

## THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Chimie

Préparée au sein de l'ENSICAEN et de l'UNICAEN

**Élaborations et caractérisations physico-chimiques et électrochimiques de matériaux d'électrodes dans le système Li-Mn-O pour batteries Li ion à haute densité d'énergie**

Présentée et soutenue par

**Mélanie FREIRE**

Thèse soutenue à huis clos le 09/12/2016  
devant le jury composé de

Mme Negar NAGHAVI	Directeur de Recherche CNRS IRDEP EDF – CNRS – Chimie ParisTech	Rapporteur
M. Lorenzo STIEVANO	Professeur, Université de Montpellier II, ICGM	Rapporteur
M. Claude DELMAS	Directeur de Recherche CNRS, ICMCB	Examineur
M. Christian JORDY	Responsable du département Recherche Prospectives, SAFT	Examineur
M. Daniel CHATEIGNER	Professeur, Université de Caen, CRISMAT	Examineur
M. Antoine MAIGNAN	Directeur de Recherche CNRS, CRISMAT	Examineur
Mme Valérie PRALONG	Directeur de Recherche CNRS, CRISMAT	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Valérie PRALONG, laboratoire CRISMAT



*Une personne qui n'a jamais commis d'erreur n'a jamais tenté d'innover.*  
Albert Einstein



## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'équipe « Matériaux pour l'Énergie » au laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux CRISMAT à Caen, dans le cadre d'un contrat CIFRE avec la société SAFT. Je remercie Monsieur Antoine Maignan, directeur de recherche au CNRS et directeur du laboratoire CRISMAT, de m'y avoir accueilli.

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années de collaboration avec l'entreprise SAFT. Je tiens à remercier chaleureusement Madame Anne de Guibert, Directrice de la division Recherche et Monsieur Christian Jordy, chef du département Recherche Prospectives, à SAFT, pour leur accueil au sein de l'entreprise et la confiance qu'ils m'ont porté pour la réalisation de ce projet.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Claude Delmas, Directeur de Recherche au CNRS et directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, en acceptant de présider le jury de ma thèse. Je suis également très honorée que Madame Negar Naghavi, Directeur de Recherche au CNRS au laboratoire IRDEP EDF-CNRS-Chimie ParisTech, et Monsieur Lorenzo Stievano, Professeur à l'Université de Montpellier II à l'Institut Charles Gerhardt (ICGM) aient accepté de juger mes travaux en tant que rapporteurs. J'adresse mes remerciements à Monsieur Daniel Chateigner, Professeur à l'Université de Caen au laboratoire CRISMAT, et à Monsieur Antoine Maignan, Directeur de Recherche au CNRS et directeur du laboratoire CRISMAT, pour avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse. Tout d'abord, un grand merci à Madame Valérie Pralong au CRISMAT pour avoir encadré cette thèse avec dynamisme, pour avoir répondu à mes interrogations, pour avoir été à l'écoute et pour m'avoir soutenue. Je remercie également Monsieur Christian Jordy qui fut mon responsable entreprise à SAFT, pour ses conseils et son aide dans la réalisation de ce projet de thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour leur soutien, leur enthousiasme, pour toutes les réunions et discussions enrichissantes que nous avons eu l'occasion de faire pendant ces trois années, ainsi que pour m'avoir transmis leur passion pour la Recherche.

Je voudrais remercier mes nombreuses collaborations avec les autres laboratoires. Au Laboratoire de Catalyse et de Spectrochimie (LCS) à Caen, je remercie Eddy Dib et Christian Fernandez pour les expériences de RMN du solide. Puis, j'exprime toute ma gratitude à Pierre Bordet, de l'Institut Néel à Grenoble, pour avoir réalisé les analyses de PDF sur mes échantillons et pour toute l'aide qu'il nous a apporté au niveau de la compréhension des matériaux au cœur de ce projet. Un grand merci également à Vivian Nassif, à l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble, pour son suivi, son aide et sa disponibilité lors des manips de mesures de diffraction de neutrons pour lesquelles Stéphanie Gascoin avait eu la gentillesse de m'accompagner pendant ces quelques jours et de m'aider pour réaliser ces analyses sur les grands instruments, ainsi que pour toutes les manips de diffraction des rayons X, avec mes matériaux sensibles à l'air.

Au laboratoire CRISMAT, je tiens à remercier Monsieur Daniel Chateigner pour sa collaboration au projet, pour son implication et son aide quant à la résolution structurale de ce nouveau matériau, par le biais de mesures de diffraction des rayons X et des neutrons ; ainsi qu'Oleg Lebedev pour avoir réalisé l'étude de microscopie et pour sa disponibilité. Je voudrais

également remercier Monsieur Antoine Maignan pour m'avoir encadré pendant ces trois années en ce qui concerne mes mesures et interprétations de magnétisme.

J'adresse mes remerciements également à toutes les personnes travaillant au centre de Recherche et Développement à Bordeaux, et plus particulièrement au sein du groupe de Recherche Prospective de SAFT, qui m'ont accueilli et aidé pendant mes divers séjours. Je remercie plus particulièrement Thierry, Olivier, Nadège et Estelle pour leur aide au sein du laboratoire et leur accompagnement pour mes manips, ainsi que Michelle pour ses explications et son aide pour la réalisation des analyses ICP.

Un grand merci à Chantal Bouchet et Christelle Tard pour leur aide en ce qui concerne la partie « administrative » tout au long de ces trois années, et pour m'avoir permis de venir sereinement à SAFT à Bordeaux, pour le logement, la logistique et pour avoir répondu à mes nombreuses autres questions.

Je souhaiterais ensuite remercier l'ensemble des personnes travaillant au CRISMAT. Je tiens à remercier l'ensemble des techniciens sans qui la vie au laboratoire serait bien plus compliquée. Tout d'abord, Merci à Stan. Pour tous les cafés matinaux que j'avalais en un temps record. Pour son aide précieuse, pour tous ses encouragements, pour nos discussions diverses et variées, et merci pour m'avoir supporté pendant mes périodes de stress. Merci à Sylvie, pour son aide pour les ATG et DSC, les analyses d'absorption atomique, ainsi qu'à Sophie et Laurence qui m'ont beaucoup aidé au labo, et je remercie également l'ensemble des techniciens avec qui j'ai eu l'occasion de passer des pauses cafés très sympathiques, toujours dans la bonne humeur. Merci à Fabien qui était présent dès que j'avais un souci avec le SQUID.

Un grand merci à tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires que j'ai eu la chance de rencontrer au CRISMAT au cours de ces trois années. De très bons moments passés au labo mais aussi en dehors. Merci aux plus anciens : Sara, Morgane P., Flora, Marion G., Marwa, Glawdys, Fabien L., Charlène, Morgane L., Nicolas, Joris et Aline ; mais également aux plus nouveaux : Robin (*Never again !*), Florent, Clarisse, Alexandre, Elen, Cédric, Laurine, Rodolphe, Chantal, Stefan, Yassine, Nami, Jean-Baptiste, Charlie, Bruno, Lucia et à la team MPT : Evan et Manu (*l'avenir du sodium et du magnésium !*)

Merci à Eric pour avoir répondu à toutes mes questions « informatiques pour les nuls », ainsi qu'à Marion J., Sandrine et Véronique que j'ai eu l'occasion d'embêter pour des questions administratives. Merci à toutes les personnes avec qui j'ai passé les repas du midi au RU ou bien les pauses cafés, notamment ceux que je n'ai pas encore cités : Adrian, Yohann, Bernard M., Clémence, Philippe, Alain, Raymond.

Pour finir, je n'oublie pas de remercier mes parents et mon frère qui ont su me soutenir pendant ces trois années, et être compréhensifs lorsque je m'étais enfermée dans un stress incompréhensible et exagéré par moments ! Je vous remercie pour avoir été là pour m'encourager, m'écouter quand je voulais bien m'exprimer ... c'est en grande partie grâce à vous.

Merci à tous !

# Tables des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : État de l'art.....</b>	<b>7</b>
<b>A. Généralités sur les batteries rechargeables .....</b>	<b>11</b>
1. Bref rappel historique sur les batteries .....	11
2. Les batteries lithium ion.....	12
<b>B. Les matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion.....</b>	<b>15</b>
1. LiCoO <sub>2</sub> vers NMC : 20 ans de recherche .....	15
2. L'oxygène comme centre redox.....	18
3. Les systèmes à base de manganèse.....	25
a. Les structures spinelles .....	25
(i) Le matériau LiMnO <sub>2</sub> .....	25
(ii) Le matériau Li[Ni <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> ]O <sub>4</sub> .....	27
b. Les structures lamellaires .....	27
(i) Le matériau LiMnO <sub>2</sub> .....	27
(ii) Le matériau Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> .....	29
(iii) Quelques matériaux composites.....	31
4. Conclusions .....	33
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>37</b>
<b>Chapitre 2 : Étude structurale et physico-chimique du matériau Li<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</b>	<b>43</b>
<b>A. Introduction.....</b>	<b>47</b>
<b>B. Synthèse et caractérisations chimiques du matériau <i>as prepared</i> Li<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</b>	<b>47</b>
1. Synthèse « classique » du matériau Li <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	47
2. Caractérisations chimiques du matériau Li <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	48
<b>C. Caractérisations structurales du matériau <i>as prepared</i> Li<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</b>	<b>49</b>
1. Diffraction des rayons X.....	49
2. Étude par microscopie du matériau <i>as prepared</i> Li <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	50
3. Diffraction de neutrons et analyse PDF du matériau <i>as prepared</i> .....	53
a. Caractérisation structurale par diffraction de neutrons .....	53
b. Analyse PDF à partir de la diffraction des rayons X.....	55
<b>D. Première charge et décharge : processus d'oxydation et réduction .....</b>	<b>59</b>
1. Mécanismes mis en jeu au cours des processus d'oxydation et de réduction.....	59
2. Simulation chimique .....	64
a. Oxydation chimique par NO <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> /acétonitrile .....	64
b. Réduction chimique avec du n-BuLi/ hexane .....	65
<b>E. Évolution structurale au cours du cycle de charge et de décharge.....</b>	<b>65</b>
1. La spectroscopie RMN sur les matériaux <i>as prepared</i> et oxydés.....	65
2. Mise en évidence d'une solution solide par XRD.....	67

3. Microscopie électronique des matériaux oxydés $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$ .....	69
4. Propriétés magnétiques des matériaux <i>as prepared</i> et oxydés.....	72
<b>F. Discussions et conclusion .....</b>	<b>79</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>82</b>

## **Chapitre 3 : Étude électrochimique du matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ .....85**

<b>A. Introduction.....</b>	<b>89</b>
<b>B. Cyclages galvanostatiques à un régime lent (C80) et réversibilité.....</b>	<b>90</b>
1. Cyclage à C/80 .....	90
2. Étude de la sensibilité à l'air .....	93
<b>C. Performances électrochimiques à différents régimes .....</b>	<b>94</b>
1. Cyclages à différents régimes .....	95
a. Cyclage à C/40.....	95
b. Cyclage à C/20.....	96
c. Cyclage à C/4 .....	97
2. Stabilité, réversibilité et performances en fonction du régime.....	98
<b>D. Etude en mode intermittent.....</b>	<b>100</b>
1. Étude de PITT.....	100
2. Étude de GITT.....	103
<b>E. Montage en demi-piles boutons .....</b>	<b>107</b>
1. Configuration mettant en jeu un liant et une compression.....	107
2. Absence de liant et de compression.....	109
a. Matériau avec l'ajout de carbone après 15 heures de broyage .....	109
b. Matériau avec l'ajout de carbone après 18 heures de broyage .....	111
c. Matériau broyé pendant 30 heures sans carbone.....	111
d. Matériau synthétisé à partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .....	112
<b>F. Montage en éléments complets .....</b>	<b>113</b>
1. Dispositif à deux électrodes .....	113
2. Utilisation d'une électrode de référence.....	116
<b>G. Conclusions et perspectives.....</b>	<b>118</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>120</b>

## **Chapitre 4 : Optimisation du matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ .....121**

<b>A. Introduction.....</b>	<b>125</b>
<b>B. Influence des conditions de broyage .....</b>	<b>125</b>
1. Ajout de carbone à différents temps de broyage.....	125
2. Ajout de différents taux de carbone au cours de la synthèse .....	128
a. Obtention de matériau <i>as prepared</i> sans carbone.....	128
b. Le phénomène de carboréduction.....	131
3. Influences de la durée et de la vitesse de rotation du broyage .....	133
a. Impact sur la nanostructuration .....	133

b.	Tests électrochimiques après un broyage à 700 rpm.....	135
c.	Tests électrochimiques après un broyage à 500 rpm.....	136
<b>C.</b>	<b>Synthèses de la phase <math>\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5</math> à partir d'autres précurseurs.....</b>	<b>137</b>
1.	Synthèse de $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ à partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .....	137
2.	Synthèse de $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ à partir d'oxydes simples de manganèse $\text{MnO}$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ et $\text{MnO}_2$ ...	139
<b>D.</b>	<b>De <math>\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5</math> à <math>\text{Li}_2\text{MnO}_3</math>.....</b>	<b>144</b>
1.	Stabilité thermique du matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ avec 5% en masse de carbone.....	144
2.	L'insertion d'oxygène dans la matrice de $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ sans carbone .....	146
3.	Étude du composé $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ nanostructuré .....	151
a.	Rappels bibliographiques.....	151
b.	Synthèse et caractérisations physicochimiques du matériau $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .....	152
c.	Caractérisations structurales par DRX et microscopie .....	152
d.	Caractérisations électrochimiques.....	156
(i)	Cyclages galvanostatiques .....	156
(ii)	Processus électrochimiques mis en jeu lors de la charge.....	159
(iii)	Cyclages en mode GITT.....	160
(iv)	Cyclages en mode PITT.....	161
4.	Récapitulatif : le matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ vers une structure de type <i>rock salt</i> .....	162
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>164</b>

## **Conclusion générale et perspectives.....165**

## **Annexes.....171**

### **Annexe 1 : Méthodes expérimentales utilisées.....175**

<b>A.</b>	<b>Synthèses .....</b>	<b>175</b>
1.	La mécanosynthèse.....	175
2.	Synthèse en tubes scellés .....	177
<b>B.</b>	<b>Caractérisations structurales .....</b>	<b>177</b>
1.	Diffraction des rayons X sur poudre et PDF .....	177
2.	Diffraction des neutrons .....	180
3.	Microscopie électronique en transmission.....	181
<b>C.</b>	<b>Caractérisations physico-chimiques.....</b>	<b>182</b>
1.	Détermination du degré d'oxydation moyen du manganèse .....	182
2.	Analyses élémentaires.....	183
a.	Absorption atomique.....	183
b.	Analyses ICP .....	184
3.	Analyse thermogravimétrique .....	185
4.	Mesures magnétique.....	185
5.	Mesures de RMN .....	188

<b>D. Caractérisations électrochimiques .....</b>	<b>189</b>
1. Description des cellules électrochimiques utilisées .....	189
2. Méthodes électrochimiques utilisées.....	191
a. Cyclages galvanostatiques avec limitation en potentiel (GCPL).....	191
b. Potentiostatic Intermittent Titration Technique (PITT) .....	192
c. Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT).....	194
d. Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel.....	195
 <b>Annexe 2 : L'élément Manganèse.....</b>	 <b>197</b>
<b>A. Généralités sur le manganèse .....</b>	<b>197</b>
<b>B. Quelques données historiques sur le manganèse.....</b>	<b>198</b>
<b>C. Le manganèse dans l'environnement.....</b>	<b>199</b>
<b>D. Utilisations du manganèse .....</b>	<b>199</b>
<b>E. Le coût du manganèse .....</b>	<b>200</b>
<b>F. Caractéristiques cristallographiques et physicochimiques du manganèse .....</b>	<b>201</b>
1. Propriétés cristallographiques .....	201
2. Propriétés physicochimiques .....	202
3. Le diagramme de Pourbaix.....	203
4. Les potentiels d'oxydoréduction relatifs à l'élément manganèse .....	204
5. La distorsion de Jahn-Teller .....	206
<b>G. Vers la « photosynthèse minérale » .....</b>	<b>206</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>209</b>

# ***Introduction générale***



Les ressources naturelles d'origine fossile, que sont le charbon, le pétrole et le gaz, s'amenuisent. Leur utilisation massive, qui représente 80% des ressources énergétiques<sup>1,2</sup>, expose la planète à l'épuisement des réserves naturelles, ainsi qu'à l'accroissement de l'effet de serre. La principale source de pollution provient du domaine des transports, pour lequel il est notamment urgent de réduire la dépendance actuelle au pétrole et de trouver des alternatives efficaces.

Des organisations telles que l'AIE<sup>3</sup> (Agence Internationale de l'Énergie) ou encore le GIEC<sup>4</sup> (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat) mettent aujourd'hui tout en œuvre pour permettre une transition énergétique efficace. En incitant les gouvernements à améliorer l'efficacité énergétique ainsi qu'à réaliser des économies d'énergie, un travail de longue haleine est enclenché grâce à une prise de conscience collective. Le développement des sources d'énergies alternatives et renouvelables (énergies non carbonées) est nécessaire pour la production et le stockage d'électricité. Celles-ci sont respectueuses de l'environnement et ne sont à l'origine d'aucune émission de gaz à effet de serre, tel que le CO<sub>2</sub>. Afin de lutter contre le phénomène de changement climatique, des directives mises en place par exemple au niveau de l'Europe, consistent notamment à atteindre une proportion de 20% de la consommation énergétique totale dans l'UE en ce qui concerne les énergies renouvelables<sup>1</sup>, alors qu'elle ne s'élevait qu'à 7% en 2005.

Au cours de ces quarante dernières années, une forte croissance de la demande énergétique<sup>1</sup> au niveau mondiale a été observée, passant de 5 milliards de tep (tonnes équivalent pétrole) en 1970 à 12 milliards de tep en 2010. Cela est en partie dû à l'explosion démographique mondiale<sup>1,5</sup> (qui s'élève à 7 milliards de personnes en 2010 et devrait atteindre les 9 milliards d'ici 2050), à l'accroissement de la mobilité humaine ainsi qu'au développement important dans le domaine des équipements électroniques portatifs (téléphones portables, caméscopes, ordinateurs portables, appareils photo, ...).

Même si des ressources telles que le vent et le soleil sont inépuisables, elles nécessitent des moyens de conversion (éolien, photovoltaïque ou thermoélectrique), de transport (supraconductivité) et de stockage (mécanique, chimique et électrochimique) de l'énergie. L'énergie solaire, l'éolien ou encore les courants marins permettent de fournir de l'énergie de manière intermittente. Afin de permettre une utilisation rentable et à grande échelle (indépendante des conditions climatiques), il est nécessaire d'améliorer les systèmes de stockage électrique tels que les piles à combustible ou les générateurs électrochimiques, qui pourront ainsi lisser la production électrique. Par ailleurs, une demande importante de batteries rechargeables à haute densité d'énergie<sup>6</sup>, avec une autonomie suffisante pour une masse et un encombrement limité, est également accrue par le développement rapide de tous les systèmes nomades (l'électronique portable, les satellites, les dispositifs embarqués dans les véhicules électriques et hybrides, ...). Pour répondre à ces besoins qui représentent un challenge scientifique majeur, de nombreux systèmes électrochimiques existent. Parmi eux, les batteries Li ion permettent aujourd'hui d'obtenir des densités d'énergie, des performances en puissance, une durée de vie, ainsi qu'une fiabilité au niveau de la sécurité qui sont nettement améliorées par rapport aux technologies des batteries Plomb-Acide, Nickel-Cadmium et Nickel- Métal Hydrure.

Bien que depuis ces trente dernières années, les accumulateurs Li ion soient au cœur de nombreuses recherches académiques et industrielles, la demande croissante en termes d'autonomie et de miniaturisation nécessitent des améliorations et optimisations permanentes. En effet, les densités d'énergie actuelles de ce système s'élève à 250 Wh/kg alors qu'une densité d'énergie de 500 Wh/kg sera nécessaire pour utiliser un véhicule électrique sur 500 km. Pour les applications nomades telles que le téléphone ou l'ordinateur, c'est le coût et l'impact écologique qui doivent être réduits.

Toutes ces technologies de stockage dépendent fortement des matériaux utilisés ; il est par conséquent nécessaire de rechercher de nouveaux matériaux aux propriétés avancées qui soient également écologiques et économiques. C'est pourquoi la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes positives et négatives pour les batteries à ions lithium, non toxiques, peu coûteux, sans risques au niveau de la sécurité et à forte densité d'énergie, est à l'heure actuelle l'un des challenges les plus importants.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse. En effet, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une nouvelle famille de matériaux à haut potentiel dans le système  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ . Le faible coût et le caractère non toxique du manganèse en font un élément de choix pour générer un matériau d'électrode économique et écologique. Dans ce système, le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  s'est révélé être un matériau innovant et a fait l'objet d'un brevet<sup>7</sup> en 2012 et d'une publication en 2016<sup>8</sup> (deux autres publications et un brevet sont en préparation).

Ce matériau nanostructuré est obtenu par mécanosynthèse et possède un arrangement cationique désordonné. Contrairement à l'intérêt majeur porté aux oxydes de métaux de transitions avec un ordre cationique, le caractère « désordonné » de cette nouvelle phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  se révèle être un avantage majeur du point de vue électrochimique au cours des cyclages en batteries. Cette thèse a pour objectif de mieux comprendre cette phase en caractérisant sa nanostructure ainsi que les mécanismes réactionnels observés lors des charges et décharges successives. La compréhension des phénomènes électrochimiques ayant lieu à haut potentiel s'est également révélée cruciale. Dans un contexte énergétique, l'autre élément essentiel au cœur de ce travail a été l'optimisation du matériau dans le but d'améliorer les performances électrochimiques.

Ce manuscrit s'articule en quatre parties principales. Dans le premier chapitre, nous exposerons un bref état de l'art sur les accumulateurs rechargeables et plus précisément sur les batteries Li ion, et nous présenterons les matériaux les plus étudiés dans le système Li-Mn-O.

Le deuxième chapitre sera consacré aux caractérisations structurales et physicochimiques du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , avec notamment des études par diffraction des rayons X et des neutrons, par magnétisme, par RMN et par microscopie. Les mécanismes électrochimiques observés au cours du premier cycle seront également détaillés dans cette partie, pour étudier plus précisément les processus réactionnels en jeu lors du fonctionnement de ce matériau en cyclage.

Le troisième chapitre se focalisera sur l'étude électrochimique du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , avec la présentation des performances obtenues à différents régimes galvanostatiques, avec différentes technologies (en cellules de laboratoire de type Swagelok®, et en demi-piles et

cellules complètes dans des montages de type boutons), ainsi que des expériences de PITT, GITT et de voltamétrie cyclique.

Le quatrième chapitre traitera principalement de l'optimisation du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , par le biais de divers protocoles de synthèses et l'utilisation de différents précurseurs. Puis, nous détaillerons une étude dans laquelle l'insertion d'oxygène dans le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  a été réalisée afin de se rapprocher de la structure de type *rock salt*.

Enfin, la conclusion générale résumera les principaux résultats de cette thèse, ainsi que les perspectives qui en découlent.

## Références bibliographiques

- [1] Rapport-Énergies 2050. *Le Commissariat Général à la Stratégie et à la Prospective*. Accessible sur [http://archives.strategie.gouv.fr/cas/system/files/rapport-energies\\_1.pdf](http://archives.strategie.gouv.fr/cas/system/files/rapport-energies_1.pdf).
- [2] International Energy Outlook 2013. *U.S. Energy Information Administration (EIA)*. Accessible sur [www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2013\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2013).pdf).
- [3] Key World Energy Statistics. *International Energy Agency*. Accessible sur [https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld\\_Statistics\\_2015.pdf](https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf).
- [4] Climate Change 2014: Synthesis Report, *Intergovernmental Panel on Climate Change*. Accessible sur [https://www.ipcc.ch/...report/ar5/syr/AR5\\_SYR\\_FINAL\\_SPM.pdf](https://www.ipcc.ch/...report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_SPM.pdf).
- [5] World Population Prospects, the 2012 revision. *United Nations, Department of Economic and Social Affairs*. Accessible sur [https://esa.un.org/unpd/wpp/publications/Files/WPP2012\\_HIGHLIGHTS.pdf](https://esa.un.org/unpd/wpp/publications/Files/WPP2012_HIGHLIGHTS.pdf).
- [6] **M. Armand , J.M. Tarascon.** *Nature*, 451, 652–657 (2008).
- [7] Patent FR1258625- **C. Jordy, G. Caillon, T. Hézèque, S. Levasseur, N. Kosova and E. Devyatkina.** Matériau d'électrode positive pour accumulateur lithium-ion (2012).
- [8] **M. Freire, N.V. Kosova, C. Jordy, O.I. Lebedev, D. Chateigner, A. Maignan and V. Pralong.** *Nature Materials*, 15,173-177 (2016)

***Chapitre 1 :***

***État de l'art***



## Table des matières

<b>A. Généralités sur les batteries rechargeables .....</b>	<b>11</b>
1. Bref rappel historique sur les batteries.....	11
2. Les batteries lithium ion.....	12
<b>B. Les matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion.....</b>	<b>15</b>
1. LiCoO <sub>2</sub> vers NMC : 20 ans de recherche .....	15
2. L'oxygène comme centre redox.....	18
3. Les systèmes à base de manganèse.....	25
a. Les structures spinelles.....	25
(i) Le matériau LiMnO <sub>2</sub> .....	25
(ii) Le matériau Li[Ni <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> ]O <sub>4</sub> .....	27
b. Les structures lamellaires .....	27
(i) Le matériau LiMnO <sub>2</sub> .....	27
(ii) Le matériau Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> .....	29
(iii) Quelques matériaux composites.....	31
4. Conclusions .....	33
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>37</b>



## A. Généralités sur les batteries rechargeables

### 1. Bref rappel historique sur les batteries

Un générateur électrochimique, aussi appelé batterie ou accumulateur, convertit une énergie chimique en énergie électrique et permet de stocker l'électricité de manière réversible. Une cellule électrochimique est composée de deux électrodes, une borne négative et une borne positive caractérisées par des potentiels chimiques différents, qui sont séparées par un électrolyte permettant la circulation des ions. Le fonctionnement de ces accumulateurs est basé sur des réactions d'oxydo-réduction réversibles pouvant avoir lieu au sein des matériaux qui constituent leurs électrodes. De manière générale, les principaux paramètres caractérisant les batteries sont la tension de sortie, la capacité spécifique ou la densité d'énergie, ainsi que la densité de puissance électrique.

Différentes technologies de batteries<sup>1,2,3</sup> ont vu le jour et sont représentées sur le diagramme de Ragone reporté sur la Figure 1.1. Nous pouvons notamment citer les batteries au plomb, les batteries alcalines (Ni-Cd et Ni-MH), et les batteries lithium (Li ion, Li métal polymère). À cette liste s'ajoutent d'autres systèmes utilisant la technologie des batteries au sodium (Na ion), lithium soufre (Li-S) et sodium soufre (Na-S) par exemple, qui sont actuellement en pleine expansion.

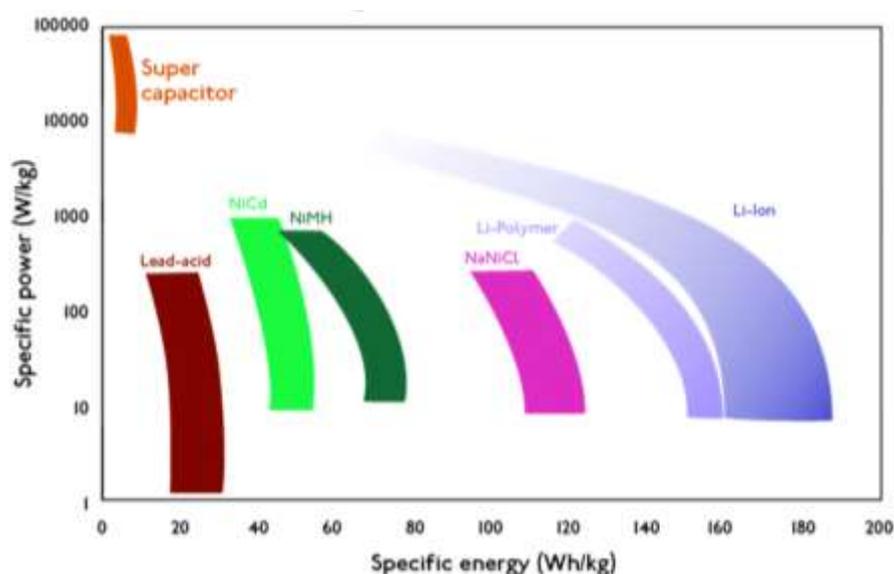


Figure 1.1: Diagramme de Ragone comparant les différents types d'accumulateurs en termes de puissance et d'énergie <sup>4</sup>

La première batterie rechargeable à base de plomb et d'acide sulfurique (acide-plomb) a été créée par Gaston Planté en 1859. Elle est largement utilisée dans l'industrie ainsi que dans l'équipement des véhicules automobiles. Le principal avantage est son prix, mais de nombreux inconvénients s'ajoutent : sa faible quantité de stockage d'énergie, la toxicité du plomb, l'utilisation d'acide sulfurique, ainsi que sa masse importante.

D'autres systèmes sont ensuite apparus, comme les batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd) inventées par Waldmar Jungner en 1899, commercialisées à partir de 1947. Elles sont composées d'électrodes en nickel oxyde hydroxyde et en cadmium, avec un électrolyte alcalin (KOH). Ces batteries sont préconisées pour un usage répétitif supportant bien les décharges complètes. Cependant, en plus de la toxicité relative du cadmium, elles souffrent d'un effet d'autodécharge rapide et d'un effet mémoire.

C'est à la fin des années 1960 que les batteries Nickel métal-hydrure (Ni-MH) se développent, et elles ne seront commercialisées que dans les années 1990, pour au final remplacer les batteries Ni-Cd. Ces systèmes utilisent un hydrure métallique de type  $AB_2$  ou  $AB_5$ , pour absorber l'hydrogène. Ainsi, elles sont moins polluantes, moins sensibles à l'effet mémoire et présentent de meilleures capacités en terme d'énergie, par rapport aux batteries Ni-Cd. Un des inconvénients relatif à cette technologie est son inaptitude à autoriser le dépassement de charge (pour des valeurs supérieures de 15 à 20 %)<sup>5</sup>, il ne faut donc pas les décharger complètement.

C'est au même moment, dans les années 1990 que les batteries Lithium-ion (Li-ion) apparaissent. Elles occupent aujourd'hui une place prédominante sur le marché de l'électronique portable ; en effet, elles n'ont aucun effet mémoire, une très faible autodécharge et offrent une grande densité d'énergie, d'environ 150-210 Wh/kg<sup>6,7,8</sup>, soit quatre fois plus que la technologie nickel-cadmium et six fois plus que le plomb. Les problèmes majeures rencontrés sont liés à la sécurité. Une présentation plus approfondie de cette technologie sera abordée par la suite.

Puis, à partir de 1999, la génération des batteries polymères Lithium-ion est apparue. Les points positifs de ces cellules électrochimiques sont principalement leur poids, leur design varié (taille, forme, flexibilité) et leur meilleure résistance à la surcharge. Contrairement aux batteries Li-ion, les points négatifs sont le coût plus élevé et leur plus faible densité énergétique.

Parmi toutes les technologies existantes (Figure 1.1), les accumulateurs Li-ion se révèlent être à l'heure actuelle les systèmes les plus attractifs pour le stockage de l'énergie, en termes d'énergie spécifique et de densité de puissance (jusqu'à quelques kW/kg). Cependant, l'un des enjeux majeurs est l'amélioration de l'autonomie de ces systèmes qui est encore limitée, au vu de leurs applications variées.

## 2. Les batteries lithium ion

Comparées aux autres technologies, les batteries Li ion présentent de nombreux avantages : une haute densité d'énergie massique et volumique (160 Wh/kg et 400 Wh/L respectivement), ainsi qu'un faible poids et offrant de bonnes capacités à haut régime. Elles permettent d'améliorer les performances en terme de densité d'énergie et de durée de vie par rapport aux accumulateurs Ni-Cd et Ni-MH. À titre comparatif, le potentiel moyen d'une batterie lithium-ion utilisée dans un véhicule électrique ou hybride est de l'ordre de 3.6 V, avec la possibilité d'atteindre plus de 3000 cycles ; alors que dans les batteries Ni-Cd ou Ni-MH le potentiel moyen n'est que de 1.2 V, avec au maximum 2000 cycles atteints. Du point de vue de la

sécurité, il est nécessaire de protéger les circuits afin de prévenir les surcharges ou les sur-décharges éventuelles.

De manière simplifiée, les batteries Li ion sont composées d'une électrode positive et d'une électrode négative (séparées par un séparateur poreux, en fibre de verre par exemple) qui permettent l'intercalation et l'extraction des ions  $\text{Li}^+$  au cours des charges et décharges successives, grâce à l'application d'un courant (Figure 1.2). Le lithium, qui est le plus léger et le plus mobile de tous les métaux, a un potentiel électrochimique de - 3.05 V vs ENH et fournit la plus grande énergie. L'électrolyte qui est un conducteur ionique, mais un isolant électronique, permet d'assurer le transport des charges d'une électrode à l'autre. Dans le cas des batteries au lithium, l'utilisation des électrolytes aqueux est à bannir, en raison de la forte réactivité de ce métal avec l'eau. Dans notre étude, l'électrolyte utilisé est un sel de lithium dissous dans des solvants organiques.

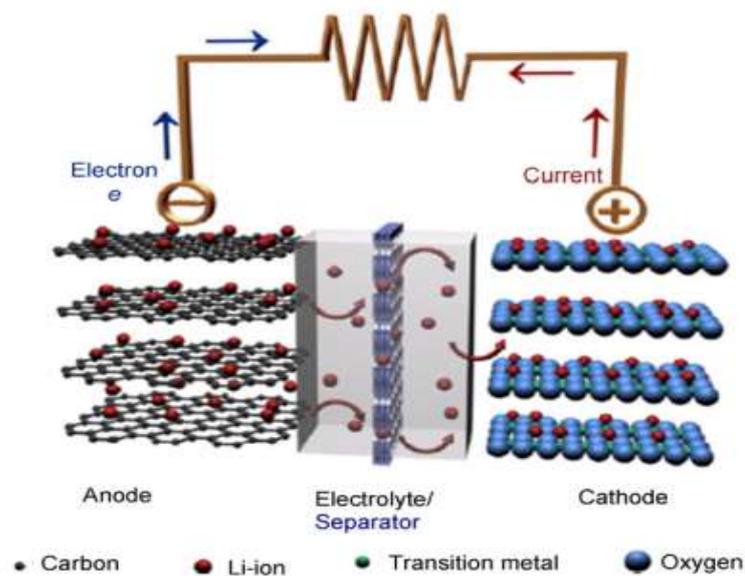
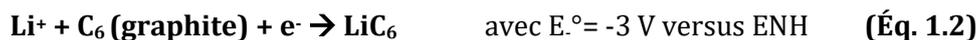


Figure 1.2 : Représentation générale d'un dispositif de batterie Li-ion <sup>9</sup>

Les premières batteries Li-ion ont été commercialisées par Sony en 1991, avec du carbone graphite lamellaire en tant qu'électrode négative, et un oxyde lamellaire  $\text{LiCoO}_2$ , découvert par Goodenough<sup>10,11</sup>, à l'électrode positive.

Les réactions (Équations 1.1 et 1.2) mises en jeu sont les suivantes :

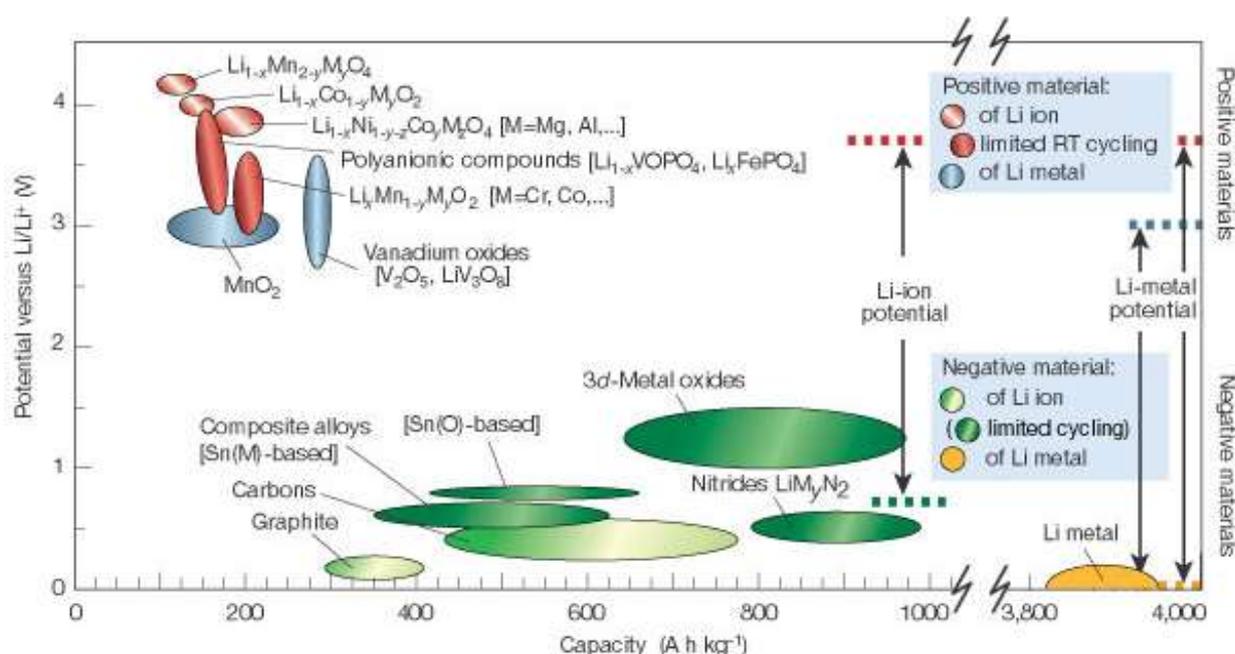


Ces accumulateurs sont actuellement les plus commercialisés grâce à leurs très bonnes performances électrochimiques. En revanche, à cause des ressources limitées en cobalt qui induisent un coût élevé ainsi que sa toxicité, une recherche intensive est menée afin de trouver une alternative à ce matériau d'électrode pour pallier aux problèmes d'autonomie, de coûts et de sécurité.

Lors de l'association des deux matériaux d'électrode, on souhaite obtenir la plus grande différence de potentiel possible<sup>12</sup>, en utilisant un matériau réducteur à l'anode et un matériau oxydant à la cathode. Par exemple, dans le cas du  $\text{LiCoO}_2$ , on obtient une tension de circuit ouvert  $E_{oc} = 4 \text{ V}$  (d'après  $E_+ - E_- = E_{oc}$ ).

De nombreux travaux ont été réalisés afin de trouver de nouveaux matériaux. Les critères recherchés sont multiples : leur faible coût, le respect de l'environnement, une bonne stabilité chimique, un haut potentiel thermodynamique, ainsi que des puissances et énergies plus élevées afin de permettre un stockage maximum de l'énergie. L'énergie d'un accumulateur s'exprime comme étant le produit de la différence de potentiel de la batterie ( $E_{oc}$ ) avec la valeur de la capacité spécifique. Ainsi en augmentant l'un ou l'autre des deux facteurs, il est possible d'optimiser l'autonomie (l'énergie fournie et libérée) au cours des cyclages (Figure 1.3).

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés exclusivement sur l'étude du matériau d'électrode positive pour les batteries Li ion. Parmi tous les composés connus, deux grandes familles de matériaux d'intercalation<sup>13,14</sup> existent : d'une part, les systèmes polyanioniques et d'autre part, les composés à base d'oxyde de métaux de transition (Figure 1.4).



Tout d'abord, le plus connu des matériaux, formé de groupements polyanioniques  $(\text{XO}_2)_n$ , est la phase  $\text{LiFePO}_4$  (couramment appelé LFP). Ce matériau ayant une structure phospho-olivine a été très étudié, à cause de son coût et du point de vue de la sécurité ; cependant sa capacité spécifique est assez faible et limitée à 170 mAh/g. D'autres matériaux polyanioniques, tels que les composés de type NASICON<sup>15</sup>, des silicates<sup>16</sup>, des borates<sup>17</sup> ou encore des fluoro-et hydroxy-phosphates<sup>18</sup>, par exemple, ont été à l'origine de nombreuses publications.

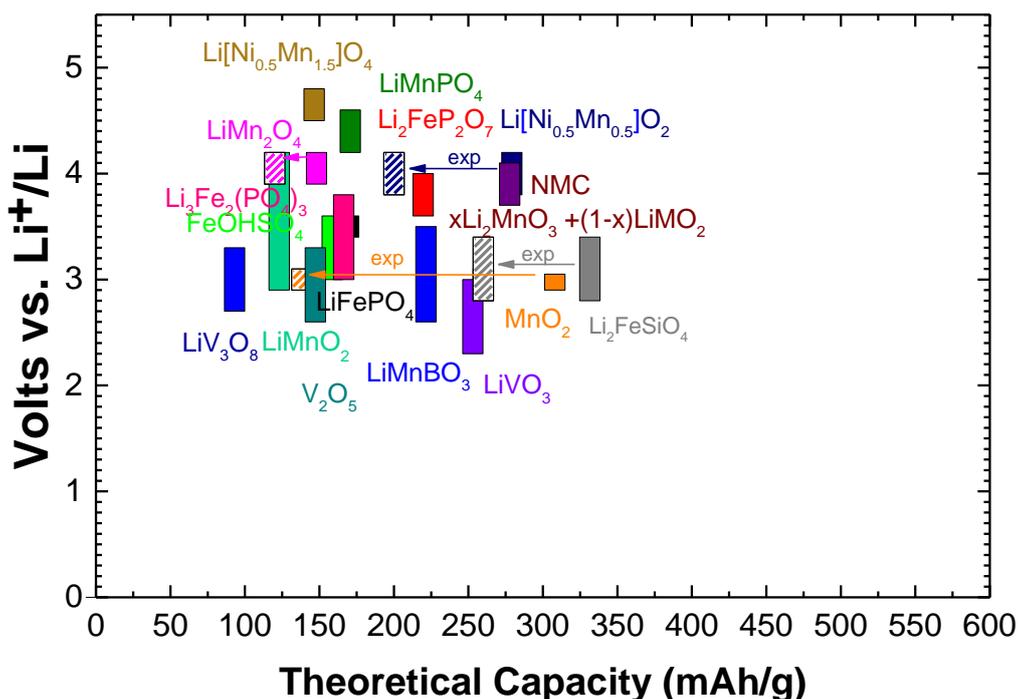


Figure 1.4 : Représentation des potentiels en fonction de la capacité théorique de quelques matériaux d'électrodes positives pour les batteries Li ion

Par ailleurs, les oxydes de métaux de transition (à base de cobalt, nickel, aluminium, vanadium par exemple) ont également suscité un très grand intérêt, et plus précisément ceux à base de manganèse qui ont globalement montré les meilleures performances électrochimiques. Nous nous intéresserons plus particulièrement à cette famille de composés à base de manganèse dans la suite de ce Chapitre 1.

## B. Les matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion

### 1. LiCoO<sub>2</sub> vers NMC : 20 ans de recherche

Le matériau d'insertion LiCoO<sub>2</sub>, qui a été découvert par Goodenough et al.<sup>10,11</sup>, au début des années 1980, est à ce jour la référence en termes de matériaux d'électrodes positives pour les batteries Li ion. Ce fut le premier matériau lamellaire à être commercialisé, par SONY. En effet, il offre une conductivité électrique satisfaisante, une bonne mobilité des ions Li<sup>+</sup> à travers sa structure lamellaire, et son potentiel de travail est élevé (de l'ordre de 4 V), grâce au haut potentiel redox relatif au couple Co<sup>4+</sup>/Co<sup>3+</sup>.

Cette phase présente une structure de type NaCl ordonnée, isostructurale au  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, avec un réseau cubique compact d'oxygène formant alternativement des feuillets composés d'octaèdres de LiO<sub>6</sub> et CoO<sub>6</sub>; de nombreux travaux réalisés par C. Delmas et son groupe ont notamment été publiés dans l'article : Structure and Properties of Alkali Cobalt Double Oxides A<sub>0.6</sub>CoO<sub>2</sub> (A = Li, Na, and K), qui est parue dans le journal *Inorganic Chemistry* en 2009, dans le volume 48 (pages 9671 à 9683). Ce matériau lamellaire cristallise dans une structure trigonale, dans le groupe d'espace R $\bar{3}m$ , et présente un ordre cationique<sup>19</sup> permettant l'extraction et

l'intercalation des ions lithium au cours des cyclages électrochimiques. En revanche, il ne supporte pas les phénomènes de surcharges à des potentiels trop élevés, qui induisent une dégradation de la structure et des performances électrochimiques lors des décharges suivantes. Le processus de décomposition<sup>20,21</sup> a notamment été mis en évidence lors de la charge avec une évolution de la teneur en oxygène, la dissolution des ions cobalt dans l'électrolyte, qui induit une perte des polyèdres de  $\langle \text{CoO}_2 \rangle$  dans les feuillets à la surface et donc un taux de relithiation plus faible lors de la décharge. De plus, un rétrécissement de la maille cristallographique est observé lors de la délithiation, ce qui engendre une détérioration notable de la structure avec l'apparition de micro-fractures et de tensions au sein de la maille. En effet, dans la phase totalement délithiée, la distance interfeuillelet décroît d'environ 10.6 %, comparée à la distance observée dans la phase lithiée (réduction plus précisément de 1.422 nm à 1.288 nm entre les feuillets de  $\langle \text{CoO}_2 \rangle$ ).

La capacité spécifique maximale de ce matériau s'élève à 274 mAh/g lorsque l'extraction complète des ions  $\text{Li}^+$  a lieu. Expérimentalement, seul 0.5 ions lithium sont réversiblement extraits et insérés de la structure, ne fournissant qu'une capacité de 140 mAh/g. La grande capacité irréversible observée dans cette phase est majoritairement due aux phénomènes de dégradation du matériau au cours des cyclages, expliqués précédemment. Dans le cas de la complète désintercalation des ions  $\text{Li}^+$ , une transformation structurale est observée<sup>22</sup> ; la phase totalement délithiée cristallise dans une structure de type  $\text{CdI}_2$ , avec un arrangement hexagonal compact du réseau d'oxygène. Cette structure reste néanmoins très proche de la structure lamellaire *rock salt*, qui permet les réactions topotactiques et réversibles lors de l'intercalation du lithium à des potentiels inférieurs à 4.2 V. Néanmoins, entre ces deux compositions limites (avec des structures différentes), des degrés de distorsion du réseau d'oxygène apparaissent. Dans de telles conditions, il est alors possible de former la phase  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  avec la structure spinelle<sup>23</sup> métastable. Afin d'optimiser la stabilité structurale du  $\text{LiCoO}_2$ , la réalisation de coating<sup>24</sup> avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont permis d'améliorer les performances électrochimiques.

Au vu de la toxicité et du coût du cobalt, la recherche de nouveaux matériaux a été au cœur de nombreuses études, dans le but de trouver des alternatives écologiquement et économiquement plus intéressantes, et avec des capacités spécifiques toujours meilleures.

Dans cette optique, le matériau  $\text{LiNiO}_2$ , qui présente une structure similaire au  $\text{LiCoO}_2$  a été étudié. Le problème majeur rencontré est la synthèse, qui ne permet pas d'obtenir un matériau stœchiométrique<sup>22,25</sup>, dû à la présence inévitable d'un désordre des sites cationiques (les ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les interfeuillets détériorent la diffusion des ions lithium, induisant une mobilité plus faible). Dans le cas du composé lamellaire  $\text{Li}[\text{Ni}^{2+}_{0.5}\text{Mn}^{4+}_{0.5}]\text{O}_2$ , avec une structure en  $\text{R}\bar{3}\text{m}$ , on atteint des capacités d'environ 200 mAh/g (pour une fenêtre de potentiel comprise entre 2.5 et 4.5 V). Il existe un désordre cationique de 8-10 % entre les sites 3a et 3b (sites communs aux ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$ ) qui empêche la cinétique de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  au cours des cyclages.

Afin de pallier à ce problème, des substitutions ont été réalisées pour obtenir par exemple un oxyde lamellaire à base de cobalt, nickel et manganèse  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ . L'addition de cobalt dans la structure permet de supprimer la migration des ions nickel du feuillet de métaux de transition vers le feuillet de lithium. Cela augmente la conductivité et permet une stabilisation de la structure. Le composé de référence est actuellement  $\text{LiNi}_{0.33}^{\text{II}}\text{Mn}_{0.33}^{\text{IV}}\text{Co}_{0.33}^{\text{III}}\text{O}_2$ , appelé plus couramment NMC, qui a été étudié par Ozhuku et son équipe<sup>26</sup>. Ce matériau à l'état

délithié offre une très bonne stabilité thermique<sup>25</sup>, due à un effet de stabilisation des ions tétravalents  $Mn^{4+}$ , même si ces derniers ne participent pas aux processus redox. Avec un potentiel moyen de 3.7 V versus  $Li^+/Li$ , les NMC présentent une capacité réversible d'environ 170 à 230  $mAh/g$ <sup>25</sup> comme nous pouvons l'observer sur la Figure 1.5.

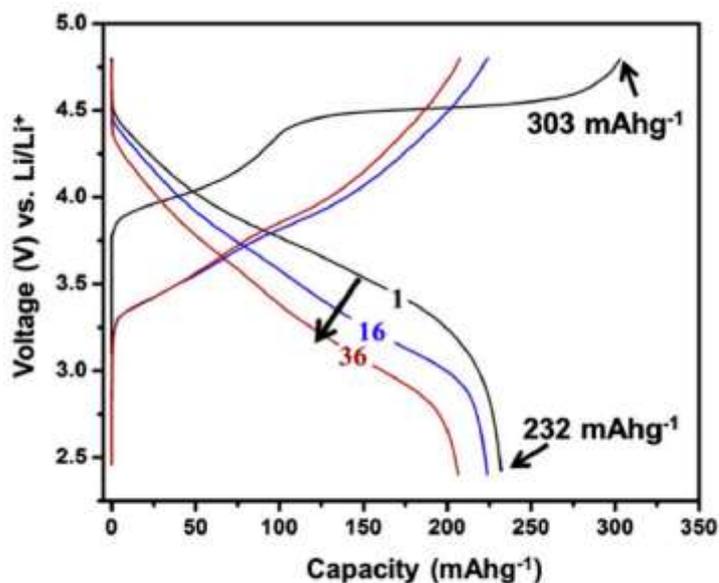


Figure 1.5 : Courbe électrochimique du matériau surlithié NMC<sup>27</sup>

Le matériau lamellaire symétrique NMC met en jeu les ions  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  ; il s'agit d'une solution solide entre  $LiCoO_2/LiNiO_2/LiMnO_2$  ou alors entre  $LiCoO_2/2LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$  (ce dernier ayant une structure très ordonnée). Dans les NMC<sup>28</sup>, un ion  $Mn^{4+}$  et deux ions  $Li^+$  sont remplacés par trois  $Ni^{2+}$  par rapport à la structure lamellaire du  $Li_2MnO_3$ . Le désordre cationique est de 1-6 %, ce qui est une valeur inférieure à celle obtenue dans  $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ . Après oxydation (délithiation), une variation du volume est de 1-2 %. Ce faible désordre cationique confère aux NMC d'excellentes performances électrochimiques. Afin d'atteindre une faible capacité irréversible en première charge, les lacunes cationiques sont préconisées<sup>29</sup>. En effet, ces lacunes sur les sites de métaux de transition ont un rôle sur la diffusion au cours des cyclages. Ces sites vacants permettent d'améliorer la diffusion ionique au cours des cyclages, ce qui induit une baisse de la capacité irréversible. Cela est en partie dû au fait que dans ces composés contenant des lacunes cationiques du type  $Li[\square_q M_{(1-q)}]$ , les métaux de transition ne se retrouvent pas dans les feuillet de lithium, ce qui réduit les réarrangements et désordres structuraux. Cependant, des problèmes de compensation de charge pendant les charges et décharges successives sont également observés, avec notamment la migration des ions lithium présents dans les feuillets de métaux de transition vers les sites tétraédriques des feuillets de lithium<sup>30</sup>.

La plus grande compensation de charge sur les sites métalliques lors de la désintercalation des ions  $Li^+$  est faite par deux processus<sup>31,32</sup>. Il y a d'abord l'oxydation des ions  $Ni^{2+}$  en  $Ni^{3+}$  à la surface, et l'oxydation en  $Ni^{4+}$  dans le cœur du matériau ; alors que les ions  $Co^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  gardent leur état d'oxydation constant. Et d'autre part, cette compensation est possible avec la présence des ions  $Co^{3+}$  sur les sites relatifs aux ions  $O^{2-}$ .

Grâce à leur grande stabilité structurale, les matériaux NMC présentent moins de risques au niveau de la sécurité à l'état chargé, en comparaison avec les matériaux  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  ou alors  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ . Le matériau  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ , couramment nommé NCA<sup>33</sup>, est plus attractif que les NMC pour les applications nécessitant des régimes de cyclage élevé. En effet, les NCA ont de meilleures conductivités électroniques et ioniques, car l'ordre structural présent dans les NMC avec les cations Ni, Mn et Co, se fait au détriment de la mobilité des électrons dans la structure. Des améliorations sur les NMC ont été obtenues notamment avec un système *core-shell*<sup>34</sup>. Une coque de  $\text{Li}[\text{Ni}^{+2}_{0.5}\text{Mn}^{+4}_{0.5}]\text{O}_2$ , fournissant une bonne capacité électrochimique qui renferme un noyau de  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ , permettent une bonne stabilité thermique, mais avec néanmoins des problèmes d'homogénéité à grande échelle.

Une optimisation du matériau  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$  est possible en effectuant un coating<sup>35</sup> avec  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , pour atteindre des capacités de l'ordre de 240 mAh/g, avec la présence d'un plateau à 3.6-3.9 V. En revanche, en travaillant à des régimes importants et à des tensions élevées, il y a une faible stabilité de cyclage. La dissolution des ions nickel et cobalt, ainsi que la réaction avec l'électrolyte à haut potentiel, la dégradation structurale, les phénomènes de polarisation et la décomposition de l'électrolyte sont des points négatifs non négligeables. Pour améliorer les performances électrochimiques, des *coatings* sont possibles avec de nombreux oxydes :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CuO}$ . Il a d'ailleurs déjà été montré que le *coating* de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>36</sup> ou encore de  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ <sup>37</sup> avec  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  améliore les performances de cyclage.

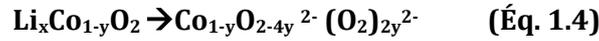
## 2. L'oxygène comme centre redox

Typiquement, l'intérêt des systèmes électrochimiques mettant en jeu des oxydes de métaux de transition réside dans la multiplicité des degrés d'oxydation accessibles par le ou les ion(s) de métaux de transition, en fonction des potentiels imposés lors des cyclages. Cependant, d'autres phénomènes ont été mis en évidence. En effet, l'oxygène en tant que centre redox a également été reporté dans la littérature<sup>38</sup>.

En cyclant à haut potentiel, certains matériaux offrent une très grande capacité spécifique en première charge, parfois supérieure à la valeur théorique. Malheureusement cette extra capacité est très souvent accompagnée d'une capacité irréversible importante lors du premier cycle. Au cours de l'extraction des ions lithium lors de la première charge, les métaux de transition sont oxydés jusqu'à leur degré d'oxydation maximal sur le domaine de tension balayée, puis une extra capacité associée à un plateau en potentiel lors du cyclage galvanostatique est observée et implique une oxydation partielle des ions oxyde  $\text{O}^{2-}$  avec la libération possible d'oxygène ; ces phénomènes induisent des transformations structurales irréversibles. L'activité électrochimique de l'oxygène est au cœur de nombreuses études, dans des matériaux tels que les NMC,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  et les composites NMC- $\text{Li}_2\text{MeO}_3$  (avec Me= Mn, Ni, Co),  $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_3$  (avec Me : Ru, Sn, Ti),  $\text{Li}_4\text{NiMoO}_6$ <sup>39</sup>,  $\text{Li}_{4.27}\text{Fe}_{0.57}\text{TeO}_{6-x}$  ou  $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$  par exemple.

La mise en évidence de la formation de groupements oxo-peroxo a été proposée par Tarascon<sup>40</sup> sur les matériaux  $\text{LiCoO}_2$ . La phase délithiée  $\text{CoO}_2$  présente des lacunes en oxygène qui induisent du désordre dans le réseau anionique, en comparaison au matériau idéal relatif à cette phase qui cristallise dans une structure de type  $\text{CdI}_2$ . Cela s'explique par la présence de lacunes d'oxygène en chargeant à haut potentiel. Des distances interplanaires plus courtes dans

les liaisons O-O sont observées, et indiquent un transfert électronique du réseau anionique vers les niveaux cationiques des orbitales d. Les cations deviennent alors plus électronégatifs que les ions oxydes  $O^{2-}$ . Outre l'oxydation des ions  $O^{2-}$ , il a été montré qu'une partie des ions cobalt diffusaient en solution (Équations 1.3 et 1.4) :



De même, la visualisation des dimères peroxy  $(O-O)^{n-}$  responsables du gain de capacité dans les matériaux surlithiés a été possible par des analyses de microscopie électronique en transmission et par de la diffraction de neutrons dans le composé  $\text{Li}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ <sup>41</sup>, ainsi que la localisation de la recombinaison de l'oxygène sous la forme de gaz  $O_2$ .

Deux schémas sont proposés<sup>42</sup> pour expliquer la perte d'oxygène et satisfaire la règle d'électroneutralité à l'échelle microscopique et sont représentés sur la Figure 1.6.

D'une part dans le premier mécanisme, l'oxygène  $O_2$  est perdu à la surface et il y a la migration de l'oxygène du cœur vers la surface du matériau, qui engendre des lacunes en oxygène ainsi que différents environnements autour des ions de métaux de transition. Les lacunes d'oxygène ainsi formées diffusent dans le matériau. Dans ce cas, les lacunes de lithium restent dans les feuillets et sont en théorie susceptibles d'être occupées par des ions lithium lors de la décharge suivante en mettant en jeu le couple redox  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ .

D'autre part dans le second mécanisme, la perte d'oxygène intervient à la surface avec la migration des ions de métaux de transition de la surface vers le cœur du matériau par le biais des feuillets avec une densification générale du matériau. En effet, grâce à la perte d'oxygène, les ions de métaux de transition présents à la surface sont donc dans un environnement  $\text{MO}_5$  instable, et tendent à migrer de la surface vers le cœur du matériau dans les sites laissés vacants par les ions lithium déjà extraits du feuillet. L'extraction des ions  $\text{Li}^+$  dans la couche de métaux de transition induit une diminution de l'ordre entre Li/Mn/Ni. Ce mécanisme induit une réduction du volume de la structure hôte, mais également une diminution des sites occupés relatifs au lithium (0.78 contre 1.2 initialement).

Cette seconde hypothèse est la plus probable au vu des résultats obtenus par la diffraction des rayons X, qui mettent en évidence la disparition de la surstructure au sein du matériau et par conséquent indiquent une réorganisation irréversible du réseau cationique et une densification de la structure.

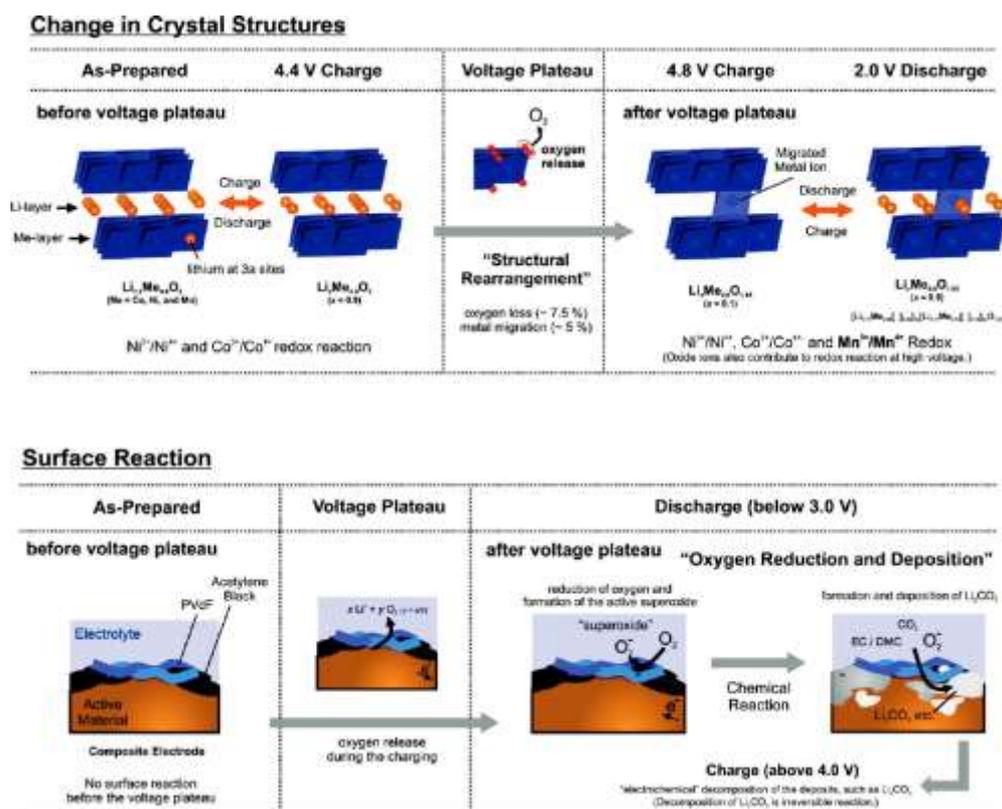


Figure 1.6: Représentations des processus se produisant au cœur et à la surface des matériaux surliithiés au cours des cyclages électrochimiques <sup>43</sup>

Le phénomène d'activation a été démontré pour la première fois par Lu et Dahn<sup>44</sup>, qui indiquent que pendant le plateau, visible sur les courbes électrochimiques reportées sur la Figure 1.7.a et la Figure 1.7.b, il y a la perte de  $\text{Li}_2\text{O}$ , avec l'extraction simultanée de  $\text{Li}^+$  et de  $\text{O}^{2-}$ . Ces observations ont été obtenues sur le matériau  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x)}\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$  grâce à des analyses de surface in situ de Raman après activation de l'oxygène à des potentiels supérieurs à 4.5 V. Les données de diffraction de rayons X et de dosages chimiques effectués sur le matériau délithié obtenu à la fin du plateau révèlent une augmentation du ratio Métal/Oxygène, ce qui est consistant avec la perte d'oxygène proposée par Lu dans le composé  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ <sup>45</sup> pour compenser l'extraction des ions  $\text{Li}^+$ .

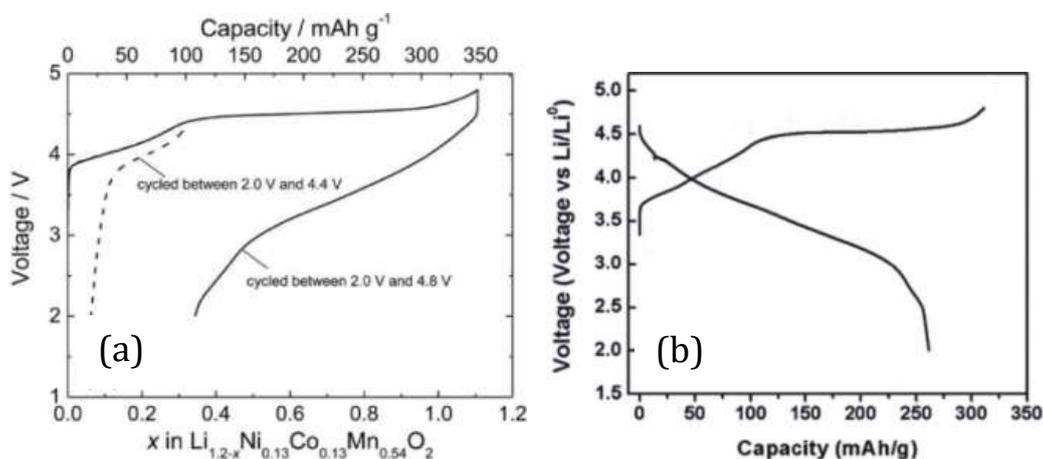


Figure 1.7: Courbes électrochimiques des matériaux  $\text{Li}_{1.2-x}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$  <sup>43</sup> (a) et  $\text{Li}[\text{Li}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}]\text{O}_2$  <sup>46</sup> (b)

La consommation des molécules de  $\text{Li}_2\text{O}$  se fait par réaction des ions  $\text{H}^+$ , libérés lors de l'hydrolyse de l'électrolyte, pour former des molécules d'eau, ou alors en réagissant avec du  $\text{CO}_2$  pour former notamment du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>43,47,48</sup> lors de la décharge suivante. De plus dans les décharges suivantes, les molécules d'oxygène sont réduites lorsque les potentiels imposés sont inférieurs à 3 V. Dans les matériaux NMC, la libération d'espèces carbonatées est d'autant plus importante que le matériau est à l'échelle nanométrique, à cause de la grande surface spécifique qui permet une plus grande interface entre l'électrode et l'électrolyte.

L'impact négatif de la diminution de la taille des particules a également été observée sur le matériau  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ , qui indique de moins bonnes performances électrochimiques à l'échelle nanométrique<sup>49</sup>. Bien que la capacité de la première décharge soit supérieure à 300 mAh/g, ces résultats ont démontré, en comparaison avec ces mêmes composés à l'échelle micrométriques, que des phénomènes de dégradation de la capacité en cyclage étaient favorisés à cause de transitions de phases non favorables ; en effet, l'extraction de l'oxygène pendant la charge induit lors de la décharge suivante la formation inévitable de manganèse trivalent et ensuite une diminution de la symétrie structurale.

Dans certains cas, l'oxydation des ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  se fait en induisant la perte d'oxygène<sup>50</sup> comme dans le cas des matériaux  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (développé dans la partie relative à cet oxyde lamellaire, dans la suite de ce Chapitre 1),  $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$ ,  $\text{Li}_4\text{NiMoO}_6$ ,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$ <sup>43</sup>. Mais dans d'autres matériaux, la mise en évidence d'une contribution réversible des ions  $\text{O}^{2-}$  pour la compensation de charge a été reportée comme par exemple dans  $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_3$  (avec Me : Ru, Sn, Ti) et dans les systèmes à base de Nb-Mn. Ces espèces sont souvent décomposées par les oxydes de métaux de transition. En effet, cela est observé lors de la réaction de disproportionation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysée par  $\text{MnO}_2$ . Cette réaction déclenche le transfert d'électrons entre les ions peroxydes et la surface des ions manganèse.

Dans les matériaux à base de ruthénium<sup>51</sup>  $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  pour lesquels une courbe électrochimique est présentée sur la Figure 1.8, l'oxydation du  $\text{Ru}^{4+}$  en  $\text{Ru}^{5+}$  a lieu, puis l'extra capacité obtenue est liée au haut potentiel redox des espèces anioniques présentes, mettant en jeu le couple redox  $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{n-}$  (où  $1 < n < 3$ ). Ce processus réversible  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{n-}$  a lieu au cours du plateau à 4.1 V. De manière analogue à la technologie lithium-ion, ces phénomènes ont également été mis en évidence dans les batteries sodium-ion<sup>52</sup> dans les composés  $\text{Na}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ .

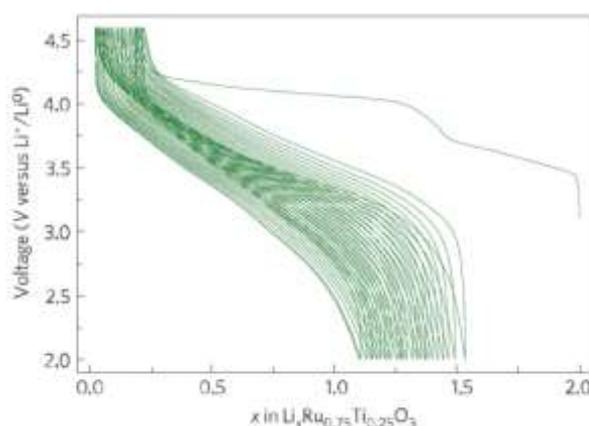


Figure 1.8 : Courbe électrochimique du matériau  $\text{Li}_x\text{Ru}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_3$  à un régime de 0.2C

En chargeant des composites  $x\text{LiNi}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2 + (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ <sup>53,54</sup>,  $\text{Li}_y(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ <sup>55</sup>, ou encore  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ <sup>42,43,56,57</sup> au-delà de 4.5 V, la décomposition de l'électrolyte a lieu, à cause de l'oxydation de ce dernier qui génère la libération des ions  $\text{H}^+$ . Cela a été mis en évidence par des analyses de spectrométrie de masse en phase gazeuse, qui ont révélées une forte évolution du taux de  $\text{O}_2$  à ces hauts potentiels, ainsi que par des mesures de RMN du proton qui prouvent ces échanges  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  observés au cours des réactions parasites de décomposition de l'électrolyte. À température ambiante, nous observons la perte d'oxygène et les échange ioniques  $\text{H}^+/\text{Li}^+$ , alors qu'à des températures élevées (55 °C), seuls les échanges ioniques ont lieu.

Il est néanmoins important de souligner que des résultats différents sont obtenus, notamment en ce qui concerne la libération de molécules de  $\text{O}_2$  lors de la charge. En effet, en plus de la formation de  $\text{CO}_2$ <sup>47,48</sup>, certains travaux ont également mis en évidence l'évolution du taux de  $\text{O}_2$ <sup>50,58</sup> au cours des processus d'oxydations (Figure 1.9), tandis que d'autres études ne permettent pas de détecter ce phénomène<sup>59</sup>.

Plus précisément, en ce qui concerne le matériau  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ , par des caractérisations de XANES, Bruce et son équipe<sup>60</sup> ont mis en exergue que l'extraction des ions  $\text{Li}^+$  lors de la charge est compensée par la formation de lacunes électroniques sur les atomes d'oxygène, qui sont entourés d'ions  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Li}^+$ . Lors de la première charge, plusieurs domaines sont définis.

Tout d'abord, avant d'atteindre le plateau à 4.5 V, l'oxydation des métaux de transition ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  et  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ) est observée. Puis au cours du plateau à 4.5 V, ces oxydations des ions de métaux de transition n'interviennent plus, alors que la perte d'oxygène ainsi que des réactions redox anioniques apparaissent conduisant à l'extraction d'environ 0.5 électrons (ou 0.4 électrons d'après les travaux de Koga<sup>56</sup>). Les molécules de  $\text{CO}_2$  proviennent ensuite de la réaction des molécules d' $\text{O}_2$  avec l'électrolyte, à la surface de l'électrode.

En chargeant à des potentiels supérieurs à 4.5 V, les mesures de SXAS et de DEMS indiquent une faible activité redox anionique avec notamment l'extraction de l'oxygène. Ces phénomènes de compensation de charge dus à l'oxygène sont réversibles, puisqu'il a été observé par des mesures de SXAS et de XANES<sup>61</sup> que le matériau obtenu à la fin de la première décharge est semblable au matériau initial, après analyse des états d'oxydation des ions nickel, cobalt et manganèse à différents états de charge et de décharge.

Les analyses de spectroscopie RAMAN appuient le fait que les lacunes électroniques sont générées sur les ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  au cours de la charge, qui se condensent pour former des espèces  $(\text{O}_2)^n$  avec des distances O-O d'environ 2.42 Å. Ces valeurs de liaisons obtenues dans les composés au ruthénium<sup>41,51</sup> sont inférieures à celles déterminées par Bruce et son équipe dans de « vrais » peroxydes (avec une distance O-O égale à 1.45 Å). Ces différences révèlent l'ambiguïté et la complexité des phénomènes observés.

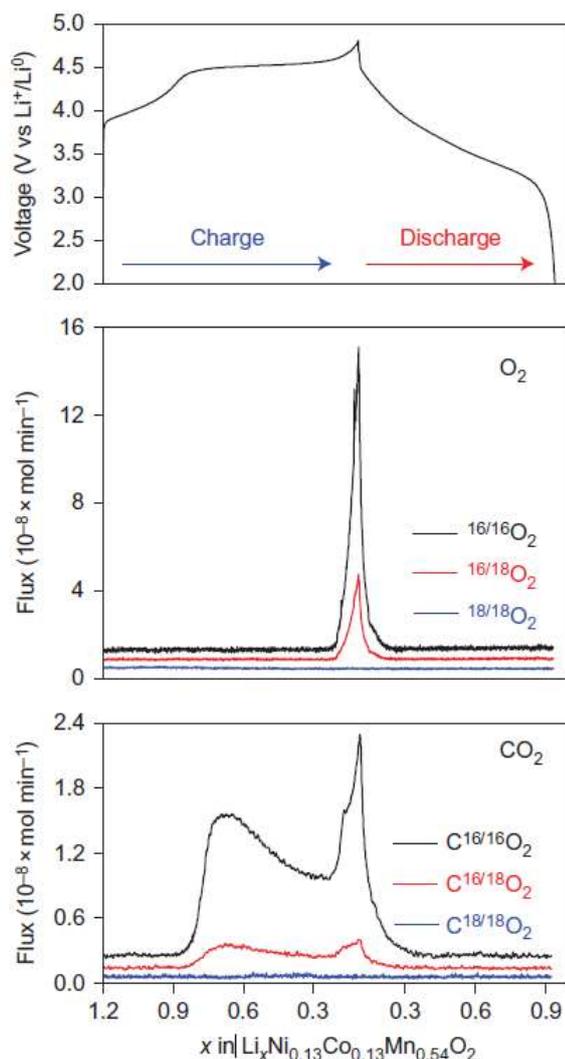


Figure 1.9 : Spectrométrie de masse *in operando* sur le composé  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ , où 15 % de l'oxygène présent dans le matériau est  $^{18}\text{O}$ , mettant en évidence l'évolution de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{O}_2$  au cours du premier cycle<sup>60</sup>

Dans le cas du matériau  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ <sup>62</sup>, une différence est néanmoins observée en ce qui concerne l'état d'oxydation du manganèse, puisqu'à la fin de la première décharge l'état d'oxydation est de 3.6+ au lieu de 4+ ; ce résultat est d'ailleurs consistant avec une légère modification de la longueur de la liaison Mn-O, déterminée par EXAFS avant et après le premier cycle. D'autres études, mettant en œuvre des caractérisations de HAADF STEM<sup>63</sup> sur ce même matériau, ont également permis d'obtenir des informations quant à la structure atomique locale, plus précisément au cours de la charge dans les composés lamellaires. Il a été observé que les domaines comportant des défauts se trouvaient sur la partie extérieure de la particule et non pas à l'intérieur (dans le bulk). En effet, les défauts sont dus à la migration des ions de métaux de transition provenant du feuillet de métaux de transition vers les feuillets d'ions lithium. Puis lors de la charge à haut potentiel, avec la présence du plateau à 4.5 V (pendant lequel 0.4 électrons sont extraits pour oxyder l'oxygène dans le *bulk* et 0.3 électrons servent à oxyder l'oxygène à la surface), les métaux de transitions migrent dans les sites lacunaires créés suite à la désintercalation des ions  $\text{Li}^+$  dans les feuillets de métaux de transition. La densification de la structure est alors observée à la surface des particules, ce qui engendre la perte d'oxygène et la migration des ions de transition de la surface vers le bulk.

De manière analogue aux travaux réalisés par Bruce et al., Ceder<sup>64</sup> et ses collaborateurs se sont intéressés aux simulations *ab initio*, afin d'établir des relations entre l'excès de lithium dans les phases surlithiées, l'évolution structurale ainsi que les propriétés redox de l'oxygène au sein des matériaux. Ces études théoriques mettent en avant l'intérêt d'avoir des matériaux enrichis en lithium et présentant un désordre cationique, qui favorisent l'oxydation de l'oxygène en plus de l'oxydation des ions de métaux de transition. En commençant d'abord par s'intéresser à des composés « modèles » que sont le  $\text{LiNiO}_2$  (comportant un désordre cationique Ni/Li) et le  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , il a été démontré que dans les composés ayant localement un environnement enrichi en lithium, les configurations Li-O-Li favorisaient le caractère labile des électrons de l'oxygène. Ces états labiles de l'oxygène, de plus faibles énergies, facilitent les transferts de charge de l'oxygène, et induisent des processus redox. Un grand intérêt est également porté quant à la formation ou non de groupements peroxy O-O et à la compétition entre les différents centres redox possibles : l'oxygène et les métaux de transition, qui est justifiée par les électrons labiles liés aux liaisons Li-O-Li.

Des mesures de XPS ont permis de mettre en évidence la formation de groupements oxo-peroxy, notamment dans le composé  $\text{Li}_{4.27}\text{Fe}_{0.57}\text{TeO}_6$ , dans lequel l'oxygène est libéré pendant le plateau à 4.5 V de la première charge électrochimique (en quantité beaucoup moins importante que dans les matériaux à base de ruthénium), tandis que les ions fer et tellure ne changent pas de degré d'oxydation. Seul leur environnement respectif est très altéré avec un changement de densité électronique lors de la délithiation, révélé par des analyses de DFT. Après le premier cycle, le matériau libère du  $\text{CO}_2$  lors de la charge et montre systématiquement une large hystérésis de 1.9 V entre la charge et la décharge (polarisation élevée). Cela est consistant avec la formation de radicaux superoxy, qui peuvent réagir avec l'électrolyte et déposer des espèces alkyl carbonates à la surface du matériau. Il est également démontré par XPS que ce mécanisme a également lieu à la surface avec la présence de groupement oxo/superoxy. Les cyclages successifs contribuent à la contamination de la surface de l'électrode et par conséquent à une perte progressive de la capacité.

Tandis que dans le matériau lamellaire  $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$ <sup>65</sup>, la libération d'oxygène intervient au niveau du plateau à 4.2 V dues à la formation de groupements oxo-peroxy. Ces derniers ne cyclent pas totalement de manière réversible (50 à 70 % de réversibilité sont observées). Au cours des décharges suivantes, environ 30 % des espèces oxygénées ne sont pas réduites. Il a également été démontré que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  s'oxydent en  $\text{Fe}^{4+}$ , ce qui n'est pas habituel, en présence d'espèces oxygénées. Puis en chargeant jusqu'à 5 V, la libération de  $\text{O}_2$  a lieu avec la réduction de  $\text{Fe}^{4+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  (ce qui est confirmé par des mesures de spectroscopie Mössbauer). Tout l'excès de capacité observée dans la phase oxydée provient de la libération de  $\text{O}_2$  et de l'activité électrochimique du couple redox  $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^n$ .

Dans  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ <sup>66</sup> qui fournit jusqu'à 250-300 mAh/g, les ions niobium sont électrochimiquement inactifs (aucun changement de l'état d'oxydation) mais stabilisent les ions oxydes. Les capacités observées lors des cyclages sont dues à la compensation de charge par réaction redox des ions oxydes, associée à la présence des métaux de transition.

### 3. Les systèmes à base de manganèse

L'un des atouts majeurs des composés à base de manganèse est leur haut potentiel redox, qui permet de faire cycliser les batteries sur de plus grands domaines en termes de potentiels. De plus, ces purs oxydes de manganèse sont respectueux de l'environnement, non toxiques et peu onéreux. Parmi eux, nous aborderons différents types de structures : les spinelles et les oxydes lamellaires.

#### a. Les structures spinelles

##### (i) Le matériau $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Le matériau d'électrode positive le plus connu est la spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  avec une structure tridimensionnelle. Il cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Les cations manganèse sont en coordination octaédrique (sites 16d) et les cations Li se trouvent sur les positions tétraédriques (sites 8a) d'un empilement cubique à face centré formé par un réseau d'ions  $\text{O}^{2-}$  (sites 32e). Les ions manganèse forment un réseau 3D  $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ , dans lequel les sites interstitiels sont composés par des sites octaédriques en vis-à-vis des sites tétraédriques contenant les ions lithium.

L'arrangement 3D représenté sur la Figure 1.10.a fournit des avantages<sup>67</sup>. Le réseau est en effet maintenu stable lorsque les ions  $\text{Li}^+$  sont réversiblement insérés/extraits des sites tétraédriques de la structure et offre une bonne conductivité des ions  $\text{Li}^+$ . L'arrangement structural permet une interaction directe entre  $\langle \text{Mn-Mn} \rangle$  : les sites tétraédriques sont interconnectés, ce qui fournit un chemin de diffusion 3D pour les ion  $\text{Li}^+$  à travers le réseau de la spinelle. La diffusion des ions  $\text{Li}^+$  se produit entre les sites adjacents 8a par l'intermédiaire des sites 16c (vides, et entourés par six ions Mn formant une barrière). Par conséquent la mobilité des ions  $\text{Li}^+$  et donc la conductivité ionique dépendent de cette barrière existante entre deux sites 8a adjacents.

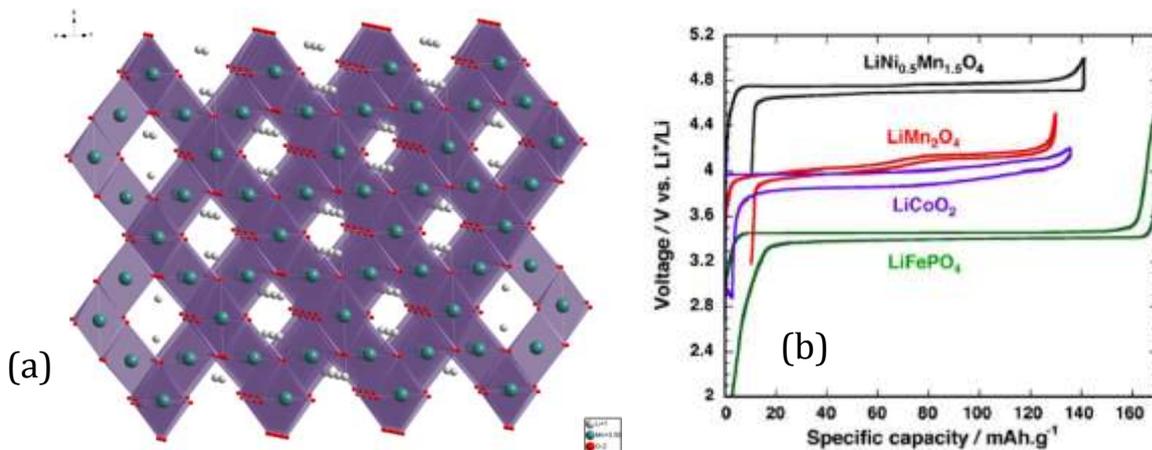
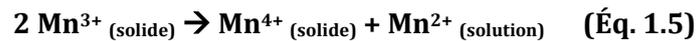


Figure 1.10 : Structure cristallographique du composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a).  
Courbes électrochimiques des composés  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ <sup>68</sup> (b)

Ce réseau « hôte » fonctionne à un potentiel de 4 V, avec une capacité de puissance élevée et une capacité réversible de l'ordre de 130  $\text{mAh/g}$ , visible sur la courbe électrochimique reportée sur la Figure 1.10.b. Le matériau  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  contenant des ions  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  est stable et

offre d'excellentes propriétés au niveau de la sécurité ainsi qu'en capacité de cyclage grâce à son réseau 3D pour une très bonne diffusion des ions  $\text{Li}^+$ . Cependant à température ambiante, une faible perte de capacité est observée, et cette dernière est accrue lors des cyclages à des températures supérieures à 50 °C. Plusieurs raisons sont à l'origine de ces phénomènes<sup>69,70</sup>.

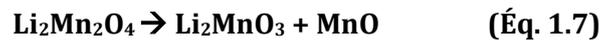
Tout d'abord, le processus majoritaire est la dissolution/dismutation des ions manganèse. En effet, les électrolytes qui deviennent acides (par hydrolyse des sels de lithium contenus dans les électrolytes organiques, où HF est libéré par  $\text{LiPF}_6$ ) attaquent le matériau et provoquent une dismutation des ions  $\text{Mn}^{3+}$ . Avec ce phénomène de dissolution (Équation 1.5), il y a une perte de contact entre les particules de matière active et par conséquent à terme une disparition de la conductivité au sein de la cathode.



La dissolution du  $\text{Mn}^{2+}$  cause une perte du matériau actif et affecte également l'anode. Les ions  $\text{Mn}^{2+}$  en solution sont transportés par l'électrolyte et vont à l'anode (en graphite). Cela va diminuer la quantité de lithium contenu dans cette dernière. Nous pouvons écrire la réaction suivante (Équation 1.6), où la réduction du Mn va oxyder le lithium à l'anode :



Les transformations structurales dues à l'effet Jahn Teller sont également d'autres facteurs pouvant expliquer la perte de capacité. En effet, au cours des cyclages, la formation d'une couche surlithiée (Li-rich) à la surface se produit. Nous observons alors une transformation vers la phase tétragonale de type *rock salt*  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  lors de la décharge (où les ions lithium passent des sites tétraédriques vers les sites octaédriques) et  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (par la dissolution de MnO). En prolongeant le cyclage, les phénomènes de surcharge et de dissolution transforment une grande partie de  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  en  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  dans l'électrode (Équation 1.7).



L'instabilité de la phase délithiée O-MnO<sub>2</sub>, ainsi que de l'autodécharge et la perte d'oxygène de la structure (accompagnée de l'oxydation de l'électrolyte à haut potentiel) accroissent les pertes de performances de la spinelle, avec notamment la dégradation structurale (en 2 phases distinctes) au cours des cyclages à haut potentiel. La perte de cristallinité, le développement de microdéformations dû aux discordances de réseaux cristallins des deux phases cubiques formées au cours des cyclages et l'augmentation des vacances ou pertes d'oxygène observées pendant les charges et décharges successives rendent difficile l'utilisation de ce matériau.

Il est néanmoins possible d'optimiser ce dernier et de réduire les effets néfastes se produisant au cours des cyclages électrochimiques. Les phénomènes de dissolution du manganèse et d'autres effets nuisibles sont considérablement réduits grâce à des substitutions partielles de dopants dans la structure spinelle avec de l'aluminium<sup>69</sup>, par exemple dans le composé  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}]\text{O}_4$ . En effet, cela permet de diminuer le paramètre de maille et d'améliorer le fonctionnement de la spinelle. Ces dopages permettent également d'empêcher l'apparition d'une structure lamellaire (2D) au cours des cyclages. Les dopages anioniques (avec notamment du fluor) sont également un autre moyen pour améliorer le matériau de structure spinelle. Ce réseau 3D possède de très bonnes qualités pour supporter des substitutions et

permettre ainsi une amélioration des propriétés électrochimiques. Des améliorations sont également possibles par l'utilisation de revêtements de surface ou avec l'utilisation d'additifs dans l'électrolyte.

La surface de l'électrode est directement reliée à la perte de capacité. En effet, en augmentant la surface active, la surface de contact avec l'électrolyte augmente également (par conséquent l'attaque acide de HF sur le matériau est d'autant plus importante). Ce paramètre est d'autant plus délicat à optimiser, car les bonnes performances en terme de capacité sont liées à la taille des grains, c'est-à-dire à la grande surface spécifique du matériau qui facilite les processus rapides de lithiation/délithiation. Mais des travaux ont permis de mettre en évidence que la nanostructuration<sup>71,72</sup> du matériau améliore les performances électrochimiques en cyclage à régime élevé (matériaux mésoporeux ordonnés ou nanotiges).

#### (ii) Le matériau $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$

La phase  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$  fait également partie des matériaux ayant une structure spinelle<sup>70,73,74</sup>; celle-ci fonctionne à un haut potentiel de 4.7 V (Figure 1.10.b). Au cours des processus de charge et décharge, ce matériau met en jeu les couples redox  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ , et permet un échange de 0.5  $\text{Li}^+$  par métal de transition (ce qui équivaut à une capacité réversible de 135 mAh/g). Le phénomène de dissolution du manganèse est d'ailleurs beaucoup moins important que dans la spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , ce qui s'explique par la quantité inférieure en ions manganèse dans le matériau  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ .

Cette structure spinelle peut cristalliser en deux groupes d'espace :  $P4_332$  (où les ions Ni et Mn sont ordonnés sur deux sites octaédriques de la structure) et  $Fd3m$  (avec une distribution aléatoire des ions Ni et Mn). Dans la phase désordonnée, une faible perte de capacité est observée, et les conductivités électriques et ioniques sont meilleures, ce qui fournit de meilleures capacités en cyclage. En effet, cela peut s'expliquer par un effet de délocalisation des électrons entre les ions  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ . Alors que dans la phase ordonnée, les ions  $\text{Ni}^{2+}$  sont isolés et entourés par six ions  $\text{Mn}^{4+}$  inactifs (ce qui entrave la mobilité des électrons). Les dopages<sup>67</sup> avec Ti, Cr, Fe, Co et Ni améliorent les performances de la spinelle.

### b. Les structures lamellaires

#### (i) Le matériau $\text{LiMnO}_2$

Le matériau lamellaire métastable  $\text{LiMn}^{3+}\text{O}_2$  (actif électrochimiquement) cristallise dans le groupe d'espace rhomboédrique  $R\bar{3}m$  (Figure 1.11.a). Cependant, la phase thermodynamiquement stable est électrochimiquement inactive<sup>69</sup> et cristallise dans une structure orthorhombique (Figure 1.11.a). Il n'est pas possible de former la phase lamellaire  $\text{LiMnO}_2$  par synthèse conventionnelle à l'état solide, utilisée pour synthétiser les analogues au cobalt et au nickel. Un échange ionique à partir de la phase thermodynamiquement stable  $\text{NaMnO}_2$ <sup>75,76,77</sup> (représentée sur la Figure 1.11.c) avec  $\text{Li}^+$  est nécessaire pour préparer cette phase métastable lamellaire. Cette dernière présente une faible déformation structurale avec une déformation cristallisant dans une structure monoclinique, avec un groupe d'espace  $C2/m$ , à cause de la déformation de Jahn Teller des ions  $\text{Mn}^{3+}$ .

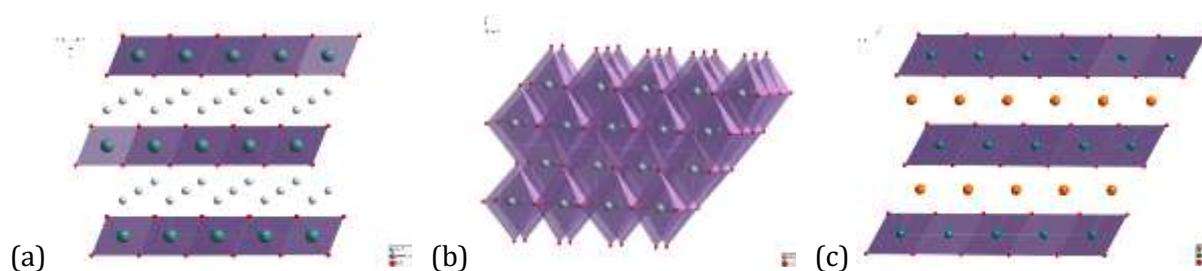


Figure 1.11 : Structures cristallographiques de  $\text{LiMnO}_2$  (rhomboédrique (a) et orthorhombique (b)) et  $\text{NaMnO}_2$  monoclinique (c)

Ce réseau 2D fonctionne à un potentiel de 4 V. Au cours des cyclages, la phase  $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$  se transforme en structure spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , qui est davantage stable. Cette conversion résulte en de faibles propriétés électrochimiques et conduit à une signature électrochimique semblable à celle des spinelles. Par ailleurs, ce phénomène est facilité à cause du réseau anionique qui est le même dans le composé lamellaire  $\text{LiMnO}_2$  et dans la spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (seule la diffusion cationique est nécessaire). En effet, lors de la première charge, la majorité des ions  $\text{Li}^+$  sont extraits, ce qui permet d'atteindre une capacité de 285 mAh/g (Figure 1.12). En revanche, lors de la première décharge, les ions  $\text{Li}^+$  ne sont pas réinsérés dans la structure lamellaire  $\text{LiMnO}_2$ . Après la première délithiation, des ions manganèse ont pénétré dans les interfeuillets formant des clusters de type spinelles au sein du matériau.

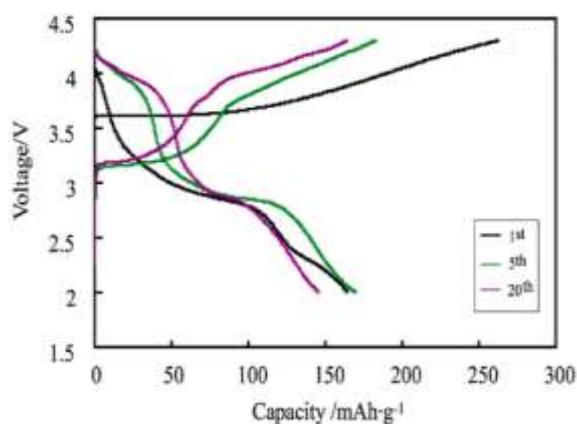


Figure 1.12 : Courbe électrochimique du matériau  $\text{LiMnO}_2$  <sup>78</sup>

Des dopages avec du cobalt<sup>79</sup> dans le composé lamellaire n'empêchent pas cette conversion, mais améliorent les performances électrochimiques. Afin d'inhiber cette transformation structurale Dahn<sup>77</sup> et son équipe proposent de s'intéresser à la phase  $\text{Li}_{2/3}[\text{Mn}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$  (O2-structure, différente de O3- $\text{LiMnO}_2$ ), obtenue par échange ionique à partir de la phase P2-  $\text{NaMnO}_2$ . Les structures O2 et P2 étant composées de réseaux anioniques différents, la transition structurale en spinelle est interdite à température ambiante, puisque cela nécessiterait un réarrangement de la structure avec la diffusion des ions  $\text{O}^{2-}$ . Cette phase  $\text{Li}_{2/3}[\text{Mn}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$  présente néanmoins de nombreux défauts d'empilement, ce qui est à l'origine de sa faible cristallinité. Par conséquent les résultats électrochimiques obtenus ne sont pas meilleurs, mais peuvent être améliorés en remplaçant le manganèse par du nickel et du cobalt. En effet, les matériaux NMC à base de nickel, manganèse et cobalt, présentés auparavant dans le Chapitre 1, ont permis de stabiliser le composé lamellaire  $\text{LiMnO}_2$ , pour atteindre des capacités supérieures à 200 mAh/g à un potentiel de 4.5 V.

De même, le composé lamellaire  $\text{Li}[\text{Ni}^{2+}_{0.5}\text{Mn}^{4+}_{0.5}]\text{O}_2$  <sup>45,80</sup> (avec une structure  $R\bar{3}m$ ) offre une capacité d'environ 200 mAh/g <sup>69</sup>, pour une fenêtre de potentiel comprise entre 2.5 et 4.5 V (Figure 1.13). Il existe un désordre cationique de 8-10 % entre les sites 3a et 3b (sites communs aux ions  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$ ) qui empêche la cinétique de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  au cours des cyclages.

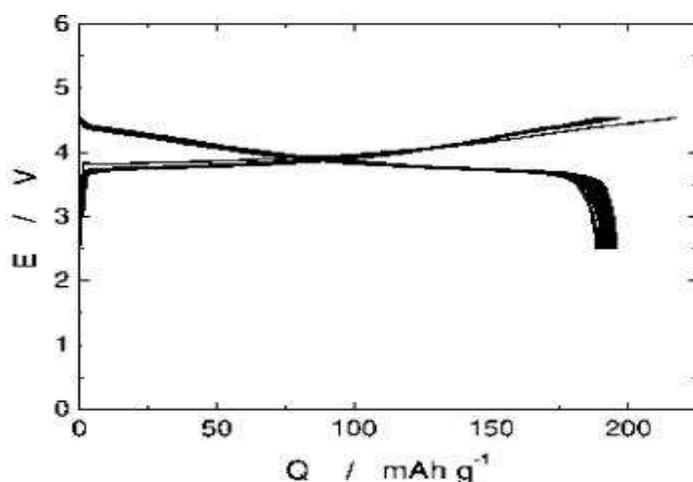


Figure 1.13 : Courbe électrochimique du matériau  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ <sup>81</sup>

Dans ce système, l'addition de cobalt<sup>82</sup> dans la structure permet de supprimer la migration des ions nickel du feuillet de métaux de transition vers le feuillet de lithium, ce qui augmente la conductivité et permet une stabilisation de la structure.

#### (ii) Le matériau $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

La structure lamellaire 2D  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , qui peut également s'écrire sous la forme  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ , est constituée d'un réseau cubique compact, avec une alternance de feuillets ordonnés où les sites octaédriques sont d'une part occupés par les ions lithium et d'autre part par  $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$  représentée sur la Figure 1.14.a. Les sites octaédriques des interfeuillets sont occupés par les ions  $\text{Li}^+$ , alors que les sites octaédriques dans les feuillets sont occupés par les ions lithium et manganèse, avec un ratio (1:2). Cette phase cristallise dans une structure cubique lamellaire où les cations manganèse et lithium sont ordonnés, et est indexée dans le groupe d'espace C2/c. Il s'agit de la même structure lamellaire que  $\text{LiMnO}_2$  ( $\text{LiCoO}_2$  ou  $\text{LiNiO}_2$ , par exemple), mais dans laquelle un tiers des ions des feuillets de manganèse est remplacé par des ions lithium.

L'arrangement cristallographique du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  peut être décrit avec l'expression suivante :  $\{(\text{Li}_{1/2})_{2c}(\text{Li}_1)_{4h}\}_{\text{interfeuillet}}\{(\text{Li}_{1/2})_{2b}(\text{Mn}_1)_{4y}\}_{\text{feuillet}}(\text{O}_1)_{4i}(\text{O}_2)_{8j}$ . À l'état fondamental, la moitié des sites 4h et 2b sont vacants. Koyama<sup>83</sup> indique que les lacunes de lithium dans les feuillets de Li et  $\text{LiMn}_2$  sont énergétiquement favorables. Les lacunes formées dans les feuillets permettent l'accommodation de l'oxygène ou du manganèse venant des octaèdres voisins  $\text{MnO}_6$ .

De faibles performances électrochimiques<sup>84</sup> (Figure 1.14.b) ont été attribuées à la transformation de la phase en spinelle au cours des cyclages. Avec la présence de  $\text{Mn}^{4+}$ , ce matériau controversé<sup>85,86,87</sup> offre des capacités spécifiques réversibles de l'ordre de 150-200 mAh/g. De nombreuses études ont montré que le  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  pur était électrochimiquement inactif pour l'extraction de lithium, à cause de la non-faisabilité de l'oxydation du  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{5+}$ ;

par ailleurs il a été démontré que lors de la charge, la quantité de lithium diminue alors que le degré redox du manganèse reste inchangé. En cyclant à des potentiels supérieurs à 4.5 V, on crée des lacunes d'oxygène, ce qui active le matériau<sup>82,88,89</sup> et la contribution des ions manganèse est accentuée quand la teneur en lacunes en oxygène augmente. Ces lacunes agissent sur la contribution du manganèse dans la compensation de charge lors de l'extraction du lithium. Il est cependant important de noter que pendant la délithiation, avec une très grande quantité de lacunes en oxygène, on observe une forte diminution du volume de la maille et une déformation de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , ce qui provoque un manque de stabilité de la structure.

Yabuuchi et son équipe ont mis en évidence que l'oxydation des ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  résulte en une perte partielle d'oxygène, qui est irréversible, ce qui conduit à une réaction de décomposition. La perte de l'oxygène induit la formation de  $\text{Mn}^{3+}$  en décharge et mène à une transition de phase non favorable dans la structure lamellaire<sup>43</sup>. Ce n'est pas le cas dans les composés Li-Ru-O où les réactions redox réversibles des ions  $\text{O}^{2-}$  est possible<sup>53</sup>.

Lors de la première charge, un plateau à 4.5 V apparaît sur les courbes électrochimiques et il s'accompagne par la formation d'une phase spinelle. De petites régions avec une structure spinelle apparaissent au cours des cyclages dans les cathodes surlithiées (Li-rich), celles-ci permettent de stabiliser les électrodes avec de faibles teneurs en lithium, c'est-à-dire dans les matériaux délithiés après une charge à haut potentiel.

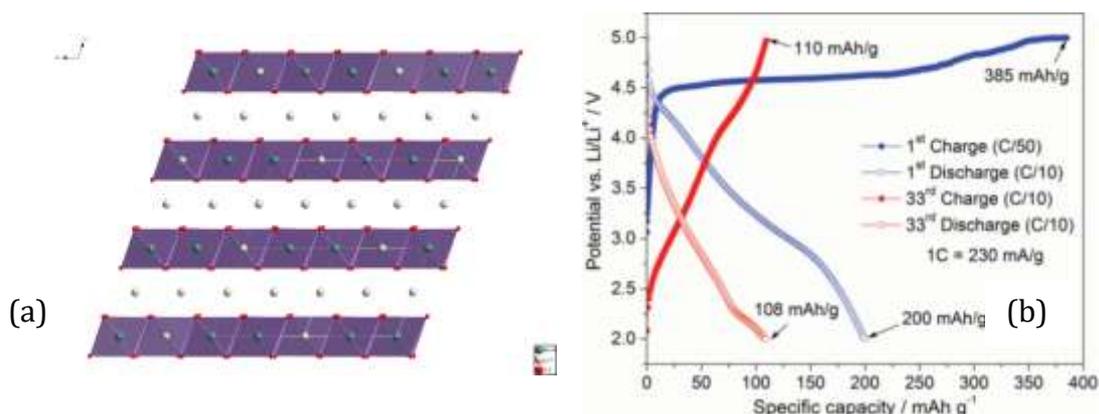


Figure 1.14 : Structure cristallographique (a) et courbes électrochimiques du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  <sup>90</sup>(b)

Les processus non conventionnels <sup>91</sup> ayant lieu dans ce matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  sont variés lors de la délithiation : l'oxydation de  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{5+}$  ; l'extraction simultanée des ions lithium et oxygène de la structure ; l'oxydation des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{4+}$  associée à la formation de lacunes en oxygène ; l'oxydation de l'électrolyte et des échanges  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  ; l'oxydation de l'oxygène.

Contrairement aux processus se produisant dans le matériau  $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{O}_3$  <sup>51</sup>, (où 1.6 mol de  $\text{Li}^+$  sont réversiblement extraits, sans transition de phase, et avec une excellente rétention de capacité), l'oxydation des ions  $\text{O}^{2-}$  résulte en une perte partielle d'oxygène (se référer au Chapitre 1, partie B.2. L'oxygène comme centre redox) avec des changements structuraux irréversibles dans  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . En travaillant à températures élevées ( $>50$  °C), les échanges  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  ont lieu dans  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  pur<sup>91</sup>. À haute température, on a libération de  $\text{CO}_2$  comme produit de décomposition de l'électrolyte, alors qu'à température ambiante, la libération de  $\text{O}_2$  prédomine.

L'activation chimique<sup>92</sup> de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  avec  $\text{HNO}_3$  permet d'empêcher la perte de capacité au premier cycle, mais détériore les performances électrochimiques, sans détruire les feuillets de  $\text{MnO}_2$ . Pour améliorer les performances, il a été nécessaire d'avoir recours à la nanostructuration<sup>93,94</sup> (capacités d'environ 250-300 mAh/g) ou d'utiliser d'autres métaux de transition (formation d'un composite), notamment avec du  $\text{LiMO}_2$  (où  $M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$ ), afin d'atteindre des capacités de 250-330 mAh/g. L'un des inconvénients est la perte irréversible d'oxygène lors du premier cycle et l'instabilité face à l'électrolyte.

Lors de la délithiation du composé lamellaire  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ , avec la même structure que  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , une perte d'oxygène à la surface et la diffusion des métaux de transition de la surface vers le bulk sont observées, où ils occupent les sites vacants créés par l'extraction d'ions  $\text{Li}^+$ . Les capacités obtenues (d'environ 200 mAh/g) sont dues à l'activation<sup>95</sup> du matériau en chargeant au-delà du plateau à un voltage de 4.5 V. Ce plateau est caractéristique de l'extraction électrochimique de  $\text{Li}_2\text{O}$  venant de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ; de plus, la décomposition de l'électrolyte provoque un dégagement de  $\text{CO}_2$ . Plus précisément, dans la phase obtenue lors du plateau à 4.5 V, le paramètre de maille  $a$  décroît très faiblement (cela est dû au fait que  $r_{\text{Ni}^{4+}} < r_{\text{Ni}^{2+}}$ ), alors que le paramètre  $c$  décroît très rapidement<sup>44</sup>: la plus grande quantité de lithium est extraite de la structure lors du plateau et il y a l'expulsion de l'oxygène qui a également lieu. Contrairement à tous les travaux cités précédemment, le matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  a également montré des performances électrochimiques intéressantes en tant que matériau « hôte »<sup>96</sup>, à l'échelle nanométrique.

### (iii) Quelques matériaux composites

Les systèmes composites du type  $x\text{Li}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_3 + (1-x)\text{LiMeO}_2$ , où Me représente Mn, Co ou Ni, offrent des capacités réversibles de l'ordre de 200-300 mAh/g (Figures 1.15.a et 1.15.b) et permettraient initialement de stabiliser le composé  $\text{LiMnO}_2$  avec la structure lamellaire monoclinique  $\text{Li}_2\text{MnO}_3 = \text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ . Une grande capacité irréversible, une faible capacité de cyclage et une chute progressive du potentiel au cours des cyclages peuvent être observées. Un des challenges pour les matériaux surlithiés est de développer des matériaux contenant des métaux peu onéreux et respectueux de l'environnement, les plus électro-négatifs possible afin de promouvoir la participation des anions oxygène dans les processus redox et par conséquent d'augmenter les capacités réversibles. Les métaux de transition choisis doivent être instables en sites tétraédriques afin d'empêcher la migration et donc réduire la réorganisation structurale et les phénomènes d'hystérèse des profils de tension. Une alternative pour bloquer ou retarder la réorganisation structurale est la substitution partielle des cations par des cations qui ne participent pas aux processus redox et qui sont stables en sites tétraédriques. Les espèces oxygénées sont décomposées électrochimiquement<sup>37</sup> lors de la deuxième charge (après 4 V).

Dans  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 + (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ <sup>69,97,98</sup> on retrouve la présence de nanodomains. Après le processus d'activation, une très grande capacité irréversible est obtenue. Pendant la charge à 4.5 V, nous avons les ions  $\text{Ni}^{2+}$  qui sont oxydés en  $\text{Ni}^{4+}$ , et l'extraction de  $\text{Li}_2\text{O}$  (dû à la décomposition de l'électrolyte, accompagné d'un changement d'état d'oxydation du Ni). D'autre part, jusqu'à 4.5 V, la contribution apportée par  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  est de 20 mAh/g, alors qu'en oxydant jusqu'à 5 V, ce dernier fournit une capacité de 383 mAh/g (ce qui équivaut à 83 % de la capacité théorique). L'extraction totale du  $\text{Li}_2\text{O}$  de la structure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  conduit à la formation de  $\text{MnO}_2$ .

Puis en déchargeant  $\text{MnO}_2$ , on réinsère seulement un seul  $\text{Li}^+$  (avant que la structure rock-salt soit obtenue).

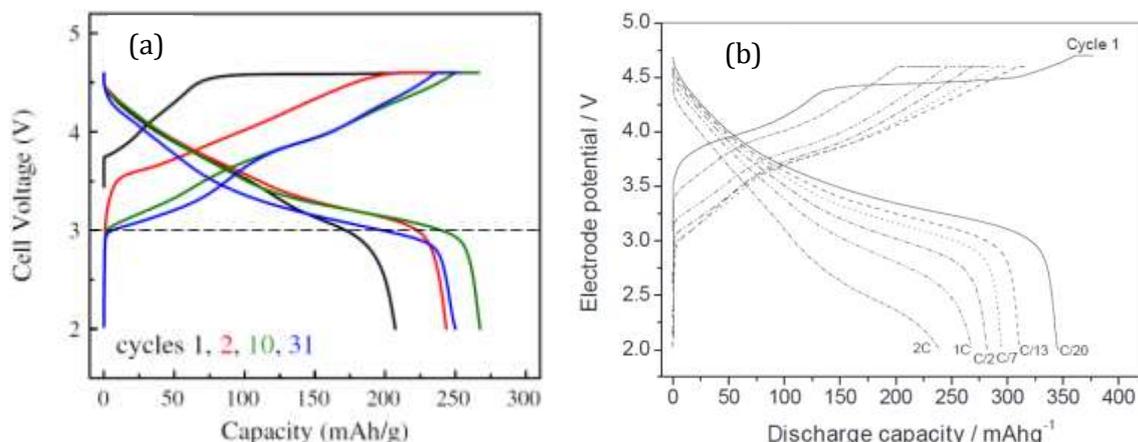


Figure 1.15 : Courbes électrochimiques des matériaux  $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ <sup>99</sup> (a) et  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)[\text{LiMn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_w]\text{O}_2$ <sup>100</sup> (b)

Le composite lamellaire  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Cr}_x\text{Co}_{0.4-x}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ <sup>101</sup>, obtenu à partir de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiCoO}_2$ - $\text{LiCrO}_2$  permet d'atteindre des capacités supérieures à 200 mAh/g. Dans le composé  $\text{NaCrO}_2$ , le couple redox  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$  est actif, alors que ce dernier est inactif dans  $\text{LiCrO}_2$ . En effet, dans le composé au sodium, les ions  $\text{Cr}^{3+}$  sont réversiblement oxydés en  $\text{Cr}^{4+}$  dans un environnement octaédrique. Lorsque les ions  $\text{Cr}^{3+}$  substituent  $\text{Li}/\text{Mn}$  dans le composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , alors ces ions  $\text{Cr}^{3+}$  sont réversiblement oxydés en  $\text{Cr}^{6+}$  (avec une capacité théorique de 387 mAh/g) et suppriment la perte d'oxygène à 4.5 V. Les ions  $\text{Cr}^{6+}$  sont trop petits pour se trouver en site octaédrique, c'est pourquoi ils migrent en site tétraédrique dans le feuillet contenant du lithium. Dans le composé  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Cr}_x\text{Co}_{0.4-x}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ , la première charge permet d'atteindre une capacité de 300 mAh/g (Figure 1.16). L'occupation des métaux de transition sur les sites tétraédrique 6c et les sites octaédriques 3b augmente, notamment à l'endroit où les ions  $\text{Li}^+$  étaient initialement localisés. La formation des vacances d'oxygène ne sont pas évidentes et l'apparition d'une surstructure dans le plan est visible au-delà de 4.8 V. L'occupation des sites d'oxygène augmente avec un excès de 1-2 %. La migration des cations a lieu même si le processus ne requiert pas la perte d'oxygène. La perte d'oxygène n'est par conséquent pas responsable de la grande capacité réversible obtenue.

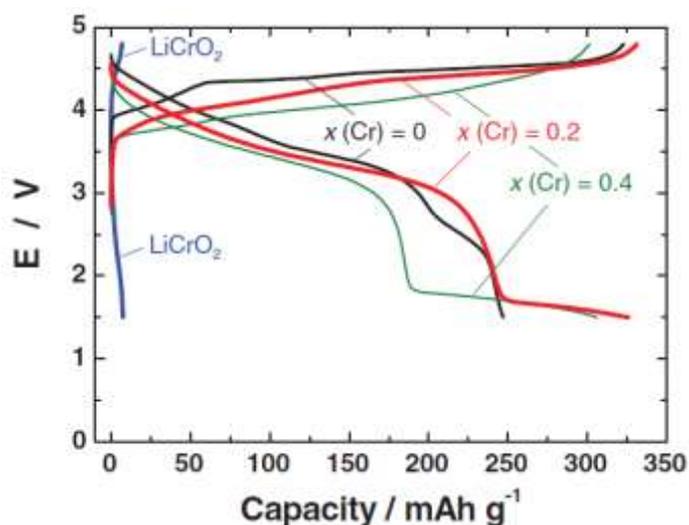


Figure 1.16 : Courbe électrochimique du matériau  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Cr}_x\text{Co}_{0.4-x}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$

Les substitutions avec du chrome permettent de réduire les extractions d'oxygène ; en effet, par un effet de stabilisation de la structure, une meilleure réversibilité est observée (meilleure rétention de la capacité). Lors de la charge, les ions chrome peuvent migrer des feuillets contenant les métaux vers les feuillets contenant les ions  $\text{Li}^+$ , sur les sites tétraédriques 6c. Les ions  $\text{Cr}^{6+}$  localisés sur les sites tétraédriques sont ensuite réduits en ions  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### 4. Conclusions

Bien qu'un grand nombre de travaux soit mené pour optimiser les matériaux déjà commercialisés dans les batteries ou bien connus dans la littérature pour leurs propriétés électrochimiques, une grande activité de recherche repose sur l'étude de nouveaux composés, innovants, peu chers, non toxiques et offrant de bonnes performances. Comme nous l'avons évoqué dans ce premier chapitre de thèse dédié à l'État de l'Art sur les batteries Li-ion, peu de purs oxydes de manganèse lithiés ont été étudiés jusqu'à présent. Ces matériaux dépourvus de métaux onéreux, tels que le nickel ou le cobalt, sont non toxiques et respectueux de l'environnement, avec un faible coût et un haut potentiel redox. Dans le système Li-Mn-O, les matériaux intéressants présentent une composition (1 :1) en cation : anion, caractéristique des phases de type NaCl (*rock salt*) à l'état réduit, comme par exemple  $\text{LiMnO}_2$  ou  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

Du point de vue électrochimique, pour déterminer un nouveau matériau susceptible de fournir de bonnes capacités, le challenge a résidé dans le respect de plusieurs critères. D'une part, la synthèse d'un composé surlithié a été favorisée afin d'obtenir une grande capacité spécifique au vu du nombre élevé d'ions lithium qui pourraient potentiellement être réversiblement extraits et réinsérés dans la structure. D'autre part, nous avons décidé que le manganèse présent dans le matériau *as prepared* devait se trouver à l'état réduit avec un degré d'oxydation de 3+.

En oxydant un matériau contenant du manganèse trivalent, plusieurs états d'oxydation sont en théorie possibles (d'après les configurations électroniques) en fonction de la géométrie adoptée dans la structure :  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ , octaédrique) dans le composé  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ , octaédrique/tétraédrique) dans le composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{Mn}^{5+}$  ( $3d^2$ , tétraédrique) dans le composé  $\text{Li}_3\text{MnO}_4$ <sup>102,103</sup>,  $\text{Mn}^{6+}$  ( $3d^1$ , tétraédrique) et  $\text{Mn}^{7+}$  ( $3d^0$ , tétraédrique) dans le composé  $\text{LiMnO}_4$ <sup>103</sup>.

Le cyclage de matériaux contenant du manganèse à l'état d'oxydation supérieur à 5+ n'est pas usuel. Comme nous l'avons vu précédemment, en plus des phénomènes d'oxydation des ions manganèse, à partir d'un certain potentiel il est possible d'activer le matériau avec la participation de l'oxygène en tant que centre redox ; il s'agit aujourd'hui d'un sujet très étudié et sa compréhension reste encore controversée. Des études ont montré l'intérêt d'avoir la présence de lacunes : cationiques (d'après les travaux de Dahn et son équipe<sup>29</sup>) et anioniques<sup>104</sup> (comme nous l'avons également évoqué dans la partie relative à la participation de l'oxygène). Du point de vue structural, il a également été mis en évidence, par exemple dans le matériau  $\text{Li}_{1.211}\text{Mo}_{0.467}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_2$ , que la diffusion des ions lithium était facilitée dans les matériaux présentant un désordre cationique<sup>105</sup>.

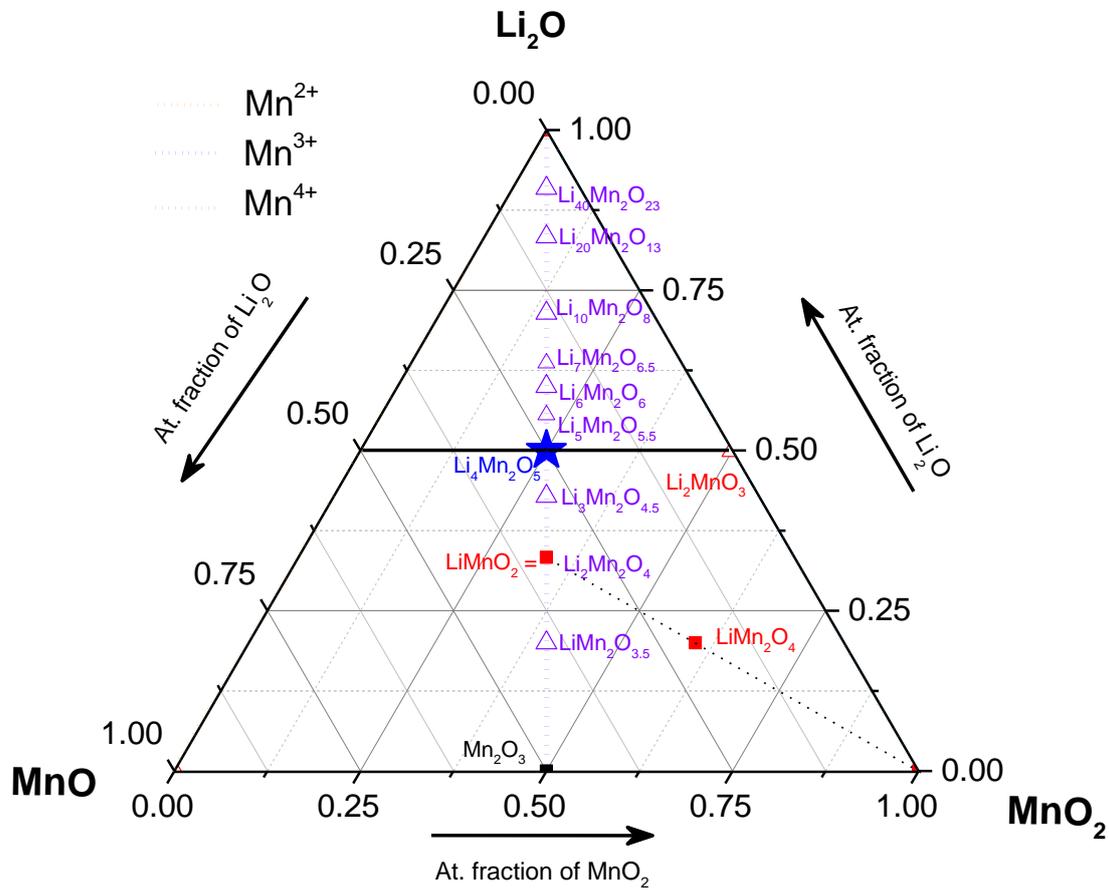
En amont, nous avons étudié le diagramme ternaire (représenté sur la Figure 1.17) relatif au système  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{MnO}_2$ . Sur celui-ci nous avons reporté en rouge les matériaux bien connus que sont la spinelle  $\text{LiMn}_2^{3.5+}\text{O}_4$  et les composés lamellaires  $\text{LiMn}^{3+}\text{O}_2$  et  $\text{Li}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ . D'autres phases, avec des compositions nominales intermédiaires (lacunes cationiques en

lithium et manganèse, ainsi que des lacunes en oxygène), existent et sont également reportées dans la littérature. Nous nous sommes intéressés aux compositions comportant des ions manganèse à l'état d'oxydation 3+, indiquées sur l'axe vertical (en pointillés violets) reliant le 'pur Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' et le 'pur Li<sub>2</sub>O'. Nous avons en effet calculé les capacités théoriques, les taux de lacunes anioniques et cationiques relatives à différentes phases présentes sur cet axe.

En partant de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on enrichi les phases en Li<sub>2</sub>O suivant l'Équation 1.8 suivante :

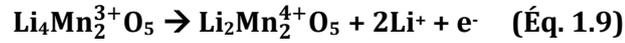


En ajoutant du lithium, nous nous écartons de la composition de type *rock salt* (avec autant de cations que d'anions dans la structure), qui est observée dans le composé LiMnO<sub>2</sub>. Par exemple, dans le composé Li<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4.5</sub>, le taux de lacunes anionique est de 10 %, alors que dans le composé Li<sub>40</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>23</sub> celui-ci s'élève à 69 %.



À partir d'une certaine proportion de lacune dans la phase, c'est-à-dire à partir d'un enrichissement important en lithium, un domaine de non solubilité de Li<sub>2</sub>O dans le matériau apparaît sur les diffractogrammes de diffraction des rayons X, ce qui indique l'obtention d'un matériau que l'on peut qualifier de « composite ». Dans de telles conditions, des problèmes

d'homogénéité et l'existence de plusieurs phases peuvent apparaître, induisant des dégradations des performances électrochimiques. En théorie, pour un matériau contenant deux ions manganèse il faut au minimum deux fois plus de lithium pour pouvoir oxyder le  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{5+}$  (au-delà, l'oxydation de l'oxygène est favorisée pour la compensation de charge lors de l'extraction des ions  $Li^+$  supplémentaires), comme l'indiquent les réactions d'oxydations suivantes (Équations 1.9 et 1.10) pour le cas  $Li_4Mn_2O_5$ , symbolisé par une étoile bleu sur le diagramme ternaire:



Le graphe de la Figure 1.18 reporte les capacités théoriques obtenues pour des oxydes de manganèse 3+ avec différentes teneurs en lithium, de  $LiMnO_2$  à  $Li_{12}Mn_2O_9$  (avec 36 % de lacunes anioniques par rapport à la structure *rock salt*). Pour chacune des compositions intermédiaires nous avons reporté les valeurs des capacités théoriques de la première charge, en fonction de la participation hypothétique de différents couples redox (de  $Mn^{3+}$  à  $Mn^{7+}$ ), accessibles par différentes quantités d'ions lithium extraits. Par exemple, dans le cas de la courbe orange, nous avons reporté la capacité théorique obtenue pour les différentes compositions. Le nombre d'ions lithium extraits de la structure pour avoir les quatre couples redox (de  $Mn^{3+}$  à  $Mn^{7+}$ ) actifs, est égal à huit (pour une formule brute contenant deux ions manganèse 3+ dans notre étude). Pour les composés ayant plus que huit ions lithium, nous avons calculé la capacité obtenue pour au maximum huit lithium extraits. De même, les calculs ont été faits dans le cas où trois couples redox participent avec six  $Li^+$  extraits (de  $Mn^{3+}$  à  $Mn^{6+}$ ), puis deux couples redox (de  $Mn^{3+}$  à  $Mn^{5+}$ ) et enfin si uniquement le couple redox  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  est actif avec au maximum l'extraction de deux ions lithium.

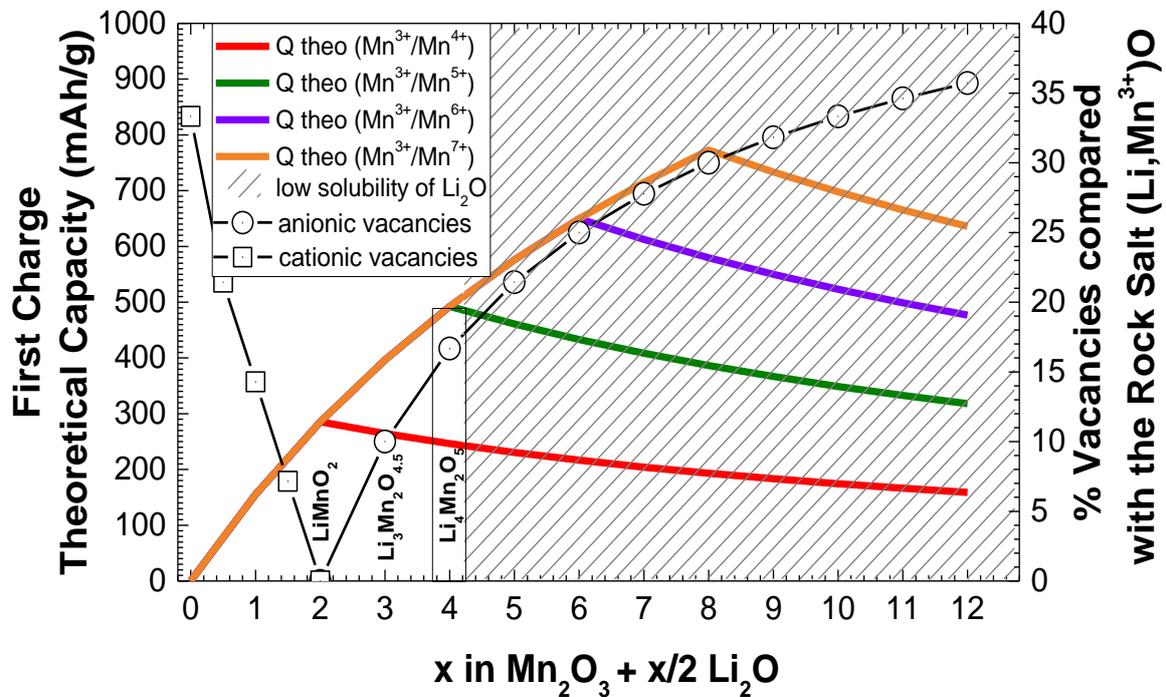


Figure 1.18: Evolution de la capacité théorique des composés  $Li_xMn_2^{3+}O_{3+x/2}$  en fonction des différents couples redox en théorie mis en jeu au cours des cyclages, ainsi que la quantification des lacunes cationiques et anioniques dans ces composés par rapport à la structure de type *rock salt*  $LiMnO_2$

Dans le cadre de ce projet de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un nouvel oxyde de manganèse à l'état réduit du type  $(\text{Li}, \text{Mn}^{+3}) (\text{O}, \square)$ , avec la composition nominale  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , qui a été brevetée par la société SAFT<sup>106</sup>. Le choix de cette composition parmi toutes les autres possibles s'explique par diverses raisons. D'une part, le manganèse contenu dans le matériau se trouve à l'état trivalent, puis d'autre part la structure se rapproche de la *rock salt*, avec 16 % de lacunes anioniques en oxygène. L'autre intérêt majeur est la forte teneur en lithium qui permet une bonne réversibilité des ions lithium au cours des cyclages, avec plus de 2.5 lithium extraits et réinsérés après quelques cycles.

Au vu des performances électrochimiques obtenues pour les matériaux ayant une composition  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , qui s'élèvent à plus de 400 mAh/g lors de la première charge, nous avons été confortés dans nos hypothèses concernant l'activité du couple redox  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  ainsi que la participation de l'oxygène en cyclant au-delà de 4.1 V.

Les principaux objectifs de ce travail ont été l'optimisation de la synthèse du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (pour lequel la capacité théorique s'élève à 492 mAh/g), afin d'améliorer les performances électrochimiques (réversibilité, polarisation, capacité irréversible), ainsi que la compréhension des phénomènes ayant lieu au cours des cyclages, permettant d'obtenir de telles performances<sup>107</sup>. Au vu des nombreuses études déjà reportées dans la littérature, notamment dans les matériaux surlithiés aussi appelés Li-rich, nous avons également proposé des hypothèses quant à la participation de l'oxygène à partir de 4.1 V dans ce matériau, qui est préparé à l'échelle « nanométrique » par mécanosynthèse. Dans le deuxième chapitre de cette thèse, nous nous intéresserons à la caractérisation structurale et physicochimique de ce nouveau composé.

## Références bibliographiques

- [1] M. Winter and R.J. Brodd. *Chemical Reviews*, 104, 4245–4270 (2004).
- [2] H. Ibrahim, A. Ilinca and J. Perron. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 1221–1250 (2008).
- [3] Batteries, les technologies. Ecovompare (2009). Accessible sur [http://www.ecovompare.com/Batteries--les-technologies\\_d17.html](http://www.ecovompare.com/Batteries--les-technologies_d17.html).
- [4] P. Van den Bossche, F. Vergels, J. van Mierlo, J. Matheys and W. van Autenboer. *Journal of Power Sources*, 162, 913–919 (2006).
- [5] PowerStream Technology (2016). NiMH Battery Charging Basics. Accessible sur <http://www.powerstream.com/NiMH.htm>.
- [6] M.R. Palacín. *Chemical Society Reviews*, 38, 2565–2575 (2009).
- [7] J.M. Tarascon. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 368, 3227–3241 (2010).
- [8] J.M. Tarascon and M. Armand. *Nature*, 414, 359–367 (2001).
- [9] Y.D. Zhang, Y. Li, X.H. Xia, X.L. Wang, C.D. Gu and J.P. Tu. *Science China Technological Sciences*, 58, 1809–1828 (2015).
- [10] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J.B. Goodenough. *Material Research Bulletin*, 15, 783–789 (1980).
- [11] J.B. Goodenough and K. Mizushima. Patent US 4302518 A (1981).
- [12] B. C. Melot and J.M. Tarascon. *Accounts of Chemical Research*, 46, 1226–1238 (2013).
- [13] C. Masquelier and L. Croquennec. *Chemical Reviews*, 113, 6552–6591 (2013).
- [14] J.M. Tarascon and M. Armand. *Nature*, 414, 359–367 (2001).
- [15] A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon and P. Hagemuller. *Revue de Chimie Minerale*, 21, 537–544 (1984).
- [16] M. Armand, P. Hovington, C. Michot, N. Ravet and M. Simoneau. Brevet US 6085015 (2000).
- [17] V. Legagneur, Y. An, A. Mosbah, R. Portal, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, D. Guyomard and Y. Piffard. *Solid State Ionics*, 139, 37–46 (2001).
- [18] J. Barker, M.Y. Saidi and J.L. Swoyer. Brevet WO 2001/084655 (2001).
- [19] M. Pollet, M. Blangero, J.P. Doumerc, R. Decourt, D. Carlier, C. Denage and C. Delmas. *Inorganic Chemistry*, 48, 9671–9683 (2009).
- [20] A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli. *Advanced Energy Materials*, 2, 922–939 (2012).
- [21] J.W. Fergus. *Journal of Power Sources*, 195, 939–954 (2010).
- [22] V. Pralong. *Progress in Solid State Chemistry*, 37, 262–277 (2009).
- [23] M.S. Whittingham. *Chemical Reviews*, 104, 4271–4302 (2004).
- [24] J. Cho, Y.J. Kim and B. Park. *Chemistry of Materials*, 12, 3788–3791 (2000).
- [25] L. Croquennec and M. R. Palacin. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 3140–3156 (2015).
- [26] T. Ohzuku and Y. Makimura. *Chemistry Letters*, 7, 642–643 (2001).
- [27] D. Mohanty, S. Kalnaus, R. A. Meisner, K. J. Rhodes, J. Li, E. A. Payzant, D.L. Wood III and C. Daniel. *Journal of Power Sources*, 229, 239–248 (2013).

- [28] B. L. Ellis, K. Tae Lee and L. F. Nazar. *Chemistry of Materials*, 22, 691–714 (2010).
- [29] R. Shunmugasundaram, R.S. Arumugam and J. R. Dahn. *Chemistry of Materials*, 27, 757-767 (2015).
- [30] C. P. Grey, W.S. Yoon, J. Reed and G. Ceder. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7, A290-A293 (2004).
- [31] W.S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X.Q. Yang, D.A. Fischer and J. McBreen. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7, A53–A55 (2004).
- [32] W. S. Yoon, M. Balasubramanian, K.Y. Chung, X.Q. Yang, J. McBreen, C.P. Grey and D.A. Fischer. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 17479–17487 (2005).
- [33] C. Delmas and L. Croquennec. *MRS Bulletin*, 27, 608-612 (2002).
- [34] S. H. Lee, M. Choi, T.T. Kim, S. Lee, M. Liu, X. Yin, H. K. Choi, S. S Lee, C.G Choi, S.Y Choi, X. Zhang and B. Min. *Nature Materials*, 11, 936-941 (2012).
- [35] T. Liu, S.X. Zhao, K.Z. Wang, L.L. Gou and C.W. Nan. *Applied Surface Science*, 355, 1222- 1228 (2015).
- [36] L. Xiong, Y. Xu, T. Tao, J. Song and J.B. Goodenough. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 24563-24568 (2012).
- [37] Y. Li, Y. Makita, Z. Lin, S. Lin, N. Nagaoka and X. Yang. *Solid State Ionics*, 196, 34–40 (2011).
- [38] C. Delmas. *Nature Chemistry*, 8, 641–643 (2016).
- [39] N. Yabuuchi, Y. Tahara, S. Komaba, S. Kitada and Y. Kajiya. *Chemistry of Materials*, 28, 416-419 (2016).
- [40] J. M. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel and G. Amatucci. *Journal of Solid State Chemistry*, 147, 410-420 (1999).
- [41] E. McCalla, A. M. Abakumov, M. Saubanère, D. Foix, E.J. Berg, G. Rousse, M.L. Doublet, D. Gonbeau, P. Novák, G. Van Tendeloo, R. Dominko and J.M. Tarascon. *Science*, 350, 1516-1521 (2015)
- [42] H. Koga, L. Croquennec, M. Ménétrier, P. Mannesiez, F. Weill and C. Delmas. *Journal of Power Sources*, 236, 250-258 (2013).
- [43] N.Yabuuchi, K.Yoshii, S.T. Myung, I. Nakai and S. Komaba. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 4404-4419 (2011).
- [44] Z. Lu and J.R. Dahn. *Journal of the Electrochemical Society*, 149, A815-A822 (2002).
- [45] Z. Lu, D.D. MacNeil and J.R. Dahn. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4, A191–A194 (2001).
- [46] K.J. Carroll, D. Qian, C. Fell, S. Calvin, G.M Veith, M. Chi, L. Baggetto and Y. S. Meng. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 11128-11138 (2013).
- [47] S.Hy, F. Felix, J. Rick, W.N Su and B. J. Hwang. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 999-1007 (2014).
- [48] J. Hong, H.D. Lim, M. Lee, S.W. Kim, H. Kim, S.T. Oh, G.C. Chung and K. Kang. *Chemistry of Materials*, 24, 2692-2697 (2012).
- [49] N.Yabuuchi, K. Kubota, Y. Aoki and S. Komaba . *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 875-885 (2016).

- [50] A. R. Armstrong, M. Holzappel, P. Novak, C. S. Johnson, S.H. Kang, M. M. Thackeray and P. G. Bruce. *Journal of the American Chemical Society*, 128 , 26, 8694-8698 (2006).
- [51] M. Sathiya, A. M. Abakumov, D. Foix, G. Rousse, K. Ramesha, M. Saubanère, M.L. Doublet, H.Vezin, C.P. Laisa, A.S. Prakash, D. Gonbeau, G. Van Tendeloo, R. Dominko and J.M. Tarascon. *Nature Materials*, 14, 230-238 (2015).
- [52] P. Rozier, M. Sathiya, A.R. Paulraj, D. Foix, T. Desaunay, P.L. Taberna, P. Simon and J.M. Tarascon. *Electrochemistry Communications*, 53, 29-32 (2015).
- [53] A. R. Armstrong, M. Holzappel, P. Novak, C. S. Johnson, S.H. Kang, M. M. Thackeray and P. G. Bruce. *Journal of the American Chemical Society*, 128 , 8694-8698 (2006).
- [54] N. Dupré, M. Cuisinier, E. Legall, D. War and D. Guyomard. *Journal of Power Sources*, 299, 231-240 (2015).
- [55] N. Tran, L. Croguennec, M. Ménétrier, F. Weill, Ph. Biensan, C. Jordy and C. Delmas. *Chemistry of Materials*, 20, 4815-4825 (2008).
- [56] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannesiez, F. Weill and C. Delmas. *Journal of Power Sources*, 236, 250-258 (2013).
- [57] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, K. Douhil, S. Belin, L. Bourgeois, E. Suard, F. Weill and C. Delmas. *Journal of the Electrochemical Society*, 160, A786-A792 (2013).
- [58] E. Castel, E.J. Berg, M. El Kazzi, P. Novák and C. Villevieille. *Chemistry of Materials*, 26, 5051–5057 (2014).
- [59] M. Jiang, B. Key, Y.S. Meng and C.P. Grey. *Chemistry of Materials*, 21, 2733–2745 (2009).
- [60] K. Luo, M.R. Roberts, R. Hao, N. Guerrini, D.M. Pickup, Y.S. Liu, K. Edström, J. Guo, Alan V. Chadwick, L.C. Duda and P.G. Bruce. *Nature Chemistry*, 8, 684–691 (2016).
- [61] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannesiez, F. Weill, C. Delmas and S. Belin. *Journal of Physical Chemistry C*, 118 , 5700–5709 (2014).
- [62] A. Ito, Y. Sato, T. Sanada, M. Hatano, H. Horie and Y. Ohsawa. *Journal of Power Sources*, 196, 6828–6834 (2011).
- [63] C. Genevois, H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, C. Delmas and F. Weill. *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 75–83 (2015).
- [64] D.H. Seo, J. Lee, A. Urban, R. Malik, S.Y. Kang and G. Ceder. *Nature Chemistry*, 8, 692–697 (2016).
- [65] E. McCalla, M.T. Sougrati, G. Rousse, E. J. Berg, A. Abakumov, N. Recham, K. Ramesha, M. Sathiya, R. Dominko, G. Van Tendeloo, P. Novák and J.M. Tarascon. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 4804-4814 (2015).
- [66] N.Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Nakayama, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K.Sato and S. Komaba. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 25, 7650-7655 (2015).
- [67] A. Kraytsberg and Y. Ein-Eli. *Advanced Energy Materials*, 2, 922-939 (2012).
- [68] S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau and S. Martinet. *Journal of Power Sources*, 189, 344-352 (2009).
- [69] B. L. Ellis, K. Tae Lee and L. F. Nazar. *Chemistry of Materials*, 22 , 691–714 (2010).
- [70] L. Croguennec and M.R. Palacin. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 3140-3156 (2015).

- [71] F. Jiao, J.L. Bao, A.H. Hill and P.G. Bruce. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 9711–9716 (2008).
- [72] D. K. Kim, P. Muralidharan, H.W. Lee, R. Ruffo, Y. Yang, C.K. Chan, H. Peng, R.A. Huggins and Y. Cui. *Nano Letters*, 8, 3948–3952 (2008).
- [73] M. Wakihara. *Electrochemistry*, 73, 328–335 (2005).
- [74] M. Kunduraci and G.G. Amatucci. *Electrochimica Acta*, 53, 4193–4199 (2008).
- [75] F. Capitaine, P. Gravereau and C. Delmas. *Solid State Ionics*, 89, 197-202 (1996).
- [76] J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn. *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 861-868 (2000).
- [77] J. M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn. *Journal of The Electrochemical Society*, 146, 3560-3565 (1999).
- [78] Y. He, Q. Feng, S. Zhang, Q. Zou, X. Wu and X. Yang. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 1, 570–573 (2013).
- [79] A. D. Robertson, A. R. Armstrong and P. G. Bruce. *Chemistry of Materials*, 13, 2380–2386 (2001).
- [80] T. Ohzuku and Y. Makimura. *Chemistry Letters*, 30, 744–745 (2001).
- [81] Y. Makimura and T. Ohzuku. *Journal of Power Sources*, 119, 156–160 (2003).
- [82] Y.D. Zhang, Y. Li, X.H. Xia, X.L. Wang, C.D. Gu and J.P. Tu. *Science China Tech Science*, 58, 1809-1828 (2015).
- [83] Y. Koyama, I. Tanaka, M. Nagao and R. Kanno. *Journal of Power Sources*, 189, 798–801 (2009).
- [84] K. Hoang. *Physical Review Applied*, 3, 024013 (2015).
- [85] S. F. Amalraj, B. Markovsky, D. Sharon, M. Talianker, E. Zinigrad, R. Persky, O. Haik, J. Grinblat, J. Lampert, M. Schulz-Dobrick, A. Garsuch, L. Burlaka and D. Aurbach. *Electrochimica Acta*, 78, 32-39 (2012).
- [86] A.R. Armstrong and P.G. Bruce. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7, A1-A4 (2004).
- [87] A.R. Armstrong, A.D. Robertson and P.G. Bruce. *Journal of Power Sources*, 146, 275-280 (2005).
- [88] Y. Okamoto. *Journal of The Electrochemical Society*, 159, A152-A157 (2012).
- [89] K. Kubota, T. Kaneko, M. Hirayama, M. Yonemura, Y. Imanari, K. Nakane and R. Kanno. *Journal of Power Sources*, 216, 249-255 (2012).
- [90] J. Rana, M. Stan, R. Kloepsch, J. Li, G. Schumacher, E. Welter, I. Zizak, J. Banhart and M. Winter. *Advanced Energy Materials*, 4, 1300998 (2004).
- [91] A.D. Robertson and P.G. Bruce. *Chemistry of Materials*, 15, 1984-1992 (2003).
- [92] C.S. Johnson, N. Li, C. Lefief, J.T. Vaughey and M.M. Thackeray. *Chemistry of Material*, 20, 6095-6106 (2008).
- [93] S. F. Amalraj, L. Burlaka, C.M. Julien, A. Mauger, D. Kovacheva, M. Talianker, B. Markovsky and D. Aurbach. *Electrochimica Acta*, 123, 395-404 (2014).
- [94] S. F. Amalraj, D. Sharon, M. Talianker, C.M. Julien, L. Burlaka, R. Lavi, E. Zecheva, B. Markovsky, E. Zinigrad, D. Kovacheva, R. Stoyanova and D. Aurbach. *Electrochimica Acta*, 97, 259-270 (2013).
- [95] A. R. Armstrong, M. Holzappel, P. Novak, C. S. Johnson, S.H. Kang, M. M. Thackeray and P. G. Bruce. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 26, 8694-8698 (2006).
- [96] G. Jain, J. Yang, M. Balasubramanian and J. J. Xu. *Chemistry of Materials*, 17, 3850-3860 (2005).

- [97] C.S. Johnson, J.S. Kim, C. Lefief, N. Li, J.T. Vaughey and M.M. Thackeray. *Electrochemistry Communications*, 6, 1085-1091 (2004).
- [98] L. Xue, S. Zhang, S. Li, Y. Lu, O. Toprakci, X. Xia, C.Chen, Y. Hu and X. Zhang. *Journal of Alloys and Compounds*, 577, 560-563 (2013).
- [99] D. Kim, J.R. Croy and M.M. Thackeray. *Electrochemistry Communications*, 36, 103-106 (2013).
- [100] F.Amalraj, M. Talianker, B. Markovsky, D. Sharon, L. Burlaka, G. Shafir, E. Zinigrad, O. Haik, D. Aurbach, J. Lampert, M. Schulz-Dobrick and A. Garsuch. *Journal of The Electrochemical Society*, 160, A324-A337 (2013).
- [101] N. Yabuuchi, K. Yamamoto, K. Yoshii, I. Nakai, T. Nishizawa, A. Omaru, T. Toyooka and S. Komaba. *Journal of The Electrochemical Society*, 160, A39-A45 (2013).
- [102] J.A. Saint, M.M. Doeff and J. Reed. *Journal of Power Sources*, 172, 189-197 (2007).
- [103] W.P. Kilroy, S. Dallek and J. Zaikosky. *Journal of Power Sources*, 105, 75-81 (2002).
- [104] J. Song, D.W. Shin, Y. Lu, C.D. Amos, A. Manthiram and J.B. Goodenough. *Chemistry of Materials*, 24, 3101-3109 (2012).
- [105] J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier and G. Ceder. *Science*, 343, 519-522 (2014).
- [106] FR105640 . C. Jordy, G. Caillon, T. Hézèque, S. Levasseur, N. Kosova and E. Devyatkina. Matériau d'électrode positive pour accumulateur lithium-ion (2012).
- [107] M. Freire, N.V. Kosova, C. Jordy, O.I. Lebedev, D. Chateigner, A. Maignan and V. Pralong. *Nature Materials*, 15, 173-177 (2016).



## ***Chapitre 2 :***

# ***Étude structurale et physico-chimique du matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$***



## Table des matières

<b>A. Introduction.....</b>	<b>47</b>
<b>B. Synthèse et caractérisations chimiques du matériau <i>as prepared</i> <math>\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5</math>.....</b>	<b>47</b>
1. Synthèse « classique » du matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ .....	47
2. Caractérisations chimiques du matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ .....	48
<b>C. Caractérisations structurales du matériau <i>as prepared</i> <math>\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5</math> .....</b>	<b>49</b>
1. Diffraction des rayons X.....	49
2. Étude par microscopie du matériau <i>as prepared</i> $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ .....	50
3. Diffraction de neutrons et analyse PDF du matériau <i>as prepared</i> .....	53
a. Caractérisation structurale par diffraction de neutrons .....	53
b. Analyse PDF à partir de la diffraction des rayons X.....	55
<b>D. Première charge et décharge : processus d'oxydation et réduction.....</b>	<b>59</b>
1. Mécanismes mis en jeu au cours des processus d'oxydation et de réduction .....	59
2. Simulation chimique.....	64
a. Oxydation chimique par $\text{NO}_2\text{BF}_4$ /acétonitrile .....	64
b. Réduction chimique avec du n-BuLi/ hexane .....	65
<b>E. Évolution structurale au cours du cycle de charge et de décharge .....</b>	<b>65</b>
1. La spectroscopie RMN sur les matériaux <i>as prepared</i> et oxydés .....	65
2. Mise en évidence d'une solution solide par XRD .....	67
3. Microscopie électronique des matériaux oxydés $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$ .....	69
4. Propriétés magnétiques des matériaux <i>as prepared</i> et oxydés .....	72
<b>F. Discussions et conclusion .....</b>	<b>79</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>82</b>



## A. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au procédé de synthèse et aux caractérisations structurales réalisées sur le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ . Afin d'augmenter les densités de puissance dans les batteries Li-ion, il a été démontré depuis de nombreuses années l'importance de nanostructurer les matériaux d'électrode. C'est par exemple le cas avec le matériau  $\text{LiFePO}_4$ <sup>1</sup>, dans lesquelles les conductivités ioniques et électroniques ainsi que les phénomènes de polarisation par rapport aux poudres micrométriques ont largement été améliorées. Cette nanostructuration induit un désordre significatif au sein de la structure du matériau, ce qui complexifie les caractérisations structurales, notamment pour déterminer la structure cristallographique par diffraction des rayons X sur poudre. Nous aborderons également plus précisément les phénomènes ayant lieu au cours des processus d'oxydation et de réduction, afin d'expliquer les performances électrochimiques obtenues lors des cyclages dans les batteries.

## B. Synthèse et caractérisations chimiques du matériau *as prepared* $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$

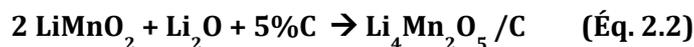
### 1. Synthèse « classique » du matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$

Le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  est obtenu par mécanosynthèse, ou broyage réactif (principe détaillé en Annexe 1, dans la partie relative aux techniques expérimentales). Cette technique permet de synthétiser des matériaux métastables et nanostructurés. En effet, la nanostructuration réduit l'ordre à longue distance et facilite ainsi la diffusion du lithium au cours des réactions de charge et décharge.

Le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  est synthétisé en deux étapes. Tout d'abord, la phase  $\text{LiMnO}_2$  est synthétisée par voie solide, avec un recuit de 8 heures à  $1000^\circ\text{C}$  sous argon (Équation 2.1). La phase obtenue cristallise dans la structure orthorhombique de groupe d'espace  $Pmnm$ , avec les paramètres de maille suivants :  $a = 2.807(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.749(1) \text{ \AA}$  et  $c = 4.581(1) \text{ \AA}$ .



Puis, la seconde étape consiste à obtenir le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (Équation 2.2), par un broyage réactif d'un mélange de  $\text{LiMnO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{O}$  (ratio 2 :1), pendant 20 heures à 700 rpm dans des bols de broyage en carbure de tungstène avec 4 billes. Après les 15 premières heures de broyage, 5 % en masse de carbone sont ajoutés afin de faciliter la conductivité électronique en formant des chemins de percolation, et ainsi améliorer la réversibilité au cours des cyclages.



Après les 20 heures de broyage, le matériau obtenu, contenant 5 % en masse de carbone, est caractérisé par des dosages iodométriques pour déterminer le degré d'oxydation du manganèse, ainsi que par des analyses d'absorption atomique et ICP pour quantifier la teneur en lithium et manganèse. Le carbone présent dans la poudre rend complexe les analyses, en empêchant notamment une décoloration visible de la solution ou alors nécessitant une filtration des échantillons. Il n'est cependant pas exclu que lors des filtrations (bien que des attaques acides aient été réalisées afin de totalement dissoudre le matériau en solution) une perte de la matière active soit observée. En effet, le carbone présent peut former un *coating* autour des particules et ainsi piéger des ions lithium et manganèse

## 2. Caractérisations chimiques du matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$

La caractérisation chimique de ce composite est donc difficile, c'est pourquoi nous avons également préparé ce matériau sans ajout de carbone, de façon à pouvoir plus précisément quantifier le lithium et l'oxygène par dosage. Le phénomène de carboréduction observé sera plus amplement détaillé dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

Lorsque le matériau est préparé sans carbone, la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  présente la formule nominale  $\text{Li}_{3.8\pm 0.1}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_{4.9\pm 0.05}$ . La détermination de cette composition est issue des résultats de dosages par spectroscopie d'absorption atomique, par des dosages iodométriques redox, des analyses ICP et des mesures de magnétisme (Tableau 2.1). Les expériences relatives au magnétisme seront détaillées plus loin dans le Chapitre 2.

**Tableau 2.1 : Récapitulatif des caractérisations physicochimiques relatives au matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec et sans carbone**

Samples	Iodometric			
	Magnetism $\text{Mn}^{x+}$	Redox titration $\text{Mn}^{x+}$	AAS Li content	ICP-AES Li content
$\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ without C	$\text{Mn}^{3.00+}$ ( $\pm 0.05$ )	$\text{Mn}^{2.85+}$ ( $\pm 0.15$ )	3.8 ( $\pm 0.05$ )	3.8 ( $\pm 0.05$ )
$\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ with 5 wt% C	$\text{Mn}^{2.9+}$ ( $\pm 0.1$ )	$\text{Mn}^{2.85+}$ ( $\pm 0.15$ )	3.6 ( $\pm 0.1$ )	3.7 ( $\pm 0.1$ )

Notons ici la difficulté de regrouper toutes ces informations en raison de la nécessité de partir d'hypothèses de travail comme la masse moléculaire, la quantité de lithium dans le matériau, par exemple.

Tout au long de cette étude, notamment dans le calcul des capacités électrochimiques, dans les mesures de magnétisme, dans les analyses élémentaires d'ICP et d'AAS, nous avons choisi de considérer la masse moléculaire relative à la composition  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , qui est égale à 218 g/mol. Si l'on considère maintenant la composition  $\text{Li}_{3.8\pm 0.1}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_{4.9\pm 0.05}$ , la masse moléculaire est alors égale à 215 g/mol. Ainsi, les résultats présentés dans ce manuscrit ont été calculés avec

une masse moléculaire supérieure de 1.38 %. Nous devons également considérer une erreur de l'ordre 3 % sur la pesée des poudres (en boîte à gants) pour les différentes caractérisations réalisées, ce qui équivaut à une erreur relative d'environ 5 % sur les résultats obtenus.

Par exemple, en considérant cette barre d'erreur pour un matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  sans carbone, la valeur du moment magnétique effectif expérimental  $\mu_{\text{eff exp}}$  varie de  $4.89 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$  (ion) à  $4.84 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}$  (ion), ce qui correspond à une augmentation du degré d'oxydation du manganèse de  $\text{Mn}^{3.00+}$  à  $\text{Mn}^{3.05+}$ . Dans le cas des dosages redox iodométriques, une variation du degré d'oxydation du manganèse de  $\pm 0.1$  est obtenue lorsque nous tenons compte de ces erreurs expérimentales ainsi que de celle sur la masse moléculaire du matériau. Il est également important de noter que les écarts types présentés dans le Tableau 2.1 ci-dessus tiennent compte d'une moyenne calculée sur un échantillonnage des expériences. En effet, afin de s'affranchir d'artefacts, ou bien de valeurs aberrantes, la plupart des caractérisations physicochimiques a été réalisée plusieurs fois sur un même échantillon.

### C. Caractérisations structurales du matériau *as prepared* $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$

#### 1. Diffraction des rayons X

Par des affinements Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre, le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  a été indexé dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (Figure 2.1.a). À cause du faible facteur de diffusion relatif au lithium, nous avons utilisé une structure de type NaCl (structure de type *rock salt* de la phase MnO), avec un paramètre de maille affiné  $a = 4.1732(9) \text{ \AA}$  en tant que modèle de départ. Cet affinement obtenu avec le logiciel MAUD est caractérisé par les paramètres suivants :  $\text{GoF} = 1.53$ ;  $R_{\text{wp}} = 1.58 \%$ ;  $R_{\text{Bragg}} = 1.23 \%$ ;  $R_{\text{expected}} = 1.03 \%$ . Des simulations à partir des données issues de ces affinements permettent de représenter des cristallites (Figure 2.1.b) avec une forme cubique et définis par une longueur de  $46(1) \text{ \AA}$  selon l'axe  $[100]$  et de  $81(2) \text{ \AA}$  selon l'axe  $[111]$ .

Dans la structure, les atomes de manganèse et d'oxygène occupent les positions fixes  $(0, 0, 0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , respectivement. Le matériau est caractérisé par cinq réflexions principales dans le domaine accessible à nos expériences, ayant de faibles intensités et des largeurs à mi-hauteur importantes. Sa faible cristallinité, engendrée par la nanostructuration, complexifie la caractérisation structurale. Des impuretés d'oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}$  (environ 5 % en masse) ont également été décelées dans le matériau.

Notons que ce matériau présente 16 % de lacunes en oxygène ( $1/6$ ) par rapport à la structure de type NaCl. Il s'agit d'une structure de type *rock salt* déficitaire en oxygène  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5 \square_{1/6}$ , dans laquelle une répartition aléatoire des cations sur les sites octaédriques du réseau cubique est observée. Plus précisément, les ions lithium ainsi que les cations de métaux de transition (le manganèse dans notre étude) sont distribués de manière aléatoire (à longue distance) dans des sites cristallographiques équivalents (sites de Wyckoff 4a) ; et de manière analogue, le réseau compact anionique (constitué des sites de Wyckoff 4b) est exclusivement occupé par des atomes d'oxygène.

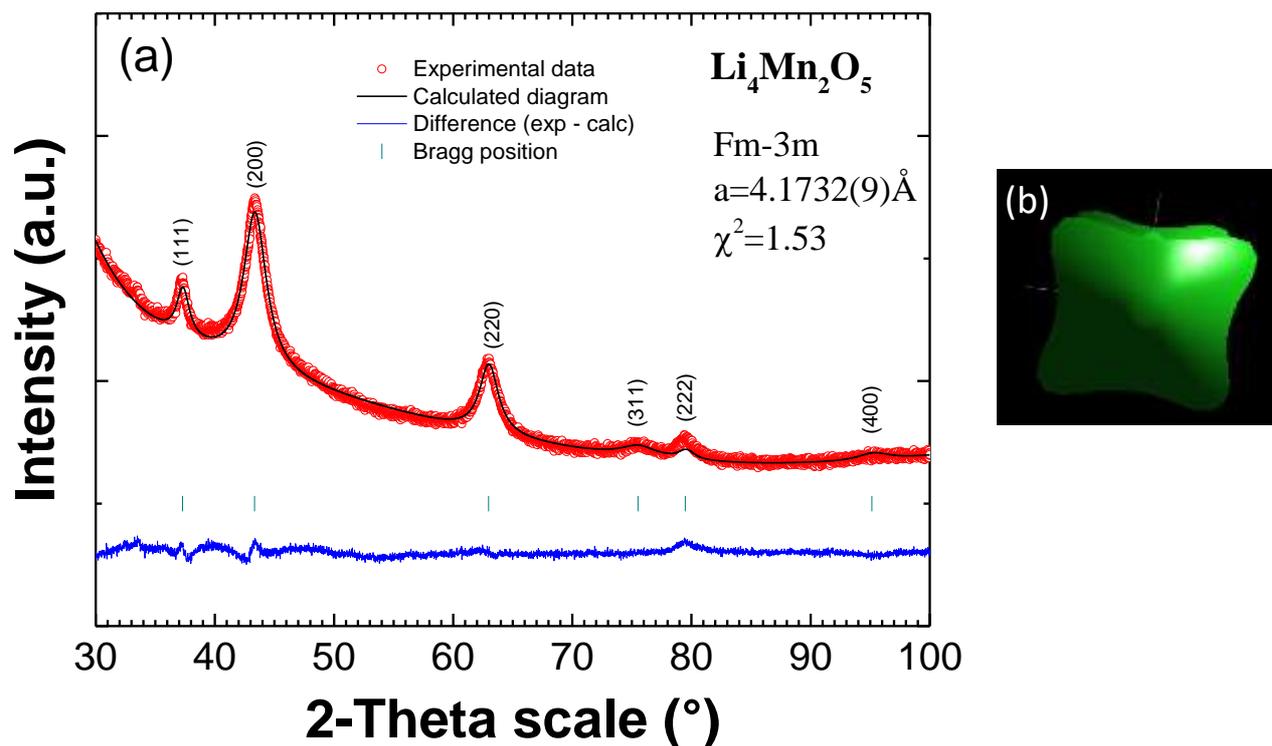


Figure 2.1 : Affinement Rietveld de la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (a) et représentation d'un cristallite (b)

Même si les facteurs de qualité indiquent des affinements satisfaisants, en terme de GoF par exemple, nous ne pouvons pas considérer qu'il s'agisse d'une solution finale. En effet, dans ces affinements réalisés à partir d'enregistrements de diffraction des rayons X, le lithium présent dans la structure n'est pas pris en compte. Cependant, le paramètre de maille a pu être raisonnablement affiné. Quant au déplacement atomique isotrope  $B_{\text{iso}}$ , celui-ci a été affiné à 0,51(6) pour le manganèse et 0,74(13) pour l'oxygène. Lors des affinements, des difficultés ont été rencontrées par rapport à ces paramètres qui atteignaient rapidement des valeurs physiquement non acceptables.

D'autres expériences ont également été menées en substituant une proportion de manganèse par du lithium. Après avoir fixé les  $B_{\text{iso}}$  et en incorporant du lithium dans la maille (en définissant par exemple les rapports  $\text{Mn}/\text{Li}=0.6/0.4$  ou  $0.4/0.6$  ou encore  $0.48(1)/0.52(1)$ ), les affinements ont très légèrement été modifiés, seuls le premier pic à  $2\theta=75^\circ$  (correspondant au plan (111)) et celui à  $2\theta=75^\circ$  (correspondant au plan (311)) ont été affectés par l'incorporation du lithium dans la structure. Au final, très peu d'informations sur la répartition du manganèse et du lithium sur les sites cationiques ont pu être tirées de ces travaux.

## 2. Étude par microscopie du matériau *as prepared* $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$

Les caractérisations par Microscopie Électronique à Transmission à Haute Résolution (HRTEM) reportées ( Figure 2.2) ont permis de compléter l'étude structurale obtenue par DRX. La phase désordonnée  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , indexée dans le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  avec un paramètre de maille  $a = 4.17 \text{Å}$ , est composée de nanoparticules de l'ordre de 5 à 10 nm (Figure 2.2).

Sur les images réalisées en mode ABF-STEM (Figures 2.2.a et 2.2.b), les clichés de diffraction électronique ainsi que les Transformées de Fourier (FT) selon l'axe [001] et [110],

confirment le groupe d'espace cubique choisi, avec l'observation des distances inter-réticulaires  $d$  relatives aux plans de diffraction (111), (002) et (220) ainsi que la présence d'une phase « très peu cristallisée ». La mise en évidence de carbone est également observée sur ces images. Les caractérisations HAADF-STEM du matériau *as prepared* (contenant 5% de carbone introduit au cours de la synthèse, reportées sur la Figure 2.2.c) indiquent la présence d'une matrice de carbone dissociée des nanoparticules contenant Mn et O, éléments répartis de façon homogène dans les nanograins (Figure 2.2.d).

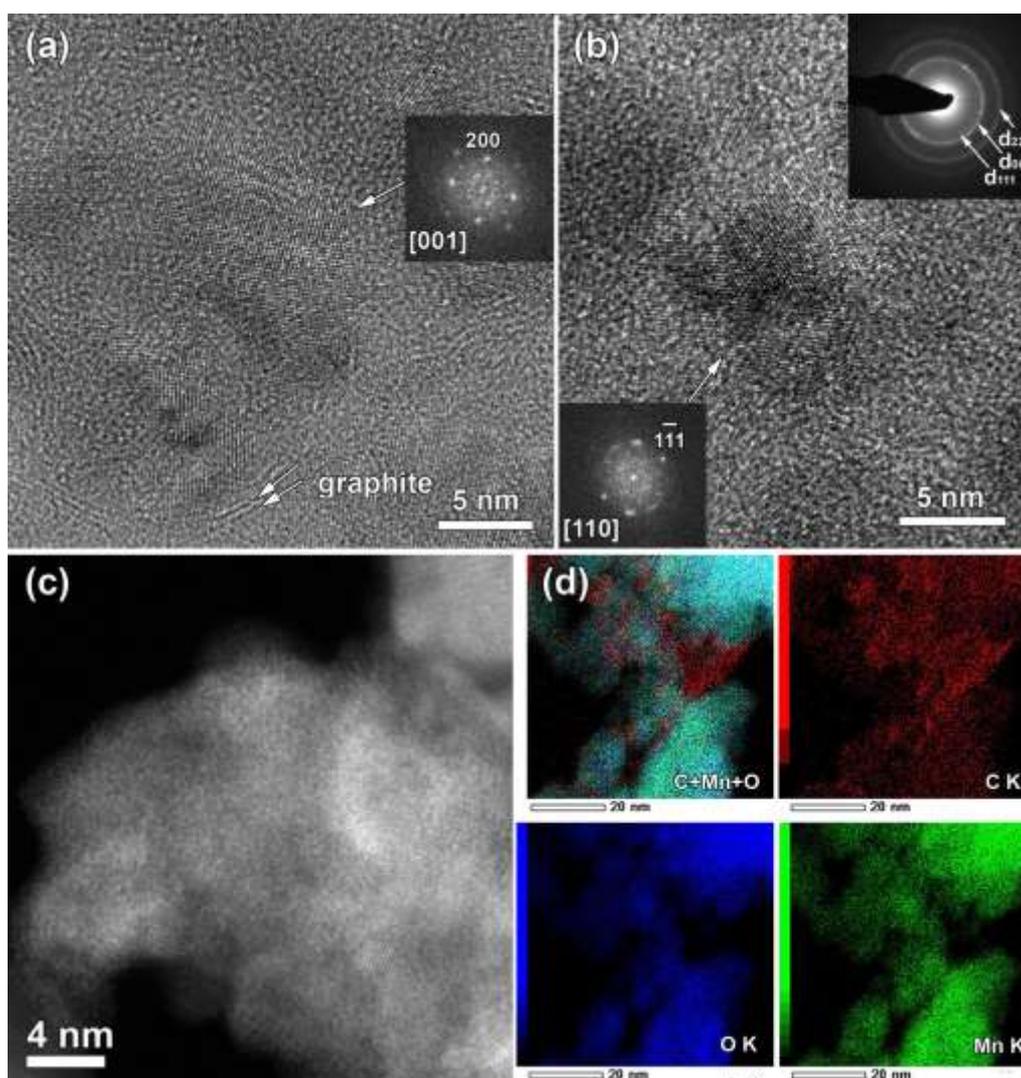


Figure 2.2 : Image HRTEM du matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec en insert les transformées de Fourier et un cliché de diffraction électronique (a et b) ; image HAADF-STEM (c) et analyse EDX (d)

Le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  a également été observé le long de l'axe [011] en mode HAADF-STEM (Figure 2.3.a) et en mode ABF-STEM (Figure 2.3.b), avec les Transformées de Fourier brutes correspondantes (inserts). Sur le cliché HAADF, les atomes les plus lourds (manganèse) sont visibles avec les contrastes les plus clairs et ont une contribution plus importante. Dans ce matériau *as prepared* qui est formé de particules d'environ 10 nm, un ordre local est observé avec des empilements réguliers et homogènes. Notons cependant la présence de contrastes plus

ou moins clairs, liés à différentes occupations des sites cationiques par le manganèse et le lithium, ce qui est le signe d'un ordre à courte distance. À l'inverse, sur la Figure 2.3.b représentant l'analyse ABF-STEM du matériau *as prepared*, les contrastes sont inversés et le manganèse apparaît en sombre. Il est également possible de visualiser les atomes d'oxygène dans les zones claires.

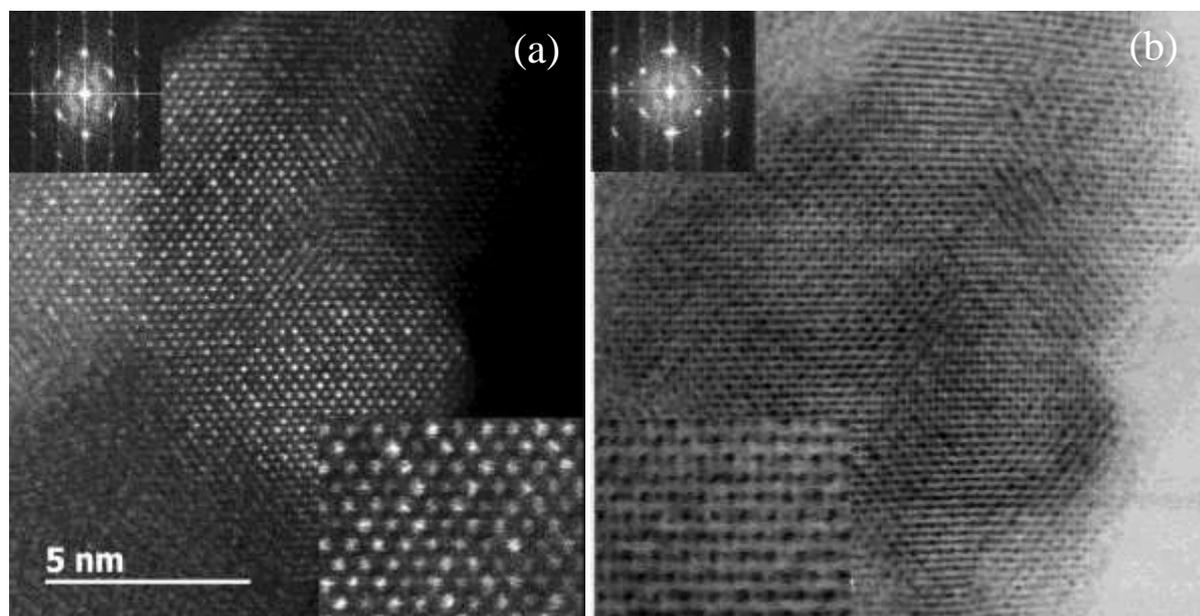


Figure 2.3 : Images HAADF-STEM (a) et ABF-STEM (b) du matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec en insert les Transformées de Fourier relatives et un zoom

Les arrangements du matériau *as prepared* apparaissent homogènes quant à la répartition des ions manganèse et oxygène. Le schéma reporté sur la Figure 2.4, symbolise les arrangements visibles sur les images ABF mettant en évidence les atomes de manganèse (sur le site commun au lithium) ainsi que l'oxygène.

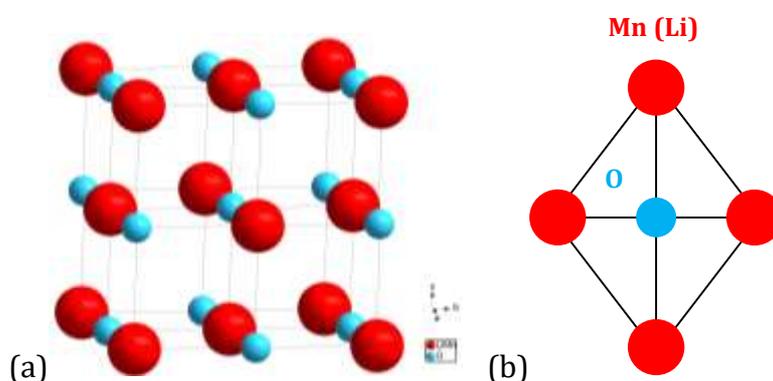


Figure 2.4 : Maille cristalline de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (a) et atomes de ce modèle sur les images obtenues en mode ABF-STEM (b)

### 3. Diffraction de neutrons et analyse PDF du matériau *as prepared*

La diffraction des neutrons et l'analyse par Pair Distribution Function PDF (Annexe 1) pourraient a priori nous permettre de confirmer la structure et la stœchiométrie des phases du matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ .

#### a. Caractérisation structurale par diffraction de neutrons

Nous avons pu obtenir un enregistrement sur poudre que Pierre Bordet (Institut Néel) a pu affiner et en voici les premières conclusions. Bien que préliminaires, nous tenons à présenter ces résultats qui mettent en évidence toutes les difficultés rencontrées pour affiner la structure de matériaux lithiés nanostructurés de ce type.

Les affinements Rietveld des enregistrements obtenus sur l'instrument D1B de l'ILL ont été réalisés (Figure 2.5) en considérant en première approche un matériau de composition  $\text{Li}_4^+\text{Mn}_2^3+\text{O}_5^{2-}$ . Celui-ci cristallise avec une structure de type NaCl (*rock salt* MnO), dans le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , avec une occupation de 5/6 en oxygène et une substitution Li/Mn sur les sites octaédriques. Nous avons également affiné systématiquement la proportion de phases entre « MnO » et  $\text{Li}_2\text{O}$  (évaluée à 5 % en masse).

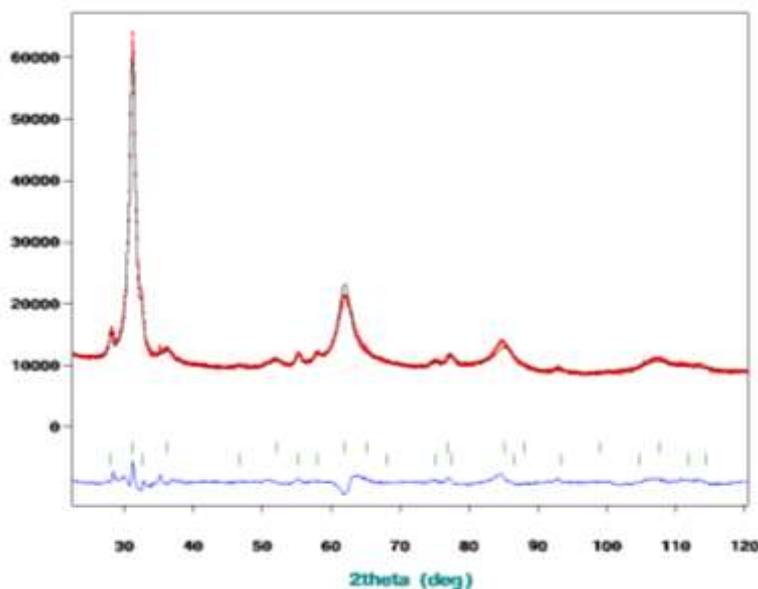


Figure 2.5: Diagrammes de diffraction de neutrons du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$

En fixant différents paramètres tels que la valence du manganèse ou la stœchiométrie, différentes hypothèses structurales pour la phase Li-Mn-O sont proposées ici. En effet, si on veut utiliser ces données pour déterminer la stœchiométrie des différentes espèces ou la valence du manganèse, par exemple, on doit nécessairement poser des hypothèses pour contraindre les paramètres de l'affinement : par exemple, fixer à 5/6 la stœchiométrie en oxygène, ou fixer la stœchiométrie complète, ou fixer à 3+ la valence du manganèse etc. Les affinements sont ensuite réalisés en appliquant ces différentes contraintes, et les résultats pour les différentes hypothèses sont récapitulés dans le Tableau 2.2.

- Hypothèse 1

Nous supposons que nous sommes en présence de deux phases distinctes  $\text{Li}_2\text{O}$  et «  $\text{MnO}$  ». Nous affinons alors les paramètres de maille, un facteur de déplacement thermique isotrope  $B_{\text{iso}}$  commun à tous les atomes et un taux d'occupation du manganèse et du lithium contraint à 100 % sur le site 4a :  $x_{\text{Li}}=1-x_{\text{Mn}}$ .

Les paramètres de maille affinés pour les deux phases sont  $a = 4.1277(2)$  Å pour  $\text{MnO}$ , et de  $a = 4.5788(8)$  Å pour  $\text{Li}_2\text{O}$ . En affinant le diagramme de la Figure 2.5 avec un taux d'occupation de l'oxygène fixé à 5/6 (ce qui équivaut à une occupation de 0.017361), nous trouvons une stœchiométrie  $\text{Li}_{3.8(2)}\text{Mn}_{2.2(2)}\text{O}_5$  (en tenant en compte la multiplicité et le nombre de site total, c'est-à-dire en multipliant les valeurs d'occupation par 48 x 6).

- Hypothèse 2

Lorsque la stœchiométrie nominale est fixée à  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  et les facteurs  $B_{\text{iso}}$  de chaque site affinés indépendamment, nous obtenons un accord très similaire et un affinement raisonnable. Les  $B_{\text{iso}}$  du manganèse et du lithium sont identiques et les valeurs sont moins élevées que le  $B_{\text{iso}}$  de l'oxygène. Dans les deux cas présentés, les valeurs de  $B_{\text{iso}}$  obtenues sont grandes, ce qui reflète le désordre sur les sites dû à la substitution.

- Hypothèse 3

En fixant la valence du manganèse à un état d'oxydation de 3+ dans cette *rock salt* contenant six cations par unité formulaire ( $\text{Li}_x^+\text{Mn}_{6-x}^{3+}\text{O}_6^{2-}$ ), nous avons les relations de charge et de stœchiométrie qui nous permettent d'écrire la relation suivante :  $y(\text{O}) = 9 - x$  Li. Nous obtenons alors la stœchiométrie  $\text{Li}_{4.3(2)}^+\text{Mn}_{1.7(2)}^{3+}\text{O}_{4.7(2)}^{2-}$ .

Tableau 2.2 : Récapitulatif des résultats issus des affinements de neutrons pour les différentes hypothèses

	Biso			Occupancy			Rwp
	Li	Mn	O	Li	Mn	O	
Hypothesis 1	2.20453	2.20453	2.20453	0.01307	0.00776	0.01736	12.3
Hypothesis 2	1.71330	1.71330	2.51261	0.01389	0.00694	0.01736	12.3
Hypothesis 3	2.20453	2.20453	2.20453	0.01617	0.00575	0.01508	12.3

- Bilan sur les affinements de neutrons

Les principales conclusions données par ces affinements confirment plusieurs caractéristiques structurales observées sur ce matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ . D'une part, nous sommes effectivement en présence d'un matériau *as prepared* présentant du désordre (grands  $B_{\text{iso}}$ ) et des tailles de cristaux petites (élargissement des raies de diffraction). D'autre part, au moins d'un point de vue de l'ordre à longue distance, la structure moyenne  $\text{MnO}$  avec des lacunes en

Oxygène et des substitutions Li/Mn en sites octaédriques permet de représenter les diagrammes de diffraction de poudres aux neutrons et aux rayons X. Il est également important de noter que les valeurs de taux de substitution obtenues sont cohérentes quelles que soient les contraintes utilisées pour réaliser l'affinement, ce qui conforte notre modèle structural.

D'après ces premières expériences préliminaires, il apparaît nécessaire de réaliser des enregistrements neutroniques avec une longueur d'onde plus courte, car nous sommes limités par le trop faible domaine mesuré en  $Q$  ( $||q||=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ ), accessible sur l'instrument D1B pour utiliser l'analyse PDF permettant d'étudier la structure locale.

b. Analyse PDF à partir de la diffraction des rayons X

Un enregistrement de diffraction des rayons X a ensuite été effectué sur un diffractomètre KappaCCD à la longueur d'onde  $\text{AgK}\alpha$  pour obtenir des données permettant une analyse PDF. Un tel diffractomètre pour monocristal n'a pas une optique X optimale pour la diffraction de poudre, du fait de sa résolution limitée. Des affinements Rietveld ont cependant été réalisés ; voici les résultats en partant également des deux phases  $\text{Li}_2\text{O}$  et «  $\text{MnO}$  ».

- Hypothèse 1

Nous avons affiné les paramètres de maille, le taux d'occupation du manganèse (selon la relation :  $\text{Li}=1-\text{Mn}$ ). Avec les occupations nominales et des  $B_{\text{iso}}$  individuels, nous obtenons un bon affinement avec des tailles anisotropes selon (111). Les paramètres de mailles obtenus pour les deux phases affinées sont de  $a = 4.1740(6)$  Å pour le  $\text{MnO}$  et de  $a = 4.6197(2)$  Å pour le  $\text{Li}_2\text{O}$ .

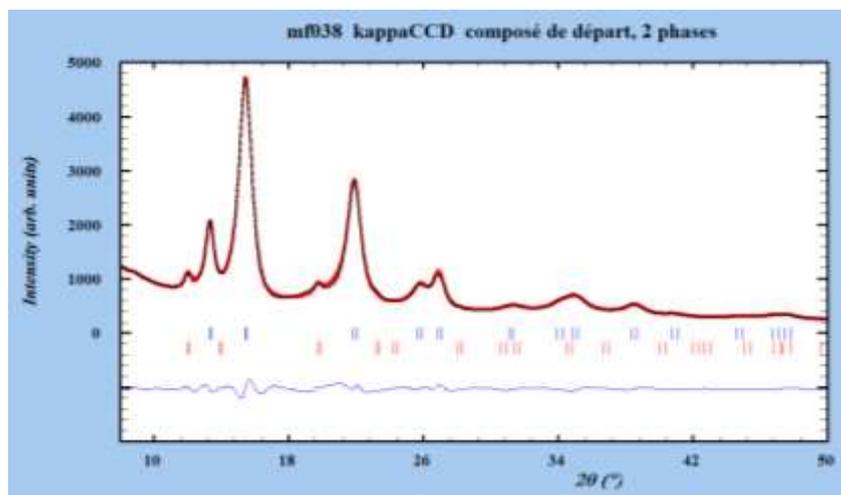


Figure 2.6: Affinement XRD du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  sur KappaCCD

- Hypothèse 2

Suite à l'hypothèse 1, en appliquant les contraintes de valence  $\text{Mn}^{3+}$ , nous trouvons un affinement de même qualité que précédemment, avec quasiment la composition attendue :  $\text{Li}_{3.99(4)}^{1+}\text{Mn}_{2.01(4)}^{3+}\text{O}_{5.02(4)}^{2-}$ .

Tableau 2.3 : Récapitulatif des résultats issus des affinements de rayons X pour les différentes hypothèses

	Biso			Occupancy			Rwp
	Li	Mn	O	Li	Mn	O	
Hypothesis 1	0.75622	0.75622	1.90862	0.01389	0.00694	0.01736	6.75
Hypothesis 2	0.76681	0.76681	1.88464	0.01381	0.00702	0.01744	6.74

- Calcul de la PDF à partir des affinements de diffraction des rayons X

À partir de ces dernières données présentées ci-dessus (Tableau 2.3), des calculs de PDF ont été menés. L'affinement des deux phases a été fait entre 10 Å et 35 Å pour éviter les problèmes de distorsion de la structure locale à courtes distances. Après avoir fixé la stœchiométrie en oxygène à 5/6, le taux Li/Mn avec un site plein a été affiné. Les affinements ont été faits en gardant des  $U_{\text{iso}}$  communs pour le Li/Mn, mais avec une valeur différente pour celui de l'oxygène.

```

Scale factor      : 0.999107 (0.00011)
Particle diameter : 50.3384 (0.046) Å
Lin. corr. factor : 1.24691
Lattice parameters : 4.16848 (2.8e-005) 4.16848 (2.8e-005) 4.16848 (2.8e-005)
& angles         : 90 90 90
Atom positions & occupancies :
MN 0 0 0.373354 (0.00088)
LI 0 0 0.626646 (0.00088)
O 0.5 0.5 0.8333

Anisotropic temperature factors :
MN 0.0309527 (3.9e-005) 0.0309527 (3.9e-005) 0.0309527 (3.9e-005)
LI 0.0309527 (3.9e-005) 0.0309527 (3.9e-005) 0.0309527 (3.9e-005)
O 0.0507826 (0.00011) 0.0507826 (0.00011) 0.0507826 (0.00011)
-----
PARAMETER INFORMATION :
-----
Number of constraints : 52
Number of refined parameters : 7
Number of fixed parameters : 1

Refinement parameters :
1:0.871484 (0.00098) 2:1.24691 3:4.16848 (2.8e-005)
4:50.3384 (0.046) 5:0.999107 (0.00011) 11:0.0309527 (3.9e-005)
12:0.0507826 (0.00011) 21:0.373354 (0.00088)
-----
REFINEMENT INFORMATION:
-----
Number of iterations : 5
Reduced chi squared : 122.629
Rw - value : 0.22811
Correlations greater than 0.8 : *** none ***
    
```

Dans ces conditions, nous retrouvons la même stœchiométrie qu'avec l'affinement de neutrons pour lequel les taux d'occupation ne sont pas fixés :  $\text{Li}_{3.76}\text{Mn}_{2.24}\text{O}_5$ . La taille de particule est alors de 50 Å. Remarquons cependant, qu'en fixant la stœchiométrie nominale pour Li/Mn, nous obtenons un affinement très similaire avec un  $R_w=22.8$  quasiment identique (Figure 2.7).

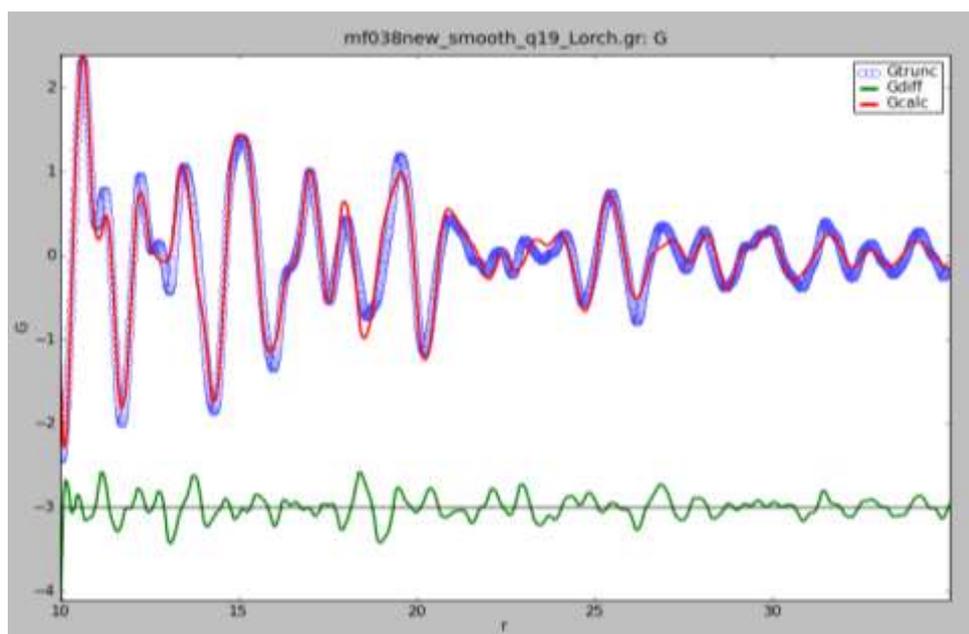


Figure 2.7 : Affinement PDF du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  à longue distance (de 10 à 35 Å)

En appliquant la contrainte  $\text{Mn}^{3+}$ , l'affinement obtenu est de même qualité, et la stœchiométrie déterminée est la suivante :  $\text{Li}^{1+}_{3.382}\text{Mn}^{3+}_{2.618}\text{O}^{2-}_{5.618}$ , ce qui semble être moins réaliste. Dans tous les cas, le matériau ne permet pas de visualiser de changements notables lors de la variation de la stœchiométrie, ce qui complexifie la réalisation de ces affinements.

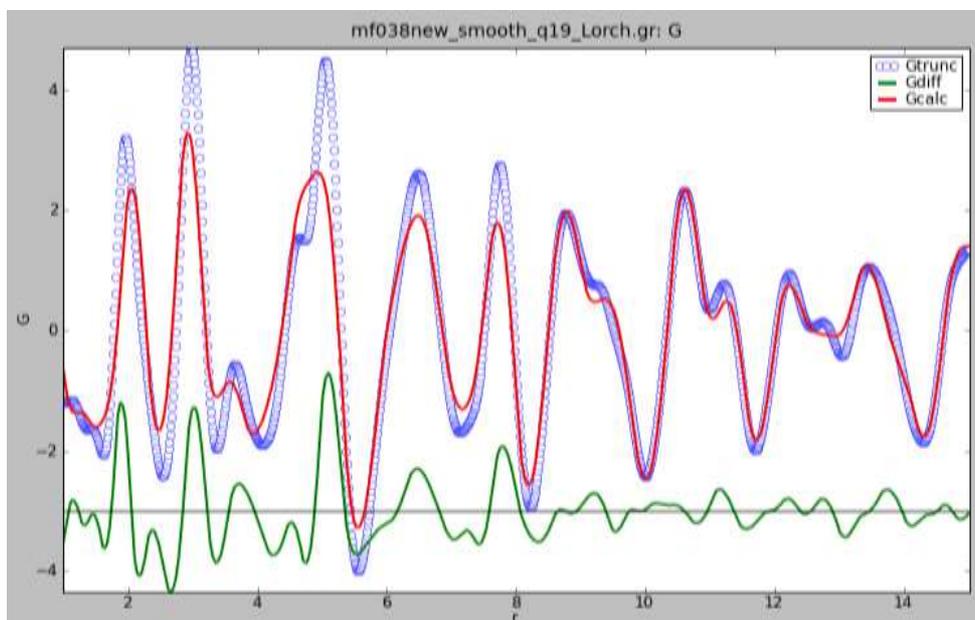


Figure 2.8 : Affinement PDF du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  à courte distance (de 1 à 15 Å)

Ensuite, en gardant tous les paramètres fixés, nous calculons la PDF (Figure 2.8) à courte distance, c'est-à-dire la structure locale (jusqu'à 15 Å). Nous constatons des différences marquées avec la PDF de la structure à longue distance obtenue auparavant (Figure 2.7). Ces différences peuvent être mieux identifiées en calculant les PDFs partielles. C'est pourquoi les simulations de PDFs totales et partielles à partir du modèle affiné, ont été comparées à la PDF

expérimentale (Fig. 2.9). Nous vérifions que tous les pics relatifs aux liaisons O-O et Mn-Mn sont superposés. Tous les pics ont donc une contribution du site octaédrique, ce qui explique les difficultés rencontrées pour affiner sérieusement les taux d'occupation Mn/Li et O, qui sont très corrélés avec le facteur d'échelle.

Nous constatons que le premier pic expérimental à 2 Å est distordu (Figure 2.8). Celui-ci peut être affiné avec deux gaussiennes à 1.954 et 2.236 Å. Cela montre la présence d'une distribution de distances entre premiers voisins cation-anion dans l'octaèdre, également visible sur le petit pic Mn-O à 3.65 Å, ce qui est normalement impossible dans une structure *rock salt* où toutes les distances Mn-O sont égales.

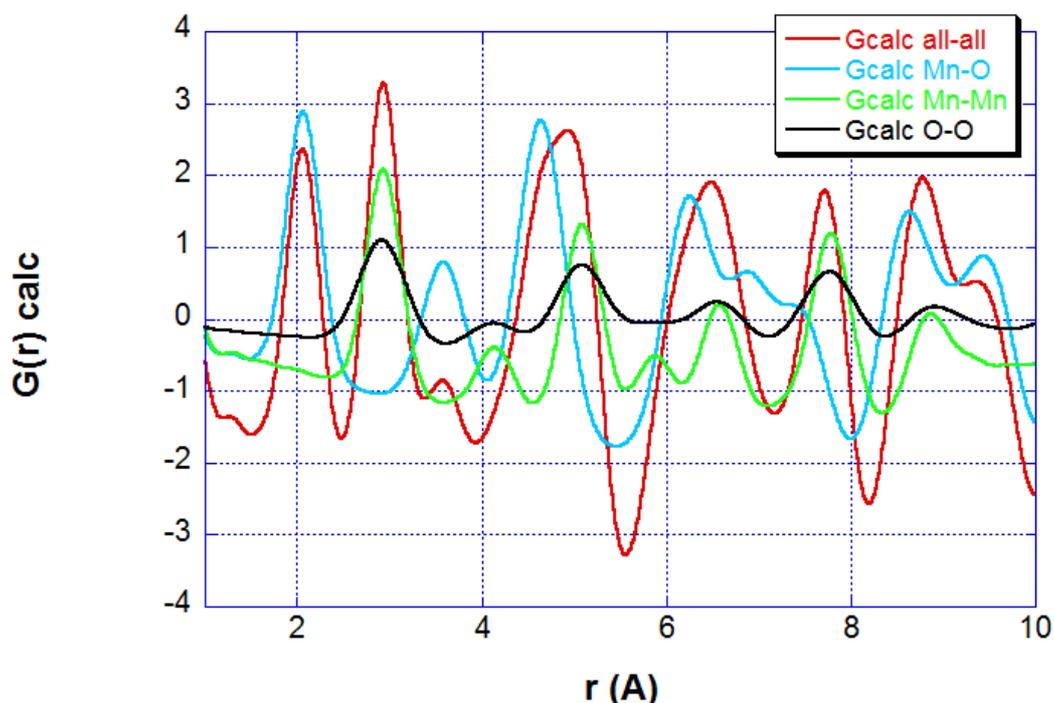


Figure 2.9 : Simulations de PDFs totale et partielles à partir du modèle affiné du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$

Le pic à 2.98 Å apparaît plus symétrique, mais aussi plus large (0.4 Å, contre 0.3 Å pour les 2 composantes du premier pic). Il s'agit de la somme des distances cation-cation et oxygène-oxygène. On doit donc avoir une distribution de ces distances (à peu près symétrique autour d'une valeur moyenne) qui conduit à un élargissement du pic de la PDF.

En conclusion, ces affinements de diffraction de neutrons, rayons X et PDF nous confirment la structure de type *rock salt* désordonnée dans laquelle tous les cations sont en sites octaédriques avec des distances M-O très raisonnables ( $d_{\text{M-O}} = 1.954$  Å pour les premiers voisins, 2.236 Å et 3.650 Å). Les affinements réalisés avec plusieurs types de contraintes de taux d'occupations montrent un bon accord avec la stœchiométrie déterminée auparavant et une valence 3+ du manganèse.

#### D. Première charge et décharge : processus d'oxydation et réduction

Le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  est donc une phase obtenue à l'échelle nanométrique, avec une structure de type *rock salt* désordonnée, avec 16 % de lacunes en oxygène et contenant une grande teneur en lithium. Nous allons voir que cette surlithiation permet d'atteindre une capacité de 400 mAh/g lors de la première charge électrochimique (les paramètres liés à l'électrochimie sont présentés en Annexe 1).

Afin de mieux comprendre les phénomènes se produisant lors de la délithiation jusqu'à 4.4 V, nous allons maintenant nous focaliser sur l'étude de la première charge et de la première décharge. L'étude purement électrochimique sera détaillée dans le Chapitre 3.

##### 1. Mécanismes mis en jeu au cours des processus d'oxydation et de réduction

La courbe du premier cycle électrochimique « caractéristique » du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (à un régime de C/80 c'est-à-dire avec l'extraction d'un ion  $\text{Li}^+$  en 20 heures) est représentée sur la Figure 2.10. La première charge jusqu'à 4.4V permet l'extraction de 3.5 ions lithium et ainsi d'atteindre une capacité d'environ 440 mAh/g, avec une capacité irréversible de 75 mAh/g en moyenne.

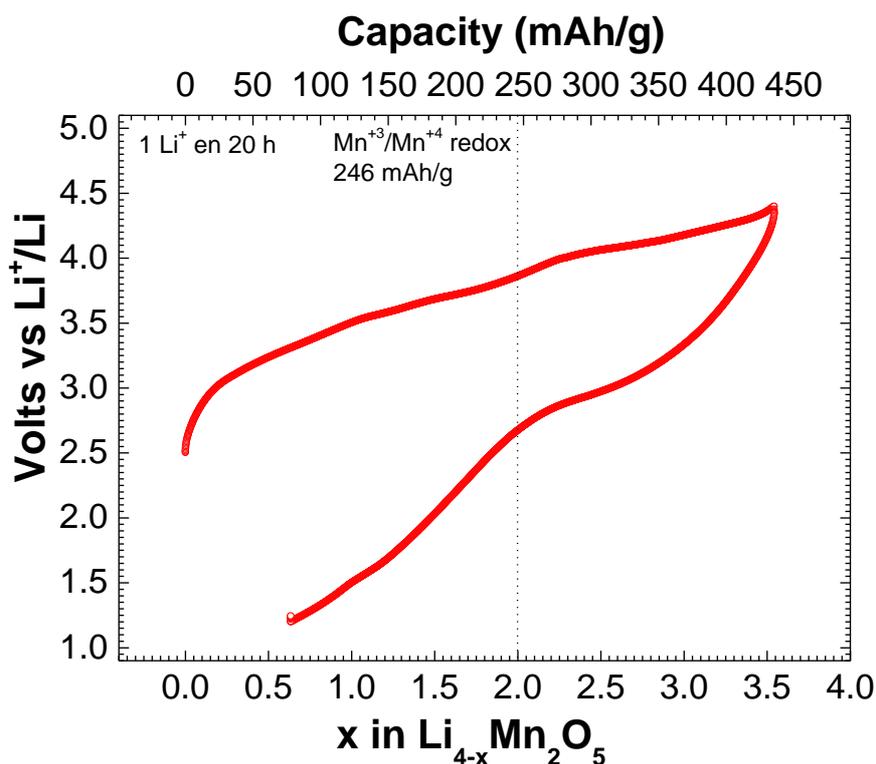


Figure 2.10 : Courbe de cyclage galvanostatique du premier cycle, obtenue pour le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  à un régime de C/80, en oxydant jusqu'à 4.4V puis en réduisant entre 1.2 V et 4.4 V

Il est important de noter l'existence d'un plateau lors de la première charge, avec une contribution d'environ 60 mAh/g, à un potentiel de 4.1 V versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , ainsi que la présence d'une polarisation importante lors du premier cycle. Afin d'expliquer ces phénomènes

électrochimiques et expliquer les performances obtenues avec ce matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , nous nous sommes intéressés à l'interprétation des courbes dérivées et des courbes de voltammétries cycliques. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence les pics redox observés lors des charges et décharges. C'est pourquoi nous nous focalisons d'abord sur l'étude du premier cycle électrochimique.

La courbe de voltamétrie cyclique obtenue pour la première charge et décharge est représentée sur la Figure 2.11. À un régime de 0.1 mV/s, nous observons la présence de deux pics principaux obtenus par déconvolution, situés à 3.3 V et 4.0 V pendant la première oxydation. Puis au cours de la réduction suivante, un pic redox à 2.81 V est observé, avec également la présence d'un léger épaulement à environ 4 V.

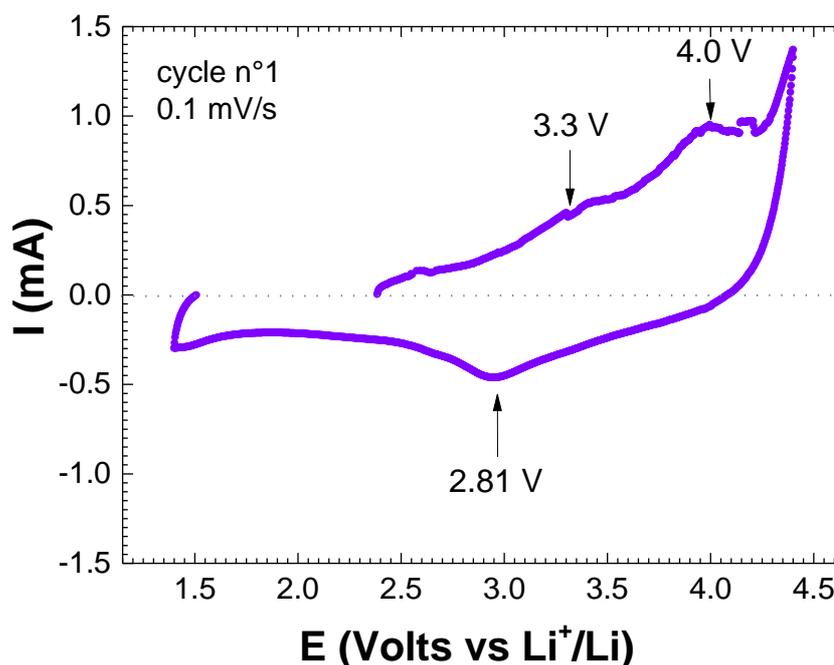


Figure 2.11: Courbe de voltamétrie cyclique du premier cycle, obtenue pour le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  à un régime de 0.1 mV/s

Ces observations sont d'ailleurs confirmées par les courbes dérivées des courbes de cyclage en mode galvanostatique (Figure 2.12.a). À la première charge, nous observons de nombreux processus redox entre 3.28 V et 4.2 V. Au cours de la première oxydation, de nombreux phénomènes redox apparaissent. L'allure des courbes obtenues nous laisse supposer que les processus mis en jeu ne sont pas uniquement dus à l'oxydation de métaux de transition ; en effet, la participation de l'oxygène est également fortement évoquée. Afin de simplifier l'interprétation des courbes, nous avons représenté la courbe dérivée du troisième cycle dans laquelle les pics sont mieux définis et moins « diffus ».

Plusieurs phénomènes redox sont mis en évidence sur cette courbe (entre 1.2-4.8 V) représentée sur la Figure 2.12.b avec une polarisation d'environ 200 mV. Lors de la charge, le pic à 3.06 V est relatif à l'oxydation du  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{4+}$ . À plus haut potentiel, autour de 4.1 V, plusieurs phénomènes apparaissent. L'observation d'un plateau au cours de la charge à haut potentiel a déjà été mis en évidence dans de nombreuses publications, notamment dans les matériaux

$\text{LiCoO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ <sup>3,4</sup> ou encore dans les NMC ( $\text{LiNi}_{0.33}^{\text{II}}\text{Mn}_{0.33}^{\text{IV}}\text{Co}_{0.33}^{\text{III}}\text{O}_2$ )<sup>5,6</sup> avec un plateau à 4.5 V. Ce sujet concernant la participation de l'oxygène a été développé dans le Chapitre 1.

À partir des informations tirées de la littérature, nous avons émis différentes hypothèses quant aux processus redox mis en jeu au-delà de 4.05 V lors de la charge de composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ .

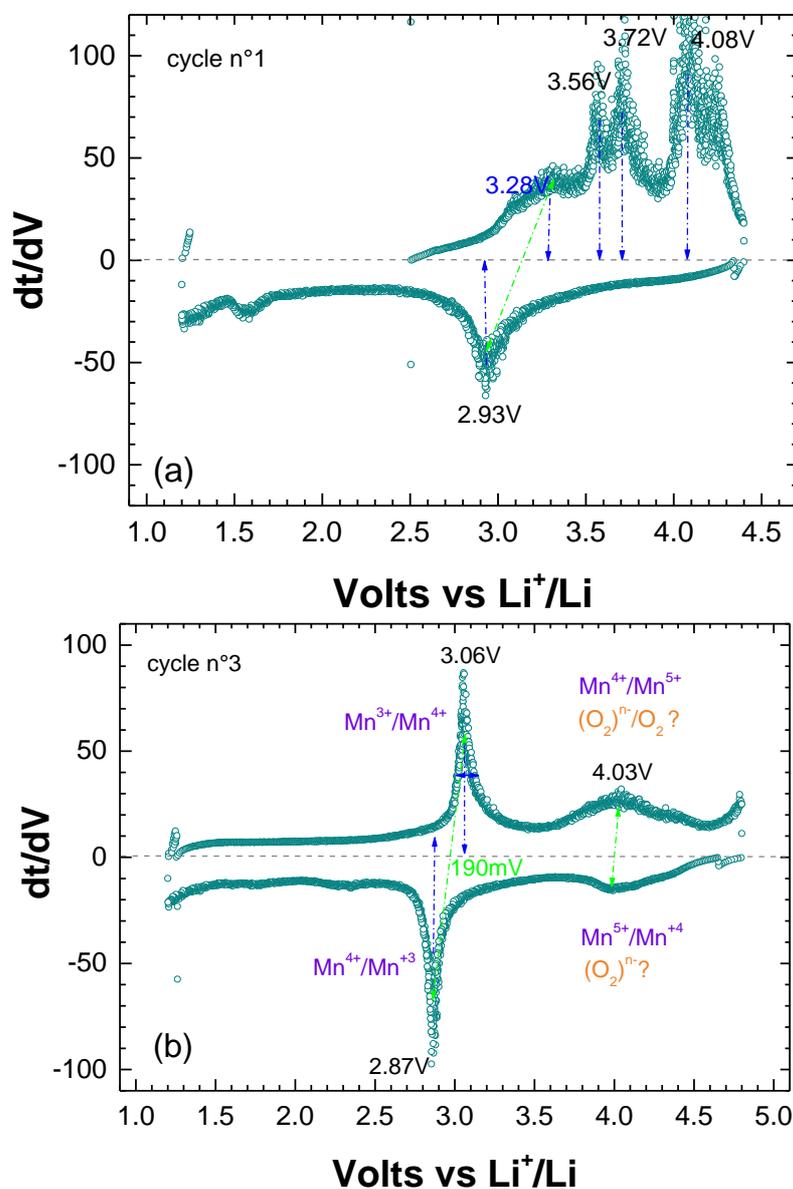
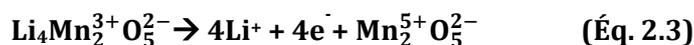


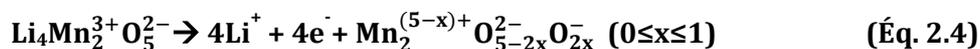
Figure 2.12 : Courbes dérivées du premier cycle (a) et du troisième cycle (b) pour  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  à un régime de C/80

De manière analogue aux matériaux NMC ( $\text{LiNi}_{0.33}^{\text{II}}\text{Mn}_{0.33}^{\text{IV}}\text{Co}_{0.33}^{\text{III}}\text{O}_2$ ), nous avons proposé plusieurs explications : l'oxydation du  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{5+}$  et/ou la participation de l'oxygène avec l'oxydation des ions  $\text{O}^{2-}$  (mise en évidence dans le  $\text{LiCoO}_2$ )<sup>7</sup> et la formation de groupements oxo-peroxo<sup>8</sup>, avec une possible libération d'oxygène à haut potentiel. En effet, les espèces issues des processus d'oxydation des ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{O}^-$  ne sont pas stables du point de vue thermodynamique ; par conséquent, elles sont susceptibles de dimériser, formant des groupements  $(\text{O}_2^{2-})$  (avec des distances de liaison O-O de l'ordre de 1.3 Å), ainsi que de libérer des molécules de  $\text{O}_2$ .

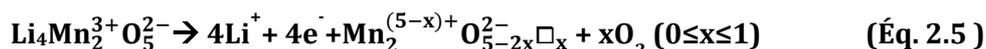
Ainsi, afin de mieux comprendre ce matériau et les processus se produisant au cours des cyclages, plusieurs hypothèses sont proposées (Équations 2.3 à 2.5).



où le manganèse est le seul centre redox actif ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ ).



où trois couples redox sont mis en jeu ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  et  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$ ).



où l'activité des couples  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  s'accompagne aussi d'une libération d'oxygène.

D'autres caractérisations de magnétisme et de dosages redox, déjà réalisées ou en cours (EXAFS et XPS) permettront de valider ces hypothèses, avec notamment la détection de  $\text{Mn}^{5+}$  et de groupements oxo-peroxo dans les phases oxydées.

Naturellement, dès le début de ce travail nous nous sommes intéressés à la caractérisation électrochimique du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ . Ce matériau riche en lithium présente la particularité de pouvoir atteindre des valeurs de capacités théoriques importantes (492 mAh/g). Ainsi, le processus de charge permet d'oxyder le manganèse présent à l'état d'oxydation 3+, avec la participation de deux à quatre électrons, et met en jeu un à deux couples redox du manganèse ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  et éventuellement  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ ) en plus de la participation de l'oxygène déjà démontrée dans d'autres systèmes.

Nous nous sommes focalisés majoritairement sur l'extraction des ions lithium lors de la première charge du matériau surlithié  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , mais d'autres expériences complémentaires sur l'insertion de lithium dans la matrice, nous ont également permis d'obtenir des informations structurales.

Afin de répondre à des questions concernant la présence des lacunes anioniques et cationiques, nous nous sommes intéressés au phénomène de décharge afin d'évaluer s'il était possible d'insérer des ions  $\text{Li}^+$  dans la structure du matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ .

La Figure 2.13 indique la première décharge jusqu'à 1.2 V, suivie de la première charge jusqu'à 4.4 V. Nous observons alors, qu'il est possible d'insérer environ 0.4 ions lithium en imposant un régime de C/80. Cette première observation est concordante avec les dosages élémentaires réalisés sur les matériaux synthétisés afin de quantifier la teneur en lithium par formule élémentaire. Expérimentalement, nous avons déterminé un faible écart par rapport à la formule nominale théorique  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ : nous obtenons en moyenne 3.8 ions lithium. Ce résultat confirme la formule chimique déterminée par dosage. Notons cependant l'absence de signature électrochimique pouvant être attribuée au couple redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ .

La tension de coupure de 1.2 V a été choisie afin d'être dans les mêmes conditions de cyclages galvanostatiques que celles utilisées usuellement, mais nous avons également testé des potentiels inférieurs. En faisant une décharge jusqu'à 1.0 V à un régime de C/80, nous avons mis

en évidence grâce aux courbes dérivées, qu'en plus de l'insertion d'ions lithium dans la matrice nous observons également un phénomène de dégradation de l'électrolyte et du matériau lui-même, pour des potentiels inférieurs à 1.1 V, avec la possible formation de manganèse à l'état métallique.

Du point de vue électrochimique, la charge suivant cette première réduction de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  est également un point crucial pour la compréhension du matériau. Nous constatons qu'entre 1.2 V et 4.4 V, plus de 3.4 ions lithium ont été extraits de la matrice, ce qui équivaut à une capacité supérieure à 400 mAh/g. En réduisant le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  jusqu'à 1.2 V, nous pouvons déterminer l'existence du composé " $\text{Li}_{4.4}\text{Mn}_2\text{O}_5$ " avec la présence de  $\text{Mn}^{2.8+}$ , puis nous obtenons le composé " $\text{Li}_1\text{Mn}_2^{4.5+}\text{O}_5$ " en l'oxydant jusqu'à 4.4 V, avec probablement le phénomène d'oxydation de l'oxygène ( $\text{O}_2$ )<sup>n-</sup> visible sur la dérivée du premier cycle (insert sur la Figure 2.13). Les pics redox présents à des potentiels de 3.38 V et 4.06 V sont très bien définis, en comparaison de tous ceux présentés dans ce manuscrit pour la première charge électrochimique. En ce qui concerne le cycle suivant, la capacité de décharge (entre 4.4 et 1.2 V) est de 296 mAh/g (2.41 ions  $\text{Li}^+$  réinsérés) et la capacité de charge (entre 1.2 et 4.6 V) s'élève à 369 mAh/g (3.0 ions  $\text{Li}^+$  extraits).

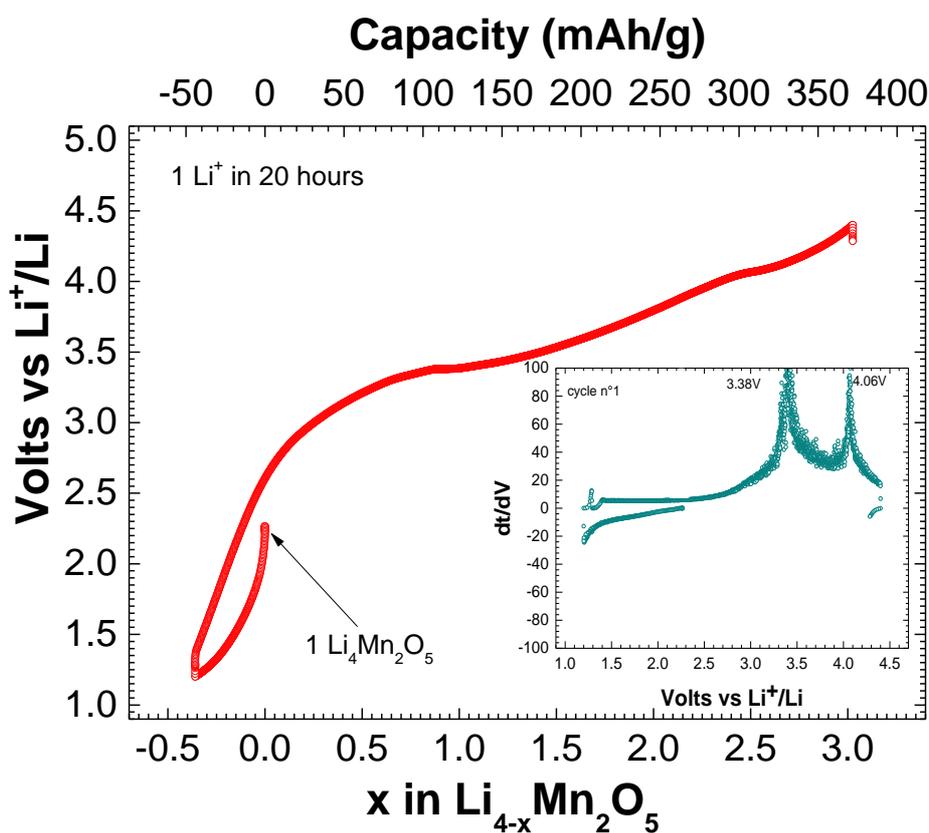


Figure 2.13 : Courbe de cyclage galvanostatique du premier cycle, obtenue pour le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  à un régime de C/80, en réduisant jusqu'à 1.2 V puis en oxydant jusqu'à 4.4 V, et sa dérivée (insert)

Ainsi, l'insertion de 0.4 ions  $\text{Li}^+$  dans la matrice désordonnée au cours de la décharge n'est pas aberrante ; d'autant plus que lors de la charge suivante, une quantité plus importante de lithium est extraite, en comparaison aux valeurs habituelles accessibles par ce matériau.

2. Simulation chimique

a. Oxydation chimique par  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ /acétonitrile

Pour caractériser le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  après délithiation, des oxydations chimiques ont été réalisées afin de simuler une charge électrochimique sur une quantité importante de poudre. Le principe de la délithiation chimique est basé sur l'oxydation d'un matériau par un agent oxydant de potentiel d'oxydo-réduction supérieur. Dans le cas du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , la désintercalation du lithium a été possible avec du tétrafluoroborate de nitronium<sup>9</sup>  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ , qui a un potentiel de 5.1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  dans l'acétonitrile. Cette réaction conduit à l'oxydation du  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  et permet ainsi d'extraire les ions lithium de la structure (Équation 2.6).



La matière active  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , sous forme de poudre, est introduite dans une solution contenant l'agent oxydant  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  en excès, solubilisé en milieu organique dans de l'acétonitrile. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante et sous atmosphère inerte d'argon en boîte à gant, pendant sept jours ; puis plusieurs lavages à l'acétonitrile sont réalisés.

Lors de l'oxydation du matériau, on observe un déplacement des pics de diffraction vers les grands angles (Figure 2.14), en accord avec le phénomène d'oxydation du manganèse ; en effet, en retirant des ions lithium de la structure, l'élément de transition s'oxyde, son rayon ionique diminue et par conséquent toutes les distances interréticulaires ((200) et (220) sur la Figure 2.14) diminuent aussi. Cela résulte en une variation du volume de la maille lors des cyclages électrochimiques.

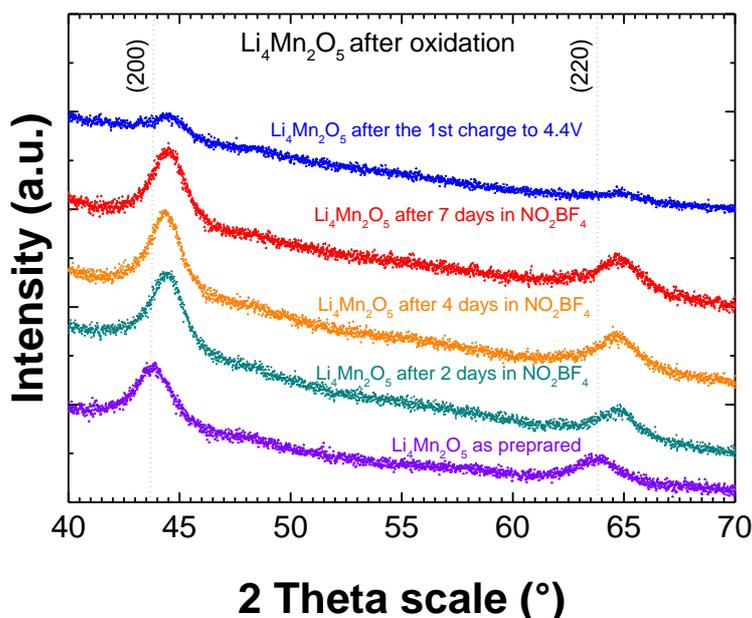


Figure 2.14 : Diagrammes de diffraction X du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  as prepared, du matériau  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$  après différents temps d'oxydation chimique avec du  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  et après la première oxydation électrochimique jusqu'à 4.4 V

La Figure 2.14 reporte les diffractogrammes de DRX obtenus pour les oxydations chimiques réalisées pendant différentes durées (2, 4 et 7 jours), ainsi qu'après une oxydation électrochimique jusqu'à 4.4 V. Il est important de noter que le déplacement des pics observé après deux jours d'oxydation est le même que pour les autres matériaux oxydés pendant des durées plus longues. En ce qui concerne l'échantillon ayant été chargé dans une batterie, une diminution significative des intensités des pics de diffraction est observée. Celle-ci pourrait être due à une amorphisation prononcée du matériau.

b. Réduction chimique avec du n-BuLi/ hexane

De la même manière, des réductions chimiques ont été réalisées sur les matériaux  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  et les matériaux préalablement oxydés chimiquement  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$ , afin d'insérer du lithium. Ce procédé de lithiation est possible avec l'agent réducteur n-Butyllithium  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  (2.5 M) dissout dans l'hexane, qui a un potentiel de 1.0 vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Cette réaction conduit à la réduction du  $\text{Mn}^{n+}$  en  $\text{Mn}^{(n-1)+}/\text{Mn}^{(n-2)+}$  et permet ainsi d'insérer les ions lithium dans la structure (Équation 2.7).



La matière active est introduite dans une solution contenant l'agent réducteur n-BuLi en excès, solubilisé en milieu organique dans de l'hexane. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante et sous atmosphère inerte d'argon en boîte à gant, pendant 5 à 10 jours. Cependant dans le cas de la lithiation d'une phase déjà oxydée chimiquement ou bien du composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  initial, sur les diffractogrammes de DRX nous avons observé une décomposition du matériau avec l'apparition de pics supplémentaires non identifiés. Ces observations suggèrent que le potentiel du n-BuLi est trop bas pour le matériau qui conduit à une décomposition de la phase.

## E. Évolution structurale au cours du cycle de charge et de décharge

Les résultats reportés dans cette partie ont pour but de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu au cours des processus d'oxydation et de réduction du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , avec l'extraction et l'insertion de lithium, respectivement. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées notamment pour analyser l'évolution structurale entre le matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  et la phase délithiée  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$ , grâce à des analyses de spectroscopie RMN, de diffraction de neutrons et PDF, ainsi qu'une étude par microscopie électronique. Des mesures magnétiques ont également permis de déterminer l'état d'oxydation du manganèse au sein de ces matériaux *as prepared* et oxydés.

### 1. La spectroscopie RMN sur les matériaux *as prepared* et oxydés

Les premiers résultats de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), étude menée en collaboration avec l'équipe du Laboratoire de Catalyse et Spectroscopie (LCS) dirigée par le

Professeur C. Fernandez, nous ont permis d'obtenir des informations quant à l'environnement du lithium dans la structure.

La RMN à l'état solide est une méthode de choix pour sonder l'ordre local dans les composés de type  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  vu sa sensibilité aux aspects structuraux et dynamiques des noyaux atomiques. Parmi les noyaux actifs en RMN dans ces composés (*ceux qui ont un nombre quantique de moment angulaire nucléaire « I » non nul*), nous avons choisi d'explorer le  ${}^6\text{Li}$  ( $I = 1$  ; 7,5 %). Ce noyau présente des caractéristiques avantageuses. Tout d'abord, il a un moment angulaire supérieur à  $\frac{1}{2}$ , ce qui le rend sensible aux gradients de champs électriques (GCE) générés par la distribution de charges dans ses environnements (noyaux et électrons). De plus, sa faible abondance naturelle par rapport au  ${}^7\text{Li}$  ( $I = 3/2$  ; 92,5 %) permet d'éviter les couplages dipolaires (élargissant les spectres à l'état solide).

Le couplage quadripolaire résulte de l'interaction entre le GCE et le moment quadripolaire électrique du noyau. Il est caractérisé par deux paramètres spectroscopiques : la constante de couplage quadripolaire  $C_Q$  (Hz) et le paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$ .

Nous avons caractérisé le matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  ainsi que ceux obtenus après oxydation chimique  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec du  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ , dans lesquels une grande proportion de lithium a été retirée de la structure. Les spectres RMN  ${}^6\text{Li}$  des composés  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  et ceux des composés délithiés montrent des peignes de bandes de rotation dont la forme globale ressemble à des Gaussiennes (Figure 2.15). Ceci pourrait être dû à une distribution de gradients de champs électriques reflétant un désordre structural et/ou dynamique local autour des noyaux de lithium en site octaédrique. Dans les composés oxydés, nous observons des valeurs de déplacement chimique isotrope  $\delta_{\text{iso}}$  légèrement inférieures (de l'ordre de 1 ppm, ce qui n'est pas significatif) par rapport à celles obtenues dans le  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , ainsi qu'une distribution moins large.

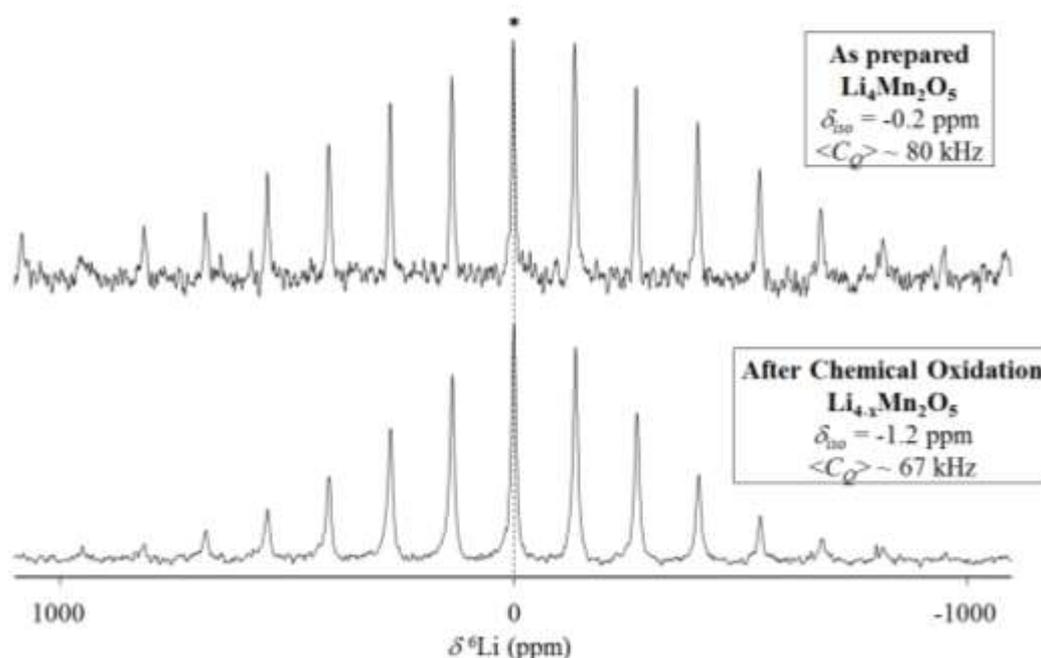


Figure 2.15: Spectres RMN  ${}^6\text{Li}$  du matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  et du matériau  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenu après oxydation chimique avec du  $\text{NO}_2\text{BF}_4$

Ces expériences de RMN nous indiquent que dans le cas du matériau nanostructuré *as prepared* ou bien dans la phase oxydée (délithiée), le lithium se trouve toujours en site octaédrique, avec évidemment la notion de désordre structural autour du lithium au vu de l'allure gaussienne des spectres obtenus.

## 2. Mise en évidence d'une solution solide par XRD

La phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , à différents taux de délithiation, a été analysée par DRX (Figure 2.16). Le diffractogramme du matériau *as-prepared*, nommé Li4, est représenté en bleu. Le matériau nommé Li1 (en rose) est le matériau Li4 après une première charge/oxydation électrochimique jusqu'à 4.4 V, et avec la composition ' $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_5$ '. De même, le matériau nommé Li0 (en vert) est le matériau Li4 obtenu après une oxydation chimique avec du  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  (qui a un potentiel de 5.2 V versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), et avec la composition ' $\text{Li}_0\text{Mn}_2\text{O}_5$ '.

Lors de l'oxydation de la phase Li4, une partie du lithium est extraite de la structure. On observe un déplacement des pics de plus grande intensité, vers les grands angles, qui est d'autant plus important que la délithiation est importante ; cela est cohérent avec une diminution du volume de la maille. En ce qui concerne le matériau déchargé Li2.8 (' $\text{Li}_{2.8}\text{Mn}_2\text{O}_5$ ') obtenu après le premier cycle électrochimique du matériau Li4 (oxydation jusqu'à 4.4 V puis réduction jusqu'à 1.2 V), nous constatons que les pics principaux de diffraction des rayons X sont en accord avec une augmentation du volume de la maille (déplacement vers les bas angles, et un retour vers une structure comparable à la phase Li4 après la réinsertion des ions lithium dans la maille). Nous constatons également une perte de cristallinité, éventuellement due à une distribution de la relithiation non homogène au sein de la matrice. Expérimentalement, on a une contraction volumique de l'ordre de 2.3 % entre le matériau lithié Li4 et le matériau délithié Li0 (par oxydation chimique).

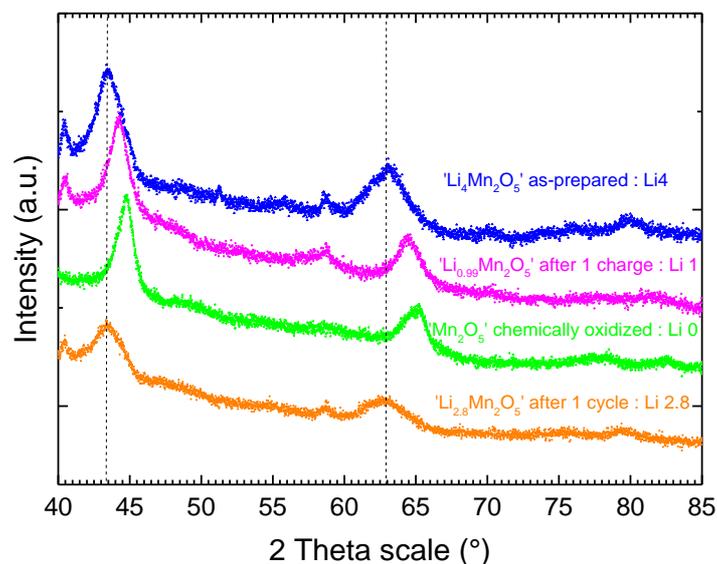


Figure 2.16 : Évolution des diffractogrammes de DRX en fonction de la composition

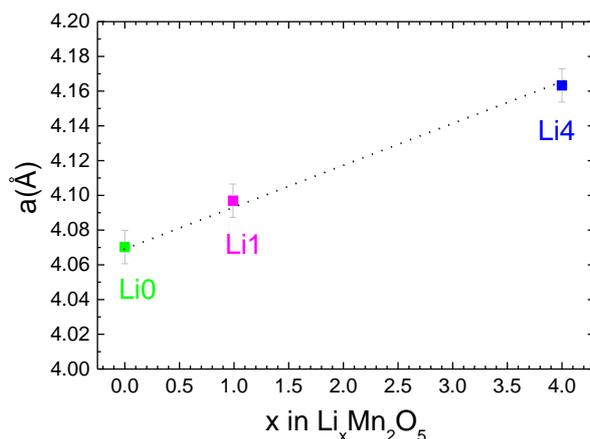


Figure 2.17 : Evolution du paramètre de maille en fonction de la composition

Lors du processus de délithiation, une évolution quasi linéaire du paramètre de maille en fonction de la composition est observée (Figure 2.17), ceci est caractéristique de phénomène d'insertion de type solution solide et il suit la loi de Vegard.

De manière théorique, nous pouvons grâce à la loi du ratio pour les matériaux binaires de type NaCl (Figure 2.18), émettre des hypothèses sur les environnements possibles du manganèse au sein de la structure après oxydation du matériau. En effet, un simple calcul géométrique permet de déterminer le rapport critique entre les rayons et ainsi déterminer les coordinences possibles en théorie.

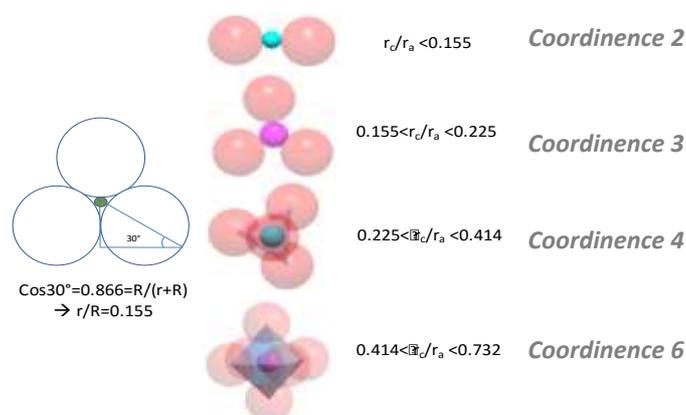


Figure 2.18 : La loi du ratio : relation entre structure et  $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$

Le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  est caractérisé par une structure de type *rock salt* désordonnée déficitaire en oxygène, dans laquelle il y a une répartition des cations lithium et manganèse sur les sites cationiques de la maille cubique. Par conséquent, on doit considérer non pas une structure binaire (de type  $\text{AO}$ , où A est un cation et O un anion), mais plutôt une structure de type ternaire  $\text{ABO}_2$  (plus précisément  $\text{A}_4\text{B}_2\text{O}_5\Box$ ) présentant des lacunes anioniques en oxygène et dans laquelle les rayons ioniques des cations A et B sont différents. Le rayon ionique du lithium est de 0.060 nm, et celui du manganèse avec une valence de 3+ est égal à 0.064 nm (Annexe 2, Tableau A.3).

Tout d'abord, dans le matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , en présence de  $\text{Mn}^{3+}$ , nous déterminons un rapport des rayons ioniques de 0.457. Cette valeur est représentative d'une

coordination égale à 6 (structure octaédrique). Dans le cas du lithium, nous obtenons une valeur de 0.428, ce qui est également en accord avec une coordinence octaédrique ; la même géométrie est observée si on tient en compte de la moyenne pondérée des rayons ioniques des cations dans la maille (quatre ions lithium et deux ions manganèse).

Dans les phases oxydées, plusieurs états d'oxydation sont possibles pour le manganèse :  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{5+}$ . Nous trouvons un rapport des rayons ioniques égal à 0.378 en ce qui concerne le  $\text{Mn}^{4+}$ , et de 0.235 pour le  $\text{Mn}^{5+}$ .

En théorie, le manganèse se trouvant dans les matériaux oxydés se trouve dans une configuration tétraédrique (coordinence 4), contrairement à la configuration octaédrique observée dans le matériau *as prepared* avec du  $\text{Mn}^{3+}$ . Dans la littérature, les travaux mettant en évidence du  $\text{Mn}^{5+}$  sont rares ; nous pouvons par exemple citer des oxydes  $\text{K}_3\text{MnO}_4$ <sup>10</sup> ou  $\text{Ba}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ <sup>11, 12, 13, 14</sup>. Notons par ailleurs que le rayon ionique de  $\text{Mn}^{5+}$  est de  $r_{\text{Mn}(5+)}=0.33 \text{ \AA}$ <sup>15</sup>, ce qui pour des raisons stériques l'oblige à se trouver en site tétraédrique. En effet, le cation  $\text{Mn}^{5+}$  est « trop petit » pour s'entourer de six atomes d'oxygène.

### 3. Microscopie électronique des matériaux oxydés $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$

Le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenu après cyclage électrochimique dans les batteries (à un régime de C/80) a été observé par HRTEM (Figure 2.19) sur le microscope Tecnaï du CRISMAT. Les images (a) et (b) sont relatives au matériau déchargé après le premier cycle (charge jusqu'à 4.4 V et décharge jusqu'à 1.2 V), alors que les images (c) et (d) sont relatives au matériau déchargé après les trois premiers cycles (charge progressive jusqu'à 4.8 V au troisième cycle et décharge jusqu'à 1.2 V). Les matériaux analysés, qui forment des agglomérats d'environ 100 nm, mettent en évidence, d'une part, la présence de couches de graphite mélangées aux nanoparticules de 'LiMnO' et d'autre part, le maintien de la cristallinité et de la structure après cyclage.

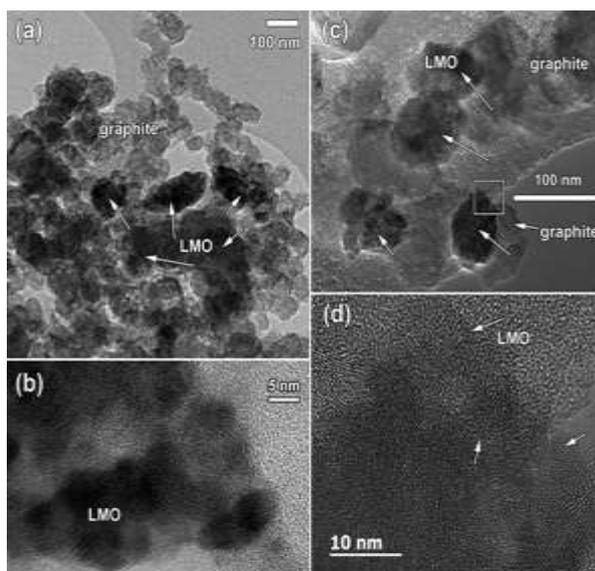


Figure 2.19 : Images HRTEM de la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  après le premier cycle électrochimique (a et b) et le troisième cycle électrochimique (c et d)

Nous avons également réalisé une étude de microscopie sur les phases délithiées de type  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenues après des oxydations chimiques dans du  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  des matériaux *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ . Tout d'abord, nous constatons que les particules oxydées observées ont une taille de l'ordre de 5 nm, ce qui est une valeur inférieure à celle définie dans les matériaux *as prepared* (de l'ordre de 10 nm).

Une étude HAADF-STEM de cette phase oxydée a également permis d'obtenir des informations sur la structure du matériau en grande partie délithié. Sur la Figure 2.20.a, nous pouvons visualiser une nanoparticule, selon le plan (001), avec un zoom reporté sur la Figure 2.20.c. Les atomes de manganèse, identifiés en rouge dans le zoom, sont observés sur les zones de contraste clair, avec un arrangement cubique. Les premiers travaux de simulation (Figure 2.20.b) ont été réalisés par le Professeur A. Chuvilin (au laboratoire CIC nanoGUNE à San Sebastian, en Espagne) sur ce matériau oxydé. Ces simulations préliminaires sont en accord avec l'observation.

L'analyse ABF-STEM du matériau oxydé est reportée sur la Figure 2.20.d, avec un zoom reporté sur la Figure 2.20.e et une simulation sur la Figure 2.20.f. Sur ces clichés, les contrastes sont inversés par rapport à l'analyse HAADF. Dans cette configuration, les zones les plus sombres sont relatives aux éléments les plus lourds, tels que le manganèse dans notre étude (représenté en rouge sur le zoom). Il est également possible de visualiser les atomes d'oxygène, qui sont identifiés par des points bleus. La simulation réalisée semble cohérente. Dans ce modèle, l'occupation des atomes de manganèse et de lithium est modifiée le long de la colonne. Un gradient de la teneur en lithium est représenté, avec un empilement de plus en plus resserré pour des plus grandes concentrations de lithium (zone délimitée par une flèche et des pointillés rouge). Localement, l'intensité en élément manganèse est différente lorsque la zone est très lithiée (la concentration en lithium est importante dans la colonne).

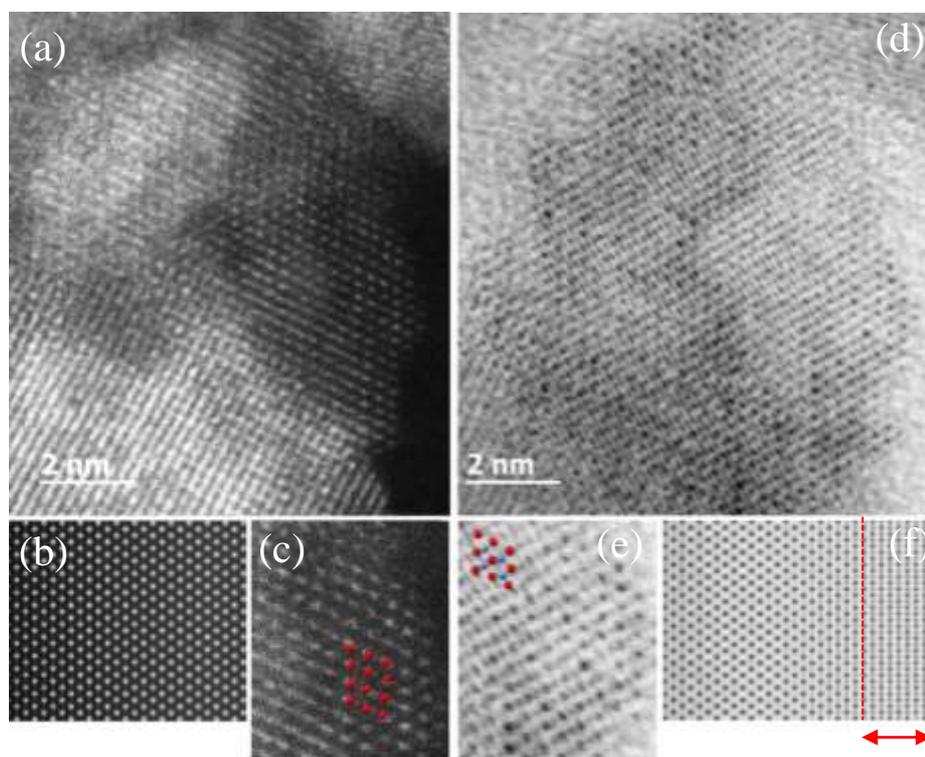


Figure 2.20 : Images du matériau oxydé chimiquement  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenues d'une part par HAADF-STEM (a) avec une image simulée (b) et un zoom (c) ; et par ABF-STEM (d) avec un zoom (e) et une image simulée (f)

Cette étude comparative a permis d'observer une variation des contrastes dans la colonne, révélant différentes concentrations en éléments dans l'échantillon (en oxygène et manganèse).

L'image haute résolution ABF-STEM selon la direction  $[110]$  reportée sur les Figures 2.21.a et 2.21.b met en évidence une nanoparticule d'environ 5 nm, qui présente une forme rhomboédrique (projection planaire). Avec cette technique, nous observons différents contrastes ce qui révèle différentes concentrations en éléments dans la colonne et également différentes épaisseurs dans l'échantillon. Ainsi sur la Figure 2.21.b, un code couleur a été établi en fonction des différents contrastes : nous avons représenté en bleu les atomes d'oxygène et en rouge les atomes de manganèse. Les zones référencées en marron indiquent une concentration plus importante en élément manganèse, alors que celles en rose se réfèrent à une concentration plus importante en lithium.

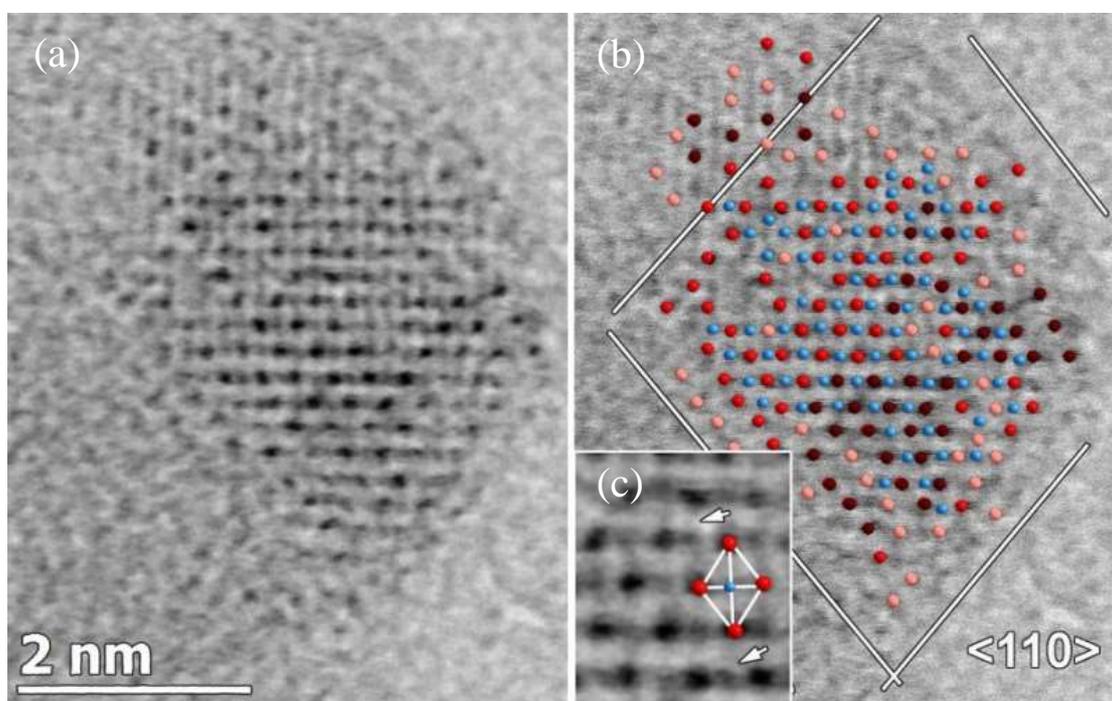


Figure 2.21 : Image ABF-STEM du matériau oxydé chimiquement  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$  (a) avec la représentation des différents contrastes observés pour ce même matériau (b), et un zoom mettant en évidence un déplacement des atomes d'oxygène (c)

Sur l'image, nous constatons que le matériau ne présente pas une structure bien ordonnée au niveau atomique. En effet, des disparités sont observées révélant des concentrations plus ou moins aléatoires dans la colonne en ce qui concerne les différents éléments. Sur la Figure 2.21.c et sur la Figure 2.22, nous constatons que dans ce matériau oxydé, une grande partie des atomes d'oxygène (en bleu) sont déplacés vers les atomes de manganèse (en rouge), ce qui est représenté par une flèche.

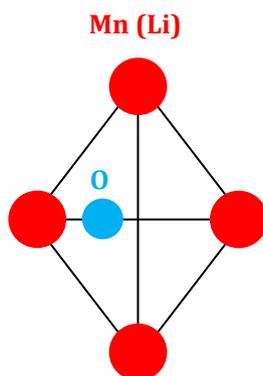


Figure 2.22 : Représentation des atomes dans le matériau délithié  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenue en mode ABF-STEM

Contrairement au matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  contenant du  $\text{Mn}^{3+}$ , la phase délithiée contient d'une part une quantité moins importante de lithium, et d'autre part, une partie du manganèse a été oxydée en  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{5+}$  (résultats obtenus notamment avec les mesures de magnétisme). Dans la phase oxydée, le rayon du cation manganèse est réduit par rapport à celui dans le matériau *as prepared*, ce qui est consistant avec la présence d'une distance  $d_{\text{Mn-O}}$  plus courte.

#### 4. Propriétés magnétiques des matériaux *as prepared* et oxydés

Les propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  et des matériaux oxydés  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$  ont été obtenues par des mesures avec un magnétomètre à SQUID (avec un champ de 1000 Oe, et pour des températures de 5 à 300 K). Une présentation des instruments utilisés ainsi qu'une partie liée à la théorie de ces expériences sont reportées en Annexe 1, dans la Partie Techniques Expérimentales.

Nous avons mesuré l'évolution de l'aimantation (Zero Field Cooled ZFC et Field Cooled Warming FCW) en fonction de la température (Figure 2.23) pour trois compositions: le matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (référéncé Li4), le matériau oxydé partiellement  $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_5$  (après une charge électrochimique jusqu'à 4.4 V, référéncé Li1) et le matériau totalement oxydé ' $\text{Mn}_2\text{O}_5$ ' (après oxydation chimique avec du  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ , référéncé Li0). Les trois matériaux présentés dans ce manuscrit sont des composés paramagnétiques à haute température entre 150 et 300 K (résultat d'un effet d'orientation des moments magnétiques microscopiques préexistants dans le matériau, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur). Sur ce domaine, leur susceptibilité magnétique  $\chi$  suit la loi de Curie Weiss (Équation 2.8) :

$$\chi = \frac{C_{\text{Curie}}}{T + \theta} = \frac{N\beta^2\mu^2}{3kT} \quad (\text{Éq. 2.8})$$

Les courbes de susceptibilité magnétique  $\chi$  en fonction de la température, ainsi que les propriétés magnétiques issues de ces expériences sur les matériaux Li4, Li1 et Li0 sont reportées sur la Figure 2.23.

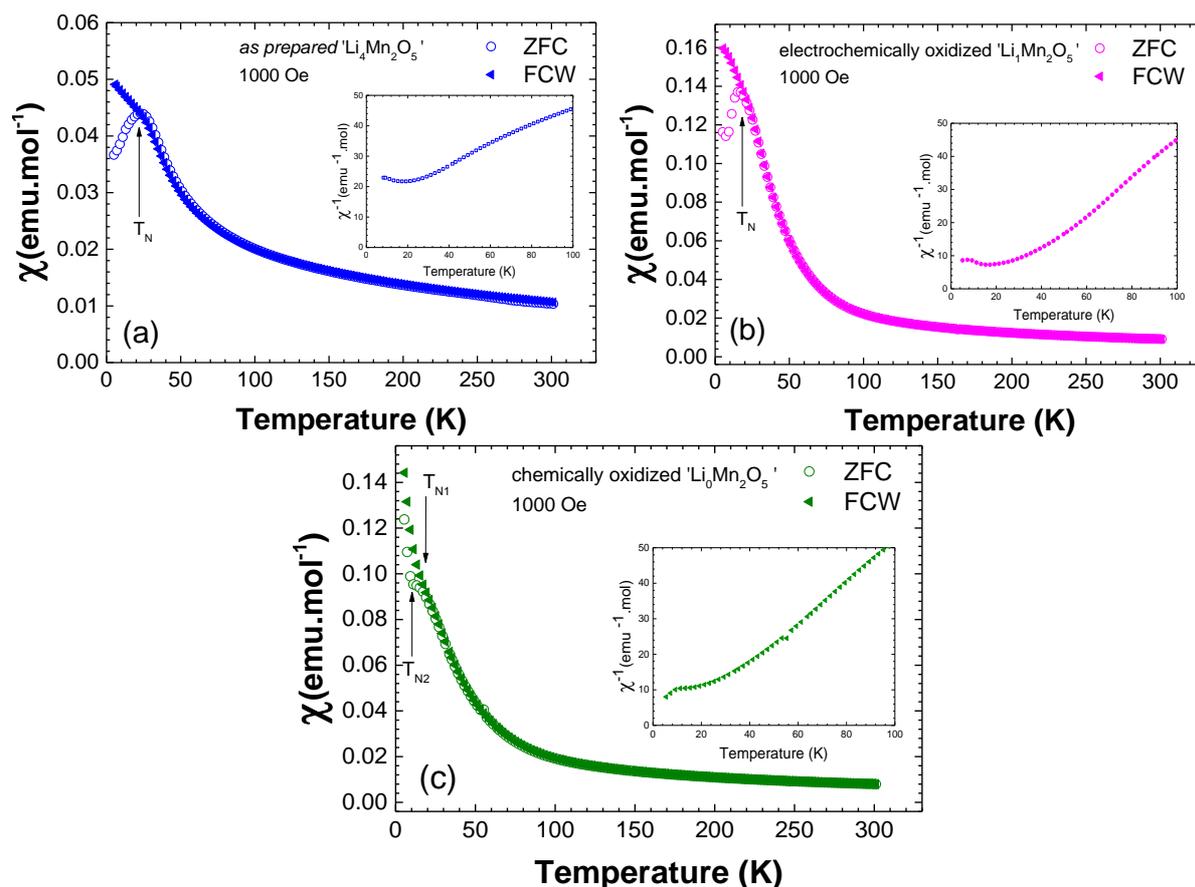


Figure 2.23 : Courbes de susceptibilité magnétique  $\chi$  des composés  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  Li4 (a) et des phases oxydées électrochimiquement Li1 (b) et chimiquement Li0 (c), obtenues avec des mesures de ZFC et FCW à 1000 Oe. En insert : zoom des courbes de susceptibilité magnétique réciproque respectives pour les basses températures (inférieures à 100 K)

Le Tableau 2.4 fournit également, pour chacune des phases Li4, Li1 et Li0, des informations concernant la configuration électronique du manganèse dans chacun de ces oxydes (avec une configuration exclusivement haut spin), les moments magnétiques effectifs théoriques et expérimentaux, ainsi que les températures de Néel et de Curie-Weiss.

Tableau 2.4 : Propriétés magnétiques des composés Li4, Li1 et Li0

Samples	' $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ ' Li4	' $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_5$ ' Li1	' $\text{Mn}_2\text{O}_5$ ' Li0
Electronic Configuration (High Spin)	$d^4 : t_{2g}^3 e_g^1$ (Oh) $S=2$ $d^4 : e_g^2 t_{2g}^2$ (Td) $S=2$	$d^3 : t_{2g}^2 e_g^1$ (Oh) $S=3/2$ $d^3 : e_g^2 t_{2g}^1$ (Td) $S=3/2$	$d^2 : t_{2g}^2 e_g^0$ (Oh) $S=1$ $e_g^2 t_{2g}^0$ (Td) $S=1$
$\mu_{\text{eff}}$ theoretical ( $\mu_B/\text{Mn ion}$ )	4.89 ( $\text{Mn}^{3+}$ )	3.38 ( $\text{Mn}^{4.5+}$ )	2.83 ( $\text{Mn}^{5+}$ )
$\mu_{\text{eff}}$ experimental ( $\mu_B/\text{Mn ion}$ )	4.78 ( $\text{Mn}^{3.1+}$ )	3.68 ( $\text{Mn}^{4.2+}$ )	3.37 ( $\text{Mn}^{4.51+}$ )
$T_N$ (K)	19.2	17.2	$T_{N1}=19.1$ and $T_{N2}=11.2$
$\theta$ (K)	-30.5	-25.5	-20.5

Aux basses températures (inférieures à 50K dans notre étude), nous constatons que les courbes d'aimantation en ZFC et FCW obtenues à un champ de 1000 Oe (Figure 2.23), présentent un comportement de type antiferromagnétique pour les trois composés étudiés. En-dessous de la température de Néel propre à chaque matériau ( $T_N=19.2$  K pour Li4,  $T_N=17.2$  K pour Li1, ainsi que  $T_{N1}=19.1$  K et  $T_{N2}=11.2$  K pour Li0) les courbes ZFC et FCW ne se superposent plus.

Le caractère antiferromagnétique a également été mis en évidence dans les mesures d'aimantation en fonction du champ. En effet, la courbe de  $M(H)$ , réalisée à 5 K (Figure 2.24) pour le matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (référéncé Li4) indique une évolution quasi linéaire (en insert, entre -50 et 50 kOe), ce qui est en accord avec un comportement antiferromagnétique. En revanche, cette linéarité n'est plus observée sur les profils des courbes d'hystérésis des phases oxydées Li1 et Li0. Nous remarquons également, que dans tous les matériaux analysés, une faible ouverture d'hystérèse est dénotée, indiquant la présence probable d'un canting des moments magnétiques. Ces cycles étroits avec une faible excitation coercitive  $H_c$  ainsi qu'une faible aimantation rémanente  $M_r$  sont typiques de ce genre de magnétisme.

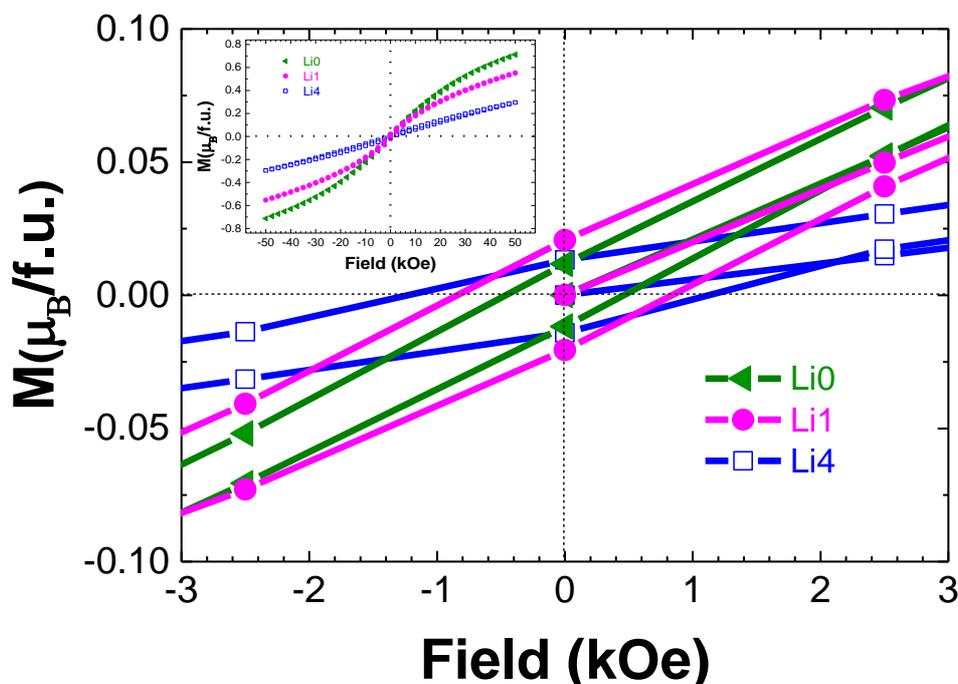


Figure 2.24 : Comparaisons des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à 5 K, pour Li4, Li1 et Li0, pour des valeurs de champ entre -3000 et 3000 Oe. Insert : évolution entre -50 000 et 50 000 Oe

Des hypothèses ont ainsi été émises à partir de l'observation de ces résultats, mais d'autres expériences supplémentaires telles que la diffraction de neutrons à basse température, sont nécessaires pour compléter cette étude et tenter de déterminer la structure magnétique des différents matériaux Li4, Li1 et Li0.

Après une régression linéaire des courbes de  $\chi^{-1}=f(T)$  (reportées sur la Figure 2.25) sur des domaines linéaires entre 180 K et 270 K, nous déterminons la valeur de la pente  $p$ , qui correspond au terme  $C_{Curie}^{-1} = \frac{N\mu_0 \mu_{eff}^2}{3 k_B}$ . Pour chaque matériau, nous obtenons la valeur du moment magnétique effectif du matériau  $\mu_{eff}$  relatif au manganèse, défini selon la relation  $\mu_{eff}^2 =$

( $\mu_{\text{Mn}^{1+}} + \mu_{\text{Mn}^{2+}}$ ), et comme étant égal à  $\mu_{\text{eff}}^2 = 8/p$ . Cette valeur expérimentale de  $\mu_{\text{eff}}$  est ensuite comparée avec les valeurs de  $\mu_{\text{eff}}$  théoriques pour différents états d'oxydation du cation (Tableau 2.4), ce qui nous permet indirectement d'en déduire l'état d'oxydation du manganèse dans les matériaux analysés.

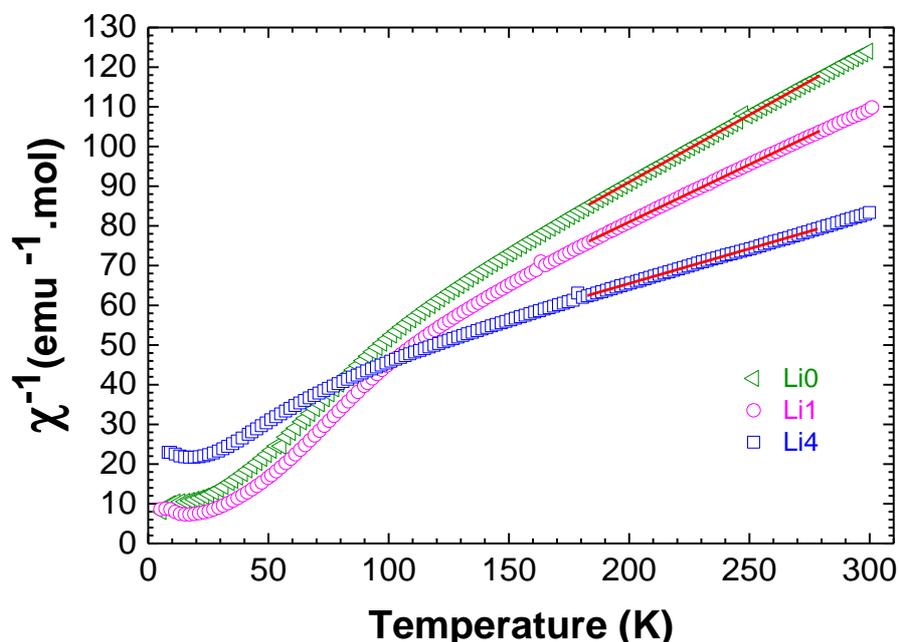


Figure 2.25 : Comparaison des courbes d'inverse de susceptibilité magnétique en fonction de la température des composés Li4, Li1 et Li0

L'évolution de l'état d'oxydation du manganèse, dans les différents matériaux analysés au cours de l'étude, est schématisée sur la Figure 2.26. Pour la phase Li4, nous obtenons un moment magnétique effectif  $\mu_{\text{eff}} = 4.89 \mu_B/\text{Mn ion}$ , ce qui est très proche de la valeur calculée dans la littérature<sup>16</sup> pour un ion  $\text{Mn}^{3+}$ . Pour les matériaux oxydés électrochimiquement et chimiquement, un écart par rapport aux valeurs théoriques des moments magnétiques  $\mu_{\text{théo}}$  est observé. Pour la phase Li1,  $\mu_{\text{eff}} = 3.68 \mu_B/\text{Mn ion}$  ce qui équivaut à du  $\text{Mn}^{4.2+}$  (au lieu de  $\text{Mn}^{4.5+}$ ) et pour la phase Li0,  $\mu_{\text{eff}} = 3.37 \mu_B/\text{Mn ion}$  ce qui équivaut à du  $\text{Mn}^{4.5+}$  (au lieu de  $\text{Mn}^{5+}$ ).

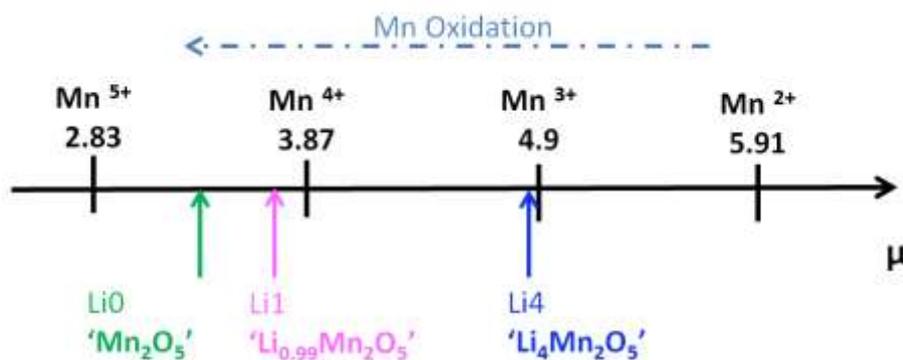


Figure 2.26: Évolution du moment magnétique effectif des composés Li4, Li1 et Li0

Les Équations 2.3 à 2.5, présentées auparavant dans le Chapitre 2, rappellent les hypothèses émises pour décrire les phénomènes ayant lieu lors de l'oxydation du matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ . Nous avons d'une part l'oxydation du  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ , ainsi que la

participation de l'oxygène (avec notamment l'oxydation des ions  $\text{O}^{2-}$  et la libération de molécules de  $\text{O}_2$ , pour des potentiels supérieurs à 4.1 V).

Le phénomène d'oxydation de l'oxygène peut s'expliquer par l'effet du *Ligand Hole*, qui a par exemple été développé par Khomskii<sup>17</sup> à propos des mécanismes de transferts de charge  $\Delta_{\text{CT}}$  (systèmes avec  $\Delta_{\text{CT}}$  négatifs), également désigné par le nom de *self-doping*<sup>18,19</sup>. De manière générale, le comportement associé au *Ligand Hole* concerne les oxydes de transition avec des éléments 3d ou des ions de métaux de transition avec des états d'oxydation élevés.

Dans ces oxydes, l'apparition de trous dans la bande *p* relative à l'oxygène est favorisée. Sur la représentation des niveaux énergétiques issus de l'hybridation entre les orbitales *d* des ions de métaux de transition avec l'orbitale *p* de l'oxygène (Figure 2.27), nous constatons que dans le cas de ce transfert de charge négatif ( $\Delta_{\text{CT}} < 0$ ), l'éclatement du champ cristallin conduit à un arrangement inversé des orbitales. En effet, les orbitales liantes  $e_g$  et  $t_{2g}$  sont inversées (les  $e_g$  sont plus basses en énergie que les  $t_{2g}$ ), contrairement aux orbitales anti-liantes  $e_g^*$  et  $t_{2g}^*$ . Les orbitales liantes ont un caractère *d* prédominant.

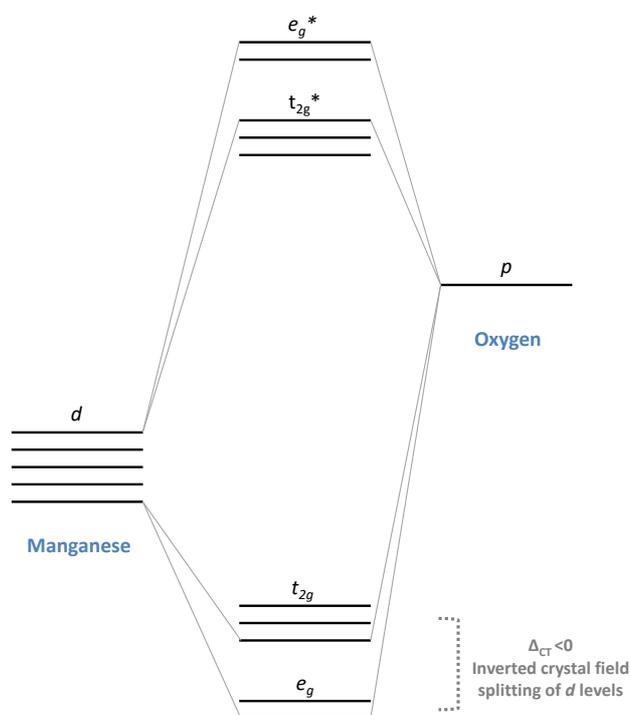
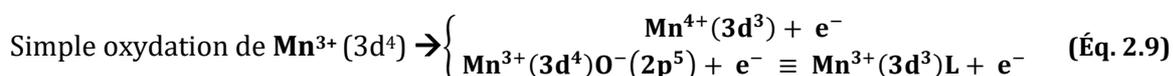
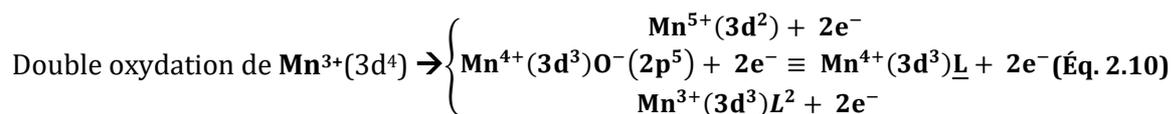


Figure 2.27 : Représentation des niveaux énergétiques dans le cas d'un transfert de charge négatif, avec la formation de trous dans les orbitales *p* de l'oxygène (où les orbitales *p* de l'oxygène se trouvent sous les orbitales *d* du métal de transition)

Ainsi, dans cette situation, l'oxygène qui joue le rôle de ligand L, est à l'origine de l'hybridation des orbitales *p-d*, avec la formation d'un trou, noté  $\underline{L}$ . Les ions  $\text{Mn}^{4+}$  ( $3d^3$ ) et  $\text{Mn}^{5+}$  ( $3d^4$ ) issus de l'oxydation des ions  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) peuvent donc s'écrire de la manière suivante (Équations 2.9 et 2.10) :





Les différents modèles proposés induisent différentes interprétations des données expérimentales, lors de la mesure des moments magnétiques effectifs  $\mu_{\text{eff}}$ .

Ces mesures de magnétisme ont permis de mettre en évidence l'activité du couple redox  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ . L'écart obtenu pour les matériaux oxydés (chimiquement et électrochimiquement) s'explique par la participation de l'oxygène à haut potentiel. Tous les électrons disponibles pendant les processus de cyclages n'ont pas oxydé totalement le  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{5+}$ . En effet, une partie de ces électrons a servi à oxyder l'oxygène pour former des groupements oxo-peroxo. Il a déjà été démontré dans la littérature<sup>20</sup> que ces groupements présentaient une activité magnétique.

La présence d'impuretés telles que  $\text{Li}_2\text{O}$  dans les matériaux synthétisés par broyage réactif a notamment été observée en diffraction. C'est pourquoi, afin de confirmer que le signal observé sur la phase  $\text{LiO}'\text{Mn}_2\text{O}_5'$  (après oxydation chimique) n'est pas dû à de potentielles impuretés, on a réalisé des mesures de magnétisme sur  $\text{Li}_2\text{O}$  seul (broyé pendant 40 heures, à 700 rpm), sur  $\text{Li}_2\text{O}$  oxydé chimiquement avec du  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ , ainsi que sur  $\text{LiMnO}_2$  (Figure 2.28). Les résultats obtenus ont montré que ces trois derniers matériaux paramagnétiques ne suivent pas la loi de Curie Weiss à haute température et ont un très faible signal magnétique (avec une susceptibilité d'environ  $10^{-4}$  à  $4 \cdot 10^{-3} \text{ emu.mol}^{-1}$ ), contrairement à  $\text{Mn}_2\text{O}_5$ . Par conséquent, ces expériences indiquent que les propriétés magnétiques obtenues lors de l'étude des phases oxydées  $\text{Li1}$  et  $\text{Li0}$ , ne sont pas dues à des impuretés (de  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{LiMnO}_2$ ) ou bien à de potentiels produits de décomposition, mais bien à la présence de  $\text{Mn}^{n+}$  dans le matériau étudié, avec  $n$  supérieur à 3.

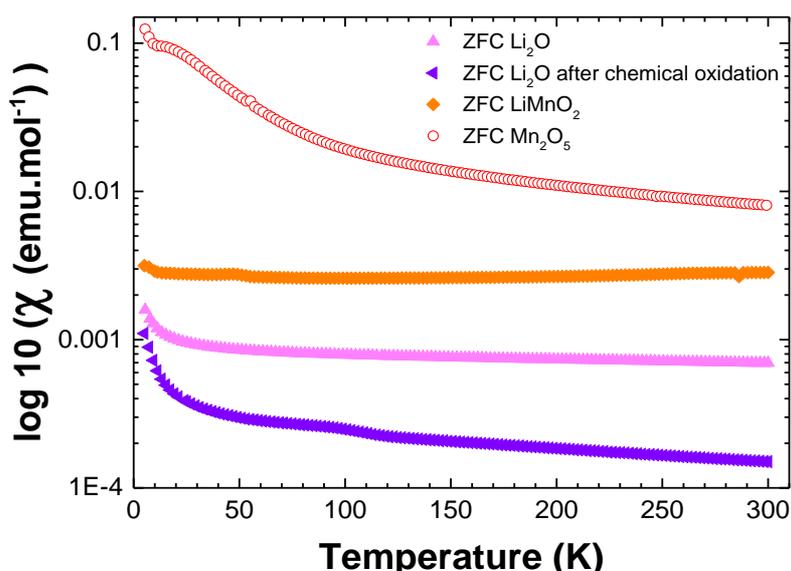


Figure 2.28 : Comparaison des susceptibilités magnétiques (ZFC), des différents matériaux :  $\text{Mn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Li}_2\text{O}$  oxydé chimiquement avec  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ .

En exploitant les courbes de susceptibilité magnétiques  $\chi$ , nous pouvons répondre à certaines hypothèses.

En effet, en supposant que l'oxydation de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  ( $\text{Li}4$ ) résulte en réalité en un mélange de  $\{\text{'Mn}_2\text{O}_5' + \text{LiMnO}_2\}$  au lieu de seulement  $\text{'Mn}_2\text{O}_5'$  ( $\text{Li}0$ ), les courbes de susceptibilités magnétiques inverses peuvent être réinterprétées (Figure 2.29) en combinant les données expérimentales de chacun des matériaux  $\text{Mn}_2\text{O}_5$  et  $\text{LiMnO}_2$ .

D'une part, nous avons mesuré l'évolution de l'aimantation en fonction de la température du matériau  $\text{'Mn}_2\text{O}_5'$ , qui nous donne un moment magnétique effectif de  $3.37 \mu_B/\text{Mn ion}$ . D'autre part, nous avons mesuré l'évolution de l'aimantation en fonction de la température du matériau  $\text{LiMnO}_2$  qui a été utilisé en tant que réactif au cours de la synthèse. Puis, en considérant le signal magnétique relatif au mélange de ces deux matériaux dans les proportions  $\{50\% \text{'Mn}_2\text{O}_5' + 50\% \text{LiMnO}_2\}$ , nous constatons que le moment magnétique effectif est de l'ordre de  $5.5 \mu_B/\text{Mn ion}$ , ce qui équivaut à  $\text{Mn}^{2.4+}$ . Ce résultat est très différent de celui obtenu si l'on considère la présence de  $\text{'Mn}_2\text{O}_5'$  pur. Cette expérience a donc également permis de valider l'activité du couple redox  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ .

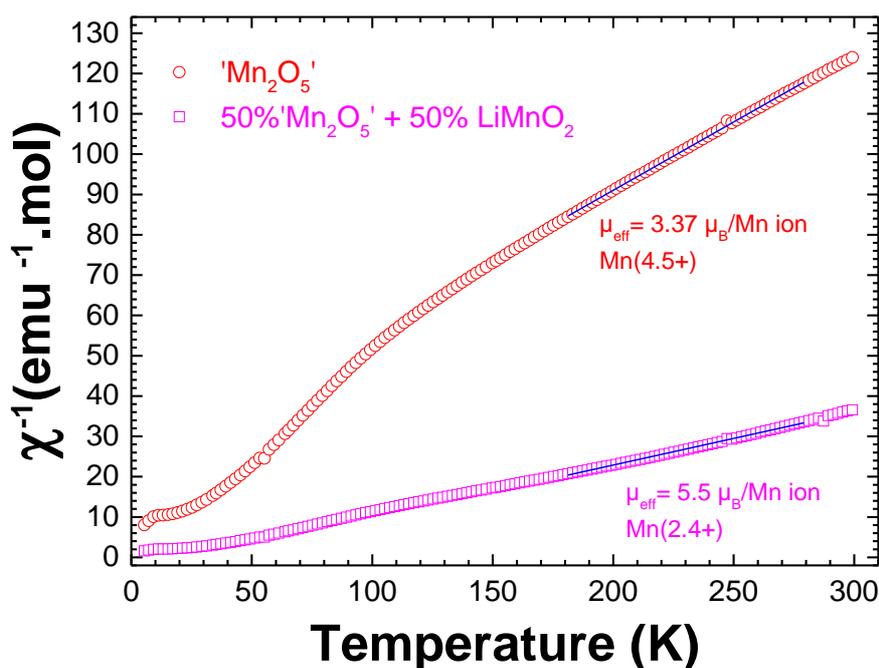


Figure 2.29 : Comparaison des courbes d'inverse de susceptibilité magnétique de  $\text{Li}0$  en considérant la masse moléculaire du  $\text{Mn}_2\text{O}_5$  d'une part, et d'un mélange hypothétique ( $\text{Li}0$  et  $\text{LiMnO}_2$ ) en considérant la masse moléculaire du mélange d'autre part.

À ce stade de notre étude, rappelons que la valence 5+ pour le manganèse est relativement rare. Après avoir détaillé les principales caractérisations de la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  ainsi que des phases oxydées  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$ , nous allons maintenant nous intéresser aux optimisations de ce matériau, et leurs impacts sur les performances électrochimiques.

## F. Discussions et conclusion

L'étude structurale du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (Li4), par diffraction des rayons X, diffraction des neutrons et par PDF, nous indique que ce composé obtenu à l'échelle nanométrique cristallise avec une structure de type *rock salt*, dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  avec un paramètre de maille  $a$  de 4.17 Å. Ainsi, la valeur de la distance manganèse - oxygène  $d_{\text{Mn}^{n+}-\text{O}}$  dans cet oxyde surlithié contenant du  $\text{Mn}^{3+}$  dans une configuration octaédrique (toujours en haut spin) est égale à 1.95 Å d'après l'analyse PDF de la phase *as prepared*.

Le Tableau 2.5 et la Figure 2.30 répertorient d'une part les valeurs des rayons ioniques<sup>15</sup>  $r$  relatives aux cations  $\text{Mn}^{n+}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{5+}$  et  $\text{Mn}^{7+}$ ), et d'autre part les distances manganèse - oxygène  $d_{\text{Mn}^{n+}-\text{O}}$  théoriques (obtenues à partir des rayons ioniques des ions  $\text{Mn}^{n+}$  et des ions  $\text{O}^{2-}$ ) ainsi que des valeurs moyennes déterminées dans la littérature pour certains oxydes de manganèse.

La valeur  $d_{\text{Mn}^{n+}-\text{O}}$  pour le composé *as prepared* Li4 est inférieure de 4 % par rapport à la distance théorique qui est de 2.04 Å. Malgré des valeurs très acceptables en considérant les rayons ioniques au sein du matériau, il néanmoins important de souligner, que dans cet oxyde de manganèse lithié, le caractère covalent est plus adapté au détriment du caractère ionique.

Tableau 2.5 : Récapitulatif des rayons ioniques et des distances Mn-O (théoriques et expérimentales) en fonction de l'état d'oxydation du manganèse

	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Mn}^{4+}$	$\text{Mn}^{5+}$	$\text{Mn}^{7+}$
Ionic radius $r$ (Å) (configuration)	0.83 (octa, HS)	0.64 (octa, HS)	0.53 (octa, HS)	0.33 (tetra)	0.25 (tetra)
Distance $d_{\text{Mn}^{n+}-\text{O}}$ : $r^{\text{Mn}^{n+}} + r^{\text{O}^{2-}}$ (Å)	2.23	2.04	1.93	1.73	1.65
Average distance $d_{\text{Mn}^{n+}-\text{O}}$ in the literature (Å)	2.24 in $\text{MnO}^{21}$ , $\text{Li}_2\text{MnO}_2^{22}$	1.98 in $\text{LiMnO}_2^{23}$ $\text{Mn}_2\text{O}_3^{24}$ , $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4^{25}$	1.92 in $\text{Li}_2\text{MnO}_3^{26}$ , $\text{MnO}_2^{27}$	1.61 in $\text{K}_3\text{MnO}_4^{28}$	1.60 in $\text{LiMnO}_4^{29}$ , $\text{Mn}_2\text{O}_7^{30}$ , $\text{KMnO}_4^{31}$

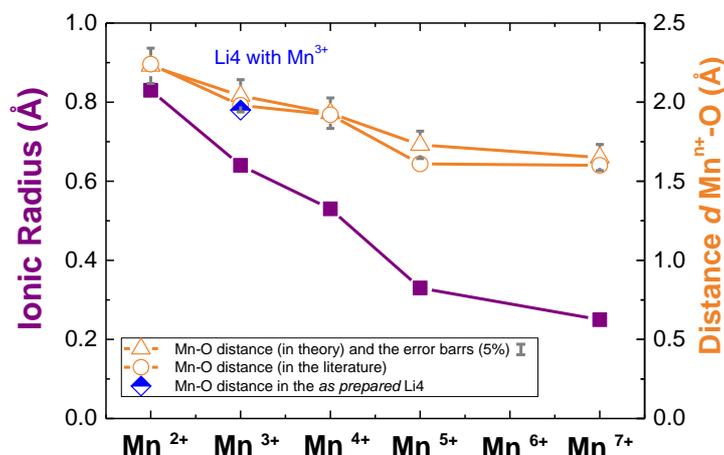


Figure 2.30 : Rayons ioniques et des distances Mn-O (théoriques et expérimentales) en fonction de l'état d'oxydation du manganèse

L'étude préliminaire de la PDF n'a cependant pas permis de déterminer les distances  $d_{\text{Mn}^{n+}-\text{O}}$  au sein des matériaux oxydés : oxydé électrochimiquement référencé Li1 (avec un degré d'oxydation du manganèse de 4.2+ d'après les mesures de magnétisme) et celui oxydé chimiquement référencé Li0 avec du  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  (avec un degré d'oxydation du manganèse de 4.5+ d'après les mesures de magnétisme).

Bien qu'une diminution du paramètre de maille soit observée, les nombreuses corrélations rendent difficile la détermination de ce dernier. Les premiers résultats indiquent que l'extraction du lithium de la structure (dans les matériaux oxydés) semble augmenter la distorsion de la structure locale. Afin d'obtenir des informations complémentaires, il sera nécessaire par la suite de créer des modèles de la structure locale distordue, en prenant en compte les compositions en lithium déterminées précédemment, puis affiner les PDFs.

Dans ce chapitre, nous avons étudié du point de vue chimique et structural l'évolution en cyclage de la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ . Ce matériau est extrêmement difficile à caractériser finement à cause de son caractère nanométrique et désordonné. Un gros travail de caractérisations plus fines telles que l'EXAFS ou des analyses XPS devra être effectué pour confirmer le mécanisme proposé. Néanmoins, d'après nos premiers résultats, il semble que ce matériau puisse cycliser réversiblement sur près de trois ions lithium avec la participation des couples redox suivants :  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  et  $\text{O}_2/\text{O}_2^{2-}$ . Ce résultat n'est par ailleurs pas surprenant si l'on se réfère au mécanisme démontré par C. Delmas dans le cadre de la formation in situ d'une structure de type *rock salt* désordonnée<sup>32,33</sup> obtenue lors de la réduction complète de la phase  $\text{V}_2\text{O}_5$ . En effet, pour ce matériau, la réduction complète jusqu'à un potentiel de 1,2 V versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$  permet d'insérer trois ions lithium avec la formation de la phase  $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$  qui peut être indexée dans le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  avec un paramètre de maille de 4,10 Å (Figure 2.31). Une fois la phase formée, le cyclage présente un processus de type solution solide réversible.

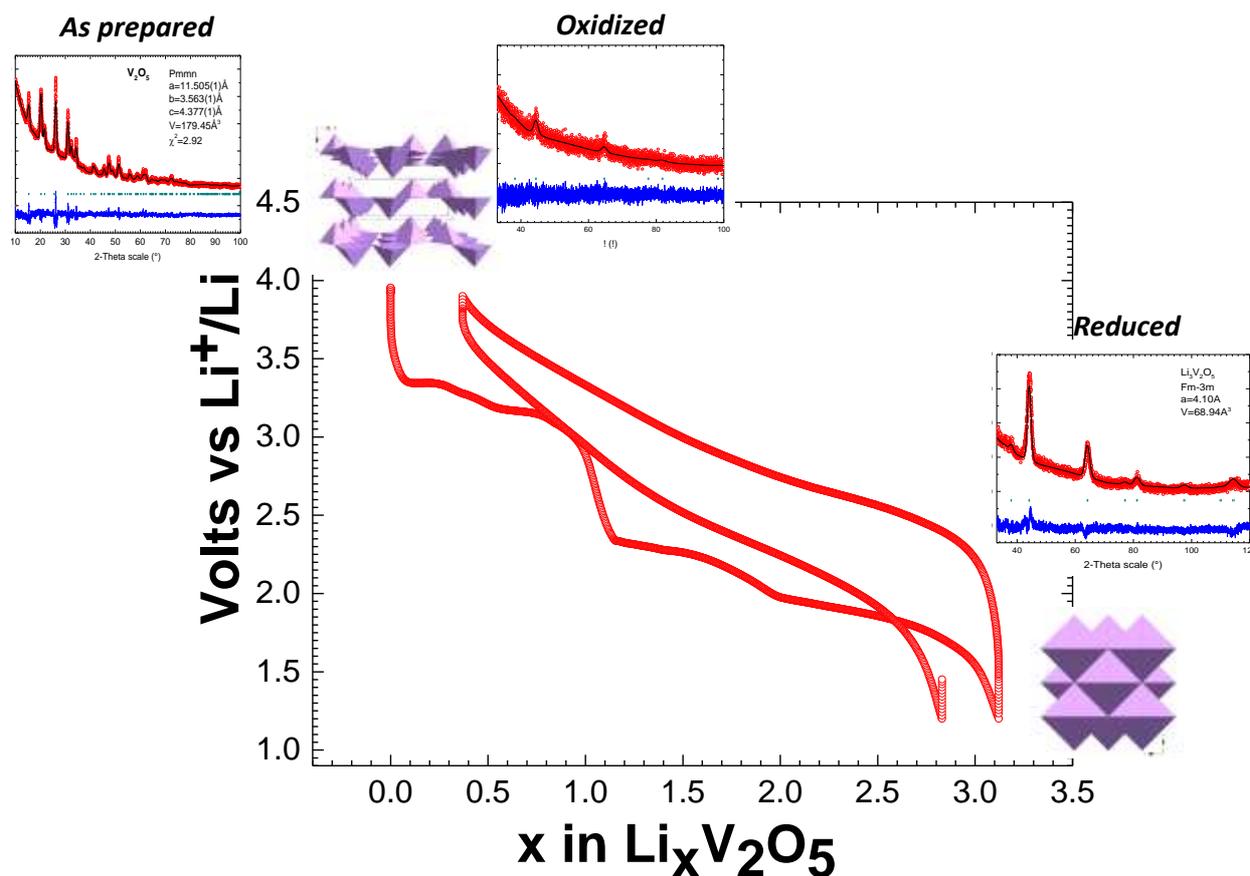


Figure 2.31: Courbe de cyclage galvanostatique (1  $\text{Li}^+$  en 10 heures), de la phase *as prepared*  $\text{V}_2\text{O}_5$  entre 1.2 et 4 V, avec les structures et les diffractogrammes de DRX des matériaux *as prepared*  $\text{V}_2\text{O}_5$ , après oxydation électrochimique et après réduction électrochimique  $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ .

Dans le cas du vanadium, d'autres études sur  $\text{Li}_2\text{VO}_3$ <sup>34,35</sup> ou encore sur  $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{V}_{0.4}\text{O}_2$ <sup>36</sup>, révèlent que les structures de type *rock salt* désordonnées présentent un grand intérêt dans le stockage de l'énergie ; en effet, elles présentent une bonne réversibilité et stabilité, ainsi qu'une faible variation du volume de la maille au cours des processus de délithiation et de relithiation. Dans ces derniers, les ions lithium ainsi que les cations de métaux de transition sont distribués de manière aléatoire dans des sites cristallographiques équivalents (sites de Wyckoff 4a) ; et de manière analogue, le réseau compact anionique (constitué des sites de Wyckoff 4b) est exclusivement occupé par des atomes d'oxygène. De plus, dans ces matériaux, il est important de noter que l'oxygène n'intervient pas dans le processus redox. Seul le vanadium participe aux processus électrochimiques, en faisant intervenir les couples redox  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  avec un changement probable de coordination entre  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{5+}$ .

## Références bibliographiques

- [1] J.M. Tarascon, N. Recham, M. Armand, J.N. Chotard, P. Barpanda, W. Walker and L. Dupont. *Chemistry of Materials*, 22, 724-739 (2010).
- [2] M. Pollet, M. Blangero, J.P. Doumerc, R. Decourt, D. Carlier, C. Denage and C. Delmas. *Inorganic Chemistry*, 48, 9671-9683 (2009).
- [3] M. Sathiya, K. Ramesha, G. Rouse, D. Foix, D. Gonbeau, A. S. Prakash, M. L. Doublet, K. Hemalatha and J.M. Tarascon. *Chemistry of Materials*, 25, 1121-1131 (2013).
- [4] M. Sathiya, G. Rouse, K. Ramesha, C. P. Laisa, H. Vezin, M. T. Sougrati, M.L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A. S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont and J.M. Tarascon. *Nature Materials*, 12, 827-835 (2013).
- [5] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, K. Dohil, S. Belin, L. Bourgeois, E. Suard, F. Weill and C. Delmas. *Journal of the Electrochemical Society*, 160, A786-A792 (2013).
- [6] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannesiez, F. Weill and C. Delmas. *Journal of Power Sources*, 236, 250-258 (2013).
- [7] J. M. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel and G. Amatucci. *Journal of Solid State Chemistry*, 147, 410-420 (1999).
- [8] H. Chen and M. Saiful Islam. *Chemistry of Materials*, DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02870 (2016).
- [9] S. Venkatraman and A. Manthiram. *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 4244-4250 (2004).
- [10] Y.D. Perfiliev. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 246, 21-25 (2000).
- [11] M. Uchida and H. Tanaka. *Physical Review B*, 66, 054429 (2002).
- [12] H. Tsujii, B. Andraka, M. Uchida, H. Tanaka and Y. Takano. *Physical Review B*, 72, 214434 (2005).
- [13] M. B. Stone, M. D. Lumsden, Y. Qiu, E. C. Samulon, C. D. Batista and I. R. Fisher. *Physical Review B*, 77, 134406 (2008).
- [14] M. B. Stone, M. D. Lumsden, S. Chang, E. C. Samulon, C. D. Batista and I. R. Fisher. *Physical Review Letters*, 100, 237201 (2008).
- [15] R.D. Shannon. *Acta Crystallographica*, A32, 751-767 (1976).
- [16] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 593, John Wiley and Sons (1971).
- [17] D.I. Khomskii. *Transition Metal Compounds*, 105-108, Cambridge University Press (2014).
- [18] M.A. Korotin, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii and G.A. Sawatzky. *Physical Review Letters*, 80, 4305-4308 (1998).
- [19] Y. Shi, P.F. Ndione, L.Y. Lim, D. Sokaras, T.C. Weng, A. R. Nagaraja, A.G. Karydas, J.D. Perkins, T.O. Mason, D.S. Ginley, A. Zunger and M.F. Toney. *Chemistry of Materials*, 26, 1867-1873 (2014).
- [20] J. Lu, H.J. Jung, K.C. Lau, Z. Zhang, J.A. Schlueter, P. Du, R.S. Assary, J. Greeley, G.A. Ferguson, H.H. Wang, J. Hassoun, H. Iddir, J. Zhou, L. Zuin, Y. Hu, Y.K. Sun, B. Scrosati, L.A. Curtiss and K. Amine. *ChemSusChem*, 6, 1196-1202 (2013).
- [21] S. Sasaki, K. Fujino and Y. Takeuchi. *Proceedings of the Japan Academy*, 55, 43-48 (1979).
- [22] W.I.F. David, J.B. Goodenough, M.M. Thackeray and M.G.S.R. Thomas. *Revue de Chimie Minérale*, 20, 636-642 (1983).

- [23] Y. Idemoto, T. Mochizuki, K. Ui and N. Koura. *Journal of the Electrochemical Society*, 153, A418-A424 (2006).
- [24] S. Geller. *Acta Crystallographica B*, 27, 821-828 (1971).
- [25] J.B. Goodenough, M.M. Thackeray, W.I.F. David and P.G. Bruce. *Revue de Chimie Minérale*, 21, 435-455 (1984).
- [26] M. Jansen and R. Hoppe. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 397, 279-289 (1973).
- [27] W.H. Baur. *Acta Crystallographica B*, 32, 2200-2204 (1976).
- [28] R. Olazcuaga, J.M. Reau, G. Le Flem and P. Hagemuller. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 412, 271-280 (1975).
- [29] D. Fischer, R. Hoppe, W. Schaefer and K.S. Knight. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 619, 1419-1425 (1993).
- [30] A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs and B. Hettich. *Angewandte Chemie*, 99, 160-161 (1987).
- [31] G.J. Palenik. *Inorganic Chemistry*, 6, 503-507 (1967).
- [32] J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, C. Delmas, J.P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely and J. Labat. *Solid State Ionics*, 78, 143-150 (1995).
- [33] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen and S. Skaarup. *Solid State Ionics*, 76, 15-21 (1995).
- [34] V. Pralong, V. Gopal, V. Caignaert, V. Duffort and B. Raveau. *Chemistry of Materials*, 24, 12-14 (2012).
- [35] R. Chen, S. Ren, M. Yavuz, A.A. Guda, V. Shapovalov, R. Witter, M. Fichtner and H. Hahn. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 17288-17295 (2015).
- [36] N. Yabuuchi, M. Takeuchi, S. Komaba, S. Ichikawa, T. Ozaki and T. Inamasu. *Chemical Communications*, 52, 2051-2054 (2016).



## ***Chapitre 3 :***

# ***Étude électrochimique du matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$***



## Table des matières

<b>A. Introduction.....</b>	<b>89</b>
<b>B. Cyclages galvanostatiques à un régime lent (C80) et réversibilité .....</b>	<b>90</b>
1. Cyclage à C/80.....	90
2. Étude de la sensibilité à l'air.....	93
<b>C. Performances électrochimiques à différents régimes .....</b>	<b>94</b>
1. Cyclages à différents régimes.....	95
a. Cyclage à C/40.....	95
b. Cyclage à C/20.....	96
c. Cyclage à C/4 .....	97
2. Stabilité, réversibilité et performances en fonction du régime .....	98
<b>D. Etude en mode intermittent .....</b>	<b>100</b>
1. Étude de PITT .....	100
2. Étude de GITT .....	103
<b>E. Montage en demi-piles boutons .....</b>	<b>107</b>
1. Configuration mettant en jeu un liant et une compression.....	107
2. Absence de liant et de compression.....	109
a. Matériau avec l'ajout de carbone après 15 heures de broyage .....	109
b. Matériau avec l'ajout de carbone après 18 heures de broyage .....	111
c. Matériau broyé pendant 30 heures sans carbone.....	111
d. Matériau synthétisé à partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .....	112
<b>F. Montage en éléments complets .....</b>	<b>113</b>
1. Dispositif à deux électrodes.....	113
2. Utilisation d'une électrode de référence .....	116
<b>G. Conclusions et perspectives.....</b>	<b>118</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>120</b>



## A. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé ce nouveau composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  en montrant notamment la possibilité d'extraire 3.6 ions lithium de ce matériau en première charge au potentiel moyen de 3.3 V, générant ainsi une capacité de l'ordre de 440 mAh/g, i.e. pouvant fournir une densité d'énergie de l'ordre de 1155 Wh/kg. Une telle performance est le double des performances actuelles. Il est donc extrêmement important de bien caractériser ce matériau au niveau électrochimique et c'est pourquoi nous avons choisi de dédier un chapitre entier à cette étude. Dans un premier temps (parties A, B et C) nous détaillerons nos résultats obtenus en cellules de laboratoire (de type Swagelok®), puis nous étudierons ce matériau en demi-pile bouton (partie D) ainsi qu'en cellule complète en bouton (partie E). L'ensemble des techniques électrochimiques et le matériel utilisé, ainsi que la préparation des électrodes (avec notamment l'ajout de 28 % en masse de carbone au matériau actif, pour améliorer la diffusion électronique) sont présentées en Annexe 1.

Bien que toutes les synthèses aient été réalisées par broyage à haute densité d'énergie, afin d'obtenir des matériaux homogènes et nanostructurés, nous avons pu constater une disparité des résultats électrochimiques. En effet, pour un même échantillon, il a parfois été possible d'observer des courbes de cyclages différentes, révélant notamment des capacités réversibles et irréversibles inhabituelles. Afin de caractériser et de représenter au mieux un matériau, nous avons monté au minimum cinq batteries pour chaque échantillon, ce qui nous a permis d'exclure des résultats non représentatifs parmi un panel de données.

Les raisons pouvant éventuellement expliquer une non reproductibilité des résultats électrochimiques pour des conditions de cyclage identiques, sont multiples. Parmi les raisons possibles, nous pouvons considérer, au niveau du matériau, des problèmes d'hétérogénéités de la composition, de la morphologie (taille de particules), de la nanostructuration et de la réaction de carboréduction entre le carbone et la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ . Au niveau de la cellule électrochimique, des défauts d'étanchéité peuvent également avoir un impact sur les résultats.

Dans la suite du manuscrit, nous ferons référence au terme OCV Open Circuit Voltage (tension en circuit ouvert) qui correspond au potentiel électrochimique d'équilibre des espèces aux électrodes, et dépend donc de la composition du matériau. Cette valeur de la tension initiale (de même après une période de repos), c'est-à-dire la tension à vide avant de commencer le cyclage, est directement visible sur les courbes électrochimiques.

À la fin des charges (et décharges) successives ou dans les mesures de GITT, nous effectuons des périodes de relâche, au cours desquelles le potentiel de la batterie tend vers le potentiel électrochimique (retour vers un état d'équilibre si le temps de la période de relâche est suffisamment long). Ce potentiel d'équilibre électrochimique varie en fonction du stade de vieillissement (calendaire et en cyclage) de la batterie. Ce vieillissement peut avoir plusieurs origines : une dégradation des contacts entre les grains de matière, des réactions de décomposition de l'électrolyte à l'interface électrode/électrolyte, la dissolution du matériau. Afin de vérifier la stabilité du matériau dans l'électrolyte, nous l'avons placé pendant deux semaines en suspension dans le  $\text{LiPF}_6$  1M dissous dans un mélange de solvants organique EC/EMC (3/7), et aucune dissolution du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  n'a été observée.

## B. Cyclages galvanostatiques à un régime lent (C80) et réversibilité

### 1. Cyclage à C/80

Pour les cyclages en mode galvanostatique (entre 1.2 V et 4.8 V), nous avons progressivement augmenté la tension de coupure en charge de 4.4 V au 1<sup>er</sup> cycle, puis 4.6 V au 2<sup>ème</sup> cycle et 4.8 V au 3<sup>ème</sup> cycle et aux cycles suivants. Cette oxydation par palier permet d'activer le matériau, de minimiser les dégradations de l'électrolyte ( $\text{LiPF}_6$  1M + EC/EMC) à haut potentiel et de diminuer les effets de gonflement du matériau en cyclant directement jusqu'à 4.8 V. Nous avons cependant étudié les performances électrochimiques de quelques batteries en oxydant directement jusqu'à 4.8 V lors de la première charge (sans les charges progressives). Les performances électrochimiques obtenues ne sont pas fortement améliorées. En effet dans de telles conditions, un gain de 50 mAh/g en première charge est observé, sans aucune augmentation de la capacité réversible ; et au contraire, nous dénotons que la capacité irréversible a été augmentée d'environ 60 mAh/g au premier cycle (ce qui correspond à 1.2 ions  $\text{Li}^+$  non réinsérés dans la matrice).

Afin d'amorcer l'optimisation et surtout la compréhension de ce nouveau composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  en tant que matériau de cathode, il a été nécessaire de réaliser, dans un premier temps, une étude électrochimique à un régime lent. Nous avons travaillé à un régime de C/80, c'est-à-dire avec l'insertion (et l'extraction) d'un lithium en 20 heures, ce qui équivaut à une charge (et une décharge) complète en 80 heures, afin de laisser suffisamment de temps au système pour que les phénomènes redox s'établissent pendant les charges et décharges successives.

À un régime de C/80, la courbe électrochimique reportée sur la Figure 3.1.a indique une bonne réversibilité avec une capacité irréversible au premier cycle de 67 mAh/g (0.55 ions  $\text{Li}^+$  non réinséré dans la matrice à la fin du premier cycle). Le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , caractérisé par une OCV de 1.9 V à l'état initial, présente une capacité réversible en décharge d'environ 330 mAh/g après les trois premiers cycles (Figure 3.1.b). Lors du premier cycle, une polarisation importante de 400 mV est observée, puis celle-ci décroît jusqu'à 250 mV au 3<sup>ème</sup> cycle. La polarisation au cours du cyclage (qui correspond à la différence entre le potentiel moyen en charge et le potentiel moyen en décharge) a été déterminée d'une part par lecture des courbes électrochimiques (Figure 3.1.a), et d'autre part d'après le potentiel des pics observés au cours des charges et des décharges, sur les courbes de voltamétrie cyclique et les courbes dérivées (Figures 3.2 et 3.3 respectivement).

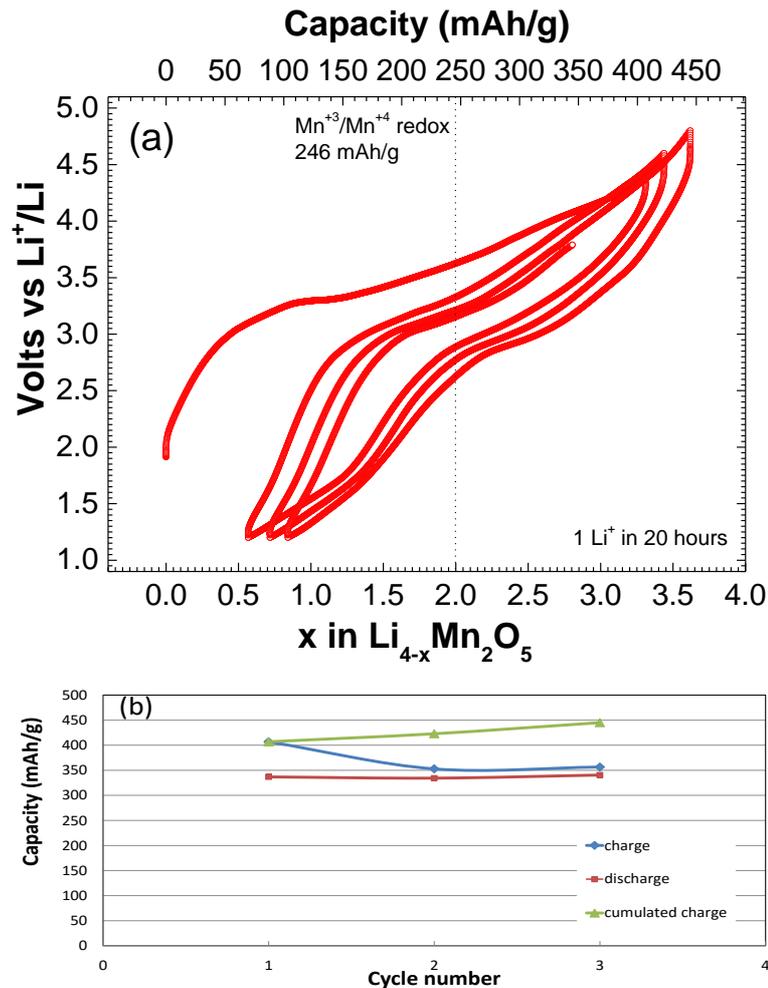


Figure 3.1 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.8 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , avec l'ajout de 5 % de carbone après 15 heures de mécanosynthèse (a) et l'évolution en cyclage correspondante (b).

L'évolution en cyclage pour ce régime sur les trois premiers cycles montre une très bonne stabilité de la capacité de décharge. Nous avons également reporté l'évolution de la capacité de charge cumulée au cours du cyclage, c'est à dire la capacité de charge du cycle (n) moins la capacité de décharge (n) à laquelle on ajoute la capacité de charge du cycle (n+1). Dans une demi-pile (c'est-à-dire en utilisant une contre électrode de lithium), l'état de charge cumulée donne des informations sur le stade d'évolution de l'électrode de travail. Les variations de la capacité de charge cumulée donnent également des informations sur l'électrolyte et les réactions parasites ayant lieu au cours des cyclages. Ce calcul de la capacité de charge cumulée nous permet d'évaluer une éventuelle contribution de l'oxydation de l'électrolyte. Dans le cas présent, nous constatons que la capacité de charge cumulée augmente au cours des trois premiers cycles, suggérant une dégradation de l'électrolyte.

Les courbes de voltamétrie cyclique des dix premiers cycles obtenus à un régime de 0.1 mV/s (sur la Figure 3.2) et les courbes dérivées des quatre premiers cycles (sur la Figure 3.3) et les courbes indiquent que les phénomènes redox :  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  et  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  sont réversibles (processus explicités dans le Chapitre II). Seul le premier cycle met en évidence des processus plus désordonnés et diffus.

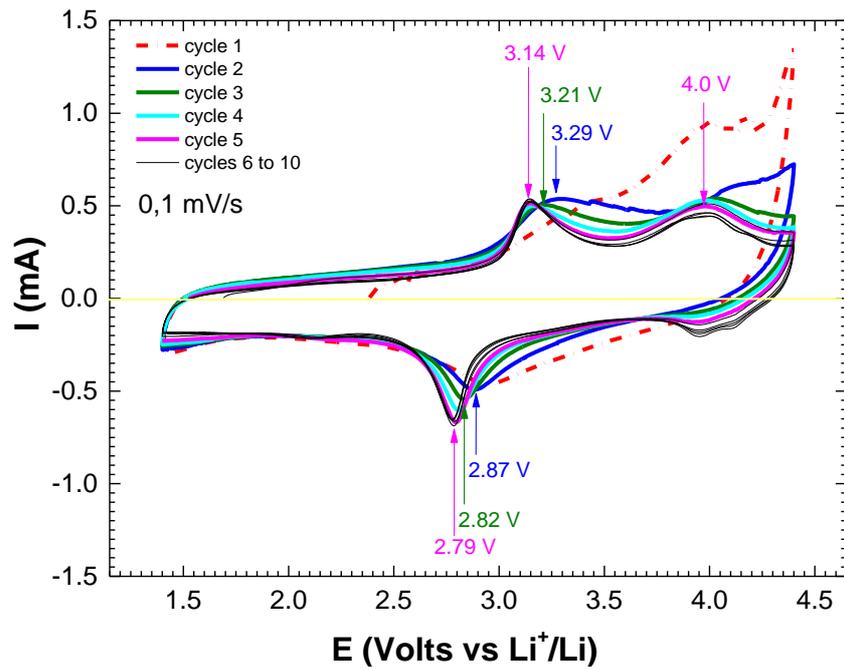


Figure 3.2 : Courbes de voltampérométrie cyclique des 10 premiers cycles du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , à un régime de 0.1 mV/s

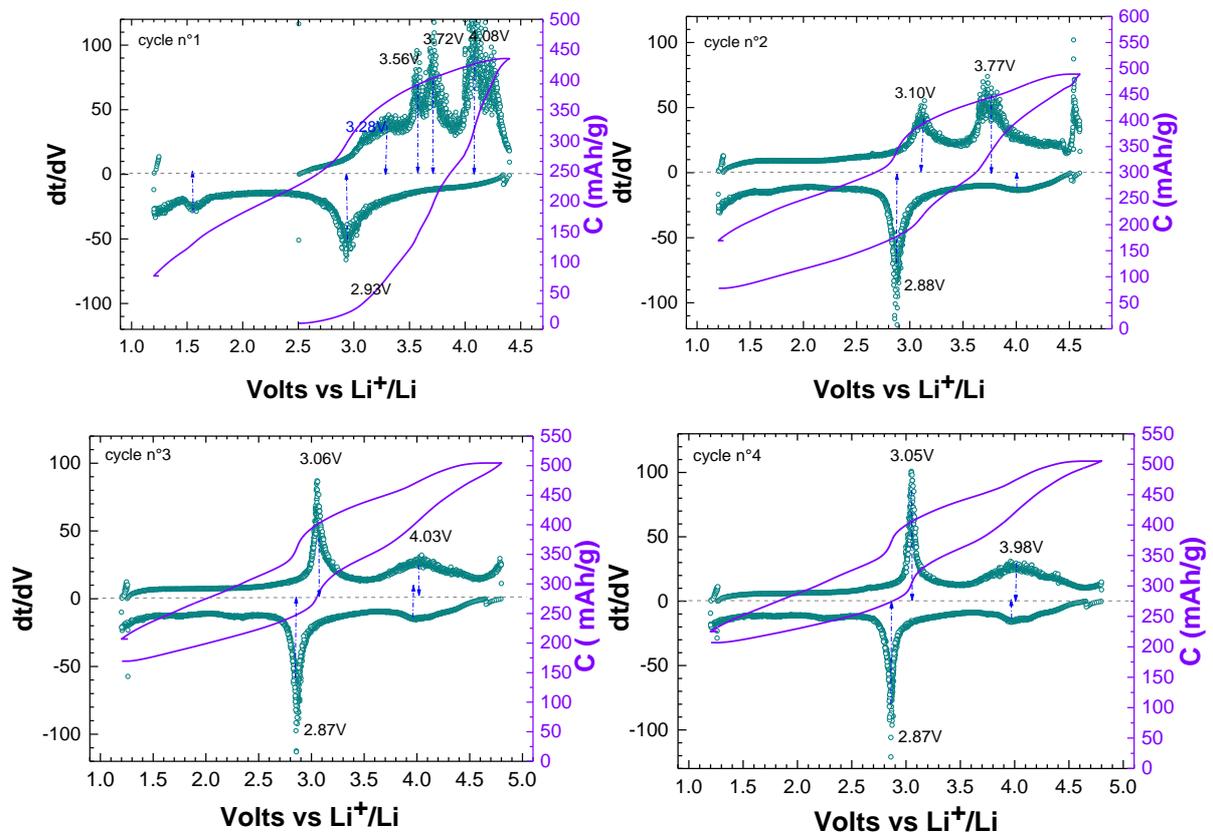
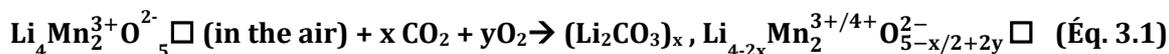


Figure 3.3 : Courbes dérivées  $dt/dV$  des 4 premiers cycles du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , à un régime de C/80, ainsi que l'évolution de la capacité en fonction du potentiel

Lors de la charge, le pic relatif au couple redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  a lieu à des potentiels légèrement inférieurs au cours des cycles successifs, et il en est de même lors des décharges. D'après ces résultats, nous pouvons supposer que l'activité électrochimique des groupements oxo-peroxo est réversible et que par conséquent leur contribution a lieu tout au long des cyclages, bien qu'une atténuation des processus soit observée. Ces observations sont en accord avec les phénomènes ayant lieu dans les matériaux  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMO}_2$ , dans lesquels l'oxydation des atomes d'oxygène au cours de la charge est observée, grâce à des caractérisations de XPS par exemple (rappelé dans le Chapitre 1, dans la partie relative à l'oxygène en tant que centre redox).

## 2. Étude de la sensibilité à l'air

La sensibilité à l'air (à l'humidité de l'air et à la carbonatation) de ce matériau surlithié  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  a été mise en évidence notamment du point de vue électrochimique. En effet, des batteries ont été réalisées avec de la matière active ayant été au contact de l'air pendant plusieurs semaines. La carbonatation des échantillons non stockés sous atmosphère inerte n'a pas pu être mise en évidence directement sur les diffractogrammes de DRX. Aucun pic cristallographique supplémentaire à ceux de la phase cubique de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (par exemple, des pics liés aux carbonates de lithium) n'a été observé. Cependant la présence de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sous forme amorphe à la surface du matériau, non visible par DRX, n'est pas à exclure. Un faible déplacement (d'environ  $1^\circ$ ) des pics cristallographiques lié au plan (200) à  $2\theta=43.5^\circ$  et (220) à  $2\theta=63.5^\circ$  vers les grands angles a néanmoins été détecté sur le matériau stocké à l'air. Cela suggère décomposition du matériau (Équation 3.1):



Ce processus d'oxydation a également été validé par les dosages redox iodométriques. Dans le matériau initial l'état d'oxydation du manganèse est de  $3.00 + (\pm 0.05)$  alors que dans le matériau au contact de l'air est de  $3.10 + (\pm 0.05)$ .

En ce qui concerne la caractérisation électrochimique à un régime de C/80 (Figure 3.4), nous constatons tout d'abord que le potentiel OCV est beaucoup plus élevé que dans le matériau ayant été isolé de l'air : 3 V au lieu de 2 V habituellement, ce qui confirme ainsi l'oxydation du manganèse dans le matériau. De plus, en termes de performances électrochimiques, nous constatons une baisse de la capacité en première charge à 270 mAh/g (2.2 ions  $\text{Li}^+$  extraits). Contrairement aux courbes électrochimiques obtenues pour les matériaux  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  conservés à l'abri de l'air, un long plateau équivalent à une contribution de 100 mAh/g est observé à 4.1 V. À un tel potentiel, nous avons l'oxydation du  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{5+}$ , ainsi que l'oxydation de l'oxygène, qui est dans ce cas-là probablement accentué. En effet, la présence du plateau indique probablement un réarrangement structural, avec la libération de  $\text{O}_2$  et/ou la formation de groupements oxo-peroxo comme nous l'avons évoqué pour de nombreux matériaux tels que les NMC<sup>1</sup> et les matériaux à base de ruthénium<sup>2</sup> par exemple.

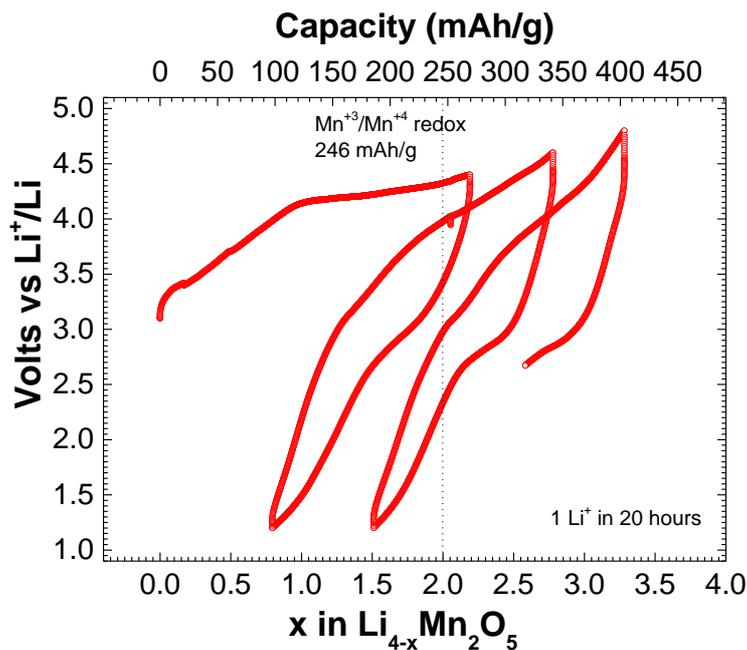


Figure 3.4 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.8 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  ayant été stocké à l'air

La réversibilité en cyclage est nettement réduite, la polarisation est fortement augmentée (plus de 600 mV au deuxième cycle) et seulement 1.77 ions  $\text{Li}^+$  sont extraits au cours de la 3<sup>ème</sup> charge jusqu'à 4.8 V. L'hypothèse de la dégradation structurale au cours de la première charge à un potentiel supérieur à 4,1 V est en accord avec la chute des performances électrochimiques qui sont observées. Un phénomène de carbonatation de la surface du matériau est également envisagé, au vu de la surface spécifique  $S_{\text{spé}}$  élevée de  $6.14 \text{ m}^2/\text{g}$ , qui a été déterminée à l'aide du modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Afin de caractériser la présence de carbonates dans ce matériau surlithié, des dosages acido basiques ont été réalisés sur les échantillons  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , contenant 0 ou 5 % en masse de carbone. Les résultats sont abordés dans le Chapitre 4 sur l'optimisation du matériau.

Ainsi, nous avons pu en conclure que le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  est relativement sensible à l'air et à un régime lent de C/80, celui-ci présente une capacité réversible en décharge d'environ 330 mAh/g ainsi qu'une polarisation de 250 mV après quelques cycles.

### C. Performances électrochimiques à différents régimes

La tenue en cyclage à des régimes élevés est bien évidemment un des enjeux majeurs du point de vue industriel. Dans cette étude, nous avons testé quelques régimes supérieurs à C/80, mais ceux-ci ne sont pas comparables aux régimes utilisés dans les batteries déjà commercialisées. Cependant, les résultats sont prometteurs et encourageant pour l'optimisation de ce nouveau matériau en tant qu'électrode positive pour batteries Li-ion.

1. Cyclages à différents régimes

a. Cyclage à C/40

En augmentant le régime de C/80 à C/40 (équivalent à  $1\text{Li}^+$  en 10 heures), aucune chute considérable des performances électrochimiques n'est observée (Figure 3.5.a et Figure 3.5.b) et les performances sont d'ailleurs bien réversibles. Lors de la première charge, la capacité est de  $335\text{ mAh/g}$  ( $2.75\text{ Li}^+$  extraits jusqu'à  $4.4\text{ V}$ ).

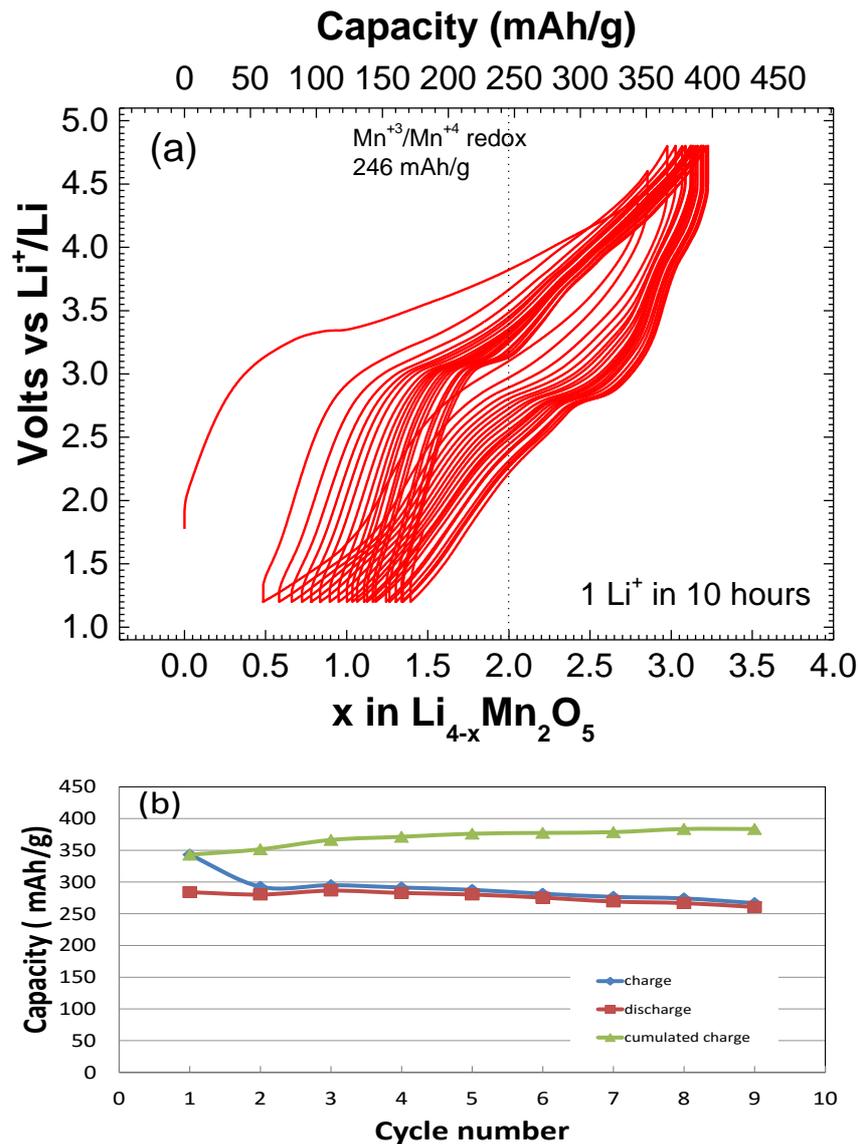


Figure 3.5 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/40 entre 1.2 V et 4.8 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , avec l'ajout de 5 % de carbone après 15 heures de mécanosynthèse (a) et capacités des cycles (b)

Après une dizaine de cycles, la capacité de décharge s'élève à  $270\text{ mAh/g}$  (sur la Figure 3.5.b) et la polarisation du premier cycle est de  $400\text{ mV}$  puis diminue jusqu'à  $300\text{ mV}$  après une dizaine de cycles. Nous observons que la capacité de charge cumulée est stable, ce qui ne révèle pas de problème de dégradation de l'électrolyte à haut potentiel. Tout comme dans les régimes plus lents (par exemple à C/80), nous cherchons à améliorer les chemins de percolation au sein

des matériaux afin de réduire la polarisation élevée qui reste encore un des paramètres essentiels dans l'étude. Les phénomènes de transferts ohmiques, de transferts de charge et de diffusion sont à l'origine de cette polarisation.

b. Cyclage à C/20

À un régime de C/20 (1  $\text{Li}^+$  en 5 heures, sur la Figure 3.6.a et Figure 3.6.b), la réversibilité est maintenue, et le matériau offre des capacités de décharge de 270 mAh/g, ce qui est similaire aux performances obtenues à un régime de C/40. On remarque néanmoins une plus grande capacité irréversible, d'environ 120 mAh/g après la première réduction électrochimique. La polarisation au premier cycle est quant à elle supérieure à 500 mV et décroît jusqu'à environ 300 mV après une dizaine de cycles.

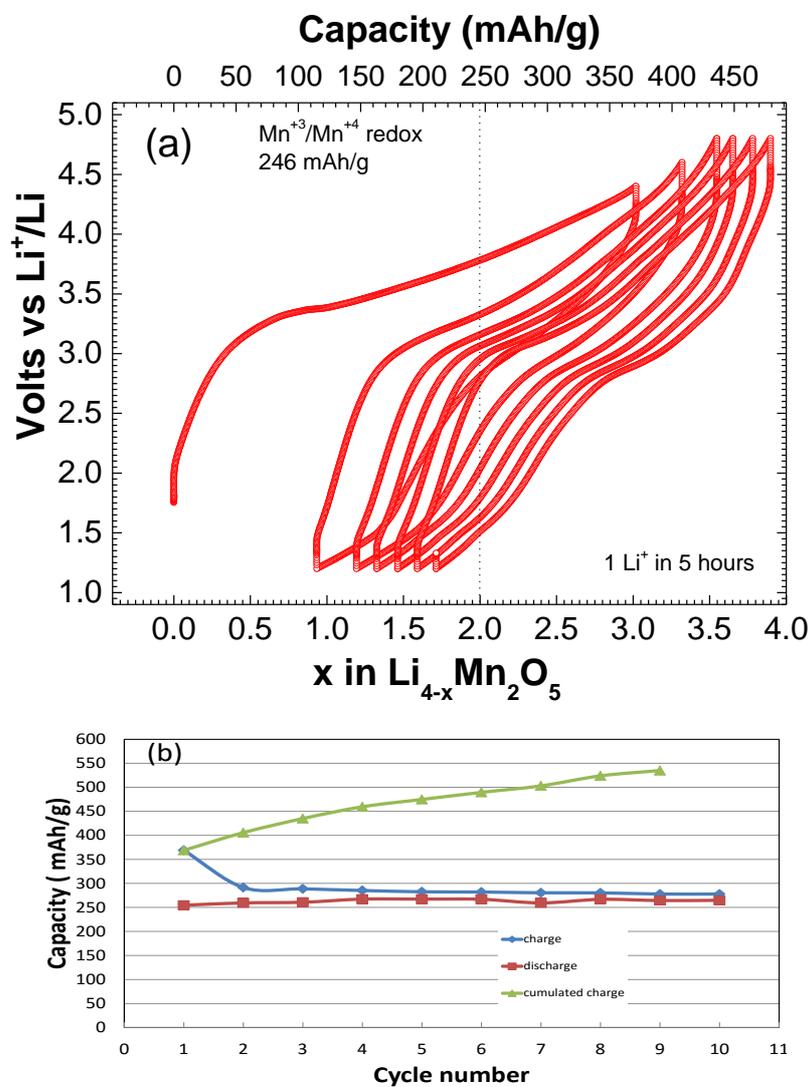


Figure 3.6 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/20 entre 1.2 V et 4.8 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , avec l'ajout de 5 % de carbone après 15 heures de mécanosynthèse (a) et capacités des cyclages (b)

Il est important de noter qu'en travaillant à un régime de C/20, nous observons un léger décalage qui s'incrémente au cours des cyclages non visible à plus faibles régimes ; cela indique une moins bonne réversibilité des processus électrochimique tout en ayant des capacités de décharge relativement satisfaisante de 270 mAh/g. De plus, la nette augmentation de la capacité de charge cumulée révèle une probable dégradation de l'électrolyte en cyclant à un régime rapide de C/20. Ce résultat est surprenant car généralement la dégradation de l'électrolyte est liée à la durée de charge à haut potentiel, or celle-ci décroît lorsque le régime de charge augmente. Cela pourrait également justifier les moins bonnes performances électrochimiques dues à des phénomènes d'oxydation de l'électrolyte, en comparaison avec les résultats obtenus pour des régimes de C/80 et C/40.

c. Cyclage à C/4

Les performances électrochimiques se dégradent très fortement en cyclant à un régime de C/4 (extraction d'un  $\text{Li}^+$  en 1 heure, sur la Figure 3.7). Lors de la première charge, les capacités sont divisées par deux, et s'élèvent à seulement 217 mAh/g et à 157 mAh/g lors de la 2<sup>ème</sup> charge. De plus, le phénomène de polarisation s'accroît à un tel régime, avec des valeurs supérieures à 700 mV lors du 1<sup>er</sup> cycle et s'accompagne d'une capacité irréversible importante par rapport au faible taux de lithiation en première charge.

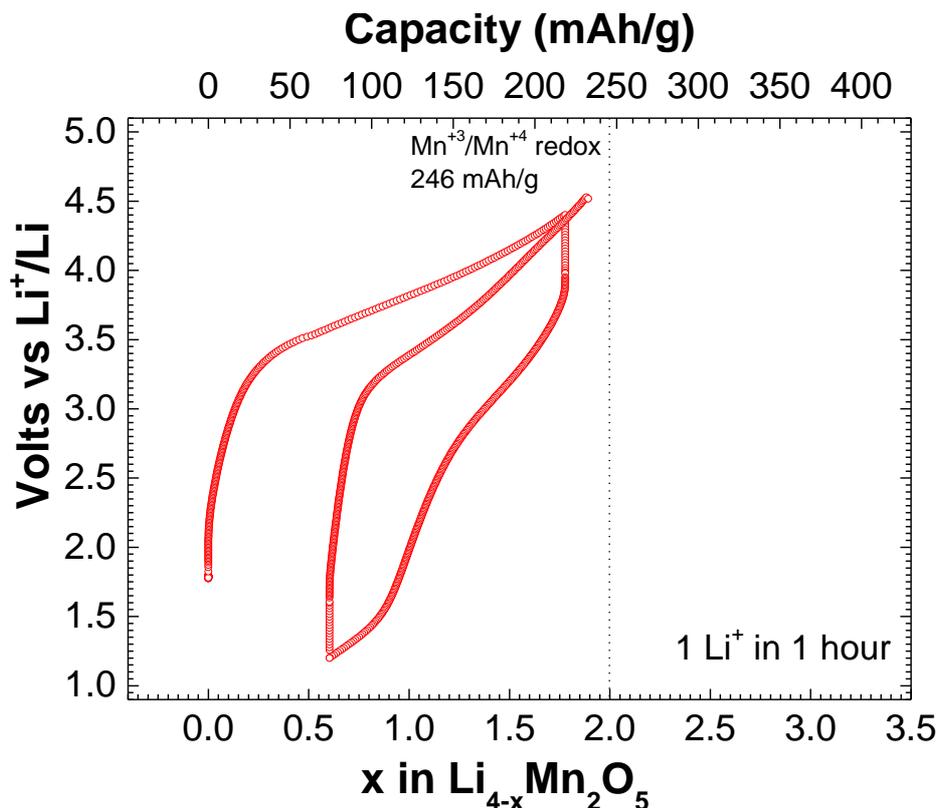


Figure 3.7 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/4 entre 1.2 V et 4.4 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , avec l'ajout de 5 % de carbone après 15 heures de mécanosynthèse

Le système ne fait intervenir que le couple redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , ce qui explique les moins bonnes performances ; les processus faradiques se produisant dans l'électrode ont lieu avec une cinétique trop rapide ce qui ne permet pas d'oxyder davantage le manganèse.

## 2. Stabilité, réversibilité et performances en fonction du régime

Suite à l'étude des performances électrochimiques du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  à différents régimes, en mode galvanostatique, nous pouvons déterminer l'influence du régime sur les capacités (en charge, décharge et irréversibles) et les phénomènes de polarisation.

La Figure 3.8 représente l'évolution de la capacité en charge et en décharge (lors des 3 premiers cycles), obtenue pour des batteries ayant cyclé à des régimes de C/80, C/40, C/20 et C/4. Notons cependant que ces performances ne concernent pas une unique batterie : les données sont relatives à 4 batteries différentes, chacune ayant cyclé à un régime constant. Par conséquent, il n'est pas possible avec cette figure de caractériser le phénomène de vieillissement du matériau (les 3 premiers cycles de 4 batteries différentes ont permis de tracer ces données).

Finalement, les meilleures performances électrochimiques sont obtenues à un régime lent de C/80, et nous constatons une légère baisse des capacités, de l'ordre de 50 mAh/g en cyclant à C/40 et C/20. En revanche, la perte en capacité est considérable pour les cyclages rapides à un régime de C/4 (chute de 200 mAh/g au premier cycle).

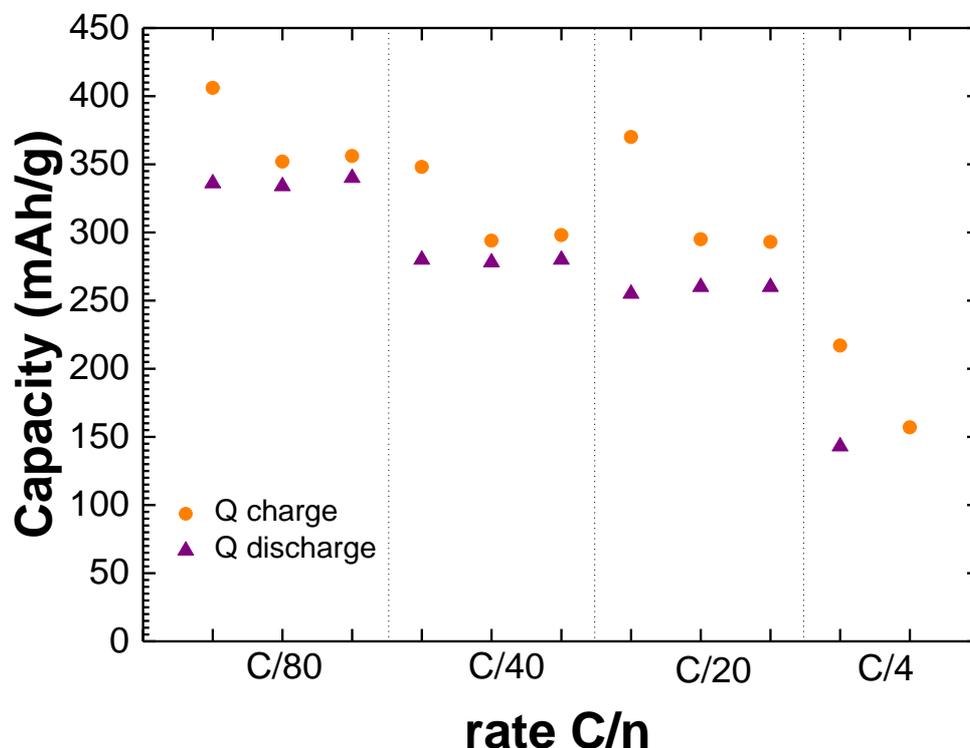


Figure 3.8 : Graphe représentant l'évolution de la capacité en cyclage de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  pour différents régimes galvanostatiques, de C/80 à C/4

De même, l'évolution de la capacité irréversible et de la polarisation en fonction des régimes sont représentés sur la Figure 3.9. Les polarisations obtenues pour un régime de C/80 s'élèvent à 300 mV après les trois premiers cycles. En augmentant le régime à C/40 et C/20, ces valeurs de la polarisation sont inférieures, ce qui n'était pas attendu. Ces valeurs de polarisation en cyclage ont été définies comme étant la différence de potentiel entre la charge et la décharge autour du potentiel moyen de 3.3V.

En ce qui concerne les capacités irréversibles, celles-ci sont similaires à C/80 et C/40. Il y a une perte de capacité au premier cycle d'environ 70 mAh/g et cette valeur décroît aux cycles suivants. En travaillant à C/20, la capacité irréversible au premier cycle est nettement supérieure et s'élève à plus de 110 mAh/g ; lors des cycles suivants la capacité irréversible est de 35 mAh/g. Notons cependant que ces résultats sur la capacité irréversible à C/20 serait probablement liés à de la dispersion.

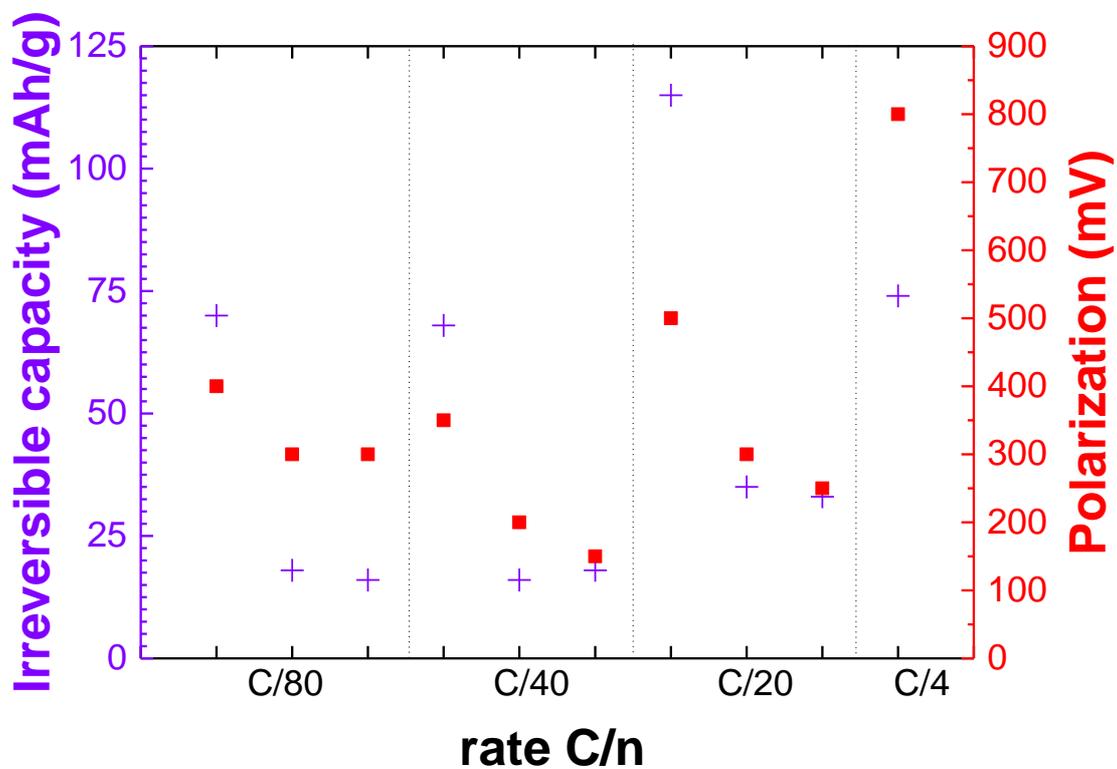


Figure 3. 9 : Graphes représentant l'évolution de la capacité irréversible et de la polarisation de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  pour différents régimes galvanostatiques de C/80 à C/4

En conclusion, à ce stade de l'étude, pour un même matériau (contenant 5 % en masse de carbone ajoutés après 18 heures de broyage pendant la synthèse et l'ajout de 28 % de carbone pour les tests électrochimiques) et sans optimisation supplémentaire, les performances obtenues pour les trois premiers cycles sont satisfaisantes jusqu'à des régimes de C/40. Au-delà, il est probablement nécessaire d'augmenter le taux de carbone ajouté pour les tests en batteries afin d'améliorer la conductivité électronique au cours des cyclages et ainsi augmenter la capacité chargée et réduire la capacité irréversible du premier cycle, diminuer la polarisation et améliorer la réversibilité.

#### D. Etude en mode intermittent

Les principes de ces expériences de PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique) et GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) sont rappelés en Annexes, dans la partie Techniques expérimentales.

##### 1. Étude de PITT

Dans les mesures de PITT, nous avons imposé des marches de potentiel incrémentées de 10 mV (ou 5 mV) entre 1.2 V et 4.8 V. Chaque marche de potentiel s'achève dès que le courant atteint une valeur limite minimale équivalente à  $C/200$  (régime très lent), ou après une durée maximum de 15 heures, permettant de se rapprocher de l'équilibre thermodynamique.

L'insertion et l'extraction des ions lithium dans les particules au cours des cyclages dépendent de la diffusion du lithium, qui est reliée à la mobilité des porteurs de charge ioniques et électroniques dans le matériau. L'objectif est alors d'étudier les propriétés de transport, les caractéristiques structurales et de mieux comprendre les propriétés de conduction électroniques et ioniques.

Des mesures de PITT (Figure 3.10.a et 3.10.b) ont permis de déterminer des valeurs de coefficients de diffusion du lithium au cours des cyclages dans les zones de solutions solides, dans lesquelles la cinétique d'intercalation est limitée par la diffusion du lithium dans le matériau d'électrode. Les courbes de PITT indiquent notamment une décroissance exponentielle du courant<sup>3</sup> en fonction du temps (caractéristique des processus d'insertion de type solution solide), selon l'Équation 3.2 :

$$I(t) = \frac{2FS(C_s - C_0)D_{Li}}{L} \times \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{Li} t}{4L^2}\right); \quad t \gg \frac{L^2}{D_{Li}} \quad (\text{Éq. 3.2})$$

D'après les études de microscopie, nous avons déterminé que le matériau est composé de nanoparticules d'environ 5 nanomètres qui forment des agglomérats. Grâce à des mesures de BET (il s'agit d'une technique utilisant les valeurs de volumes adsorbés en fonction de la pression relative imposée au système), la mesure de la surface spécifique  $S_{spé}$  du matériau a été établie à 6.14 m<sup>2</sup>/g. À l'aide de cette donnée, nous avons pu estimer la taille moyenne de ces agglomérats formés par les nanoparticules de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  de l'ordre de 100 nm et donc définir une valeur de longueur de diffusion  $L$ , reportée dans l'Équation 3.2. Plus la taille des grains est faible, alors plus la surface spécifique est élevée, ce qui signifie que la diffusion des ions du cœur à la surface est plus rapide. Dans ces conditions, avec une résistance de transfert de charge à l'interface qui est plus faible, les batteries offrent une plus grande densité de puissance.

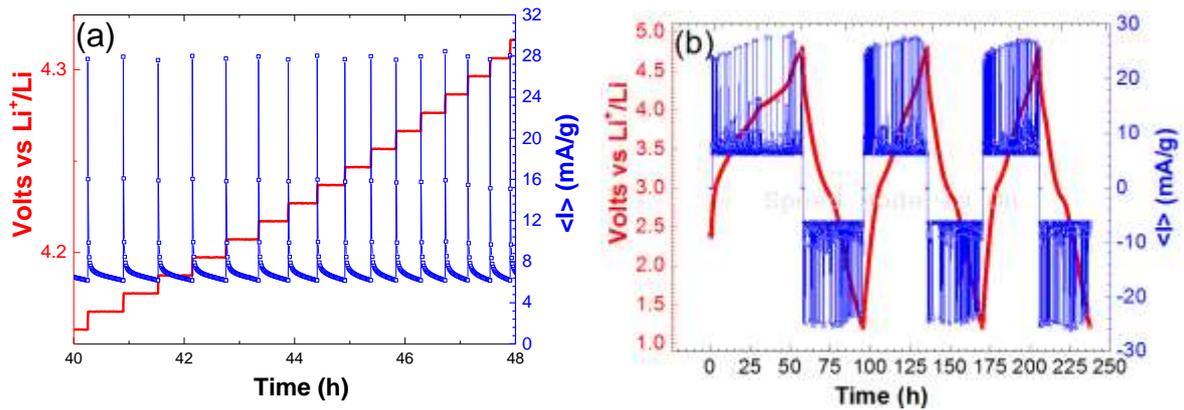


Figure 3.10 : Graphes de PITT en fonction du temps de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , montrant une décroissance exponentielle du courant en fonction du temps associée à un mécanisme d'intercalation par solution solide (a), et l'évolution du courant et du potentiel en fonction du temps au cours des trois premiers cycles (b)

Le coefficient de diffusion  $D_{\text{Li}^+}$  ainsi obtenu dans le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  au cours des cyclages est d'environ  $10^{-10}$  à  $10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que dans les matériaux de références actuels, tels que les matériaux NMC ( $\text{LiNi}_{0.33}^{\text{II}}\text{Mn}_{0.33}^{\text{IV}}\text{Co}_{0.33}^{\text{III}}\text{O}_2$ )<sup>4</sup> pour lesquels environ  $10^{-12}$  à  $10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  (entre l'état complètement déchargé et l'état totalement chargé) sont obtenus, ou encore  $10^{-14}$  à  $10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  dans les phosphates  $\text{LiFePO}_4$ <sup>3</sup> par exemple.

Les mesures de diffusion de lithium du matériau nanostructuré  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  ont été réalisées sur des domaines de solution solide, néanmoins il est important de signaler qu'un faible domaine biphasique (pour des compositions  $\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5$ , avec  $1.04 < x < 1.36$ ) a été mis en évidence à un potentiel de 3.4 V (lors des processus de charge et de décharge), notamment lorsque les PITT ont été réalisés en faisant des marches de 5 mV ou 10 mV de potentiel pendant 1 heure (Figure 3.11.a et Figure 3.11.b).

Ces caractérisations électrochimiques sur le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  sont en accord avec des travaux, notamment menés par Ceder et son équipe<sup>5</sup>, qui révèlent que les matériaux surlithiés ayant une structure de type *rock salt* désordonnée présentaient une diffusion du lithium plus élevée en comparaison aux matériaux stoechiométriques  $\text{LiMnO}_2$  ayant également une structure *rock salt* désordonnée. Dans ces derniers, la barrière énergétique pour la diffusion du lithium est très élevée, ce qui défavorise le stockage électrochimique. Au contraire, dans les composés ayant une grande quantité de lithium, des chemins de percolation à l'échelle macroscopique se développent et favorisent la diffusion des ions lithium au cours des cyclages.

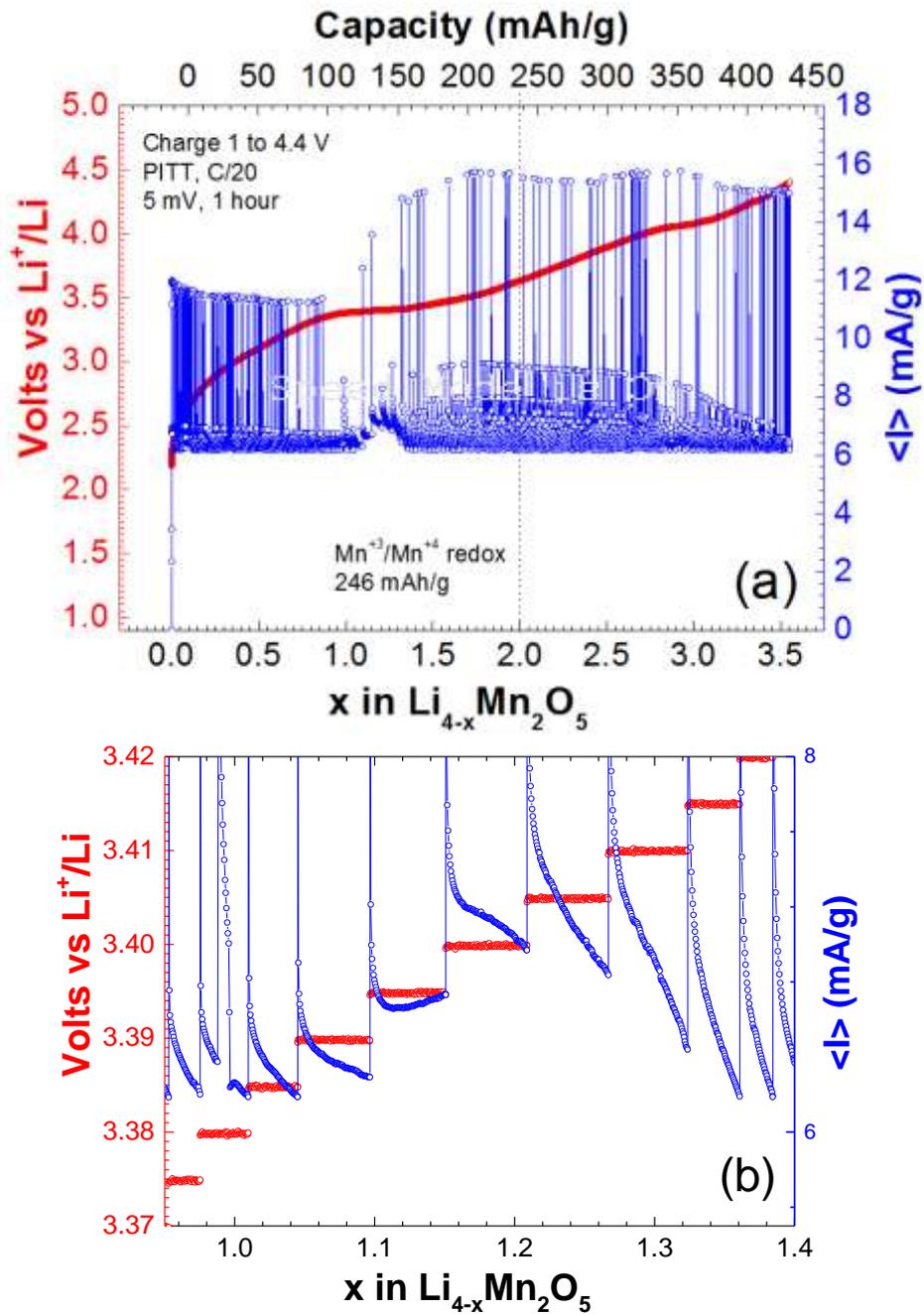


Figure 3.11 : Graphes de PITT en fonction de la composition de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , lors de la première charge jusqu'à 4.4 V (a) et zoom autour du potentiel de 3.4 V montrant l'existence d'un processus biphasique (b)

Nous observons la présence d'une « bell-shape » pour la réponse en courant. Ce processus est représentatif d'une désintercalation du lithium dans la structure basée sur une étape de nucléation et de croissance : il s'agit d'une réaction mettant en jeu deux phases distinctes. L'origine de cette transformation du premier ordre n'a pas encore été déterminée. Elle peut par exemple être due à une migration des ions lithium/manganèse d'un site octaédrique vers un site tétraédrique.

## 2. Étude de GITT

Dans les expériences de GITT<sup>6</sup>, nous imposons un courant par intermittence, entrecoupé de périodes de relaxation, durant lesquelles aucun courant n'est imposé. En partant d'un matériau à l'état totalement déchargé, nous imposons une charge (ou décharge) galvanostatique à un régime choisi (sans limitation en temps), suivie d'une période de relaxation de 10 heures.

Les courbes ainsi obtenues nous donnent des informations sur les effets de polarisation et la cinétique de relaxation. Lorsqu'un courant (constant) est appliqué, le potentiel mesuré est différent de celui mesuré en absence de courant, à cause des phénomènes de polarisation, regroupant notamment toutes les résistances électrochimiques de la cellule. En déterminant la différence de potentiel  $\Delta U$  entre 2 points successifs particuliers : entre le dernier point où un courant est appliqué et le premier point où  $I=0$  mA (début de la période de relaxation), nous pouvons ainsi déterminer une valeur de la résistance globale  $R$  de la cellule. Ce terme noté  $R$ , qui devrait en théorie être constant au cours des cyclages, regroupe divers phénomènes tels que la résistance intrinsèque du matériau, les résistances électroniques et ioniques de la cellule, les problèmes de contact et la qualité du réseau percolant de l'électrode. Nous observons cependant une évolution de cette résistance, qui laisse suggérer la contribution d'un autre phénomène, tel que la résistance de transfert de charge par exemple.

Les deux points consécutifs utilisés pour le calcul de la différence de potentiel  $\Delta U$  lors de la relaxe ont été mesurés par le potentiostat avec un intervalle de temps  $\Delta t$  de 0.2 seconde. Dans ces conditions (avec un  $\Delta t$  nettement inférieur à une seconde), nous pouvons appliquer la loi d'Ohm  $\Delta U=RI$  afin de déterminer la valeur de la résistance  $R$  à chaque début de relaxe. Notons néanmoins, qu'en dehors de ces conditions (pour des valeurs de  $\Delta t$  non négligeable par rapport à une durée d'une seconde), il est nécessaire de tenir compte de la contribution de la résistance de transfert, qui dans ce cas-là ne nous permet pas d'utiliser la loi d'Ohm pour déterminer la valeur de résistance  $R$ .

Nous avons donc tracé l'évolution de la résistance  $R$  (suivant la loi d'Ohm) au cours des cyclages (en fonction du temps) à un régime de C/80, qui est représentée sur la Figure 3.12. Les valeurs obtenues expérimentalement sont comprises entre 10 et 70 Ohm ; néanmoins même avec d'autres expériences complémentaires pour répéter ces observations, nous n'avons pas été en mesure d'établir une tendance sur les valeurs de résistance lors des charges d'une part, et lors des décharges d'autre part.

Les valeurs obtenues au cours des cyclages semblent aléatoires, mais nous constatons que les valeurs de résistance  $R$  les plus élevées sont obtenues en fin de décharges (cercles et flèches jaunes). Les cercles violets font référence aux valeurs obtenues en fin de charge : 4.4V, 4.6V et 4.8V. Les valeurs obtenues sont inférieures d'environ 20 Ohm par rapport aux valeurs obtenues en fin de décharge. Cela a été constaté lors des 4 premiers cycles représentés sur la Figure 3.12.

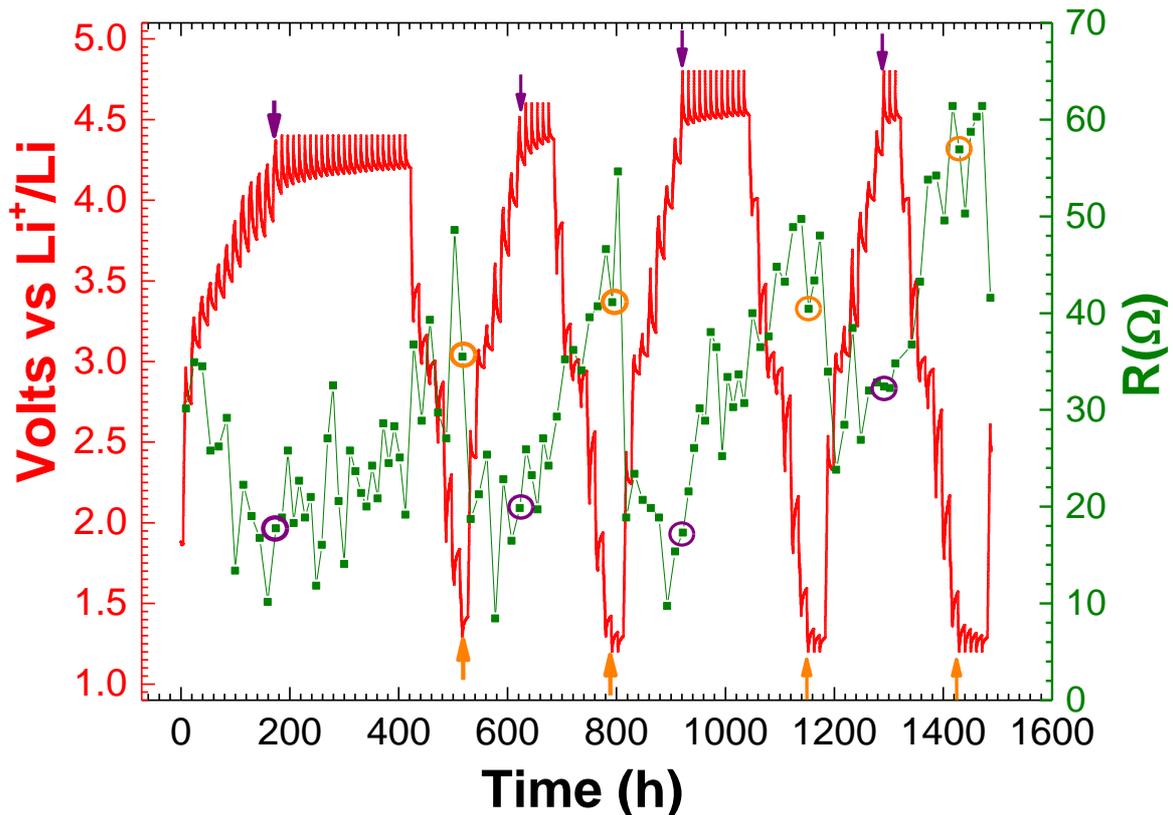


Figure 3.12 : Graphes de GITT (en fonction du temps) des quatre premiers cycles du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , obtenus à un régime de C/80, suivies de 10 heures de relaxation, ainsi que la valeur de la résistance interne observée avant chaque relaxe

Les valeurs obtenues au cours des cyclages semblent aléatoires, mais nous constatons que les valeurs de résistance  $R$  les plus élevées sont obtenues en fin de décharges (cercles et flèches jaunes). Les cercles violets font référence aux valeurs obtenues en fin de charge : 4.4V, 4.6V et 4.8V. Les valeurs obtenues sont inférieures d'environ 20 Ohm par rapport aux valeurs obtenues en fin de décharge. Cela a été constaté lors des 4 premiers cycles représentés ci-dessus.

Les Figures 3.13.a et 3.13.b représentent respectivement les courbes de GITT pour le premier cycle (charge jusqu'à 4.4V et décharge jusqu'à 1.2V) à un régime de C/80, en fonction de la composition et en fonction du temps. Nous avons imposé des pulses de courant pendant cinq heures, suivies de périodes de relaxation de dix heures.

Dans ces conditions, nous constatons une variation de la polarisation en fonction de la composition. En effet, les valeurs les plus importantes de cette polarisation sont obtenues pour des taux de délithiation faibles (en début de charge et en fin de décharge). Nous supposons donc qu'il y a deux phénomènes cinétiques différents qui ont lieu au cours du premier cycle électrochimique.

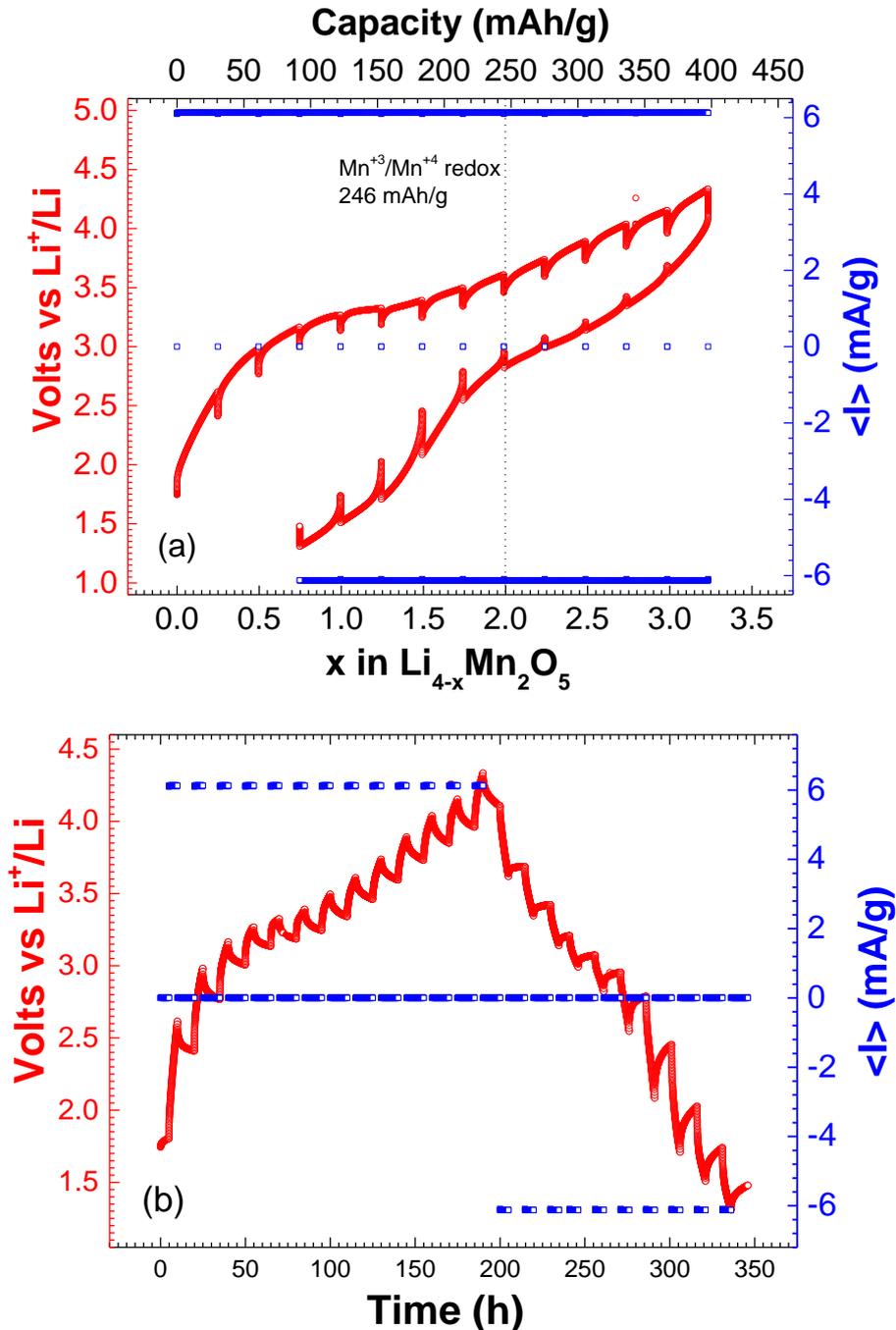


Figure 3.13 : Graphes de GITT en fonction de la composition (a) et en fonction du temps (b), du premier cycle, du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , obtenu à un régime de C/80, avec 5 heures de charge (décharge) suivies de 10 heures de relaxation

Nous avons également étudié l'allure des courbes de GITT (en fonction de la composition sur la Figure 3.14 et en fonction du temps sur la Figure 3.15) obtenues lorsque le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  est chargé directement jusqu'à un potentiel élevé de 4.8 V (à un régime de C/40, c'est-à-dire l'extraction et l'insertion de  $1\text{Li}^+$  en 10 heures), sans effectuer au préalable une charge progressive à 4.4 V puis 4.6 V. Pour rappel, au cours des cyclages galvanostatiques, nous n'avons pas observé de gain significatif de la capacité en utilisant une tension de coupure de 4.8 V lors de la première charge (50 mAh/g) ; de plus, la capacité irréversible est doublée à la fin du premier cycle, et nous n'observons pas d'augmentation de la capacité réversible.

Sur la courbe en fonction de la composition (Figure 3.14), nous constatons que 3.4 ions lithium sont extraits du matériau en chargeant jusqu'à 4.8 V, mais qu'une grande capacité irréversible de 110 mAh/g (ce qui équivaut à 0.9  $\text{Li}^+$  non réinsérés) est obtenue au premier cycle. Les profils des courbes de la charge et de la décharge ne se superposent pas. L'existence de réactions parasites dans les domaines de solution solide, ou alors des contraintes d'accommodation structurales dues à la variation du volume de la maille, pourraient justifier cette hystérèse.

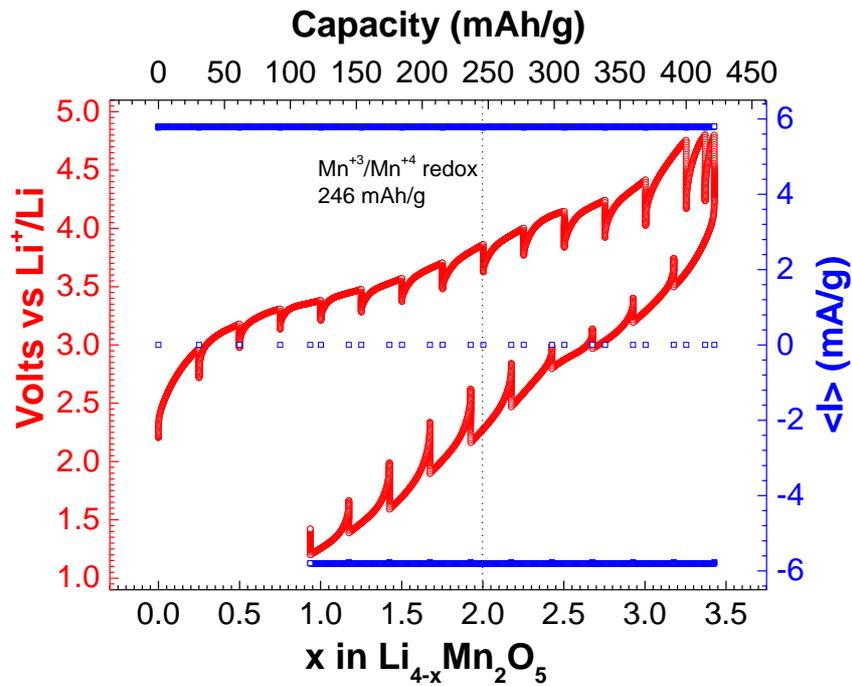


Figure 3.14 : Courbe de GITT en fonction de la composition, du premier cycle jusqu'à 4.8 V de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenu à un régime de C/40

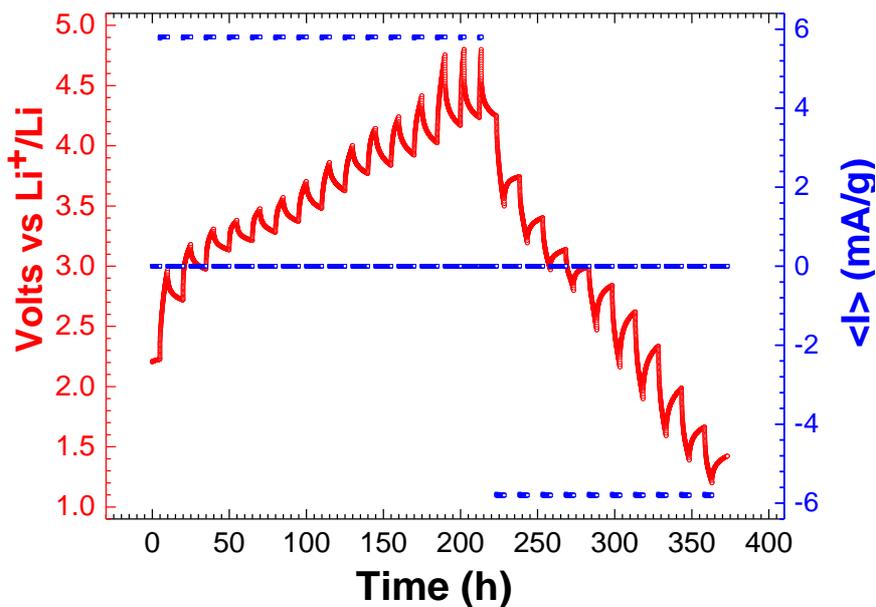


Figure 3.15 : Courbe de GITT en fonction du temps, du premier cycle jusqu'à 4.8 V de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenu à un régime de C/40

En fin de charge, une augmentation importante de la polarisation apparaît à partir de 4.5 V, ce qui suggère qu'au-delà de ce potentiel un troisième phénomène a lieu avec une cinétique différente. L'une des hypothèses pour expliquer ces résultats est la dégradation de l'électrolyte à haut potentiel. Cependant les durées des pulses des trois dernières charges jusqu'à 4.8 V sont plus courtes, ce qui pourrait expliquer que la tension en fin de pulse est plus basse que celle du pulse précédent.

À la vue de ces performances initiales, il est nécessaire d'améliorer les conditions de synthèse du matériau afin d'obtenir des polarisations moins importantes au cours des cyclages, ainsi que de réduire la capacité irréversible. Cela sera présenté dans le Chapitre 4, mais avant cela, nous développerons les performances de ce matériau testé dans des montages en configuration demi-piles boutons et en élément complets.

### E. Montage en demi-piles boutons

Pendant ce travail de thèse, il a été possible de tester les matériaux dans des montages en demi-piles boutons. La configuration utilisée a été détaillée en Annexe 1, dans la partie Techniques Expérimentales.

Différents matériaux ont été caractérisés en demi-piles bouton (versus lithium), afin de comparer les performances obtenues dans les montages de type Swagelok®. Un morceau de lithium métallique, ayant une surface de  $3.14 \text{ cm}^2$ , sert de contre-électrode dans la cellule électrochimique.

Dans le but de déterminer un montage efficace, assurant un bon contact électronique au cours des cyclages, nous avons testé différents protocoles : l'ajout ou non de téflon (PTFE) avec le matériau actif et le carbone, ou encore la présence d'une étape de compression du composite (matériau actif avec du carbone et du PTFE, dans certains cas).

#### 1. Configuration mettant en jeu un liant et une compression

La courbe de cyclages présentée sur la Figure 3.16 est relative à un matériau nanostructuré pendant 20 heures de mécanosynthèse et dans lequel 5 % en masse de carbone ont été ajoutés après 15 heures de broyage. L'électrode positive est un composite, comportant 70 % en masse de matériau actif  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (dont 5 % de carbone), avec 20 % en masse de PTFE et 10 % en masse de carbone. Afin de permettre une bonne cohésion de la matière, la poudre constituant l'électrode positive a été comprimée sur le support. Le liant PTFE (polytétrafluoroéthylène) est utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques de l'électrode en améliorant la qualité du réseau conducteur et la cohésion mécanique au cours du cyclage.

De manière analogue à l'étude réalisée en Swagelok®, une charge progressive jusqu'à 4.8V a été imposée pour les cyclages électrochimiques, avec un régime équivalent à l'extraction d'un lithium en 20 heures (une charge en 80 heures). Dans des conditions comparables, nous constatons que les performances électrochimiques sont similaires. En effet, les Figures 3.16 et 3.17 indiquent que lors de la première oxydation à 4.4V, environ 3 ions lithium sont extraits de la structure (ce qui équivaut à 360 mAh/g).

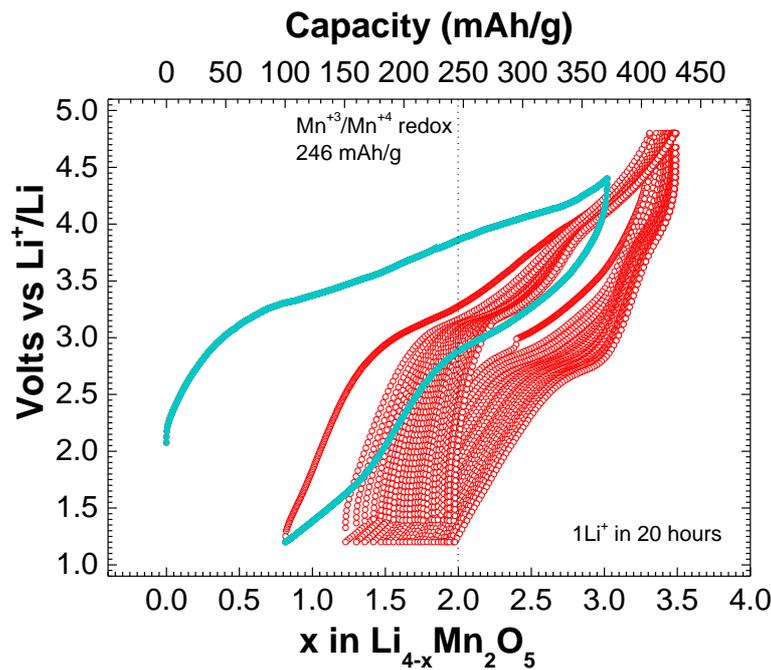


Figure 3.16: Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.8 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec l'ajout de 5 % de carbone après 15 heures de mécanosynthèse, en montage demi-pile bouton versus  $\text{Li}^\ominus$ , avec l'utilisation de PTFE et la compression de l'électrode positive

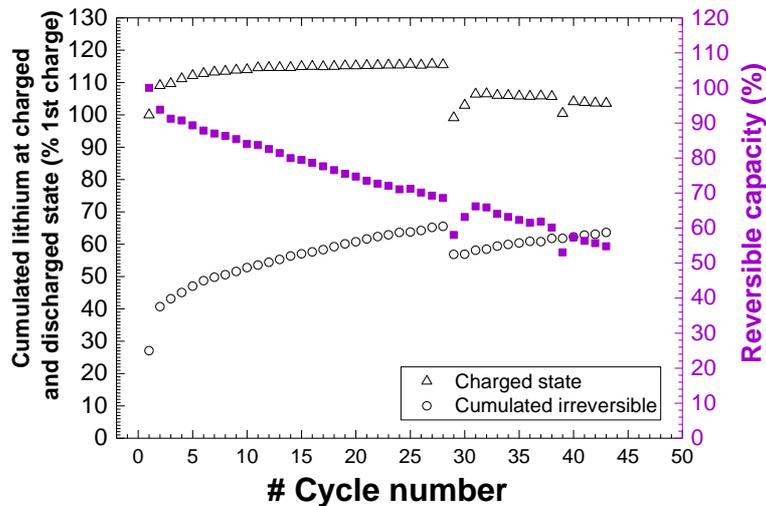


Figure 3.17 : Graphe représentant l'évolution de la capacité cumulée de la charge, de la capacité irréversible cumulée ainsi que de la capacité réversible en fonction du nombre de cycles du matériau à C/80 entre 1.2V et 4.8V, en montage demi-pile bouton versus  $\text{Li}^\ominus$ , avec l'utilisation de PTFE et d'une compression de l'électrode positive

L'un des intérêts de travailler avec la technologie des boutons a été la possibilité d'atteindre un nombre de cycles nettement supérieur à celui envisageable en Swagelok® (maximum 20 cycles obtenus à un régime lent de C/80). La capacité irréversible du premier cycle est néanmoins légèrement supérieure (de l'ordre de 15 mAh/g). Après une quarantaine de cycles, la capacité réversible s'élève à 185 mAh/g, ce qui représente 50 % de la capacité de la première charge. À cette perte de la capacité réversible, s'ajoute une augmentation de la capacité irréversible cumulée, qui croît progressivement pour atteindre environ 65 % par rapport à la capacité de première charge. Une augmentation continue pourrait être caractéristique d'une SEI

(*Solid Electrolyte Interphase*) instable qui consommerait de manière irréversible du lithium à chaque cycle. Après les trente premiers cycles, les courbes révèlent un gain de la capacité de charge cumulée de l'ordre de 15 % par rapport à la première charge, et cette évolution est quasi stable dès les cinq premiers cycles.

## 2. Absence de liant et de compression

Nous avons également choisi de faire des tests électrochimiques en boutons, mais avec des conditions les plus proches possibles de celles utilisées au laboratoire en Swagelok®. En effet, les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus sur des matériaux sans ajout de liant ni de compression lors du montage de la demi-pile bouton. L'électrode positive est constituée de 70 % en masse de matériau actif  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (avec ou sans 5 % de carbone, suivant les cas) auquel 30 % en masse de carbone ont été ajouté pour permettre une bonne conductivité électronique.

### a. Matériau avec l'ajout de carbone après 15 heures de broyage

Sur la Figure 3.18, le matériau contenant 5 % en masse de carbone après 15 heures de mécanosynthèse est caractérisé et peut être comparé à l'étude précédente, dans laquelle le composite contenant du PTFE a été comprimé (Figure 3.16 et 3.17). En absence de liant et de compression, nous constatons une très légère diminution de la capacité obtenue lors de la première charge (350 mAh/g), et une capacité réversible de 180 mAh/g après 41 cycles (Figure 3.19). Ainsi nous avons mis en évidence que l'ajout de PTFE et la compression amélioreraient les performances mais n'étaient pas des facteurs déterminants pour le cyclage du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ .

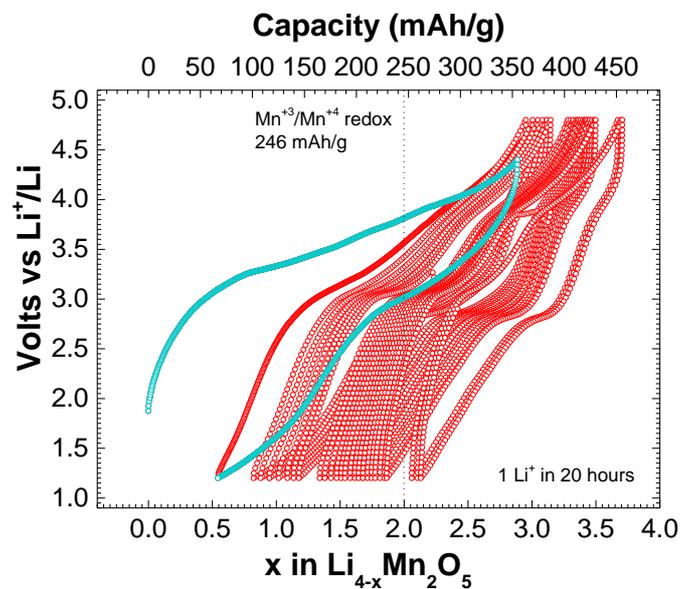


Figure 3.18 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.8 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec l'ajout de 5 % de carbone après 15 heures de mécanosynthèse, en montage demi-pile bouton versus  $\text{Li}^+$ , sans l'utilisation de PTFE ni compression de l'électrode positive

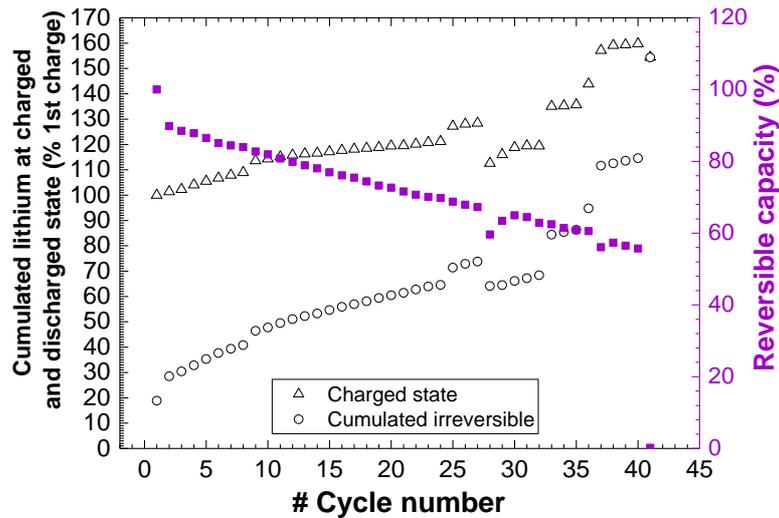


Figure 3.19 : Graphe représentant l'évolution de la capacité cumulée de la charge, de la capacité irréversible cumulée ainsi que de la capacité réversible en fonction du nombre de cyclage du matériau galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.8 V, en montage demi-pile bouton versus  $\text{Li}^\circ$ , sans l'utilisation de PTFE ni compression de l'électrode positive

Après les vingt-cinq premiers cycles, les courbes révèlent un gain de la capacité de charge cumulée de l'ordre de 25 % par rapport à la première charge et une capacité irréversible cumulée d'environ 65 %. La perte de capacité peut s'expliquer par des phénomènes de dégradation de l'électrolyte au cours du cyclage.

La Figure 3.20 reporte la capacité de charge cumulée du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  contenant 5% en masse de carbone après 15 heures de mécanosynthèse, ayant cyclé (en demi-piles) dans différentes configurations : en cellule de laboratoire de type sans liant ni compression (cinq premiers cycles), en boutons sans liant ni compression et en bouton après avoir comprimé l'électrode positive contenant du PTFE (vingt premiers cycles).

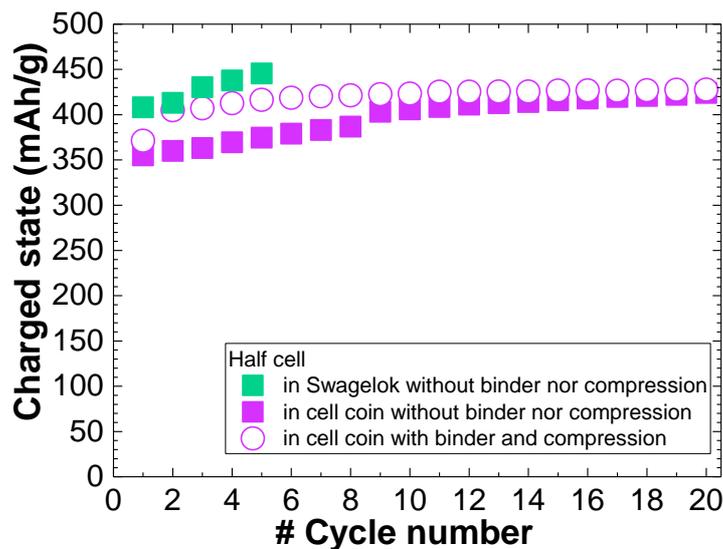


Figure 3.20 : Capacités cumulées chargées du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (avec l'ajout de 5% de carbone après 15 heures de mécanosynthèse) obtenues dans différentes configurations : en cellule Swagelok® et en pile bouton (avec ou sans liant et compression)

Cette comparaison des différents montages utilisés indique que sur les cinq premiers cycles, les performances en termes de capacité totale chargée sont supérieures dans les cellules Swagelok® sans l'ajout de liant et sans compression de l'électrode, par rapport aux résultats obtenus en boutons. L'ajout de liant et la compression de l'électrode semblent néanmoins avoir un impact lorsqu'on travaille avec des piles boutons. En effet, une amélioration notamment de la capacité cumulée chargée qui s'élève à environ 430 mAh/g après vingt cycles est dénotée.

b. Matériau avec l'ajout de carbone après 18 heures de broyage

Les premiers cycles du matériau broyé pendant 18 heures avant l'ajout de 5 % de carbone sont reportés sur la Figure 3.20. Dans ces conditions sans compression du composite ni PTFE, nous avons obtenu des résultats satisfaisants notamment en ce qui concerne la capacité irréversible du premier cycle, qui est équivalente à 0.5 lithium, avec une capacité de première charge de 380 mAh/g (extraction de 3.1  $\text{Li}^+$ ), ainsi qu'une capacité réversible de 320 mAh/g en troisième décharge.

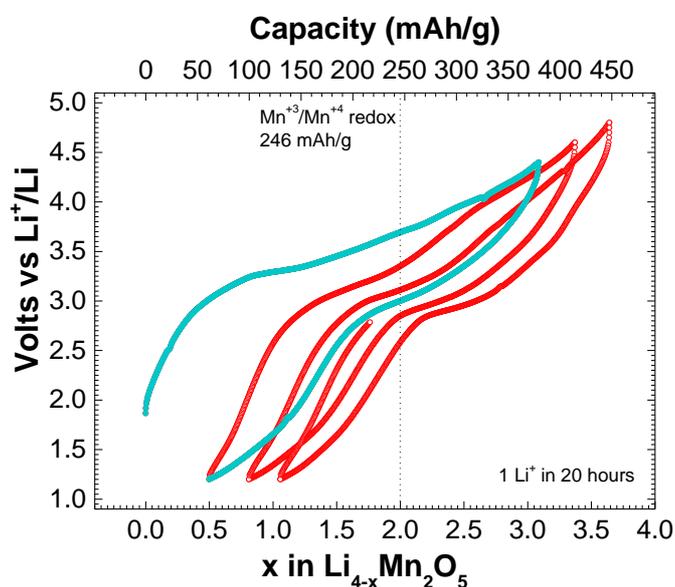


Figure 3.20 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.8 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec l'ajout de 5 % de carbone après 18 heures de mécanosynthèse, en montage demi-pile bouton versus  $\text{Li}^0$ , sans l'utilisation de PTFE ni compression de l'électrode positive

Les deux matériaux abordés par la suite seront également étudiés du point de vue électrochimique en technologie Swagelok® dans le Chapitre 4.

c. Matériau broyé pendant 30 heures sans carbone

Tout d'abord, nous nous intéressons à un matériau broyé pendant 30 heures sans carbone. Comme dans les Swagelok®, nous constatons une très bonne capacité de première charge (Figure 3.21), avec plus de 3.6 lithium extraits de la matrice, mais ayant également une polarisation élevée et une grande capacité irréversible au premier cycle d'environ 170 mAh/g, probablement dû à un moins bon réseau conducteur. Ces valeurs d'irréversibilité sont deux fois plus importantes que dans les matériaux ayant été broyés avec 5 % en masse de carbone (observations similaires en Swagelok®).

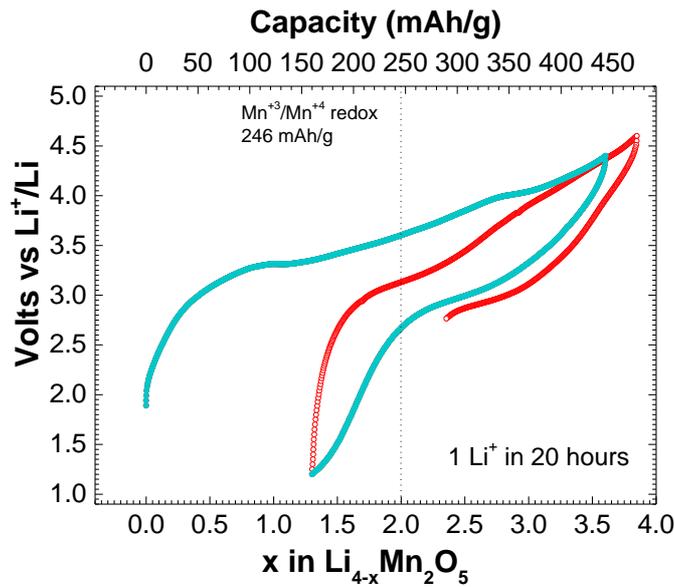


Figure 3.21 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.8 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  broyé sans carbone pendant 30 heures de mécanosynthèse, en montage demi-pile bouton versus  $\text{Li}^\circ$ , sans l'utilisation de PTFE ni compression de l'électrode positive

d. Matériau synthétisé à partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Ensuite, nous nous intéressons au matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  contenant 5 % en masse de carbone après 15 heures de broyage, et synthétisé à partir du précurseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en tant que source de lithium au lieu de  $\text{Li}_2\text{O}$ . De manière analogue aux cyclages obtenus en Swagelok®, ce matériau offre un profil indiquant une activation à 4.4 V suivi d'un plateau à 4.1 V (Figure 3.22). La capacité de décharge du deuxième cycle est faible et s'élève à 200 mAh/g.

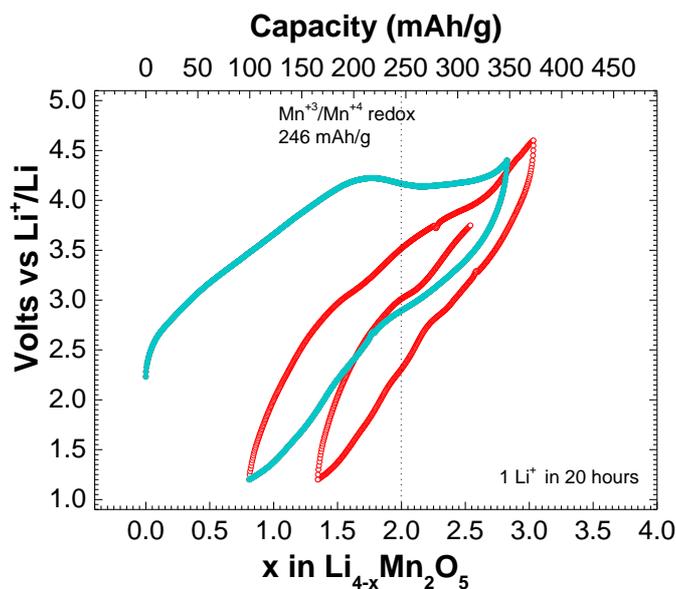


Figure 3.22 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.8 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  synthétisé à partir du précurseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , avec l'ajout de 5% de carbone après 15 heures de broyage, en montage demi-pile bouton versus  $\text{Li}^\circ$ , sans l'utilisation de PTFE ni compression de l'électrode positive

Après comparaison de ces différents montages d'électrodes en demi-pile, nous constatons que les performances électrochimiques ne sont pas améliorées en boutons, mais une reproductibilité des résultats est cependant notée.

Après quelques cycles, certains boutons ont été démontés et nous avons constaté que dans les éléments n'ayant pas subi de compression de l'électrode positive (et sans PTFE), le composite est retrouvé dispersé dans la cellule, ce qui induit des pertes de matière active et une diminution du grammage en vis-à-vis du lithium métallique au cours des cyclages, et donc une perte de capacité (qui a été présentée précédemment).

## F. Montage en éléments complets

Les matériaux ont également été testés en boutons en configuration éléments complets, avec l'utilisation possible d'une électrode de référence composée de lithium métallique. L'électrode négative qui a été utilisée est constituée de graphite (électrode commerciale, de production), avec un grammage supérieur à celui choisi pour l'électrode positive, afin que la capacité de l'électrode négative soit en excès et ne soit pas un facteur limitant lors des cyclages. Dans ces montages, nous avons réalisé une compression de la cathode sur un déployé en aluminium, afin de limiter la dispersion de la poudre au cours des cyclages. Le composite de la borne positive est alors formé par 70 % en masse de matière active  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , avec 20 % en masse de liant PTFE et 10 % en masse de carbone.

### 1. Dispositif à deux électrodes

Les cyclages galvanostatiques ont été réalisés à un régime de C/80. Afin de tenir compte du potentiel de fin de charge de l'électrode de graphite, les tensions de coupures ont été abaissées de 0.1 V par rapport aux tests réalisés face à une électrode négative en lithium métallique, c'est-à-dire 4.3 V, puis 4.5 V et 4.7 V respectivement pour les trois premiers cycles. La courbe électrochimique reportée sur la Figure 3.23 concerne le matériau avec 5 % en masse de carbone ajoutés au cours du broyage, en élément complet face à une électrode de graphite.

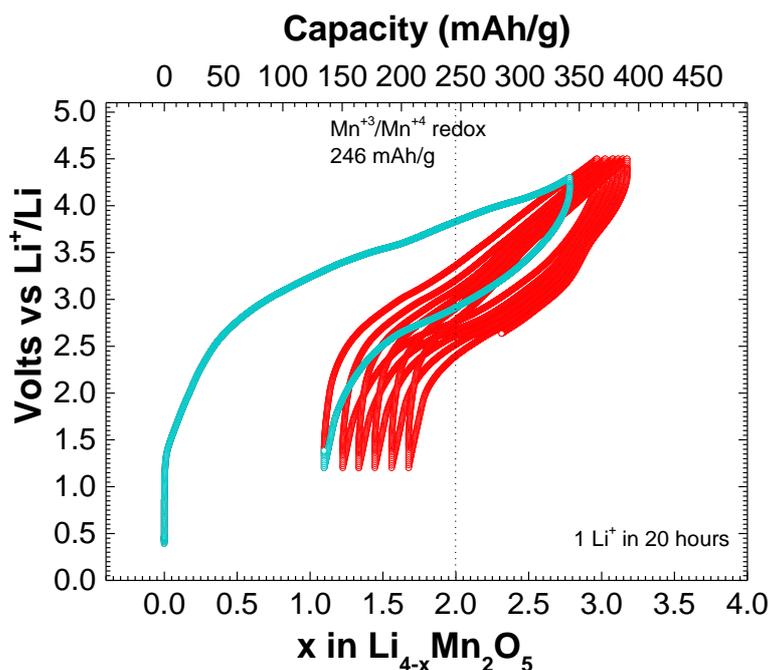


Figure 3.23 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.8 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec l'ajout de 5 % de carbone après 15 heures de broyage, en élément complet cyclant vers une électrode négative en graphite, avec l'utilisation de PTFE et une compression de l'électrode positive

Ces résultats sont comparables avec ceux présentés sur la Figure 3.16, dans la partie relative aux montages en configuration demi-piles boutons (avec liant et compression du composite). Lors de la première charge jusqu'à 4.3 V, environ 2.8 lithiums sont extraits, ce qui équivaut à une capacité de 345 mAh/g, et la capacité irréversible au premier cycle est doublée par rapport au montage en demi-pile bouton. Ces observations indiquent une dégradation des performances en élément complet, qui peut être justifiée par les difficultés rencontrées lors du montage des boutons. La capacité réversible en décharge s'élève seulement à 200 mAh/g après 6 cycles. Il a été nécessaire d'optimiser le protocole expérimental afin de s'approcher au mieux des valeurs obtenues en Swagelok® ou en demi-pile boutons.

Pour cela, nous avons choisi d'utiliser une électrode positive contenant des proportions différentes en carbone et liant. Le composite est formé de 64 % en masse de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (contenant 28% en masse de carbone), auquel 27 % en masse de PTFE et 9 % en masse de carbone ont été ajoutés. Les performances électrochimiques de deux batteries différentes sont représentées sur la Figure 3.24.a et 3.24.b, où nous avons pu mettre en évidence une disparité des résultats. Dans ces conditions, la Figure 3.24.a a révélé une meilleure extraction du lithium lors de la première oxydation (plus de 3 lithium sont extraits), cependant l'augmentation du taux de carbone dans le composite qui est au total d'environ 30 % (comme dans les Swagelok®) ne justifie pas la forte capacité irréversible du premier cycle supérieure à un lithium.

Si l'on s'intéresse maintenant à la Figure 3.24.b, nous remarquons que la capacité irréversible est diminuée et égale à 35 mAh/g. Ce phénomène est lié à la moins grande quantité de lithium extraite en première charge.

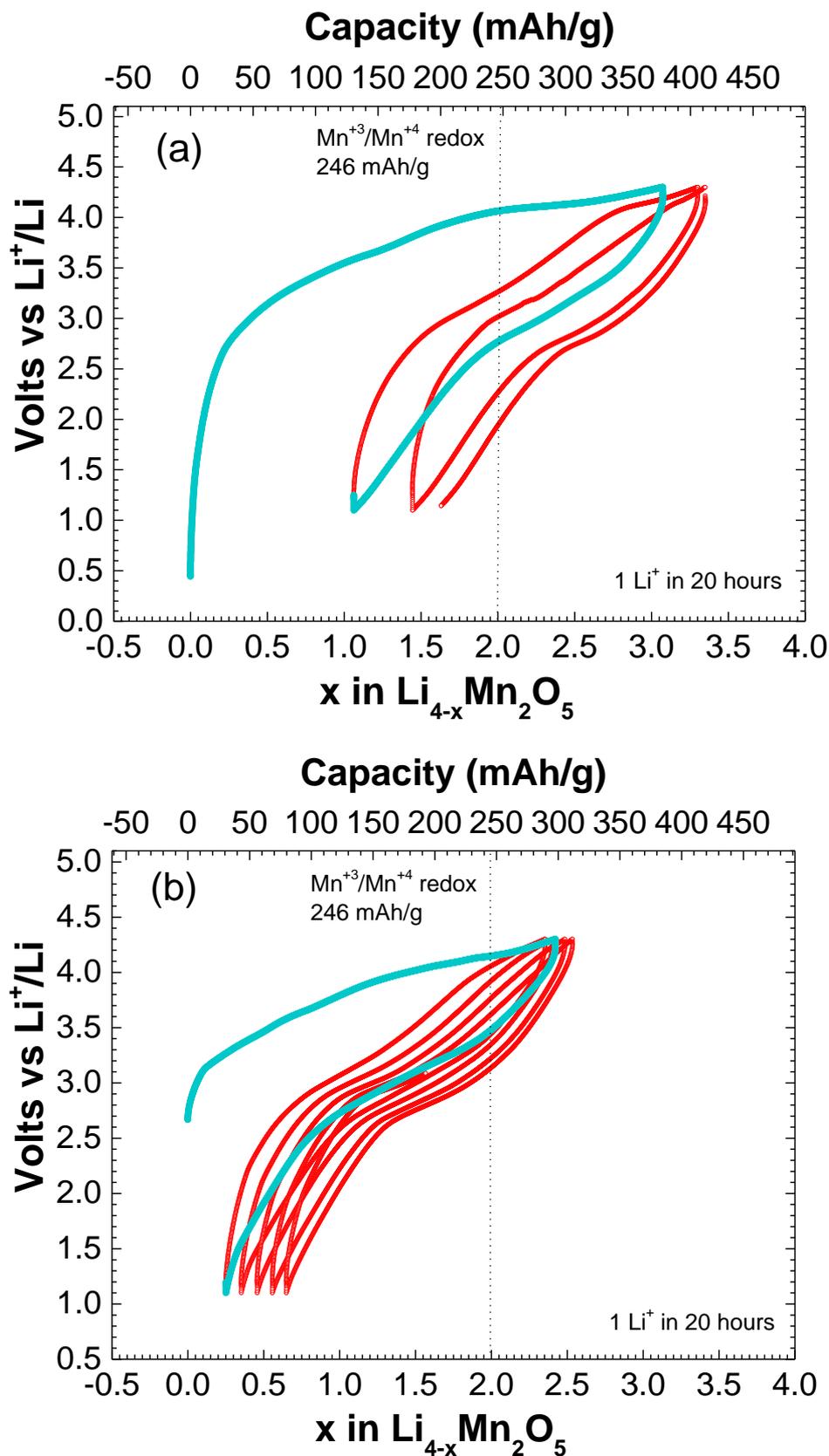


Figure 3.24 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.3 V, obtenus pour deux batteries réalisées avec le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  en élément complet cyclant versus une électrode négative en graphite, avec une électrode positive formée d'un composite de matériau actif, avec 30 % de carbone au total et 30 % de PTFE (a et b)

## 2. Utilisation d'une électrode de référence

De manière analogue aux résultats précédents, des montages de boutons en éléments complets ont été réalisés avec une électrode référence en lithium métallique, ayant un potentiel fixe tout au long des cyclages. Ainsi, nous avons pu différencier la tension mesurée aux bornes de l'élément (potentiel de la borne positive auquel on soustrait le potentiel de la borne négative en graphite) de la tension mesurée entre la borne positive et l'électrode de référence en lithium. Les propriétés propres relatives au matériau sont ainsi explicitées.

En oxydant le matériau positif jusqu'à un potentiel de 4.3 V (sans augmentation du potentiel au cours des charges suivantes) et en déchargeant jusqu'à 1.1 V, ce montage permet d'obtenir une capacité de première charge de 350 mAh/g avec une irréversible au premier cycle de 80 mAh/g (Figure 3.25). Nous constatons que les tensions de coupure choisies sont adaptées et permettent une bonne cyclabilité de l'électrode positive mais aussi de l'électrode négative.

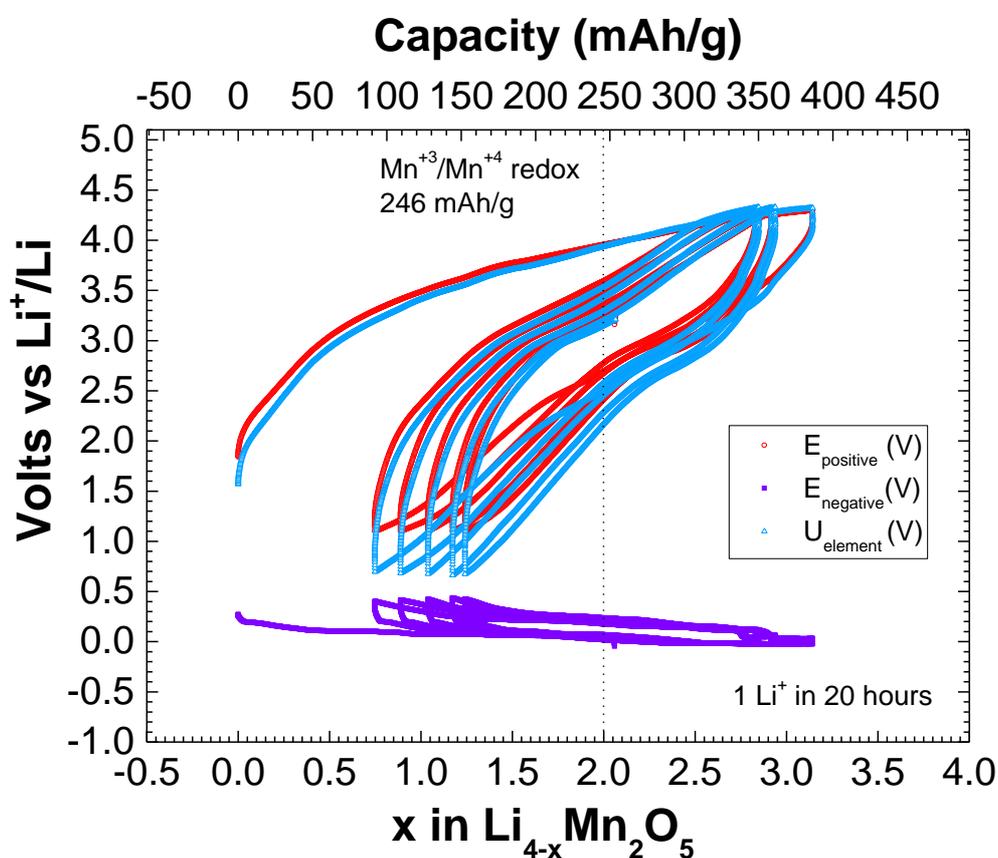


Figure 3.25 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.3 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  en élément complet cyclant versus une électrode négative en graphite et avec une électrode référence en lithium métal, avec une électrode positive formée d'un composite de matériau actif, avec 30 % de carbone au total et 30 % de PTFE

Il est important de noter qu'un décalage des courbes de cyclages est parfois observé, ce qui pourrait être le signe de la décomposition de l'électrolyte. Ce dernier phénomène peut être lié au matériau, mais aussi à des problèmes d'étanchéité de la cellule ou encore des problèmes d'impuretés dans l'électrolyte. Par ailleurs, un additif a été préalablement ajouté dans l'électrolyte afin de passiver l'électrode négative sans oxydation notable à l'électrode positive à haut potentiel.

À contrario, en cyclant dans les mêmes conditions (entre 4.1 V et 1.1 V par rapport au matériau positif) d'autres phénomènes ont été mis en évidence (Figure 3.26). Dans certaines cellules, nous observons d'une part après démontage, la dissolution du cuivre et d'autre part ce phénomène est également observé par la présence d'un plateau à un potentiel de 3.5 V sur la courbe violette, relative au potentiel de l'électrode négative. Ce potentiel est anormalement élevé et est provoqué par la conjonction d'une capacité irréversible de l'électrode négative supérieure à celle de l'électrode positive associée à une tension de coupure en décharge faible. Le potentiel de l'électrode négative atteint alors le potentiel d'oxydation du cuivre qui passe en solution et explique les observations au démontage. Dans ce cas-là, l'électrochimie ayant lieu à l'électrode positive n'a pas été le facteur limitant dans la batterie ; la borne négative a donc été dégradée à cause du trop haut potentiel imposé et explique l'augmentation de la capacité irréversible obtenue entre le premier et le deuxième cycle.

Le premier cycle est donc intéressant du point de vue électrochimique, mais les résultats sont faussés à cause de la dégradation de l'électrode négative à partir de la décharge à 2.0 V. En effet, à un tel potentiel imposé à la positive, nous constatons que la tension aux bornes de la négative s'élève à 3.5 V. L'extraction de 2.7 ions lithium est possible lors de la première charge, puis nous constatons que plus de 2.9 sont réinsérés. Ce résultat peut se justifier par la dissolution du cuivre dans le bouton, qui est susceptible d'être à l'origine de dendrites et de micro court-circuits.

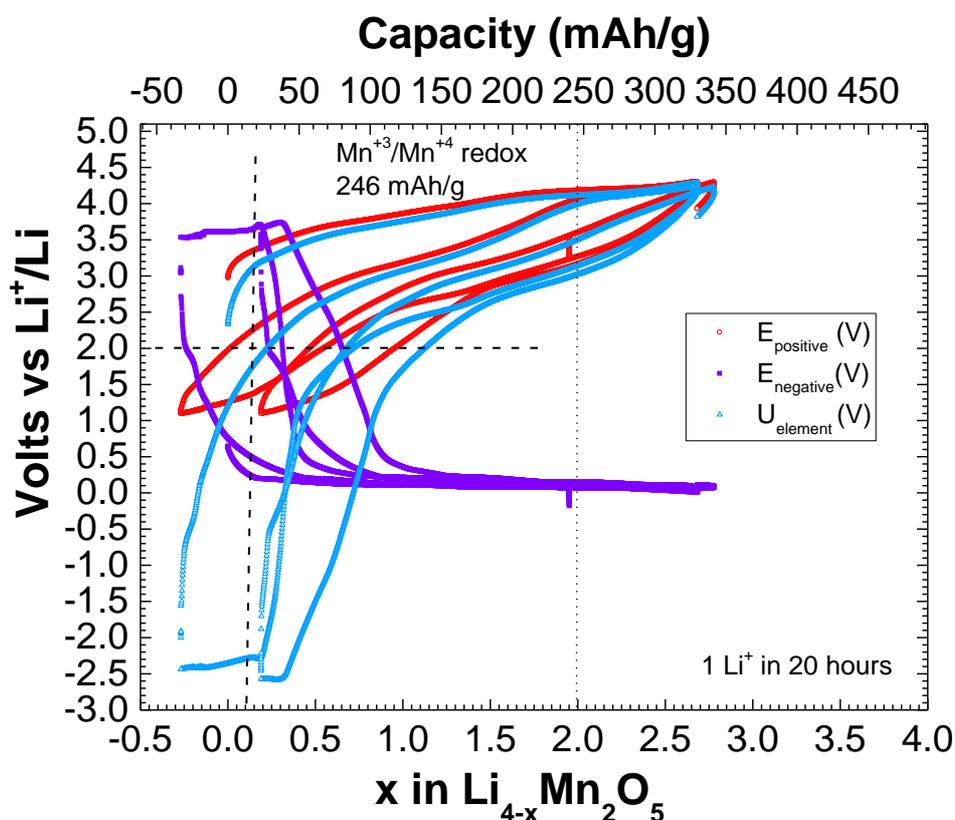


Figure 3.26 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/80 entre 1.2 V et 4.3 V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  en élément complet cyclant vers une électrode négative en graphite, avec une électrode positive formée d'un composite de matériau actif, avec 30 % de carbone au total et 30 % de PTFE

Pour conclure sur les résultats des cyclages obtenus en éléments complets (face à une électrode négative de production en graphite), il est important d'indiquer que les disparités observées par rapport aux performances en Swagelok® peuvent être dues à des problèmes rencontrés au cours des montages des piles boutons.

## G. Conclusions et perspectives

Au vu des caractérisations électrochimiques présentées dans ce chapitre, nous pouvons établir une comparaison générale entre les propriétés relatives au matériau NMC (présenté dans le Chapitre 1), qui est la référence actuelle en ce qui concerne les matériaux d'électrode positive pour les batteries Li-ion, et celles du  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  nanostructuré. Dans le Tableau 3.1, nous reportons quelques caractéristiques électrochimiques représentatives des meilleures performances du nouveau matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (pour des régimes entre C/80 et C/40), mesurées à température ambiante ainsi que quelques données relatives aux matériaux de type NMC enrichis en lithium, caractérisés par un potentiel moyen de 3.5 V et une capacité de décharge de 270 mAh/g.

Tableau 3.1 : Comparaison de quelques propriétés électrochimiques entre les matériaux de type NMC et  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$

Electrochemical Characteristics	$\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$	NMC <sup>4,7,8,9</sup>
1 <sup>st</sup> charge capacity (mAh/g)	350 to 410	200 to 350
Theoretical capacity (mAh/g)	492	280
Reversible discharge capacity (mAh/g)	270 to 350	240 to 270
Polarization at C/80 or C/40 (mV)	300 to 400	250 to 350
$\text{Li}^+$ diffusion coefficient $D_{\text{Li}}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$10^{-10}$ to $10^{-9}$	$10^{-12}$ to $10^{-10}$
Average potential (V)	~ 3.3	~ 3.5
Experimental energy density (Wh/kg)	~ 1155	~ 945
Theoretical energy density (Wh/kg)	1623	1036

Avec l'ensemble des caractérisations électrochimiques réalisées à différents régimes sur  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , nous obtenons des performances satisfaisantes en ce qui concerne les capacités de première charge et la capacité réversible obtenues après quelques cycles. La réversibilité des phénomènes redox, le coefficient de diffusion du lithium ainsi que la bonne cyclabilité du matériau sont des critères encourageants pour l'optimisation de ce nouveau matériau. Ces

propriétés sont favorisées par la nanostructuration et probablement par le désordre cationique présent au sein de la matrice. Néanmoins, il est encore nécessaire de réduire la capacité irréversible du premier cycle ainsi que la polarisation non négligeable même à des régimes lents de C/80 (phénomène qui est accru lorsque le régime est accéléré). Dans le cas des configurations en éléments complets, il serait intéressant de faire des tests électrochimiques à des températures élevées ( $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ), afin d'obtenir des réponses sur la stabilité de la négative.

Dans le chapitre suivant, nous nous focaliserons sur l'optimisation de ce matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenu par broyage à haute densité d'énergie, en nous intéressant à différents critères au cours de la synthèse, tels que les précurseurs utilisés ou encore la présence de carbone, et les impacts induits sur les performances électrochimiques. Nous travaillerons également sur la structure de type « *rock salt* déficitaire en oxygène » de ce matériau, en tentant de nous rapprocher de la structure *rock salt* du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

## Références bibliographiques

- [1] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Manneziez, F. Weill and C. Delmas. *Journal of Power Sources*, 236, 250-258 (2013).
- [2] M. Sathiya, A. M. Abakumov, D. Foix, G. Rousse, K. Ramesha, M. Saubanère, M.L. Doublet, H. Vezin, C.P. Laisa, A.S. Prakash, D. Gonbeau, G. Van Tendeloo, R. Dominko and J.M. Tarascon. *Nature Materials*, 14, 230-238 (2015).
- [3] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto. *Electrochimica Acta*, 54, 4631-4637 (2009).
- [4] S.L. Wu, W. Zhang, X. Song, A. K. Shukla, G. Liu, V. Battaglia and V. Srinivasan. *Journal of The Electrochemical Society*, 159, A438-A444 (2012).
- [5] A. Urban, J. Lee and G. Ceder. *Advanced Energy Materials*, 4, 1400478 (2014).
- [6] Thèse de doctorat, C. Didier. Etude des oxydes lamellaires  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  : électrochimie, structure et propriétés physiques, ICMCB (2013).
- [7] B. L. Ellis, K. Tae Lee and L. F. Nazar. *Chemistry of Materials*, 22, 691-714 (2010).
- [8] N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.T. Myung, I. Nakai and S. Komaba. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 4404-4419 (2011).
- [9] C.S. Johnson, N. Li, C. Lefief, J.T. Vaughan and M.M. Thackeray. *Chemistry of Material*, 20, 6095-6106 (2008).

***Chapitre 4 :***

***Optimisation***

***du matériau  $Li_4Mn_2O_5$***



## Table des matières

<b>A. Introduction.....</b>	<b>125</b>
<b>B. Influence des conditions de broyage.....</b>	<b>125</b>
1. Ajout de carbone à différents temps de broyage .....	125
2. Ajout de différents taux de carbone au cours de la synthèse .....	128
a. Obtention de matériau <i>as prepared</i> sans carbone .....	128
b. Le phénomène de carboréduction .....	131
3. Influences de la durée et de la vitesse de rotation du broyage.....	133
a. Impact sur la nanostructuration.....	133
b. Tests électrochimiques après un broyage à 700 rpm .....	135
c. Tests électrochimiques après un broyage à 500 rpm .....	136
<b>C. Synthèses de la phase <math>\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5</math> à partir d'autres précurseurs.....</b>	<b>137</b>
1. Synthèse de $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ à partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .....	137
2. Synthèse de $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ à partir d'oxydes simples de manganèse $\text{MnO}$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ et $\text{MnO}_2$ 139	
<b>D. De <math>\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5</math> à <math>\text{Li}_2\text{MnO}_3</math> .....</b>	<b>144</b>
1. Stabilité thermique du matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ avec 5% en masse de carbone .....	144
2. L'insertion d'oxygène dans la matrice de $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ sans carbone.....	146
3. Étude du composé $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ nanostructuré.....	151
a. Rappels bibliographiques .....	151
b. Synthèse et caractérisations physicochimiques du matériau $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .....	152
c. Caractérisations structurales par DRX et microscopie.....	152
d. Caractérisations électrochimiques .....	156
(i) Cyclages galvanostatiques .....	156
(ii) Processus électrochimiques mis en jeu lors de la charge.....	159
(iii) Cyclages en mode GITT .....	160
(iv) Cyclages en mode PITT .....	161
4. Récapitulatif : le matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ vers une structure de type <i>rock salt</i> .....	162
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>164</b>



## A. Introduction

Nous avons cherché à optimiser la synthèse du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  afin d'améliorer les performances électrochimiques, notamment réduire la capacité irréversible du premier cycle (qui peut s'élever à plus de 120 mAh/g), diminuer la polarisation au cours des cyclages et bien sûr augmenter le nombre de lithium réversiblement extraits et insérés dans la structure. De nombreux paramètres jouent un rôle important au cours du broyage réactif : la vitesse du broyage, le nombre de billes utilisées, la masse de matière active dans le bol de broyage, la durée au bout de laquelle les 5 % en masse de carbone sont ajoutés, la durée totale du broyage, les précurseurs choisis, une étape préalable de traitement thermique. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'optimisation de la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  du point de vue structural et électrochimique.

Une autre partie du travail consiste à transformer le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  qui présente une structure de type « *rock salt* déficitaire en oxygène » en une structure *rock salt* par le biais de l'insertion d'oxygène dans la matrice. Une étude plus focalisée sur la stabilité thermique sous  $\text{O}_2$  sera présentée, ainsi que l'étude du matériau *rock salt*  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  obtenu par une étape de réaction à l'état solide en tube scellé, suivie par 20 heures de mécanosynthèse (conditions dans lesquelles le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  est également obtenu et présenté dans ce chapitre).

## B. Influence des conditions de broyage

### 1. Ajout de carbone à différents temps de broyage

L'obtention du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  à l'échelle nanométrique se fait « classiquement » par mécanosynthèse en voie sèche, à partir des précurseurs  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{LiMnO}_2$  d'après la réaction chimique reportée dans l'Équation 4.1.



L'ajout de carbone pendant le processus de broyage à haute densité d'énergie influe sur l'obtention d'un meilleur réseau percolant au sein du matériau et permet ainsi d'améliorer la conductivité électronique au cours des cyclages électrochimiques. Nous avons constaté que l'ajout de 5 % en masse de carbone avec les autres précurseurs, dès le début du broyage (*Ball Milling BM*) ne permet pas d'obtenir la phase cubique  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ .

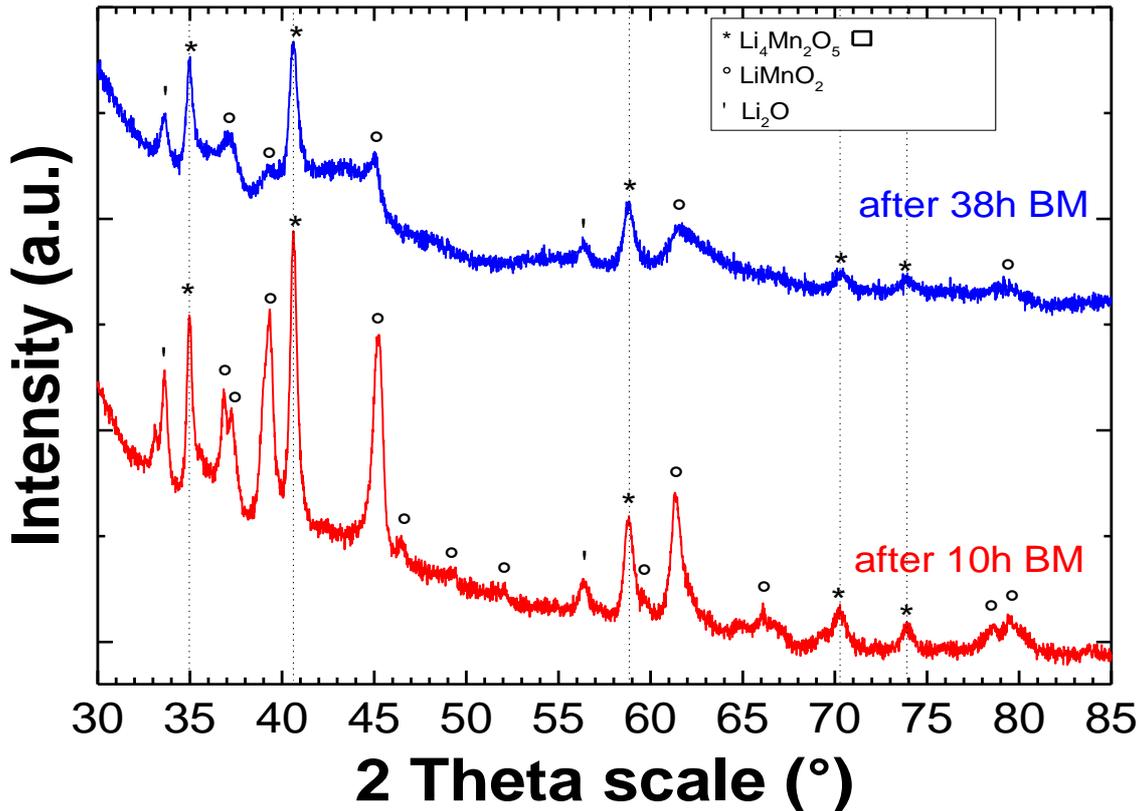


Figure 4.1 : Comparaison des diffractogrammes de DRX du matériau obtenu avec l'ajout de 5 % de carbone dès le début de la mécanosynthèse, après 10 heures et 38 heures de broyage

En effet, un ralentissement de la nanostructuration est observé sur les diffractogrammes (reportés sur la Figure 4.1), ainsi que le maintien de la cristallinité. Après 10 heures et 38 heures de broyage à une vitesse de 700 rpm, la phase cubique « pure » relative au  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  n'est toujours pas obtenue. À cette étape de la synthèse, on distingue les pics de notre phase (indexée avec une structure cubique de type MnO), et ceux des précurseurs  $\text{LiMnO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{O}$ . Nous supposons alors qu'un *carbon coating* empêche l'effet du broyage réactif et empêche la nanostructuration au cours du broyage, même après de longues durées.

Nous avons par conséquent entrepris d'évaluer l'influence de la durée au bout de laquelle les 5% en masse de carbone sont ajoutés pendant la mécanosynthèse.

La présence de carbone au cours de la synthèse a un impact bénéfique sur les performances de la batterie seulement si celui-ci est incorporé une fois que la phase nanostructurée est déjà préalablement formée. Ainsi, nous avons synthétisé différents matériaux broyés pendant 20 heures (à une vitesse de 700 rpm), mais dans lesquels l'ajout de 5 % en masse de carbone a été fait après différentes durées de mécanosynthèse. Les résultats obtenus pour 9 heures, 15 heures et 18 heures de broyage sont reportés dans cette partie.

Les caractérisations structurales obtenues par la DRX (Figure 4.2) sont similaires pour tous les matériaux obtenus, quel que soit le moment auquel le carbone a été ajouté pendant la synthèse. Le carbone amorphe n'a en effet pas de signature structurale.

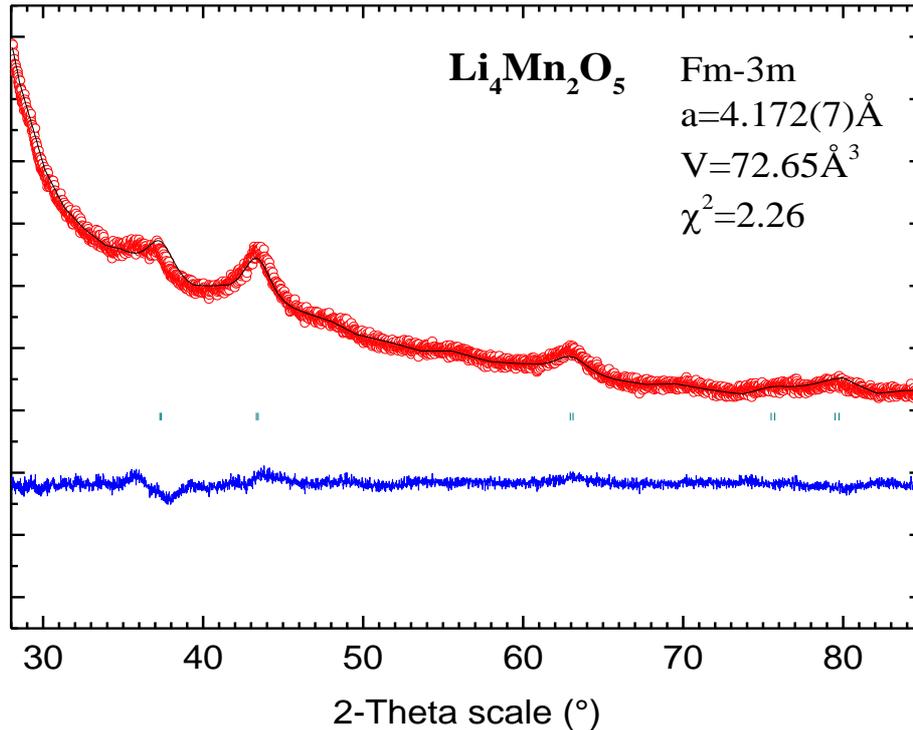


Figure 4.2: Affinement Rietveld du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , obtenu après 20 heures de mécanosynthèse, et contenant 5% de carbone ajoutés après 15 heures de broyage

Le matériau « nanostructuré » ne présente que les cinq pics caractéristiques de la phase de type *rock salt*, et le diffractogramme peut être indexé avec le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  et avec le paramètre de maille  $a = 4.172(7)$  Å.

Du point de vue électrochimique, les deux paramètres étant les plus influencés dans cette étude comparative de l'ajout de carbone après différents temps de broyage sont la capacité irréversible au premier cycle ainsi que le nombre d'ions lithium extraits lors de la première oxydation.

Pour tous les matériaux testés, les courbes de cyclage représentées sur la Figure 4.3.a, 4.3.b et 4.3.c (qui correspondent à l'ajout de 5 % en masse de carbone après 9 heures, 15 heures et 18 heures de broyage) indiquent une bonne réversibilité à un régime de C/80. En termes de capacités, les valeurs maximales pour la première charge ont été obtenues pour les matériaux broyés pendant 15 et 18 heures sans carbone, avec 400 mAh/g et 410 mAh/g, respectivement. La perte de capacité au premier cycle est également équivalente dans les deux cas, puisqu'elle est d'environ 0.5 ions lithium (60 mAh/g). Bien que la capacité de première charge soit relativement intéressante (370 mAh/g) pour le broyage de 9 heures sans carbone, la forte capacité irréversible de plus de 100 mAh/g n'est pas favorable.

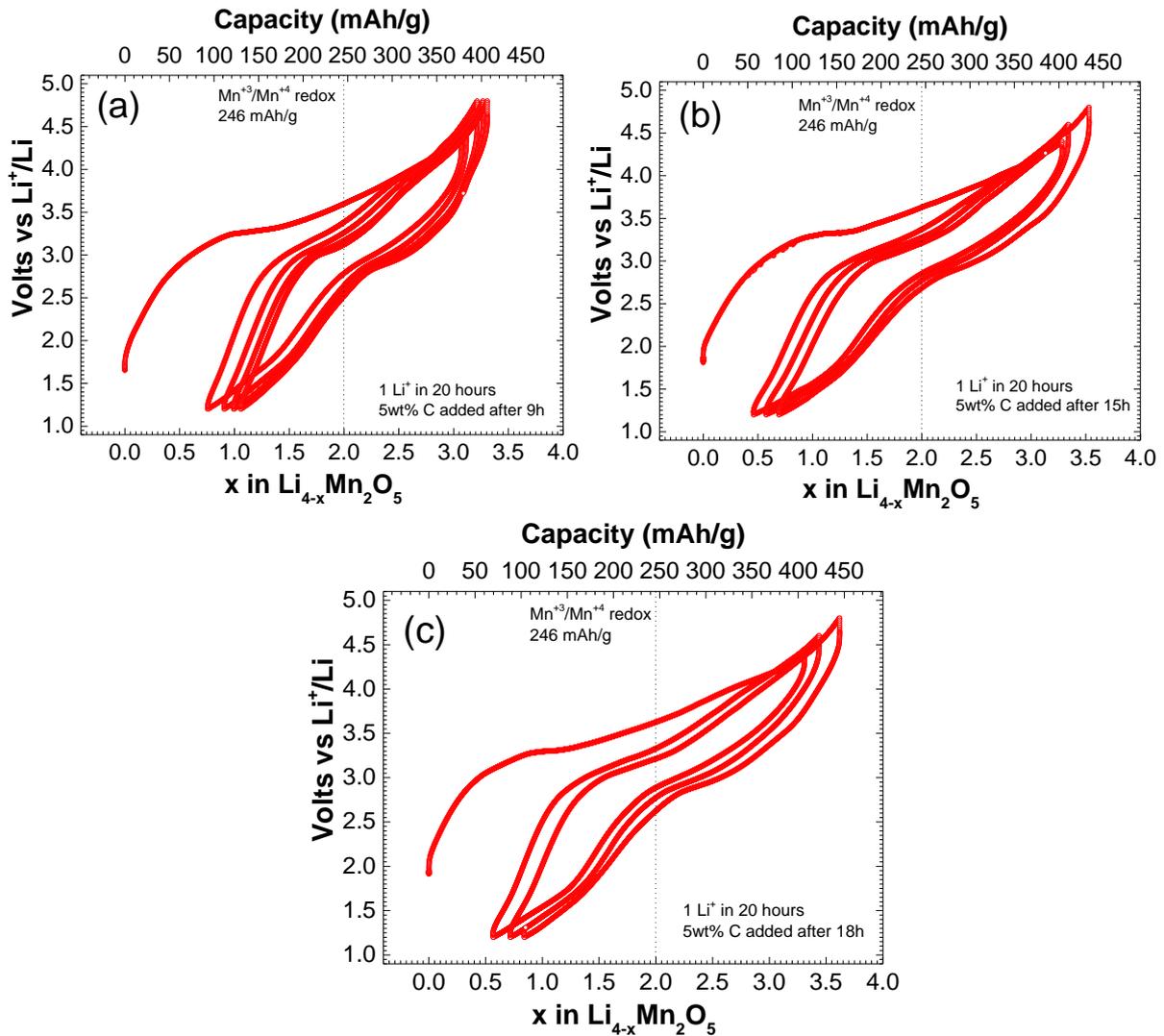


Figure 4.3 : Courbes de cyclages galvanostatiques à un régime de C/80 entre 1.2V et 4.8V, pour les matériaux  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  contenant 5% de carbone ajoutés après 9 heures (a), 15 heures (b) et 18 heures (c) de broyage

La nanostructuration atteinte après les 9 heures de broyage n'est pas suffisante pour permettre une bonne réversibilité et diffusion des ions  $\text{Li}^+$  pendant les cyclages. Cette étude a ainsi permis de déterminer une durée minimale de 15 heures de broyage avant d'incorporer une faible teneur en carbone dans la matrice, dans le but d'optimiser les performances électrochimiques par le biais d'une diffusion électronique efficace.

## 2. Ajout de différents taux de carbone au cours de la synthèse

### a. Obtention de matériau *as prepared* sans carbone

La synthèse de la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , pendant 30 heures de broyage, sans ajout de 5% en masse de carbone a tout d'abord été réalisée afin d'obtenir un matériau pur, et de faciliter les caractérisations. En effet, la présence de carbone dans le matériau rend difficile ou perturbe certaines caractérisations, notamment le repérage de l'équivalence dans les dosages iodométriques, le piégeage de la matière active au cours des dosages multi-élémentaires ICP et d'absorption atomique. Puis, des tests électrochimiques ont été réalisés pour voir l'influence de

l'ajout ou non de carbone au cours de la synthèse. Il est important de rappeler que tous les matériaux testés en batteries Swagelok® (avec ou sans 5 % en masse de carbone ajoutés pendant la mécanosynthèse) sont broyés avec 28 % en masse de carbone supplémentaires, afin d'avoir un meilleur réseau percolant au sein du matériau et une meilleure conductivité électronique.

Le diffractogramme de DRX (enregistré sous vide) représenté sur la Figure 4.4 est représentatif de la phase *rock salt* désordonnée, dans le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  avec le paramètre de maille  $a = 4.194(5) \text{ \AA}$ . Nous avons également observé la présence d'une impureté de  $\text{Li}_2\text{O}$  avec une proportion de 5 % en masse (en accord avec les valeurs de quantification de phases présentées dans le Chapitre 2), avec le pic caractéristique le plus intense relatif au plan (111) de la phase, présent à l'angle  $2\theta = 33.7^\circ$ . Les caractérisations physicochimiques (les dosages élémentaires pour doser le lithium, les dosages iodométriques redox et les mesures de magnétismes pour déterminer l'état d'oxydation moyen du manganèse) ont permis de déterminer la formule brute  $\text{Li}_{3.74}\text{Mn}_2^{+2.92}\text{O}_{4.79}$  pour ce matériau sans carbone.

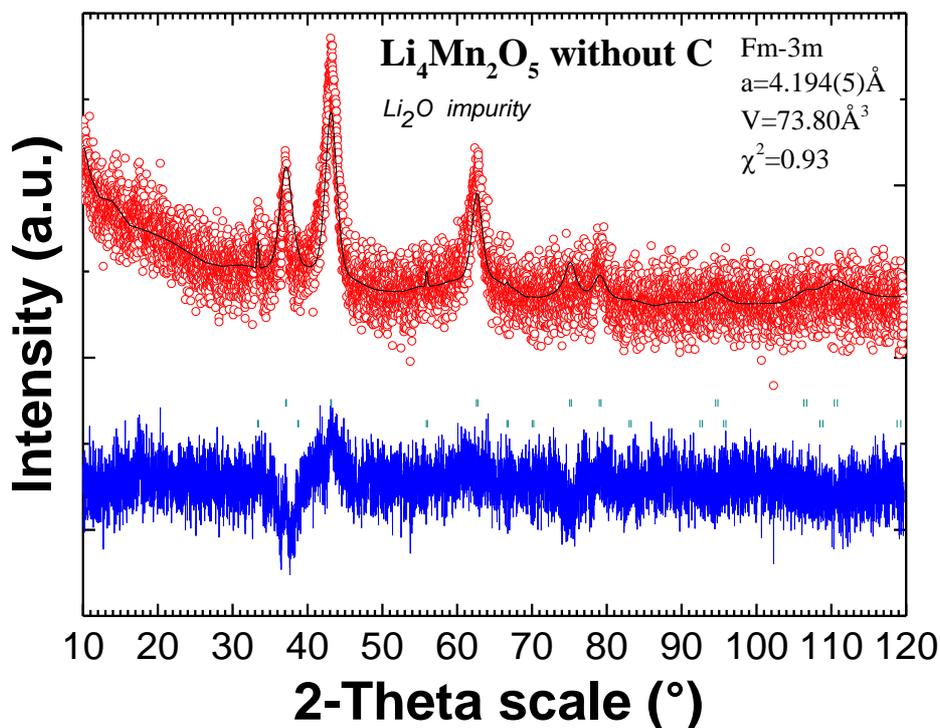


Figure 4.4 : Affinement Rietveld du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , obtenu après 30 heures de mécanosynthèse sans carbone

Dans les cyclages électrochimiques d'abord réalisés à un régime de C/80 (extraction d'un ion  $\text{Li}^+$  en 20 heures, sur la Figure 4.5.a), nous observons que la capacité de la première charge est d'environ 360 mAh/g et la capacité irréversible est supérieure à celle observée pour les matériaux avec 5 % en masse de carbone, avec plus de 0.8 ions lithium non réinsérés dans la structure. Après les 2 premiers cycles la capacité de décharge est d'environ 250 mAh/g ; les polarisations de 300 - 400 mV au 1<sup>er</sup> et 2<sup>èmes</sup> cycles sont encore importantes. Les polarisations élevées sont probablement liées à une faible conductivité électronique au sein du matériau, qui est davantage accentuée à cause de l'absence de carbone ajouté pendant la mécanosynthèse.

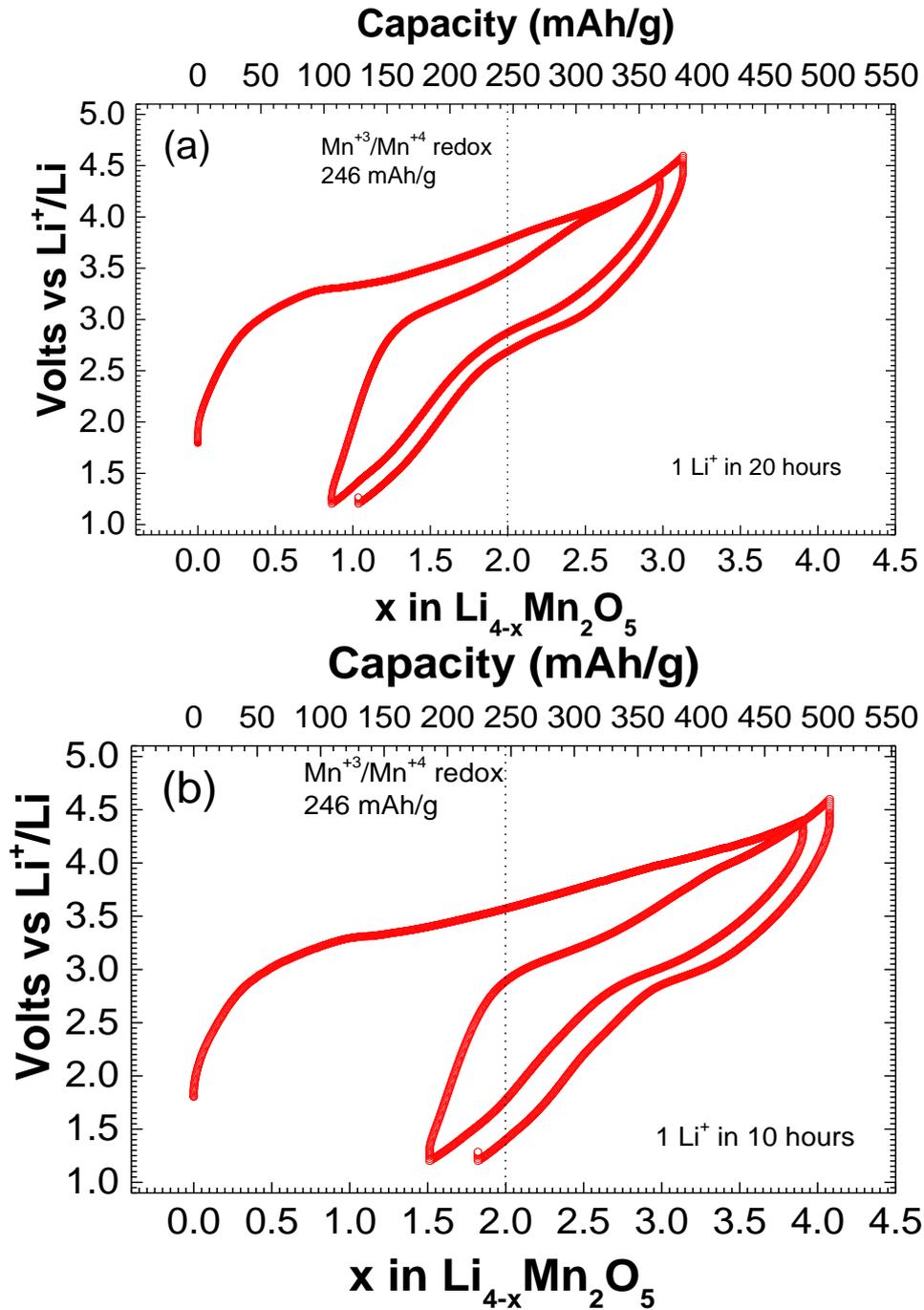


Figure 4.5 : Courbes de cyclages galvanostatiques du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  sans carbone ajouté pendant la synthèse, à des régimes de C/80 (a) et C/40 (b) entre 1.2 V et 4.8 V

En augmentant le régime de C/80 à C/40 (1  $\text{Li}^+$  en 10 heures, sur la Figure 4.5.b), des capacités inattendues d'environ 480 mAh/g en première charge sont observées. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues à un régime de C/80, mais nous dénotons néanmoins des capacités irréversibles nettement plus importantes, de l'ordre de 180 mAh/g (1.5 lithium non réinsérés lors de la première décharge). Après les deux premiers cycles la capacité de décharge est d'environ 280 mAh/g, avec des valeurs de polarisation comprises entre 300 et 400 mV.

Les courbes dérivées des deux premiers cycles sont représentées ci-dessous (Figure 4.6.a) ainsi que les voltamétries cycliques obtenues pour une batterie ayant fait une dizaine de cycles en mode galvanostatique à un régime de C/80 au préalable (Figure 4.6.b).

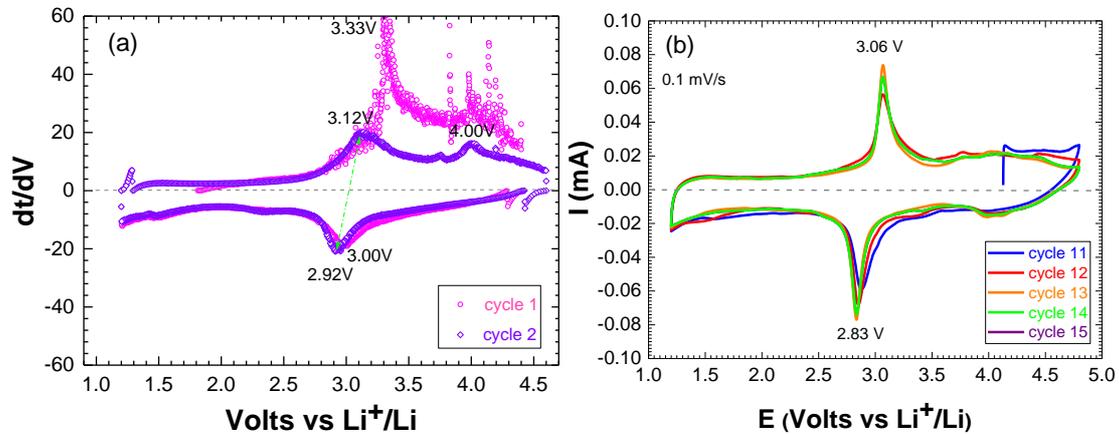


Figure 4.6 : Courbes dérivées des 2 premiers cycles du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  sans carbone (a) à un régime de C/80, et les courbes de voltamétrie cyclique à un régime de 0.1 mV/s, obtenues après les 10 cycles (b)

Nous constatons que dans les deux expériences reportées sur la Figure 4.6, les pics redox liés à l'oxydation (puis à la réduction) du  $\text{Mn}^{3+}$  sont bien réversibles. En revanche, les phénomènes à haut potentiel au-delà de 4.1 V (l'oxydation du  $\text{Mn}^{4+}$  et l'activité de l'oxygène) sont moins visibles sur les courbes de voltammétrie cyclique tracées après les premiers cycles galvanostatiques. Nous supposons que la participation du couple redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  est majoritaire et réversible tout au long des charges et décharges successives, et qu'au contraire la participation de l'oxygène et l'activité du couple redox  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  sont de moins en moins importantes. Ces observations sont en accord avec une diminution progressive des performances électrochimiques dans ce matériau sans ajout de carbone (pendant la synthèse) au-delà d'une dizaine de cycles.

#### b. Le phénomène de carboréduction

D'après différentes caractérisations concordantes, l'ajout de 5 % en masse de carbone au cours du processus de broyage réactif à haute densité d'énergie entrainerait un phénomène de carboréduction au sein du matériau. Sur les diffractogrammes de diffraction des rayons X, nous ne visualisons pas de pics relatifs au carbonate de lithium  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , mais nous pouvons supposer que celui-ci est présent dans le matériau sous forme amorphe et non visible par diffraction. En effet, cette hypothèse s'est formulée au vu des faibles valeurs déterminées par le magnétisme en ce qui concerne l'état d'oxydation du manganèse, ou bien pour expliquer des extractions d'ions lithium inférieures à ce qui était attendu au cours des charges électrochimiques. En effet, la carboréduction induirait une perte de lithium dans la matière active  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec la formation de carbonate de lithium. Lors de la carboréduction, le carbone réagit avec une partie du lithium contenu dans le matériau actif comme l'indique l'Équation 4.2 ; la consommation de ce lithium justifierait en partie les faibles capacités obtenues dans certains cas lors des cyclages.



Afin de quantifier la teneur en carbonates présents dans les matériaux, des dosages acido-basiques ont été réalisés. Dans le cas des matériaux contenant 5 % en masse de carbone, un pourcentage non négligeable d'environ 5.78 % en masse de  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \pm 0.85\%$  est obtenu. Il a également été estimé qu'environ 1 % de carbone était converti en  $\text{CO}_3^{2-}$ .

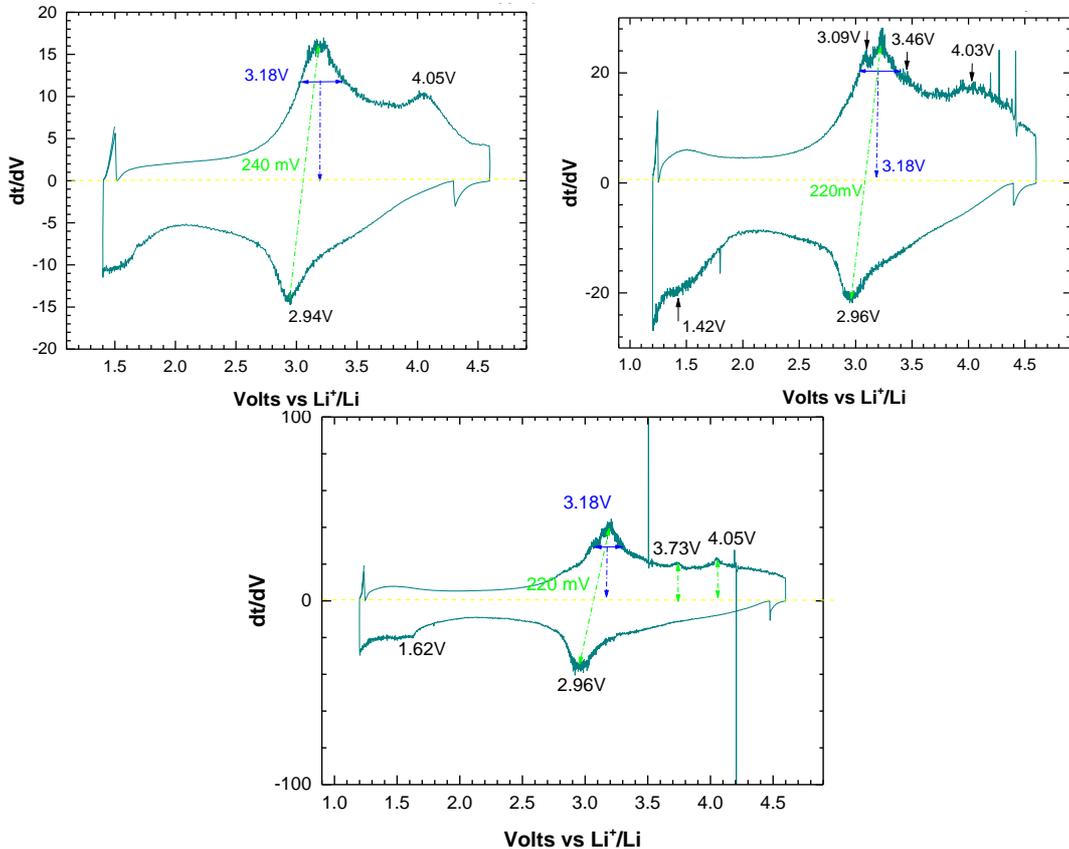


Figure 4.7 : Courbes dérivées de trois matériaux  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec 5 % en masse de carbone, à un régime de C/80

La grande stabilité attribuée à l'oxyde de manganèse 2+ ( $\text{MnO}$ ), du point de vue thermodynamique, est en partie due à la présence d'ions manganèse  $\text{Mn}^{2+}$ , qui ont une configuration électronique stable à haut spin  $[\text{Ar}] 3d^5$  avec les orbitales ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) à demi remplies.

Cette hypothèse de carboréduction expliquerait certains résultats inattendus, notamment en magnétisme et dosages redox, où l'on obtient des valeurs de  $\text{Mn}^{+2.6}$  à  $\text{Mn}^{+2.8}$  dans les composés avec 5 % en masse de carbone, contrairement à du  $\text{Mn}^{2.9+}$  à  $\text{Mn}^{3+}$  pour ceux sans carbone. Les courbes dérivées des réductions électrochimiques et les voltamétries cycliques montrent également des phénomènes redox à bas potentiel, entre 1.4 V et 1.6 V (Figure 4.7).

Ce phénomène de carboréduction est d'ailleurs amplifié si l'on augmente la teneur en carbone ajouté lors de la synthèse. Aussi, nous avons préparé notre matériau de la façon suivante : 30 % en masse de carbone ont été introduits intégralement après 15 heures de broyage réactif à 700 rpm (20 heures de broyage au total). Notons que nous avons choisi cette teneur en carbone car elle correspond à la valeur totale de carbone présente dans l'électrode lors des tests en batteries. Comme attendu, la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  a été obtenue avec la présence de nombreuses impuretés dont le carbonate de lithium ; les performances électrochimiques

obtenues sont moins élevées (2.6 ions lithium sont extraits lors de la première charge ce qui équivaut à 320 mAh/g). D'autre part, au cours de ce broyage très énergétiquement pendant 20 heures, le carbone incorporé en grande quantité dans la matrice a été activé ; le matériau est alors devenu pyrophorique au contact de l'air.

L'ajout de carbone ne semble donc pas être un paramètre trivial pour l'optimisation du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , car malgré son impact positif visible en ce qui concerne la capacité irréversible au premier cycle, il engendre également des phénomènes parasites comme la carboréduction.

### 3. Influences de la durée et de la vitesse de rotation du broyage

Pour rappel, le processus de synthèse « classique » consiste à broyer énergétiquement les précurseurs pendant 20 heures, à une vitesse de 700 rpm (vitesse « limite » acceptable avec le broyeur planétaire FRITSCH Pulverisette 7). Dans l'étude suivante, les matériaux ont été synthétisés sans ajout de 5 % en masse de carbone. L'objectif a été de déterminer, d'une part, l'influence de la vitesse de rotation (700 rpm et 500 rpm) sur les caractérisations structurales, physicochimiques et électrochimiques des matériaux ; et d'autre part, évoquer l'influence de la durée de broyage (40 heures) à ces deux différentes vitesses de rotation.

#### a. Impact sur la nanostructuration

Afin d'évaluer l'influence du temps de broyage sans carbone, ainsi que la vitesse de rotation sur la nanostructuration du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , nous nous sommes intéressés à l'évolution des diffractogrammes de DRX obtenus tout au long des 40 heures de broyage des précurseurs  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{LiMnO}_2$ , à 500 et à 700 rpm, suivant la réaction reportée dans l'Équation 4.3.



Les diffractogrammes de DRX des matériaux synthétisés après 5 heures, 15 heures et 40 heures de broyage à haute densité d'énergie, à 500 rpm et 700 rpm, sont reportés sur la Figure 4.8. Du point de vue de la mécanosynthèse, la phase cubique de type *rock-salt*, avec la présence des trois pics principaux caractéristiques (dans le domaine angulaire entre 34 et 68 °), est obtenue après une durée de broyage plus importante lorsque la synthèse a lieu à 500 rpm en comparaison à 700 rpm. En effet, en réduisant la vitesse de rotation, la fréquence ainsi que l'énergie des chocs fournis au système sont diminuées. Ces observations se traduisent par un ralentissement de la nanostructuration visible sur les caractérisations de DRX.

De façon arbitraire, nous avons choisi de considérer que le matériau obtenu après un broyage de 20 heures à 700 rpm (condition de synthèse « classique » dans ce travail de thèse) est utilisé comme référence, notamment pour l'indexation des pics relatifs à la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , représentés par des pointillés sur les diffractogrammes.

En comparant les diffractogrammes des matériaux synthétisés après les cinq premières heures de broyage, nous constatons que les pics principaux sont déjà visibles dans les broyages à 700 rpm, alors qu'à une vitesse inférieure la nanostructuration est moins avancée. En effet, les pics aux angles  $2\theta = 39^\circ$  et  $45^\circ$  sont liés au précurseur de structure orthorhombique  $\text{LiMnO}_2$ , qui sont également visibles sur les diffractogrammes des matériaux broyés pendant plus de 38

heures, avec l'ajout de 5 % en masse de carbone dès le début de la mécanosynthèse (se reporter à la Figure 4.1 du Chapitre 4). En travaillant avec des densités d'énergie plus grandes, il est ainsi possible de réduire la durée du broyage pour l'obtention du matériau souhaité.

Après les quinze premières heures de broyage, les diffractogrammes sont assez proches pour les deux matériaux. C'est à ce stade, qu'un ajout de carbone au cours du broyage serait favorisé ; la nanostructuration est satisfaisante et nous n'observons pas d'autres pics supplémentaires liés à la présence d'autres phases (précurseurs ou impuretés).

Nous avons souhaité continuer le broyage réactif pendant 40 heures, afin de déterminer s'il était intéressant du point de vue électrochimique de nanostructurer davantage le matériau, par rapport à la synthèse classique de 20 heures. Il est important de souligner néanmoins, qu'au cours de ce processus de nanostructuration, de nombreux travaux ont déjà mis en évidence l'existence d'un extremum, en ce qui concerne la taille des particules en fonction du temps de broyage (notamment dans le domaine des alliages, d'après les travaux de Gaffet et al<sup>1</sup>). Après une certaine durée, la taille des particules n'est alors plus réduite et reste constante ou augmente en formant des agglomérats. Cette optimisation de la nanostructuration n'a cependant pas été le cœur de notre étude.

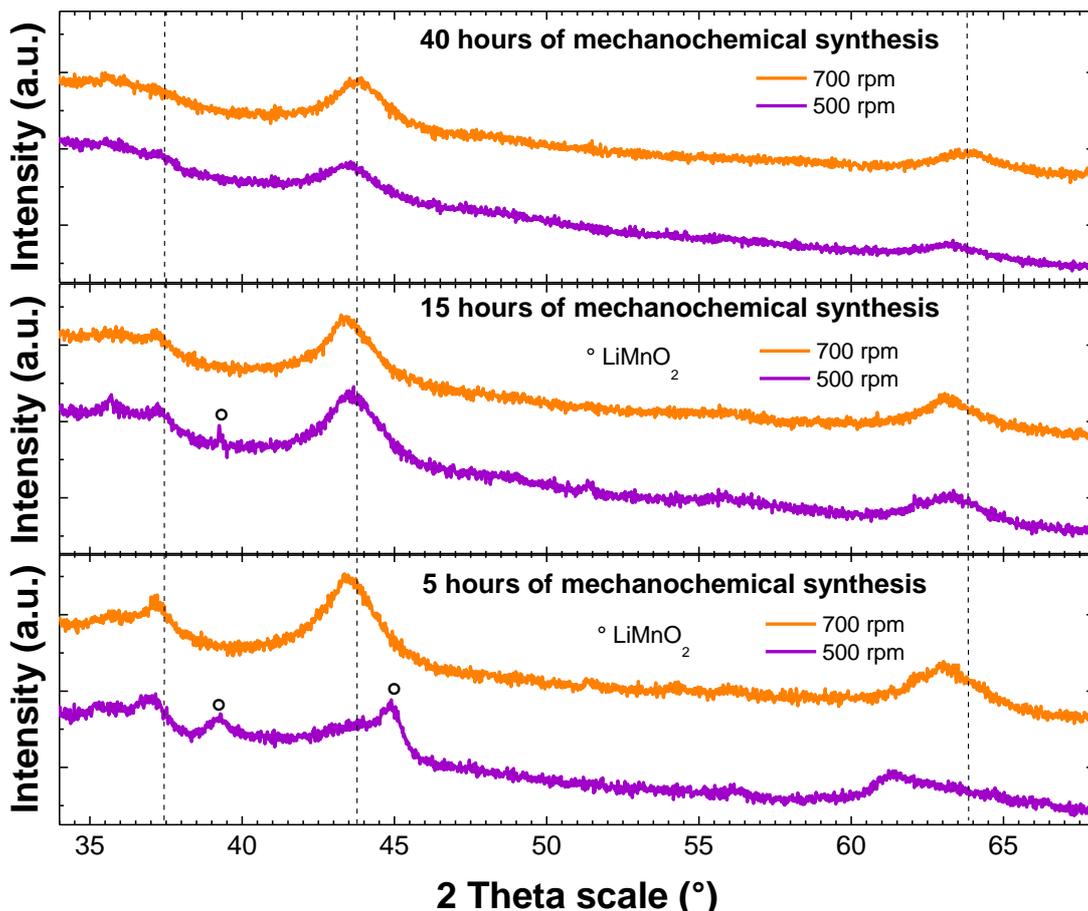


Figure 4.8 : Diagrammes de diffraction X du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , après différents de broyage à 500 rpm et à 700 rpm

Plusieurs constatations ont néanmoins pu être évoquées en ce qui concerne les matériaux obtenus après 40 heures de broyage. Tout d'abord, quelle que soit la vitesse du

broyage, une diminution de l'intensité des principaux pics est observée, ce qui tend vers une « amorphisation » des matériaux. L'autre phénomène visible est le décalage de ces pics « élargis » vers les grands angles. Cela correspond à un phénomène d'oxydation, avec une diminution du paramètre de la maille et donc une réduction du volume de la maille cristallographique. Ces suppositions sont en parties confirmées par les caractérisations physicochimiques réalisées sur les matériaux après 40 heures de broyage sans carbone.

L'intérêt de cette étude est également d'évaluer l'impact de la nanostructuration sur les performances des batteries, notamment en comparant les caractéristiques électrochimiques obtenues après 40 heures de broyage à 500 rpm ou 700 rpm.

b. Tests électrochimiques après un broyage à 700 rpm

Nous nous intéressons d'abord au matériau synthétisé sans ajout de carbone, par un broyage à 700 rpm pendant 40 heures. En termes de cyclages (à un régime de C/80, Figure 4.9), les batteries montrent une bonne capacité de première charge de 480 mAh/g, ce qui équivaut à presque 4 ions lithium extraits de la structure. Après quatre cycles, nous observons une bonne réversibilité, avec l'extraction et l'insertion réversible de deux ions lithium (ce qui fournit une capacité de 250 mAh/g). En revanche, le point négatif est la très grande irréversibilité lors du premier cycle (entre 150 et 200 mAh/g).

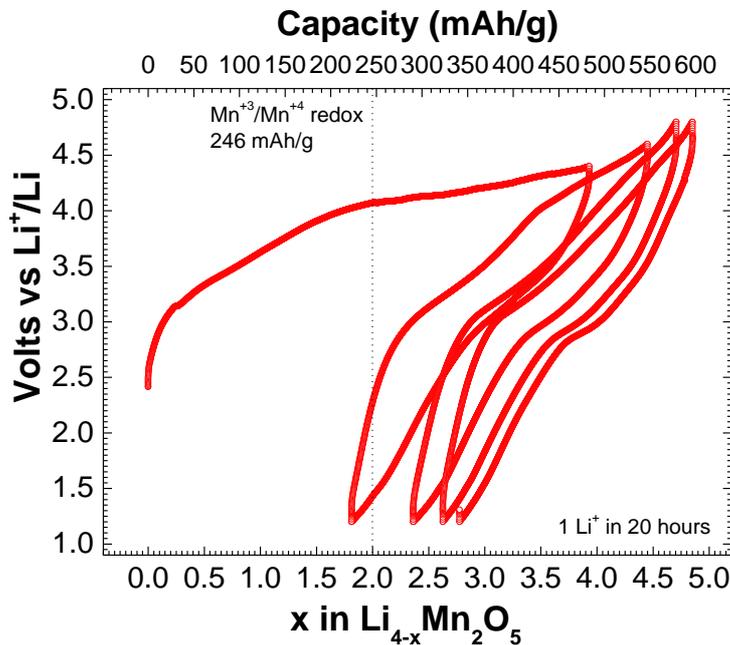


Figure 4.9 : Courbe de cyclage galvanostatique du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  broyé pendant 40 heures sans carbone à 700 rpm, à un régime de C/80 entre 1.2 V et 4.8 V

Un matériau obtenu après 30 heures de broyage sans carbone et à 700 rpm a déjà été présenté dans ce chapitre (Figures 4.4). Ainsi, en augmentant la durée du broyage (sans carbone) de 30 à 40 heures, nous constatons que la valeur de l'irréversible est également multipliée par deux (en cyclant à un régime identique) ; néanmoins, une plus grande quantité de lithium est extraite de la structure désordonnée. Ces observations sont en accord avec la

nécessité d'ajouter du carbone pendant la synthèse pour diminuer la capacité irréversible du premier cycle.

Les courbes dérivées des trois premiers cycles sont représentées sur la Figure 4.10. Les phénomènes redox sont réversibles au cours des oxydations et réductions successives : autour de 3 à 3.3 V, le couple  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  est mis en jeu, et à plus haut potentiel il s'agit du couple  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  ainsi que la participation de l'oxygène, vers 4.2 V au cours de la première charge. Pour les cycles suivants, nous observons une atténuation des phénomènes à haut potentiel.

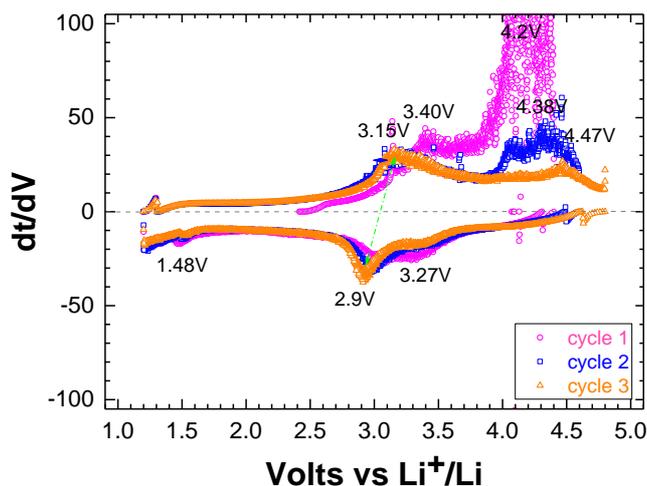


Figure 4.10: Courbes dérivées des trois premiers cycles électrochimiques

Nous pouvons constater que les performances électrochimiques après quelques cycles sont nettement comparables entre les deux matériaux broyés 30 heures ou 40 heures à 700 rpm, et qu'aucune amélioration remarquable n'est observée : la capacité réversible en décharge est d'environ 250 mAh/g après quelques cycles.

#### c. Tests électrochimiques après un broyage à 500 rpm

La courbe électrochimique de matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , issu de la mécanosynthèse pendant 40 heures à une vitesse de rotation de 500 rpm, est reportée sur la Figure 4.11. En termes de cyclages à un régime de C/80, lors de la première charge environ 3.1 ions lithium sont extraits de la structure (ce qui équivaut à 380 mAh/g) et la capacité irréversible est très acceptable (60 mAh/g), malgré l'absence de carbone au cours de la mécanosynthèse. Nous avons néanmoins constaté une disparité des résultats obtenus pour ce matériau. Après 4 cycles, une très bonne stabilité est observée, avec l'extraction/l'insertion réversible de 2.6 lithiums (ce qui fournit une capacité de décharge de 320 mAh/g).

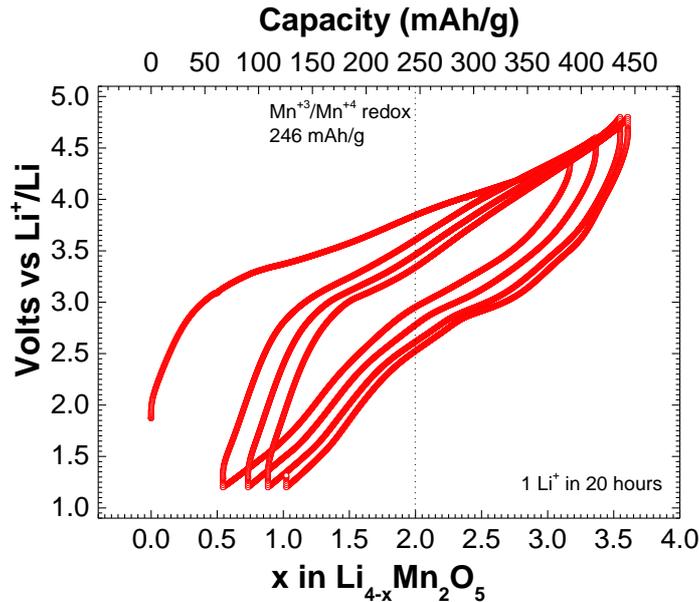


Figure 4.11 : Courbe de cyclage galvanostatique du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  broyé pendant 40 heures sans carbone à 500 rpm, à un régime de C/80 entre 1.2 V et 4.8 V

Contrairement aux broyages à 500 rpm pour lesquels de bonnes capacités sont observées, une forte capacité irréversible ainsi que la moins bonne réversibilité obtenue après 40 heures de broyage à 700 rpm, peuvent s'expliquer par des phénomènes parasites induits par de telles durées de broyage très énergétiques, tels que l'agrégation des particules.

### C. Synthèses de la phase $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ à partir d'autres précurseurs

Pour rappel, la synthèse « classique » de la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  se fait par broyage réactif de  $\text{LiMnO}_2$  et de  $\text{Li}_2\text{O}$  (ratio 2 :1). L'ajout de 5 % en masse de carbone a lieu après les quinze premières heures de nanostructuration préalable, sur un total de 20 heures de broyage, à une vitesse de 700 rpm.

D'autres précurseurs (différentes sources de manganèse et de lithium) ont également été testés et les performances électrochimiques ont pu être comparées à celles obtenues avec le « protocole classique » fixé au début de l'étude. Notre choix s'est porté sur les précurseurs suivants :  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{MnO}$  tout en ajustant les conditions de synthèse pour respecter la stœchiométrie finale de notre matériaux. Ainsi quatre phases  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  ont pu être préparées par différents protocoles.

#### 1. Synthèse de $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ à partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Nous avons réalisé un broyage réactif des précurseurs  $\text{LiMnO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , pendant 20 heures (avec l'ajout de 5 % en masse de carbone après les 15 heures), suivant la réaction reportée sur l'Équation 4.4:



Le diffractogramme du matériau final obtenu par diffraction des rayons X, sur la Figure 4.12.a, n'est pas habituel. Les pics caractéristiques de la phase sont présents mais d'autres phases, qui n'ont pas pu être identifiées, apparaissent.

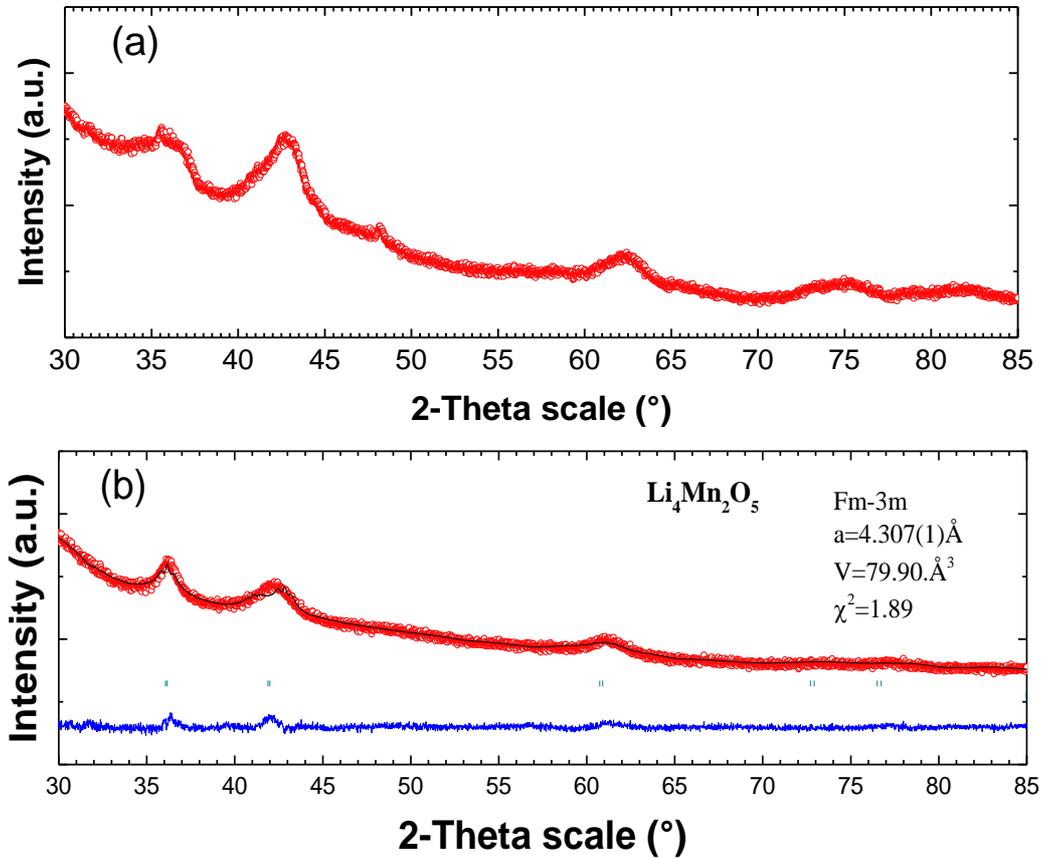


Figure 4.12 : Diagrammes de diffraction X du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  préparé à partir du précurseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et contenant 5 % de carbone ajoutés après 15 heures de broyage (a) et un affinement de Rietveld du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenu après 20 heures de mécanosynthèse à partir du précurseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , suivi de 2 traitements thermiques sous argon et enfin 20 heures de mécanosynthèse supplémentaires (b)

Lors de la synthèse de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  à partir de carbonate de lithium (Équation 4.4), la proportion massique de  $\text{CO}_2$  formé à la fin de la réaction s'élève en théorie à 20 %. Aussi, afin de libérer de potentiels carbonates piégés dans le matériau contenant du carbone, nous avons fait un recuit sous argon pendant 1 heure à  $800^\circ\text{C}$ , de la poudre nanostructurée *as prepared* contenant 5 % en masse de carbone. Après ce premier traitement thermique, une perte de masse d'environ 9 % a été mesurée. Puis un second traitement thermique dans les mêmes conditions a été réalisé, et celui-ci s'est accompagné d'une perte de masse moins importante, d'environ 0.6 %. Ce second recuit a engendré une transition de phase, avec le passage du matériau à l'état fondu (aspect vitreux). Le diffractogramme du matériau obtenu après ces 2 recuits, suivi d'un broyage de 20 heures à 700 rpm, est représenté sur la Figure 4.12.b. Après analyse des pics, nous constatons moins d'impuretés dans la phase *rock-salt* (disparition des pics de faibles intensités situés aux angles  $2\theta = 36^\circ$  et  $47^\circ$ ). De plus, l'effet des deux traitements thermiques est visible sur la forme des pics ; malgré un broyage supplémentaire de 20 heures, les pics sont moins élargis et laissent supposer une meilleure cristallinité du matériau.

De même, après l'ajout de 28 % en masse de carbone, le matériau est testé dans des batteries (à un régime de C/80, sur la Figure 4.13.a). On retrouve un profil « mou », avec un plateau à 4.3 V et une OCV plus élevée que dans les matériaux  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  présentés précédemment dans ce travail de thèse (vers 2.5 V). Néanmoins, les performances électrochimiques ne sont pas améliorées : la capacité réversible en décharge est d'environ 160 mAh/g. Les courbes dérivées des trois premiers cycles sont également représentées sur la Figure 4.13.b et soulignent encore un phénomène à 4.3 V (comme dans le matériau avant les deux recuits à 800°C). Le pic bien visible lors de la réduction à 1.6 V est lié au couple redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  ; celui-ci apparaissait déjà pour le matériau obtenu avant les deux traitements thermiques.

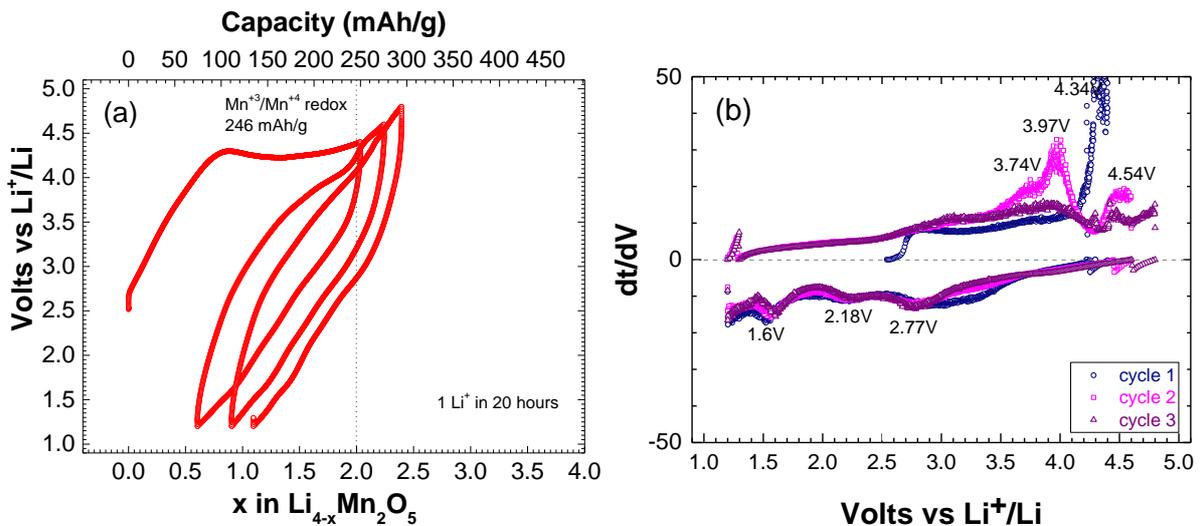


Figure 4.13 : Courbe de cyclage galvanostatique du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenu après 20 heures de mécanosynthèse à partir du précurseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , suivi de 2 traitements thermiques sous argon et enfin 20 heures de mécanosynthèse supplémentaires, à un régime de C/80 entre 1.2 V et 4.8 V (a) et les courbes dérivées relatives aux 3 premiers cycles (b)

Ces caractérisations électrochimiques sont en accord avec les résultats obtenus lorsque le matériau est « stocké » à l'air, présentés dans le Chapitre 3. En effet, l'augmentation de l'OCV, une diminution de la réversibilité et des performances électrochimiques vont dans le sens d'une oxydation du matériau et de la présence de carbonates. Finalement, l'utilisation de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ne nous a pas permis d'améliorer les performances électrochimiques en cyclage.

## 2. Synthèse de $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ à partir d'oxydes simples de manganèse $\text{MnO}$ , $\text{Mn}_2\text{O}_3$ et $\text{MnO}_2$

La synthèse « classique », pendant 20 heures de broyage à 700 rpm, du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (avec ajout de 5 % en masse de carbone après 18 heures de broyage) est rappelée dans l'Équation 4.4 et le composé final est nommé avec la référence A.



Nous avons également choisi de préparer la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  directement par mécanosynthèse (sans ajout de 5 % en masse de carbone), sans aucune étape de recuit, soit en remplaçant le  $\text{LiMnO}_2$  orthorhombique par du  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  selon l'Équation 4.5 (référence B) ou encore en utilisant du  $\text{MnO}_2$ , du  $\text{Li}_2\text{O}$  et du lithium métallique selon l'Équation 4.6 (référence C).



Dans les deux cas (références B et C), l'état d'oxydation du manganèse, obtenu par les dosages redox iodométriques et le magnétisme, est de  $\text{Mn}^{2.92+(\pm 0.1)}$ , ce qui est proche de la valeur attendue. Ces valeurs valident l'hypothèse que la carboréduction est favorisée lorsque du carbone est ajouté pendant la synthèse, ce qui n'est pas le cas pour ces matériaux présentés ici.

Un autre processus de synthèse a également été mis en œuvre pour former la phase  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  à l'échelle nanométrique, en utilisant les précurseurs suivants :  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{MnO}$  (référence D). Le protocole expérimental comporte une étape de synthèse à l'état solide en tubes scellés (détaillée en Annexe 1), suivi d'un broyage réactif à haute densité d'énergie.



Tout d'abord, les précurseurs  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{MnO}_2$  sont broyés manuellement dans les conditions stœchiométriques suivant la réaction de l'Équation 4.7, puis le mélange subit un traitement thermique en tubes scellés à  $900^\circ\text{C}$ , pendant 4 heures. D'après les analyses de diffraction des rayons X, la poudre obtenue, après la synthèse en tubes scellés, est bien cristallisée et est constituée principalement de différents oxydes de manganèse lithiés de type  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ . Par la suite, la mécanosynthèse sous atmosphère d'argon, pendant 20 heures et à une vitesse de 700 rpm, permet de nanostructurer le matériau pour obtenir la phase très peu cristallisée, quasi amorphe, avec les pics caractéristiques d'une structure *rock salt* indexée dans le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Après les quinze premières heures de broyage, nous ajoutons 5 % en masse de carbone.

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X des matériaux  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  référencés A, B, C et D sont représentés sur la Figure 4.14. Nous constatons que quel que soit le protocole de synthèse, nous obtenons bien une phase cubique *rock salt* nanostructurée, en accord avec les matériaux obtenus précédemment tout au long de l'étude.

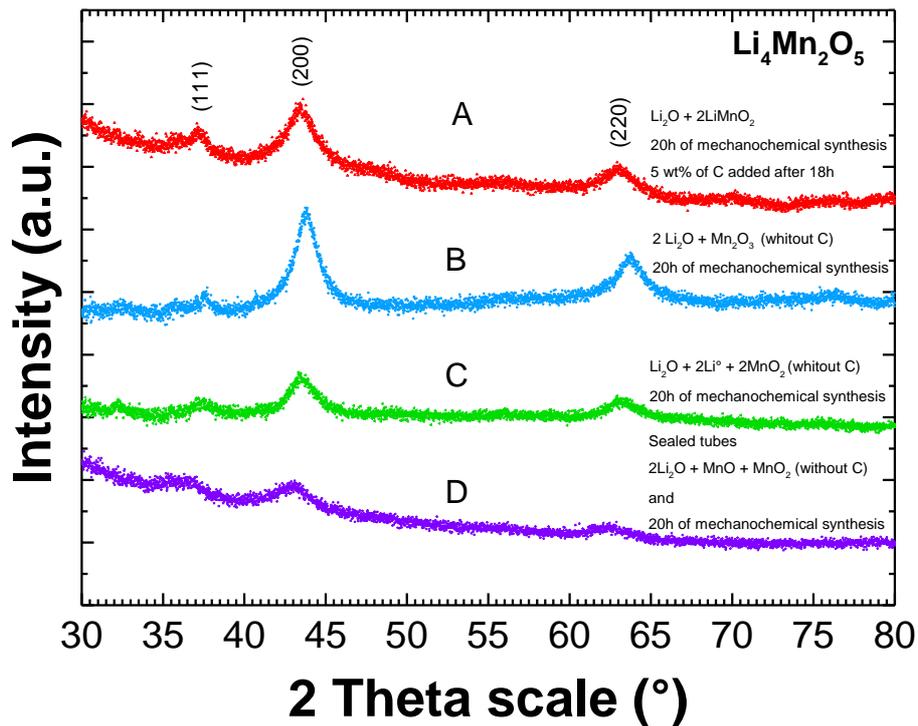


Figure 4.14 : Diagrammes de diffraction X du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenus à partir de différents processus de synthèse

Le Tableau 4.1 répertorie également quelques caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques attribuées à ces matériaux, que l'on compare au matériau référencé A, obtenu d'après le protocole « classique ». Sur la Figure 4.15, nous avons reporté les courbes de cyclages galvanostatique (obtenues à un régime de C/80) ainsi que les courbes dérivées des matériaux B (Figure 4.15.a et 4.15.b), C (Figure 4.15.c) et D (Figure 4.15.d et 4.15.e). Nous constatons que le matériau synthétisé à partir du précurseur  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (référence B) permet d'atteindre des performances comparables au composé A, avec une capacité réversible en décharge de l'ordre de 300 mAh/g après les trois premiers cycles.

Tableau 4.1 : Comparaison des caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques des matériaux  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenus à partir de différents protocoles de synthèse

Ref.	Precursors	Synthesis conditions	Mn <sup>x+</sup> (titrations, magnetism)	1 <sup>st</sup> charge capacity (mAh/g)	Reversible Discharge Capacity (mAh/g)	First cycle Irreversible Capacity (mAh/g)	1 <sup>st</sup> cycle Polarization (mV)
A	$2\text{LiMnO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$	« classic » 20 h BM 5wt % C	$\text{Mn}^{2.85+}$ ( $\pm 0.15$ )	390	290	60	300
B	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Li}_2\text{O}$	20 h BM 0wt % C	$\text{Mn}^{2.90+}$ ( $\pm 0.10$ )	380	300	61	300
C	$2\text{MnO}_2 + \text{Li}_2\text{O} + 2\text{Li}^\circ$	20 h BM 0wt % C	$\text{Mn}^{2.90+}$ ( $\pm 0.10$ )	331	270	92	400
D	$\text{MnO}_2 + \text{MnO} + 2\text{Li}_2\text{O}$	Sealed tubes and 20 h BM 5wt % C	$\text{Mn}^{2.80+}$ ( $\pm 0.15$ )	350	300	50	400

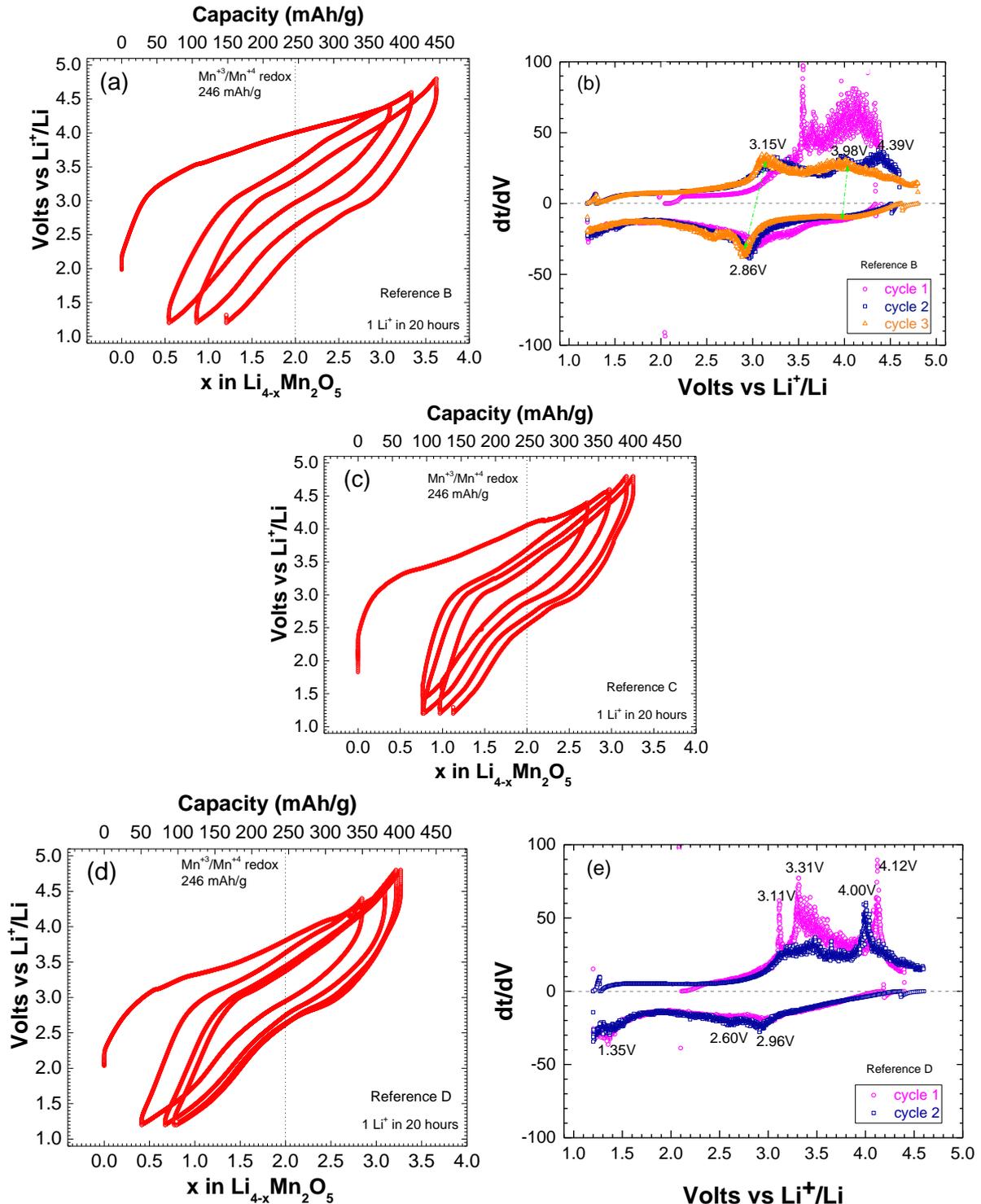


Figure 4.15 : Courbe de cyclage galvanostatique à un régime de C/80 entre 1.2 V et 4.8 V du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  référencé B (a) et les courbes dérivées relatives aux 3 premiers cycles (b) ; Courbe de cyclage galvanostatique du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  référencé C, à (c) ; Courbe de cyclage galvanostatique du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  référencé D (d) et les courbes dérivées relatives aux 2 premiers cycles (e)

De manière générale, les performances électrochimiques pour les différents matériaux (B, C et D) sont comparables aux meilleurs résultats obtenus par la synthèse « classique, référence A ». Une bonne stabilité au cours des cyclages est dénotée, mais cependant une polarisation importante est toujours visible. Des problèmes de conductivités électroniques et/ou d'inhomogénéités au sein du matériau pourraient expliquer ces valeurs élevées.

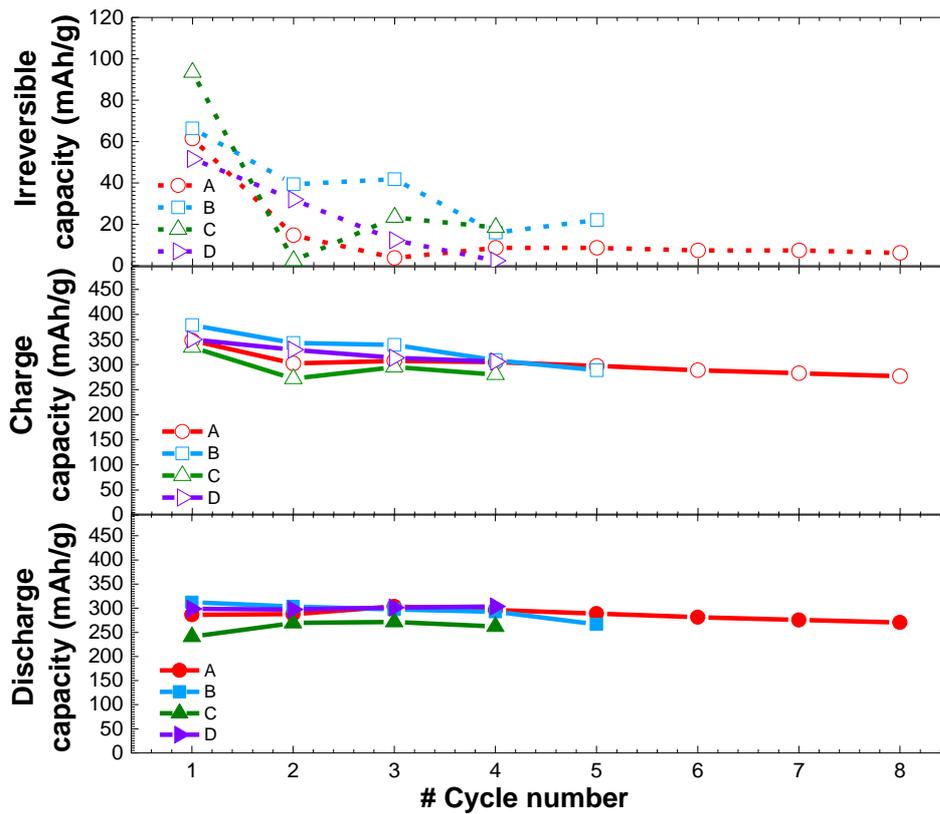


Figure 4.16 : Graphe représentant l'évolution de la capacité en cyclage de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  obtenus à partir de différents processus de synthèse

En conclusion, d'après les différents protocoles testés pour obtenir le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , nous avons pu constater qu'il était important, du point de vue électrochimique, d'ajouter du carbone au cours de la synthèse, après une nanostructuration préalable de la phase. La Figure 4.16 compare les capacités en cyclages (charges, décharges et irréversibles) sur quelques cycles des matériaux référencés A, B, C et D. D'après les caractérisations structurales accessibles par diffraction des rayons X, les précurseurs utilisés n'influent pas sur la nature de la phase obtenue, avec les trois pics caractéristiques relatifs à la structure de type *rock salt* désordonnée indexée dans le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Il est cependant utile de noter qu'un léger déplacement des pics principaux est observé. Du point de vue de l'électrochimie, de manière générale nous n'avons pas observé d'optimisation à proprement parlé du matériau en testant différents protocoles de synthèse. Il est néanmoins rassurant de constater que les performances en cyclages sont équivalentes quels que soient les précurseurs choisis pour former le matériau nanostructuré  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ . En effet, nous supposons qu'après le broyage réactif à haute densité d'énergie des précurseurs sélectionnés, la formation et l'amorphisation du matériau est possible, et le désordre obtenu permet, dans la plupart des cas, d'avoir des résultats équivalents en termes de cyclages. Ainsi, après quelques cycles, la capacité de charge s'élève en moyenne à 320 mAh/g et le matériau permet d'atteindre des capacités en décharge d'environ 280 mAh/g, ce qui est encourageant. Enfin, cette étude d'optimisation nous a également permis d'écarter certains précurseurs. Afin de ne pas dégrader les performances électrochimiques, il est préférable de ne pas utiliser le précurseur  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ; nous pouvons constater que les autres précurseurs ont peu d'influence et permettent d'obtenir des résultats similaires à la synthèse « classique ».

#### D. De $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ à $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

Le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  présente 16 % de lacunes en oxygène par rapport au matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Afin de se rapprocher de la structure *rock salt*, nous avons tenté d'insérer de l'oxygène dans la structure désordonnée initiale, par différentes techniques. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la stabilité thermique et structurale du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (avec ou sans carbone) sous diverses atmosphères : sous argon, sous oxygène et sous vide.

##### 1. Stabilité thermique du matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ avec 5% en masse de carbone

La Figure 4.17 représente l'évolution des thermodiffractogrammes sous argon du matériau contenant 5 % en masse de carbone (ajoutés après les quinze premières heures de mécanosynthèse). Les enregistrements, avec des paliers successifs allant de la température ambiante jusqu'à 500 °C, ont été réalisés avec un dispositif de capillaire en quartz rempli sous atmosphère inerte d'argon. Une décomposition structurale du matériau à partir de 300 °C est observée dans ces conditions. Après une analyse des phases, l'indexation des pics cristallographiques permet de révéler la présence de carbonate de lithium  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , d'oxyde de manganèse (III) lithié  $\text{LiMnO}_2$  ou encore une structure de type *rock salt*  $\text{MnO}$  (illustrée sur la Figure 4.18). Les diffractogrammes obtenus à température ambiante au début et à la fin de l'expérience sont différents, et ils indiquent par conséquent l'irréversibilité de la décomposition et de la transformation structurale observées au-delà de 300 °C.

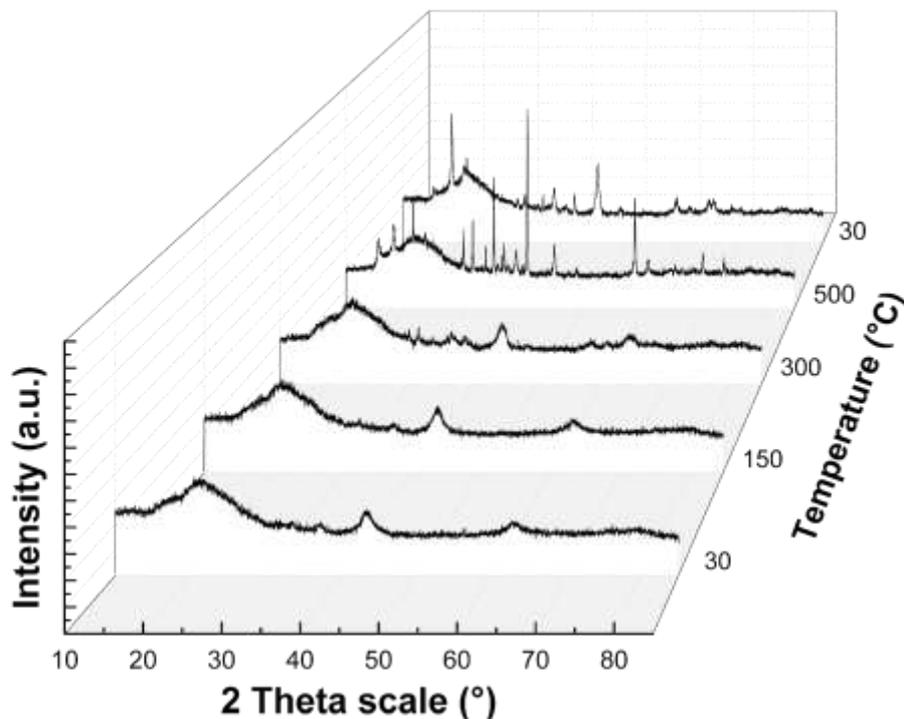


Figure 4.17 : Thermodiffraction des rayons X sous argon du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec 5 % en masse de carbone, réalisée entre la température ambiante et 500 °C

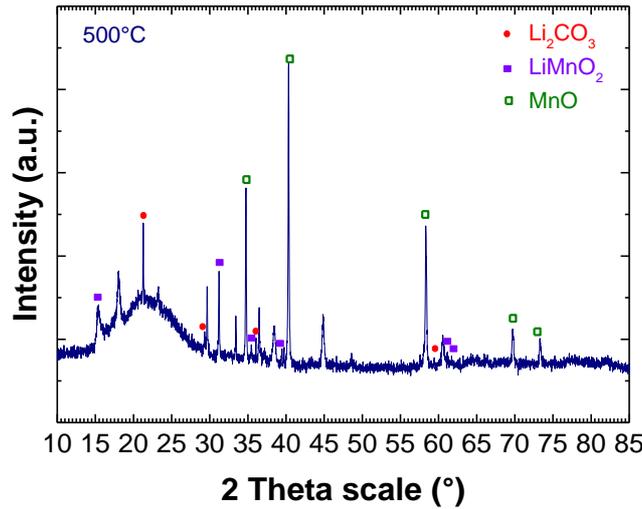


Figure 4.18 : Diagramme de diffraction X du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec 5 % en masse de carbone, obtenu à 500°C sous argon

Le phénomène de décomposition est également observé sur les diffractogrammes des matériaux obtenus après une analyse thermogravimétrique jusqu'à 500 °C, sous  $\text{O}_2$ . L'ATG présentée sur la Figure 4.19 indique un gain de 10.75 % en masse autour de 300 °C, ce qui correspond à plus d'un oxygène introduit dans la structure cubique désordonnée. Après le traitement thermique, la diffraction des rayons X montre une décomposition de  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  en différents matériaux ayant notamment des structures de type spinelle, selon l'Équation 4.8.

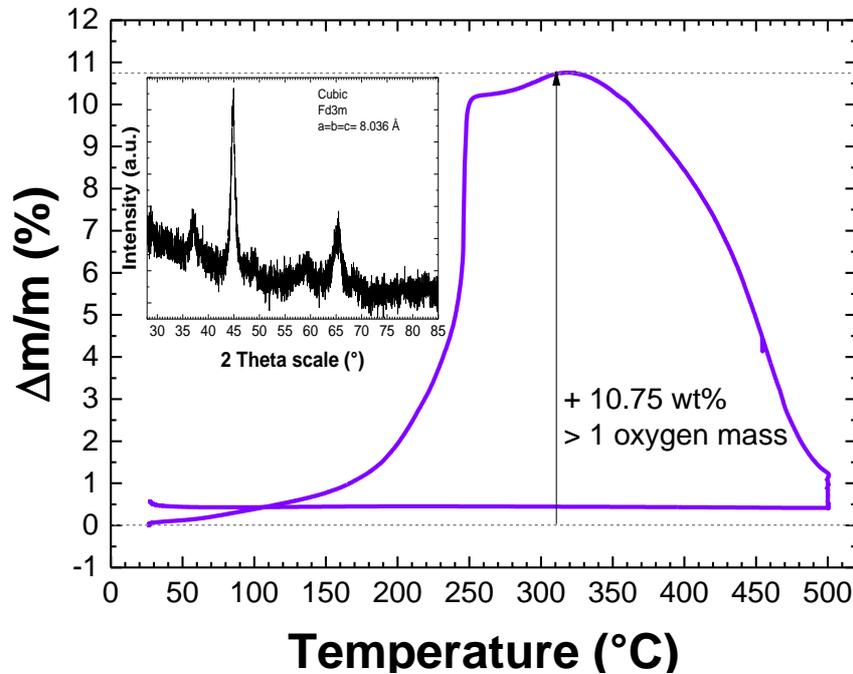
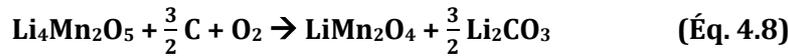


Figure 4.19 : Courbe mettant en évidence la variation de masse du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec 5 % de carbone, au cours d'une ATG sous  $\text{O}_2$  jusqu'à 500 °C, et le diffractogramme de DRX du matériau obtenu après l'ATG

Nous avons également mis en évidence l'incorporation d'oxygène dans la structure du matériau *as prepared* en réalisant des traitements thermiques « flash » pendant quinze minutes ou une heure, au cours desquels l'échantillon est placé directement à 300 °C. Dans ces conditions, un gain de la masse de 4.61 % a été obtenue après une heure. Après le traitement « flash », l'indexation des pics permet de déterminer que le matériau *as prepared* est décomposé en  $\text{LiMnO}_2$  (cristallisant avec une structure orthorhombique) ainsi qu'en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (avec une structure monoclinique), comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.20, et se produisant selon l'Équation 4.9 suivante que nous proposons :

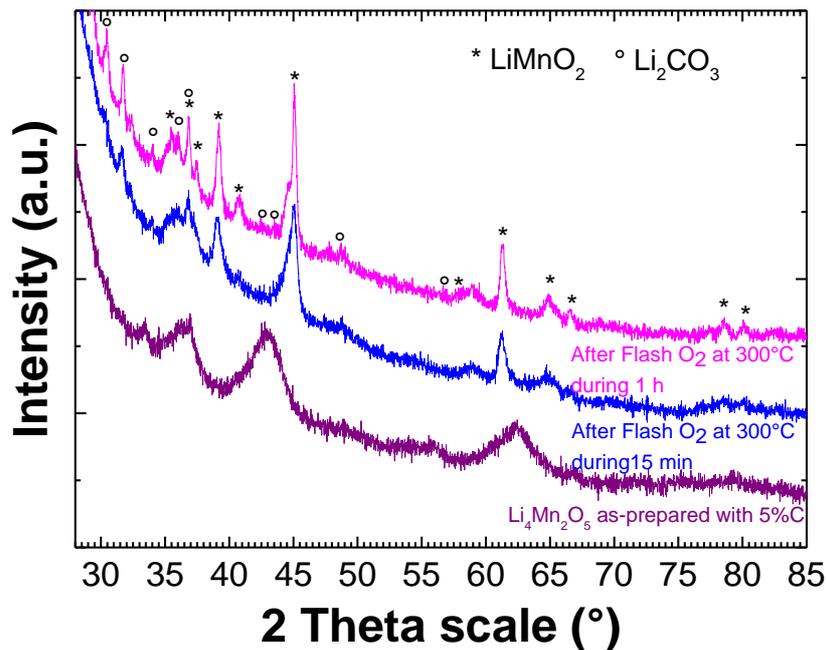
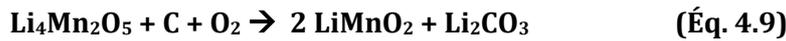


Figure 4.20 : Diffractogrammes du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec 5 % en masse de carbone *as prepared* et ceux obtenus après un recuit « flash » de 15 minutes et 1 heure à 300 °C sous  $\text{O}_2$

Ces résultats mettent en avant l'instabilité du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec 5 % en masse de carbone, pour des températures supérieures à 300°C. Cependant ces observations ne sont pas représentatives des matériaux dépourvus de carbone.

## 2. L'insertion d'oxygène dans la matrice de $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ sans carbone

Des mesures de thermodiffraction des rayons X sous flux continu de dioxygène jusqu'à 300 °C (avec une montée en température de 10 °C/min), ont été réalisées sur un diffractomètre avec un tube à anticathode de cobalt. La Figure 4.21 présente l'évolution des diffractogrammes du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  sans carbone, entre la température ambiante et 300 °C. Contrairement aux expériences réalisées avec la présence de carbone, nous constatons que le matériau est stable sur ce domaine de température. Nous observons uniquement un décalage des pics cristallographiques, caractéristiques de la phase, vers les grands angles, ce qui suggère l'insertion d'oxygène dans la structure sans décomposition du composé.

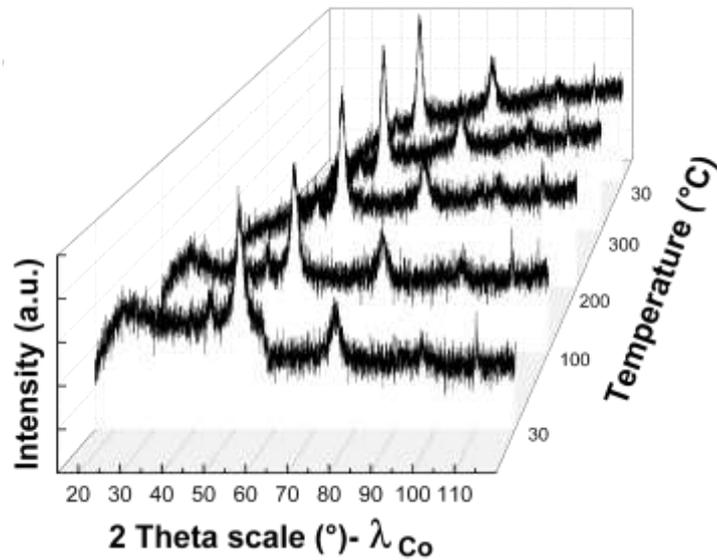


Figure 4.21 : Thermodiffraction des rayons X sous  $\text{O}_2$  du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  sans carbone, réalisée entre la température ambiante et  $300\text{ }^\circ\text{C}$

Des analyses thermogravimétriques sous  $\text{O}_2$ , nous ont permis de quantifier l'insertion d'oxygène dans le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  *as prepared*. La Figure 4.22, qui présente les résultats d'une ATG sous  $\text{O}_2$  jusqu'à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (avec une montée en température de  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), souligne un gain de  $4.5\%$  en masse dans le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  jusqu'à  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , qui est probablement dû à l'insertion d'environ  $0.6$  oxygène dans la matrice. De manière similaire, d'autres expériences de DSC couplée à une ATG jusqu'à  $300\text{ }^\circ\text{C}$  sous  $\text{O}_2$  ont été réalisées et sont reportées sur la Figure 4.23. Les courbes indiquent qu'après une heure et demie à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , la masse est augmentée de  $4\%$ , ce qui équivaut à l'insertion de  $0.55$  oxygène dans la structure, et est associée à un large pic exothermique centré à  $188\text{ }^\circ\text{C}$ . Ce matériau peut donc s'écrire  $\text{Li}_{3.8\pm 0.1}\text{Mn}^{+3.6}_2\text{O}_{5.5\pm 0.1}$ . Dans la suite de ce manuscrit, nous nommerons ce matériau  $\text{Li}_4\text{oxATG}$ .

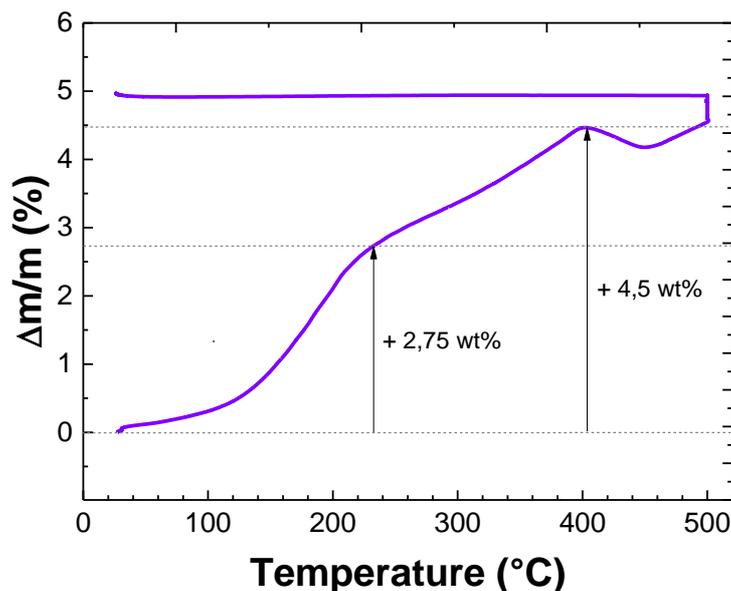


Figure 4.22 : Courbe mettant en évidence la variation de masse du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  sans carbone, au cours d'une ATG sous  $\text{O}_2$  jusqu'à  $500\text{ }^\circ\text{C}$

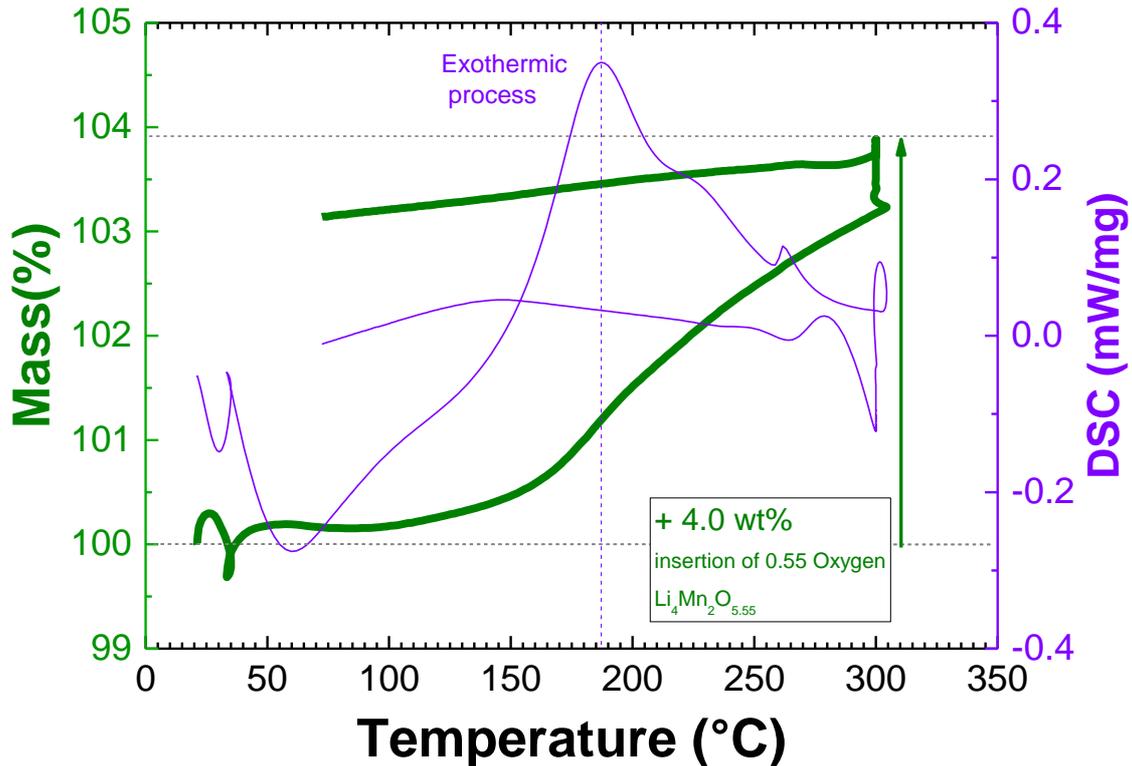


Figure 4.23 : Courbes de DSC-TG mettant en évidence la variation de masse du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  sans carbone, au cours d'une ATG sous  $\text{O}_2$  jusqu'à 300 °C ainsi que la courbe calorimétrique relative à l'expérience

Dans les deux ATG présentées ci-dessus (Figure 4.22 et 4.23), les diffractogrammes de DRX des matériaux récupérés après l'insertion d'oxygène n'indiquent aucune transformation structurale, aucun nouveau pic induisant une décomposition ou bien l'apparition d'une nouvelle phase n'est visible.

Par rapport au matériau *as prepared*, nous observons seulement un décalage des pics cristallographiques vers les grands angles (Figure 4.24), ce qui est en accord avec l'oxydation du manganèse et donc avec une diminution du rayon cationique de ce dernier. Une diminution du paramètre de maille  $a$  de 2 % est établi entre la phase *as prepared* et la phase oxydée (passant de 4.191 Å à 4.107 Å). Notons que la réduction du volume de la maille lors de l'insertion d'oxygène est également observée par exemple dans les oxydes non stœchiométriques de type  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ <sup>2,3</sup> ayant une structure double pérovskite. Plus précisément, le volume de la maille  $V$  est égal à 117, 29 Å<sup>3</sup> dans le matériau  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_5$  et celui-ci est abaissé à 115, 93 Å<sup>3</sup> dans la phase  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ .

Les mêmes conclusions ont été tirées après l'analyse par DRX des matériaux sans carbone dans lesquels l'insertion d'oxygène a été possible en faisant des traitements thermiques « flash » sous flux continu de  $\text{O}_2$ , qui ont permis d'avoir une augmentation de la masse initiale de l'échantillon de 4.61 % après une heure à 300 °C (ce qui équivaut à l'insertion de 0.63 oxygène dans la structure sans décomposition).

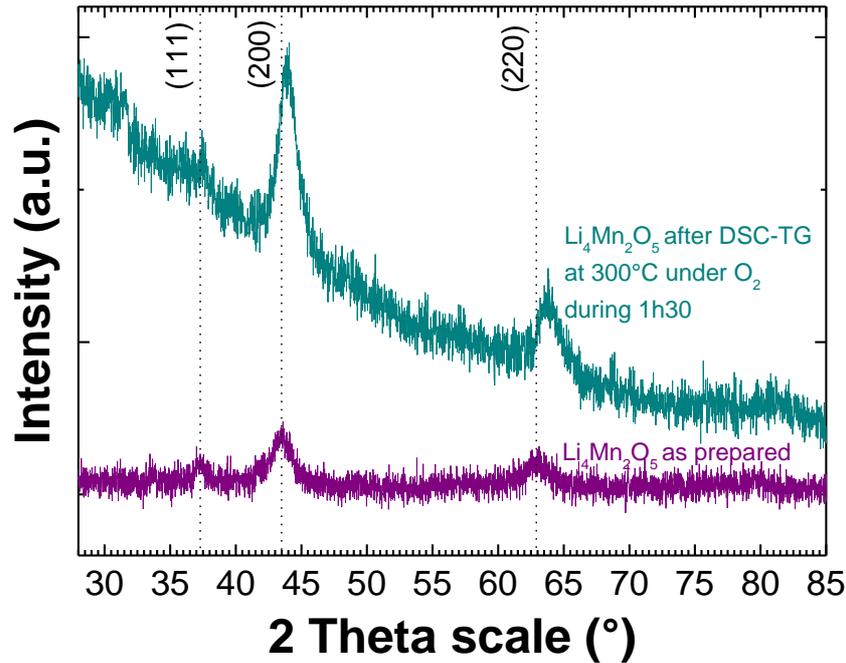


Figure 4.24 : Diagrammes de diffraction X du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  as prepared et du matériau  $\text{Li}_4\text{oxATG}$  obtenu après une DSC-TG sous  $\text{O}_2$  pendant 1 heure et demie

Sur la Figure 4.25.a et 4.25.b, les images HRTEM ainsi que les clichés de diffraction électronique nous ont également permis de mettre en évidence le maintien de la structure *rock salt* dans le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  pour ce matériau obtenu après DSC-TG sous  $\text{O}_2$  pendant une heure et demie, avec l'insertion d'oxygène dans la matrice.

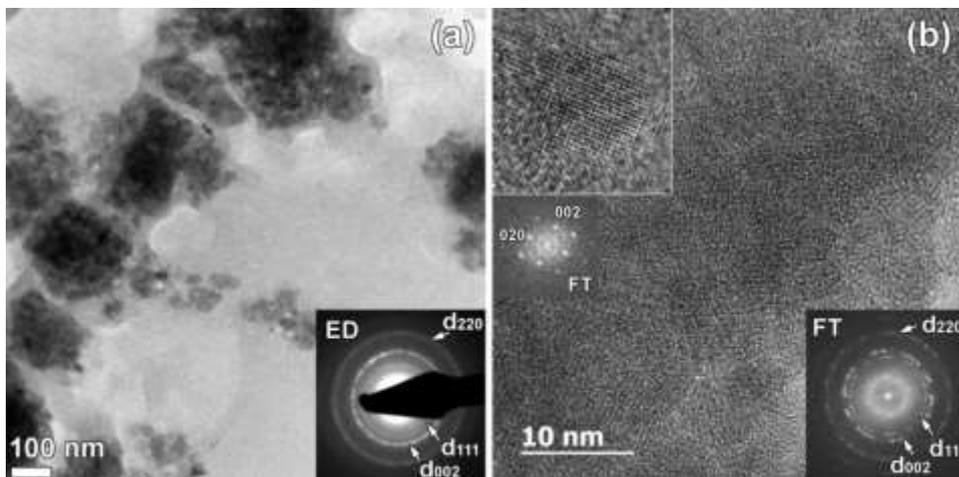


Figure 4.25 : Images HRTEM et Diffraction électronique associée en insert (a) ; HRTEM et la Transformée de Fourier et Diffraction électronique associées en insert (b) du matériau  $\text{Li}_4\text{oxATG}$  obtenu après une DSC-TG sous  $\text{O}_2$  pendant 1 heure et demie

La Figure 4.25.a permet d'identifier les nanoparticules du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_{5.55}$ , avec la diffraction électronique correspondante en insert. Sur le cliché de la Figure 4.25.b, nous avons zoomé sur une particule d'environ 10 nm de diamètre. La Transformée de Fourier (Figure 4.25.b) alors obtenue sur cette nanoparticule isolée est en accord avec les cercles de diffraction présentés sur la Figure 4.25.a, qui correspondent aux plans (111), (002) et (220), identifiés ci-dessus.

Nous nous sommes donc intéressés aux propriétés électrochimiques de cette phase enrichie en oxygène  $\text{Li}_{4+x}\text{ATG}$ , pour laquelle la composition se rapproche davantage de la structure *rock salt*. La courbe de cyclage, reportée sur la Figure 4.26.a, indique une capacité de première charge jusqu'à 4.4V supérieure à 423 mAh/g, ce qui équivaut à l'extraction de 3.58 ions  $\text{Li}^+$ , à un régime de C/80. Après les trois premiers cycles, la capacité réversible en décharge est de 298 mAh/g, ce qui équivaut à 2.5 ions  $\text{Li}^+$  réinsérés dans la matrice. Contrairement aux courbes de cyclage obtenues pour les matériaux  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  *as prepared* (sans oxydation sous  $\text{O}_2$ ), nous observons une meilleure extraction du lithium en première charge, avec la présence d'un plateau bien visible à 4.1 V. Les performances électrochimiques sont meilleures en terme de capacité mais une plus grande polarisation est dénotée. L'oxygène introduit au cours de l'étape d'oxydation à 300 °C se localise probablement dans les sites lacunaires en oxygène de la structure de type *rock salt* du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  *as prepared*.

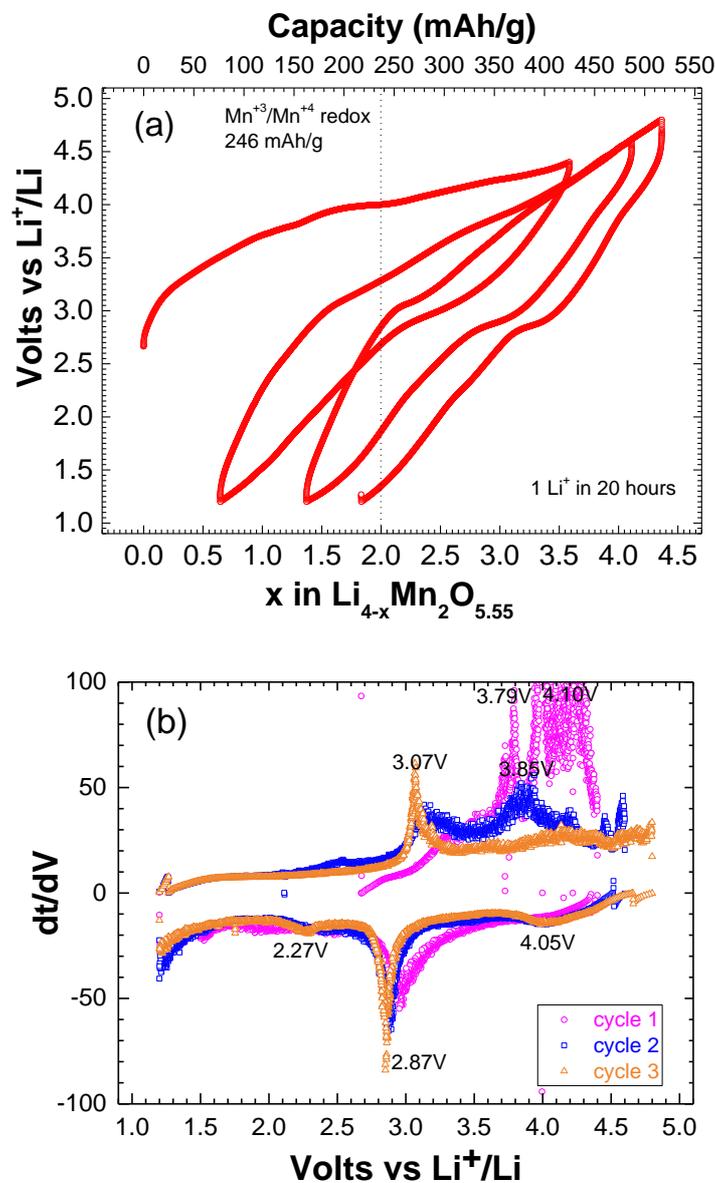


Figure 4.26 : Courbe de cyclage galvanostatique du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_{5.5}$  obtenu après une DSC-TG sous  $\text{O}_2$  pendant une heure et demie, à un régime de C/80 entre 1.2 V et 4.8 V (a) et les courbes dérivées relatives aux trois premiers cycles (b)

Sur les courbes dérivées des trois premiers cycles, représentées sur la Figure 4.26.b, des phénomènes au-delà de 4.1 V sont bien définis lors des processus d'oxydation et de réduction. Nous supposons que la participation de l'oxygène est davantage favorisée dans ce matériau obtenu après DSC-ATG sous  $\text{O}_2$ . Nous constatons également que l'OCV qui est de 2.6 V, est plus grande que dans le matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , dans lequel elle s'élève à environ 2 V de manière générale. Ceci est en accord avec une oxydation du manganèse au sein du matériau.

Ainsi, d'après les résultats obtenus par électrochimie sur ce matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  dans lequel de l'oxygène a été inséré ( $\text{Li}_4\text{OxATG}$ ), nous constatons de meilleures performances sur le premier cycle. Ce dopage a cependant un impact sur la polarisation (comprise entre 200 et 600 mV) ce qui est supérieur aux valeurs observées dans le matériau *as prepared* (entre 200 et 400 mV). Le phénomène de polarisation peut avoir différentes origines : résistance ohmique, transfert de charge et diffusion. Des mesures électrochimiques en mode intermittent de type GITT sont en cours afin de déterminer l'origine de cette polarisation.

Néanmoins, nous avons pu montrer qu'il était possible de préparer une phase de structure type *rock salt* désordonnée avec la composition suivante  $\text{Li}_{3.8\pm 0.1}\text{Mn}_2\text{O}_{5.5\pm 0.1}$  i.e.  $\text{Li}_{1.9\pm 0.05}\text{MnO}_{2.8\pm 0.05}$ , c'est-à-dire une phase de composition proche du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Afin de pouvoir étudier les propriétés électrochimiques des différentes structures *rock salt* désordonnée et ordonnée, nous avons synthétisé à l'échelle nanométrique la phase ordonnée  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

### 3. Étude du composé $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ nanostructuré

Dans le Chapitre 1, l'intérêt des matériaux de type *rock salt* avec une structure lamellaire, tel que le  $\text{LiMnO}_2$ , a notamment été évoqué. C'est pourquoi, après avoir inséré de l'oxygène dans le matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  déficitaire en oxygène, nous allons maintenant nous intéresser à la synthèse du matériau nanostructuré  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Dans cette partie, nous développerons le procédé de synthèse utilisé ainsi que les caractérisations structurales et électrochimiques sur ce composé.

#### a. Rappels bibliographiques

De nombreux travaux (évoqués dans le Chapitre 1) ont été réalisés notamment sur la structure<sup>4,5</sup> de ce matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Cette phase cristallise dans un empilement cubique lamellaire monoclinique et est indexée dans le groupe d'espace  $C2/m$ , avec des paramètres de mailles suivants:  $a = 4.9292(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.5315(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.0251(1) \text{ \AA}$  et  $\beta = 109.337(2)^\circ$ .

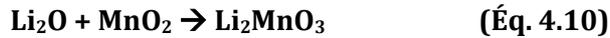
Du point de vue électrochimique, son intérêt est mitigé. En effet, un grand nombre d'étude indiquent que le  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  pur, avec la présence de  $\text{Mn}^{4+}$ , est électrochimiquement inactif : pour des raisons thermodynamiques lors des processus d'extraction de lithium et pour des raisons structurales lors de l'insertion des ions lithium. L'un des inconvénients est la perte irréversible d'oxygène lors du premier cycle. Ce matériau est cependant très utilisé pour activer des composés tels que les NMC ou  $\text{LiMnO}_2$ , et permet également une stabilisation de ces phases au cours des cyclages.

Dans la littérature, les articles qui reportent les performances électrochimiques de ce matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  pur<sup>6,7,8,9,10</sup> indiquent des capacités de première charge comprises entre 200 et

385 mAh/g, avec la présence d'un plateau à 4.5 V. Les résultats concernant la capacité de décharge après quelques cycles sont néanmoins plus homogènes, et sont comprises entre 150 et 200 mAh/g.

#### b. Synthèse et caractérisations physicochimiques du matériau $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

Le matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  est synthétisé en plusieurs étapes. Tout d'abord, nous effectuons un broyage réactif des précurseurs  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{MnO}_2$  dans un ratio équimolaire 1 :1 selon l'Équation 4.10 (pendant 30 minutes à une vitesse de 300 rpm), afin d'obtenir un mélange homogène. Ensuite, nous réalisons un traitement thermique en tubes scellés du mélange pendant 4 heures à 900 °C (protocole détaillé en Annexe 1, dans la partie relative aux Techniques Expérimentales).



Après cette première étape de synthèse à l'état solide, nous débutons la nanostructuration de la phase. Pour cela, la poudre obtenue au préalable est broyée pendant 20 heures à 700 rpm dans des bols de broyage en carbure de tungstène avec 4 billes (broyage à haute densité d'énergie). Après les quinze premières heures de broyage, une fois qu'une nanostructuration déjà acceptable est atteinte, nous ajoutons 5 % en masse de carbone afin de faciliter la conductivité électronique en formant des chemins de percolation, et ainsi améliorer la réversibilité de l'extraction et de l'insertion des ions  $\text{Li}^+$  au cours des cyclages. Ces conditions expérimentales ont été établies préalablement au cours de l'étude du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , présentée auparavant dans ce travail de thèse.

La composition du matériau synthétisé (contenant 5 % en masse de carbone après vingt heures de broyage) a été déterminée par des caractérisations physicochimiques telles que les mesures de magnétisme et les dosages iodométriques redox pour définir l'état d'oxydation du manganèse, ainsi que par des analyses ICP pour quantifier la teneur en lithium. D'après ces expériences réalisées sur différentes synthèses du matériau (pour s'assurer de la reproductibilité), nous avons observé des disparités qui peuvent s'expliquer par les phénomènes de carboréduction et des problèmes de non homogénéité au cours du broyage réactif pendant vingt heures. Nous avons cependant établi une formule brute  $\text{Li}_{1.8}\text{Mn}^{3.8+}\text{O}_{2.8}$ , qui correspond à une masse moléculaire de 112.4 g/mol. Dans la suite de l'étude, pour l'ensemble des caractérisations chimiques et électrochimiques, nous avons choisi de travailler avec la masse moléculaire du composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  qui est 116.7 g/mol, ce qui induit une erreur supérieure de 4% par rapport à la formule nominale déterminée précédemment.

#### c. Caractérisations structurales par DRX et microscopie

Nous avons d'abord caractérisé la phase cristallisée obtenue après l'étape de synthèse à l'état solide en tubes scellés. Un affinement Rietveld de cette phase est reporté sur la Figure 4.27. Après indexation des pics, nous identifions qu'il s'agit du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  connu et référencé dans la littérature. Celui-ci cristallise dans une structure cubique lamellaire monoclinique, indexée dans le groupe d'espace C2/c avec les caractéristiques cristallographiques suivantes :  $a=4.922(4)$  Å,  $b=8.533(2)$  Å,  $c=9.622(5)$  Å,  $\alpha=\gamma=90^\circ$  et  $\beta=99.47^\circ$ .

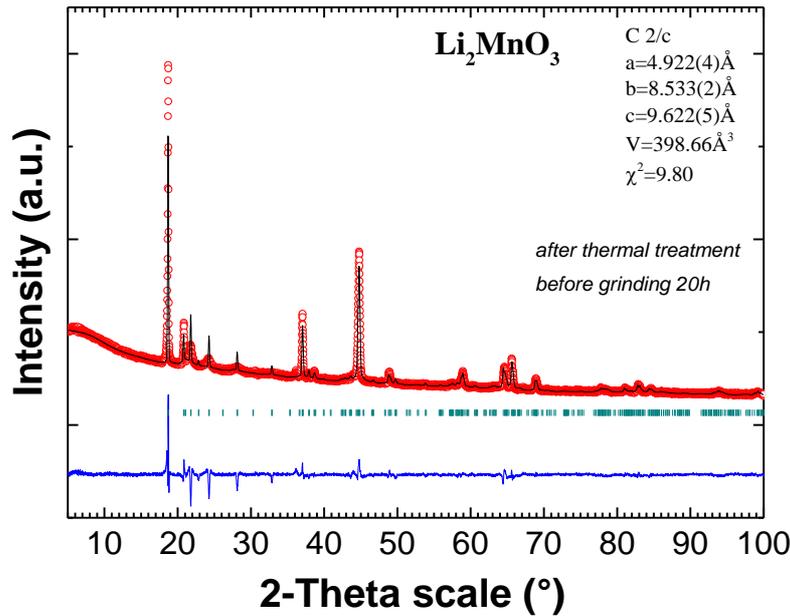


Figure 4.27: Affinement Rietveld de la phase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  cristallisée avant la mécanosynthèse

Puis, nous nous sommes intéressés à la caractérisation structurale du matériau contenant 5 % en masse de carbone, obtenu après vingt heures de broyage réactif à 700 rpm. Les enregistrements de diffraction des rayons X du matériau nanostructuré ont été faits sur des supports en silicium avec l'utilisation d'un film de Kapton® (se reporter à l'Annexe 1), dans les mêmes conditions que pour le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , ce qui limite la fenêtre angulaire de la mesure (pour rappel, le signal intense du film de Kapton® est visible jusqu'à  $2\theta = 28^\circ$ ).

Sur la Figure 4.28, nous avons reporté les diffractogrammes du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  obtenu après l'étape de synthèse en tubes scellés, ainsi que ceux obtenus pour ce même matériau après les 5 heures de broyage (sans carbone) et 20 heures de broyage (avec 5 % en masse de carbone), à 700 rpm. Nous constatons que la nanostructuration a lieu dès les cinq premières heures de mécanosynthèse. Le matériau final présente seulement trois large pics principaux dans le domaine angulaire compris entre  $2\theta = 28^\circ$  et  $80^\circ$ . Notons également qu'un léger déplacement des pics cristallographiques vers les bas angles (de l'ordre de  $0.5^\circ$  à  $0.8^\circ$ ) est observé pour le matériau après 20 heures de broyage, ce qui peut indiquer une augmentation du volume de la maille. Nous pouvons attribuer ce phénomène à la carboréduction ayant lieu lors du broyage avec l'ajout des 5 % en masse de carbone (après 15 heures), qui a été mis évidence par les dosages chimiques avec la formule finale  $\text{Li}_{1.8}\text{Mn}^{3.8+}\text{O}_{2.8}$ .

Du point de vue de la structure, les trois pics principaux observés sur les diagrammes de DRX peuvent être indexés dans une structure cubique de type *rock salt*, dans le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , similaire au  $\text{MnO}$  (qui a également été observée pour le matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ ). La principale caractéristique ayant été modifiée dans le composé  $\text{Li}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$  est le paramètre de maille  $a$ , qui est de  $4.04 \text{ \AA}$  (contrairement à une valeur de  $4.17 \text{ \AA}$  dans le composé  $\text{Li}_4\text{Mn}_2^+\text{O}_5$ ). Il est cependant important de remarquer que les trois pics identifiés dès les cinq premières heures de mécanosynthèse (aux angles  $2\theta = 36.1^\circ$ ,  $44.2^\circ$  et  $64.8^\circ$ ) correspondent aux pics principaux observés pour la phase cristallisée, indexée dans le groupe d'espace  $\text{C}2/c$  (avec un léger décalage observé après 20 heures de broyage).

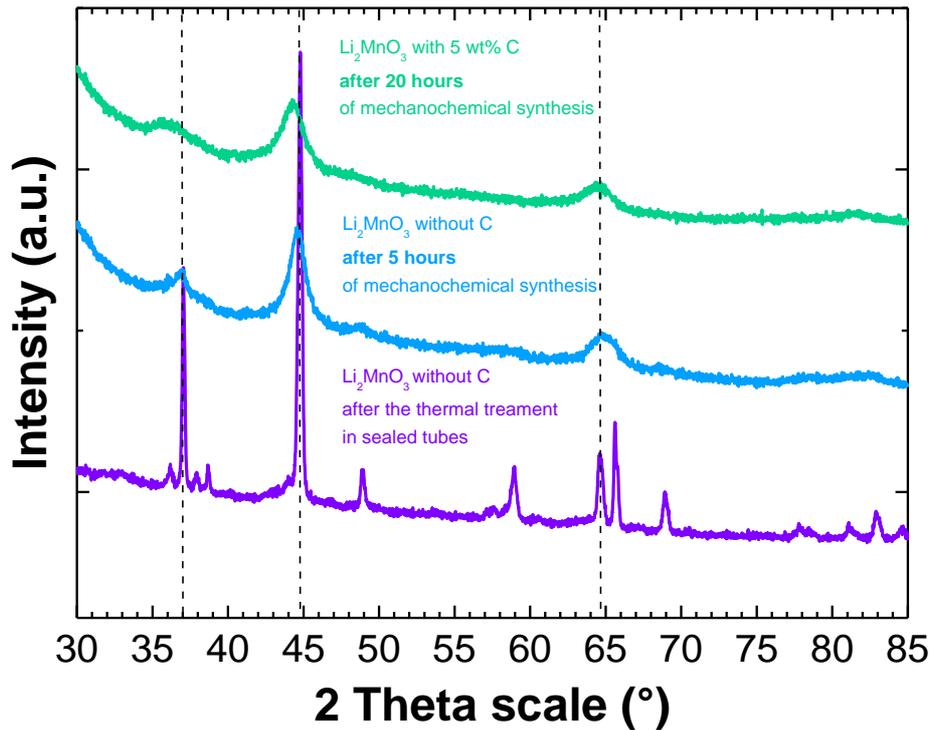


Figure 4.28 : Évolution des diagrammes de diffraction X du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  obtenu après le traitement thermique en tubes scellés (violet), puis après 5 heures (bleu) et 20 heures (vert) de mécanosynthèse

Aussi, nous avons observé cette phase par TEM. Les cercles de diffraction électronique mettent en évidence un matériau cristallisé, avec les distances interréticulaires  $d$  caractéristiques d'une structure monoclinique<sup>7</sup> : avec une distance de 2.46 Å qui correspond au plan (1, 3, 0), de 2.06 Å pour le plan (-2, 0, 2) et 1.45 Å pour le plan (-3, 3, 1). Ainsi, nous avons pu faire des affinements de cette phase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  avec le groupe d'espace C2/c. Les images de microscopie électronique haute résolution (HRTEM) représentées sur la Figure 4.29 mettent en évidence des nanoparticules de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , avec une taille de l'ordre de 5 nm, et la présence de carbone.

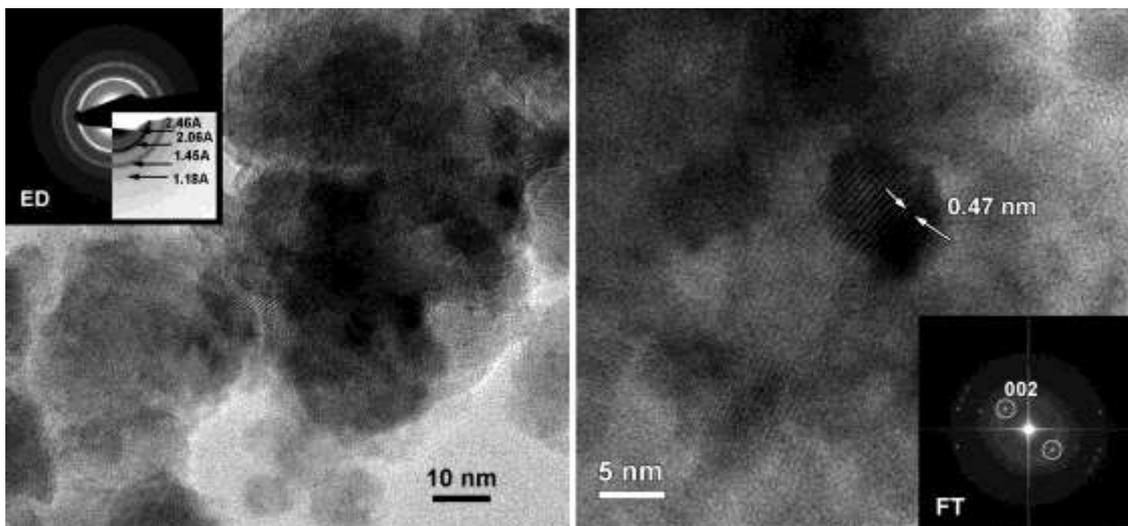


Figure 4.29 : Images HRTEM et cliché de diffraction électronique en insert, de la phase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  après broyage de 20 heures de broyage

L'affinement Rietveld du matériau nanostructuré  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , cristallisant dans le groupe d'espace  $C2/c$ , est représenté sur la Figure 4.30. Bien que le diffractogramme de DRX ne présente que quatre pics principaux, nous avons pu déterminer les caractéristiques cristallographiques de ce matériau et les comparer à la phase initiale obtenue avant le processus de nanostructuration par mécanosynthèse (Figure 4.27). Nous avons obtenu les paramètres de maille suivants :  $a = 5.028(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.513(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.731(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  et  $\beta = 99.78^\circ$ . Nous constatons une augmentation des paramètres de la maille (c'est-à-dire une augmentation du volume de la maille  $V = 410.5 \text{ \AA}^3$ ) après la nanostructuration, ce qui est cohérent avec le décalage des pics identifié sur les diffractogrammes de la Figure 4.28.

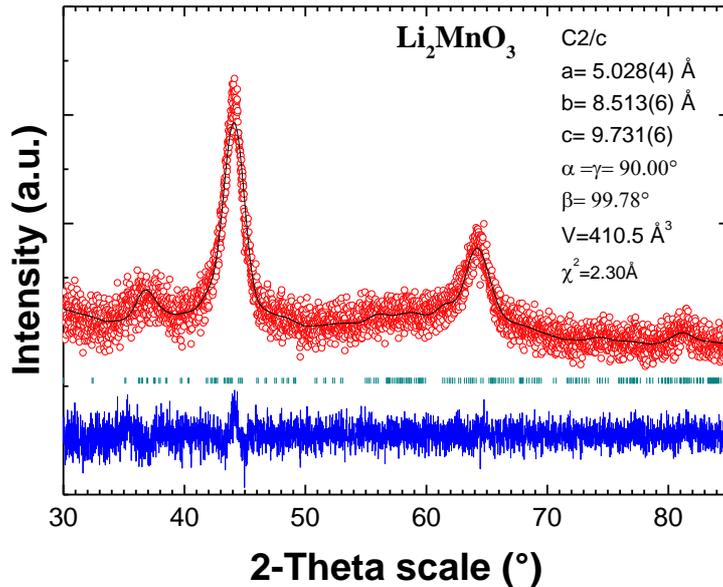


Figure 4.30 : Affinement de Rietveld de la phase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  obtenue après 20 heures de broyage

La structure monoclinique du matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , qui peut également s'écrire sous la forme  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ , a déjà été développée précédemment dans le Chapitre 1 et est représentée sur la Figure 4.31. Pour rappel, cet empilement lamellaire est constitué d'un réseau cubique compact, avec une alternance de feuillets ordonnés où les sites octaédriques sont d'une part occupés par les ions lithiums, et d'autre part par  $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]$ . Plus précisément, dans cette structure, les sites octaédriques des interfeuillets sont occupés par les ions  $\text{Li}^+$ , alors que les sites octaédriques dans les feuillets sont occupés par les ions lithium et manganèse, avec un ratio (1 : 2). L'arrangement cristallographique peut alors être décrit avec l'expression suivante :  $\{(\text{Li}_{1/2})_{2c}(\text{Li}_1)_{4h}\}_{\text{interfeuillet}}\{(\text{Li}_{1/2})_{2b}(\text{Mn}_1)_{4y}\}_{\text{feuillet}}(\text{O}_1)_{4i}(\text{O}_2)_{8j}$ .

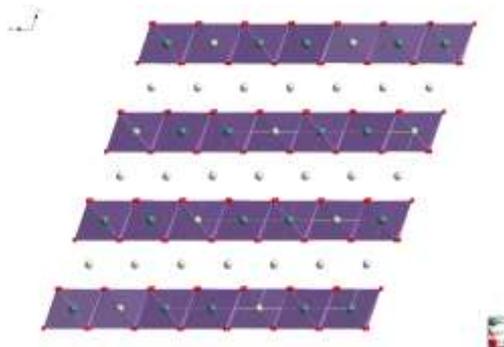


Figure 4.31 : Structure de la phase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  cristallisée dans le groupe d'espace  $C2/c$

Ainsi, à travers cette étude sur le matériau nanostructuré  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , nous avons mis en évidence l'existence de la phase cristallisée monoclinique, caractérisée par un diffractogramme de DRX similaire à celui observé pour des matériaux qualifiés de « très mal cristallisés et amorphisés », tel que le matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  présenté précédemment. En effet, dans la littérature, les travaux reportés sur cette phase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  indiquent en général des diffractogrammes très bien cristallisés par diffraction des rayons X.

d. Caractérisations électrochimiques

(i) Cyclages galvanostatiques

Comme dans le cas du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , pour les tests électrochimiques en Swagelok® (avec le même électrolyte  $\text{LiPF}_6$  1M + 30 % EC + 70 % EMC), nous avons ajouté 30 % en masse de carbone (broyé pendant 30 minutes à 450 rpm) au matériau actif contenant déjà 5 % en masse de carbone (ajouté après 15 heures de broyage). De même, pour les cyclages en mode galvanostatique entre 1.2 V et 4.8 V, nous avons choisi d'effectuer une charge progressive jusqu'à 4.4 V (au 1<sup>er</sup> cycle), puis 4.6 V (au 2<sup>ème</sup> cycle) et 4.8 V (au 3<sup>ème</sup> cycle et les cycles suivants).

Les cyclages galvanostatiques de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , réalisés à un régime lent de C/40 (équivalent à l'extraction d'un ion  $\text{Li}^+$  en 20 heures), indiquent une OCV de 2.5 V, avec une très bonne réversibilité et stabilité du matériau (Figure 4.32.a et 4.32.b). En effet, lors de la première oxydation électrochimique, nous observons que 1.46 ions lithium sont extraits de la structure, ce qui équivaut à une capacité de 335 mAh/g. Notons également que le profil de cette première charge est différent des charges suivantes, avec notamment la présence d'un plateau à un potentiel de 4.1 V, probablement lié en parti à la participation de l'oxygène. Après les trois premiers cycles, la capacité de décharge s'élève à 291 mAh/g (1.27  $\text{Li}^+$  réversiblement insérés dans la matrice), avec un phénomène de polarisation d'environ 300 mV. L'un des critères le plus remarquable est la capacité irréversible au premier cycle qui est inférieure à 5 mAh/g.

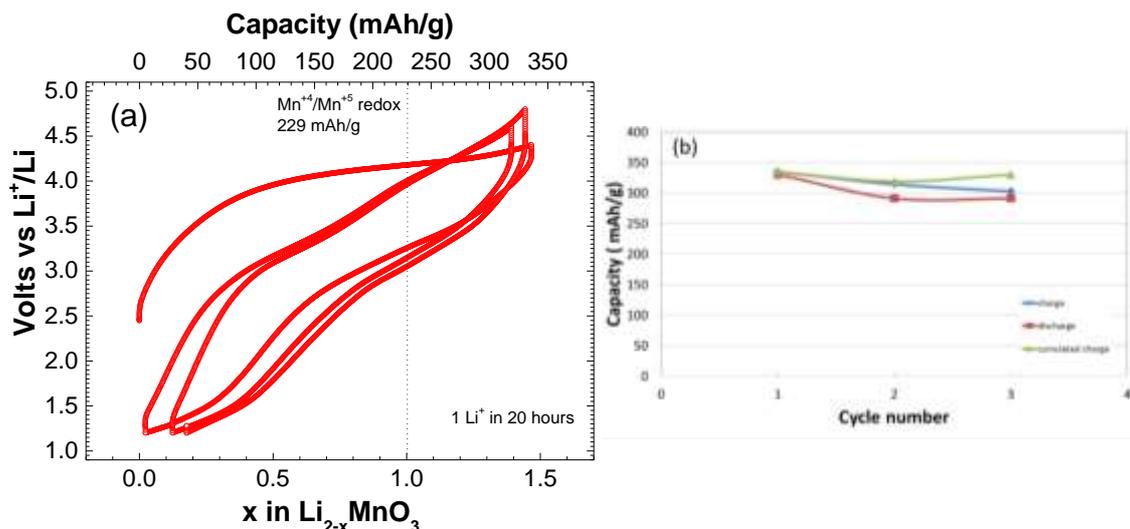


Figure 4.32 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/40 entre 1.2 V et 4.8 V (charge progressive jusqu'à 4.4 V, puis 4.6 V), obtenus pour le composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , avec l'ajout de 5 % de carbone après 15 heures de mécanosynthèse (a) et l'évolution en cycle correspondante (b)

En accélérant le régime à C/10 (1  $\text{Li}^+$  en 5 heures), les performances électrochimiques ne sont pas abaissées de manière significative (Figure 4.33.a et 4.33.b). En effet, au cours de la première charge plus de 1.3 ions lithiums sont extraits de la structure, ce qui équivaut à une capacité de 312 mAh/g, avec une fois encore l'existence d'un plateau à 4.1 V. De manière analogue aux résultats obtenus à des régimes plus lents (C/40 par exemple), il n'y a pas d'irréversible au premier cycle. La capacité en décharge s'élève jusqu'à 240 mAh/g dans les meilleurs cas après cinq cycles.

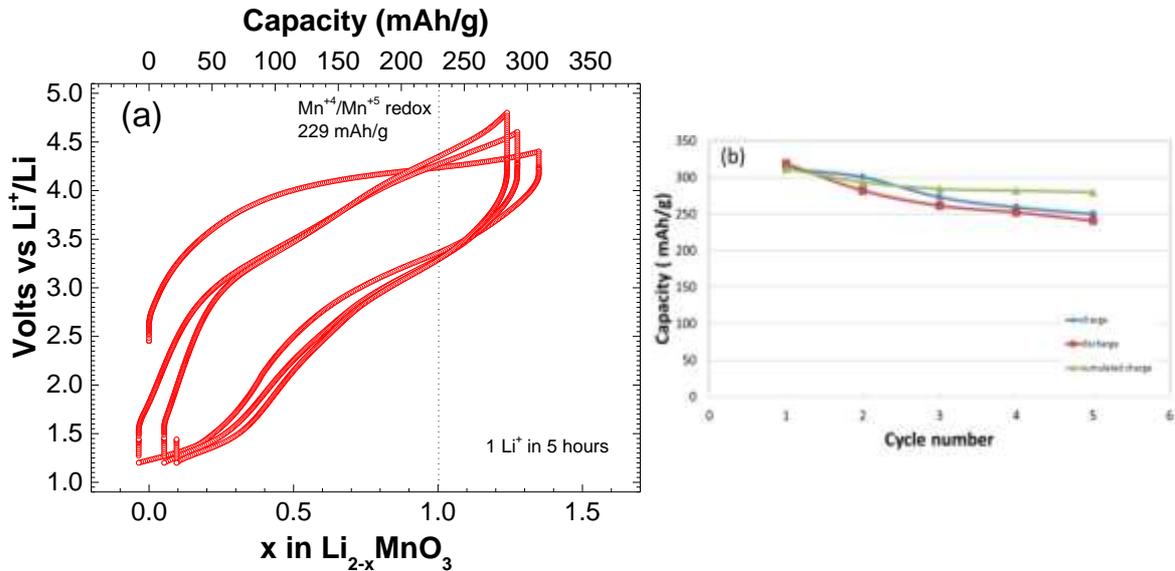


Figure 4.33: Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/10 entre 1.2 V et 4.8 V (charge progressive jusqu'à 4.4 V, puis 4.6 V et 4.8 V), obtenus pour le composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , avec l'ajout de 5 % de carbone après 15 heures de mécanosynthèse (a) et l'évolution en cyclage correspondante (b)

Afin d'obtenir des informations sur les processus redox mis en jeu lors des cyclages, nous sommes également intéressés aux courbes dérivées des trois premiers cycles (reportées sur la Figure 4.34).

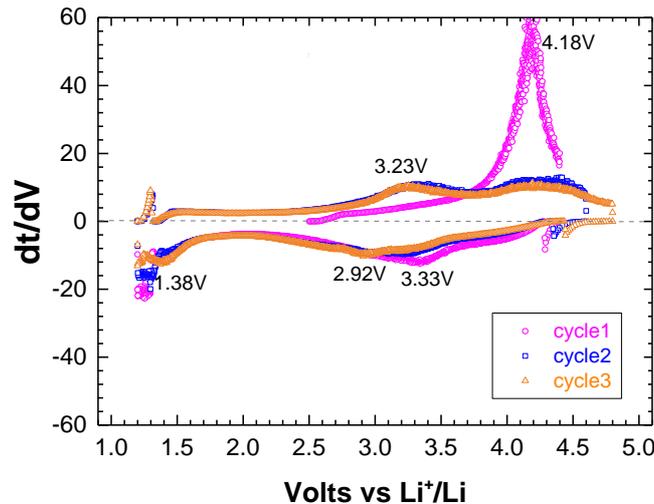


Figure 4.34: Courbes dérivées des trois premiers cycles (avec une charge progressive jusqu'à 4.4 V, puis 4.6 V et 4.8 V)

Dans le premier cycle (en rose), on observe un pic intense à 4.18 V, associé au plateau visible sur les courbes en mode galvanostatique. Ce phénomène peut être relatif à l'oxydation du

$\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{5+}$  ainsi qu'à la participation de l'oxygène. Puis à partir du deuxième cycle, des pics à 3.33 V (en charge et décharge) apparaissent, relatifs au  $\text{Mn}^{3+}$ . À un potentiel de 1.38 V (dès la première décharge), nous observons un pic réversible, probablement dû au couple redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  lors de la décharge, et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  lors de la charge.

Afin de mettre en évidence d'éventuels phénomènes ayant lieu à des potentiels supérieurs à 4.4 V lors de la première charge (tel qu'un plateau à 4.5 V relatif à la participation de l'oxygène, comme il a été observé dans la littérature), nous avons chargé le matériau jusqu'à 4.8 V, puis nous avons imposé une réduction jusqu'à 1.2 V (Figure 4.35.a).

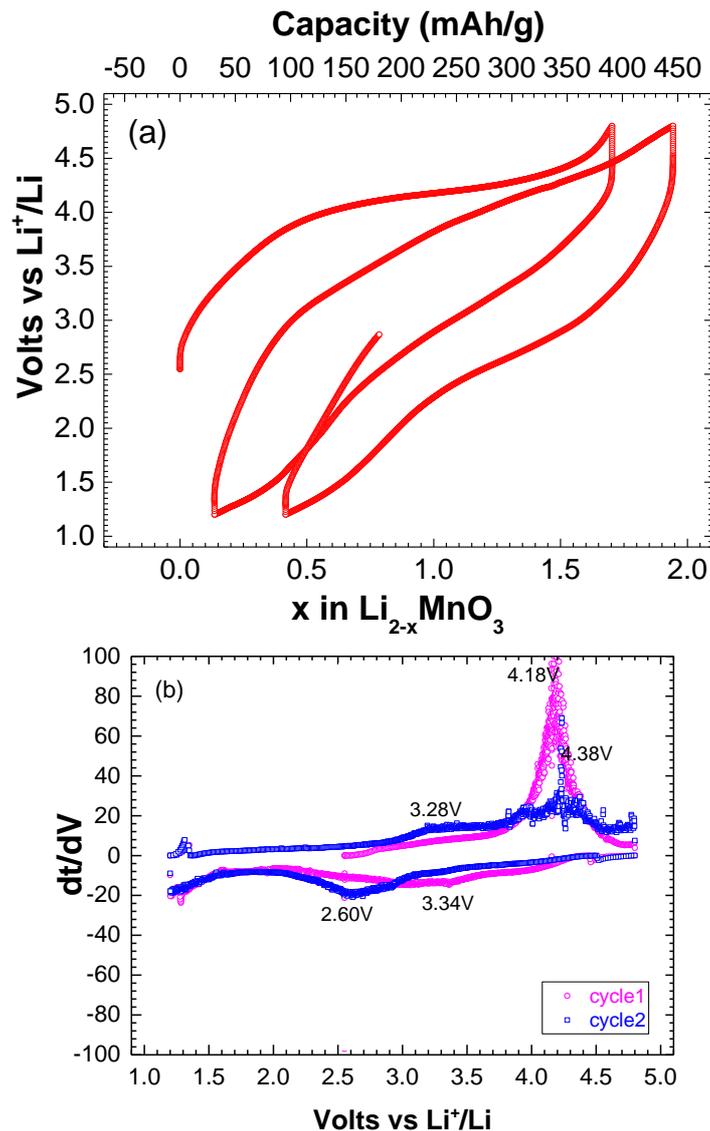


Figure 4.35 : Cycles obtenus en mode galvanostatique à C/40 en chargeant directement jusqu'à 4.8V, obtenus pour le composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , avec l'ajout de 5% de carbone après 15 heures de mécanosynthèse (a) et les courbes dérivées des deux premiers cycles (b)

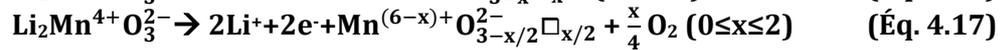
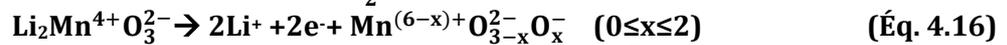
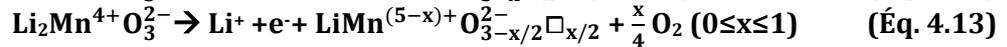
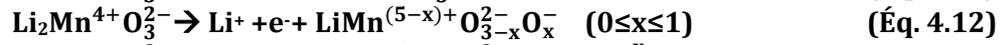
En imposant un régime de C/40, un plateau est observé et 1.7 ions  $\text{Li}^+$  sont extraits lors de la première oxydation électrochimique, ce qui permet d'atteindre une capacité de 390 mAh/g. En chargeant à plus haut potentiel, la capacité irréversible du matériau est augmentée (30

mAh/g) au premier cycle, par rapport aux cyclages jusqu'à 4.4 V. En ce qui concerne le deuxième cycle, les capacités de charge et de décharge s'élèvent respectivement à 415 mAh/g et 349 mAh/g. En travaillant sur une plus grande plage de potentiel, les performances sont améliorées en termes de capacités, mais nous remarquons également une augmentation de la polarisation sur les courbes dérivées reportées sur la Figure 4.35.b. Il est important de noter qu'en chargeant le matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  jusqu'à 4.8 V, nous ne distinguons pas de pics redox supplémentaires en première charge au-delà de 4.4 V.

(ii) Processus électrochimiques mis en jeu lors de la charge

Expérimentalement, il est possible d'extraire plus d'un ion  $\text{Li}^+$  de la matrice. Il est important de se rappeler que cette extraction s'accompagne très probablement d'une participation de l'oxygène avec notamment l'oxydation des anions  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{O}^-$ , qui à cause de leur faible stabilité peuvent avoir tendance à dimériser, créant ainsi des groupements peroxy  $\text{O-O}$  et pouvant libérer des molécules de  $\text{O}_2$ . D'après des calculs *ab initio* de DFT, il a été démontré<sup>11</sup> que la dimérisation rendait plus facile la migration des ions manganèse des sites octaédriques vers les sites vacants dans les feuillets de lithium.

Lors de la première charge du matériau  $\text{Li}_2\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ , en partant de  $\text{Mn}^{4+}$ , nous proposons les réactions « idéales » reportées sur les Équations 4.11 à 4.17.



Tout d'abord, on peut supposer que l'oxydation du  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  peut d'une part, permettre d'extraire un ion  $\text{Li}^+$  sans la perte d'oxygène (Équation 4.11), ou bien s'accompagner d'une oxydation des ions  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{O}^-$  (Équation 4.12), et ensuite également libérer des molécules de  $\text{O}_2$  (Équation 4.13) ; ou bien on peut considérer que les deux ions  $\text{Li}^+$  peuvent être extraits de la structure (Équation 4.15, 4.16 et 4.17). Dans l'Équation 4.14, nous obtenons du  $\text{MnO}_3$  qui ne peut être un produit final, car il n'est pas stable thermodynamiquement. En effet, sa réaction de décomposition définie par une entropie de -2.66 eV est favorisée<sup>9</sup> (Équation 4.15). Ainsi, les Équations 4.16 et 4.17 reportent respectivement les processus redox observés sur le  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , dans le cas où deux ions  $\text{Li}^+$  sont extraits, avec d'une part l'oxydation des ions oxydes  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{O}^-$  qui sont susceptibles de former des dimères peroxy  $\text{O-O}$ , et d'autre part le cas où une perte irréversible d'oxygène a lieu.

L'Équation 4.18, qui est la combinaison des réactions reportées sur les Équations 4.14 et 4.15, permet de formuler des hypothèses sur la possibilité de passer par le matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  en faisant cycliser initialement du  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . En effet, lors de la première oxydation de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , nous pouvons obtenir du  $\text{MnO}_2$  et libérer de l'oxygène.



Ainsi, lors de la réduction, l'insertion de lithium dans  $\text{MnO}_2$  conduit à la formation de  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ , qui est ensuite susceptible de cycliser dans la batterie. Une étude par TEM et PDF est en cours afin de valider l'un des mécanismes proposés.

### (iii) Cyclages en mode GITT

Les courbes de GITT (à un régime d'un  $\text{Li}^+$  en 20 heures) ne présentent pas de domaines biphasiques (Figure 4.36). L'analyse des courbes de GITT en fonction du temps, nous indique que les affinements de la réponse en courant lors de la relaxe de 10 heures ne suit pas parfaitement la fonction exponentielle décroissante utilisée pour fitter la courbe expérimentale dans le cas d'une solution solide. Par conséquent, nous avons émis l'hypothèse qu'il y avait plusieurs processus qui avaient lieu au cours de cette période : des phénomènes capacitifs et de dissolution du manganèse. Par la suite, des mesures de GITT avec différents temps de relaxe ont été réalisées (15 à 20 heures), afin de comparer l'allure des courbes obtenues.

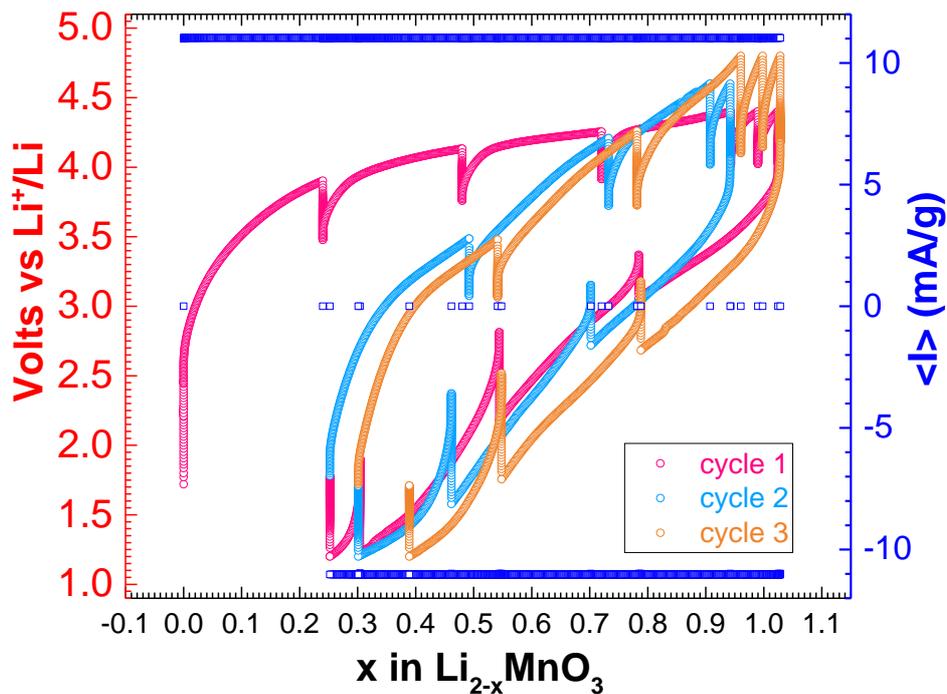


Figure 4.36: Courbes de GITT de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  à un régime d'un  $\text{Li}^+$  en 20 heures, en fonction du taux de lithiation

En utilisant des conditions similaires, en ce qui concerne les temps de charge (ou décharge) galvanostatique ainsi que les durées de relaxation imposées, nous constatons une forte augmentation de la polarisation pour des cyclages ayant lieu à des régimes plus rapides, entre C/40 et C/10 (Figure 4.37). Nous remarquons que la polarisation est davantage accrue au cours de la deuxième charge jusqu'à 4.6 V et de la troisième charge jusqu'à 4.8 V.

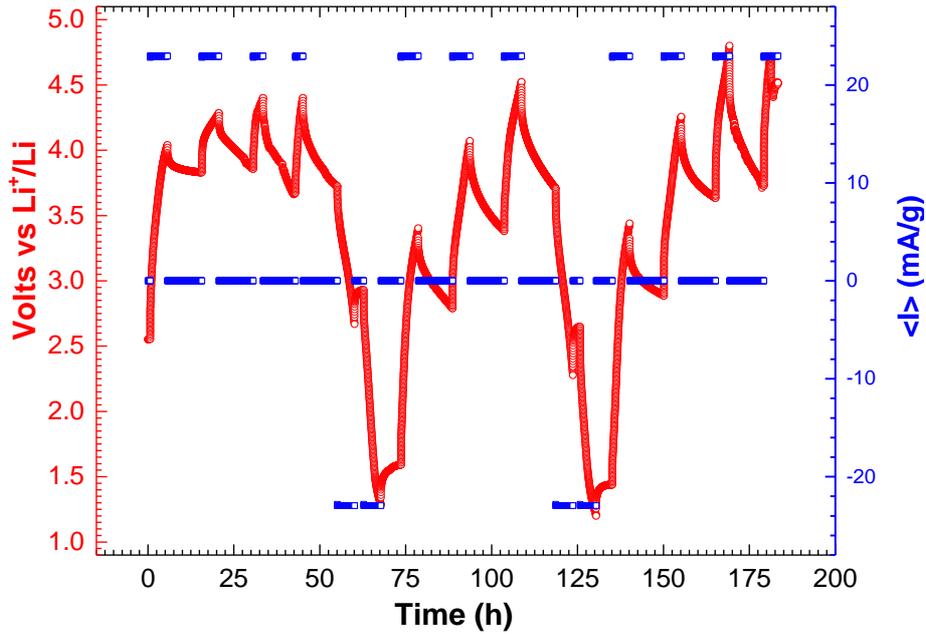


Figure 4.37 : Courbes de GITT de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  à un régime d'un  $\text{Li}^+$  en 10 heures, en fonction du temps

(iv) Cyclages en mode PITT

La courbe de première charge jusqu'à un potentiel de 4.8 V et de première décharge jusqu'à 1.2 V, en mode PITT, sont représentées sur la Figure 4.38. À un régime de C/40 (extraction d'un ion  $\text{Li}^+$  en 20 heures), les courbes de courant indiquent une décroissance exponentielle, caractéristique d'une solution solide. Le coefficient de diffusion du lithium  $D_{\text{Li}^+}$  est de l'ordre de  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  (valeurs calculées sur le premier cycle).

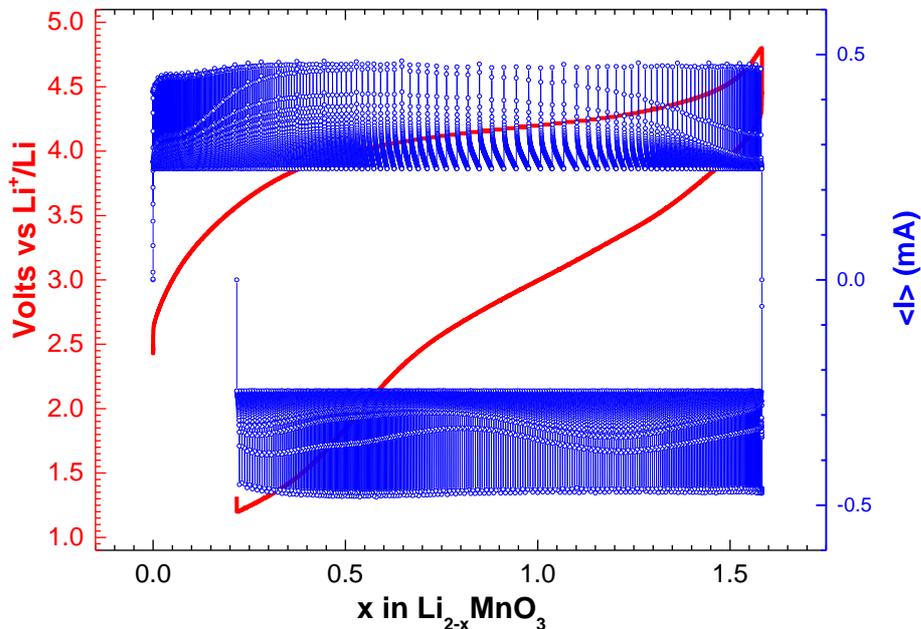


Figure 4.38: Courbes de PITT de  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  réalisé par marche de 10 mV

Il est cependant important de noter que les profils de charges et décharges obtenus pour ce matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  nanostructuré sont bien différents de ceux observés dans la littérature.

D'une part, nous observons l'existence d'un plateau à 4.1 V et non pas à 4.5 V ; et d'autre part, la capacité irréversible au premier cycle est très faible voire nulle, alors qu'elle est supérieure à 100 mAh/g dans la plupart des travaux reportés. Ces premiers résultats qui indiquent des capacités de décharge supérieures à 250 mAh/g sont encourageants.

Malgré les diffractogrammes de DRX sensiblement ressemblants à ceux obtenus pour le matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , la signature électrochimique de ces deux phases est bien différente.

#### 4. Conclusions : le matériau $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ vers une structure de type *rock salt*

Ainsi, nous pouvons comparer les performances électrochimiques du matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , avec celles recueillies pour les matériaux dans lesquels nous avons inséré de l'oxygène pour se rapprocher de la structure de type *rock salt*. Le Tableau 4.2 répertorie quelques caractéristiques liées au matériau *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_{5.55}$  obtenu après une DSC-TG sous  $\text{O}_2$  pendant une heure et demie, et le matériau  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  obtenu après 20 heures de mécanosynthèse.

**Tableau 4.2 : Comparaison de quelques propriétés structurales et électrochimiques à différents régimes, pour les matériaux  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  *as prepared*,  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_{5.55}$  obtenu après une DSC-TG sous  $\text{O}_2$  pendant 1 heure et demie, et le  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  nanostructuré.**

	$\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_{5.55}$ (after DSC-TG under $\text{O}_2$ )	$\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_6 \equiv \text{Li}_2\text{MnO}_3$
Structure	Disordered	Disordered	Ordered
Space group	Cubic, $Fm\bar{3}m$	Cubic, $Fm\bar{3}m$	Monoclinic, $C2/c$
Cell parameters (Å)	$a = 4.17$	$a = 4.10$	$a = 5.028, b = 8.513, c = 9.731$
Volume (Å <sup>3</sup> )	72	69	410
Theoretical capacity (mAh/g)	492	474	458
First charge capacity (mAh/g) at various rates	400 (1Li <sup>+</sup> in 20 h) 350 (1Li <sup>+</sup> in 10 h) 350 (1Li <sup>+</sup> in 5 h)	420 (1Li <sup>+</sup> in 20 h)	340 (1Li <sup>+</sup> in 20 h) 310 (1Li <sup>+</sup> in 5 h)
First irreversible capacity (mAh/g) at various rates	60 (1Li <sup>+</sup> in 20 h) 70 (1Li <sup>+</sup> in 10 h) 80 (1Li <sup>+</sup> in 5 h)	70 (1Li <sup>+</sup> in 20 h)	5 (1Li <sup>+</sup> in 20 h) 0 (1Li <sup>+</sup> in 5 h)
Reversible capacity after 3 cycles (mAh/g) at various rates	340 (1Li <sup>+</sup> in 20 h) 280 (1Li <sup>+</sup> in 10 h) 270 (1Li <sup>+</sup> in 5 h)	300 (1Li <sup>+</sup> in 20 h)	290 (1Li <sup>+</sup> in 20 h) 255 (1Li <sup>+</sup> in 5 h)
Polarization (mV)	200 to 400	200 to 600	300 to 500
Average potential (V)	~ 3.3	~ 3.3	~ 3.5

Pour les tests électrochimiques, nous avons ajouté 28 % en masse de carbone au matériau actif. En comparant les données présentées dans le Tableau 4.2, nous constatons qu'après les trois premiers cycles (avec une première charge jusqu'à 4.4 V, puis 4.6 V au deuxième cycle et 4.8 V au troisième cycle), les meilleures capacités en décharge sont obtenues pour les matériaux avec une structure désordonnée lacunaire en oxygène de type  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ . À un

régime identique, ce même matériau oxydé après insertion de 0.55 oxygène dans la matrice ( $\text{Li}_4\text{oxATG}$ ), offre un profil de première charge différent, avec la présence d'un plateau à 4.1 V qui est probablement dû à une participation de l'oxygène, mais aussi une moins bonne réversibilité et une plus grande polarisation.

En revanche pour la phase ordonnée  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , la signature électrochimique diffère par rapport au  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  (*as prepared* et oxydé) et on observe une très bonne réversibilité ainsi qu'une faible capacité irréversible au premier cycle. Les performances en termes de capacité sont inférieures à celles atteintes avec les phases désordonnées présentées ci-dessus, mais sont intéressantes par rapport aux études réalisées dans la littérature. Une étude plus fine des mécanismes est en cours.

Notons également que dans les trois matériaux présentés ( $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_{5.5}$  et  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ), l'insertion d'environ 0.6 ions  $\text{Li}^+$  a été possible en faisant une première décharge électrochimique jusqu'à 1.2 V à un régime de  $1\text{Li}^+$  en 20 heures. Ce phénomène indique la présence de lacunes cationiques au sein de la structure, qui ont été mises en évidence en partie par les dosages élémentaires.

Afin d'expliquer de telles performances, nous avons proposé différentes hypothèses en ce qui concerne les processus mis en jeu, faisant intervenir les couples redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  ainsi que la participation de l'oxygène ( $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  et une éventuelle libération de  $\text{O}_2$ ).

En se rapprochant de la composition  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , les performances électrochimiques après les trois premiers cycles ne sont pas améliorées en termes de capacité réversible. La principale différence réside dans leur caractère ordonné ou désordonné. Nous supposons alors que le paramètre influent est la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  qui est facilité au cours des cyclages, dans la structure désordonnée du  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ .

## Références bibliographiques

- [1] D. Choulier, R. Rahouadj and A. Gaffet. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 22, 351-361 (1997).
- [2] V. Pralong, V. Caignaert, S. Hebert, A. Maignan and B. Raveau. *Solid State Ionics*, 177, 1879-1881 (2006).
- [3] J.C. Burley, J.F. Mitchell, S. Short, D. Miller and Y. Tang. *Journal of Solid State Chemistry*, 170, 339-350 (2003).
- [4] P. Strobel and B. Lambert-Andron. *Journal of Solid State Chemistry*, 75, 90-98 (1998).
- [5] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas and F. Weill. *Chemistry of Materials*, 21, 4216-4222 (2009).
- [6] J. R. Croy, J. Sun Park, F. Dogan, C. S. Johnson, B. Key and M. Balasubramanian. *Chemistry of Materials*, 26, 7091-7098 (2014).
- [7] S. F. Amalraj, B. Markovsky, D. Sharon, M. Talianker, E. Zinigrad, R. Persky, O. Haik, J. Grinblat, J. Lampert, M. Schulz-Dobrick, A. Garsuch, L. Burlaka and D. Aurbach . *Electrochimica Acta*, 78, 32-39 (2012).
- [8] J. Rana , M. Stan , R. Kloepsch , J. Li , G. Schumacher , E. Welter , I. Zizak , J. Banhart and M. Winter. *Advanced Energy Materials*, 4, 1300998 (2004).
- [9] G. Jain, J. Yang, M. Balasubramanian and J. J. Xu. *Chemistry of Materials*, 17, 3850-3860 (2005).
- [10] K. Kubota, T. Kaneko, M. Hirayama, M. Yonemura, Y. Imanari, K. Nakane and R. Kanno. *Journal of Power Sources*, 216, 249-255 (2012).
- [11] H. Chen and M. Saiful Islam. *Chemistry of Materials*, DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b02870 (2016).

***Conclusion  
générale et  
perspectives***



La recherche de matériaux innovants avec de bonnes propriétés électrochimiques pour les batteries Li-ion a été au cœur de ce travail de thèse. Nous avons choisi de nous focaliser sur l'étude de nouveaux oxydes de manganèse lithiés dans le système Li-Mn-O, non toxiques, respectueux de l'environnement et caractérisés par un haut potentiel redox.

Avec une capacité théorique de 492 mAh/g, le composé surlithié  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  se révèle être intéressant en terme de performances électrochimiques (Figure 1) ; en effet, expérimentalement il offre une capacité réversible supérieure à 330 mAh/g après les premiers cycles, ce qui est supérieur aux capacités présentées dans la littérature pour les oxydes de métaux de transition.

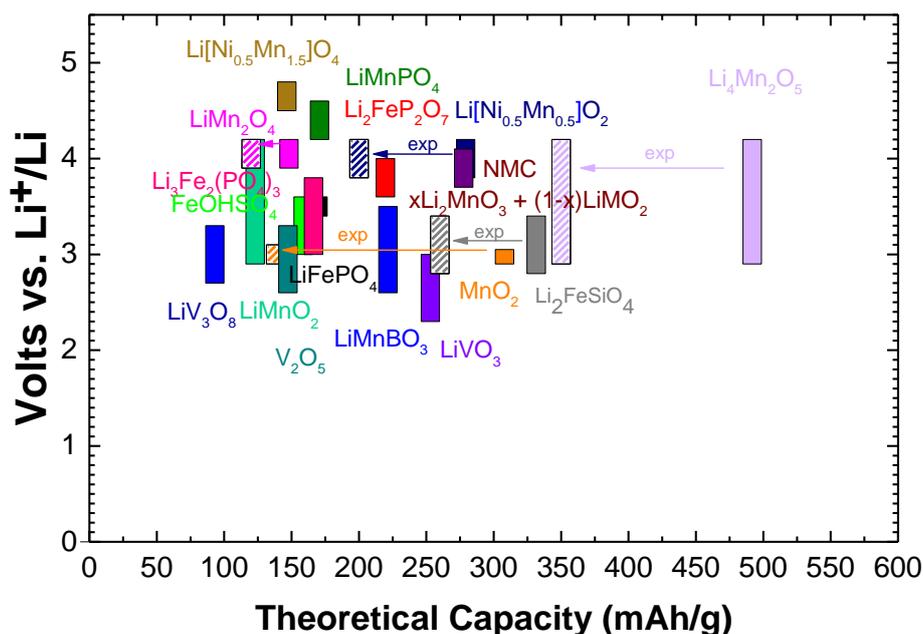


Figure 1 : Représentation des potentiels en fonction de la capacité théorique de quelques matériaux d'électrodes positives pour les batteries Li-ion, avec la représentation du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$

L'objectif de cette étude a tout d'abord été d'optimiser la synthèse du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  afin d'améliorer ses performances électrochimiques lors de l'insertion et l'extraction des ions lithium dans la matrice, au cours des cyclages. En parallèle, nous avons caractérisé le matériau dans le but de déterminer ses propriétés physicochimiques, sa composition, sa structure cristallographique et comprendre les mécanismes mis en jeu lors des charges et décharges successives.

L'élaboration de ce matériau par broyage réactif à haute densité d'énergie a permis de synthétiser une phase métastable, à basse température. Le principal avantage de cette nanostructuration est la diminution du chemin de diffusion des ions lithium au cours des cyclages électrochimiques. Grâce à l'ajout de carbone, la conductivité électronique au sein du matériau est accrue, par le biais d'un réseau percolant efficace dans l'électrode. Néanmoins, l'obtention de cet oxyde de manganèse surlithié à l'échelle nanométrique a également complexifié la caractérisation structurale de la phase.

Ce matériau surlithié présente une structure de type *rock salt* désordonnée déficitaire en oxygène. Par des affinements de diffraction des rayons X, de neutrons, des analyses de PDF, des études par microscopie électronique, nous avons déterminé que  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , caractérisé par un paramètre de maille  $a = 4.1732(9) \text{ \AA}$ , et nous avons mis en évidence un désordre important dans la structure où les cations et anions occupent les sites octaédriques, ainsi que des distorsions de ces octaèdres. La notion de désordre dans le matériau réside d'une part à l'échelle macroscopique, mais également à l'échelle locale de la particule. Cela s'explique par une répartition aléatoire des cations lithium et manganèse sur les sites cationiques, ce qui rend difficile la détermination de l'occupation au sein de la structure cristalline.

Différentes caractérisations physicochimiques ont été effectuées pour déterminer la composition des matériaux synthétisés par mécanosynthèse, ainsi que ceux obtenus après oxydation ou réduction : les analyses élémentaires d'absorption atomique AAS et de spectroscopie à plasma à couplage inductif ICP pour déterminer la teneur en lithium et manganèse dans le composé ; les mesures de magnétisme et les dosages iodométriques redox pour déterminer l'état d'oxydation des cations manganèse. Par l'ensemble de ces expériences, nous obtenons la composition  $\text{Li}_{3.8}\text{Mn}_2\text{O}_{4.9}$ .

Les caractérisations électrochimiques (cyclages galvanostatiques, voltamétries cycliques, PITT, GITT) ont principalement été réalisées en cellules de laboratoire, en demi-piles boutons et aussi en configuration élément complet face à une électrode négative en graphite. Ainsi, l'optimisation de la synthèse nous a permis d'obtenir des matériaux offrant des performances intéressantes, avec une capacité de première charge supérieure à 380 mAh/g, une capacité irréversible au premier cycle inférieure à 50 mAh/g et une capacité réversible de l'ordre de 330 mAh/g sur dix cycles (en travaillant à des régimes relativement lents).

L'analyse des courbes dérivées des cycles galvanostatiques et de voltamétrie cyclique mettent en évidence plusieurs phénomènes. Diverses hypothèses en ce qui concerne les processus redox se déroulant lors de la première charge (jusqu'à un haut potentiel supérieur à 4.4 V) ont été proposées, d'après ce qui avait déjà été rapporté dans la littérature. La compréhension du premier cycle est cruciale. En chargeant jusqu'à 4.4 V (Figure 2), nous avons établi, notamment par des mesures de magnétisme, que de telles performances électrochimiques étaient dues à différents processus redox relatifs au manganèse ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ ) et à l'oxygène (oxydation des ions  $\text{O}^{2-}$  en  $\text{O}^-$ , avec la formation de groupements peroxy et une possible libération de molécules de  $\text{O}_2$ ).

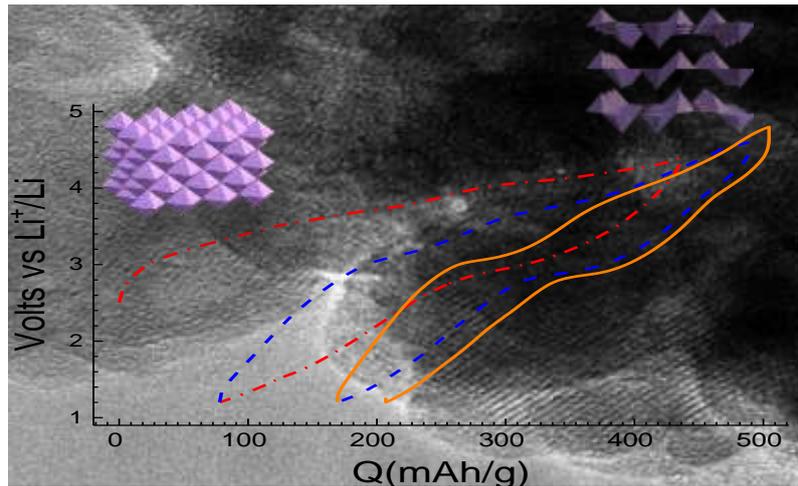


Figure 2 : Image HRTEM du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec les trois premiers cycles galvanostatiques obtenus à un régime de C/80, et les représentations de la structure des phases *as prepared* et oxydées (en partie délithiées)

Afin de réduire le nombre de lacunes en oxygène au sein du matériau désordonné *as prepared*  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , nous avons souhaité nous rapprocher de la composition  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Pour cela, nous avons d'une part inséré de l'oxygène dans la matrice *as prepared* en effectuant des traitements thermiques sous flux d' $\text{O}_2$ , sans changer la structure cristallographique (maintien de la phase cubique désordonnée). Et d'autre part, par des procédés de mécanosynthèse, nous avons préparé le matériau nanostructuré et ordonné  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Il est intéressant de noter que ces deux matériaux oxydés présentent un plateau bien défini à 4.1V, lors de la première charge. Contrairement aux résultats de la littérature sur la phase cristallisée  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , lorsqu'elle est réduite à l'échelle nanométrique, celle-ci offre des performances de l'ordre de 250 mAh/g.

**Néanmoins le matériau nanostructuré  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , caractérisé par une structure désordonnée de type *rock salt* déficitaire en oxygène, offre une capacité de première charge supérieure à 380 mAh/g. De nombreuses questions restent cependant en suspens quant à la compréhension de ces phénomènes.**

Le point clé reste aujourd'hui l'étude plus approfondie des mécanismes réactionnels se déroulant à haut potentiel lors de la charge, notamment grâce à des expériences supplémentaires (*ex situ* ou *in situ*) de XPS, d'EXAFS et de RAMAN, qui permettraient de mieux caractériser ce nouveau matériau (valence du manganèse, caractérisation de l'oxygène) et d'établir des relations de propriété-structure.

Dans l'optique d'un *scale-up*, il est également nécessaire d'optimiser davantage la synthèse et la formulation des électrodes afin d'être capable d'augmenter le régime imposé aux batteries sans observer de perte des capacités de charge et de décharge. À cela s'ajoute la compréhension des phénomènes de polarisation et de dégradation de l'électrolyte à haut potentiel (à l'interface matériau-électrode).

Concernant la synthèse, les conditions de broyage ont déjà été optimisées dans cette étude, mais nous pourrions envisager de réaliser des substitutions par d'autres métaux de transition pour former des oxydes de type Li-Mn-M-O (avec M =Ti, V et Al, par exemple). Des premières synthèses où nous avons totalement remplacé l'élément manganèse par du titane, pour former

du  $\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{O}_5$ , ont été réalisées par mécanosynthèse pendant 20 heures, après avoir préparé au préalable la phase cubique  $\text{LiTiO}_2$  en tant que source de titane (cristallisant dans le groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). Le matériau obtenu  $\text{Li}_4\text{Ti}_2\text{O}_5$  obtenu a été testé électrochimiquement (à un régime de C/80) ; ce dernier est caractérisé par une OCV de 1.2 V et n'a permis d'atteindre qu'une capacité réversible de 60 mAh/g (ce qui équivaut à 0.5 ions  $\text{Li}^+$ ) après cinq cycles entre 1.2 V et 4.8 V. Aucune analogie avec le matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  n'a pour le moment pu être mise en évidence.

Une partie des travaux réalisés au cours de ce projet de thèse n'a pas pu être reportée dans ce manuscrit, pour cause de dépôt de brevet actuellement en cours, sur un nouveau matériau sacrificiel pour les batteries Li ion.

# *Annexes*



## Table des matières

<b>Annexe 1 : Méthodes expérimentales utilisées.....</b>	<b>175</b>
<b>A. Synthèses .....</b>	<b>175</b>
1. La mécanosynthèse.....	175
2. Synthèse en tubes scellés .....	177
<b>B. Caractérisations structurales .....</b>	<b>177</b>
1. Diffraction des rayons X sur poudre et PDF .....	177
2. Diffraction des neutrons.....	180
3. Microscopie électronique en transmission.....	181
<b>C. Caractérisations physico-chimiques.....</b>	<b>182</b>
1. Détermination du degré d'oxydation moyen du manganèse.....	182
2. Analyses élémentaires .....	183
a. Absorption atomique .....	183
b. Analyses ICP .....	184
3. Analyse thermogravimétrique .....	185
4. Mesures magnétiques.....	185
5. Mesures de RMN .....	188
<b>D. Caractérisations électrochimiques .....</b>	<b>189</b>
1. Description des cellules électrochimiques utilisées.....	189
2. Méthodes électrochimiques utilisées .....	191
a. Cyclages galvanostatiques avec limitation en potentiel (GCPL) .....	191
b. Potentiostatic Intermittent Titration Technique (PITT).....	192
c. Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) .....	194
d. Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel.....	195
<b>Annexe 2 : L'élément Manganèse .....</b>	<b>197</b>
<b>A. Généralités sur le manganèse .....</b>	<b>197</b>
<b>B. Quelques données historiques sur le manganèse.....</b>	<b>198</b>
<b>C. Le manganèse dans l'environnement.....</b>	<b>199</b>
<b>D. Utilisations du manganèse .....</b>	<b>199</b>
<b>E. Le coût du manganèse .....</b>	<b>200</b>
<b>F. Caractéristiques cristallographiques et physicochimiques du manganèse .....</b>	<b>201</b>
1. Propriétés cristallographiques.....	201
2. Propriétés physicochimiques .....	202
3. Le diagramme de Pourbaix.....	203
4. Les potentiels d'oxydoréduction relatifs à l'élément manganèse.....	204
5. La distorsion de Jahn-Teller .....	206
<b>G. Vers la « photosynthèse minérale » .....</b>	<b>206</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>209</b>



## Annexe 1 : Méthodes expérimentales utilisées

### A. Synthèses

Différentes techniques de synthèses ont été utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. L'objectif est d'obtenir des matériaux, dans certains cas métastables, nanostructurés afin de diminuer le chemin de diffusion des ions lithium au cours des cyclages électrochimiques.

#### 1. La mécanosynthèse

La mécanosynthèse, ou aussi appelé broyage réactif à haute densité d'énergie, est un moyen simple pour obtenir des phases stables ou métastables. Cette technique permet d'obtenir un matériau homogène nanostructuré ; il n'est cependant pas possible de contrôler la morphologie car les particules ainsi formées auront une morphologie sphérique. Par ailleurs, la répartition granulométrique des particules est difficilement contrôlable et dépendra de la durée du traitement<sup>1,2</sup>. Des réactions qui nécessiteraient normalement des températures élevées (synthèses par voie solide) sont alors possibles sans réaliser de traitement thermique supplémentaire.

Les poudres sont introduites dans des jarres de broyages dans les proportions stoechiométriques, avec des billes de broyage. Les mouvements de rotations/vibrations (selon les catégories de broyeur) induisent un déplacement des billes et de nombreux chocs possibles : entre bille-paroi, entre bille-poudre-bille et entre bille-poudre-paroi. Ces chocs peuvent être plus ou moins forts suivant le nombre et la taille des billes de broyage, la masse de poudre dans le bol, la vitesse de rotation du broyage. Le taux de chocs augmente avec la vitesse de rotation. En effet, à des vitesses élevées, la force de centrifuge appliquée aux billes dans le bol est supérieure à la force de gravité, et les billes sont donc éjectées sur les parois du bol. La température locale lors des collisions peut atteindre jusqu'à 500-700°C.<sup>3</sup>

Lors du broyage, les particules sont successivement écrasées, soudées, fracturées, puis ressoudées. L'impact est à l'origine d'une déformation « plastique » des particules, entraînant une fracture. Les nouvelles interfaces créées permettent d'une part, de souder les particules entre elles, ce qui augmente leur taille ; et d'autre part la diffusion des atomes, ce qui permet ainsi de former les phases voulues (transformation de l'énergie mécanique en énergie chimique). C'est grâce à la répétition successive de ces déformations que les fragments engendrés permettent de continuer à réduire la taille des grains.

De nombreux paramètres, souvent corrélés entre eux, influencent la nanostructuration des matériaux synthétisés par mécanosynthèse. Ces variables sont les suivantes : la masse de réactifs dans le bol, la vitesse de broyage, le temps de broyage, le ratio massique bille/poudre, le remplissage du bol de broyage, l'atmosphère dans le bol, la température du broyage. La durée du broyage est naturellement un élément clé pour atteindre une nanostructuration, mais il est important de savoir que la taille des particules diminue exponentiellement avec le temps et atteint déjà quelques microns après quelques minutes de broyage. Le procédé de mécanosynthèse peut aboutir à une déstructuration de la phase cristalline, qui est engendrée par une accumulation de défauts (lacunes, dislocations, joints de grains). L'énergie importante

mise en jeu lors des broyages favorise la création de ces derniers, ce qui facilite l'amorphisation et accélère le processus de diffusion.

- Les broyeurs

Différents types de broyeurs existent : les broyeurs vibratoires SPEX et les broyeurs planétaires Fritsch. Chacun d'eux est caractérisé par des vitesses et des trajectoires des billes qui sont différentes. Dans le Fritsch, la vitesse linéaire des billes est plus grande que dans le Spex, mais la fréquence des impacts est cependant moins élevée ; c'est pourquoi on peut considérer que le Spex est plus énergétique.

Les broyeurs à vibrations verticales SPEX sont caractérisés par un mouvement de vibration à haute fréquence d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes dans trois directions orthogonales. Les broyeurs planétaires FRITSH<sup>4</sup> sont composés d'un plateau animé d'un mouvement de rotation (voir flèche c, sur la Figure A.1) sur lequel on dispose deux jarres tournant autour de leur axe dans le sens opposé au mouvement du plateau (voir flèche a, sur la Figure A.1). Les forces de centrifuges résultantes de ces mouvements (voir flèche b, sur la Figure A.1) agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie de chocs, des frottements des billes sur les parois des jarres. L'énergie d'impact des billes lors du broyage dépend des paramètres tels que la vitesse de rotation des jarres et du plateau. La vitesse du disque exerce la plus significative influence sur la force radiale qui accentue la déformation.

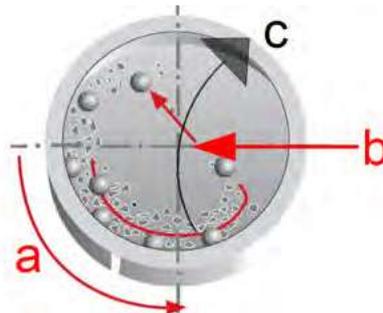


Figure A.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un broyeur planétaire <sup>4</sup>

Dans notre étude, le broyeur planétaire Pulverisette Line Premium 7 de FRITSH a été utilisé, avec des bols de 20 mL en carbure de tungstène WC, qui ont une très grande résistance mécanique. Les billes utilisées sont également en carbure de tungstène, de taille identiques (10 mm de diamètre) et au nombre de 4 pour toutes les synthèses dans les bols de broyage (paramètre gardé fixe tout le long de l'étude).

Pour des raisons de clarté, quelques autres paramètres ont été fixés dès le début de l'étude :

- La nature des bols de broyage est le carbure de tungstène, qui a été principalement choisi pour sa grande résistance aux chocs. Malgré cela, le matériau constituant la jarre, peut se disloquer et s'incorporer dans le matériau issu de la mécanosynthèse (à cause des chocs entre les parois du bol, les billes et la poudre). En effet, des contaminations avec du WC ont pu être observées (par diffraction des rayons X, ou analyses élémentaires ICP) au cours des processus de synthèse, à cause d'une usure anormale des billes et/ou du bol.

- Avant de débiter le broyage, les réactifs et les billes sont introduits dans les bols en atmosphère inerte d'argon, en boîte à gant. Une fois la jarre correctement fermée, avec le joint bien installé et les valves de surpression en bon état, l'étape de broyage peut débiter.

- La vitesse de broyage est également un paramètre qui, tout au long de cette étude, a été fixée à 700 tour/min. Il s'agit d'une vitesse très élevée (proche de la limite accessible avec la Pulverisette Line 7) qui permet de récupérer une grande densité d'énergie au cours du broyage réactif.

- La durée de chaque cycle de broyage a été fixée à 30 minutes, avec des pauses de 5 minutes entre chaque cycle, pour éviter des échauffements trop importants. De plus, afin d'avoir une meilleure homogénéisation du broyage, celui-ci a été réalisé en utilisant le mode reverse (changement du sens de rotation après chaque cycle).

## 2. Synthèse en tubes scellés suivie par la mécanosynthèse

Lors des synthèses par voie solide, les précurseurs, préalablement pesés selon la stœchiométrie voulue et broyés au mortier, sont introduits dans un tube de quartz. Ce dernier est ensuite scellé sous vide (jusqu'à une pression de  $10^{-3}$  bar) en atteignant des températures comprises entre 500 °C et 1200 °C. Le tube scellé ainsi obtenu est ensuite placé dans un four et subira le cycle thermique choisi. Ce mélange est porté à des températures de calcination très élevées pour permettre l'interdiffusion des ions à l'intérieur du solide et obtenir un corps homogène. Les particules obtenues sont généralement de grande taille. Après le traitement thermique, le matériau subit un processus de broyage ; celui-ci est broyé avec le broyeur planétaire Pulverisette Line Premium 7, dans les mêmes conditions que celles décrites dans la partie relative à la mécanosynthèse.

## B. Caractérisations structurales

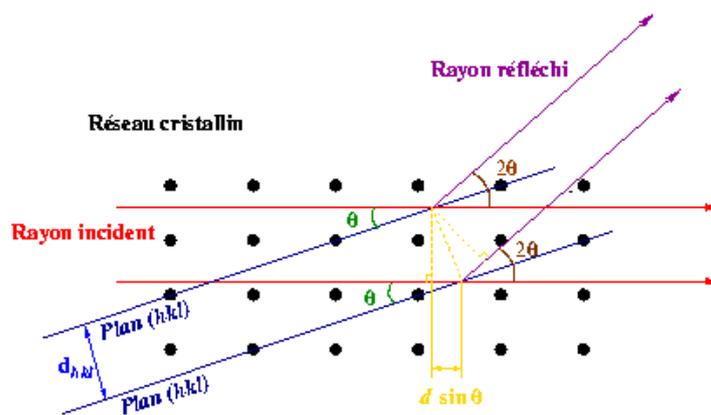
Dans ce travail concernant l'étude de nouveaux matériaux, l'un des enjeux majeur est la détermination structurale des phases synthétisées. Cette description et connaissance du matériau permettent en effet de comprendre les mécanismes mis en jeu lors des cyclages électrochimiques (insertion et extraction des ions lithium dans la structure). Dans le cas des matériaux nanostructurés (et surlithiés) obtenus par mécanosynthèse, la difficulté majeure est la très faible cristallinité des phases.

### 1. Diffraction des rayons X sur poudre et PDF

Afin d'obtenir des informations sur la nanostructure des matériaux obtenus par mécanosynthèse, la diffraction des rayons X sur poudre a été utilisée. Il s'agit de la technique très répandue pour caractériser des matériaux cristallins, mais qui présente l'inconvénient d'être sensible à la densité électronique, et par conséquent d'être peu sensible aux éléments légers, comme le lithium ou l'hydrogène par exemple. Son principe est basé sur l'interaction des rayons X avec les électrons des atomes de l'échantillon (Figure A.2).

Le réseau cristallin constitue une structure périodique tridimensionnelle, dans laquelle les plans atomiques (plans réticulaires) sont séparés d'une distance  $d$ . Lorsqu'un cristal est soumis à un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ , il est admis que tous les plans existant sont susceptibles de diffracter. La relation de Bragg (Équation A.1) permet de relier l'angle pour lequel une famille de plans est en condition de diffraction pour une longueur d'onde donnée.

$$2d_{(hkl)} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{Éq. A.1})$$

Figure A.2 : Principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X <sup>5</sup>

Au cours de cette étude, les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés avec différents diffractomètres en géométrie Bragg-Brentano et Debye-Scherrer (k-CCD). Les mesures de « routine » ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'Pert 2. La radiation utilisée est le doublet  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  du cuivre (avec respectivement  $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.54059 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1.54441 \text{ \AA}$ ) ; la fluorescence de l'échantillon est éliminée par discrimination en énergie grâce à un détecteur à scintillation. D'autres analyses de DRX nécessitant des conditions spécifiques : l'utilisation d'une chambre en température, d'un montage en capillaire, de mesures sous vide ou sous flux ( $\text{Ar}$ ,  $\text{Ar}/\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ ) ont été réalisées sur deux autres appareils. Il y a d'une part, un diffractomètre Brucker D8 Advanced en montage ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) avec un porte échantillon mobile, sans monochromateur, en réflexion et comportant une anticathode de cuivre avec  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.54056 \text{ \AA}$ ), et la présence d'un filtre au nickel pour atténuer le rayonnement  $K_{\beta}$ . Et d'autre part, nous avons pu utiliser un diffractomètre Philips X'Pert1, comportant un tube en cobalt, avec les radiations  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.789 \text{ \AA}$ ) et  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1.79289 \text{ \AA}$ ) contenant un filtre au fer, permettant de limiter la fluorescence de certains éléments : Cr, Mn, Fe et O).

Les matériaux surlithiés étudiés dans ce travail de thèse sont sensibles à l'air et plus précisément à l'humidité et aux phénomènes de carbonatation. Par conséquent, les échantillons sont préparés en boîte à gants, sous atmosphère inerte d'argon. Les poudres sont saupoudrées sur des supports en silicium (Figure A.3) avec des porte-échantillons permettant l'utilisation d'un film de Kapton (afin d'éviter tout contact avec l'air ambiant avant et lors de la mesure de DRX). Bien que ce film ait un signal très intense lors de la diffraction des rayons X à bas angles (jusqu'à  $\theta = 28^\circ$ ), il a pu être utilisé car les matériaux étudiés ne présentent pas de pics caractéristiques dans cette gamme aux longueurs d'ondes utilisées.



Figure A.3 : Support de silicium avec le film de Kapton utilisé pour les mesures de diffraction des rayons X

Au cours de ce travail de thèse, la détermination et l'affinement de la structure ont été possible avec l'aide du Pr. Daniel Chateigner. Nous avons réalisé les affinements des profils des diagrammes de diffraction par la méthode Rietveld à l'aide du programme Fullprof<sup>6</sup> d'une part, ainsi qu'avec le logiciel MAUD<sup>7,8</sup>. Les affinements réalisés sur ces matériaux « amorphes » et surlithiés ont principalement permis de déterminer les paramètres de maille des structures étudiées et de détecter la présence d'éventuelles impuretés (Profile Matching fait au préalable).

En complément des affinements Rietveld à partir des expériences de diffraction des rayons X, d'autres mesures de diffraction (réalisées par Pierre Bordet, à l'Institut Néel à Grenoble) ont été enregistrés pour réaliser des analyses de PDF.

L'analyse structurale par la fonction de distribution de paires PDF<sup>9,10,11</sup>, (Pair Distribution Function) permet d'obtenir des informations sur l'ordre local (quelques Å) et sur la structure à moyenne distance (quelque dizaine de nm) au sein d'un matériau, à partir de données obtenues par diffraction de neutrons ou des rayons X (KappaCCD). Elle est obtenue par transformée de Fourier d'un diagramme de diffraction de poudre. Cette technique structurale basée sur la diffusion totale peut être utilisée pour étudier la structure locale dans des matériaux cristallisés ou amorphes, donnant également des informations sur la structure à l'échelle atomique des matériaux nanométriques, malgré l'absence d'ordre à longue distance.

Contrairement aux affinements Rietveld, qui permettent de définir un modèle de la structure moyenne du cristal, à partir des intensités des réflexions de Bragg dans un diffractogramme, cette méthode complémentaire est calculée à partir des intensités de Bragg et de la diffusion diffuse.

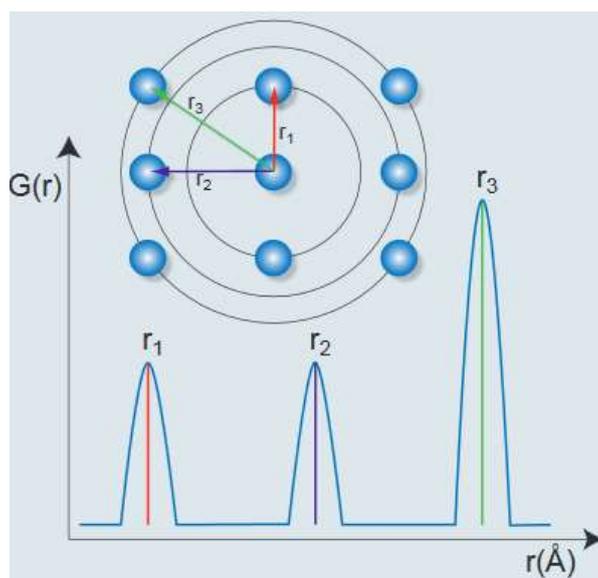


Figure A.4 : Représentation du principe de la PDF, avec la détermination des distances interatomiques<sup>12</sup>

La PDF atomique radiale (modélisée par la fonction  $G(r)$ ) est calculée par une transformation de Fourier des données de diffraction de poudre selon l'Équation A.2, dans laquelle  $\rho(r)$  est la densité de paires microscopiques,  $\rho_0$  la densité moyenne, et  $S(Q)$  la fonction de structure totale (l'intensité diffusée normalisée). Elle décrit la probabilité de trouver deux atomes séparés par une certaine distance  $r$  dans le matériau analysé ; cela peut être assimilé à la distribution des distances interatomiques.

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (\text{Éq. A.2})$$

Les diffractogrammes doivent être enregistrés dans des conditions offrant une résolution de  $Q$  (l'amplitude du vecteur de diffusion défini par  $Q=4\pi\sin(\Theta)/\lambda = 2\pi/d$ ) élevée, avec de faibles longueurs d'onde pour la précision des données structurales, ainsi qu'avoir une bonne statistique de comptage sur une grande gamme de  $Q$ . Des logiciels sont ensuite utilisés afin de trouver le modèle structural qui correspond le mieux à la fonction PDF trouvée à partir de l'expérience.

La distribution des distances interatomiques (Figure A.4) dans le matériau influe sur la largeur et sur la position des pics de la PDF. Les intensités relatives sont directement liées au nombre de ces paires d'atomes et la largeur des pics dépend de la distribution des distances autour d'une valeur moyenne (à cause du désordre ou des vibrations thermiques). Après avoir déterminé une PDF théorique, la PDF expérimentale est alors soustraite ; la différence obtenue est ensuite fittée avec un polynôme et un facteur d'échelle, ce qui permet ensuite d'affiner le modèle préalablement établi.

## 2. Diffraction des neutrons

La diffraction des rayons X (DRX) étant sensible à la densité électronique, elle est peu efficace pour localiser les atomes légers tel que le lithium, alors que les neutrons interagissent directement avec le noyau. Il a donc été indispensable d'effectuer des études par diffraction des neutrons, afin de compléter l'étude structurale obtenue grâce aux données de la DRX et de pouvoir déterminer la position des noyaux des atomes, même s'il s'agit de lithium. De plus contrairement aux rayons X, le facteur de diffusion ne décroît pas avec l'angle de diffraction, ce qui permet ainsi, de récupérer des informations aux grands angles, et donc d'aboutir à une meilleure résolution structurale. Les diagrammes de diffraction obtenus dans ce travail de thèse ont été effectués sur le diffractomètre D1B en configuration haute résolution, à l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble. Les enregistrements ont été réalisés entre 0 et 160° avec un pas de 0.05° et une longueur d'onde de 1.59Å. Les porte-échantillons utilisés sont des cylindres de vanadium (8 mm de diamètre), qui ont été remplis et scellés en boîte à gant sous atmosphère d'argon.

Dans le cas de la diffraction des neutrons, les diffractogrammes des matériaux présentent plus de pics caractéristiques, qui sont également plus intenses que ceux observés en DRX. Des affinements Rietveld, avec l'aide du Pr. Daniel Chateigner, ont permis d'avoir des informations sur la position et le taux d'occupation des ions lithium dans la structure, ce qui n'était pas possible avec la diffraction des rayons X.

### 3. Microscopie électronique en transmission

L'observation de la structure, à une résolution atomique, des matériaux synthétisés par mécanosynthèse ont été étudiées par microscopie électronique en transmission (MET). Cette technique permet d'étudier le comportement des électrons lorsque ceux-ci sont transmis à travers un matériau. Il a été possible de déterminer la structure cristallographique, la taille des particules nanométriques, leur morphologie et leur composition. Avec l'acquisition des images en Haute Résolution, nous avons pu définir l'arrangement atomique dans le matériau, ainsi que la mise en évidence des lacunes ou autres défauts, grâce aux figures d'interférences obtenues.

Le mode d'acquisition en Champ Clair (Bright Field) permet d'obtenir des images constituées de différents contrastes qui dépendent du numéro atomique Z des constituants de l'échantillon. Les éléments légers apparaissent plus clairs, car il y a un grand nombre d'électrons non déviés par d'autres atomes du matériau qui sont transmis ; alors que les éléments plus lourds apparaissent avec une teinte plus sombre, au vu d'une plus grande proportion d'électrons traversant l'échantillon qui est déviée en subissant un choc élastique par d'autres atomes, et qui par conséquent n'est pas détectée : il y a moins d'électrons transmis. De tels contrastes apparaissent également en fonction de l'épaisseur de l'échantillon : les zones les plus fines apparaîtront plus claires. Ainsi, les contrastes obtenus dans les clichés ABF permettent également de visualiser les atomes d'oxygène, ce qui est d'un intérêt majeur dans notre étude.

En parallèle, des études par imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF) ont été réalisées. Dans ce cas-là, les contrastes dépendent également du numéro atomique Z mais ils sont inversés par rapport à l'ABF. En effet, les éléments les plus lourds apparaissent dans les contrastes les plus clairs. Les images HAADF sont en grande partie formées par les électrons diffusés à grands angles ; ce mode d'analyse est d'autant plus utilisé pour les matériaux contenant des éléments lourds, avec un fort pouvoir diffuseur aux grands angles. Il n'est cependant pas possible de visualiser les atomes d'oxygène.

Cette étude de microscopie, réalisée par Oleg Lebedev, comporte principalement la diffraction électronique (Electron Diffraction ED), la haute résolution (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM), l'Imagerie champ sombre annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field- Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM) et l'Imagerie en Champ Clair (Annular Bright Field – Scanning Transmission Electron Microscopy, ABF-STEM). La préparation des échantillons à analyser se fait en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Ces derniers sont broyés dans du méthanol, puis quelques gouttes de cette suspension sont déposées sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Puis la grille de microscopie est introduite rapidement dans le microscope afin d'écourter l'exposition à l'air. Les analyses ont été effectuées d'une part sur un microscope FEI Tecnai fonctionnant à 300 keV, ainsi que sur un microscope JEM-ARM200F, équipé d'un détecteur aux grands angles CENTURIO EDX et d'un spectromètre Quantum EELS. Afin d'éviter la dégradation des matériaux analysés avec le faisceau d'électrons pendant les mesures de TEM, une tension de 80 kV a été appliquée au cours des analyses.

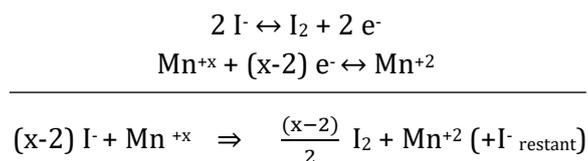
### C. Caractérisations physico-chimiques

#### 1. Détermination du degré d'oxydation moyen du manganèse

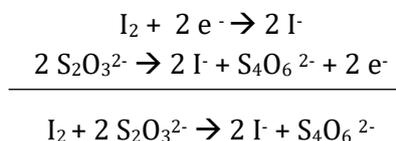
Les dosages redox iodométriques sont un moyen de déterminer l'état d'oxydation moyen du manganèse, en accédant à la teneur en oxygène contenue dans les matériaux analysés. Les échantillons à analyser (50 mg de poudre) sont dissous dans 50 mL de tampon acétique (mélange équimolaire d'acétate de sodium et d'acide acétique). On rajoute une pointe de spatule de thiophène (amidon) pour faciliter la visualisation du changement de couleur au moment de l'équivalence. La solution obtenue sous agitation est ensuite dosée par une solution de thiosulfate à 0,1 M.

Au cours de ce dosage, un excès d'ions iodure  $I^-$  permet la réduction préalable des ions  $Mn^{+x}$  en  $Mn^{+2}$ . Le diiode  $I_2$ , simultanément obtenu par oxydation des ions  $I^-$  est ensuite dosé en retour par des ions thiosulfates  $S_2O_3^{2-}$ .

La réaction préalable du dosage (avec KI en large excès) peut s'écrire de la manière suivante :



La réaction du dosage avec les ions thiosulfates est :



Le diiode  $I_2$  étant de couleur orangée alors que les ions  $I^-$  sont incolores, l'équivalence est atteinte à la première goutte d'ions thiosulfate qui permet la décoloration complète de la solution orangée.

À l'équivalence, on a :

$$\begin{aligned} n(I_2 \text{ dosé}) &= n(S_2O_3^{2-}) / 2 \\ n(I_2 \text{ dosé}) / (x-2)/2 &= n(Mn^{+x}) \\ x &= \{n(S_2O_3^{2-}) / n(Mn^{+x})\} + 2 \end{aligned}$$

Au final :

$$x = ([S_2O_3^{2-}] \cdot V_{eq}) / \{(m(Li_4Mn_2O_5) / M(Li_4Mn_2O_5))\} + 2$$

## 2. Analyses élémentaires

### a. Absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique AAS est une méthode d'analyse élémentaire qui permet de doser essentiellement les métaux en solution, et notamment le lithium et le manganèse dans notre étude<sup>13</sup>. Le dispositif (Figure A.5) se compose d'une cathode creuse (relative à l'élément qu'on souhaite doser), d'un brûleur, d'un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur.

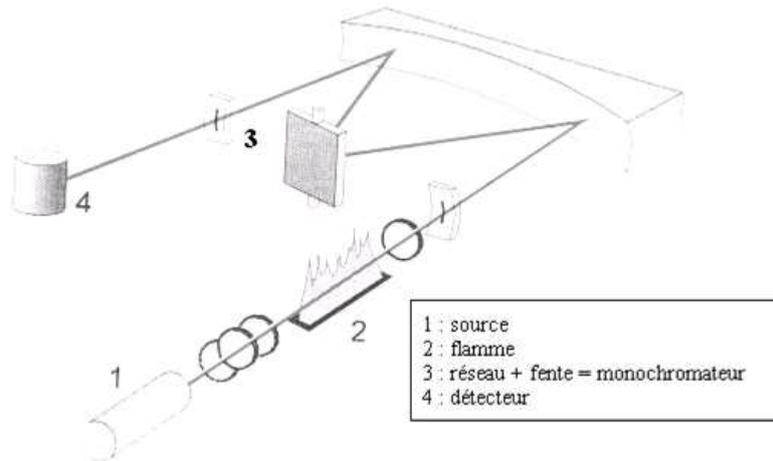


Figure A.5 : Schéma général du montage d'absorption atomique

L'appareil utilisé est un spectromètre Agilent Technologies 200 Serie AA ; le logiciel utilisé pour traiter les données des analyses est SpectrAA. Les échantillons (avec ou sans 5 % en masse de carbone) sont dissouts dans quelques millilitres d'une solution aqueuse acide contenant 5 % d'eau oxygénée et 5 % d'acide nitrique, puis dilués. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer-Lambert et la méthode utilisée pour les dosages a été l'étalonnage externe.

L'échantillon à analyser est introduit à l'aide d'un capillaire vers le nébuliseur. Celui-ci disperse le liquide en de très fines gouttelettes qui sont ensuite atomisées par une flamme air-acétylène entre 2000 et 2500 °C. Une certaine quantité  $N$  d'atomes définie par l'Équation A.3 de Boltzmann-Maxwell passe dans l'état excité ; dans ces conditions, ce phénomène concerne environ 0,1 % des atomes de l'état fondamental.

$$\frac{N}{N_0} \cong \exp\left(\frac{-(E-E_0)}{kT}\right) \quad (\text{Éq. A.3})$$

Les atomes émis à l'état excité reviennent à leur état fondamental en émettant un photon d'énergie  $h\nu$  caractéristique de l'élément. Cette énergie provoque l'absorbance des éléments atomisés. Il est intéressant de travailler sur l'absorbance des atomes se trouvant à l'état fondamental plutôt que sur l'émission des atomes excités. Le détecteur mesure l'absorbance due aux éléments non excités, qui est alors proportionnelle à la quantité d'éléments atomisés par la loi de Beer-Lambert et donc à celle d'éléments introduits.

L'équation de l'absorbance  $A$  d'un rayonnement monochromatique est une des expressions de la loi de Beer-Lambert (Équation A.4) et s'écrit avec la relation suivante:

$$A = I/I_0 = KN_0l \quad (\text{Éq. A.4})$$

Avec

- $N_0$  le nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume
- $K$  : coefficient qui caractérise la faculté de l'atome à passer à l'état fondamental
- $l$  : la longueur d'absorption

La concentration de la solution est déterminée par rapport à une courbe de calibration tracée grâce à des solutions étalons contenant 1, 2, 3 et 4 ppm Li respectivement. Ces solutions sont préparées par dissolution de chlorure de lithium dans l'eau distillée. Afin de limiter les interférences lors de l'ionisation lorsque le matériau à analyser est facilement ionisable (tout atome qui s'ionise ne peut plus être dosé), un ajout de KCl est nécessaire. Ce dernier permet de diminuer l'ionisation de l'espèce à analyser (effet tampon) et donc d'augmenter l'absorbance.

#### b. Analyses ICP

La spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif ICP, de l'anglais « Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometer » permet de doser quantitativement la teneur en éléments d'un matériau. Il s'agit d'une analyse multi élémentaire, dans laquelle les seuls éléments ne pouvant pas être mesurés sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et la famille des halogènes<sup>14</sup>.

L'appareil utilisé est un spectromètre de type Thermo IRIS Intrepid II XP. Les échantillons solides (avec ou sans 5 % en masse de carbone) sont dissous dans une solution aqueuse acide. À l'aide d'un montage à reflux, une masse d'environ 70 mg de matériau est préalablement dissous à chaud dans 50 mL d'acide nitrique, pendant 1 à 2 heures. Des solutions diluées ont ensuite été préparées afin d'obtenir des concentrations appartenant aux domaines de linéarité préconisés pour chaque élément à analyser.

Le principe de l'analyse ICP est décrit ci-dessous.

À l'intérieur de l'appareil, un plasma à couplage inductif est formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux circulant à travers une série de tubes de quartz concentriques (torche) entourés par une spire (bobine d'induction). Celle-ci est reliée à un générateur de radiofréquences. Le passage d'un courant alternatif dans la bobine d'induction produit un champ électromagnétique. La torche étant alimentée en argon, une étincelle est produite permettant l'excitation de l'argon gazeux. Les particules chargées ainsi créées sont accélérées par le champ électromagnétique engendrant des collisions entre ces particules chargées conduisant à une production plus importante d'électrons et d'ions argon, qui seront eux-mêmes accélérés. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que le gaz soit fortement ionisé. On obtient finalement la formation d'un plasma d'une température comprise entre 6000 °C et 10000 °C. La solution précédemment préparée est alors introduite dans l'appareil à l'aide d'une pompe péristaltique, d'abord dans une chambre de vaporisation où elle est transformée en un aérosol de très fines gouttelettes à l'aide d'argon gazeux. Ensuite l'aérosol ainsi formé est envoyé dans le plasma d'argon où il subit différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation conduisant à un état d'excitation des différents éléments qui le constitue. La désexcitation spontanée des électrons de ces éléments portés à haut niveaux d'énergie

supérieurs qui repassent alors à des niveaux d'énergie inférieurs se fait avec l'émission de photons dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément (transitions radiatives). La détection et la comptabilisation de ces photons de longueur d'onde bien connues (610,3 nm pour le lithium ainsi que 257,6 nm et 259.3 nm pour le Mn) permet la quantification des différents éléments analysés dont la limite de détection est de l'ordre du ppm.

Dans notre étude, le lithium et le manganèse contenus dans les matériaux ont été dosés. Pour cela, différentes méthodes ont été utilisées : la méthode des ajouts dosés d'une part, et des étalonnages externes, d'autre part. Puisque tous les matériaux analysés ont la même « matrice », c'est-à-dire des matériaux nanostructurés dans le système Li-Mn-O, la méthode des ajouts dosés a pu être possible.

### 3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique ATG<sup>15</sup> est une technique utilisée pour suivre les variations de masse d'un échantillon au cours d'un traitement thermique. Les expériences ont été réalisées sur un appareil TGA Q500 V20.10.

Les ATG nous permettent d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon, ainsi que d'avoir des informations sur la cinétique d'oxydation à température élevée. L'atmosphère peut avoir un effet dramatique sur la mesure réalisée. En effet, à une température donnée, un gaz peut entraîner une décomposition d'un matériau, non observée dans les mêmes conditions avec un autre gaz. Les ATG permettent également de repérer des changements structuraux si ces derniers sont accompagnés d'une variation de masse.

### 4. Mesures magnétiques

Des mesures de magnétisme ont été réalisées sur les matériaux appartenant à la famille de composés Li-Mn-O, afin de déterminer l'état d'oxydation moyen du manganèse contenu dans ces derniers à partir des moments magnétiques effectifs. Au cours de ce travail de thèse, les propriétés relatives au paramagnétisme ont principalement été étudiées, grâce à la présence du manganèse (avec des degrés d'oxydations compris entre 3+, 4+ et 5+, correspondant respectivement à des ions  $d^4$ ,  $d^3$   $d^2$ ).

Pour chaque échantillon, les propriétés magnétiques macroscopiques ont été faites à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de la marque Quantum Design, en analysant une masse de poudre d'environ 40 à 50 mg (mise dans des gélules en gel, en boîte à gants sous atmosphère d'argon). Les mesures de susceptibilités magnétiques  $\chi = f(T)$  sont réalisées sur un domaine de température compris entre 5 K et 300 K. D'abord, nous effectuons une mesure de *Zero-Field-Cooled* (ZFC), qui consiste à refroidir l'échantillon sous un champ nul jusqu'à la température minimale de 5 K, puis après avoir appliqué un champ constant de 1 000 Oe, l'aimantation de l'échantillon lors de la montée en température jusqu'à 300 K est mesurée. Suite à la mesure de ZFC, nous réalisons une *Field-Cooled Warming* (FCW), qui consiste à refroidir l'échantillon sous champ et mesurer l'aimantation de l'échantillon lors de la montée en température entre 300 K et 5 K, mais en

gardant le champ constant de 1 000 Oe lors du refroidissement. Des mesures d'aimantation isotherme  $M = f(H)$  ont également été obtenues à une température de 5 K en appliquant un champ compris entre -50 kOe et +50 kOe.

Les matériaux étudiés sont anti-ferromagnétiques à basses températures, avec des températures d'ordre inférieures à 100 K, et paramagnétiques au-delà. Pour déterminer le moment magnétique effectif du manganèse dans les matériaux, on s'intéresse principalement à cette région du paramagnétisme. Un bref rappel sur la théorie appliquée au cours de ce travail de thèse, relative aux propriétés magnétiques de la famille des matériaux  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , est maintenant détaillé.

Dans le cas de ce travail de thèse dans lequel nous nous intéressons à l'élément de transition manganèse, un matériau paramagnétique est nécessairement constitué d'atomes ou d'ions possédant une sous couche électronique (une couche interne) incomplète, avec la présence d'électrons célibataires, avec un moment de spin non nul. L'origine microscopique du paramagnétisme<sup>16</sup> est le résultat d'un effet d'orientation des moments magnétiques microscopiques préexistants dans le matériau, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. De manière générale, le paramagnétisme est également visible dans de nombreux autres cas, comme par exemple dans des entités possédant un nombre impair d'électrons, dans des radicaux organiques doubles, dans des ions ayant la même structure électronique que les éléments de transitions ou encore dans les éléments des terres rares et actinides. Il est cependant nécessaire de préciser que ceci est une liste non exhaustive de toutes les possibilités dans lesquelles le paramagnétisme peut être observé.

L'aimantation  $M$  est définie comme étant le moment magnétique par unité de volume. La relation reportée dans l'Équation A.5 permet d'exprimer la susceptibilité magnétique par unité de volume  $\chi$  en fonction de l'intensité du champ magnétique macroscopique  $B$  et du moment magnétique  $\mu_0$  :

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} \quad (\text{Éq. A.5})$$

Dans le cas où la susceptibilité magnétique est positive, la substance est paramagnétique ; inversement, pour des valeurs négatives, la substance est dite diamagnétique. L'approximation classique correspond à considérer que la susceptibilité magnétique  $\chi$  est très largement inférieure à 1 ( $\chi \ll 1$ ), c'est-à-dire où le quantum d'énergie magnétique est très petit devant l'agitation thermique de sorte que l'on peut négliger la quantification.

Si l'énergie magnétique domine l'énergie thermique ( $\mu B \gg k_B T$ ), alors les dipôles sont alignés et l'aimantation  $M$  sature (Équation A.6). On obtient :

$$\mathbf{M} = \frac{N\mu^2 B}{3 k_B T} \quad (\text{Éq. A.6})$$

A cause de l'augmentation de l'agitation thermique, l'aimantation diminue quand la température augmente ; et elle diminue quand le champ magnétique augmente, ce qui favorise l'alignement des dipôles. D'après la fonction de Langevin  $L(y) = y/3 + o(y^3)$ , pour des valeurs

$y \ll 1$ , l'aimantation  $M$  est petite devant  $H$  et  $B \sim \mu_0 H$ . La susceptibilité (Équation A.7) est ensuite définie grâce à la relation suivante :

$$\chi = \frac{M}{H} \sim \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{N \mu_0 \mu^2}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (\text{Éq. A.7})$$

Dans le cas où on ne considère pas les interactions entre dipôles, mais où l'on tient compte des restrictions quantiques sur le moment magnétique des dipôles (respect de la règle de Hund, du principe d'exclusion et des relations quantiques entre  $J$ ,  $L$  et  $S$ , qui sont respectivement le nombre quantique décrivant le moment angulaire total, le magnétisme orbital et le magnétisme de spin), on obtient alors la relation de Curie faisant intervenir avec la constante  $C_{\text{Curie}} = \frac{N \mu_0 \mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B}$  (reportée dans l'Équation A.8) :

$$\chi_m = \frac{C_{\text{Curie}}}{T} \quad (\text{Éq. A.8})$$

Dans notre étude, nous tenons compte de la constante de Weiss  $\Theta$ , qui intervient dans la relation de Curie Weiss (Équation A.9) :

$$\chi_m = \frac{C_{\text{Curie}}}{T + \Theta} \quad (\text{Éq. A.9})$$

Dans le cas des matériaux antiferromagnétiques (dont il est question dans notre étude), nous faisons intervenir la température de Néel  $T_N$  (avec une valeur négative) qui est la température à partir de laquelle l'aimantation suit une loi paramagnétique. Pour des valeurs de températures inférieures à  $T_N$ , une aimantation spontanée apparaît. Dans les composés ferromagnétiques, il est question de la température de Curie  $T_c$ , qui est quant à elle positive.

Le moment magnétique d'un ion ou d'un atome, dans l'espace libre, est donné par l'Équation A.10:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{J} = -g \mu_B \mathbf{J} \quad (\text{Éq. A.10})$$

Dans la relation ci-dessus, le rapport gyromagnétique est le facteur  $\gamma$  ; puis le terme  $\hbar \mathbf{J}$  est le moment cinétique total, qui est la somme des moments cinétiques d'orbite  $\hbar \mathbf{L}$  et de spin  $\hbar \mathbf{S}$ . Le facteur  $g$  (aussi appelé facteur de décomposition spectrale) a une valeur de  $g = 2.0023$  dans le cas où l'on considère un spin électronique. Le magnéton de Bohr  $\mu_B$  (Équation A.11) correspond au moment magnétique de spin d'un électron libre.

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{4 \pi m c} \quad (\text{Éq. A.11})$$

On définit le moment magnétique effectif  $\mu_{\text{eff}}$  comme étant le nombre de magnéton de Bohr (moment magnétique atomique fondamental) par atome. Ce terme permet de mettre en relation le champ magnétique appliqué, les moments résultants de ces susceptibilités paramagnétiques, combinés à la contribution d'autres effets dont le paramagnétisme de Van Vleck, comme indiqué dans la loi de Curie (Équation A.7).

Ainsi, pour chaque matériau, le moment magnétique effectif expérimental  $\mu_{\text{eff exp}}$  a été déterminé à partir des courbes d'inverse de la susceptibilité magnétique  $\chi^{-1}$  en fonction de la température. Les valeurs de  $\mu_{\text{eff}}$  obtenues expérimentalement ont ensuite été comparées aux

valeurs théoriques  $\mu_s$  (Équation A.12), calculées à partir de la formule faisant intervenir les spins  $S$ , où le moment angulaire orbitaire est considéré comme piégé par le champ du ligand.

$$\mu_s = g \sqrt{S(S + 1)} \quad (\text{Éq. A.12})$$

En fonction de la géométrie, tétraédrique ou octaédrique, des métaux de transition dans la structure (dans notre étude, il s'agit du manganèse), ces valeurs de moment magnétique varient légèrement en fonction de l'environnement. Nous avons considéré que les ions manganèse, qui ne sont pas soumis ici au champ cristallin, se trouvent dans un état haut spin, d'après le respect de loi de Hund.

De cette manière, nous avons pu déterminer l'état d'oxydation moyen, du manganèse présent dans les composés synthétisés par mécanosynthèse tout au long de ce projet de thèse.

## 5. Mesures de RMN

L'étude de RMN a été effectuée au laboratoire LCS à Caen, avec Edyy Dib et Christian Fernandez. Les spectres RMN du  $^6\text{Li}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 500 MHz (Avance III HD) opérant à un champ magnétique de 11,7 Tesla. La fréquence de Larmor du  $^6\text{Li}$  étant de 73,6 MHz. Nous avons fait tourner des rotors de 3,2 mm (préalablement remplis en boîte à gants, sous atmosphère inerte d'argon) à une fréquence de rotation à l'angle magique de 10 kHz. Le champ radiofréquence utilisé pour les impulsions est de 62,5 kHz (4  $\mu\text{s}$ ) correspondant à un angle de basculement de  $\frac{\pi}{7}$ . Le délai de recyclage utilisé est de 1 seconde. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à une solution aqueuse de LiCl (1 M).

Les spectres obtenus ont été modélisés à l'aide du modèle mathématique de *Czjzek*. Ce dernier est souvent utilisé pour représenter des distributions d'environnements chimiques et/ou géométriques dans des verres amorphes ou des cristaux désordonnés. Il tient en compte les distributions des déplacements chimiques isotropes et des paramètres de l'interaction quadripolaires ( $C_Q$  et  $\eta_Q$ ).

Le modèle de *Czjzek* <sup>17,18</sup>, disponible dans le logiciel *Dmfit* <sup>19</sup>, consiste alors à appliquer le modèle isotrope de Gauss ou (Gauss isotropic model) (GIM) issu du théorème de la limite centrale à la distribution des tenseurs de GCE et qui se base sur le fait qu'une distribution de variables aléatoires indépendants tend toujours à converger en une Gaussienne moyenne isotrope. Ce modèle représente bien la réalité mais en gardant quelques limitations liées au fait que la rotation d'un tenseur de GCE ne pourrait ne pas être suffisamment prise en compte parce que les degrés de liberté structuraux d'un solide désordonné peuvent être confondus avec ceux de la distribution quadripolaire. Il est à noter que suite à l'application d'un modèle simplifié dans le logiciel *Dmfit*, seule une valeur moyenne de  $C_Q$  peut être extraite.

## D. Caractérisations électrochimiques

### 1. Description des cellules électrochimiques utilisées

Plusieurs types de cellules ont été utilisées : les batteries de type Swagelok® (montage en demi-pile) au laboratoire CRISMAT, et les piles boutons à SAFT (montage en demi-pile et en éléments complets). Toutes les batteries sont assemblées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon. Dans tous les cas, l'électrolyte utilisé est composé de  $\text{LiPF}_6$  1 M dissous dans un mélange de EC:EMC (3:7) (carbonate d'éthylène et carbonate méthyl-éthylène).

- Configuration en demi-pile

La majorité des performances électrochimiques testées pendant ce travail de thèse a été obtenue avec les batteries Swagelok®. Dans ce montage (Figure A.6), l'électrode positive (ayant une surface de  $1.14 \text{ cm}^2$ ) est constituée de 20 à 30 mg d'un mélange comportant 72 % en masse du matériau actif  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  avec 28 % en masse de carbone (obtenu après un broyage mécanique, à l'aide du broyeur planétaire FRITSCH, pendant 30 minutes à 450 tour/min). Nous rajoutons le carbone afin d'améliorer la conductivité électronique au sein du matériau. En effet, cela permet d'améliorer le réseau percolant pour faciliter la diffusion électronique.

La borne négative est un bout de lithium métallique (en excès par rapport au matériau actif de la cathode), qui joue le rôle d'une pseudo-électrode de référence : il sert à la fois de contre-électrode et de source d'ions  $\text{Li}^+$ . Les deux électrodes sont séparées à l'aide de deux disques en fibre de verre borosilicaté *Whatman*.



Figure A.6 : Vue éclatée d'une batterie de laboratoire de type Swagelok®

Pour les montages en piles boutons (Figure A.7), réalisés à SAFT, différentes surfaces (entre  $1.13 \text{ cm}^2$  et  $2.01 \text{ cm}^2$ ) et différents grammages ( $5$  à  $20 \text{ mg/cm}^2$ ) ont été testés pour l'électrode positive. Le matériau de l'électrode positive est un mélange composite broyé au mortier, dans les proportions suivantes :  $64 \%$  ( $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5 + 28 \%$  C) avec  $27 \%$  de PTFE et  $9 \%$  de Carbone. Le liant PTFE est utilisé afin d'avoir une meilleure cohésion du composite et le carbone C65 est un noir de carbone utilisé comme agent de conduction, pour former un bon réseau conducteur électronique dans toute l'électrode. Ce mélange est comprimé sur un déployé en aluminium sur la coupelle inférieure de la pile bouton. La borne négative (et contre-électrode) est un bout de lithium métallique avec une surface de  $3.14 \text{ cm}^2$ . Entre les deux électrodes, nous utilisons deux disques de Celgard, en tant que membrane microporeuse permettant de laisser diffuser les ions à travers l'électrolyte, ainsi qu'un disque de feutrine Vilédon qui sert de réservoir d'électrolyte.

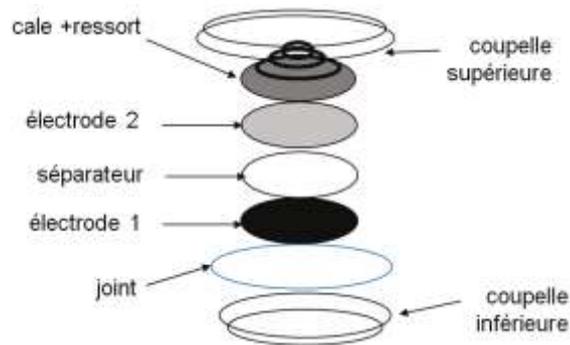


Figure A.7 : Vue éclatée d'une batterie de type « pile bouton »<sup>20</sup>

- Configuration en éléments complets

L'assemblage des piles boutons en éléments complets est réalisé selon le même mode opératoire qu'un système demi-pile. La borne négative utilisée est dans ce cas du graphite ; présent en excès dans le bouton. Différentes surfaces (entre  $1.13 \text{ cm}^2$  et  $2.01 \text{ cm}^2$ ) et grammages ( $5$  à  $20 \text{ mg/cm}^2$ ) ont été testés pour l'électrode positive. Il a en effet été nécessaire d'optimiser les capacités surfaciques des électrodes positives et négatives, afin de réduire au maximum les pertes de capacités liées aux surfaces n'étant pas en vis-à-vis dans la cellule.

Pour ces montages, l'électrolyte a été optimisé avec l'ajout en faible quantité d'un additif permettant de passiver l'électrode négative sans oxydation notable à l'électrode positive aux potentiels inférieurs à  $4.8 \text{ V}$ .

Quelques cellules à trois électrodes ont également été réalisées, avec notamment l'utilisation d'un bout de lithium métal en tant qu'électrode de référence, pour mettre en évidence les phénomènes ayant lieu simultanément à l'électrode positive et à l'électrode négative.

## 2. Méthodes électrochimiques utilisées

Tous les tests électrochimiques ont été réalisés à température ambiante, à l'aide de potentiostats VMP2, VMP et plus rarement MPG (Biologic S.A, Claix, France) ; le logiciel EC-Lab est utilisé pour contrôler les galvanostats, ainsi que traiter les données relatives aux expériences électrochimiques.

Les cyclages ont été réalisés à un régime de C/80, c'est-à-dire une charge effectuée en 80 heures. Dans le cas du matériau  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , cela équivaut à l'insertion et extraction de 1  $\text{Li}^+$  en 20 heures. Les tensions de coupure des trois premières charges sont respectivement de 4.4 V, 4.6 V et 4.8 V lorsque l'électrode positive cycle face au bout de lithium métal (demi-pile). En revanche, lorsque l'électrode positive cycle face à du graphite (élément complet), la tension de coupure est abaissée de 0.1 V par rapport à celles indiquées précédemment. Lors des oxydations électrochimiques, la tension de coupure a été augmentée progressivement afin de réduire les phénomènes de dégradations de l'électrolyte à haut potentiel, ainsi que les effets néfastes dus à l'expansion volumique engendrant des gonflement et dégradations de la structure.

### a. Cyclages galvanostatiques avec limitation en potentiel (GCPL)

Lors des cyclages en mode galvanostatique (Figure A.8), on applique un courant constant et on observe l'évolution en potentiel. Lorsque le courant imposé est positif, le matériau d'électrode est oxydé (extraction du lithium de la structure), il s'agit de la charge ; inversement lorsque le courant imposé est négatif, le matériau d'électrode est réduit (insertion du lithium dans la structure), il s'agit de la décharge.

La capacité spécifique en Ah/g est calculée selon l'Équation A.13 :

$$Q = \frac{I \cdot t}{m} \quad (\text{Éq. A.13})$$

Avec I le courant appliqué (en A), t le temps (en h), m la masse de matière active (en g).

Le nombre de moles de lithium  $\Delta x$  (ou mole d'électrons) échangées par moles de composé actif (qui correspond au nombre de lithiums intercalés/extraits au cours des cyclages) peut être calculé à partir de la capacité spécifique d'après l'Équation A.14 :

$$\Delta x = \frac{3600 \cdot Q \cdot M}{F} \quad (\text{Éq. A.14})$$

Avec M La masse moléculaire (en g/mol), F la constante de Faraday (96500 As/mol).

D'où, la capacité en mAh/g s'exprime également suivant l'expression (Équation A.15) ci-dessous :

$$Q = \frac{26800 \cdot \Delta x}{M} \quad (\text{Éq. A.15})$$

Le régime définit la vitesse à laquelle le lithium va être intercalé et désintercalé de la matrice ; celui-ci dépend du courant imposé au système.

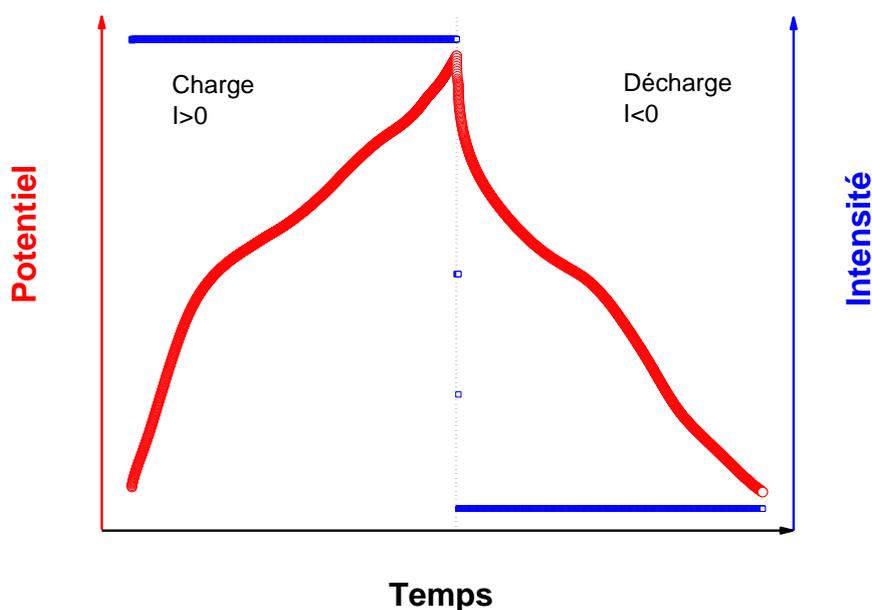


Figure A.8 : Courbe électrochimique d'un cycle en mode galvanostatique GCPL

Usuellement, un régime  $C/n$  correspond à l'extraction de tous les ions lithium (réalisation d'une charge complète) contenu dans le matériau, en  $n$  heures. Le courant imposé à la batterie dépend du régime de charge-décharge choisi. Le courant à imposer pour intercaler une mole de lithium est associé au transfert d'une mole d'électron.

#### b. Potentiostatic Intermittent Titration Technique (PITT)

Le mode PITT permet l'enregistrement de la réponse en courant d'un système soumis à une marche de potentiel (Figure A.9). On impose un incrément de potentiel  $\Delta V$  dont l'ordre de grandeur est généralement de 10 mV. L'évolution du courant en fonction du temps nous renseigne sur la nature des réactions électrochimiques à l'équilibre. La diffusion des ions engendre un courant, qui diminue au cours du temps, et qui tend vers 0 lorsque l'équilibre thermodynamique de l'électrode est atteint. Le potentiel est incrémenté à chaque fois que l'intensité du courant devient inférieure à une valeur limite  $I_{lim}$  choisie, généralement équivalente à l'intensité du courant lors d'un cyclage galvanostatique de régime  $C/200$  (valeur pour laquelle on considère que le système est à l'équilibre thermodynamique).

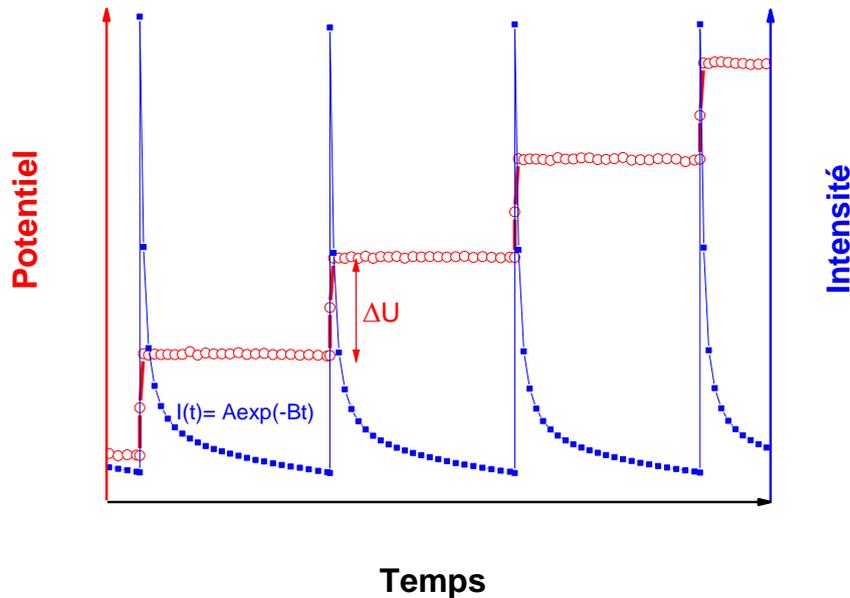


Figure A.9: Représentation de la décroissance exponentielle du courant observée dans une mesure de PITT

L'allure de la réponse en courant fournit une indication du type de mécanisme mis en jeu lors de l'intercalation du lithium. Dans le cas des solutions solides, la cinétique d'intercalation est limitée par la diffusion du lithium dans le matériau d'électrode. Le courant suit alors une décroissance exponentielle. Pour des temps suffisamment long, la décroissance du courant peut être modélisée par l'Équation A.16, qui permet de déterminer le coefficient de diffusion  $D_{Li^+}$  des ions lithium<sup>21,22,23,24</sup> dans le matériau d'électrode :

$$I(t) = \frac{2FS(C_s - C_0)D_{Li}}{L} \times \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{Li} t}{4L^2}\right) ; t \gg \frac{L^2}{D_{Li}} \quad (\text{Éq. A.16})$$

Où  $F$  est la constante de Faraday,  $S$  la surface active de l'échantillon,  $(C_s - C_0)$  : la différence de concentration en lithium à l'interface et  $L$  longueur de diffusion.

Les équations analytiques utilisées dans les analyses de PITT sont basées sur la diffusion radiale dans des particules sphériques. Celles-ci sont seulement valides dans les régions de solution solides.

Il est cependant important de noter qu'en appliquant cette formule pour déterminer le coefficient de diffusion des ions lithium  $D_{Li}$ , plusieurs approximations sont faites sur le système. En effet, nous considérons que l'électrode est composée de particules sphériques identiques dans lesquelles la diffusion du lithium a lieu de manière radiale et que la diffusion du lithium à l'état solide satisfait la seconde équation de Fick. Les effets de porosité de l'électrode sont également négligés ainsi que la variation volumique du matériau actif avec la quantité de lithium, lors de la délithiation et relithiation.

Dans le cas d'un domaine biphasique, pendant le processus d'intercalation le courant ne suit plus une décroissance exponentielle.

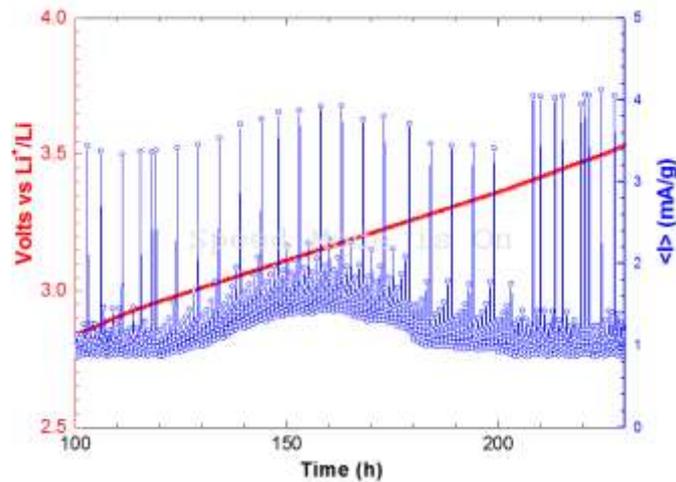


Figure A.10 : Mise en évidence d'un domaine biphasique autour de 3.2V dans une mesure de PITT

La cinétique est limitée ici par la progression de l'aire de l'interface entre les deux phases en présence. Celle-ci est en général faible au début de l'intercalation, atteint un maximum vers le milieu de celle-ci puis décroît jusqu'à la fin de la conversion structurale. Le courant suit donc un profil de « bell shape »<sup>25</sup>, comme indiqué en Figure A.10.

### c. Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT)

Les mesures de GITT<sup>26</sup> sont réalisées en imposant alternativement des impulsions de courants de faible intensité suivies de périodes de relaxation. Lors de ces périodes de repos, le système électrochimique se relaxe jusqu'à atteindre un état proche de l'équilibre (Figure A.11). L'évolution du potentiel de la cellule pendant l'alternance des régimes transitoires et les relaxations est alors étudiée.

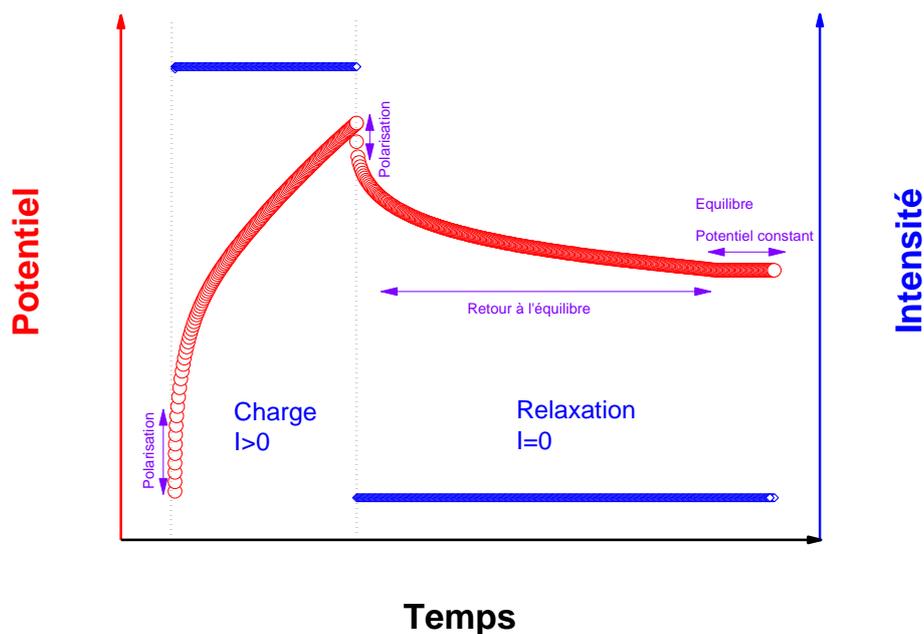


Figure A.11 : Représentation d'une étape de GITT jusqu'au retour à l'équilibre du système

Les phénomènes de polarisation sont mis en évidence lors de la période de relaxation. En effet, lorsqu'un courant est appliqué, la réponse en potentiel est différente de celle obtenue en l'absence de courant ; cela est dû à des résistances intrinsèques et extrinsèques au matériau. À travers l'étude de ces courbes, il est possible de caractériser le matériau du point de vue de la polarisation, de la cinétique de la relaxation et sur le potentiel d'équilibre. Ce dernier est atteint après un temps de relaxation suffisamment long et dépend fortement des cinétiques de transport de charge électroniques et ioniques au sein du matériau. L'évolution de la résistance interne au cours des cyclages (charges et décharges successives) ont pu être étudiées par l'intermédiaire de calculs de variations de potentiel  $\Delta U$  lors de la relaxation, mettant par exemple en exergue des phénomènes de polarisation plus importants en fin de charges. Les phénomènes à l'origine de la polarisation sont variés. On peut notamment citer le transfert ohmique (qui est lié à la résistance interne intrinsèque, combinant les résistances ioniques, électriques et interfaciales), le transfert de charge (phénomènes aux interfaces électrode/électrolyte) et la diffusion (transport de masse).

#### d. Voltampérométrie cyclique à balayage linéaire en potentiel

On applique un potentiel au système de manière linéaire et on mesure l'évolution du courant (Figure A.12). Le potentiel imposé évolue de façon linéaire. Le courant faradique mesuré lors de la voltampérométrie correspond à une réaction d'oxydoréduction.

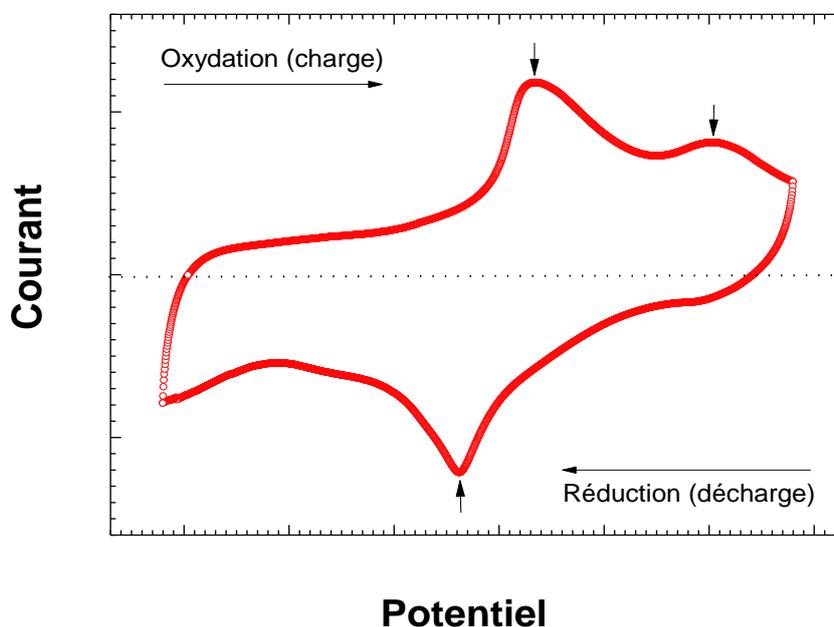


Figure A.12 : Représentation d'un cycle de voltampérométrie

Ainsi, cette technique permet de mettre en évidence les phénomènes d'oxydoréduction des couples électrochimiques mis en jeu au cours des charges et décharges, ainsi que de déterminer les potentiels auxquels les réactions redox ont lieu et leur réversibilité au cours des charges et décharges successives.



## Annexe 2 : L'élément Manganèse <sup>27,28,29,30,31,32</sup>

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'étude de nouveaux composés, innovants, peu chers, non toxiques et offrant de bonnes performances électrochimiques, à base de manganèse dans le système Li-Mn-O. L'élément Mn est donc au cœur de notre étude, c'est pourquoi nous avons souhaité développer cette annexe.

### A. Généralités sur le manganèse

Le nom Manganèse vient à l'origine du mot grec « magnes », qui signifie « aimant ». Il dérive également du terme « magnesia », une zone géographique de la région grecque de Thessalie. Le nom de son minerai  $MnO_2$ , la magnésite noire, provient du nom latin « magnesia nigri ».

Le manganèse est un métal gris blanc (solide à 25 °C), dur, fragile, cassant et teinté de rose. Il est obtenu en faisant brûler dans un four un mélange d'oxyde de manganèse avec de l'aluminium en poudre (processus de réduction avec l'aluminium). Notons que les formes impures sont très réactives. Avec une masse molaire atomique de 54.9 g/mol, le métal de transition manganèse appartient au bloc *d*. Il est caractérisé par un numéro atomique *Z* égal à 25 selon la configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ . Dans la classification périodique (Figure A.13), celui-ci est situé dans la 7<sup>ème</sup> colonne et dans la 4<sup>ème</sup> période, entre l'élément chrome Cr et l'élément fer Fe.

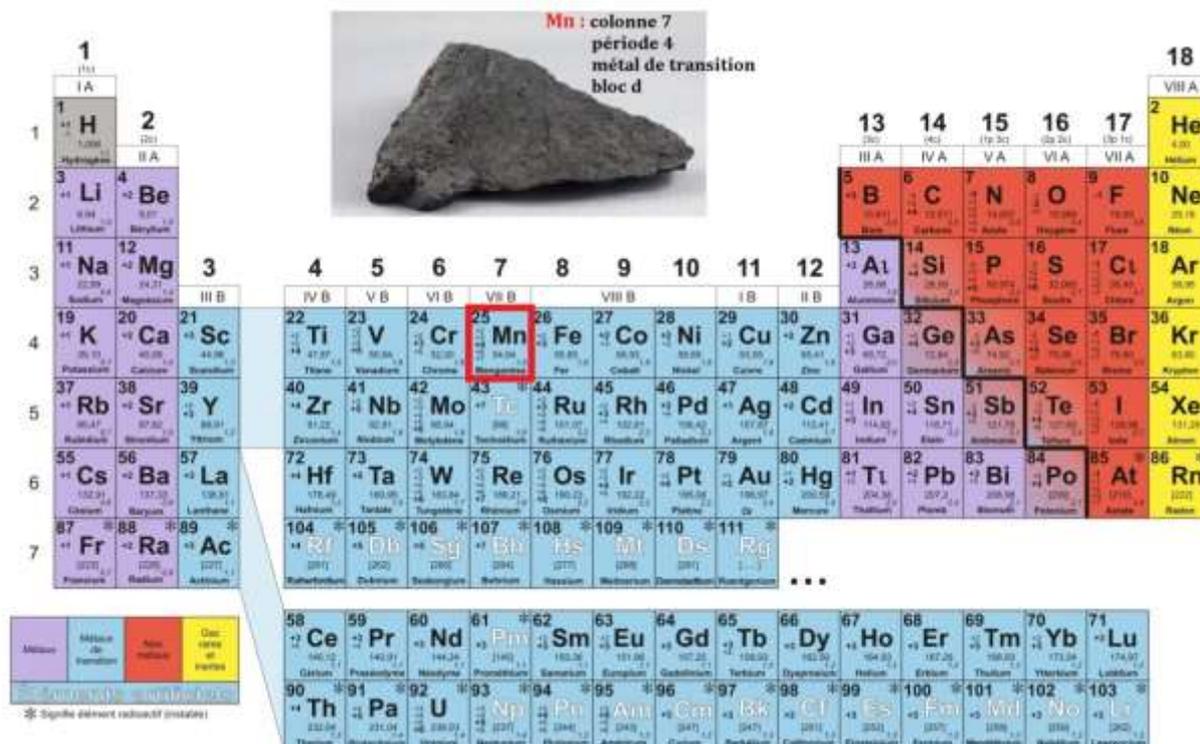


Figure A.13: Classification périodique<sup>33</sup> localisant l'élément manganèse et une photographie du minerai pyrolusite ( $MnO_2$ )

Les orbitales *d* étant non remplies (5 électrons célibataires), de nombreux états d'oxydation sont possibles en ce qui concerne le manganèse (entre 3- et +7+). Les plus courants sont : 2+, 3+, 4+, 6+ et 7+. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques. Parmi eux, les espèces  $\text{KMnO}_4$  (permanganate de potassium) ou encore  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  (heptoxyde de dimanganèse) sont de puissants agents oxydants, contenant du  $\text{Mn}^{7+}$ .

Parmi les 26 isotopes dénombrés, du  $^{44}_{25}\text{Mn}$  à  $^{69}_{25}\text{Mn}$ , le plus stable est le  $^{55}_{25}\text{Mn}$  qui ne présente pas de radioactivité. Cet élément monoisotopique (avec une abondance de 100 %) représente la totalité du manganèse à l'état naturel, c'est pourquoi sa masse atomique standard correspond à la masse isotopique qui est de 54.938045(5) u. Le Tableau A.1 récapitule des caractéristiques liées à la radioactivité de quelques isotopes (pour un nombre de nucléons A compris entre 52 et 57).

**Tableau A.1 : Quelques caractéristiques liées à la radioactivité des isotopes de l'élément manganèse**

Nuclide	Abundance	Isotopic weight	Spin	Half-Life	Decay mode
$^{52}\text{Mn}$	0	52 u	6	5.591 days	EC, $\beta^+$
$^{52}\text{Mnm}$	0	52 u	2	21.1 months	$\beta^+$ , EC, IT
$^{53}\text{Mn}$	0	52.9413 u	7/2	$3.7 \times 10^6$ years	EC
$^{54}\text{Mn}$	0	53.9402 u	3	312.2 days	EC
$^{55}\text{Mn}$	100 %	54.938 u	5/2	--	--
$^{56}\text{Mn}$	0	56 u	3	2.578 hours	$\beta^-$
$^{57}\text{Mn}$	0	57 u	5/2	1.45 months	$\beta^-$

## B. Quelques données historiques sur le manganèse

Depuis la Préhistoire, ce métal était utilisé sous la forme d'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ , en tant que pigment noir pour les peintures rupestres ; il décore par exemple la grotte de Lascaux dans des peintures de plus de 17 000 ans. À partir de l'Antiquité, il a également été utilisé par les Égyptiens et les Romains dans la fabrication du verre, ainsi que pour modifier la couleur des verres et céramiques (coloration et décoloration).

Après de nombreuses études sur la pyrolusite  $\text{MnO}_2$ , le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele a été le premier à reconnaître que le manganèse était un élément. C'est en 1774 à Stockholm, que le chimiste et minéralogiste suédois Johan Gottlieb Gahn a isolé le manganèse métallique pur, grâce une réaction de réduction du dioxyde de manganèse avec du carbone.

Vers le début du XIX<sup>ème</sup> siècle, après avoir constaté que l'ajout de manganèse dans le fer permettait de le durcir sans le rendre plus cassant, les scientifiques ont commencé à l'utiliser dans le processus de fabrication de l'acier. Déjà à partir du XI<sup>ème</sup> siècle, les textes arabes

signalaient qu'au cours de la fabrication de l'acier de Damas, l'ajout de « magnesia nigra » dans la production d'aciers fondus en creuset augmentait la résistance.

### C. Le manganèse dans l'environnement

Le manganèse qui est non toxique (composant à hauteur de 0.1 % de la croûte terrestre)<sup>25, 34</sup> est considéré comme l'un des dix éléments essentiels à la vie et omniprésent dans l'environnement (dans de nombreuses roches et sédiments, dans le sol et dans l'eau). L'isotope stable 55 fait partie des métaux les plus abondants naturellement sur Terre, au 12<sup>ème</sup> rang après le fer, l'aluminium et le cuivre.

Dans l'écorce terrestre continentale, sa concentration moyenne est de 716 ppm (avec une valeur minimale de 325 ppm dans les granites, et avec une valeur maximale de 1390 ppm dans les roches basaltiques).

Dans les eaux naturelles, le manganèse est présent avec une proportion de 0.01 ppb dans les océans et de 4 ppb dans les rivières. Dans le milieu aquatique, il se retrouve d'ailleurs sous deux formes principales : les ions  $Mn^{2+}$  et  $Mn^{4+}$ . Le manganèse est donc bien présent dans l'environnement, où il joue notamment un rôle dans la photosynthèse et dans l'activité enzymatique, mais il est également présent le corps humain, qui en contient 12 mg en moyenne.

Les minerais les plus abondants sont des oxydes de manganèse : l'oxyde de manganèse (II) ou pyrolusite  $MnO_2$ , le carbonate de manganèse ou rhodochrosite  $MnCO_3$ , et l'hydrate mixte de baryum et de manganèse ou psilomélane  $[(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}]$ . La presque totalité du minerai extrait sert à fabriquer des ferroalliages (ferromanganèse carburé ou affiné, et silico-manganèse).

À la fin du XX<sup>ème</sup>, les principaux producteurs de minerai étaient tout d'abord la Chine (avec 3.186 Mt de minerai par an), puis l'Afrique du Sud (avec 3.09 Mt), ensuite le Gabon (avec 2.09 Mt) et enfin le Brésil et l'Ukraine (avec 2 Mt pour chaque pays). À l'heure actuelle, on estime que l'Afrique du Sud et l'Ukraine bénéficient respectivement de 80 % et 10 % des réserves mondiales, qui s'élèvent à 7Gt<sup>28</sup>. Quant à la production mondiale de minerais, elle est de l'ordre de 22 Mt/an.

### D. Utilisations du manganèse

Aujourd'hui le manganèse est le 4<sup>ème</sup> métal le plus utilisé, après le fer, l'aluminium et le cuivre. Plus de 90% du manganèse produit dans le monde est utilisé sous la forme d'alliages en tant qu'additif, principalement dans la sidérurgie. En effet, une de ses principales caractéristiques est l'amélioration significative des propriétés physiques et mécaniques des alliages.

Le manganèse est essentiel à la production de l'acier (dans les rails, les aiguillages, les roulements par exemple), avec un ajout entre 0.05 et 2 %, et jusqu'à 12 % dans certains cas. Il est utilisé pour la désulfuration et la désoxydation des aciers pour leur conférer certaines propriétés mécaniques. Cet élément accroît la limite d'élasticité, la dureté, la résistance à l'usure et il permet une meilleure soudabilité ainsi qu'une meilleure résistance à la corrosion.

En plus de la fabrication de l'acier, de nombreuses autres productions industrielles utilisent le manganèse :

- Au cours de la préparation des alliages d'aluminium, le manganèse augmente leur résistance et il leur donne une très bonne aptitude de mise en forme, une bonne soudabilité et une bonne résistance à la corrosion.
- Dans le domaine de l'énergie portable et électronique, le  $MnO_2$  est utilisé notamment dans les piles salines (piles de Leclanché). On retrouve les oxydes de manganèse dans les piles alcalines et batteries au lithium, ainsi que dans des transformateurs et inducteurs en électronique de puissance.
- Le manganèse qui est un oligoélément est également ajouté dans les engrais, sous la forme de sulfate de manganèse  $MnSO_4$  ou aussi d'acétate de manganèse  $Mn(CH_3COO)_2$ .
- La coloration du verre est obtenue par addition de  $MnO_2$ , qui permet d'obtenir une couleur brune violette ou noire. Le manganèse est également utilisé en tant que pigments dans les Beaux-Arts et dans les céramiques (couleur brun foncé ou noire, due à l'addition de dioxyde de manganèse en combinaison avec d'autres oxydes métalliques au fer et chrome).
- Enfin, lors de l'élaboration de bronze, un ajout de manganèse de l'ordre de 5 à 15 % augmente également la résistance à la corrosion saline.

Les sels de manganèse sont aussi des catalyseurs en chimie organométallique : en effet, le chlorure de manganèse  $MnCl_2$  catalyse la réaction d'acylation des organomagnésiens, de façon chimiosélective.

En ce qui concerne plus particulièrement les batteries Li-ion, le Japon est aujourd'hui le premier fabricant. Plus précisément, le leader AESC (Energy Corporation Automotive Supply, entreprise commune entre NEC et Nissan) représente environ 30 % de part de marché (à égalité avec le coréen LG Chem, et 14 % pour le japonais Panasonic), en produisant des batteries contenant des cathodes à base de spinelle de manganèse  $LiMn_2O_4$ , utilisées notamment pour les véhicules électriques (Chevrolet Volt, Nissan Leaf), les téléphones et ordinateurs portables par exemple.

### E. Le coût du manganèse

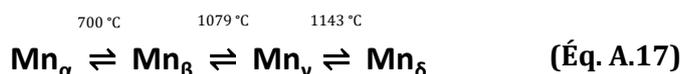
Au vu des utilisations présentées ci-dessus, le marché du minerai de manganèse est fortement influencé par l'évolution de la production mondiale d'acier. Jusqu'en 2008<sup>35</sup>, une forte croissance a été observée, avant de ralentir avec la crise économique qui a sévit dans tous les secteurs. Avec le fort développement des pays émergents, les perspectives demeurent favorables en ce qui concerne le marché du manganèse.

Des améliorations quant aux quantités réduites de manganèse utilisées dans les aciers expliquent en partie qu'il y a aujourd'hui « trop » de manganèse sur un marché mondial très concurrentiel ; cela justifie la chute du prix des minerais observée aujourd'hui encore. En 2016, le prix moyen du manganèse<sup>36</sup> s'élevait à 635 \$/ton, alors que celui du nickel étaient par exemple de 9770 \$/ton.

## F. Caractéristiques cristallographiques et physicochimiques du manganèse

### 1. Propriétés cristallographiques

Le manganèse cristallise<sup>37</sup> sous quatre variétés polymorphes (les formes allotropiques alpha, bêta, gamma et delta). Chacune d'elle est définie par un domaine de température d'existence propre et par des caractéristiques spécifiques (Équation A.17). Le Tableau A.3 référence quelques propriétés relatives à ces quatre variétés allotropiques.



La phase  $\alpha$ -Mn est stable jusqu'à 700 °C. Sa structure complexe dérive du système cubique centré avec un paramètre de maille  $a$  égal à 8,944 Å et est représentée sur la Figure A.14.a. Quant à la variété allotropique  $\beta$ -Mn, celle-ci est stable entre 700 °C et 1079 °C. Sa structure (représentée sur la Figure A.14.b) consiste en un réseau cubique complexe dont le paramètre de maille  $a$  vaut 6,289 Å. La phase  $\gamma$ -Mn (entre 1079 °C et 1143 °C) est définie par deux structures en fonction de la température : d'une part, avec une structure quadratique à faces centrées simple (avec un paramètre de maille  $a$  de 3,766 Å et le rapport des paramètres  $c/a= 0,937$ ), et d'autre part avec une structure cubique à faces centrées simple (avec un paramètre  $a$  de 3,86 Å). Pour finir, la variété allotropique  $\delta$ -Mn, obtenue entre 1143 °C et la température de fusion de 1244 °C, cristallise dans une structure cubique simple (Figure A.14.c), avec un paramètre de maille  $a$  égal à 3,075 Å (à une température de 1143°C) et égal à 3,057 Å (à une température de 1244 °C).

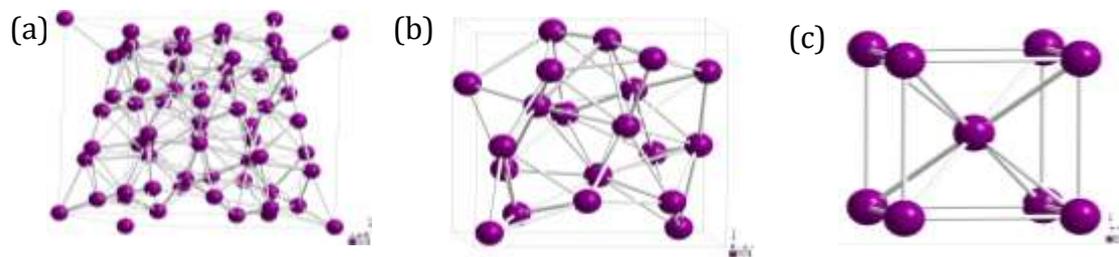


Figure A.14 : Structures cristallographiques des variétés allotropiques  $\alpha$ -Mn (a),  $\beta$ -Mn (b) et  $\delta$ -Mn (c)

Tableau A.2 : Données relatives aux propriétés des quatre variétés allotropiques du manganèse

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Crystal structure	c.c. complexe	c. complexe	t.f.c. ou c.f.c.	c.c.
Number of atoms per unit cell	58	20	4	2
Lattice parameter (Å)	8,944	6,289	3,86 $a=3,766$ $c/a=0,937$	3,066
Transformation temperature (°C)	700	1079	1143	1244
Density at 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	7,43	7,29	7,18	6,3
Standard potentiel (mV/ENH)	-1058	*	-1085	*

2. Propriétés physicochimiques <sup>38</sup>

Les Tableaux A.3, A.4, A.5 et A.6 rapportent quelques caractéristiques relatives à l'élément manganèse, du point de vue des propriétés stériques, des réactions d'ionisations, des propriétés thermiques et d'autres propriétés physicochimiques, respectivement.

**Tableau A.3 : Quelques propriétés stériques de l'élément manganèse et de ses ions**

Streric properties	
Measured atomic radius (Å)	1.40
Calculated atomic radius (Å)	1.61
Covalent radius(Å)	1.39
Mn <sup>2+</sup> ionic radius, in coordinence 6 (Å)	0.83 (High Spin)
Mn <sup>3+</sup> ionic radius, in coordinence 6 (Å)	0.64 (High Spin)
Mn <sup>4+</sup> ionic radius, in coordinence 6 (Å)	0.53
Mn <sup>5+</sup> ionic radius, in coordinence 4 (Å)	0.33
Mn <sup>7+</sup> ionic radius, in coordinence 4 (Å)	0.25
Metal radius (Å)	1.27
Atomic volume at 25°C (cm <sup>3</sup> /mol)	7.38
Density at 25°C (g/cm <sup>3</sup> )	7.43

**Tableau A.4 : Quelques propriétés relatives aux réactions d'ionisations du manganèse**

Ionizations	
Ionization energies	
First ionization energy (kJ/mol)	717.28
Second ionization energy (kJ/mol)	1509.04
Third ionization energy (kJ/mol)	3248.49
Ionization potentials	
First ionization potential (eV)	7.4340
Second ionization potential (eV)	15.64
Third ionization potential (eV)	33.667

Tableau A.5 : Quelques propriétés thermiques de l'élément manganèse

Thermal properties	
Melting point (°C)	1246
Boiling point (°C)	2061
Heat of fusion (kJ/mol)	12.05
Heat of vaporization (kJ/mol)	226
Heat of atomization (kJ/mol)	279.37
Specific heat (J/kgK)	480
Thermal conductivity (W/mK)	7.82
Thermal capacity (J/gK)	0.48

Tableau A.6 : Propriétés physicochimiques supplémentaires de l'élément manganèse

Other properties	
Electric conductivity (S/m)	$0.695 \times 10^6$
Molar volume at 25 °C (m <sup>3</sup> /mol)	$7.35 \times 10^{-6}$
Vapor pressure at 1 243.85 °C (Pa)	121
Speed of sound at 20 °C (m/s)	5 150
Electronegativity (Pauling)	1.55
Electronegativity (Allred et Rochow)	1.6

### 3. Le diagramme de Pourbaix

Le diagramme de Pourbaix reporté sur la Figure A.15 permet de mettre en évidence les domaines de prédominance ou d'existence des différentes formes (ions, complexes, précipités, métalliques) relatives à l'élément manganèse, dans l'eau (à 25°C) en fonction du pH.

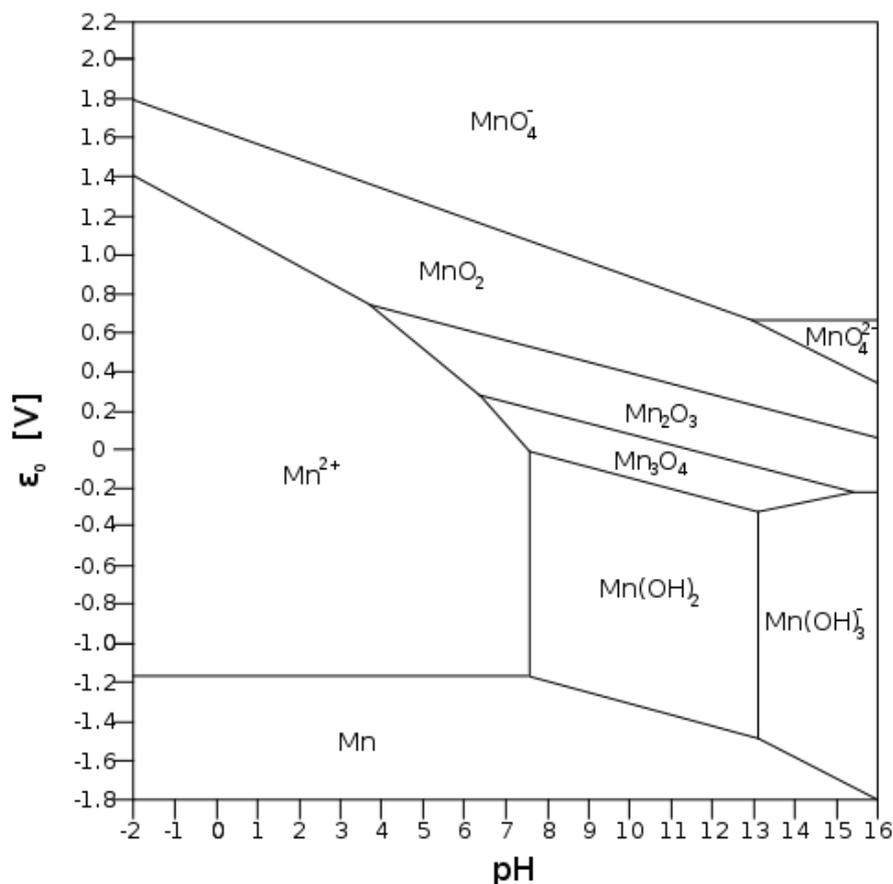


Figure A.15 : Diagramme de Pourbaix relatif à l'élément manganèse, dans l'eau et à 25°C <sup>39</sup>

Pour un pH compris entre -2 et +16, les espèces alors présentes sont le manganèse métallique  $Mn^0$ , l'ion manganeux  $Mn^{2+}$ , le permanganates  $MnO_4^-$ , le manganates  $MnO_4^{2-}$ , l'hydroxyde de manganèse  $Mn(OH)_2$  pyrochroite, l'hydroxyde de manganèse  $Mn(OH)_3^-$ , l'oxyde hausmannite  $Mn_3O_4$ , l'oxyde manganite  $Mn_2O_3$  et l'oxyde pyrolusite  $MnO_2$ .

#### 4. Les potentiels d'oxydoréduction relatifs à l'élément manganèse <sup>36</sup>

A la vue du diagramme de Pourbaix présenté sur la Figure A.15, de nombreuses espèces sont susceptibles d'exister en milieu aqueux pour des pH et des potentiels donnés.

Le potentiel redox  $E^\circ$  est une grandeur thermodynamique qui permet de mesurer le pouvoir oxydant ou réducteur d'un système. Plus une espèce capte facilement des électrons (processus de réduction d'un oxydant), alors plus son potentiel d'oxydoréduction est grand. Au contraire, un système est d'autant plus réducteur, s'il cède facilement des électrons ; ce qui est caractérisé par un potentiel redox bas.

Le Tableau A.7 répertorie des équations de demi-réactions redox mettant en jeu des espèces contenant du manganèse, ainsi que le potentiel d'oxydoréduction associé à chacune.

Tableau A.7 : Les potentiels de réduction relatifs aux demi-réactions faisant intervenir l'élément manganèse

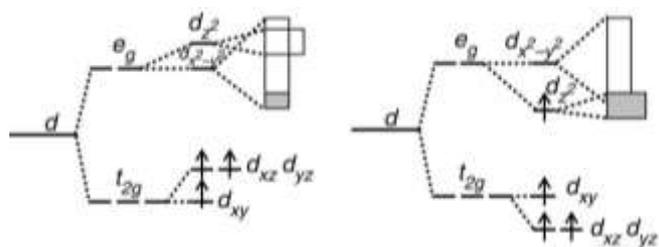
Half-reactions	E° (V)
$\text{Mn}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$	+1.65
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.59
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1.51
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn(s)}$	- 1.180
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0.564
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-$	+0.588
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) (\text{alpha}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.695
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) (\text{bêta}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.679
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.506
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+2.257
$\text{MnO}_4^{2-} + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HMnO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.234
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-$	+0.51
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.948
$\text{MnO}_2(\text{s}) (\text{alpha}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_2(\text{s}) (\text{bêta}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.22
$\text{MnO}_2(\text{s}) (\text{gamma}) + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.21
$\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^-$	+0.1
$\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$	- 0.244
$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn(s)} + 2\text{OH}^-$	- 1.55
$\text{HMnO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0.163

Les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$ , qui sont bien connus comme étant de puissants oxydants en milieu acide ( $E^\circ$  supérieur 1.5 V), sont caractérisés par un potentiel redox beaucoup plus bas en milieu plus basique ( $E^\circ$  d'environ 0.5 V).

## 5. La distorsion de Jahn-Teller

La Distorsion ou Effet de Jahn-Teller est observé dans les complexes octaédriques de certains métaux de transition hexacoordinés. Parmi tous les ions appartenant au bloc  $d$ , cet effet est généralement accentué pour ceux ayant les orbitales  $e_g$  (qui pointent vers les ligands, contrairement aux  $t_{2g}$ ) remplies avec un nombre impair d'électrons, ce qui est notamment le cas des ions  $Mn^{3+}(d^4 : t_{2g}^3 e_g^1)$  et  $Cu^{2+}(d^9 : t_{2g}^6 e_g^3)$  avec une configuration haut spin, ainsi qu'avec une configuration bas spin en ce qui concerne l'ion  $Cr^{3+}(d^3 : t_{2g}^3 e_g^0)$ .

Placé dans un champ de ligands octaédrique, les cinq orbitales  $d$  dégénérées d'un métal de transition se subdivisent en deux groupes d'orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ , qui sont respectivement triplement et doublement dégénérées. Dans le cas de l'ion  $Mn^{3+}$ , étant de configuration  $d^4$ , le niveau  $e_g$  contient un électron sur l'une des deux orbitales dégénérées ; par conséquent, l'électron célibataire peut se placer indifféremment dans l'une ou l'autre des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  ou  $d_{z^2}$ , ce qui conduit à l'existence d'un niveau fondamental dégénéré : c'est le phénomène à l'origine de la distorsion de Jahn-Teller. Ce type de complexe va subir une distorsion le long d'un des axes de symétrie quaternaire (que l'on désigne comme étant l'axe «  $z$  »), ce qui a pour effet de lever la dégénérescence orbitalaire et de diminuer l'énergie totale du complexe. Cette distorsion se manifeste par une élévation des distances métal-ligand le long de l'axe  $z$  ou également par un raccourcissement de cette liaison, comme indiqué sur la Figure A.16. Cependant, le théorème de Jahn-Teller ne permet pas de déterminer la nature du phénomène d'élévation ou de contraction des orbitales.



**Figure A.16 : Représentation des niveaux d'énergie des orbitales  $d$  lors de l'éclatement du champ cristallin octaédrique, ainsi que l'effet de Jahn Teller à l'origine des phénomènes de contraction ou d'élévation des orbitales<sup>40</sup>**

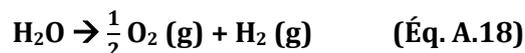
Dans le cas des oxydes contenant du manganèse III, cette distorsion de Jahn-Teller a pour effet de diminuer la répulsion électrostatique entre le doublet électronique de l'oxygène (« le ligand », qui est une base de Lewis) et les électrons du métal central possédant une composante selon l'axe  $z$ , ce qui par conséquent diminue l'énergie de la structure.

## G. Vers la « photosynthèse minérale »

En 2015, des travaux sur la birnessite  $MnO_2$  ont montré que ce matériau était capable de produire de l'énergie grâce à un processus assimilé à de la photosynthèse<sup>41</sup>, de manière comparable aux végétaux.

En effet, en voulant isoler une lamelle de birnessite, les chercheurs ont remarqué que cette couche nanométrique, exposée à la lumière, s'est animée et a été capable de couper les molécules d'eau présentes dans le milieu pour produire de l'oxygène et de l'hydrogène. Cette

décomposition des molécules d'eau se fait selon la réaction chimique reportée dans l'Équation A.18, caractérisée par une variation positive de l'enthalpie libre ( $\Delta G = 1.23$  eV).



Ce matériau lamellaire  $\text{MnO}_2$  (représenté sur la Figure A.17), qui contient également d'autres espèces cationiques ainsi que des molécules d'eau dans les interfeuillets, est obtenu par un dépôt lent d'atomes de manganèse (en milieu liquide).

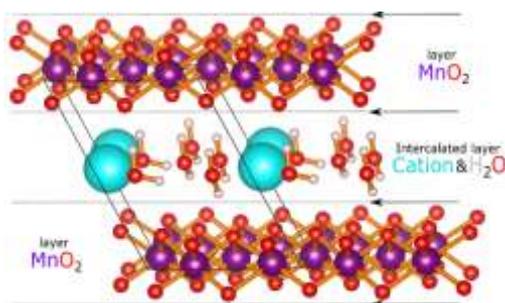


Figure A.17 : Structure générale de la birnessite  $\text{MnO}_2$  avec la présence de cations et de molécules d'eau dans l'interfeuillet

Plus précisément, les cations présents dans les espaces interfeuillets ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$ ) remplacent une partie des ions  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{O}^{2-}$  constituant les feuillets de  $\text{MnO}_2$ . Cet article présente les effets observés lors des substitutions avec ces différentes espèces cationiques, ainsi que le rôle joué par les molécules d'eau.

Ces phénomènes s'expliquent par l'ordre des ions  $\text{Mn}^{3+}$  lors de l'intercalation, ainsi que par la modification des bandes de transition par l'effet de Jahn Teller sur les centres redox  $\text{Mn}^{3+}$  (Figure A.19). Grâce à l'alignement des niveaux énergétiques, les espèces contenant des cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{B}^{3+}$  dans la structure favorisent la décomposition des molécules d'eau (selon l'Équation A.18), alors que la birnessite anhydre substituée avec du bore est capable de capter la lumière, grâce à une largeur de bande (gap) directe appropriée.

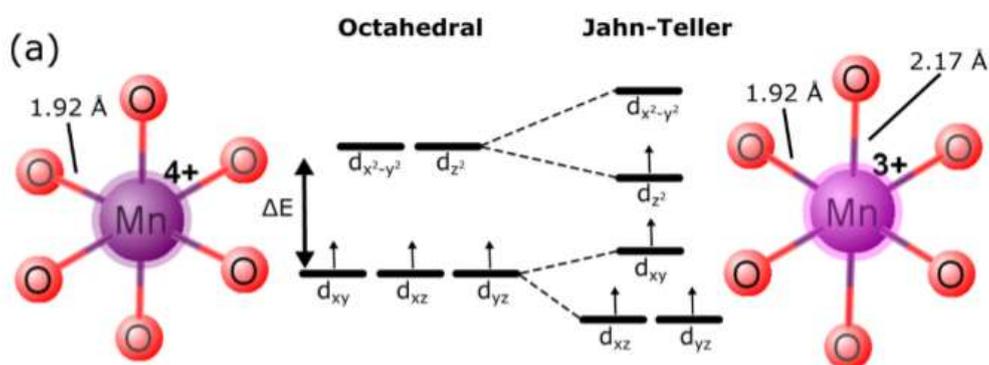


Figure A.13 : Représentation des niveaux d'énergie des orbitales d lors de l'éclatement du champ cristallin octaédrique, ainsi que l'effet de Jahn Teller sur les ions  $\text{Mn}^{3+}$  (élongation de la distance  $\text{Mn-O}$ ), qui n'est pas observée pour les ions  $\text{Mn}^{4+}$ .

Ces chercheurs américains (Lucht et Mendoza-Corte) ont ainsi découvert une nouvelle stratégie pour capter la lumière et produire de l'énergie propre, grâce aux propriétés catalytiques de la birnessite.

## Références bibliographiques

- [1] **C. Suryanarayana**. *Progress in Materials Science*, 46, 1-184 (2001).
- [2] **D. Choulier, R. Rahouadj and A. Gaffet**. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 22, 351-361 (1997).
- [3] **A. Tonejc**. *Journal of Alloys and Compounds*, 204, L1-L3 (1994).
- [4] FRITSCH. Guide d'utilisation, Micro- Broyeur Planétaire, Pulverisette Premium line 7.
- [5] **S. Merkel**. Introduction à la diffraction des rayons X, Université Lille 1, France (2009). Accessible sur <http://merkel.zoneo.net/DiffractionX/node1.php>.
- [6] **J. Rodriguez-Carvajal, J. Galy and D. Louer**. In Abstracts of the Powder Diffraction Meetings, Eds., Toulouse, France, 127 (1990)
- [7] **L. Lutterotti**. MAUD - Materials Analysis Using Diffraction (1999). Accessible sur <http://www.ing.unitn.it/~maud>.
- [8] MAUD- Materials Analysis Using Diffraction. Accessible sur <http://maud.radiographema.com>.
- [9] **T. Proffen, K.L. Page, S.E. McLain, B. Clausen, T.W. Darling, J. A. TenCate, S.Y. Lee and E. Ustundag**. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220, 1002-1008 (2005).
- [10] **S.J. L. Billinge**. *Zeitschrift für Kristallographie*, 219, 117-121 (2004).
- [11] **P. Bordet**. *Collection SFN*, 9, 139 -147 (2008).
- [12] **K. Knorr and B. Hinrichsen**. *Bruker AXS : Determination of Pair Distribution Functions (PDF)*. Accessible sur [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction\\_ElementalAnalysis/XRD/Flyers/Determination\\_of\\_PDF\\_Flyer\\_DOC-H88-EXS031.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/XRD/Flyers/Determination_of_PDF_Flyer_DOC-H88-EXS031.pdf)
- [13] **J. Vandegans, A.M. De Kersabiec and M. Hoenig**. *Spectrométrie d'Absorption atomique, Techniques de l'ingénieur* (1997).
- [14] Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP-OES/MS), ICP Analysis Services. Evans Analytical Group (2016). Accessible sur <http://www.eaglabs.fr/cm/icp-oes-ms.html>.
- [15] **A.R. West**. *Solid State Chemistry and its applications*, 102-114, John Wiley and Sons (1984).
- [16] **C. Kittel**. *Introduction to Solid State Physics*, 593, John Wiley and Sons, (1971).
- [17] **G. Le Caer and R. A. Brand**. *Journal of Physics Phys : Condensed Matter*, 10, 10715-10774 (1998).
- [18] **Y. Ledemi, B. Bureau, G. Le Caer, L. Calvez, C. Roiland, G. Tricot, P. Florian, V. Nazabal and D. Massiot**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 383, 216-221 (2014).
- [19] **D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Lecalve, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. Hoatson**. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40, 70-76 (2002).
- [20] **Thèse de doctorat, S. Chhor**. Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium ion , SPrAM-CEA Grenoble (2014).
- [21] **J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto**. *Electrochimica Acta*, 54, 4631-4637 (2009).
- [22] **C. Delacourt, M. Ati and J. M. Tarascon**. *Journal of The Electrochemical Society*, 158, A741-A749 (2011).
- [23] **C. Li, L. Gu, J. Tong, S. Tsukimoto and J. Maier**, *Advanced Functional Materials*, 21, 1391-1397 (2011).

- [24] C. J. Wen, B. A. Boukamp, R. A. Huggins and W. Weppner . *Journal of The Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, 126, 2258-2266 (1979).
- [25] V. Pralong, Y. Chabre, A. Delahaye-Vidal and J.M. Tarascon. *Solid State Ionics*, 147, 73-84 (2002).
- [26] **Thèse de doctorat, C.G.R. Didier.** Etude des oxydes lamellaires  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  : électrochimie, structure et propriétés physiques, ICMCB (2013).
- [27] Accessible sur <http://www.manganese.org/about-mn/>.
- [28] Accessible sur <https://fr.wikipedia.org/wiki/Manganèse>.
- [29] Accessible sur <http://national.udppc.asso.fr/index.php/component/content/article?id=325:manganese>.
- [30] Accessible sur <http://www.societechimiquedefrance.fr/manganese>.
- [31] Accessible sur <http://www.eramet-comilog.com/Le-Manganese-12.html>.
- [32] Accessible sur <http://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/25>.
- [33] Accessible sur <http://www.alloprof.qc.ca/BV/pages/os1118.aspx>.
- [34] Ressources minières françaises : Les gisements de Manganèse. *Ministère de l'industrie* (1984). Accessible sur <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RR-41430-FR-10.pdf>.
- [35] Extraire et Valoriser : le Manganèse. *ERAMET*. Accessible sur <http://www.eramet.com/nos-activites/extraire-valoriser/le-manganese/nos-chiffres-cles>.
- [36] Investir. *Les Echos.fr*. Accessible sur <http://investir.lesechos.fr/cours/matiere-premiere-ferro-manganese-hc,wmpcb,mng,mng,opid.html>.
- [37] Accessible sur <http://sotofab.free.fr/theseI.html>.
- [38] Accessible sur <http://www.periodni.com/fr/mn.html>.
- [39] Accessible sur [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/66/Pourbaix\\_diagram\\_for\\_Manganese.svg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/66/Pourbaix_diagram_for_Manganese.svg).
- [40] Z. Gai, W. Lin, J.D. Burton, K. Fuchigami, P.C. Snijders, T.Z. Ward, E.Y. Tsybal, J. Shen, S. Jesse, S.V. Kalinin and A.P. Baddorf. *Nature Communications*, 5, 4528 (2014).
- [41] K.P. Lucht and J.L. Mendoza-Corte. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 2283-22846 (2015).

## Résumé

Les travaux réalisés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le cadre de la recherche de matériaux innovants en tant qu'électrodes positives pour les batteries Li ion, et plus particulièrement dans le système Li-Mn-O avec l'étude du composé nanostructuré  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ , qui est au cœur de ce projet. Nous nous sommes concentrés sur l'optimisation de la synthèse, les caractérisations physicochimiques, structurales et électrochimiques de ce nouveau matériau obtenu à l'échelle nanométrique. Ce matériau présente une structure de type *rock salt* désordonnée et déficiente en oxygène. Une capacité de première charge supérieure à trois ions lithium extraits (380 mAh/g), et une capacité réversible de 2.7 ions lithium, soit 330 mAh/g est observée après quelques cycles. Une étude basée sur le calcul du moment magnétique effectif du manganèse à partir des courbes de susceptibilité magnétique sur des matériaux à différents états de charge et de décharge nous a permis de montrer la participation des couples redox suivants :  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  et  $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}$  au cours des processus électrochimiques. Nous avons également montré la possibilité d'insérer de l'oxygène dans cette matrice sans changements structuraux, que nous avons comparé au matériau nanostructuré  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  de structure de type *rock salt* ordonnée. Ce dernier s'est révélé être également extrêmement intéressant puisqu'il présente des capacités réversibles supérieures à 290 mAh/g.

Mots clés : Électrochimie, Accumulateurs, Matériaux nanostructurés, Mécanosynthèse, Oxydes de manganèse, Magnétisme

## Abstract

The work realized during this PhD project is involved in the context of research of new materials as positive electrode for Li ion batteries, more precisely in the Li-Mn-O system based on the study of the nanostructured  $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  material. We focused on the optimization of the synthesis, on the chemical, physical, structural and electrochemical characterizations of this new material obtained at the nano scale. This material crystallizes in a disordered rock salt type structure with oxygen vacancies. The first charge capacity is larger than three lithium ions extracted (380 mAh/g), and with a reversible capacity of 2.7 lithium ions, that to say 330 mAh/g are observed after few cycles. A study is based on the determination of the effective magnetic moment of the manganese from the magnetic susceptibility curves on materials at various charged and discharged states allow us to point out the activity of the following redox couples :  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$  et  $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}$  during the electrochemical processes. Furthermore we indicate the possibility to insert oxygen in the matrix without structural change, and we compare it with the nanostructured material  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  characterized by an ordered rock salt type structure. With reversible capacities higher than 290 mAh/g, the latter has proved to be attractive.

Keywords: Electrochemistry, Storage batteries, Nanostructured materials, Mechanical alloying, Manganese oxides, Magnetism