie avec le liquide préparé. Enfin, cette cellule est positionnée entre la source U.V. et le détecteur U.V. On mesure la variation de l'absorbance à une longueur d'onde donnée, au cours de la centrifugation. En effet, la densité optique varie au fur et à mesure du passage des particules. Une relation établie à partir de la loi de Beer-Lambert permet d'établir la distribution granulométrique à partir des mesures d'absorbance.

Tous les matériaux qui ont fait l'objet de mesures, ont été recuits à  $400^\circ\text{C}$  dans les mêmes conditions.

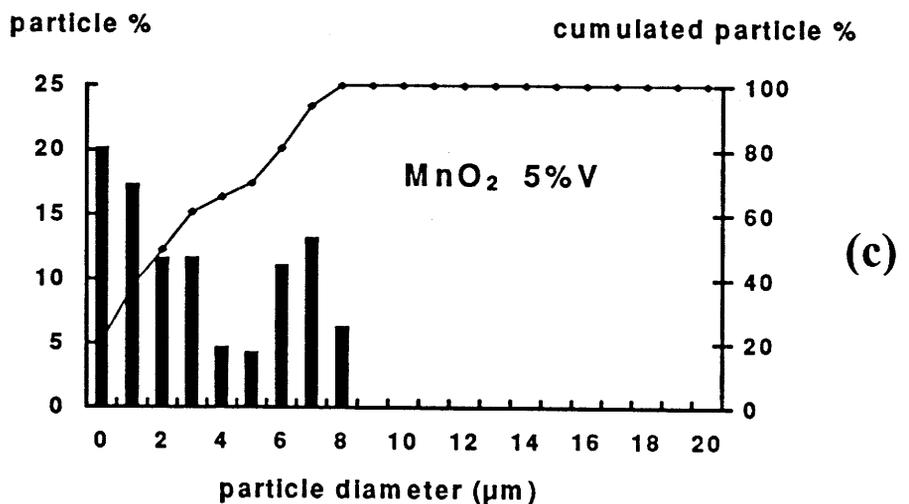
Les distributions granulométriques représentatives de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  classique, d'un bioxyde de manganèse traité à l'eau oxygénée  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$  et du matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  sont représentés sur la figure BI-7. Le diamètre moyen des particules est respectivement de  $7,2\ \mu\text{m}$ ,  $5,7\ \mu\text{m}$  et  $3,1\ \mu\text{m}$ . On remarquera que les distributions ne sont pas homogènes. Ceci est sans doute une conséquence du mode de préparation, qui conduit à une précipitation lente.



(a)



(b)



(c)

Fig. BI-7 : Distribution granulométrique (a) de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ , (b) du dioxyde de manganèse traité à l'eau oxygénée  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$  et (c) du matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .

Par diamètre moyen, nous entendons le diamètre moyen en nombre  $d_{50\%}$  (diamètre pour lequel il y a autant de particules de plus faible diamètre, que de diamètre plus important).

D'autre part, il faut noter que dans le cas du matériau  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_n$ , la majorité des particules a un diamètre plus faible que pour les autres matériaux. Deux populations de particules représentent 90% de l'ensemble des particules du matériau  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_n$  :

- les particules dont la taille est comprise entre 0 et 4  $\mu m$ , soit environ 60% des particules,
- les particules dont le diamètre est compris entre 5 et 8  $\mu m$ , soit environ 30% des particules.

D'une manière générale, il a été constaté par différents auteurs que la granulométrie de la pyrolusite  $\beta-MnO_2$  est plus élevée que celle des autres bioxydes de manganèse, et en particulier supérieure aux différents  $\gamma-MnO_2$ . L'intervalle de valeurs granulométriques généralement annoncé pour  $\beta-MnO_2$  est de 15 à 70  $\mu m$ . (5,6).

#### **BI-4b Etude BET**

Parallèlement, des mesures de la surface spécifique par la méthode BET ont été réalisées en collaboration avec D. Bloch du C.E.A./C.E.R.E.M. de Grenoble. L'exploitation des résultats conduit à une valeur de la surface spécifique de 14  $m^2/g$  pour une poudre du matériau  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_n$ , et de 5  $m^2/g$  pour un matériau  $\beta-MnO_2$  synthétisé dans des conditions expérimentales analogues à celles de  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_n$  (pyrolyse d'une solution de nitrate de manganèse, puis recuit à 400°C sous oxygène). Cette dernière valeur est de l'ordre de grandeur des données de la littérature concernant  $\beta-MnO_2$  (5,6).

**BI-4c Microscopie électronique à balayage.**

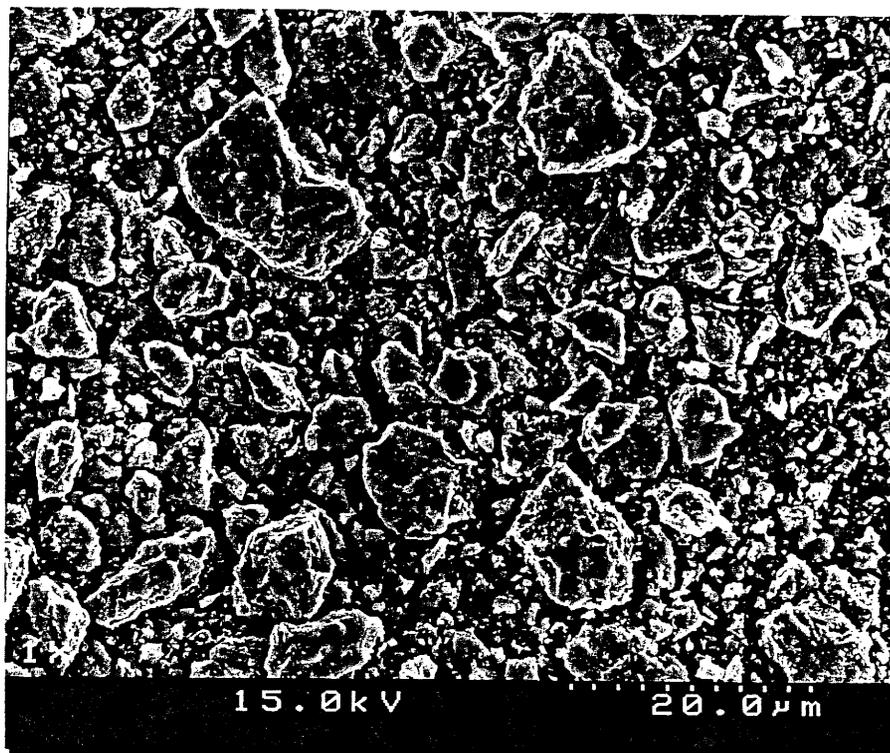
La partie expérimentale de cette étude a été réalisée par G. Nabias (ENSCM-Montpellier).

Des clichés permettant des comparaisons entre la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et un bioxyde de manganèse dopé  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  sont présentées sur la figure BI-8. Les deux clichés de vue générale des poudres permettent d'apprécier les distributions de tailles de grains. On peut constater que les grains de  $\beta\text{-MnO}_2$  sont plus gros et moins homogène en taille que le matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ . Cette constatation est une confirmation des résultats de granulométrie.

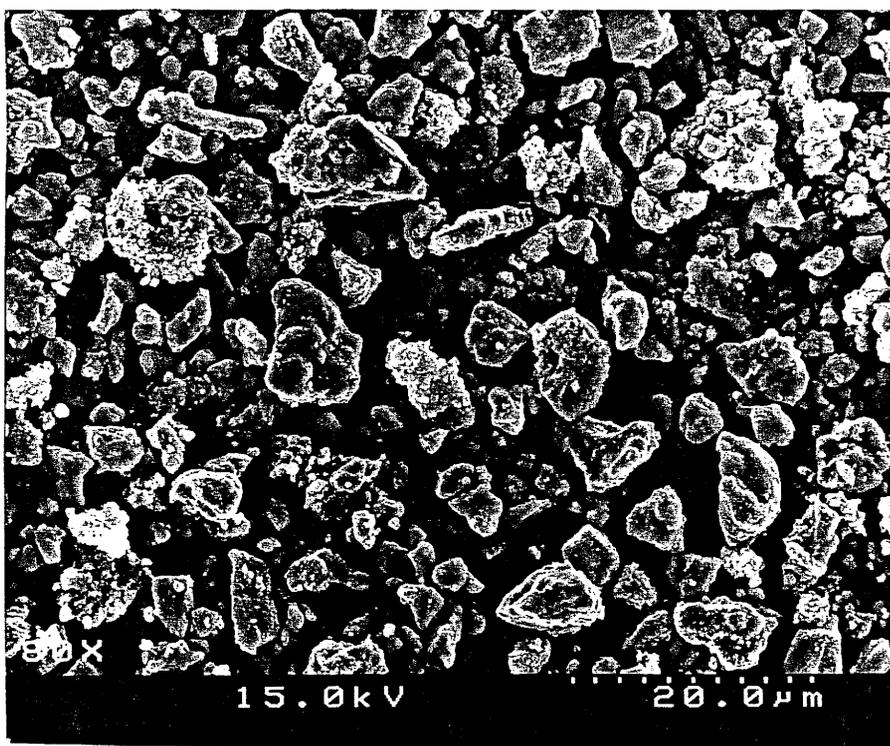
D'autres clichés à plus fort grossissement donnent une idées de l'état de surface des grains (Fig. BI-9 et BI-10). Une nette différence apparaît :

- la surface du grain de  $\beta\text{-MnO}_2$  occupe l'ensemble des clichés des figures BI-9a et BI-10a. Cette surface est très régulière (Fig. BI-10a).
- par contre, les clichés des figures BI-9b et BI-10b, ayant la même échelle d'observation que les précédents, montrent qu'une particule de taille équivalente à celle observée pour  $\beta\text{-MnO}_2$ , d'un bioxyde de manganèse dopé est en fait un agglomérat de très petites particules de quelques dizaines de nanomètres.

On peut alors admettre que l'échange d'ions lithium sera favorisé par une surface plus développée des particules de bioxyde de manganèse dopé, en conséquence d'une taille de grain beaucoup plus faible par rapport à  $\beta\text{-MnO}_2$ . Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats précédents, et notamment de l'étude granulométrique (BI-5a).

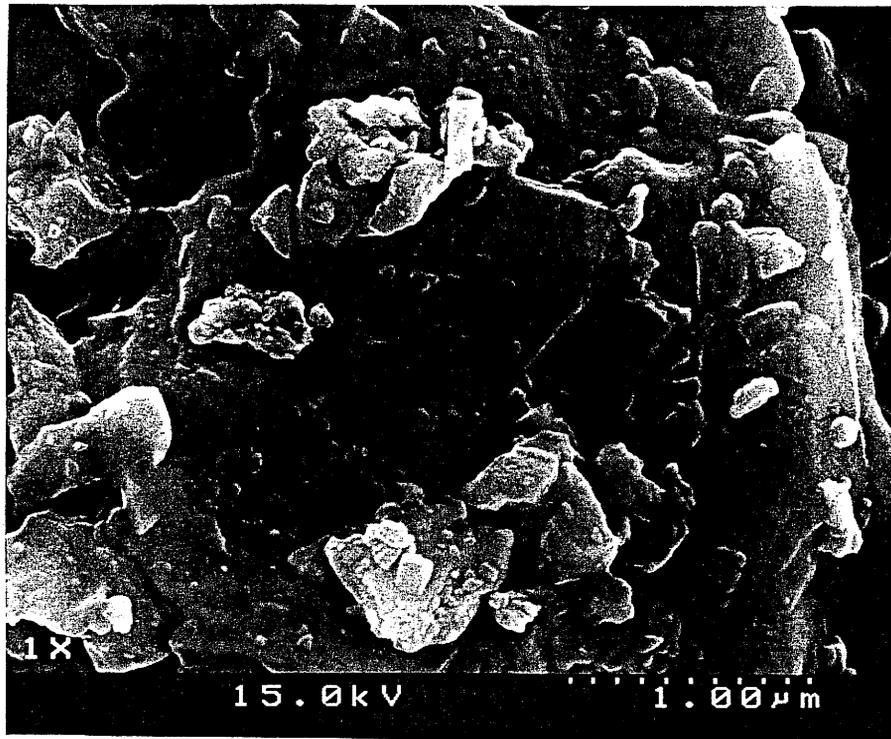


(a)  $\beta\text{-MnO}_2$

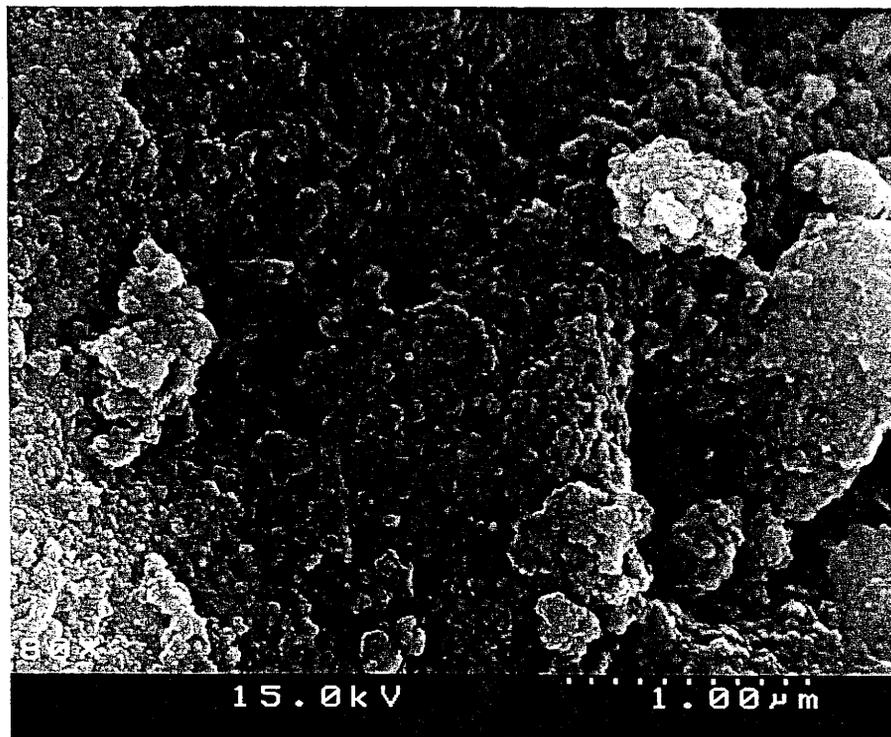


(b)  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$

Fig. BI-8 : Clichés de microscopie électronique à balayage de vue générale des grains pour (a) la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et (b) le matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .

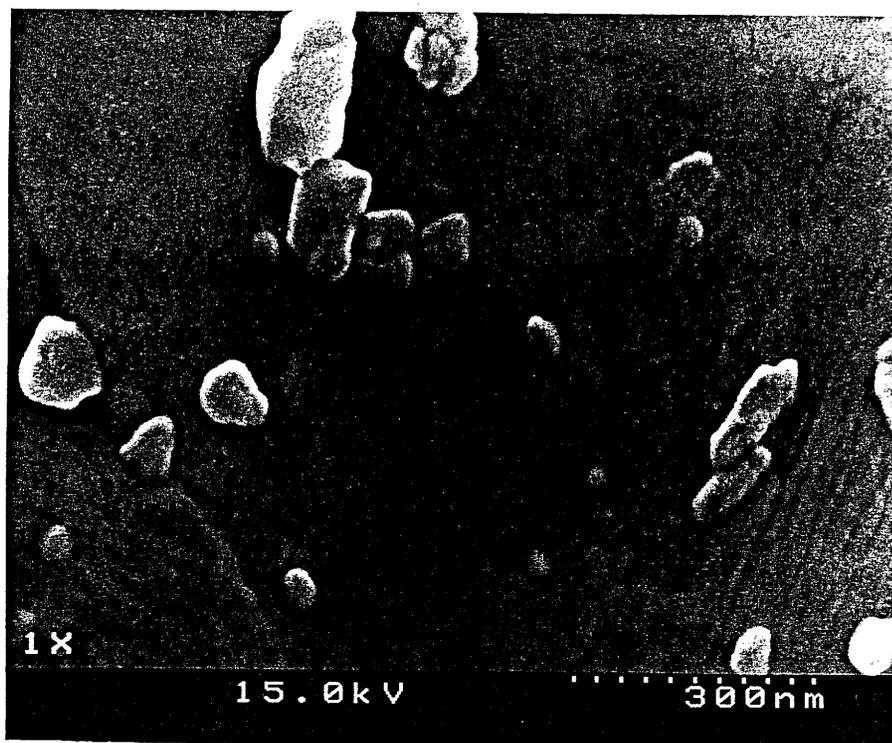


(a)  $\beta\text{-MnO}_2$

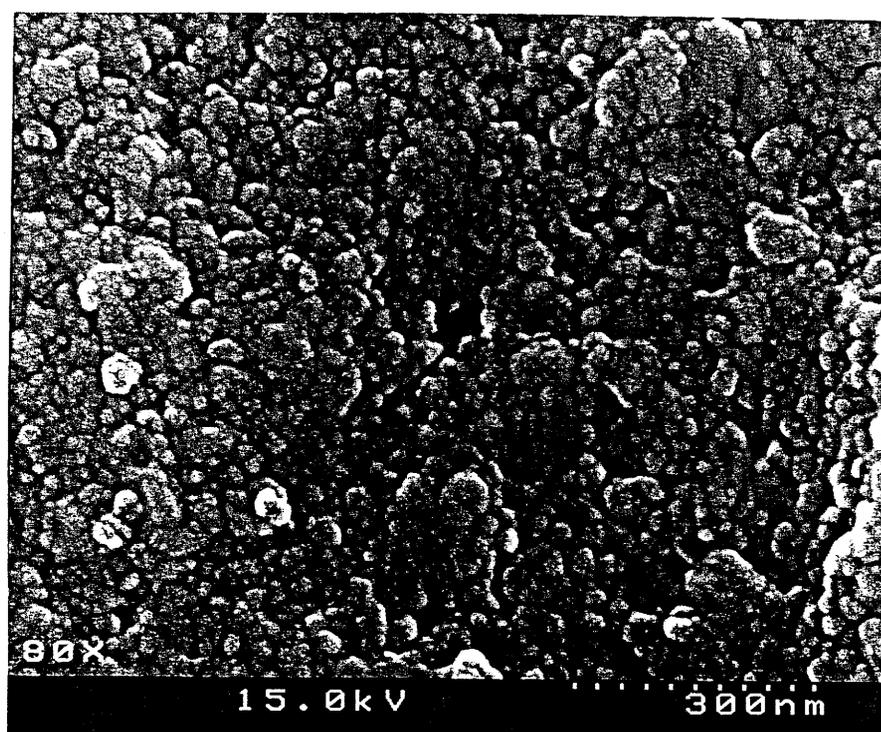


(b)  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$

Fig. BI-9 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'un grain pour (a) la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et (b) le matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .



(a)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>



(b) Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub>

Fig. BI-10 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'un grain en vue rapprochée pour (a) la pyrolusite  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> et (b) le matériau Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub>.

**BI-4d Interprétation.**

Ces résultats d'analyses texturales donnent une tendance qui couplée aux conclusions des cyclages électrochimiques des phases  $Mn_{1-p}V_pO_n$  (partie BII) permettront une discussion argumentée (BII-4).

**BI-5 Analyses chimiques**

Des analyses chimiques élémentaires du manganèse et du vanadium ont été réalisées sur les phases «  $Mn_{1-p}V_pO_n$  ». Le dosage de l'oxygène étant trop imprécis sur des matériaux étalons, il n'en sera pas tenu compte. Les résultats de ces analyses sont comparées aux valeurs théoriques dans la première partie du Tableau BI-3.

De plus, le degré d'oxydation moyen a été déterminé par dosage par la méthode de l'acide oxalique (7) (Tableau BI-3). Cette valeur ne peut pas être considérée comme un critère du point de vue de l'activité électrochimique, comme l'a déjà souligné Brenet (8). En effet,  $\beta$ - $MnO_2$  est considéré comme le seul bioxyde de manganèse très proche de la stoechiométrie, ayant donc un degré d'oxydation moyen proche de 4. Cette phase est pourtant très peu active électrochimiquement (9).

Il est à noter que le pentoxyde de vanadium et la phase  $Mn(VO_3)_2$  ne sont pas réduits par l'acide oxalique. On remarquera que les dioxydes de manganèse  $\beta$ - $MnO_2$  ou «  $MnO_2(H_2O_2)$  » ont un degré d'oxydation proche de l'idéalité. Par contre les matériaux «  $Mn_{1-p}V_pO_n$  » ont un degré d'oxydation nettement inférieur. La présence de  $Mn_2O_3$  en tant qu'impureté, qui a un degré d'oxydation du manganèse +3, n'explique pas à elle seule la valeur moyenne du degré d'oxydation. Le problème du degré d'oxydation du

vanadium sera discuté dans le paragraphe relatif à la caractérisation par spectrométrie Infra-rouge (BI-7).

Matériau	% Mn (en masse)		% V (en masse)		Degré d'oxydation moyen
	pratique	théorique	pratique	théorique	
$\beta\text{-MnO}_2$	62,3 %	63,2 %	0 %	0 %	3,96
$\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$	61,5 %	63,2 %	0 %	0 %	3,96
$\text{Mn}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_n$	59,4 %	62,6 %	0,7 %	0,6 %	3,87
$\text{Mn}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_n$	59,2 %	61,3 %	1,8 %	1,7 %	3,83
$\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_n$	59,7 %	60,0 %	2,7 %	2,9 %	3,79

Tableau BI-3 : Résultats d'analyses chimiques sur la pyrolusite et les bioxydes de manganèse dopés et degré d'oxydation moyen déterminé par dosage [méthode de l'acide oxalique].

Les formulations déduites des analyses chimiques respectivement pour les dopages à 1, 3 et 5% sont  $\text{Mn}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{1,94}$ ,  $\text{Mn}_{0,97}\text{V}_{0,03}\text{O}_{1,92}$  et  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_{1,90}$ . Comme les valeurs de n dans la formulation «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  » sont relativement proches de 2, nous écrirons par simplicité la formulation  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  pour les valeurs de p inférieures à 0,05.

Nous avons effectué des analyses élémentaires plus qualitatives, par spectroscopie d'électrons AUGER et spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS). Ces

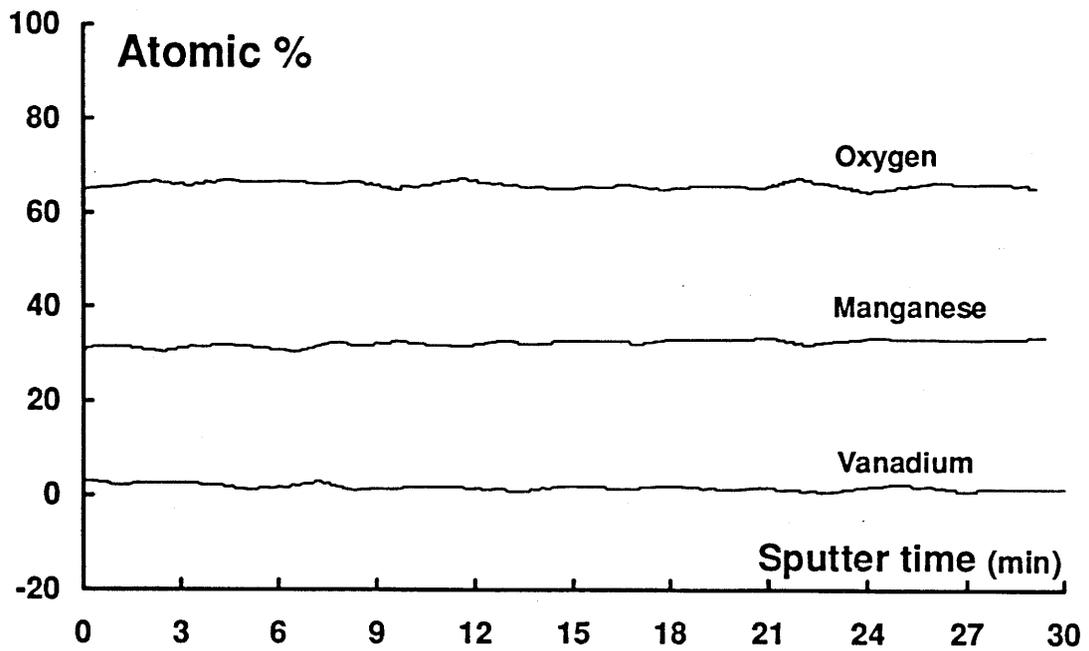


Fig. BI-11 : Profil de composition d'un matériau  $Mn_{0.99}V_{0.01}O_n$  en fonction du temps de décapage ionique, obtenu par spectroscopie d'électrons AUGER.

travaux ont été réalisés par M. Lahaye (ICMCB-Bordeaux) pour l'AUGER et par G. Nabias (ENSCM-Montpellier) pour l'EDS.

La figure BI-11 représente la variation de la composition du matériau  $Mn_{0.99}V_{0.01}O_2$  en fonction du temps de décapage ionique, c'est à dire de la profondeur de l'échantillon (pastille de poudre). A titre indicatif, la vitesse de décapage est approximativement  $v \approx 12 \text{ \AA/mn}$ . Nous avons donc approximativement exploré  $360 \text{ \AA}$ , ce qui est de l'ordre de grandeur d'un grain (cf. granulométrie, microscopie). La composition déterminée est une moyenne sur un nombre important de petits grains. En conséquence, nos conclusions se limiteront à constater l'homogénéité de la distribution du dopant dans l'échantillon au niveau macroscopique. De plus, nous avons vérifié par cette technique la composition du matériau  $Mn_{0.99}V_{0.01}O_2$ .

Deux spectres d'EDS relatifs à un bioxyde de manganèse dopé  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_2$ , sont présentés sur la figure BI-12. Sur ces spectres, la présence de platine est due à la préparation de l'échantillon. Il nous a été possible d'analyser séparément des particules de diamètres différents, les conditions expérimentales nous permettant de réduire la zone d'analyse à  $1 \mu m^2$  environ. Cette analyse étant semi-quantitative, on retiendra que la proportion d'élément dopant dans les petits grains ( $\sim 2 \mu m$ , Fig. BI-12a) est plus importante que dans que dans les grains plus gros ( $\sim 10 \mu m$ , Fig. BI-12b).

### **BI-6 Purification des matériaux « $Mn_{1-p}V_pO_n$ » par traitement acide**

Les travaux précédents nous ont permis de montrer la présence d'impuretés dans les matériaux «  $Mn_{1-p}V_pO_n$  ». Dans le but d'éliminer ces impuretés indésirables et ainsi de purifier nos phases, nous avons essayer de tirer parti de la plus grande solubilité de

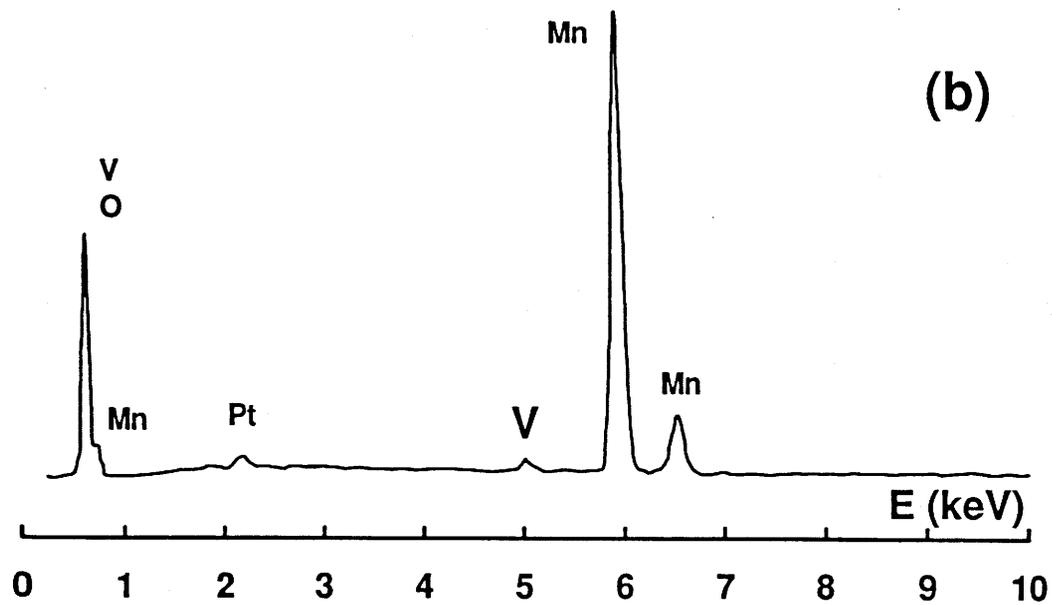
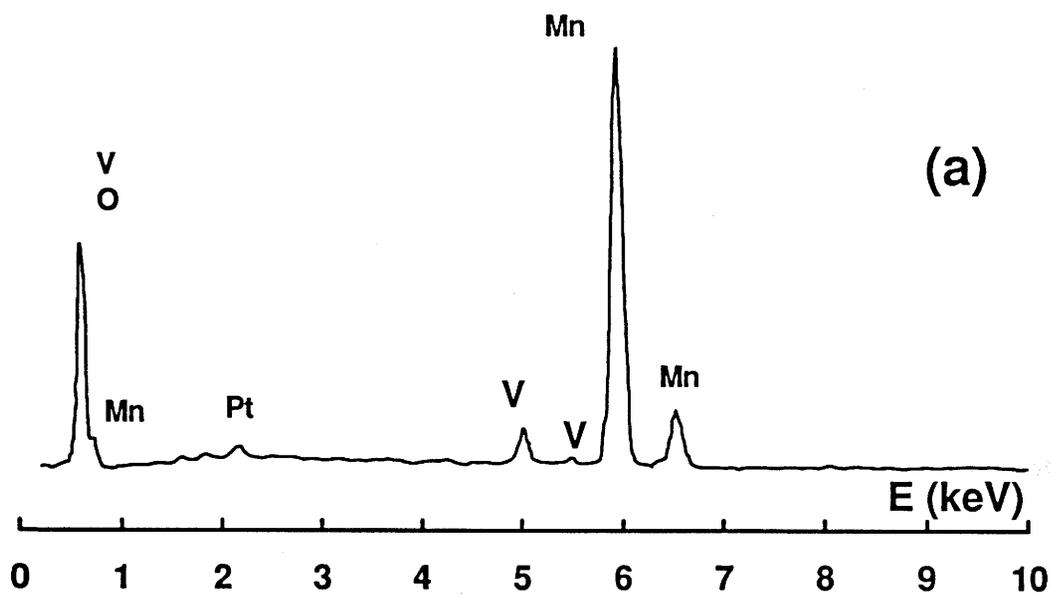


Fig. BI-12 : Spectres de spectrométrie à dispersion d'énergie pour un matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  :  
 (a) pour un grain d'un diamètre de 2  $\mu\text{m}$  environ,  
 (b) pour un grain d'un diamètre de 10  $\mu\text{m}$  environ.

Mn(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'acide nitrique dilué, par rapport au bioxyde de manganèse. Un traitement acide a donc été réalisé sur les poudres ayant différents dopages. Les résultats des analyses chimiques élémentaires réalisées sur ces matériaux avant et après traitement sont rassemblés dans le Tableau BI-4.

	Rapport molaire V/Mn+V avant traitement	Rapport molaire V/Mn+V après traitement avec HNO <sub>3</sub> 0.2M pendant 3h
MnO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0%	0%
Mn <sub>0.98</sub> V <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub>	2%	1,2%
Mn <sub>0.97</sub> V <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	3%	0,9%
Mn <sub>0.96</sub> V <sub>0.04</sub> O <sub>2</sub>	4%	1,4% (HNO <sub>3</sub> 0,2M)
		1,5% (HNO <sub>3</sub> 5M)
Mn <sub>0.95</sub> V <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub>	5%	1,7 %
Mn <sub>0.80</sub> V <sub>0.20</sub> O <sub>n</sub>	20%	2,15 %

Tableau BI-4 : Analyses chimiques élémentaires réalisées sur les matériaux dopés « Mn<sub>1-p</sub>V<sub>p</sub>O<sub>n</sub> » avant et après traitement acide (HNO<sub>3</sub> / 0,2M / 3h)

En plus du dosage du vanadium et du manganèse, il a été vérifié que les échantillons n'avaient pas adsorbé d'eau ou d'acide nitrique, en dosant l'hydrogène et l'azote. Aucune trace de l'un ou de l'autre de ces élément n'a été détecté.

La figure BI-13 montre l'évolution du spectre de diffraction X des matériaux MnO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> après 3 heures dans l'acide nitrique 0.2 M.

On retiendra que:

- a) du fait de la tendance à la dismutation des ions  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{4+} + Mn^{2+}$  (solution) en milieu acide, le sesquioxyde  $Mn_2O_3$  est toujours éliminé. Parfois, un séjour d'une journée dans  $HNO_3$  (0,2M) a été nécessaire.
- b) de plus, quelle que soit la valeur du dopage en vanadium, les phases  $Mn(VO_3)_2$  et  $V_2O_5$  sont dissoutes. Des mesures par absorption atomique ont montré que seul 1 à 2% du vanadium restent présents dans la matrice  $\beta-MnO_2$ .
- c) d'autre part, l'examen attentif des raies X élargies sur les spectres des matériaux traités à l'acide, permet de voir nettement la superposition de deux raies présentant des largeurs à mi-hauteur différentes. Cette observation confirme celle déjà faite dans le paragraphe relatif à la caractérisation par diffraction X. Cette fois, celle-ci est facilitée du fait de l'absence de phases d'impureté.
- d) on constate la présence d'une raie de diffraction X n'étant pas attribuée au bioxyde de manganèse  $\beta-MnO_2$  d'origine notée *raie non indexée*. Celle-ci ne peut plus être confondue avec la raie (411) à  $2\theta \sim 40,5^\circ$ , de  $Mn_2O_3$ . (cf. a), et ne correspond pas à la raie (200)  $2\theta \sim 41,0^\circ$ , de  $\beta-MnO_2$ . Elle est certainement la conséquence d'une densité de défauts non négligeable dans le réseau cristallin idéal.

Ces défauts ne sont pas périodiques puisque aucune surstructure n'apparaît sur le spectre de diffraction X. Cependant, leur présence en nombre important est suffisante pour induire une raie de diffraction X qui n'est donc pas indexée. Ce phénomène se rapproche de celui observé pour les phases interstratifiées par Y. Borthomieu (10). Une observation des défauts sur différents matériaux a été réalisée au cours de l'étude de microscopie électronique à transmission (BI-9).

La morphologie, la distribution granulométrique et le comportement en température des matériaux «  $Mn_{1-p}V_pO_n$  » traités à l'acide, sont identiques aux données déjà détaillées pour  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_2$ .

En conclusion, la principale phase des matériaux «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  » a été isolée par traitement acide ( $\text{HNO}_3 / 0,2\text{M} / 3\text{h}$ ). L'élargissement de certaines raies de diffraction X du bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$  est la conséquence de la présence de 2 phases proches du type rutile : un bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$  et un « bioxyde de manganèse modifié ».

### **BI-7 Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge.**

Les travaux menés jusqu'à présent en spectroscopie infra-rouge, portent surtout sur les matériaux  $\gamma\text{-MnO}_2$ .(11,12). Ces oxydes absorbent beaucoup les radiations infra-rouge, ce qui diminue la qualité des spectres obtenus et rend difficile leur interprétation. De ce fait, très peu d'informations sur l'assignation de bandes IR concernant les bioxydes de manganèse, ont été révélées dans la bibliographie.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec J.C. Lassègues, M. Servant et I. Rey (LSCM-Bordeaux). Des spectres IR ont été obtenus à la fois en réflexion diffuse et en transmission. Les observations faites à partir de l'une ou l'autre méthode sont les mêmes.

Tout d'abord, aucun des spectres IR des bioxydes de manganèse que nous avons préparé, ne révèlent la présence de bande de vibration de valence  $\text{V}(\text{OH})$ . Il n'y a donc pas d'eau, sous quelle forme que se soit, dans nos matériaux.

Une superposition des spectres IR d'un bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ , d'un bioxyde de manganèse traité à l'eau oxygénée  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$  et du matériau  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$  est représentée sur la figure BI-14.

(a)  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$

(b)  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$

(c)  $\beta\text{-MnO}_2$

A. U.

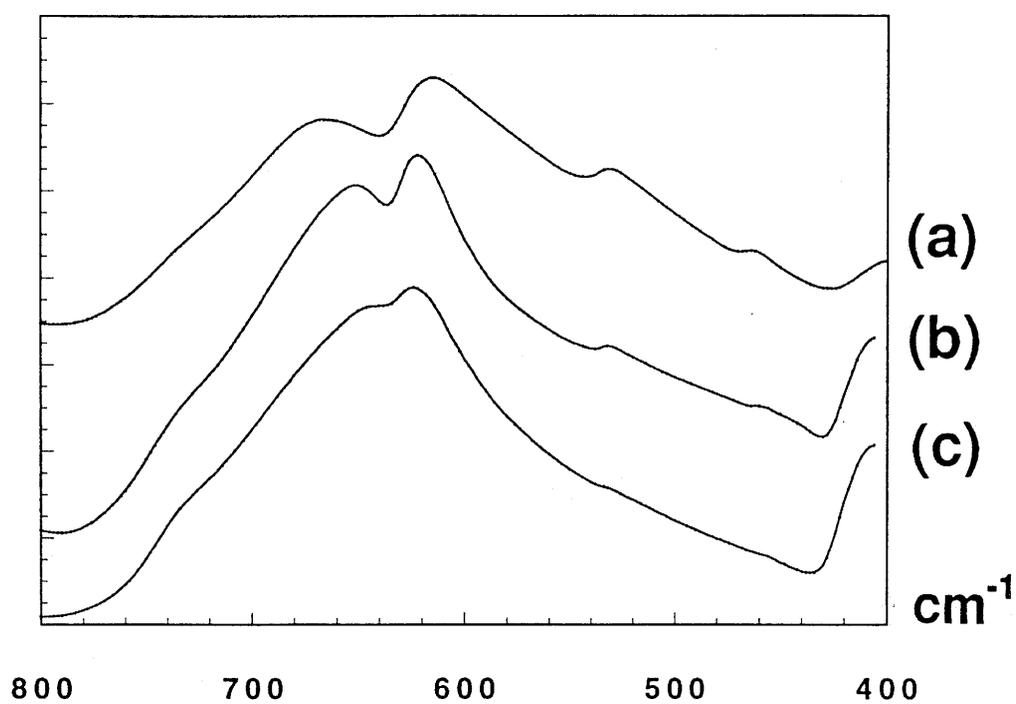


Fig. BI-14 : Comparaison des spectres Infra-rouge des matériaux :

(a) dioxyde de manganèse dopé  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$

(b) dioxyde de manganèse traité à l'eau oxygénée  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$

(c) pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ .

On remarquera l'exaltation de deux bandes existant déjà pour  $\beta\text{-MnO}_2$ , à 530 et  $460\text{ cm}^{-1}$ , pour les matériaux  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$  et  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$ .

Généralement, la signature infra-rouge d'une liaison  $\text{M}^{n+} - \text{O}$  dans un oxyde de métal de transition est une bande large située entre  $600$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ . On peut donc admettre que la bande principale de  $\beta\text{-MnO}_2$  ( $\sim 635\text{ cm}^{-1}$ ) correspond à la vibration de valence de la liaison  $\text{Mn}^{4+} - \text{O}$ .

De plus, les deux composantes de la bande principale ( $625$  et  $645\text{ cm}^{-1}$ ) de  $\beta\text{-MnO}_2$  subissent un déplacement progressif de leur fréquence de vibration avec un dopage croissant. Ainsi, les fréquences des deux bandes pour un matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$  sont  $615$  et  $665\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement en fréquence peut être attribué à une distorsion plus importante des octaèdres  $\text{MnO}_6$  créant ainsi des liaisons plus longues et d'autres plus courtes.

Pour supprimer toute erreur d'interprétation due au polyphasage des matériaux, nous avons réalisé le spectre IR des bioxydes de manganèse dopés, traités à l'acide ( $\text{HNO}_3/0.2\text{M}/3\text{h}$ ) (Fig. BI-15). En effet, nous avons vu que toutes les impuretés sont alors éliminées. Aucune variation notable n'est à signaler sur les bandes citées ci-dessus. On peut donc conclure que les phénomènes observés sont dus au « bioxyde de manganèse modifié », et non aux impuretés.

Par ailleurs, la figure BI-16 présente les spectres IR du matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$  et du mélange  $\beta\text{-MnO}_2 - \text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  tel que  $\text{V}/(\text{Mn}+\text{V}) = 0.05$ . On remarquera que la forme et l'intensité des bandes situées à  $460$  et  $530\text{ cm}^{-1}$  sont différentes entre les deux spectres. En résumé, ces résultats montrent que le vanadium est bien « entré » dans le matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$  et modifie son spectre IR.

(a)  $\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}_n$  ( $\text{HNO}_3/5\text{M}/3\text{h}$ )

(b)  $\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}_n$  ( $\text{HNO}_3/0,2\text{M}/3\text{h}$ )

(c)  $\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}_n$   $\emptyset$

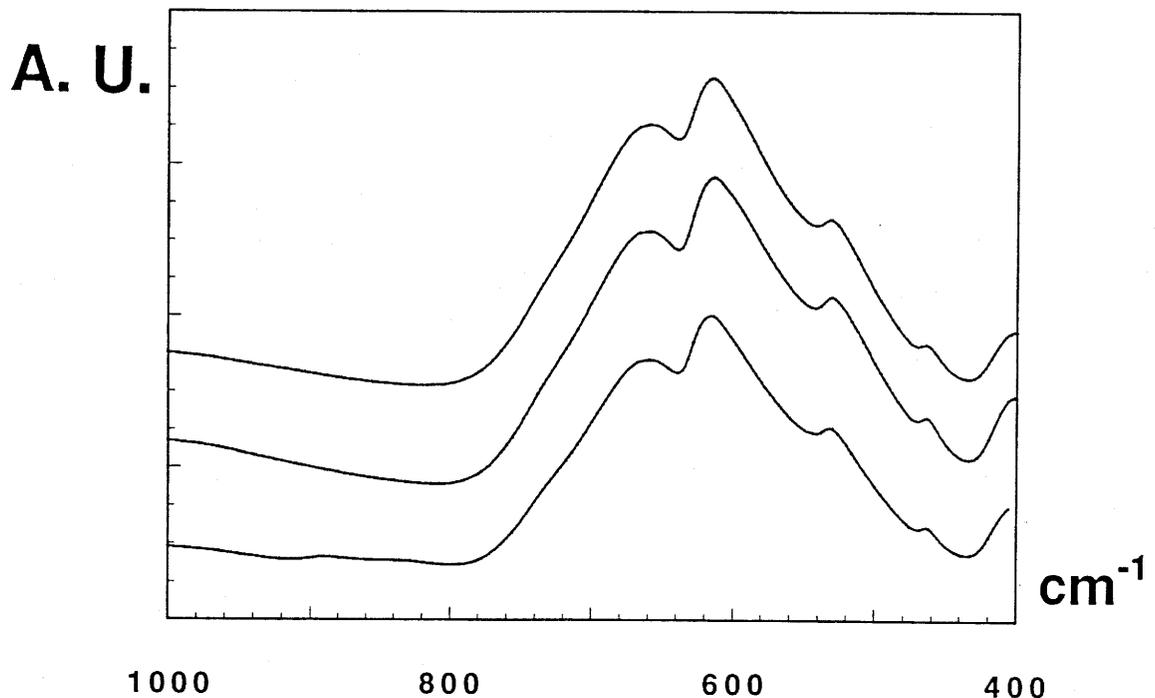


Fig. BI-15 : Comparaison des spectres Infra-rouge des matériaux :

(a)  $\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}_n$  traité à l'acide nitrique 5M pendant 3 heures,

(b)  $\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}_n$  traité à l'acide nitrique 0,2 M pendant 3 heures,

(c)  $\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}_n$  non traité à l'acide.

Les « bandes exaltées » ( $460$  et  $530\text{ cm}^{-1}$ ) représentent une absorption à énergie moins élevée que l'absorption due à la liaison  $\text{Mn}^{4+} - \text{O}$ . Par conséquent, les liaisons associées à ces bandes sont plus longues que la liaison  $\text{Mn}^{4+} - \text{O}$ , ce qui est le cas des liaisons  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}$ . De plus, nous avons observé que les matériaux tels que  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  ou  $\text{LiMnO}_2$  ayant des ions manganèse à l'état trivalent, ont une bande  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}$  dans un domaine de fréquence de vibration proche de  $500\text{ cm}^{-1}$ . On en déduit que les bandes « exaltées » correspondent à une liaison  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}$ . Leur très faible intensité par rapport aux bandes relatives aux liaisons  $\text{Mn}^{4+} - \text{O}$  vont dans le sens d'une très faible concentration en ions  $\text{Mn}^{3+}$ .

**En conclusion, la spectrométrie infra-rouge a permis de montrer que les matériaux «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  » ne contiennent pas d'eau, et qu'ils ne sont pas un simple mélange  $\text{MnO}_2 + \text{Mn}(\text{VO}_3)_2$ . De plus, les résultats mettent en évidence dans les matériaux «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  », par rapport à un bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ , une distorsion plus importante des octaèdres  $\text{MnO}_6$  et un nombre plus important de liaisons  $\text{Mn}^{3+} - \text{O}$ . On peut alors supposer que la présence d'ions  $\text{V}^{5+}$  entraîne la formation d'ions  $\text{Mn}^{3+}$ , si l'on considère que la formulation  $\text{MO}_2$  est conservée. Mais, les analyses chimiques ont démontré que le degré d'oxydation n'est pas strictement égal à 2. Aussi peut-on penser que l'accroissement du taux de défauts peut augmenter le nombre d'ions  $\text{Mn}^{3+}$ .**

## **BI-8 Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission**

Les travaux ont été réalisés par F. Weill (ICMCB-Bordeaux).

(a)  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2) + 5\% \text{Mn}(\text{VO}_3)_2$

(b)  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$

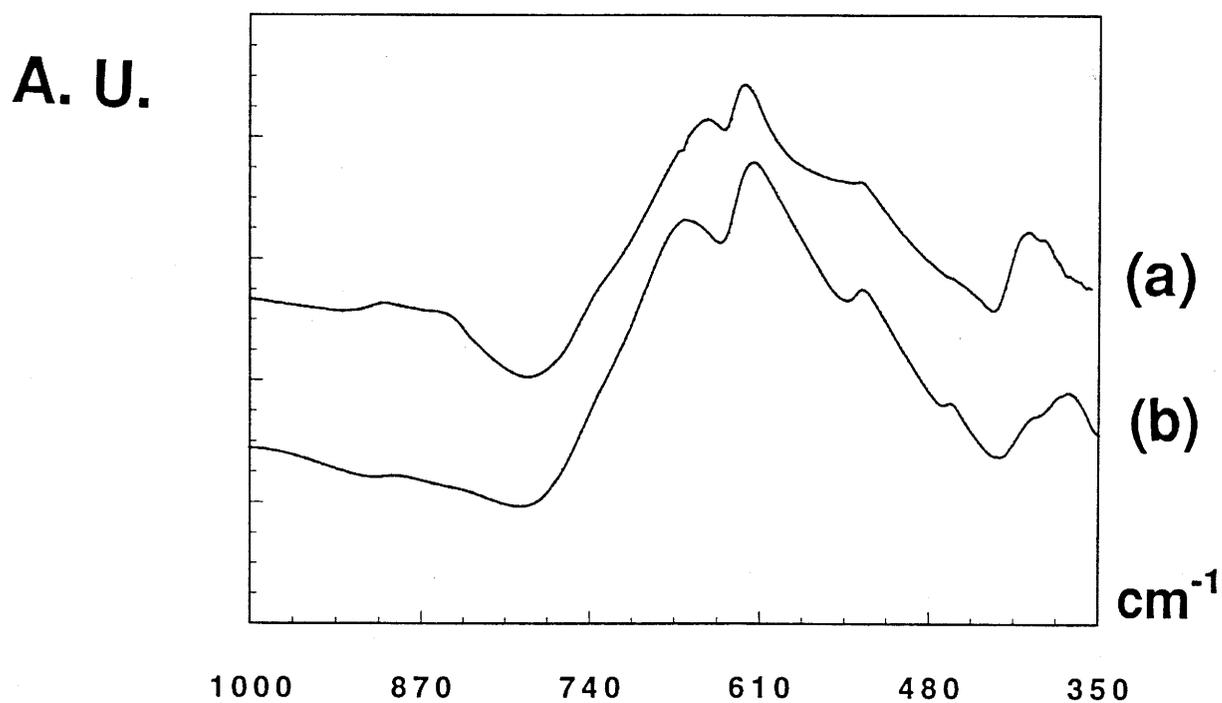


Fig. BI-16 : Comparaison des spectres Infra-rouge des matériaux :

(a) dioxyde de manganèse traité à l'eau oxygénée  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$  mélangé à

$\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  tel que  $\text{V}/\text{Mn} + \text{V} = 0,05$

(b)  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .

### BI-8a Bibliographie

Au point de vue bibliographique, les seuls travaux approfondis que nous avons relevés, sont dus à Turner et al. (13) et à Charenton et al. (14) sur des nsutites ( $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ) prélevées dans différents gisements naturels et fabrications industrielles.

Turner et al. constatent un nombre de défauts très important, qu'ils identifient comme étant une intercroissance de files d'octaèdres de section très variable (l'équivalent de 1, 2 ou 3 octaèdres de diamètre). Selon eux, il n'existe aucun ordre se prolongeant à une distance supérieure à plus de 500 Å. Aucune surstructure n'a été observée. Nos images sont sensiblement différentes de celles obtenues par Turner et al., du fait du type même du matériau étudié.

Charenton et al. ont confirmé le modèle proposé par P.M. De Wolff (15) qui décrit la structure des nsutites comme une intercroissance de mailles ramsdellite et de mailles pyrolusite. Ce modèle semble être valide seulement si la fraction de mailles pyrolusite n'excède pas 0,5, ce qui nous le verrons n'est pas le cas ici.

### BI-8b Observation macroscopique

Avant toute chose, il a été observé tout comme en MEB que les poudres de bioxydes de manganèse dopés (préalablement broyées) sont composées de deux populations de particules :

- les plus grosses ont une taille de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  ;
- les plus petites sont agglomérées entre elles et leur taille est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, formant ainsi des agglomérats d'un diamètre de l'ordre de quelques micromètres.

D'autre part, toutes les phases identifiées (pour un dopage à 5%) par diffractométrie des rayons X ( $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$ .) ont été caractérisées par diffraction électronique.

### **BI-8c Images haute résolution et diffraction des matériaux $\beta\text{-MnO}_2$**

#### **et de $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$**

Les clichés de diffraction électronique du plan (a,b) de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et de  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$  sont présentés sur les figures BI-17 et BI-18 respectivement. Les images haute résolution correspondant aux clichés sont jointes.

On peut observer que le motif élémentaire est identique sur les deux images. La taille et le grossissement des images permettent une mesure indicative de la distance entre deux motifs principaux. La valeur obtenue pour cette distance est identique pour les deux images, et s'élève à  $(4,3 \pm 0,1)$  Å ce qui correspond au paramètre de maille a (ou b) de la maille de  $\beta\text{-MnO}_2$ . Par contre, la résolution des images ne permet pas de déterminer la nature des défauts observés, bien qu'à certains endroits la succession de groupements de deux motifs élémentaires laissent supposer l'existence de maille ramsdellite. La figure BI-19b présente à titre d'exemple la projection (simulée) dans le plan (a,b) d'une maille représentant une intercroissance de deux mailles pyrolusite et une maille ramsdellite. On remarquera les files de « défauts » selon l'un des deux axes, qui sont alors générées. Une projection dans le plan (a,b) de la maille de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ , pour un nombre important de mailles est représenté sur la figure BI-19a pour comparaison.

La densité et l'irrégularité des défauts dans le plan (a,b) sont beaucoup plus grandes sur l'image de la figure BI-18 que sur l'image de la figure BI-17. Ce désordre selon  $\langle 100 \rangle$  fait apparaître des lignes de diffusion entre les spots du cliché de la figure BI-18, dans ces directions. Le même type de défaut structural a été également remarqué, en grand nombre, dans les matériaux  $\text{MnO}_2 (\text{H}_2\text{O}_2)$  et  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  faiblement

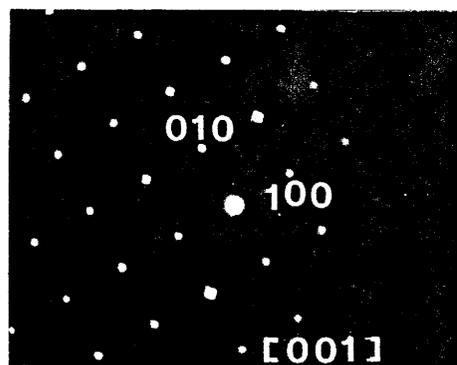
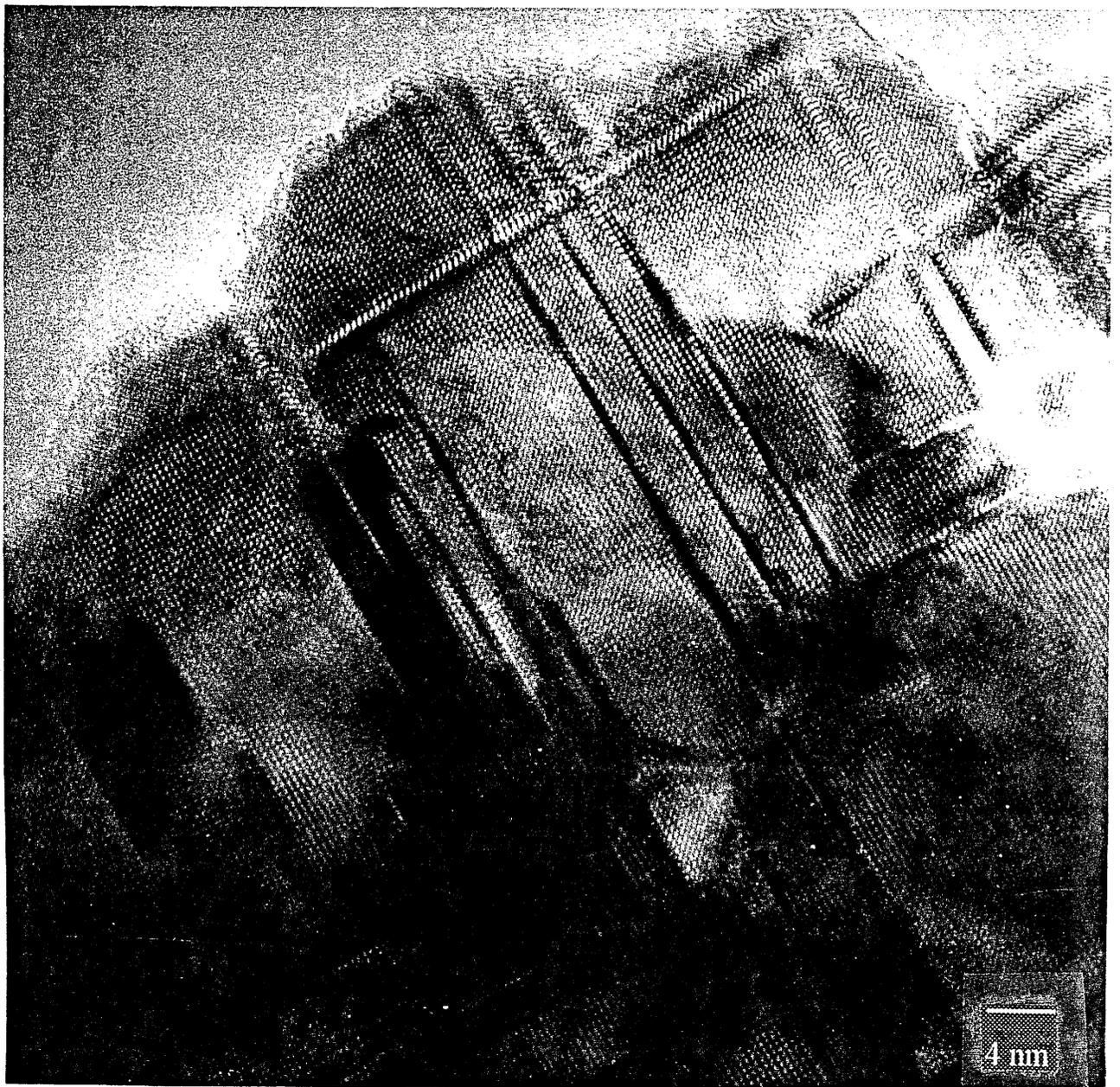


Fig. BI-17 : Cliché de diffraction électronique et image haute résolution correspondante du plan (a,b) de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ .

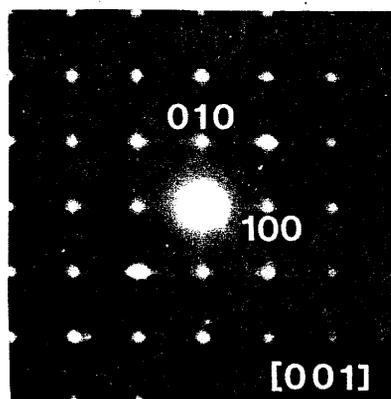
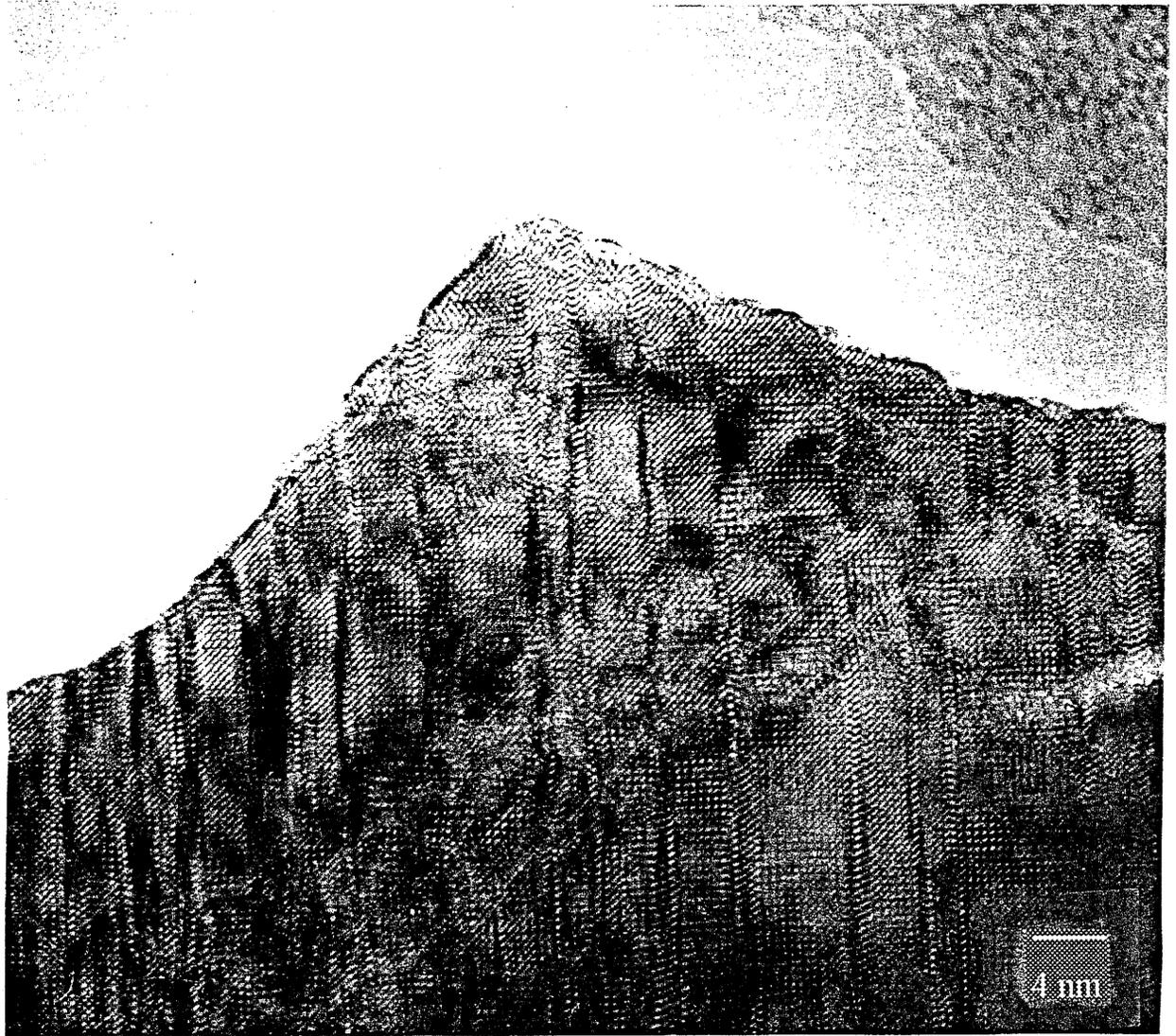


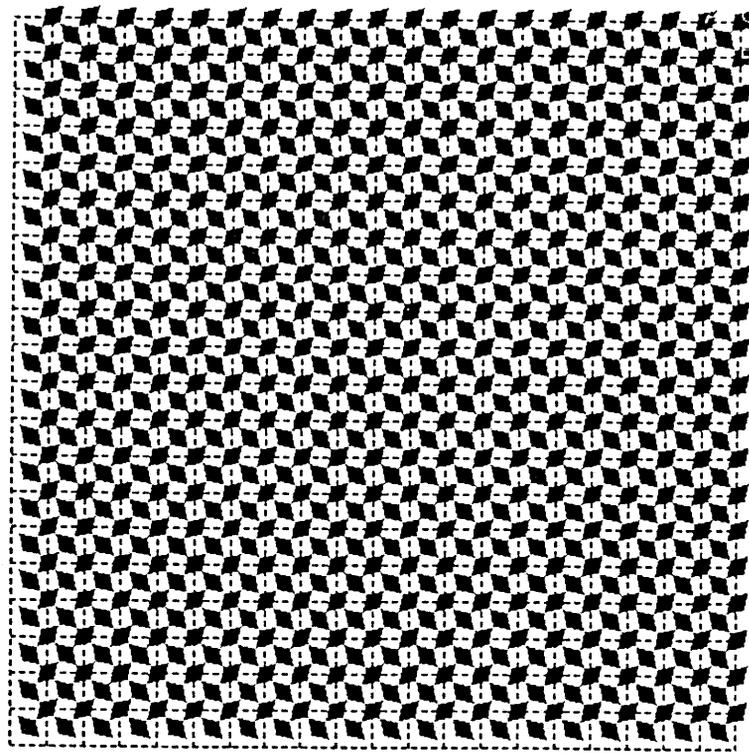
Fig. BI-18 : Cliché de diffraction électronique et image haute résolution correspondante du plan (a,b) du matériau  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_n$ .

dopé ( $p \sim 0,01$ ). De plus, une observation de ces mêmes grains à un grossissement moins important a montré qu'ils sont de taille relativement importante (5-10  $\mu\text{m}$ ) perpendiculairement aux directions d'observation. Par contre, une densité de défauts aussi élevée n'a jamais été remarquée pour un bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ .

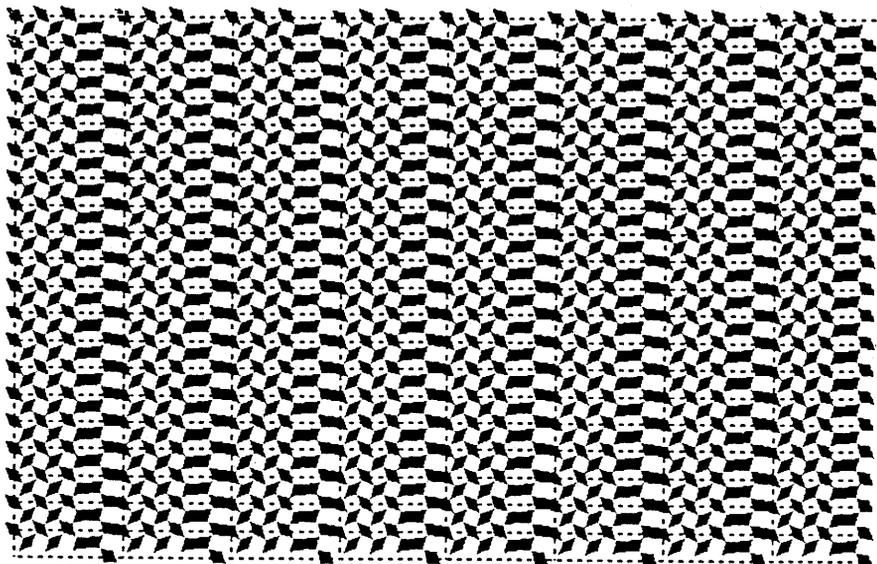
#### **BI-8d Surstructure des matériaux dopés $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$**

De plus, une surstructure a été observée pour des cristallites de petites tailles de matériaux dopés. Les clichés révélant cette surstructure sont présentés sur la gauche de la figure BI-20, comparés aux clichés d'un bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$  sur la droite de la figure. En effet, il apparaît des spots supplémentaires à des indices fractionnaires par rapport aux spots observés sur les clichés d'un bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ , pris pour référence. Notons que les spots (010) et (001) normalement interdits par le plan  $n$  dans la maille de  $\beta\text{-MnO}_2$  (S.G. :  $P 4_2/m nm$ ), apparaissent pour la maille de surstructure. Seul un cliché avec un axe de zone [100] permet d'observer avec certitude l'extinction systématique due au plan  $n$ . Dans tous les autres clichés, l'extinction systématique peut être comblée par la double diffraction. C'est ce qui est observé dans le cas de aux figures BI-17 et BI-20. Dans le cas de la phase dopée au vanadium, l'observation de spots (010) et (001) sur le cliché de l'axe de zone [100], indique au minimum un changement de groupe d'espace. Les deux autres clichés (axe de zone -310 et -210) permettent de conclure à l'existence d'une surstructure.

Nous n'avons pas pu réaliser une image du plan (a,b) d'une cristallite de bioxyde de manganèse avec surstructure, qui nous aurait permis de visualiser la densité et l'organisation des défauts. Cette difficulté d'observation découle peut être d'une orientation préférentielle des cristallites, due à la préparation de l'échantillon, rendant le plan (a,b) inobservable. Mais surtout, la faible taille des grains présentant la surstructure et leur agglomération caractéristique, a rendu très difficile l'observation d'un élément isolé, avec les diaphragmes disponibles sur l'appareil.



(a)



(b)

Fig. BI-19 : Simulation de la projection dans le plan (a,b) :

(a) d'un nombre important de mailles pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ ,

(b) d'une intercroissance de deux mailles pyrolusite pour une ramsdellite.

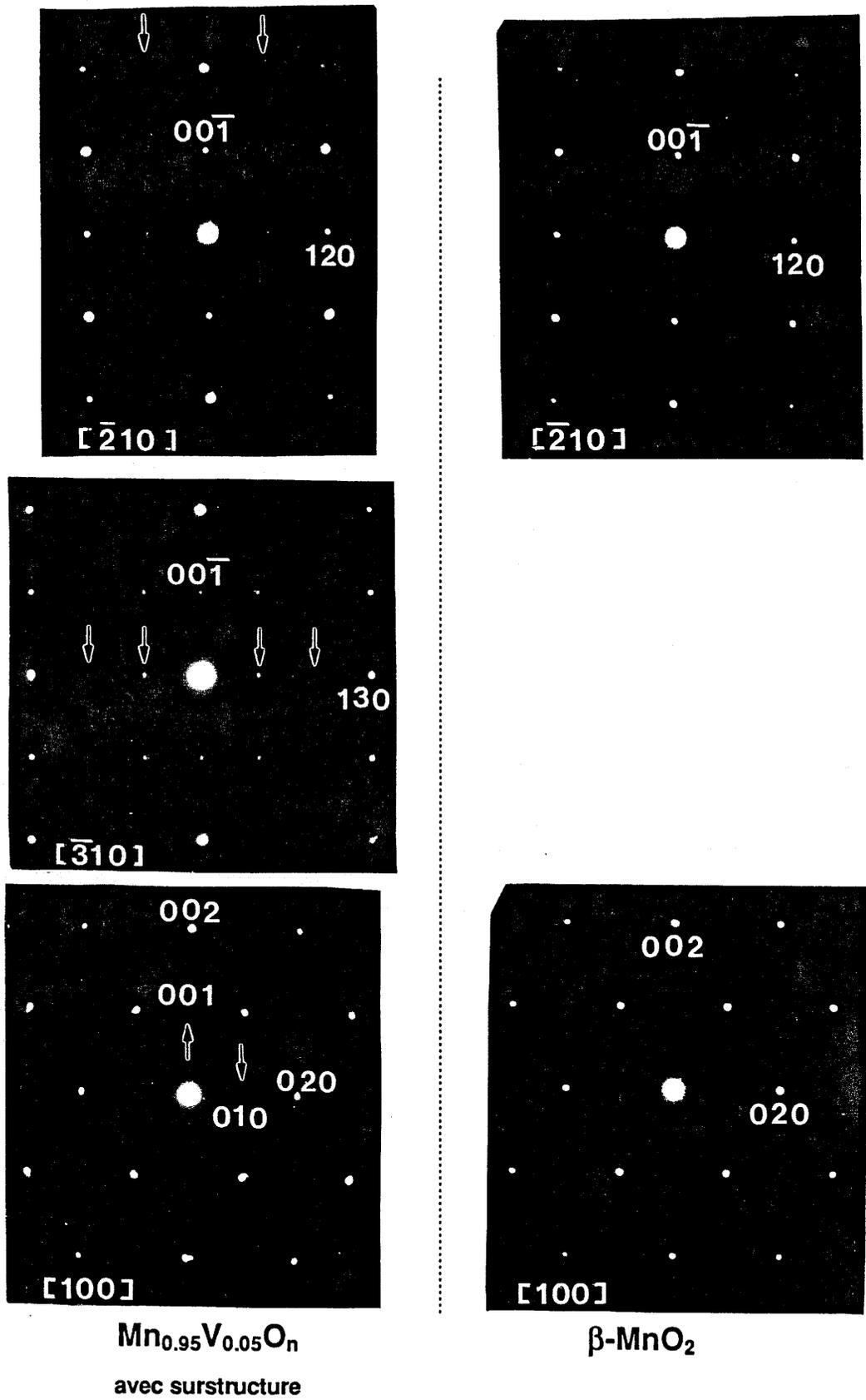


Fig. BI-20 : Comparaison de cliché de diffraction électronique d'une cristallite de dioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$  et d'une cristallite avec surstructure d'un matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .

Par contre, la relation entre la maille de surstructure et la maille de  $\beta\text{-MnO}_2$  a pu être déterminée. La figure BI-21 résume les informations provenant des clichés de la figure BI-20, réalisés sur le matériau avec surstructure, en présentant la projection dans le plan réciproque ( $a^*, b^*$ ). L'indexation a été réalisée dans la maille rutile de  $\beta\text{-MnO}_2$  ( $a = b = 4,40\text{Å}$ ,  $c = 2,87\text{ Å}$ ). Les points symbolisent les spots attribués à  $\beta\text{-MnO}_2$ . Les croix symbolisent les spots observés révélant la surstructure. En effet, ils ont une indexation avec des nombres fractionnaires, démontrant ainsi que la maille de  $\beta\text{-MnO}_2$  est trop petite pour prendre ces informations en compte. La projection de la plus petite maille permettant une indexation avec uniquement des nombres entiers est dessinée sur la figure BI-21. Les paramètres de cette maille sont :

$$a' = 6a \quad b' = b, \quad c' = c$$

où  $a, b, c$ , sont les paramètres cristallographiques de  $\beta\text{-MnO}_2$ .

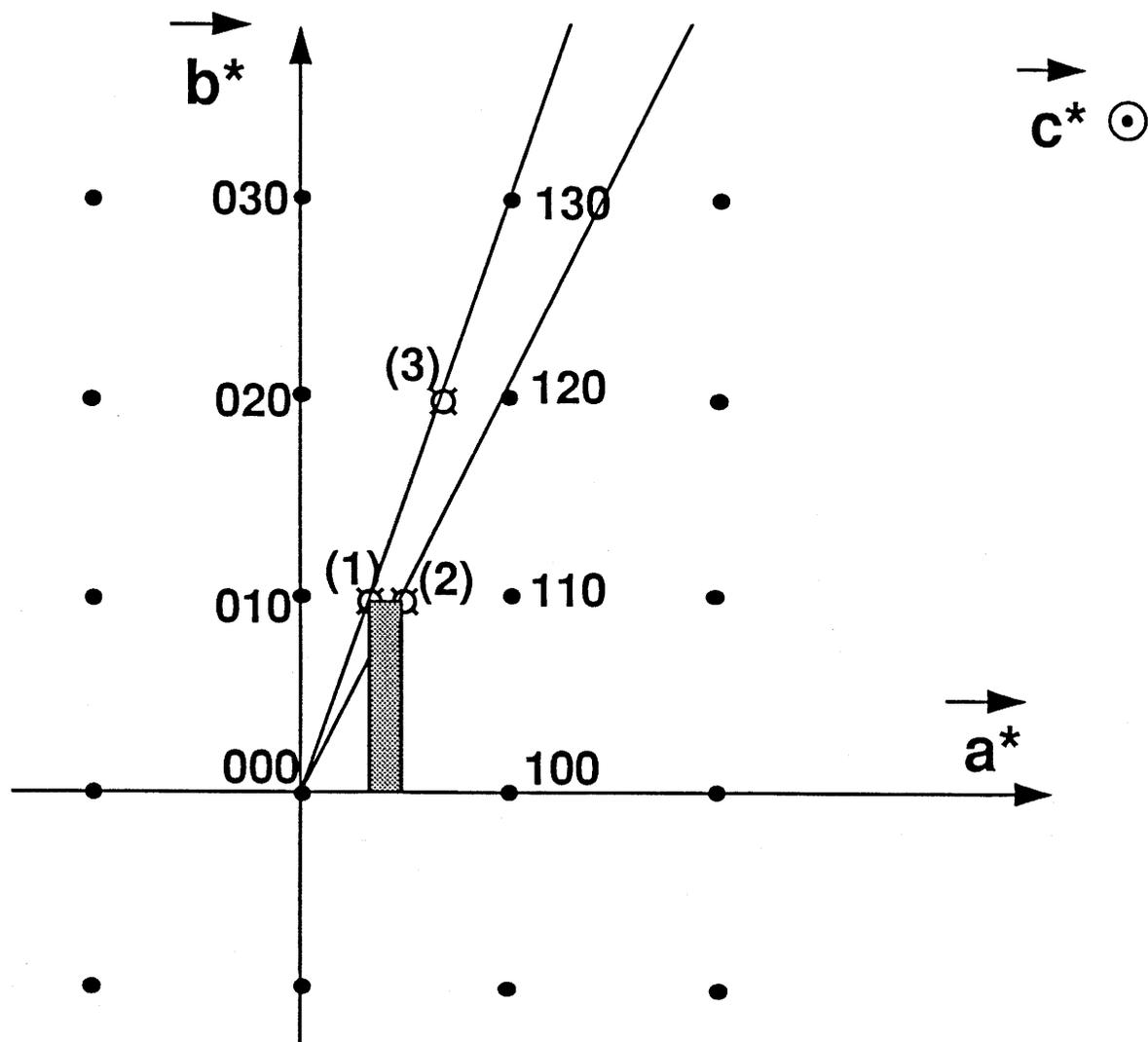
### **BI-8e Conclusion sur les analyses de microscopie électronique à transmission**

**En résumé, la microscopie électronique à transmission a permis de constater une augmentation de la densité de défauts pour un dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$  et pour un matériau dopé  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ , par rapport à  $\beta\text{-MnO}_2$ . Une surstructure a été observée dans le cas des petits cristaux de la phase . On peut penser que cette surstructure a pour origine une organisation des défauts. Ce point est toutefois à démontrer.**

Il serait nécessaire de compléter ces manipulations pour confirmer l'existence de cette surstructure avec la visualisation par exemple des spots  $(1/6, 1, 0)$ ,  $(4/6, 1, 0)$ , ...

#### Remarque générale :

Des travaux récents sur la phase  $\text{LiMnO}_2$  orthorombique ont montré que des élargissements très importants de certaines raies de diffraction peuvent résulter de la



(1) :  $1/3 \ 1 \ 0$

(2) :  $1/2 \ 1 \ 0$

(3) :  $2/3 \ 2 \ 0$

 représentation de la projection de la maille de surstructure dans le plan  $(a^*, b^*)$

 spots de la pyrolusite

 spots observés de la surstructure

Fig. BI-21 : Projection dans le plan réciproque  $(a^*, b^*)$  d'un matériau avec surstructure à partir des informations des clichés de la figure BI-23.

présence de fautes d'empilements (L. Croguennec, Thèse de l'Université de Nantes 1996). Dans une étape ultérieure, la structure des matériaux  $Mn_{1-p}V_pO_2$  ( $p \leq 0,05$ ) sera reconsidérée de ce point de vue.

## **BI-9 Conclusion**

De nouveaux matériaux  $Mn_{1-p}V_pO_2$  ( $p \leq 0,05$ ) très proches structuralement de la pyrolusite  $\beta$ - $MnO_2$  ont été synthétisés.

Leur préparation est réalisée à partir d'une solution, en présence d'un dopant vanadié. La poudre obtenue à l'issue de cette préparation est polyphasée. Elle est composée de la pyrolusite  $\beta$ - $MnO_2$ , d'un bioxyde de manganèse «  $MnO_2$  modifié », et de traces d'impuretés (sesquioxyde  $Mn_2O_3$ , et de  $Mn(VO_3)_2$ ) dans le cas où le rapport  $V/Mn+V$  est inférieur à 0,1.

Le nouveau matériau «  $MnO_2$  modifié » a pu être caractérisé par diverses techniques. Il est structuralement constitué d'une maille rutile proche de celle de  $\beta$ - $MnO_2$ . Cependant, un nombre important de défauts perturbe l'ordre à longue distance de ce matériau par rapport à la pyrolusite. Dans certains grains, l'organisation de ces défauts provoque l'apparition d'une surstructure de paramètres  $a' = 6a$ ,  $b' = b$  et  $c' = c$ .

Le dopant est réparti à l'état  $V^{5+}$  de façon homogène dans les grains. Ceux-ci sont de très petite taille (quelques dizaines de nanomètres), et sont agglomérés entre eux pour former des particules d'un diamètre de l'ordre du micromètre. Ces particules ont une surface très développée, par rapport à celle d'un bioxyde de manganèse  $\beta$ - $MnO_2$ .

Les charges excédentaires par rapport à  $\text{Mn}^{4+}$  des ions  $\text{V}^{5+}$  sont compensées par la présence de  $\text{Mn}^{3+}$  (IR).

Enfin, la phase en question ne contient pas d'eau structurale et s'avère être stable entre 400 et 450° C environ.

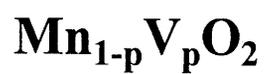
Un test électrochimique a démontré l'intérêt des matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  en tant qu'électrode positive pour batteries au lithium (Fig BI-1). Une étude plus approfondie du comportement électrochimique de ces phases a été réalisée. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre B-II.

## **chapitre B-II**

**ETUDE**

**du CYCLAGE ELECTROCHIMIQUE**

**des BIOXYDES de MANGANESE DOPES**



## BII-1 Introduction

Comme nous l'avons déjà signalé au début de ce mémoire, la bibliographie sur les bioxydes de manganèse substitués est assez abondante. Mais, elle concerne presque uniquement les bioxydes de type  $\gamma$ . Les études menées sur ces matériaux mettent essentiellement en avant les résultats électrochimiques. Ceux-ci sont similaires aux performances des phases  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ . Par exemple, Kumagai et al. ont étudié le cyclage électrochimique des batteries  $\text{Li} // \ll \text{MnO}_2 + x\text{V}_2\text{O}_5 \gg$  avec des valeurs de  $x$  variant entre 0 et 1. Ces auteurs ont conclu au vue des courbes de cyclage, que plus la proportion de vanadium est importante, plus les propriétés électrochimiques sont intéressantes (27,28).

Nous venons de décrire la synthèse de bioxydes de manganèse dopés  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  ayant une structure cristalline très proche de celle du bioxyde de manganèse  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ . Ces matériaux ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques. Il avait été démontré que les propriétés électrochimiques du matériau  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$  sont bien meilleures que celles du bioxyde de manganèse  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ .

Notre but est de préciser autant que possible les conditions permettant une bonne réversibilité du cyclage électrochimique, et d'évaluer les performances.

Nous prendrons les matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  ( $0 < p \leq 0,05$ ) comme objet de l'étude, les autres matériaux n'étant observés que pour référence. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les phases  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  sont caractérisées par une structure très proche de celle de la pyrolusite  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ . Cependant, des défauts existent et sont organisés formant ainsi une surstructure. La taille des particules des phases  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  est faible ( $\sim \mu\text{m}$ ) comparé à celle des particules de pyrolusite. Il ne faut pas oublier qu'avec les matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  sans retraitement, on a toujours présence d'impuretés, identifiées par diverses méthodes d'analyse.

Après avoir décrit les méthodes expérimentales, nous évaluerons tout de suite l'impact sur le cyclage électrochimique des impuretés présentes dans les phases

$Mn_{1-p}V_pO_2$ . Puis, nous regarderons l'influence de la proportion  $p$  de dopant, et des conditions de préparation de ces matériaux. Enfin, nous analyserons tout particulièrement le premier cycle électrochimique des batteries  $Li // Mn_{1-p}V_pO_2$ , puis le cyclage long.

## **BII-2 Méthodes expérimentales**

La synthèse généralement employée pour les essais de ce chapitre est définie selon un mode opératoire déjà décrit dans le chapitre précédent. Lorsque cela n'est pas précisé, nous utiliserons :

- ⇒ le nitrate de manganèse et le pentoxyde de vanadium comme matériaux de départ ;
- ⇒ l'eau oxygénée employée comme solvant ;
- ⇒ un recuit sous oxygène, à 400° C.

Le montage des batteries et la technologie employée sont présentés dans l'annexe II. Pour cette étude, leur cyclage électrochimique est galvanostatique avec une densité de courant comprise entre 45 et 165  $\mu A/cm^2$ , pour une gamme de tension de 1,5 - 3,7 V en utilisant un système de cyclage informatisé mis au point au laboratoire (16).

## **BII-3 Effet des impuretés :**

Nous avons montré précédemment par diverses techniques que les matériaux «  $Mn_{1-p}V_pO_n$  » sont polyphasés. Nous abordons immédiatement ce point pour nous permettre d'évaluer correctement l'impact des impuretés sur les propriétés électrochimiques des matériaux «  $Mn_{1-p}V_pO_n$  ».

Les phases en présence dans les matériaux «  $Mn_{1-p}V_pO_n$  » sont :

- $\beta$ - $MnO_2$
- «  $MnO_2$  modifié »
- $Mn_2O_3$

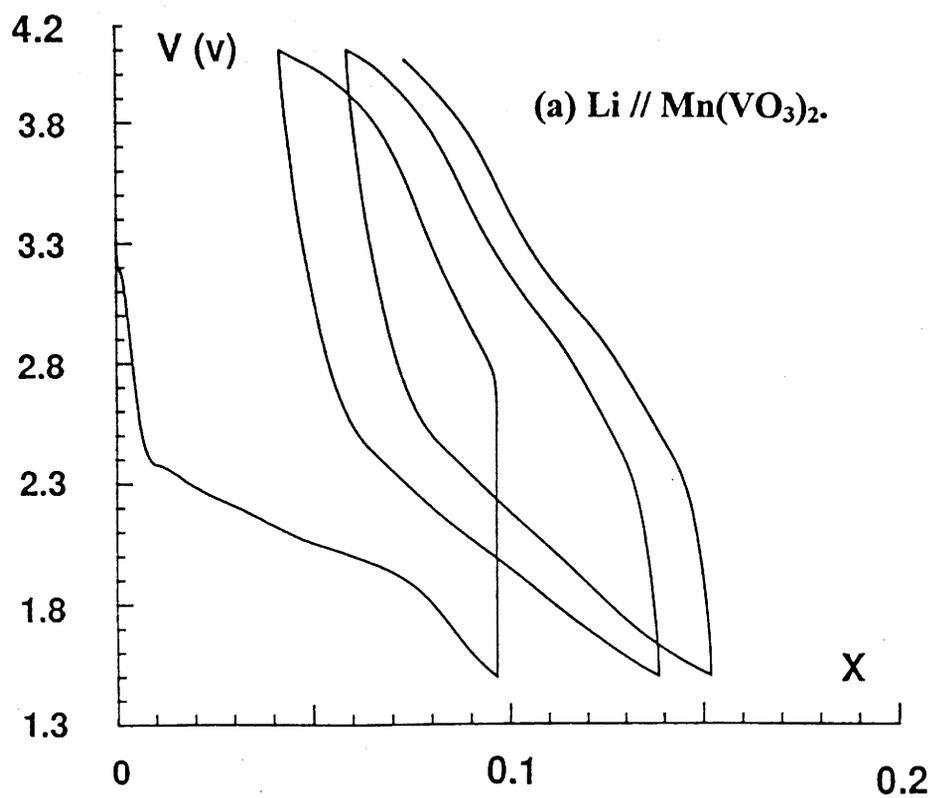
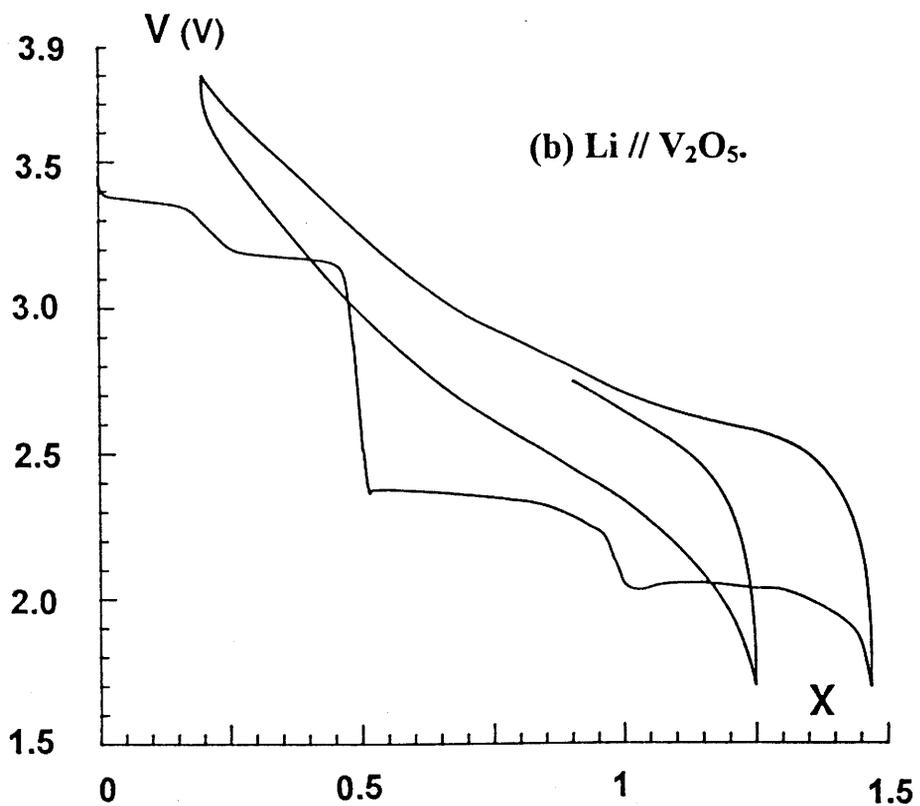


Fig. BII-1 : Courbe de cyclage électrochimique de batterie

(a) Li // Mn(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

(b) Li // V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  lorsque  $p \geq 0,03$
- $\text{V}_2\text{O}_5$  lorsque  $p > 0,1$

Nous représentons la comparaison des courbes de cyclage des matériaux  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$  et  $\beta\text{-MnO}_2$  (Fig. BI-1) pour une meilleure compréhension du paragraphe qui suit. Les figures BII-1a et BII-1b représentent les courbes de cyclage des batteries  $\text{Li} // \text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{Li} // \text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  respectivement. De façon qualitative, on remarquera que la courbe électrochimique de la batterie  $\text{Li} // \text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  possède une inflexion réversible à 2,5 Volts en décharge. De même, la première décharge de la batterie  $\text{Li} // \text{V}_2\text{O}_5$  est caractérisée par quatre plateaux successifs à 3,36 V, 3,18 V, 2,38 V et 2,05 Volts.

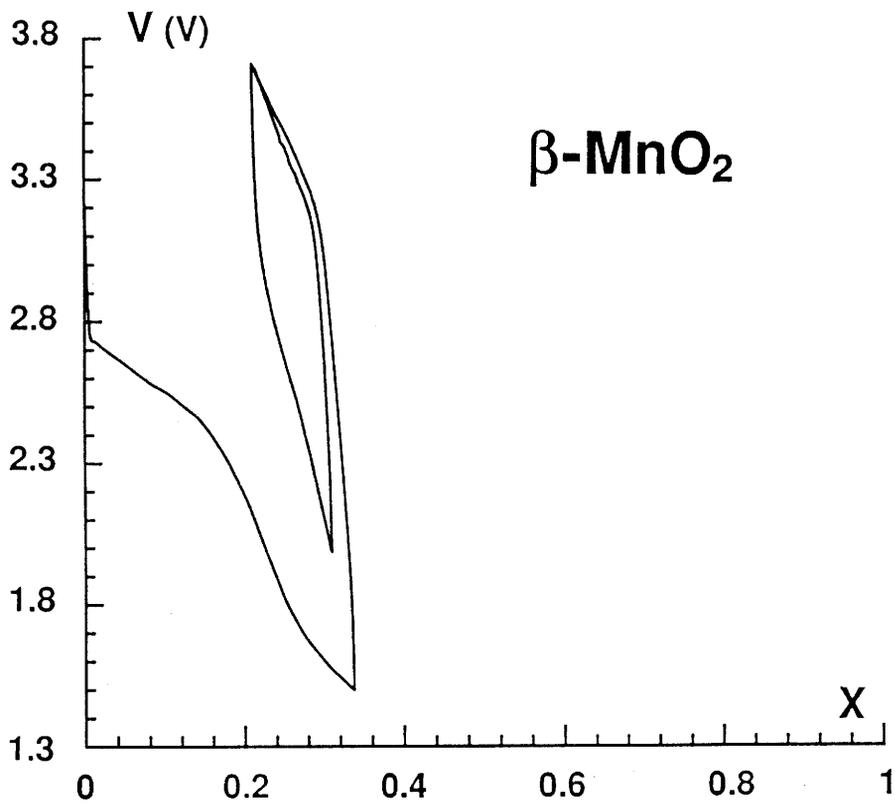
Le nombre d'ions lithium échangés réversiblement par élément de transition pour  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  est de l'ordre de  $0,1 \text{ Li}^+/\text{M}^{n+}$ . Seul, le pentoxyde de vanadium possède un domaine de réversibilité important (de l'ordre de  $1 \text{ Li}^+/\text{V}$  entre 1,5 et 3,8 Volts), mais il n'entre pas dans la plupart des compositions des phases «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  ( $p \leq 0,1$ ) ». Les impuretés ne sont donc pas responsables du domaine de réversibilité électrochimique important des phases «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  » par rapport au bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ .

#### **BII-4 Effet du taux de dopant :**

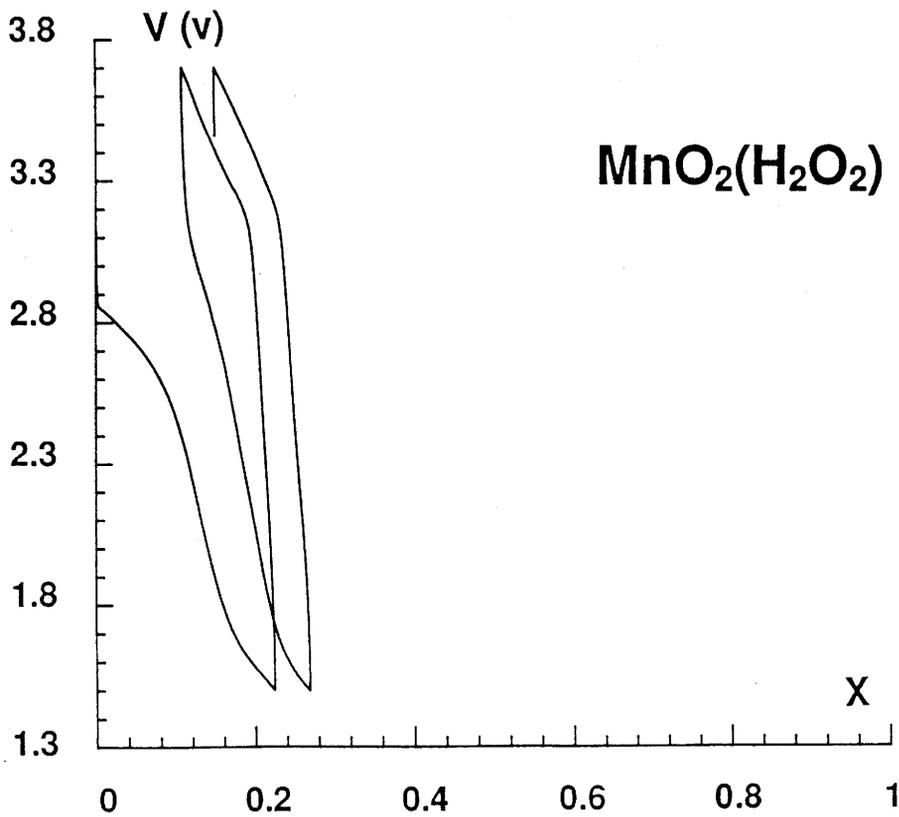
##### **BII-4a Evolution des propriétés électrochimiques avec le taux de dopage :**

La synthèse des matériaux «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  » telle qu'elle a été décrite, permet de préparer différentes compositions. Nous avons fait varier la valeur de  $p$  entre 0 et 0,2. Les matériaux obtenus ont été testés électrochimiquement comme électrodes positives dans des batteries  $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$ .

Le domaine de réversibilité électrochimique pour les compositions ayant des valeurs de  $p$  très faibles, égales à 0,001 et 0,005, est équivalent à celui observé pour le



(a)



(b)

Fig. BII-2a/b : Courbe de cyclage électrochimique des batteries ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) :

(a) Li //  $\beta\text{-MnO}_2$  et (b) Li //  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$ .

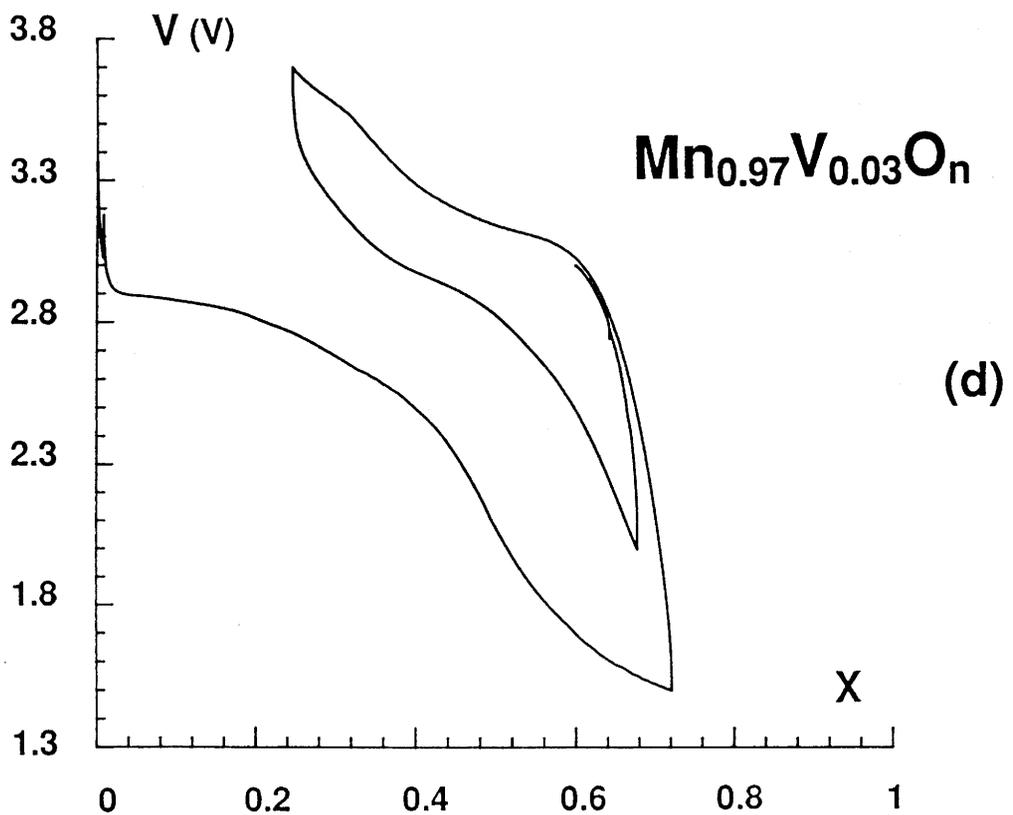
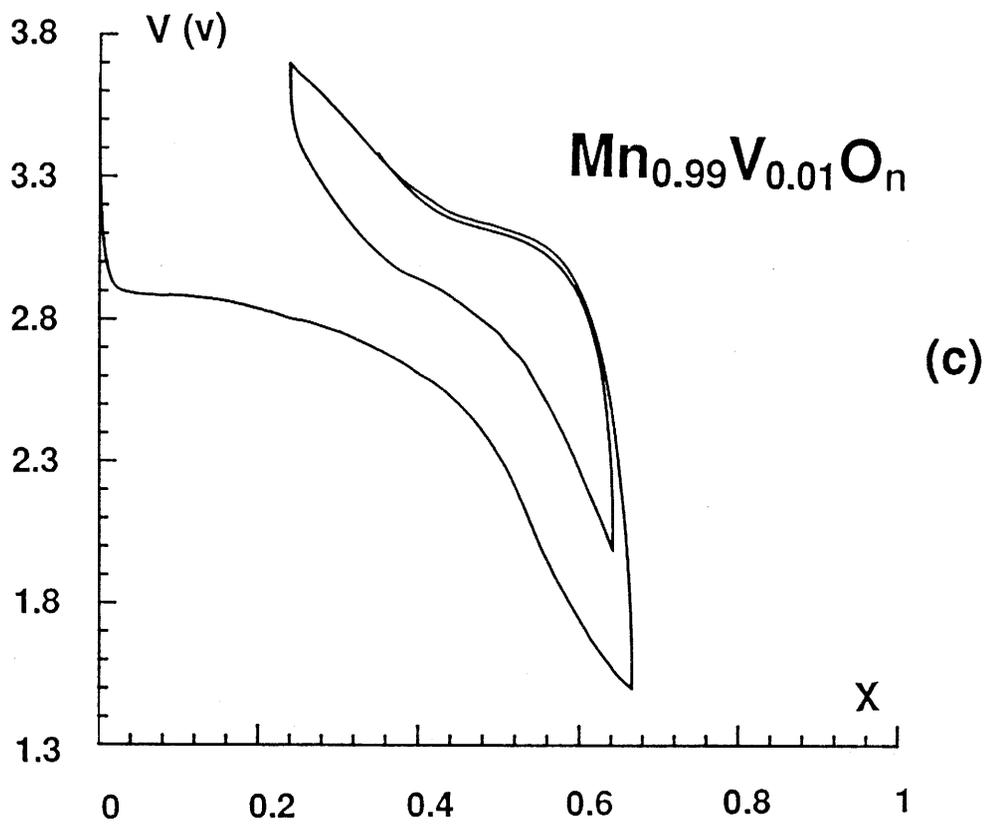


Fig. BII-2c/d : Courbe de cyclage électrochimique des batteries ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) :

(c)  $\text{Li} // \text{Mn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_n$  et (d)  $\text{Li} // \text{Mn}_{0.97}\text{V}_{0.03}\text{O}_n$

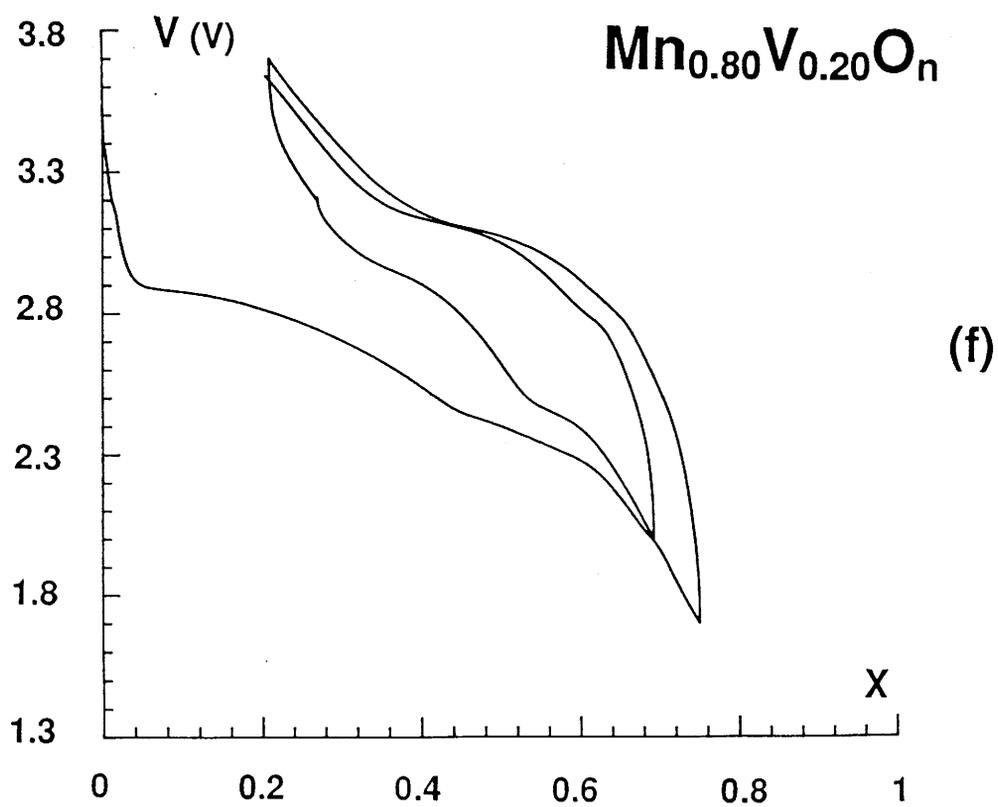
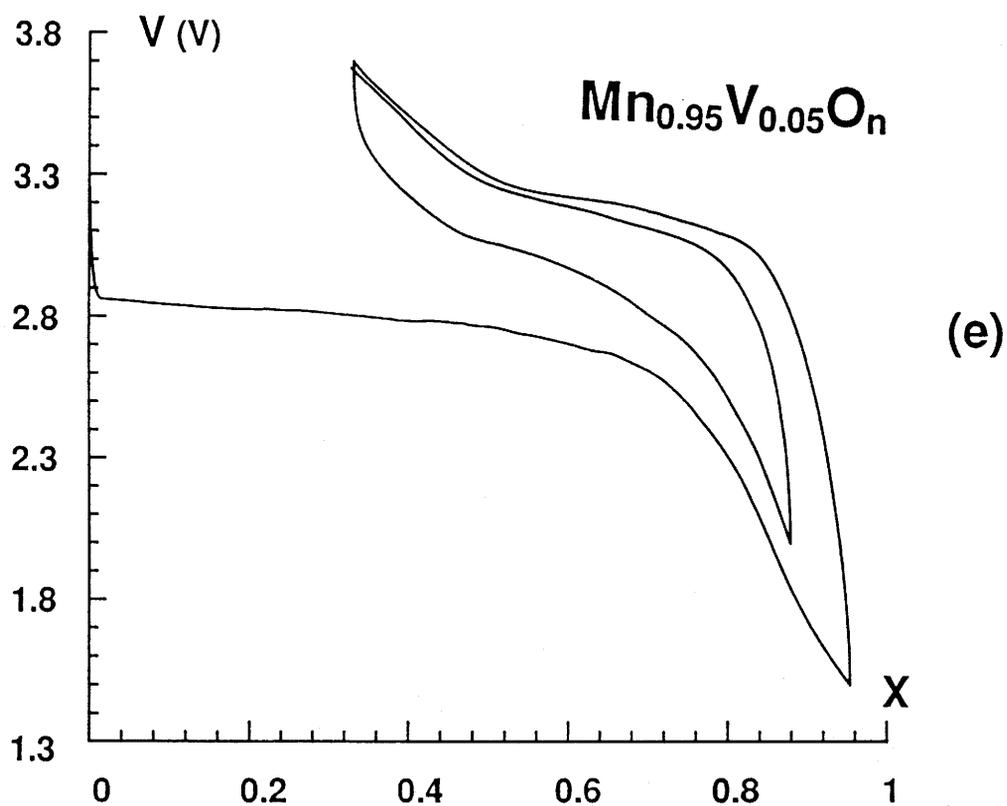


Fig. BII-2e/f : Courbe de cyclage électrochimique des batteries ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) :

(e) Li // Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub>      et      (f) Li // Mn<sub>0.80</sub>V<sub>0.20</sub>O<sub>n</sub>

bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ . En effet, nous n'avons jamais inséré réversiblement plus de 0,2 ion lithium par élément de transition. La courbe de cyclage électrochimique d'une batterie  $\text{Li} // \beta\text{-MnO}_2$  est montrée sur la figure BII-2a. Ce dernier résultat est tout à fait comparable aux constatations de divers auteurs sur le bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$  (17,18,19).

Par contre, pour des valeurs de  $p$  comprises entre 0,01 et 0,2, le domaine de réversibilité électrochimique varie entre 0,48 et 0,54 ions lithium échangés réversiblement. Les figures BII-2b à BII-2f présentent les premiers cycles électrochimiques de batteries  $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  pour différentes valeurs de  $p$  ( $0 \leq p \leq 0,20$ ).

Le Tableau BII-1 rassemble les données concernant la variation des performances électrochimiques en fonction de la composition des bioxydes de manganèse «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  », déduites des courbes de cyclage.

Matériau	Taux d'insertion $\Delta(x) (e^-/M^{n+})$	Energie massique $W_m (\text{Wh/kg})$	Capacité massique $Q (\text{Ah/kg})$
$\beta\text{MnO}_2$	0.11	90	35
$\text{MnO}_2 (\text{H}_2\text{O}_2)$	0.16	115	50
$\text{Mn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$	0.49	435	150
$\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$	0.53	480	165
$\text{Mn}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_n$	0.48	410	145

Tableau BII-1 : Performances électrochimiques de batteries  $\text{Li} // \text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  en fonction de la valeur de  $p$ .

Le cyclage a été réalisé entre 2 et 3,7 V, avec une densité de courant  $J$  de  $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Les performances indiquées sont des moyennes sur 5 cycles une fois la stabilisation du comportement électrochimique atteinte.

La particularité de la méthode de synthèse ne suffit donc pas pour obtenir un matériau électrochimiquement plus actif que le bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ . En effet, un taux minimum de 1 % d'ions vanadium est nécessaire. Ce résultat est à relier au taux de 1 à 2 % d'ions vanadium toujours présents dans la composition des matériaux «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  » traités à l'acide ( $\text{HNO}_3 / 0,2 \text{ M} / 3 \text{ h}$ ). Il montre que le matériau électrochimiquement intéressant a une composition proche de  $\text{Mn}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{O}_2$ .

D'autre part, la courbe de cyclage du matériau  $\text{Mn}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{O}_n$  (Fig. BII-2f) diffère qualitativement de celles de  $\text{Mn}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_2$  (Fig. BII-2c) et de  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$  (Fig. BII-2e) par un changement de pente réversible de la courbe, à 2,5 Volts en décharge. Ce phénomène est encore plus visible en comparant les dérivées d'une partie des courbes de cyclage électrochimique des batteries  $\text{Li} // \text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$  et  $\text{Li} // \text{Mn}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{O}_n$  (Fig. BII-3). La dérivée d'une partie de la courbe de cyclage de  $\text{Li} // \text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  est représentée pour comparaison (Fig. BII-3a). Ce phénomène réversible est attribué à l'insertion et la désinsertion d'ions lithium dans  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$ . La proportion importante dans le matériau  $\text{Mn}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{O}_n$  du matériau  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  ayant une faible activité électrochimique, explique la décroissance du domaine de réversibilité, par rapport celui du matériau  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$ .

#### BII-4b Discussion des résultats électrochimiques

De façon générale, le potentiel électrochimique d'une phase dépend de sa structure, si on admet être à l'équilibre thermodynamique. On a vu, précédemment, que la structure des phases  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  est très apparentée à la structure rutile de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ . D'autre part, les courbes électrochimiques des matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  sont très similaires à celle de  $\beta\text{-MnO}_2$  à un facteur d'échelle près. Si on considère un potentiel de fin de décharge égal à 1,5 V, le nombre d'ions lithium de la phase  $\beta\text{-MnO}_2$  est égal à 0,2, alors que pour la phase  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$ , il est environ de 1 (à régime de décharge identique égal à  $\sim C/50$ ). On en déduit que la composition en

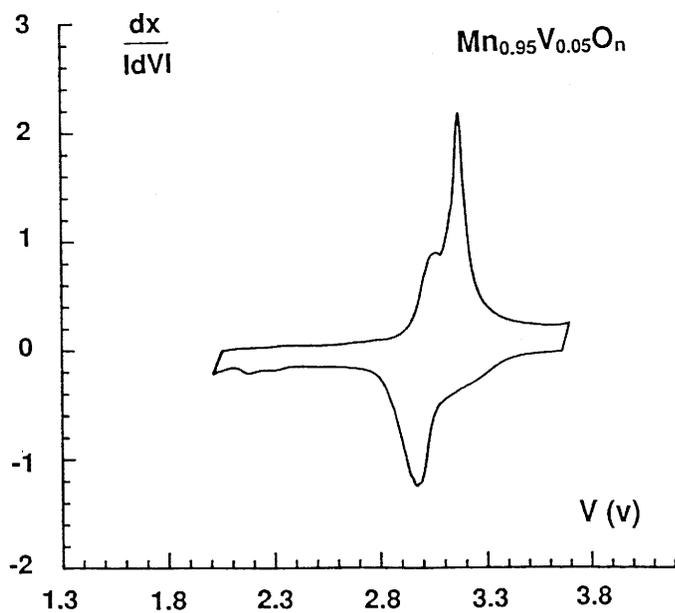
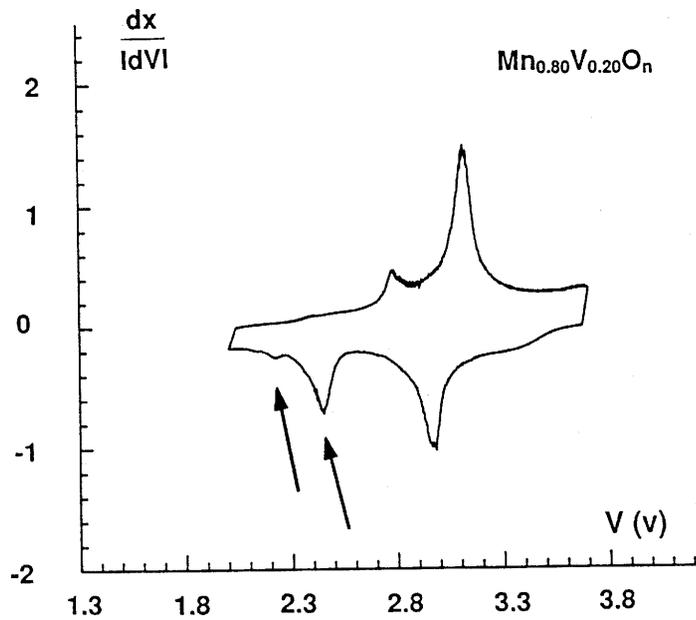
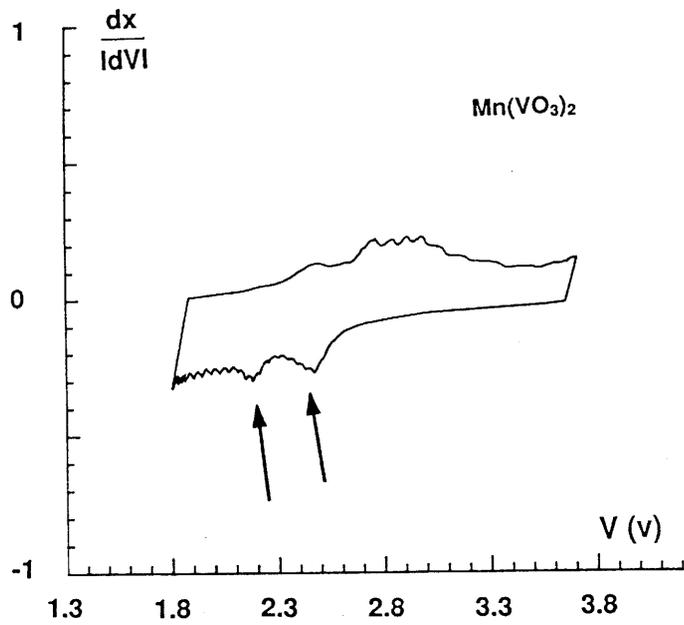


Fig. BII-3 : Dérivée des courbes de cyclage galvanostatique ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) pour les batteries : (a) Li // Mn(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (b) Li // Mn<sub>0.80</sub>V<sub>0.20</sub>O<sub>n</sub>, (c) Li // Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub>.

surface de grain est similaire par les 2 phases, à l'instant où le potentiel de 1,5 V est atteint. Cette situation peut être expliquée par un grain inhomogène en composition de la pyrolusite lithiée (Fig. BII-4). La composition de surface de la pyrolusite lithiée est proche de  $\text{Li}_{\sim 1}\text{MnO}_2$ , alors que le coeur du grain a une composition proche de  $\beta\text{-MnO}_2$ . Cette inhomogénéité est provisoire, car le phénomène de diffusion ionique ayant lieu, la composition va s'harmoniser dans les grains. Ainsi, le potentiel thermodynamique (OCV) de la phase  $\text{Li}_{\sim 0,2}\text{MnO}_2$  est identique à celui du matériau  $\text{Li}_{\sim 0,2}\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$ , en supposant l'influence du vanadium négligeable. Mais, le temps de relaxation nécessaire pour atteindre le potentiel thermodynamique est beaucoup plus long pour la phase  $\text{Li}_{\sim 0,2}\text{MnO}_2$ , que pour  $\text{Li}_{\sim 0,2}\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$ .

**En conclusion, nous en déduisons que la cinétique de diffusion ionique dans  $\beta\text{-MnO}_2$  est beaucoup plus lente que dans les phases  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$ .**

La structure de la phase  $\beta\text{-MnO}_2$  est définie par une maille rutile (groupe d'espace  $P4_2/mnm$ ). Elle est constituée de files d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  à arêtes communes. Ces files sont liées entre elles par les sommets des octaèdres. La figure I (Introduction générale) donne une représentation de la projection de la structure de  $\beta\text{-MnO}_2$  dans le plan (a,b). Les sites libres, où les ions lithium vont pouvoir se placer, sont également des files d'octaèdres. On conçoit facilement que, contrairement aux matériaux ayant des interstices bidimensionnel ( $\text{LiCoO}_2$ ), tridimensionnel ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), ou intermédiaires ( $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ) permettant une interconnexion entre les sites vacants, ces canaux libres ne facilitent pas l'obtention d'une diffusion ionique élevée (20).

Par contre, si dans la structure  $\beta\text{-MnO}_2$ , un désordre à longue distance intervient, alors le nombre de "portes d'accès" aux sites libres serait démultiplié. Ainsi, la diffusion ionique serait améliorée. C'est le cas pour les matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$ , où il y a une densité importante de défauts. Ceux-ci sont soit répartis aléatoirement, soit organisés formant ainsi une surstructure (cf. Microscopie électronique à transmission). De plus, la taille moyenne des particules est beaucoup plus faible pour les phases  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$ , que

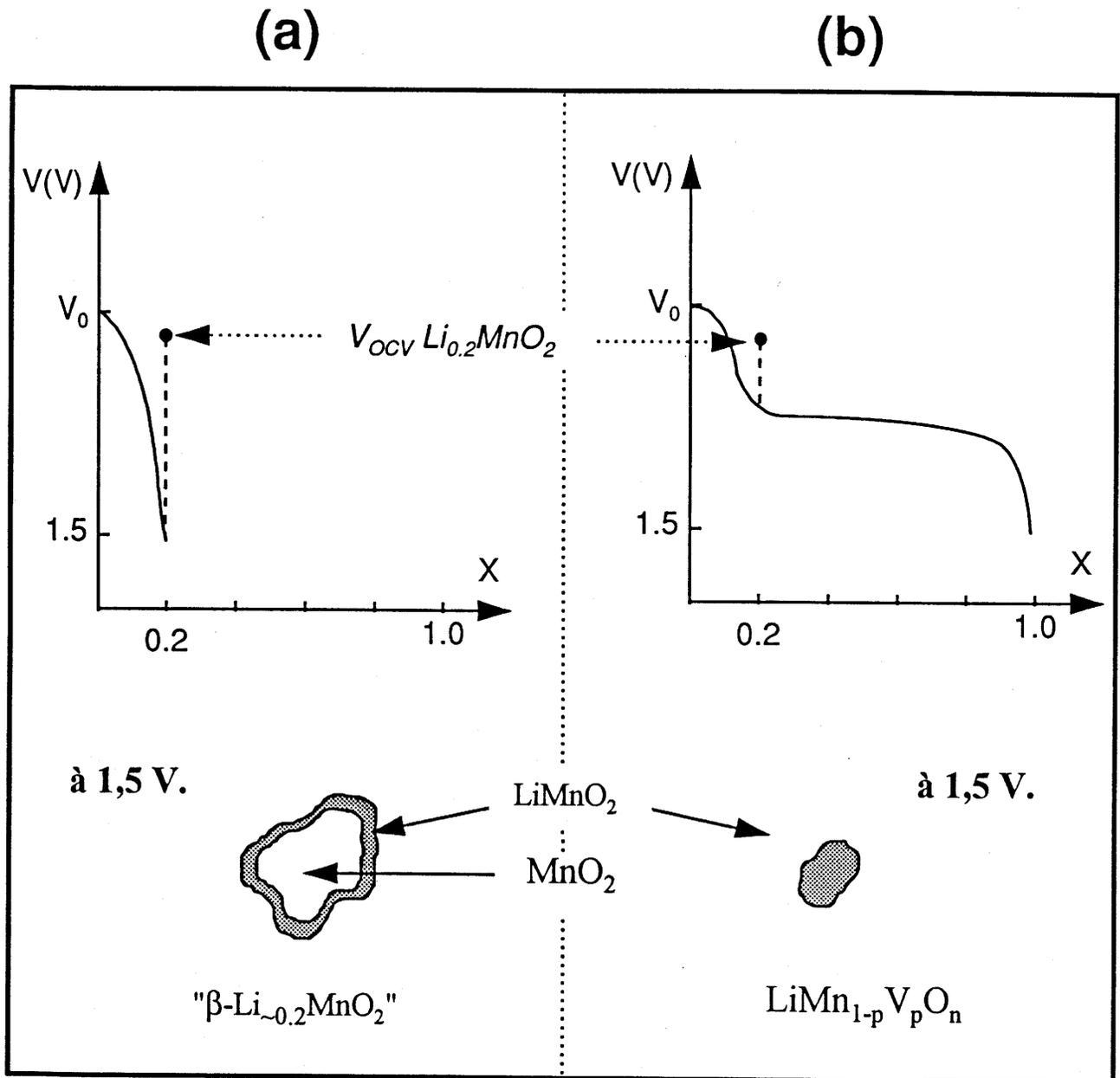


Fig. BII-4 : Représentation schématique de la composition d'un grain de matière active, en fin de première décharge (1,5 Volts) pour une batterie :

(a)  $Li // \beta\text{-MnO}_2$ ,

(b)  $Li // Mn_{1-p}V_pO_n$ .

Les comportements électrochimiques de ces batteries peuvent également être comparés

pour le bioxyde de manganèse  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. De même, la surface des grains des phases dopées est plus développée, et favorise donc la diffusion des ions Li<sup>+</sup>.

**En conclusion, les informations déduites des courbes électrochimiques nous permettent de mettre en évidence la meilleure cinétique de diffusion des ions lithium dans les matériaux Mn<sub>1-p</sub>V<sub>p</sub>O<sub>2</sub> par rapport à la pyrolusite  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. Cette constatation vient confirmer l'hypothèse avancée à partir des aspects et des observations faites sur la morphologie des grains.**

De même pour les matériaux  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, la présence de canaux doubles améliore la diffusion des ions lithium ou des protons, ce qui en fait un matériau aux propriétés attrayantes pour les batteries.

L'analogie entre les courbes électrochimiques des matériaux Mn<sub>1-p</sub>V<sub>p</sub>O<sub>2</sub> et la pyrolusite  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> est aussi valable entre les courbes de la pyrolusite et de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Cependant, les conclusions ne sont pas aussi évidentes car les structures sont sensiblement différentes.

Par exemple, le taux d'intercroissance est mal maîtrisé pour l'ensemble des nombreuses synthèses chimiques ou électrochimiques permettant d'obtenir  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. De plus, l'intercroissance est aléatoire. On comprend alors pourquoi la caractérisation structurale, notamment par diffraction des rayons X, pose beaucoup de problèmes. Certains sont en partie résolus par des simulations numériques en cours de développement (6). D'autre part, un autre élément intervient : la non-stoechiométrie, comme pour les autres phases de type rutil (TiO<sub>2-x</sub>, PbO<sub>2-x</sub> pour x faible).

Cet ensemble de facteurs difficiles à maîtriser rend difficile une bonne compréhension des phénomènes d'intercalation d'ions lithium (ou de protons) dans  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. (6,21).

**Ce bref rappel nous permet de saisir combien une synthèse simple aboutissant à un bioxyde de manganèse stoechiométrique quasiment organisé structuralement, est intéressante.**

### **BII-4c Comportement électrochimique des matériaux ayant été purifiés par traitement acide.**

Le comportement électrochimique des phases «  $Mn_{1-p}V_pO_n$  » traitées à l'acide ( $HNO_3 / 0.2M / 3h$ ), notées  $Mn_{1-p}V_pO_n(HNO_3)$ , a été étudié de manière comparative à celui des phases mères. Les allures des courbes obtenues sont similaires. Seule une légère amélioration de l'étendue du domaine de réversibilité est à noter. Ceci est dû à l'élimination des impuretés ( $Mn(VO_3)_2$  et  $Mn_2O_3$ ), qui, nous l'avons vu précédemment, cyclent très mal. Les résultats obtenus dans le cas de la composition «  $Mn_{0.80}V_{0.20}O_n$  », qui contient le plus fort taux d'impuretés, sont particulièrement significatifs :

- la figure BII-5 permet de comparer les courbes de cyclage des matériaux  $Mn_{0.80}V_{0.20}O_n$  et  $Mn_{0.80}V_{0.20}O_n(HNO_3)$ ,

- la figure BII-6 propose la dérivée des courbes de la figure précédente.

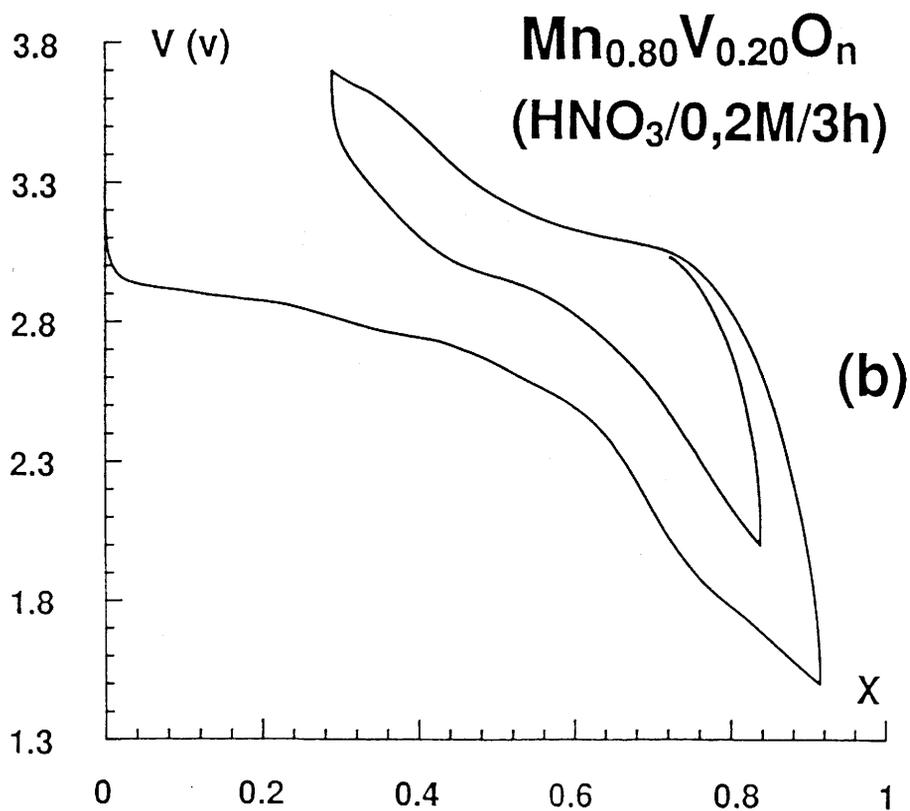
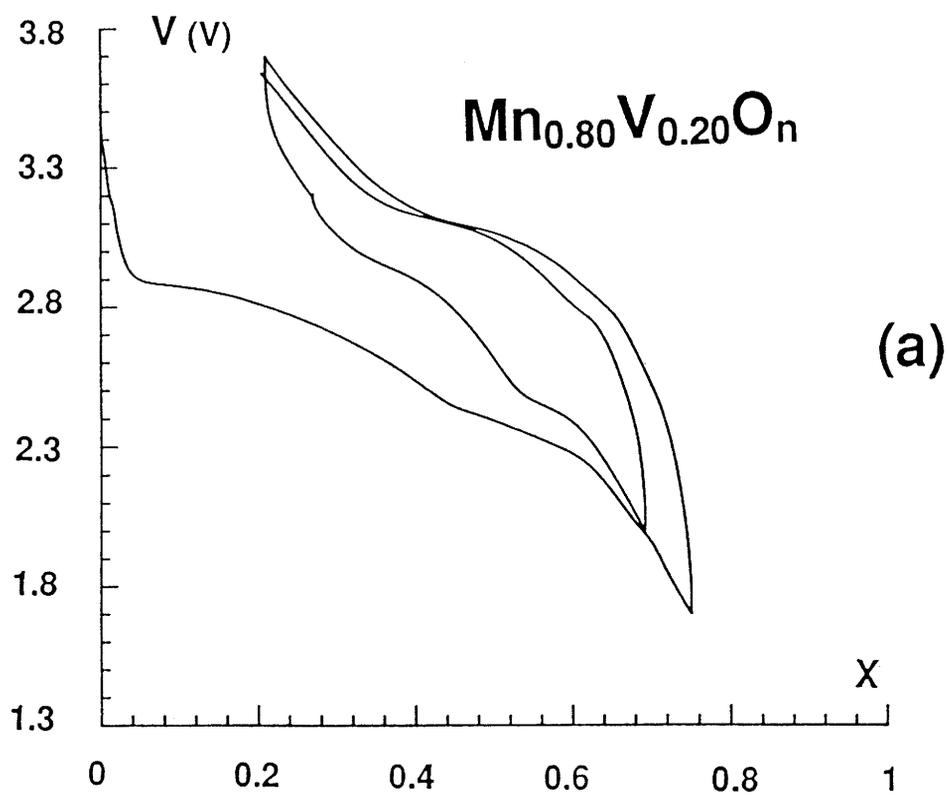
Les changements de pente observés en décharge à 2,5 Volts et dans une moindre mesure à 2,0 Volts, attribués à  $Mn(VO_3)_2$ , disparaissent. De même, les paliers de la première décharge d'une batterie  $Li // V_2O_5$ , dont la courbe dérivée est présentée sur la figure BII-6b, qui sont visibles sur la courbe dérivée de la batterie  $Li // Mn_{0.80}V_{0.20}O_n$  (Fig. BII-6a) ne le sont plus sur celle de  $Li // Mn_{0.80}V_{0.20}O_n(HNO_3)$  (Fig. BII-6c).

### **BII-5 Influence des conditions de préparation.**

L'influence des conditions de synthèse sur les propriétés électrochimiques du matériau  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_2$  a été étudiée.

#### **BII-5a Comparaison entre analyse par rayons X et comportement électrochimique**

Nous réutiliserons pour ce paragraphe les spectres de diffraction X de trois matériaux, déjà présentés sur la figure BI-5. Pour une meilleure compréhension, cette



**Fig. BII-5** : Courbe de cyclage électrochimique des batteries ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ):

**(a)** Li // Mn<sub>0.80</sub>V<sub>0.20</sub>O<sub>n</sub>,      **(b)** Li // Mn<sub>0.80</sub>V<sub>0.20</sub>O<sub>n</sub> (HNO<sub>3</sub>).

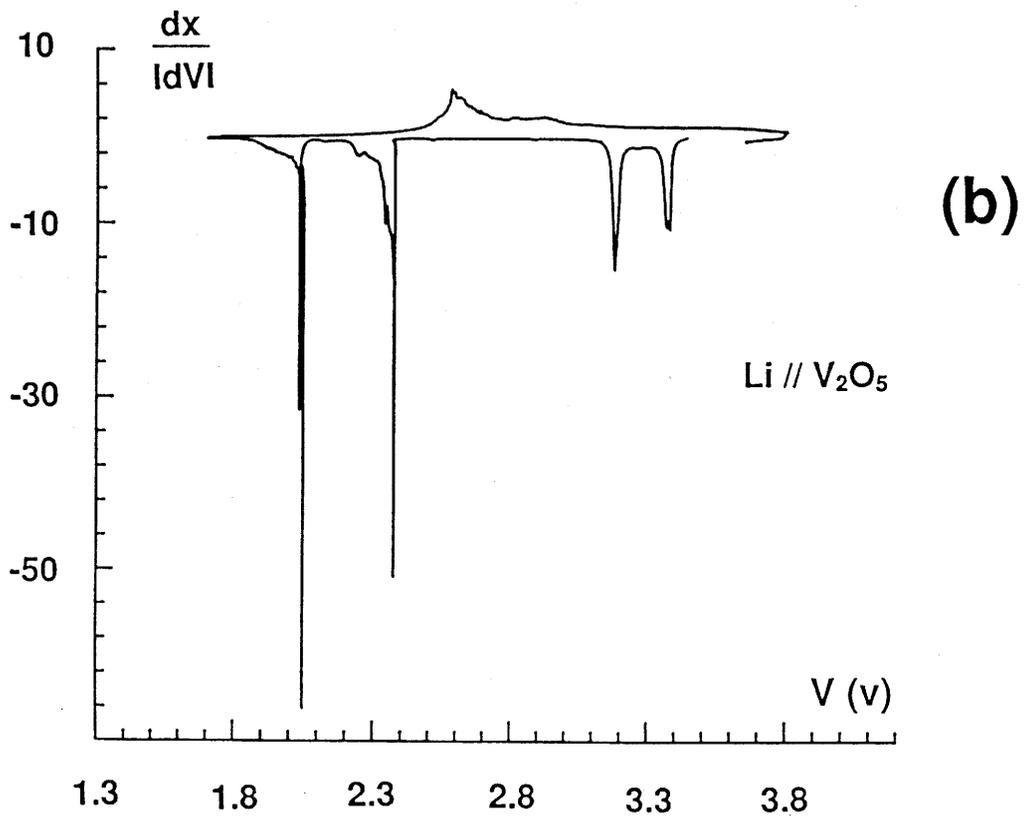
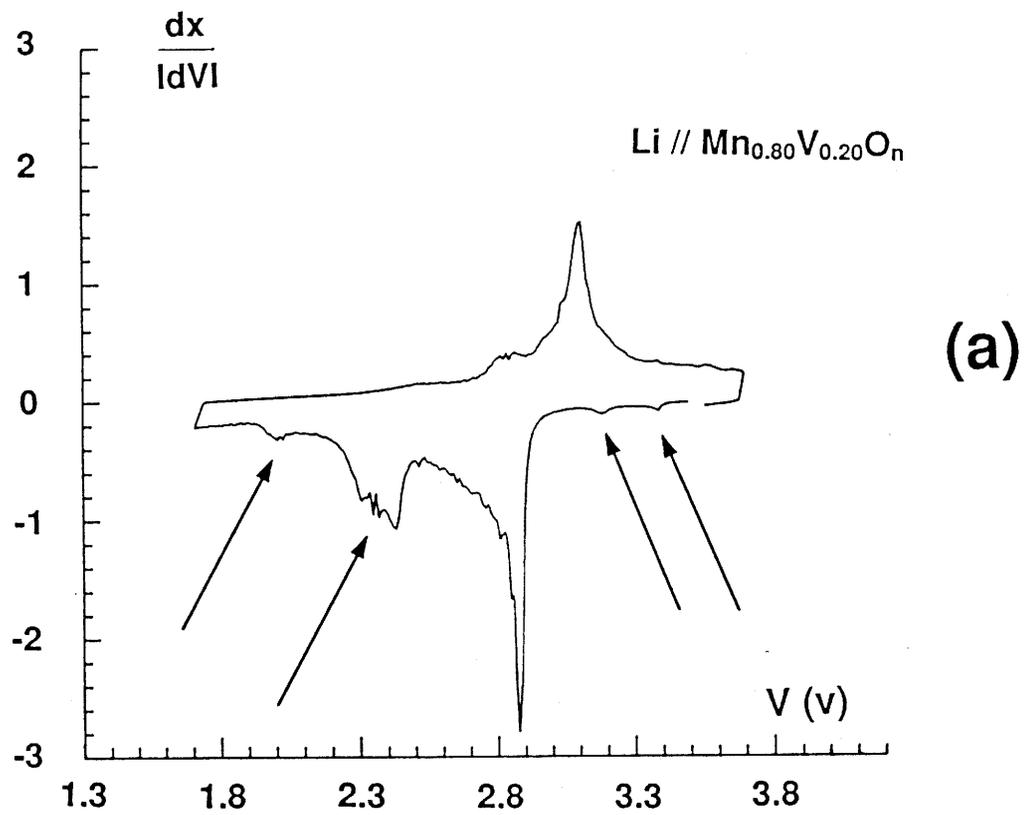


Fig. BII-6 : Dérivée des courbes de cyclage galvanostatique ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), pour les

batteries : (a)  $\text{Li} // \text{Mn}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_n$ , (b)  $\text{Li} // \text{V}_2\text{O}_5$ .

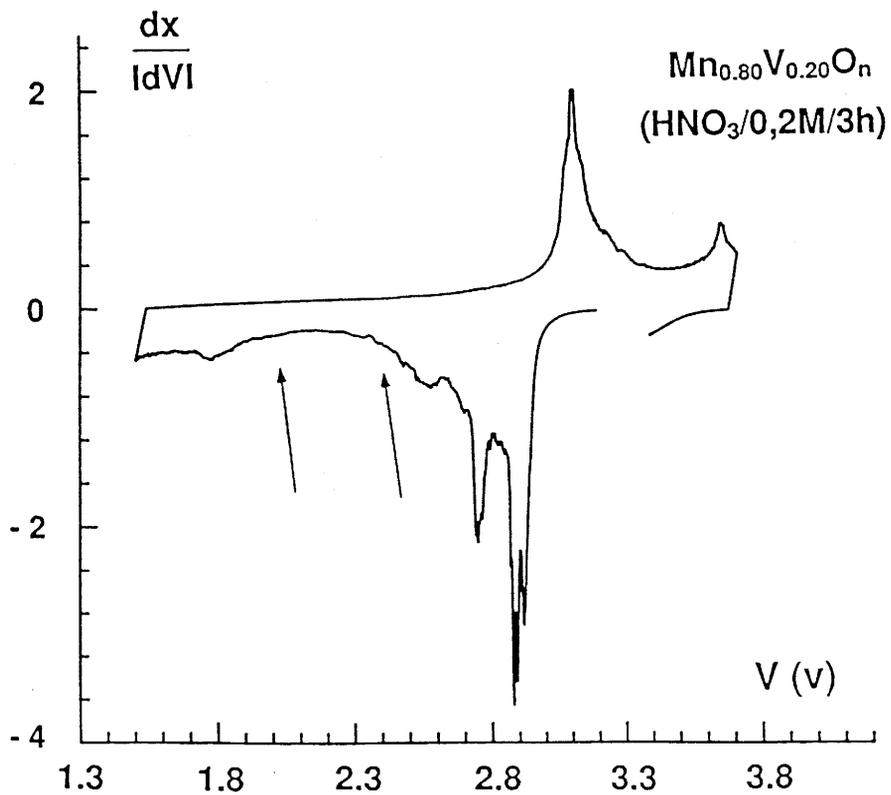
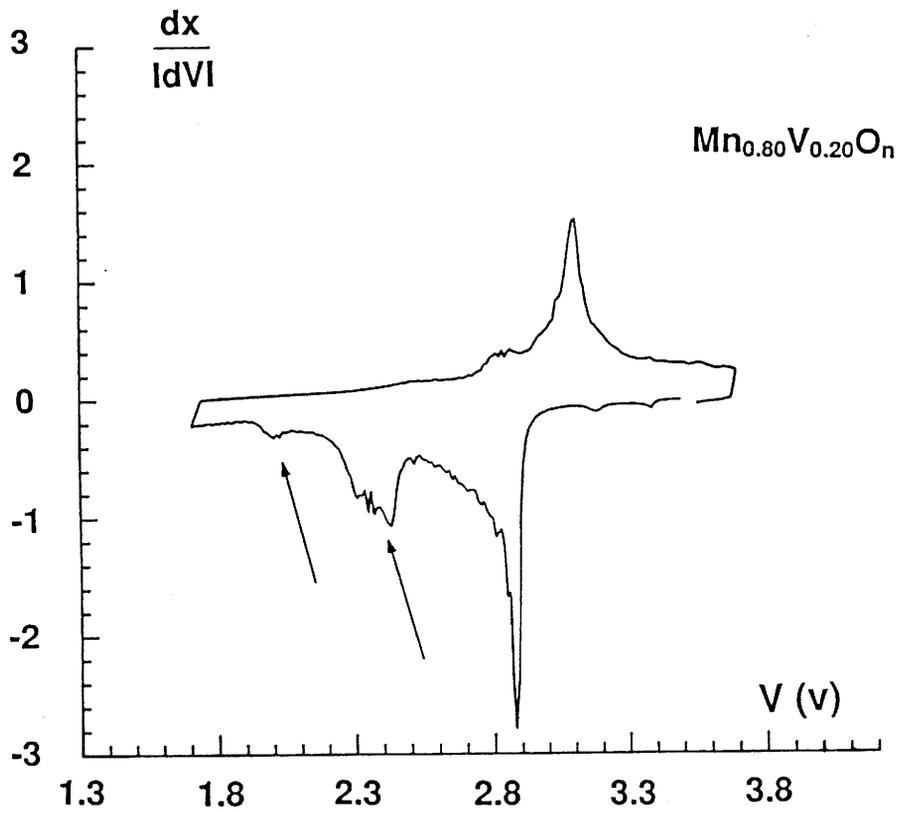


Fig. BII-6 a/c : Dérivée des courbes de cyclage galvanostatique ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), pour les batteries :  
 (a)  $\text{Li} // \text{Mn}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_n$ ,  
 (c)  $\text{Li} // \text{Mn}_{0.80}\text{V}_{0.20}\text{O}_n (\text{HNO}_3)$ .

figure est reprise en figure BII-7. Les courbes de cyclage électrochimique associées à ces trois matériaux, sont présentés sur les figures BII-7b, BII-7c et BII-7d.

Il a été établi que les matériaux  $Mn_{1-p}V_pO_2$  sont composés de deux types de bioxyde de manganèse :

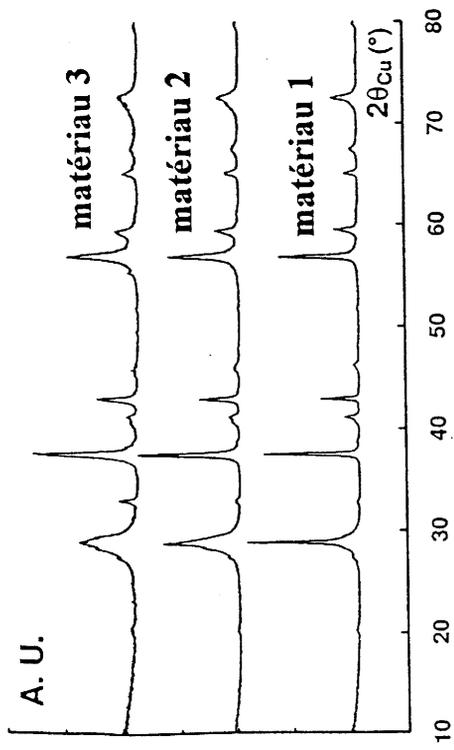
- l'un est parfaitement ordonné, et possède de gros grains de quelques micromètres de diamètre. Il s'agit de la phase pyrolusite  $\beta-MnO_2$ . Les raies de diffraction X associés à ce matériau sont fines.
- l'autre est le "bioxyde de manganèse modifié", n'ayant qu'un ordre imparfait à longue distance, et caractérisé par les petits grains de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Les raies X de cette phase sont larges par rapport à celles de  $\beta-MnO_2$ .

En comparant les figures BII-7a, BII-7b, BII-7c et BII-7d, nous observons que plus les raies de diffraction X sont larges, plus l'activité électrochimique est importante. Le "bioxyde de manganèse modifié" est, donc, à l'origine de la nette augmentation du domaine de réversibilité par rapport au bioxyde de manganèse  $\beta-MnO_2$ .

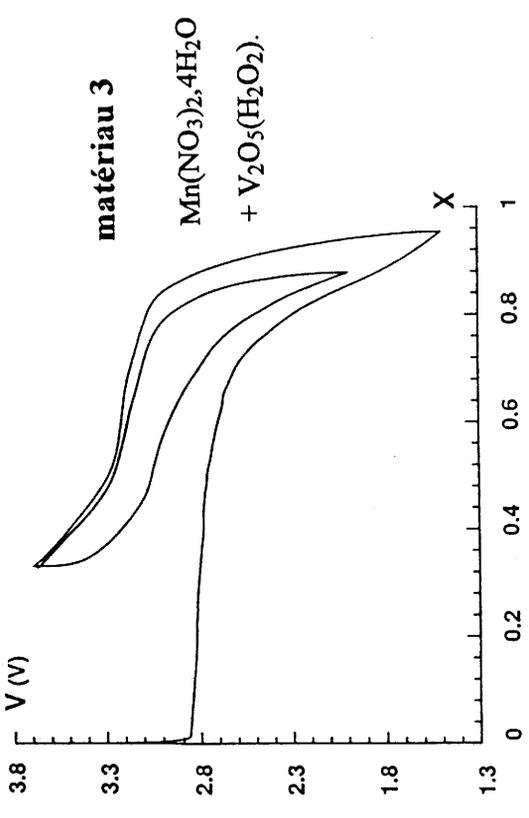
#### **BII-5b Importance de la température de recuit sur les performances en cyclage électrochimique.**

La littérature fait état, en ce qui concerne les matériaux  $\gamma-MnO_2$ , d'une évolution structurale vers la phase  $\beta-MnO_2$  à 400° C environ (22). Plusieurs auteurs ont établi que la température de recuit conduisant aux meilleures performances électrochimiques des différents  $\gamma-MnO_2$  est comprise entre 350 et 400° C. (18,23,24)

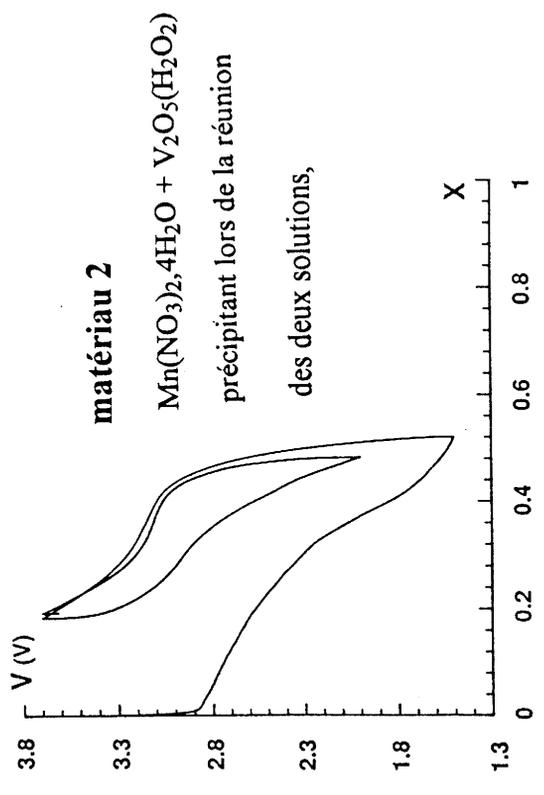
Les résultats concernant les propriétés électrochimiques du matériau «  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_n$  » recuit à différentes températures sont regroupés dans le Tableau BII-2.



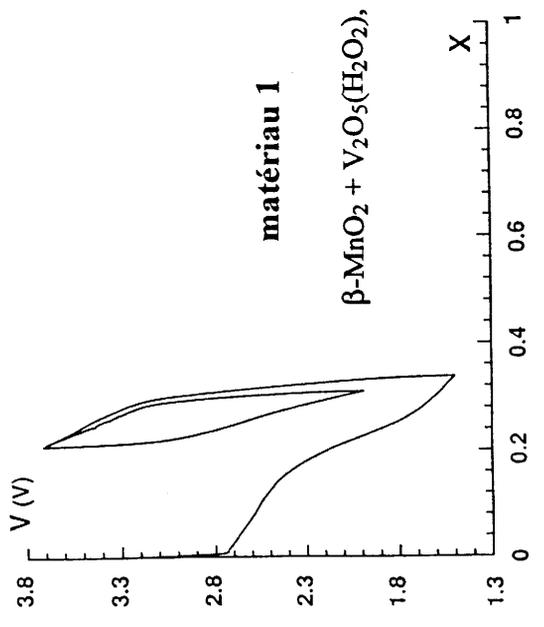
**Fig. BII-7a** : Superposition de spectres de diffraction X de trois matériaux ayant la même composition  $Mn_{0.95}V_{0.05}O_n$ , mais préparés différemment .



**Fig. BII-7d** : Courbe de cyclage électrochimique du matériau 3.



**Fig. BII-7c** : Courbe de cyclage électrochimique du matériau 2.



**Fig. BII-7b** : Courbe de cyclage électrochimique du matériau 1.

Matériau de départ :	$\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$	« $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ »	« $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ »
Température de recuit :	400 °C	450 °C	480 °C
$\Delta(x)$ pour la 1 <sup>ère</sup> décharge :	0,95 e <sup>-</sup>	0,86 e <sup>-</sup>	0,74 e <sup>-</sup>
$\Delta(x)$ moyen après stabilisation	0,54 e <sup>-</sup>	0,44 e <sup>-</sup>	0,38 e <sup>-</sup>

**Tableau BII-2** : Performances électrochimiques des batteries Li //  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  en fonction de la température de recuit du bioxyde de manganèse dopé. La densité de courant a été fixée à  $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Le critère de stabilisation de la capacité a été fixé par l'inégalité  $\Delta(x) - \Delta(x_n) < 0,02e^-$ . La première décharge est réalisée jusqu'à 1,5V, puis on effectue le cyclage entre 2,0 et 3,7 Volts.

Les capacités relatives aux matériaux recuits à 450 et 480° C sont nettement inférieures aux autres. Par référence aux phases  $\gamma\text{-MnO}_2$ , on peut supposer qu'au delà de 450° C, la température permettant d'éliminer certains défauts et donc de tendre vers le réseau cristallin de la pyrolusite, est atteinte. Cette remarque est confirmée par les observations déjà faites sur la figure BI-3. En effet, on voit distinctement sur les spectres de diffraction X, que le matériau  $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  est de plus en plus cristallisé, et que la proportion de pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  augmente vis-à-vis de celle du "bioxyde de manganèse modifié" (les raies s'affinent), à partir de la température de recuit de 450° C. De plus, à partir de 450° C, le sesquioxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a tendance à se former. Les performances électrochimiques s'en trouvent alors affectées.

**En conclusion, la température de recuit satisfaisant le compromis stabilité de cyclage-performances électrochimiques, semble être 400° C.**

## **BII-6 Evolution structurale du matériau au cours du premier cycle.**

Nous avons pu constater sur les figures précédentes la bonne réversibilité du cyclage électrochimique des batteries  $\text{Li} // \text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  après la première décharge. Le matériau d'électrode positive permettant l'insertion et la désinsertion des ions lithium, est obtenu au cours de cette première décharge. On remarquera que l'évolution vers le système électrochimiquement stable s'effectue beaucoup plus rapidement que pour la phase  $\text{LiMnO}_2$  (cf. partie A).

Pour mieux appréhender les changements structuraux, des récupérations de matériaux d'électrode positive de batteries  $\text{Li} // \text{Mn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$  ont été réalisées en cours de cyclage. Ces matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Une superposition des spectres de diffraction X de matériaux récupérés au cours de la première décharge, période de la principale évolution structurale, est représentée sur la figure BII-8. L'évolution du spectre X permet de visualiser le biphasage, sous entendu par la forme des courbes électrochimiques (quasi-plateau à 2,8 Volts environ). Le domaine biphasé est particulièrement visible sur le spectre du matériau  $\text{Li}_{0.53}\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$ . Les deux phases en présence sont la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et un matériau de structure inconnue. On notera la présence invariable du sesquioxyde  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  sur tous les spectres X présentés.

T. Ohzuku et al. ont effectué une étude analogue sur la première décharge électrochimique de bioxydes de manganèse obtenus par électrolyse (HEMD : heat treated electrolytic manganese dioxide) (21). La figure BII-9 représente les diffractogrammes X que ces auteurs ont publié, concernant la récupération de matériaux d'électrodes positives au cours de la première décharge électrochimique de batteries  $\text{Li} // \beta\text{-MnO}_2$ . On peut remarquer malgré la mauvaise définition des raies, que ces diffractogrammes X ont une certaine similarité avec les nôtres, mais l'indexation de la deuxième phase du domaine biphasé avec une maille orthorhombique ( $a \approx 10 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 5 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 2,85 \text{ \AA}$ ) ne nous paraît pas correcte. En effet, dans cette hypothèse, certains des pics du spectre de diffraction X ne sont pas indexés. Par exemple, les raies situées à  $2,10 \text{ \AA}$ ,  $2,03 \text{ \AA}$ ,  $1,66 \text{ \AA}$  et  $1,61 \text{ \AA}$  ne sont pas prises en compte par cette maille orthorhombique.

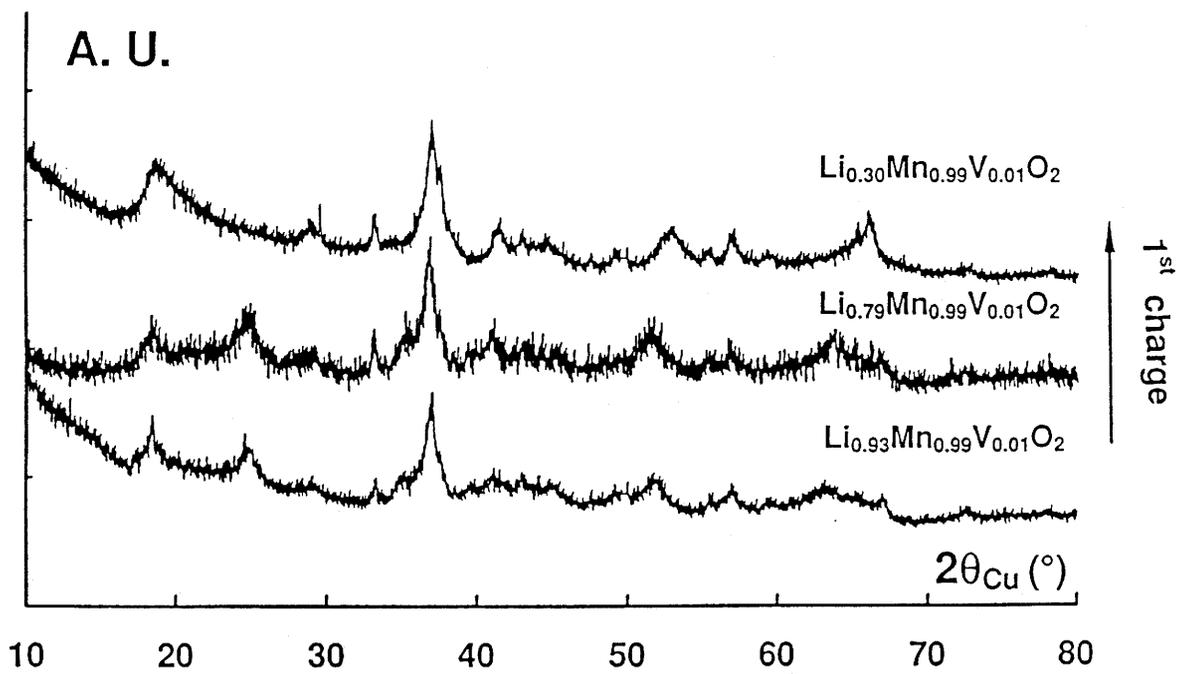
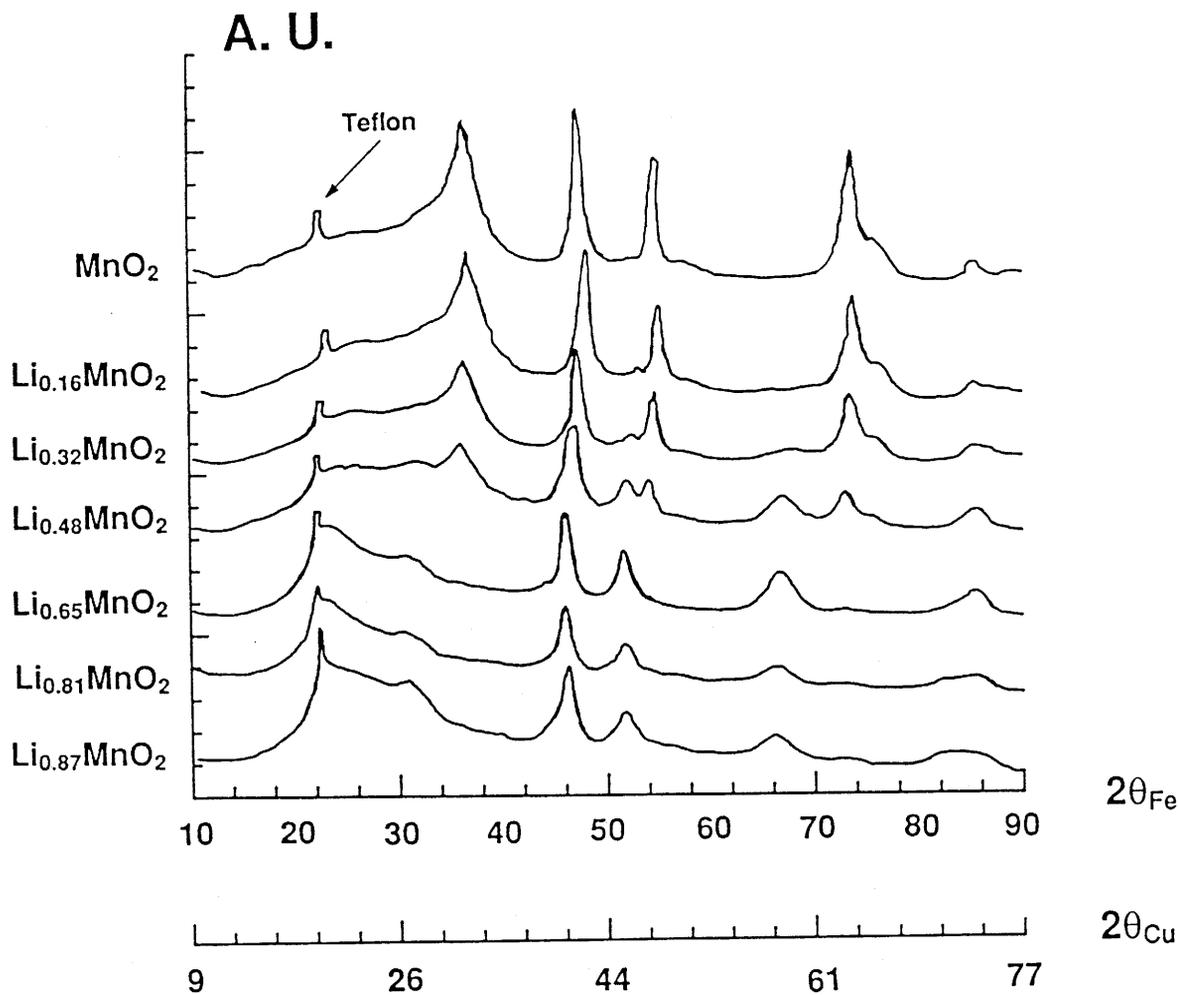


Fig. BII-8 : Superposition des diffractogrammes X de matériaux d'électrodes positives de batteries  $\text{Li} // \text{Li}_x\text{Mn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$ , récupérés au cours de la première charge électrochimique.



**Fig. BII-9 :** Superposition de diffractogrammes X de matériaux d'électrodes positives de batteries  $\text{Li} // \gamma\text{-Li}_x\text{MnO}_2$ , récupérés au cours de la première décharge électrochimique. Ces données ont été obtenues par Ohzuku et al. (46).

La figure BII-10 présente la comparaison des spectres de diffraction X de matériaux  $Mn_{0.99}V_{0.01}O_2$  ayant subi une décharge jusque 1,5 Volts (composition  $Li_{0.93}Mn_{0.99}V_{0.01}O_2$ ), puis récupérés au cours de la première charge. Ces spectres se différencient très peu entre eux. Il n'est donc pas possible de certifier si l'on a affaire à un domaine de solution solide, comme le laissent supposer les courbes électrochimiques.

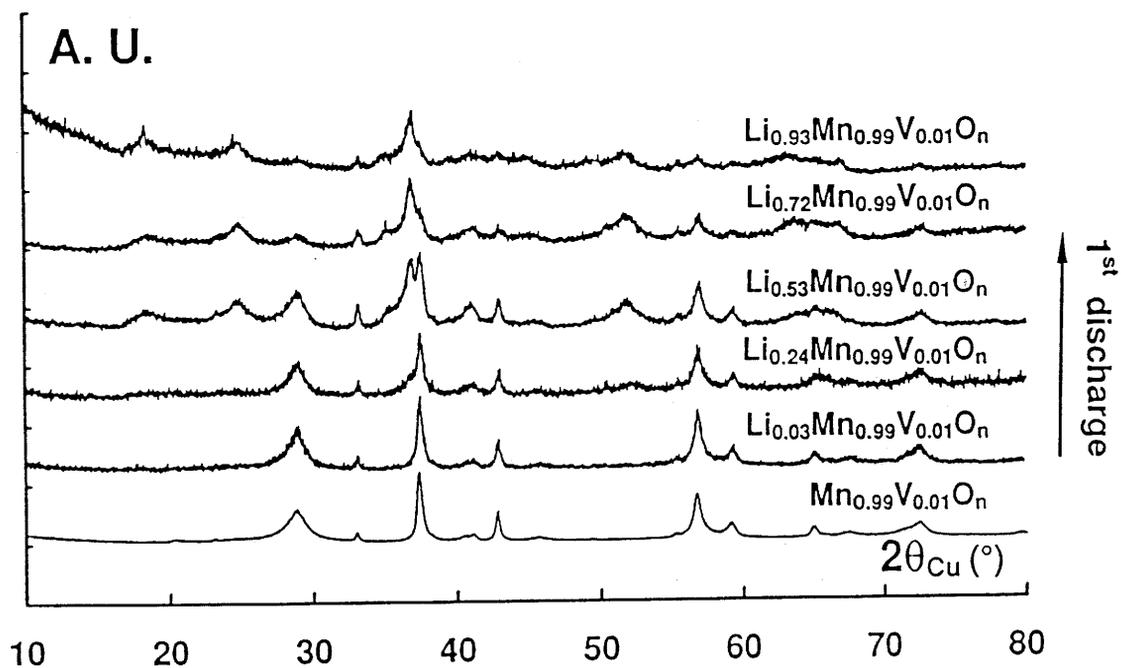
**En conclusion, on peut penser qu'au cours de la première décharge une modification irréversible du matériau a lieu (quasi-plateau de potentiel). Le nouveau matériau formé subit dans les intercalations - désintercalations réversibles avec une variation continue de potentiel.**

## **BII-7 Evolution structurale du matériau après le premier cycle.**

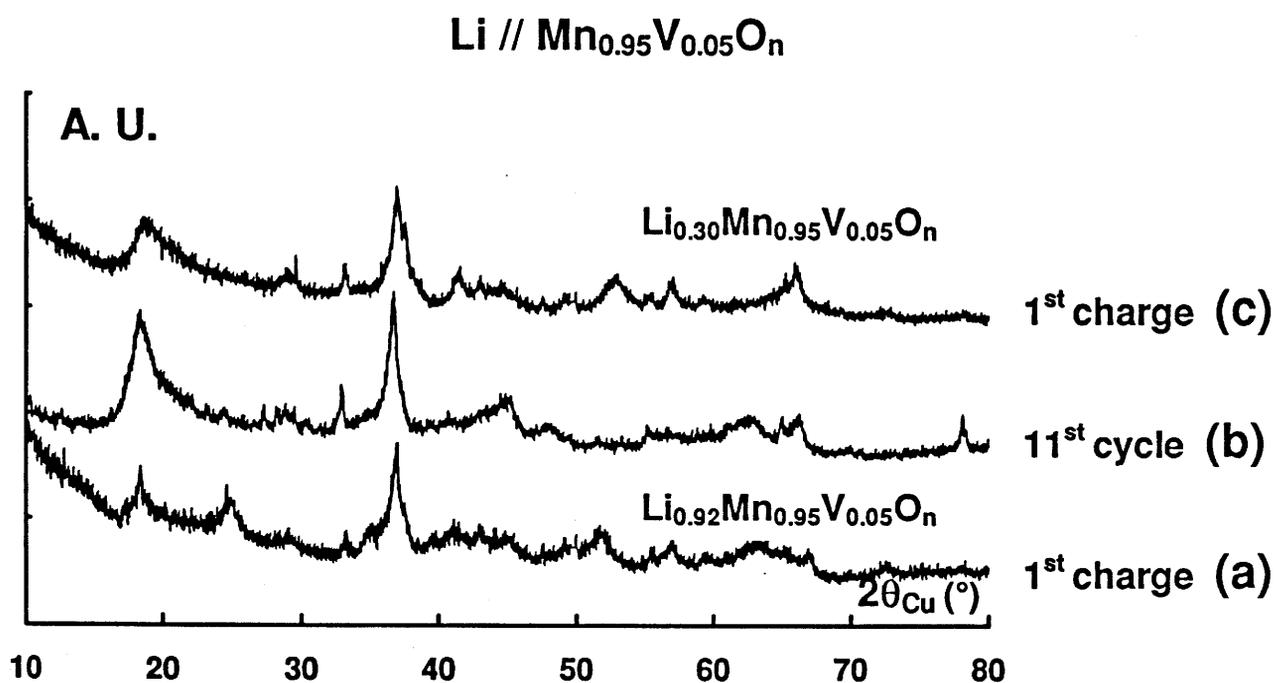
### **BII-7a Evolution structurale du matériau au cours du cyclage.**

La figure BII-11 compare les diffractogrammes X de matériaux d'électrodes positives provenant de batteries  $Li // Mn_{0.99}V_{0.01}O_2$ , après une décharge ( $Li_{0.92}Mn_{0.99}V_{0.01}O_2$ ), après la première charge ( $Li_{0.30}Mn_{0.99}V_{0.01}O_2$ ) et après onze décharges  $Li_{0.8}Mn_{0.99}V_{0.01}O_2$ . On remarquera que l'allure des spectres évolue peu avec le nombre de cycle. Ceci montre bien que le matériau permettant un cyclage électrochimique réversible est formé au cours de la première décharge, et qu'il est relativement stable avec le cyclage.

Certains auteurs ont suggéré une transformation de la maille rutile de  $\beta-MnO_2$  en une maille spinelle, avec le cyclage électrochimique (25,26). La figure BII-12 est la reproduction de la figure 3 d'une publication de David et al. (25), qui présente le spectre de diffraction des rayons X du matériau  $Li_{1-\delta}MnO_2$  obtenu par lithiation chimique de la pyrolusite, très semblable à celui du matériau lithié de structure spinelle  $Li_2Mn_2O_4$ . La

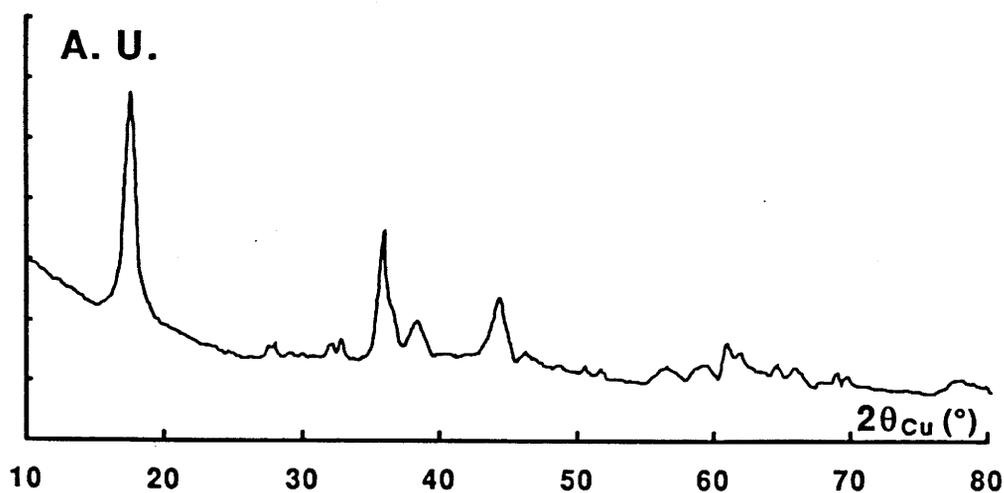


**Fig. BII-10 :** Superposition des diffractogrammes X de matériaux d'électrodes positives de batteries  $Li // Li_xMn_{0.99}V_{0.01}O_2$ , récupérés au cours de la première décharge électrochimique.



**Fig. BII-11** : Comparaison des diffractogrammes X des électrodes positives de batteries  $\text{Li // Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  récupérées au cours :

- (a) du début de la première charge ( $\text{Li}_{0.92}\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ ),
- (b) du onzième cycle,
- (c) de la fin de la première charge ( $\text{Li}_{0.30}\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ ).



**Fig. BII-12** : Diffractogramme X du matériau  $\text{Li}_{1-\delta}\text{MnO}_2$  synthétisé par lithiation chimique (n-BuLi) de la pyrolusite [W.I.F. David et al., Mat. Res. Bull., 19 (1984) 99].

largeur importante des raies de diffraction X de la phase inconnue ne nous permet pas une indexation fiable. On remarquera quand même la présence de raies de diffraction X pour les distances réticulaires correspondants aux raies principales du matériau  $\text{Li}_{1-\delta}\text{MnO}_2$ .

**D'une manière générale, la forte largeur des raies X démontre la faible cristallisation de la phase permettant un cyclage électrochimique réversible. Cette phase est formée dans le cas de la phase  $\text{Mn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$  pour un taux de lithium voisin de 0,70 lors de la première décharge. Elle n'évolue quasiment plus lors du cyclage.**

#### **BII-7b Description qualitative de la courbe de cyclage électrochimique.**

Nous avons caractérisé le comportement électrochimique de la phase stabilisée en réalisant un cycle assez proche de l'équilibre thermodynamique pour une batterie  $\text{Li} // \text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ , en appliquant la technique de l'OCV. Chaque charge (ou décharge) a duré une heure à  $85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Puis, une période de relaxation de potentiel de 6 heures est imposé au système, en le mettant en circuit ouvert. La courbe OCV est présentée sur la figure BII-13.

Celle-ci comprend trois parties :

- la partie comprise entre 2,9 et 3,3 Volts semble être un quasi-plateau. Cependant, les relaxations n'ayant pas été infinies, cette courbe ne permet pas de trancher entre un plateau biphasé ou une solution solide,
- pour un potentiel supérieur à 3,6 Volts, on observe une évolution des potentiels de relaxation révélant une solution solide,
- la polarisation de la courbe de cyclage électrochimique en dessous de 2,9 Volts est beaucoup plus importante qu'entre 2,9 et 3,3 Volts. Ceci est le signe de propriétés de conduction moins avantageuses pour les phases les plus lithiées.

Afin de compléter ces informations, la dérivée de la courbe du cyclage d'une batterie  $\text{Li} // \text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$  cyclée entre 2,0 et 3,7 Volts est présentée sur la figure BII-14. En

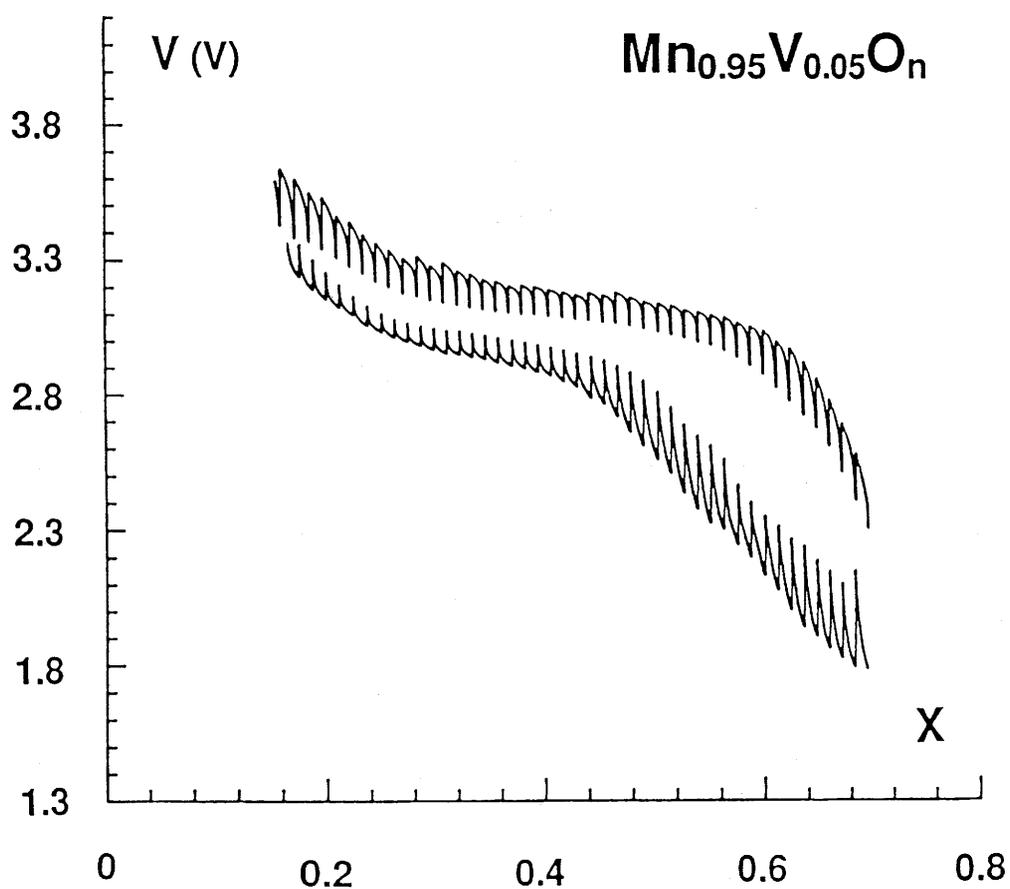


Fig. BII-13 : Courbe OCV d'un cycle électrochimique complet (cycle 33), d'une batterie  $\text{Li} // \text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  . (charge ou décharge pendant une heure avec une densité de courant  $J$  de  $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , puis relaxation de potentiel pendant six heures).

effet cette figure met en évidence que la partie comprise entre 2,9 et 3,3 Volts se décompose en deux pics, signalant ainsi deux phénomènes électrochimiques distincts. Ces pics sont assez larges indiquant ainsi qu'il s'agit probablement de solutions solides.

### **BII-7c Performances électrochimiques en fonction des bornes de cyclage.**

Dès le début de l'étude, étant donné le souhait du consortium Bolloré Technologies / EDF / CEA d'utiliser les matériaux  $Mn_{1-p}V_pO_2$  dans des batteries à électrolyte polymère, nous avons établi un protocole de cyclage électrochimique fixant le potentiel haut de coupure à 3,7 Volts, prévenant ainsi toute dégradation de l'électrolyte. Une première décharge jusqu'à 1,5 Volts a été adoptée pour permettre une formation aussi complète que possible de la phase permettant un cyclage avantageux.

En observant les courbes électrochimiques des batteries  $Li // Mn_{1-p}V_pO_2$ , on remarquera que les compositions  $Li_{0,7}Mn_{1-p}V_pO_2$  sont généralement obtenues, au cours de la première décharge, pour des valeurs de potentiel supérieures à 2 Volts. Par ailleurs, nous avons observé l'évolution structurale de  $Mn_{0,99}V_{0,01}O_2$  au cours du cyclage, indiquant la formation de la phase permettant un cyclage électrochimique réversible dès l'insertion d'environ 0,7 ion lithium. Nous avons donc entrepris un test de cyclage entre 2,0 et 3,7 Volts pour une batterie  $Li // Mn_{0,95}V_{0,05}O_2$ , mais avec une première décharge limitée à 2,0 Volts au lieu de 1,5 Volts. Le domaine de réversibilité électrochimique est équivalent à celui obtenu avec les bornes de cyclage 1,5 et 3,7 Volts.

**En conclusion, une première décharge jusqu'à 1,5 Volts n'est pas nécessaire pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques, pour des régimes suffisamment lents.**

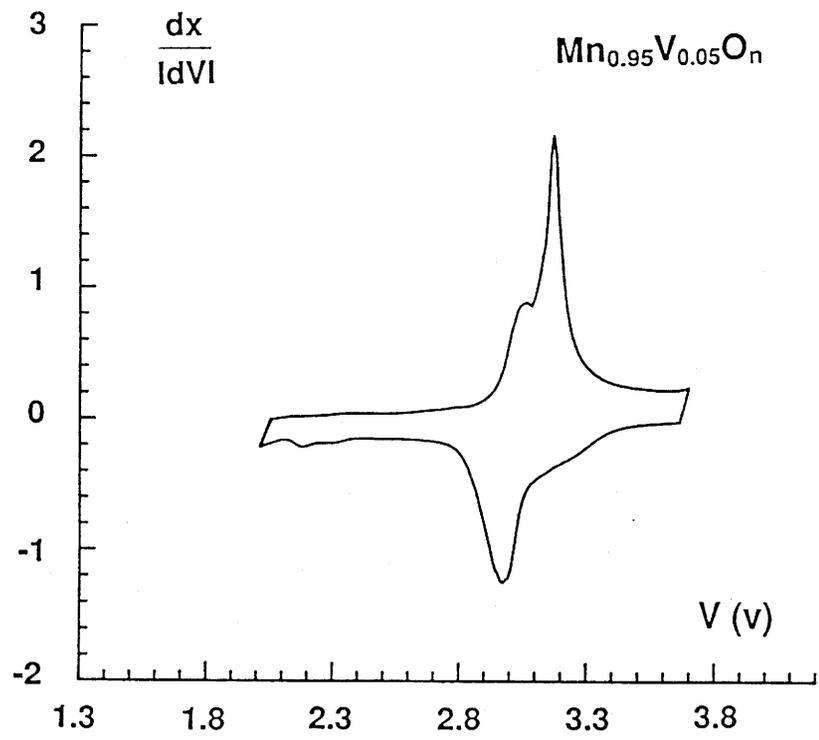


Fig. BII-14 : Dérivée de la courbe de cyclage galvanostatique ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) pour d'une batterie  $\text{Li} // \text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$  entre 2,0 et 3,7 Volts.

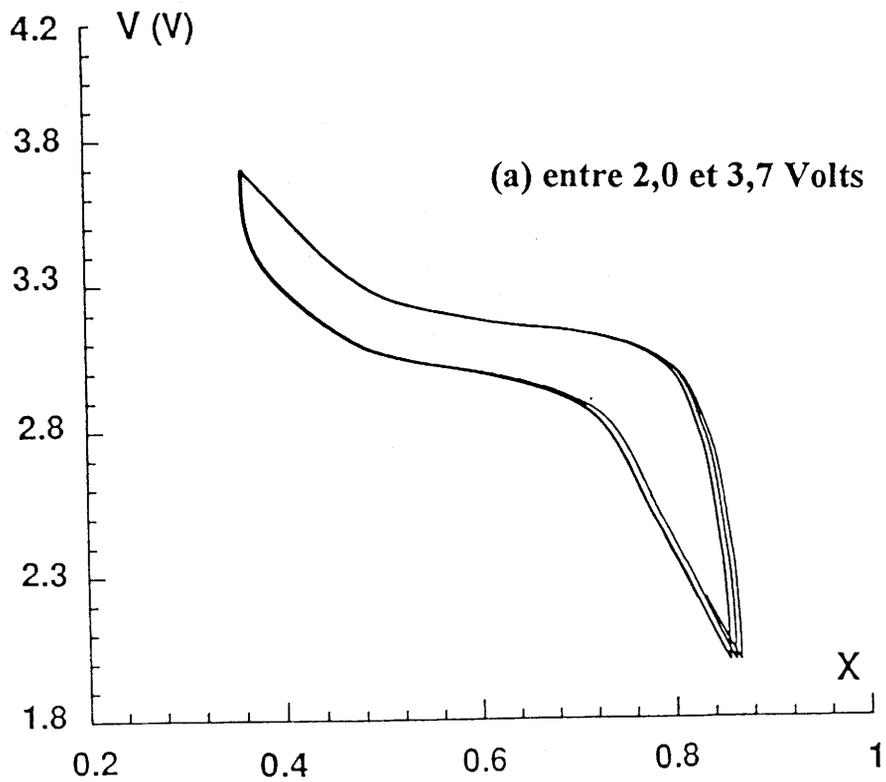
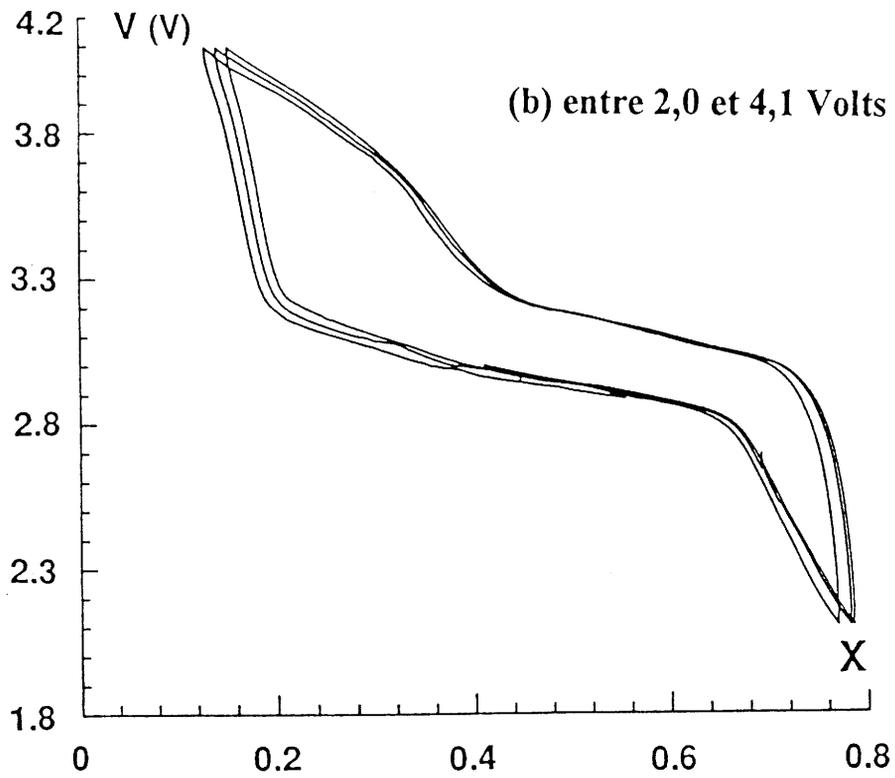


Fig. BII-15 : Courbe de cyclage électrochimique d'une batterie  $\text{Li} // \text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  :

(a) entre 2,0 et 3,7 Volts,

(b) entre 2,0 et 4,1 Volts.

Il est généralement admis que la tenue en cyclage d'une batterie à électrolyte polymère croit lors qu'on limite la valeur du potentiel haut de cyclage. C'est pourquoi nous avons réalisé le cyclage d'une batterie Li // Mn<sub>0,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> en fixant le potentiel haut de coupure à 3,5 Volts. **Le domaine de réversibilité pour cette batterie est de  $\Delta x = 0,52 \text{ e}^-/\text{M}^{n+}$ , c'est-à-dire presque équivalent à un cyclage classique entre 2,0-3,7 Volts ( $\Delta x = 0,54 \text{ e}^-/\text{M}^{n+}$ ).**

Afin de mieux connaître le comportement des matériaux Mn<sub>1-p</sub>V<sub>p</sub>O<sub>2</sub> vis-à-vis d'une surcharge, nous avons effectué un test de cyclage entre 2,0 et 4,1 Volts pour une batterie Li // Mn<sub>0,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>. Quelques cycles réalisés entre 2,0 et 3,7 Volts sont reportés sur la figure BII-15a, comparés au cyclage du même matériau entre 2,0 et 4,1 Volts (Fig. BII-15b).

Un changement de pente de la courbe de cyclage est visible à 3,3 Volts, comme cela avait déjà été suggéré (cf. description qualitative du cyclage). Il s'agit certainement de la conséquence du passage d'une solution solide à une autre.

On notera la forte polarisation du cyclage électrochimique entre 3,7 et 4,1 Volts. Cependant, malgré cette résistance à la désintercalation, le domaine de réversibilité ( $0,63 \text{ e}^-/\text{M}^{n+}$ ) est notablement plus élevé lorsque le potentiel haut est fixé à 4,1 Volts au lieu de 3,7 Volts.

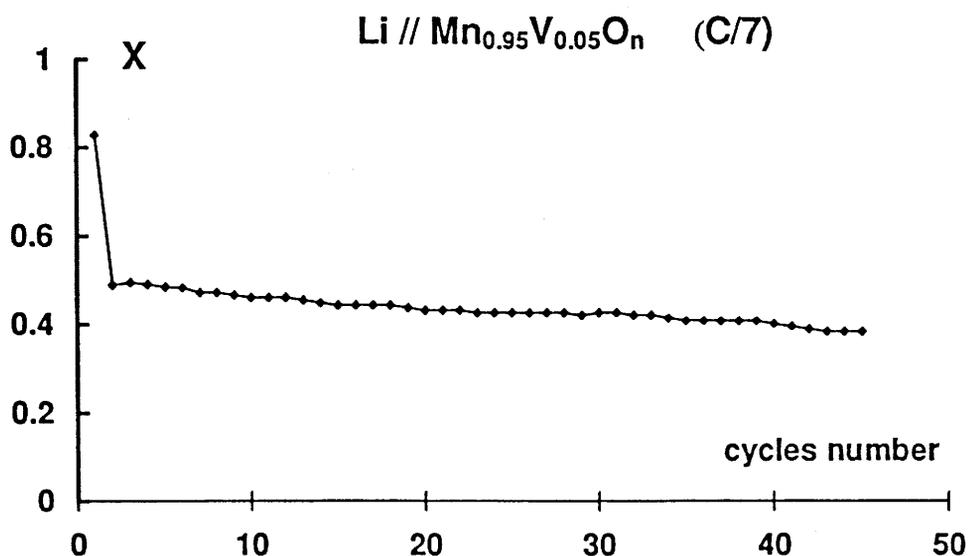
**D'une manière générale, le matériau Mn<sub>0,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> admet une surcharge qui peut aller jusqu'à 4,1 Volts, sans que celui-ci ne soit dégradé irréversiblement.**

#### **BII-7d Evolution du domaine de réversibilité électrochimique d'une batterie Li // Mn<sub>0,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> en fonction du régime de décharge**

Les performances de batteries subissant des régimes de décharge élevés, dépendent beaucoup des adjuvants de compositions et de la préparation des électrodes. Nous avons évalué l'influence du conducteur électronique (noir d'acétylène) en cyclant une batterie dont l'électrode positive ne contenait pas de noir d'acétylène. Dans ce cas, pour des conditions de cyclage équivalentes à celles des paragraphes précédents, le

Régime de décharge :	C/60	C/35	C/20	C/7	C/2.5
$\Delta(x)$ pour la 1 <sup>ère</sup> décharge :	0.95 e <sup>-</sup>	0.95 e <sup>-</sup>	0.85 e <sup>-</sup>	0.83 e <sup>-</sup>	0.59 e <sup>-</sup>
$\Delta(x)$ moyen	0.54 e <sup>-</sup>	0.52 e <sup>-</sup>	0.49 e <sup>-</sup>	0.49 e <sup>-</sup>	0.33 e <sup>-</sup>
Energie massique moyenne	480 Wh/kg	470 Wh/kg	420 Wh/kg	420 Wh/kg	290 Wh/kg
Capacité massique moyenne	165 Ah/kg	160 Ah/kg	150 Ah/kg	150 Ah/kg	100 Ah/kg

**Tableau BII-3** : Evolution du taux d'insertion d'ions lithium pour une batterie Li // Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub> en fonction du régime de décharge  
 La première décharge a été réalisée jusqu'à 1.5V, puis le cyclage dans le domaine 2 - 3.7 V. Les données du tableau sont des moyennes sur les 5 cycles après stabilisation du comportement électrochimique.



**Fig. BII-16** : Evolution du taux d'insertion d'ions lithium en fonction du numéro de cycle pour une batterie Li // Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub>, à un régime de décharge de C/7.

domaine de réversibilité est de  $0,05 \text{ e}^-/\text{M}^{n+}$ . Une bonne répartition du conducteur électronique dans l'électrode est donc essentielle pour le bon fonctionnement des batteries  $\text{Li} // \text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$ .

Le Tableau BII-3 regroupe les données concernant les performances de batteries  $\text{Li} // \text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$  pour des régimes de décharge variables.

Les performances sont quasi-équivalentes entre un cyclage lent (C/60) assez proche de l'équilibre thermodynamique, et un cyclage à un régime de C/7. A titre d'exemple, l'évolution du taux d'insertion d'ions lithium en fonction du numéro du cycle, est présentée sur la figure BII-16 pour un régime de décharge de C/7. Au 45ème cycle, la capacité massique est de 120 Ah/kg, soit 80 % de la capacité initiale.

Par contre, les performances d'une batterie cyclée à C/2,5 sont significativement plus basses que pour les autres régimes. A ce stade, la technologie de préparation de l'électrode a une influence prépondérante. On notera que le taux d'insertion en fin de première décharge est inférieur à  $\Delta(x) = 0,7 \text{ e}^-/\text{M}^{n+}$ , qui semble être la limite à atteindre pour la formation complète du matériau stable en cyclage.

## **BII-8 Cyclage électrochimique d'une batterie**

### **Li / POE + LiTFSI / $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$**

Une évaluation des performances électrochimiques du matériau  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$  dans une batterie à électrolyte polymère a été réalisée au CEA / CEREM de Grenoble par D. Bloch.

Les batteries utilisées ont une surface d'environ  $50 \text{ cm}^2$ , et possèdent un dispositif qui permet de maintenir sous pression l'ensemble [électrode positive / électrolyte / électrode négative], pour un meilleur contact au niveau des interfaces

L'électrode positive est composée de matériau  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$  (75% en masse), de carbone, de polymère POE (polyoxyéthylène) et de sel lithié LiTFSI [lithium

trifluoro sulfonylimide  $\text{LiN}(\text{SO}_2)(\text{CF}_3)_2$ ]. Elle a une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$ , avec 7 mg de matériau actif par centimètre carré.

L'électrolyte est composé de polymère POE, de sel lithié LiTFSI et d'une charge MgO qui facilite la mise en oeuvre. L'épaisseur est de l'ordre de 80  $\mu\text{m}$ .

La température de fonctionnement est de 110°C.

La figure BII-17 présente les premiers cycles d'une batterie Li / POE + LiTFSI /  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ . à un régime de décharge de C/76 ( $J = 20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Le taux d'insertion d'ion lithium à la première décharge est de 0,8  $\text{Li}^+/\text{M}^{\text{n}+}$ , et de 0,4  $\text{Li}^+/\text{M}^{\text{n}+}$  environ par la suite. Ces valeurs sont très similaires aux données obtenues avec ce même matériau en électrolyte liquide (Fig. BII-2e), si on tient compte des bornes de cyclage utilisées.

D'autre part, B. Zachau-Christiansen et al. ont fait état des performances de batteries Li / POE +  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3 / \beta\text{-MnO}_2$ , à une température de 100°C : 0,8 ions lithium peuvent être insérés en première décharge en allant jusqu'à 2,5 Volts (27,28). Nous avons confirmé ce résultat dans des conditions identiques à l'expérimentation précédente.

En fait, les matériaux  $\beta\text{-MnO}_2$  et  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$  ont des propriétés électrochimiques identiques à 110°C. Le gain de mobilité des ions lithium obtenu avec une taille de grain faible et un nombre de défauts assez important dans le cas des matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  par rapport à  $\beta\text{-MnO}_2$ , n'est plus le facteur déterminant qu'il était à température ambiante. Une température de fonctionnement supérieure à 100°C, fait que la mobilité des ions  $\text{Li}^+$  n'est plus le facteur limitant. Il est probable que les problèmes technologiques de contacts aux interfaces polymère-solide soient plus importants. Sur un plan plus fondamental, la limitation vient de la structure rutile elle-même. En effet, elle offre un nombre de sites vacants limités. D'autre part, les tunnels disponibles pour le déplacement des ions lithium sont obstrués plus facilement à cause de défauts éventuels, que l'espace interfeuillet de structures bidimensionnelles, par exemple.

L'originalité et l'intérêt des matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  vient donc d'une utilisation comme électrode positive dans des batteries Li / électrolyte liquide /  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  à

Li / POE + LiTFSI /  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$

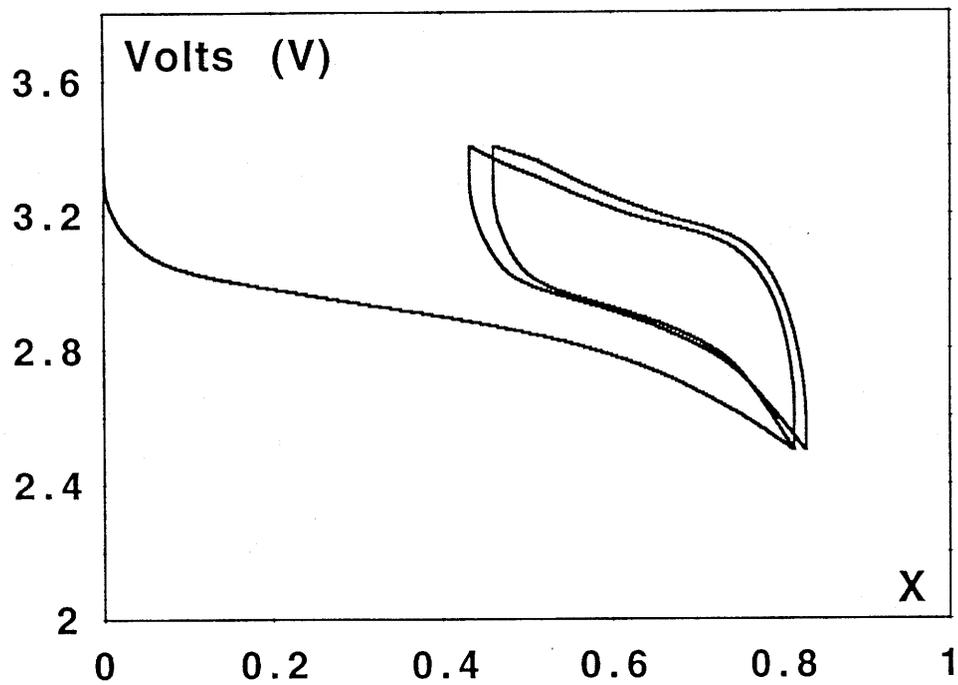


Fig. BII-17 : Cyclage d'une batterie Li / POE + LiTFSI /  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  à un régime de C/76.

température ambiante. L'utilisation de tels matériaux avec des électrolytes polymère serait avantageuse à une température ( $20^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$ ) où le gain de mobilité ionique apporté par la texture et la faible organisation des matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  par rapport à  $\beta\text{-MnO}_2$ , ne serait plus négligeable.

## **BII-9 Conclusion**

Les matériaux dopés  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  ( $p \leq 0,05$ ) ont des propriétés électrochimiques bien supérieures à celles de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ , à température ambiante. Un dopage de 1% ( $p = 0,01$ ) suffit pour « activer » le bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ . Dans ce cas précis, le matériau peut échanger environ  $0,50 \text{ Li}^+/\text{M}^{n+}$ , soit une capacité massique de 150 Ah/kg.

En fait, la similarité des courbes électrochimiques de  $\beta\text{-MnO}_2$  et des phases dopés, et d'autre part, les performances équivalentes de ces matériaux à haute température ( $100\text{-}110^{\circ}\text{C}$ ), tendent à montrer que la cinétique de diffusion des ions lithium est nettement améliorée grâce au dopage.

Ceci est certainement la conséquence des propriétés texturales (petits grains / surface très développée) et de la densité importante de défauts organisés en surstructure, des phases dopés  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$ .

## **Références**

- (1) P. Scherrer, *Gött. Nachr.*, 2 (1918) 98.
- (2) J.P. Brenet, G. Coeffier et J.P. Gabano, *Electrochem. Acta*, 8 (1963) 273.
- (3) R. Kozłowski, *J. Solid State Chem.*, 35 (1980) 1.
- (4) Handbook of Physics and Chemistry, 1987 edition.
- (5) K.J. Euler, *J. Power Sources*, 7 (1981/82) 92.
- (6) M. Ripert, *Thèse de l'INPG Grenoble* (1980).
- (7) G. Charlot, *les méthodes de la chimie analytique*, Ed. masson, Paris (1961).
- (8) J. Brenet, *J. Power Sources* 39 (1992) 349.
- (9) D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, J.N. Carides and J.V. Waszczak, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 1395.
- (10) Y. Borthomieu, *thèse Bordeaux I* (1990).
- (11) R.M. Potter and G.R. Rossman, *Amer. Miner.*, 64 (1979) 1199.
- (12) E. Steger, K. Zirchner et R. Lunkwitz, *Z. chem.*, 27 (1987) 315.
- (13) S. Turner and P. Buseck, *Nature*, 304 (1983) 143.
- (14) JC. Charenton and P. Strobel, *J. Solid State chem.*, 77 (1988) 33.
- (15) PM. De Wolff, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 341.
- (16) A. Mendiboure and C. Delmas, *Compt. Chem.*, 11 (1987) 153.
- (17) M.M. Thackeray, A. de Kock, L.A. de Picciotto and G. Pistoia, *J. Power Sources*, 26 (1989) 1861.

- (18) G. Pistoia, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1861.
- (19) D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, J.N. Carides and J.V. Waszczak, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 1395.
- (20) Y. Chang, Thèse Université de Bordeaux I, (1988).
- (21) T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 3169.
- (22) T. Ohzuku, H. Higashimura and T. Hirai, *Electroch. Acta*, 29 (1984) 779.
- (23) T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 40.
- (24) T. Nohma, Y. Yamamoto, K. Nishio, I. Nakane and N. Furukowa, *J. Power Sources*, 32 (1990) 373.
- (25) W.I.F. David, M.M. Thackeray, P.G. Bruce and J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 19 (1984) 99.
- (26) C. Delmas and R. Brec, Cathodic materials for alkali metal rechargeable room temperature batteries
- (27) B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen and S. Skaarup, *9<sup>th</sup> International Solid State Ionics, Haag, 1993*.
- (28) B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen and S. Atlung, *Solid State Ionics*, 40/41 (1990) 580.

# **CONCLUSION**

## **GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre d'une collaboration entre E.D.F., le C.E.A. et Bolloré Technologies pour la réalisation de batterie lithium polymère, nous avons évalué l'intérêt de deux familles de matériaux en tant qu'électrode positive. Celles-ci ont en commun d'être à base de dioxyde de manganèse. Ces matériaux sont prometteurs du point de vue des propriétés électrochimiques, et économiquement plus intéressants que les autres oxydes de métaux de transition (cobalt, nickel, vanadium, chrome, ...).

Le but de la première partie de notre travail a été de synthétiser un nouveau matériau  $\text{LiMnO}_2$  structuralement très apparenté aux composés d'insertion lamellaires  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  et  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , reconnus pour leurs bonnes propriétés électrochimiques.

Nous avons pour cela utilisé un procédé de chimie douce : un échange lithium / sodium. La phase obtenue a une structure bidimensionnelle constituée de feuillets  $\text{MnO}_2$ , entre lesquels les ions alcalins sont insérés en environnement octaédrique. Un affinement du diffractogramme X de  $\text{LiMnO}_2$  par la méthode Rietveld, montre que pendant l'échange lithium / sodium quelques ions manganèse partent du feuillet pour aller dans l'espace interfeuillet.

Nous avons ensuite utilisé la phase  $\text{LiMnO}_2$  comme électrode positive dans des batteries au lithium. Pendant la désintercalation et la réintercalation du lithium, une modification structurale a été observée par une étude de diffraction X, et par cyclage électrochimique. Cette restructuration s'effectue en deux étapes.

- Dans un premier temps, au cours de la première charge, lorsque la proportion de lithium décroît, les ions manganèse migrent des feuillets  $\text{MnO}_2$  vers l'espace interfeuillet pour contrebalancer de trop fortes répulsions  $\text{O}^{2-}\text{-O}^{2-}$  entre feuillets adjacents. Ce phénomène se produit très lentement, si bien que pour chaque composition, il est très difficile d'obtenir un état stabilisé. Cet effet est continu durant les premiers cycles jusqu'à obtention de la phase la plus stable;

- Dans un deuxième temps, au cours du cyclage, il y a une tendance à la redistribution des ions manganèse à l'intérieur même de l'espace interfeuillet, dans le but de

minimiser les répulsions électrostatiques. Simultanément, les lacunes de manganèse du feuillet  $(\text{Mn}_{1-t}\text{O}_2)$  se réorganisent elles aussi de façon concertée. Cette réorganisation est obtenue après un grand nombre de cycles. Le matériau d'électrode positive est alors très proche de la spinelle lithiée  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

Globalement, nous proposons de relier l'instabilité de la structure lamellaire pendant la désintercalation à l'ionicité de la liaison  $\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$ . En effet, pour les matériaux  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  et  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  qui ont des liaisons  $\text{M}^{n+}-\text{O}^{2-}$  très covalentes, la structure est très stable pendant la désintercalation. Par contre, la liaison  $\text{Mn}^{n+}-\text{O}^{2-}$  est si ionique qu'aucun domaine de réversibilité électrochimique n'impliquant pas de modifications structurales, n'a été détecté pour les phases  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  lamellaires.

Dans la seconde partie de ce mémoire, nous avons voulu expliquer les résultats obtenus lors de travaux préliminaires portant sur les oxydes mixtes de vanadium et de manganèse. Il avait été remarqué que les matériaux ayant un rapport V / Mn faible, possèdent des propriétés électrochimiques très favorables par rapport à la phase  $\beta\text{-MnO}_2$ .

Les conditions de synthèse de ces phases et la proportion de vanadium utilisé, ont été systématiquement étudiées de manière à préparer des bioxydes de manganèse dopés  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  ( $p < 0,05$ ) ayant une structure cristalline très proche de celle du bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ . Celui-ci est préparé à partir d'un mélange de solutions de nitrate de manganèse chauffée, et de  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans l'eau oxygénée. La poudre ainsi obtenue contient un faible taux d'impuretés, qui peuvent être éliminées par traitement acide. On obtient finalement  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$ .

Ce nouveau matériau  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  a pu être caractérisé par diverses techniques. Il est structuralement proche de  $\beta\text{-MnO}_2$ , mais un grand nombre de défauts perturbe l'ordre à longue distance. Dans certains grains, l'organisation de ces défauts provoque l'apparition d'une surstructure de paramètres  $a' = 6a$ ,  $b' = b$  et  $c' = c$  qui a été mise en évidence par une étude de microscopie électronique à transmission. De plus, nous avons observé que le dopant est réparti à l'état  $\text{V}^{5+}$  de façon homogène dans des grains de très

petite taille (quelques dizaines de nanomètres). Les charges excédentaires par rapport à  $\text{Mn}^{4+}$  des ions  $\text{V}^{5+}$  sont compensées par la présence d'ions  $\text{Mn}^{3+}$ .

Ces matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  ( $p < 0,05$ ) ont été utilisés comme électrode positive dans des batteries au lithium. Nous avons remarqué qu'un dopage de 1 % ( $p = 0,01$ ) suffit pour améliorer de façon spectaculaire les propriétés électrochimiques du bioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$ . Cependant, l'optimum en terme de domaine de réversibilité semble être atteint pour la composition  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$  ( $p = 0,05$ ). De plus, un suivi de l'évolution structurale en cours de cyclage a été réalisé par étude de diffraction des rayons X. Celle-ci montre la formation d'une phase stable en cyclage au cours de la première décharge, lorsque 0,70 ions lithium environ ont été insérés.

Les similarités entre les courbes de cyclage électrochimiques de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et de  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  confirment bien une structure très proche entre les deux matériaux. Les informations déduites de diverses caractérisations, dont le cyclage électrochimique, nous ont permis de mettre en évidence une bien meilleure cinétique de diffusion des ions lithium dans les matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  ( $p < 0,05$ ) par rapport à la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ . La diminution de la taille moyenne des grains et la présence d'un très fort taux de défauts contribuent à accroître l'activité électrochimique dans ces batteries à électrolyte liquide fonctionnant à température ambiante.

Par contre, l'utilisation du composé  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$  ( $p = 0,05$ ) comme électrode positive de batterie lithium polymère du consortium E.D.F. / C.E.A. / B.T., fonctionnant à haute température ( $100^\circ\text{C}$ ), n'apporte pas d'augmentation du domaine de réversibilité par rapport à  $\beta\text{-MnO}_2$ .

Globalement, cette étude demande à être complétée pour préciser l'organisation structurale des matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  ( $p < 0,05$ ). Par exemple, des mesures d'EXAFS au seuil du vanadium et / ou une étude RAMAN, et la poursuite de l'étude des phases dopées par des éléments autres que le vanadium, pourraient permettre de mieux comprendre les différences de comportement électrochimique entre la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et les matériaux  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_2$  ( $p < 0,05$ ).

## Légendes des figures de l'introduction générale

Fig. 1 : Représentation de la maille pyrolusite  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  :

(a) en projection dans le plan (a,b);      (b) en perspective.

Fig. 2 : Représentation de la maille ramsdellite R- $\text{MnO}_2$  :

(a) en projection dans le plan (a,b);      (b) en perspective.

Fig. 3: Représentation schématique de la structure de la variété haute température de  $\text{LiMnO}_2$ . Les polyèdres représentés sont des octaèdres  $\text{MnO}_6$ . Quatre mailles élémentaires (Pmm,  $a = 2,80 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,75 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,57 \text{ \AA}$ ) sont représentées à l'aide des lignes pointillées.

## Légendes des figures du chapitre A

Fig. AI-1 : Représentation schématique de la structure du matériau  $\alpha$ - $\text{NaMnO}_2$ . Cette structure est un exemple d'un empilement de type  $\text{O}_3$  pour une maille monoclinique. Les polyèdres représentés sont des octaèdres  $\text{MnO}_6$ . Quatre mailles élémentaires ( $\text{C2/m}$ ,  $a = 5,63 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,860 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,77 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112,9^\circ$ ) sont représentées à l'aide des lignes pointillées.

Fig. AI-2 : Représentation schématique de la structure du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Les polyèdres représentés sont des octaèdres  $\text{MnO}_6$ . Deux mailles élémentaires ( $\text{C2/c}$ ,  $a = 4,92 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,53 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,60 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,5^\circ$ ) sont représentées à l'aide des lignes pointillées.

Fig. AI-3 : Comparaison des diffractogrammes X des matériaux :

- $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$  obtenu par réaction d'échange lithium / sodium à partir de  $\alpha$ - $\text{NaMnO}_2$ , dans une solution de méthanol saturée de  $\text{LiCl}$ , mise à reflux ( $65^\circ\text{C}$ ) pendant 35 jours;
- $\text{LiMnO}_2(\text{LiNO}_3)$  obtenu par réaction d'échange lithium / sodium à partir de  $\alpha$ - $\text{NaMnO}_2$ , en milieu  $\text{LiNO}_3$  fondu ( $65^\circ\text{C}$ ) pendant 2 jours.

Fig. AI-4 : Comparaison des diffractogrammes X des matériaux  $\alpha$ - $\text{NaMnO}_2$  et  $\alpha$ - $\text{NaMnO}_2$  ayant subit un reflux dans du méthanol ( $65^\circ\text{C}$ ) pendant 24 heures.

Fig. AI-5 : Comparaison des diffractogrammes X des matériaux :

- $\alpha$ - $\text{NaMnO}_2$  ayant subit une réaction d'échange lithium / sodium dans une solution de méthanol saturée de  $\text{LiCl}$  mise à reflux ( $65^\circ\text{C}$ ), pendant 35 jours;
- $\alpha$ - $\text{NaMnO}_2$  ayant subit une réaction d'échange lithium / sodium dans une solution de méthanol saturée de  $\text{LiCl}$  mise à reflux ( $65^\circ\text{C}$ ), pendant seulement 1 jour;
- $\alpha$ - $\text{NaMnO}_2$  ayant subit un reflux dans du méthanol ( $65^\circ\text{C}$ ) pendant 24 heures.

Fig. AI-6 : Comparaison du diffractogramme X expérimental de  $\text{LiMnO}_2$ , et de celui calculé dans l'hypothèse d'une formulation  $[\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}][\text{Li}_{0.03}\text{Mn}_{0.97}]\text{O}_2$ .

Fig. AI-7 : Comparaison du diffractogramme X expérimental de  $\text{LiMnO}_2$ , et de celui calculé dans l'hypothèse d'une formulation  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . :

(a) entre  $10$  et  $120^\circ$  ( $2\theta$ );

(b) entre  $63$  et  $69^\circ$  ( $2\theta$ );

Fig. AI-8 : Analyse de calorimétrie différentielle du  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$  entre  $20$  et  $550^\circ\text{C}$ .

Fig. AI-9 : Analyse de diffraction des rayons X en température du matériau  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$  par la méthode Guinier-Simon.

Fig. AI-10 : Analyse de diffraction des rayons X en température du matériau  $\text{LiMnO}_2(\text{LiCl})$  par la méthode Guinier-Simon.

Fig. AII-1 : Vue d'ensemble des modifications de la courbe potentiel - composition en cyclage électrochimique continu d'une batterie  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$  ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

(a) premier et second cycle;

(b) dixième et quarantième cycle.

Fig. AII-2 : Première charge d'une batterie  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$  à l'équilibre thermodynamique (O.C.V.). (critère de fin de relaxation :  $\Delta U \leq 0,1 \text{ mV/h}$ )

Fig. AII-3 : Superposition du 40<sup>ème</sup> cycle d'une batterie  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$  obtenue en cyclage continu ( $J = 85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). , et de la 41<sup>ème</sup> décharge à l'équilibre thermodynamique (O.C.V.). (critère de fin de relaxation :  $\Delta U \leq 0,1 \text{ mV/h}$ )

Fig. AII-4 : Evolution de la capacité massique  $Q$  d'une batterie  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$  pour les 100 premiers cycles ( $J = 85 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). .

Fig. AII-5 : Superposition des diffractogrammes X de quelques matériaux  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  d'électrode positive de batteries  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$  , récupérées lors de la première charge ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Fig. AII-6 : Superposition des diffractogrammes X de quelques matériaux  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  d'électrode positive de batteries  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$ , récupérées lors de la première décharge ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Fig. AII-7 : Comparaison des diffractogrammes X du même matériau  $\text{LiMnO}_2$  :

(a) avant mise en forme de l'électrode;

(b) après mise en forme de l'électrode ( $\text{LiMnO}_2 + \text{Téflon} + \text{carbone}$ ).

Fig. AII-8 : Superposition des diffractogrammes X des matériaux  $\text{Li}_{0.28}\text{MnO}_2$  et  $\text{Li}_{0.94}\text{MnO}_2$  récupérés lors du 3<sup>ème</sup> cycle.

Fig. AII-9 : Superposition des diffractogrammes X expérimentaux et calculés par la méthode de Rietveld :

(a) pour  $\text{Li}_{0.28}\text{MnO}_2$  dans l'hypothèse  $[\text{Li}_{0.28}\text{Mn}_{0.09}]\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$ ;

(b) pour  $\text{Li}_{0.94}\text{MnO}_2$  dans l'hypothèse  $[\text{Li}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}][\text{Li}_{0.07}\text{Mn}_{0.87}]\text{O}_2$ .

Fig. AII-10 : Diffractogramme X entre  $63$  et  $69^\circ$  ( $2\theta$ ), du matériau d'électrode positive d'une batterie  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$  récupérée après 100 cycles.

Fig. AII-11 : Diffractogramme X entre  $10$  et  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), du matériau d'électrode positive d'une batterie  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$  récupérée après 100 cycles.

Fig. AII-12 : Résumé schématique des modifications structurales supposées de  $\text{LiMnO}_2$ , lors du cyclage électrochimique d'une batterie  $\text{Li} // \text{LiMnO}_2$ . Pour une meilleure compréhension seuls les octaèdres  $\text{MnO}_6$  sont représentés.

## Légendes des figures du chapitre B

Fig. BI-1 : Comparaison entre le cyclage électrochimique des batteries Li //  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> et Li // Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub> (J = 40  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>).

Fig. BI-2 : Analyse thermogravimétrie sous courant d'oxygène des matériaux :  
(a) Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, x H<sub>2</sub>O et (b) Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub>.

Fig. BI-3 : Evolution du spectre de diffraction des rayons X du matériau Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub> en fonction de la température.

Fig. BI-4 : Evolution du spectre de diffraction des rayons X des matériaux Mn<sub>1-p</sub>V<sub>p</sub>O<sub>n</sub> en fonction du pourcentage p d'élément dopant.

Fig. BI-5 : Superposition de spectres de diffraction X de trois matériaux ayant la même composition globale Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub>, mais préparés différemment :

- matériau 1 :  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
  - matériau 2 : Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,4H<sub>2</sub>O + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) précipitant lors de la réunion des deux solutions,
  - matériau 3 : Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,4H<sub>2</sub>O + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ne précipitant pas lors de la réunion des deux solutions.
- (a) entre 10 et 80° (2 $\theta$ ), (b) entre 25 et 45° (2 $\theta$ ).

Fig. BI-6 : Comparaison entre le spectre de diffraction des rayons X de la pyrolusite  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> et du matériau Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub>.

Fig. BI-7 : Distribution granulométrique (a) de la pyrolusite  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, (b) du dioxyde de manganèse traité à l'eau oxygénée MnO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et (c) du matériau Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub>.

Fig. BI-8 : Clichés de microscopie électronique à balayage de vue générale des grains pour (a) la pyrolusite  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> et (b) le matériau Mn<sub>0.95</sub>V<sub>0.05</sub>O<sub>n</sub>.

Fig. BI-9 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'un grain pour  
(a) la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et (b) le matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .

Fig. BI-10 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'un grain en vue  
rapprochée pour (a) la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  et (b) le matériau  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .

Fig. BI-11 : Profil de composition d'un matériau  $\text{Mn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$  en fonction du temps  
de décapage ionique, obtenu par spectroscopie d'électrons AUGER.

Fig. BI-12 : Spectres de spectrométrie à dispersion d'énergie pour un matériau  
 $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$  :  
(a) pour un grain d'un diamètre de 2  $\mu\text{m}$  environ,  
(b) pour un grain d'un diamètre de 10  $\mu\text{m}$  environ.

Fig. BI-13 : Evolution du spectre de diffraction des rayons X de matériaux  
«  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  » après 3 heures dans l'acide nitrique 0,2M.  
(a) pour  $p = 0$  et (b) pour  $p = 0,05$ .

Fig. BI-14 : Comparaison des spectres Infra-rouge des matériaux :  
(a) dioxyde de manganèse dopé  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$   
(b) dioxyde de manganèse traité à l'eau oxygénée  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$   
(c) pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ .

Fig. BI-15 : Comparaison des spectres Infra-rouge des matériaux :  
(a)  $\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}_2$  traité à l'acide nitrique 5M pendant 3 heures,  
(b)  $\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}_2$  traité à l'acide nitrique 0,2 M pendant 3 heures,  
(c)  $\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{O}_2$  non traité à l'acide.

Fig. BI-16 : Comparaison des spectres Infra-rouge des matériaux :  
(a) dioxyde de manganèse traité à l'eau oxygénée  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$  mélangé à  
 $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  tel que  $\text{V}/\text{Mn} + \text{V} = 0,05$   
(b)  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ .

Fig. BI-17 : Cliché de diffraction électronique et image haute résolution correspondante du plan (a,b) de la pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ .

Fig. BI-18 : Cliché de diffraction électronique et image haute résolution correspondante du plan (a,b) du matériau  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$ .

Fig. BI-19 : Simulation de la projection dans le plan (a,b) :  
(a) d'un nombre important de mailles pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$ ,  
(b) d'une intercroissance de deux mailles pyrolusite pour une ramsdellite.

Fig. BI-20 : Comparaison de cliché de diffraction électronique d'une cristallite de dioxyde de manganèse  $\beta\text{-MnO}_2$  et d'une cristallite avec surstructure d'un matériau  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$ .

Fig. BI-21 : Projection dans le plan réciproque ( $a^*, b^*$ ) de la surstructure du matériau  $\text{Mn}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_2$  avec surstructure. (à partir des informations des clichés de la figure BI-20)

Fig. BII-1 : Courbe de cyclage électrochimique des batteries

(a)  $\text{Li} // \text{Mn}(\text{VO}_3)_2$  avec  $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,

(b)  $\text{Li} // \text{V}_2\text{O}_5$  avec  $J = 180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Fig. BII-2 : Courbe de cyclage électrochimique de batteries  $\text{Li} // \text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$ , ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), pour différentes valeurs de p :

(b)  $p = 0$ , (c)  $p = 0,01$ , (d)  $p = 0,03$ , (e)  $p = 0,05$  et (f)  $p = 0,20$ .

La courbe de cyclage électrochimique d'une batterie  $\text{Li} // \beta\text{-MnO}_2$  est donnée en référence (a).

Fig. BII-3 : Dérivée des courbes de cyclage galvanostatique ( $J = 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) pour les

batteries : (a)  $\text{Li} // \text{Mn}(\text{VO}_3)_2$ ,

(b)  $\text{Li} // \text{Mn}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{O}_n$ ,



Fig. BII-9 : Superposition de diffractogrammes X de matériaux d'électrodes positives de batteries Li //  $\gamma$ -Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>, récupérés au cours de la première décharge électrochimique. Ces données ont été obtenues par Ohzuku et al. (46).

Fig. BII-10 : Superposition des diffractogrammes X de matériaux d'électrodes positives de batteries Li // Li<sub>x</sub>Mn<sub>0,99</sub>V<sub>0,01</sub>O<sub>2</sub>, récupérés au cours de la première charge électrochimique.

Fig. BII-11 : Superposition des diffractogrammes X de matériaux d'électrodes positives de batteries Li // Li<sub>x</sub>Mn<sub>0,99</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>, récupérés au cours :

(a) de la fin de la première décharge électrochimique

(Li<sub>0,92</sub>Mn<sub>0,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>n</sub>),

(b) de la onzième décharge électrochimique

(c) de la onzième décharge électrochimique (Li<sub>0,30</sub>Mn<sub>0,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>n</sub>),.

Fig. BII-12 : Diffractogramme X du matériau Li<sub>1-δ</sub>MnO<sub>2</sub> synthétisé par lithiation chimique (n-BuLi) de la pyrolusite.

Fig. BII-13 : Courbe OCV d'un cycle électrochimique complet (cycle 33), d'une batterie Li // Mn<sub>0,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> . (charge ou décharge pendant une heure avec une densité de courant J de 40 μA/cm<sup>2</sup>, puis relaxation de potentiel pendant six heures).

Fig. BII-14 : Dérivée de la courbe de cyclage galvanostatique (J = 40 μA/cm<sup>2</sup>), pour d'une batterie Li // Mn<sub>0,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> entre 2,0 et 3,7 Volts.

Fig. BII-15 : Courbe de cyclage électrochimique d'une batterie Li // Mn<sub>0,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> :

(a) entre 2,0 et 4,1 Volts,

(b) entre 2,0 et 3,7 Volts.

Fig. BII-16 : Evolution du taux d'insertion d'ions lithium en fonction du numéro de cycle pour une batterie Li //  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$ , à un régime de décharge de C/7.

Fig. BII-17 : Cyclage d'une batterie Li / POE + LiTFSI /  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$  à un régime de C/76.

## Légendes des tableaux du chapitre A

Tableau AI-1: Résultats d'analyses chimiques élémentaires.

Tableau AI-2: Paramètres de maille monoclinique des matériaux  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  et  $\text{CuMnO}_2$ .

Tableau AI-3: Distances réticulaires observées et calculées de  $\text{LiMnO}_2$  pour la formulation  $[\text{Li}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}][\text{Li}_{0.03}\text{Mn}_{0.97}]\text{O}_2$ .

Tableau AI-3bis: Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase  $\text{LiMnO}_2$  dans l'hypothèse d'une phase idéale  $\text{Li}_1\text{Mn}_1\text{O}_2$  où  $n(\text{Li}) = 1$ ,  $n(\text{Mn}) = 1$ ,  $n(\text{O}) = 2$ .

Tableau AI-4: Résumé des résultats des affinements structuraux de type Rietveld selon deux hypothèses :

- (i) des ions sodium se trouvent dans le site du lithium de  $\text{LiMnO}_2$  (détail Tableau AI-4bis)
- (ii) des ions manganèse se trouvent dans le site du lithium de  $\text{LiMnO}_2$  (détail Tableau AI-4ter)

Tableau AI-4bis: Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase  $\text{LiMnO}_2$  dans l'hypothèse d'une phase  $[\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x][\text{Mn}_{1-x}]\text{O}_2$  [ $n(\text{Li}) = n(\text{Mn}2)$ ,  $n(\text{Mn}1) + n(\text{Mn}2) = 1$  et  $n(\text{O}) = 2$ ].

Tableau AI-4ter: Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase  $\text{LiMnO}_2$  dans l'hypothèse d'une phase  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_2$  [ $n(\text{Li}) + n(\text{Na}) = 1$ ,  $n(\text{Mn}) = 1$  et  $n(\text{O}) = 2$ ].

Tableau AI-4tetra: Récapitulatif des conditions d'acquisition et d'affinement du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase  $\text{LiMnO}_2$  dans l'hypothèse de la phase  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

Tableau AI-5 : Récapitulatif des distances interatomiques observées pour les matériaux  
AMnO<sub>2</sub> avec A = Li, Na ,Cu.

## Légendes des tableaux du chapitre B

Tableau BI-1 : Données sur les poudres obtenues après prélèvements échelonnés au cours de la précipitation.

Tableau BI-2 : Largeur à mi-hauteur (en degré  $2\theta_{Cu}$ ) des raies X [110], [011] et [111] pour les matériaux  $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$ ,  $\text{Mn}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_n$  et  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$ .

Tableau BI-3 : Résultats d'analyses chimiques sur la pyrolusite et les bioxydes de manganèse dopés et degré d'oxydation moyen déterminé par dosage [méthode de l'acide oxalique].

Tableau BI-4 : Analyses chimiques élémentaires réalisées sur les matériaux dopés «  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  » avant et après traitement acide ( $\text{HNO}_3$  / 0,2M / 3h)

Tableau BII-1 : Performances électrochimiques de batteries Li //  $\text{Mn}_{1-p}\text{V}_p\text{O}_n$  en fonction de la valeur de p.

Le cyclage a été réalisé entre 2 et 3,7 V, avec une densité de courant J de  $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Les performances indiquées sont des moyennes sur 5 cycles une fois la stabilisation du comportement électrochimique atteinte.

Tableau BII-2 : Performances électrochimiques des batteries Li //  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_n$  en fonction de la température de recuit du bioxyde de manganèse dopé.

La densité de courant a été fixée à  $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Le critère de stabilisation a été fixé par l'inégalité  $\Delta(X) - \Delta(X_n) < 0,02e^-$ . La première décharge est réalisée jusqu'à 1,5V, puis on effectue le cyclage entre 2,0 et 3,7 Volts.

Tableau BII-3 : Evolution du taux d'insertion d'ions lithium pour une batterie Li //  $\text{Mn}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_2$  en fonction du régime de décharge.

La première décharge a été réalisée jusqu'à 1.5V, puis le cyclage dans le domaine 2 - 3.7 V. Les données du tableau sont des moyennes sur les 5 cycles après stabilisation du comportement électrochimique.

## ANNEXE I

### Méthode de Rietveld : Quelques principes et définitions

L'affinement structural par la méthode de Rietveld est un affinement de type « moindres carrés » qui correspond à une optimisation d'un ensemble de paramètres structuraux de façon à obtenir le meilleur accord possible entre le diffractogramme de rayons X observé et le diffractogramme calculé. Cette méthode d'affinement utilise la globalité du profil de spectre de diffraction X. Dans cette annexe, nous allons décrire de manière succincte la démarche de calcul suivie, ainsi que les différents paramètres affinés.

Un diffractogramme de poudre peut être représenté par la fonction suivante :

$$y = y(2\theta)$$

où la fonction  $y(2\theta)$  est définie à partir de l'expression suivante :

$$y(2\theta) = y_f(2\theta) + [S \sum_k LP \cdot A \cdot m_k \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \phi(2\theta - 2\theta_k) / H_k]$$

$y_f(2\theta)$  : fond continu.

S : facteur d'échelle.

$\sum_k$  : somme sur toutes les réflexions (hkl) au voisinage de la valeur de  $2\theta$  considérée.

LP : facteur de Lorent-polarisation.

A : facteur de transmission.

$m_k$  : facteur de multiplicité.

$|F_{hkl}|$  : module du facteur de structure.

$\phi$  : fonction de forme normalisée considérée.

Lors de l'affinement, la fonction à minimiser est :  $S = \sum w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2$

$w_i$  est le poids statistique de chaque réflexion, avec  $w_i = 1/\sigma_i^2$  et  $\sigma_i^2 = y_i$

$y_{iobs}$  est l'intensité observée pour l'angle  $2\theta_i$

$y_{ical}$  est l'intensité calculée pour l'angle  $2\theta_i$

Fond continu

Pour notre étude où le nombre de raies de diffraction est relativement important, le fond continu a été défini par la méthode polynomiale qui introduit dans l'affinement six variables supplémentaires par rapport à une interpolation linéaire à partir d'un fichier points fond.

La minimisation de la fonction S conduit à l'affinement des paramètres suivants :

- \* paramètres de position de raies (a) : paramètres de maille et  $\Delta 2\theta$ .
- \* l'intensité des raies (b) : l'intensité diffractée est proportionnelle à la surface du pic et dépend essentiellement des positions atomiques, du taux d'occupation et du facteur d'agitation thermique.
- \* la forme de raie (c) : la fonction analytique utilisée pour rendre compte de la forme des raies est la fonction Pseudo-Voight (PV) qui correspond à une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne.

$$PV = \eta L + (1-\eta)G$$

$$\eta = a + b(2\theta)$$

La fonction de forme est définie par :  $\Phi_k = \Phi[(2\theta - 2\theta_k)/H_k]$

$H_k$  la largeur à mi-hauteur, est également fonction de  $2\theta$  et des indices de Miller.

Une expression empirique couramment utilisée, la loi de Caglioti, est :

$$H_k = U * \text{tg}^2(\theta) + V * \text{tg}(\theta) + W$$

où U, V et W sont des constantes caractéristiques du dispositif et de l'échantillon.

La qualité de l'affinement (bonne superposition entre le spectre calculé et le spectre observé) est communément quantifiée par les « facteurs de désaccord » suivant :

le résidu du spectre

$$R_p = \frac{\sum |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum I_{obs}}$$

le résidu pondéré du spectre

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w[Y_{obs} - Y_{cal}]^2}{\sum wY_{obs}^2}}$$

le résidu de Bragg

$$R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum I_{obs}}$$

$R_p$  et  $R_{wp}$  sont sensibles à la forme des raies, c'est-à-dire aux paramètres  $\eta(a,b)$ ,  $U$ ,  $V, W$ .

$R_I$  est sensible à l'intensité de la raie, c'est-à-dire aux paramètres structuraux, et est considéré comme le meilleur « indicateur cristallographique ».

## ANNEXE II

### Réalisation des tests électrochimiques

Le générateur utilisé pour nos tests électrochimiques est une chaîne électrochimique formée de deux couples oxydo-réducteurs de potentiels thermodynamiques différents reliés par un électrolyte liquide (Fig).

L'électrode négative est constituée de lithium métallique. La surface du lithium est gratée jusqu'à ce que le matériau soit brillant sous la lumière. Puis, cette surface est aplaniée avec un outil conçu à cet effet. Ce matériau a été choisi, bien que l'on puisse utiliser du carbone par exemple, car il constitue une référence incontestée.

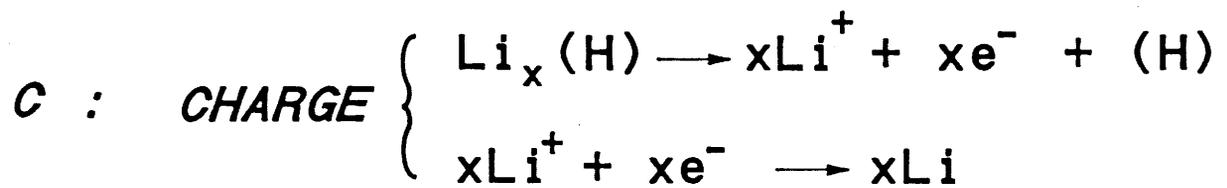
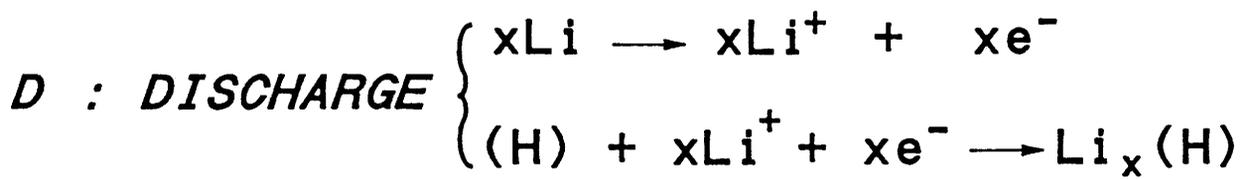
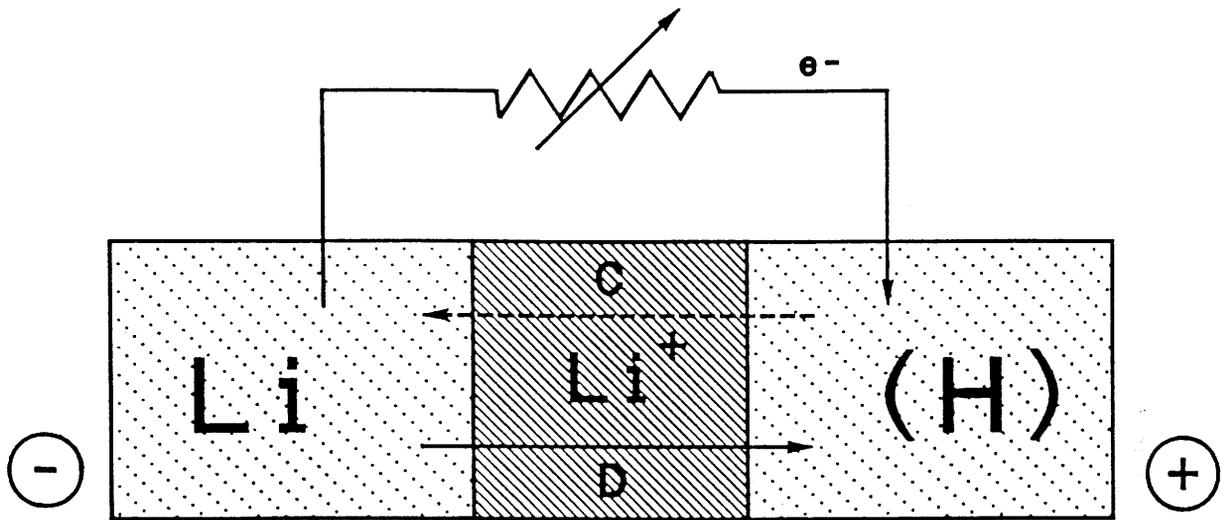
L'électrolyte liquide est un sel de perchlorate de lithium dilué dans du carbonate de propylène (1M). Le carbonate de propylène est distillé à deux reprises, pour éviter la présence de toute impureté. Il est ensuite déséché avec du tamis moléculaire. Le perchlorate de lithium, quant à lui, est séché au four à 200°C. Cet électrolyte a été choisi car il constitue l'électrolyte de référence (et sans doute le plus étudié) dans le milieu de la batterie au lithium. D'autre part, aucune action catalytique avec le manganèse n'a été signalée dans la littérature pour des potentiels inférieurs à 4,2 Volts.

Le matériau d'intercalation constitue le matériau d'électrode positive. Pour améliorer la conductivité électronique macroscopique de l'électrode, une certaine quantité (10% en masse) de carbone fortement divisé (Ketjenblack) est ajoutée. Par ailleurs, afin d'améliorer la tenue mécanique de l'électrode, 1% de Téflon est ajouté lors du broyage de la matière active.

Le générateur ainsi réalisé est cyclé galvanostatiquement à l'aide d'un système informatisé conçu au laboratoire (A. Mendiboure and C. Delmas, *Compt. Chem.*, 11(1987)153).

Pendant la charge, la désintercalation du lithium est couplée à une oxydation du matériau d'électrode positive. Cette désintercalation nécessite des matériaux présentant une bonne conductivité mixte ionique et électronique. Alors que les ions lithium traversent l'électrolyte, bon conducteur ionique et isolant électronique, les électrons traversent le circuit extérieur de sorte qu'à l'électrode négative un dépôt de lithium métallique, formé par réduction des ions lithium, est observé. Le phénomène inverse a lieu pendant la décharge.

Au cours de cette étude, deux types de cyclages ont été réalisés :



- (a) des cyclages en courant continu.
- (b) des cyclages à l'équilibre thermodynamique (Open Circuit Voltage).

(a) Lors des cyclages en continu, le matériau est hors équilibre, conduisant à une polarisation (demi-différence de potentiel entre les courbes de charge et de décharge) plus importante de la batterie.

(b) Les mesures à l'équilibre thermodynamique consistent à alterner des périodes de charge (ou de décharges) avec des périodes de relaxation pendant lesquelles le circuit est ouvert. Le système évolue alors spontanément vers son potentiel d'équilibre. Le critère de fin de relaxation est défini par une pente de courbe  $V = f(t)$  inférieure ou égale à 0,1 mV/h, soit par une durée définie par l'expérimentateur. Lorsque les courbes OCV sont tracées en fonction du taux d'intercalation  $x$ , le processus de relaxation se traduit par une verticale. Le potentiel de fin de relaxation est situé :

- au sommet de la verticale lorsque l'on est en décharge,
- en bas de la verticale lorsque l'on est en charge.

Les performances d'un générateur sont caractérisées généralement par :

- \* sa capacité massique  $Q$  (Ah/g) donnée par :

$$Q = It = \frac{F \cdot m}{3600 \cdot M} \cdot \Delta x$$

- avec  $I$  courant traversant le générateur (A)
- $t$  durée de passage du courant (h)
- $m$  masse du matériau actif électrochimiquement (g)
- $M$  masse molaire du matériau actif (g/mol)
- $F$  nombre de Faraday (95 368 C)

Cette relation permet de déterminer la quantité de lithium intercalé,  $\Delta x$ , par simple coulométrie.

- \* son énergie massique théorique  $W$  (Wh/kg)

$$W = \frac{1}{m} \int VI dt = \frac{F \cdot M}{3600} \int_{\Delta x} V dx$$

avec  $V$  tension du générateur (V).

