



HAL
open science

Contribution à la compréhension de la structure de Li_2MnO_3 , de ses défauts et de phases dérivées

Adrien Boulineau

► **To cite this version:**

Adrien Boulineau. Contribution à la compréhension de la structure de Li_2MnO_3 , de ses défauts et de phases dérivées. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT : . tel-00378262

HAL Id: tel-00378262

<https://theses.hal.science/tel-00378262>

Submitted on 23 Apr 2009

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

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



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

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Adrien BOULINEAU**

Ingénieur de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de REcherche en Matériaux - Dijon

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Contribution à la compréhension de la structure de Li_2MnO_3 , de ses défauts et de phases dérivées.

Soutenue le : 19 décembre 2008

Après avis de :

M. P. STROBEL

Directeur de Recherche – Institut Néel

Rapporteur

M. G. VAN TENDELOO

Professeur – Université d'Anvers

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. C. DELMAS

Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux 1

Président

M. P. STROBEL

Directeur de Recherche – Institut Néel

Rapporteur

M. G. VAN TENDELOO

Professeur – Université d'Anvers

Rapporteur

M. L. DUPONT

Professeur – LRCS, Amiens

Examinateur

M. M. POUCHARD

Professeur – ICMCB, Bordeaux 1

Examinateur

M. F. WEILL

Chargé de Recherche – ICMCB, Bordeaux 1

Examinateur

M^{me}. L. CROGUENNEC

Chargée de Recherche – ICMCB, Bordeaux 1

Invitée

A ma mère qui aurait tant aimé parcourir ce mémoire,

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Claude Delmas, Directeur de Recherche au CNRS et directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ainsi qu'à Monsieur le professeur François Cansell, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, pour m'avoir permis de réaliser ce travail au sein du groupe « Energie : Matériaux pour Batteries », équipe mixte entre les deux établissements.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur Pierre Strobel, Directeur de Recherche à l'Institut Néel de Grenoble, et à Monsieur Gustaaf Van Tendeloo, Professeur à l'université d'Anvers pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs. Ces remerciements s'adressent également à Monsieur Michel Pouchard, professeur à l'université de Bordeaux 1, ainsi qu'à Monsieur Loïc Dupont, professeur à l'université de Picardie Jules Verne, pour avoir participé à ce jury de thèse, avoir apporté leur analyse détaillée et contribué à enrichir la discussion.

J'exprime ma plus grande gratitude à Monsieur François Weill, Chargé de recherche au CNRS, qui a dirigé ce travail de thèse et m'a formé à la microscopie électronique et à la cristallographie. Que sa patience, son optimisme sans limites soient ici remerciés. Ce travail de thèse n'aurait pu être mené sans l'implication de Madame Laurence Croguennec, Chargée de Recherche au CNRS, qui a co-encadré ce travail et m'a fait découvrir le monde merveilleux de la cristallographie des oxydes lamellaires. Qu'elle soit remerciée ici pour le grand intérêt qu'elle a porté à cette étude, pour sa rigueur scientifique, son enthousiasme et sa disponibilité de tous les instants. Merci tous deux pour votre gentillesse et votre soutien tout au long de ces trois années.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Claude Delmas, Directeur de Recherche au CNRS et directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet et pour nos entretiens enrichissants. Sa rigueur

scientifique, son expérience et ses précieux conseils m'ont beaucoup apporté au cours de ces trois années passées au laboratoire. Qu'il soit assuré de mon plus grand respect.

Je tiens à remercier tous les membres de l'ICMCB qui m'ont aidé tout au long de ce travail, et en particulier Eric Lebraud, Stanislav Pechev et Pierre Gravereau en ce qui concerne les expériences de diffraction des rayons X ainsi que Philippe Dagault et Dominique Denux pour les analyses thermiques.

J'adresse également un grand merci à Madame Elisabeth Sellier ainsi qu'à Monsieur Michel Martineau, membres du CREMEM de l'université Bordeaux 1, pour leur gentillesse et leur assistance technique lors de mes séances d'utilisation des microscopes.

J'aimerais également remercier tous les membres permanents du groupe GEMBatt. J'adresse un merci chaleureux à Cathy pour tous les précieux conseils qu'elle a su me prodiguer tout au long de cette formation, pour sa gentillesse, et pour m'avoir fait partager sa bonne humeur au quotidien. Je remercie sincèrement Laurence, Dany, Liliane, Lydie, Sabine, Michel, Philippe V., François, Alain et Philippe D pour leur aide et leur soutien.

Un grand merci également à tous les stagiaires, doctorants, post doctorants, et contractuels que j'ai rencontrés au cours de ces trois années. Merci aux plus anciens, Alexandrine, Emilie, Pierre et Benoît A. Un merci particulier à Magali et à Olivier ; merci à vous deux pour votre soutien. Je remercie également Myriam, Jessica, Alexandra, Khiem et Nicolas. Je n'oublie pas non plus Jérémy dont l'aide m'a été précieuse et que je souhaite remercier ici vivement.

Aussi, je tiens à remercier particulièrement Etienne Duguet, Francis Rebillat, Graziella Goglio et Manuel Gaudon pour leur encadrement et tous les bons conseils qu'ils m'ont donnés au cours de mon expérience de moniteur.

Je voudrais finir par remercier Anne dont le soutien quotidien m'a été très précieux au cours de ces dernières années.

Table des matières

Chapitre I - Introduction générale	13
Références bibliographiques du chapitre I	18
Chapitre II - Méthodes et techniques utilisées.....	23
I. Analyses élémentaires.....	23
I. 1. Dosages chimiques du lithium et du manganèse	23
I. 2. Détermination du degré d'oxydation moyen du manganèse	24
I. 3. Dosages chimiques du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre	25
II. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle	25
III. La diffraction des rayons X	26
III. 1. La loi de Bragg	26
III. 2. Appareillage utilisé	27
III. 3. L'affinement des diagrammes de diffraction	27
III. 4. Simulations des diagrammes et clichés de diffraction de matériaux fautés.....	30
IV. La microscopie électronique	30
IV. 1. L'interaction électron-matière	30
IV. 2. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	31
IV. 2. 1. Principe et instrumentation	32
IV. 2. 2. Détection - Modes de fonctionnement	32
IV. 2. 3. La formation du contraste des images.....	34
IV. 2. 4. Résolution	35
IV.3. Le Microscope Electronique en Transmission (MET)	36
IV. 3. 1. Principe et instrumentation	36
IV. 3. 2. Les deux modes d'observation du MET	38
IV. 3. 3. Le réseau réciproque	41
IV. 3. 4. La sphère d'Ewald.....	41
IV. 3. 5. Zones de Laue, relâchement des conditions de diffraction, et double diffraction.....	42
IV. 3. 6. Principe de l'indexation des clichés de diffraction	44
IV. 3. 7. Le mode image haute resolution	45
Références bibliographiques du chapitre II.....	47
Chapitre III - Généralités.....	51
I- Structure de type α-NaFeO₂ des matériaux de formule LiMO₂	51
II- Structure des composés Li(A_{1/3}B_{2/3})O₂	52
II- 1. Ordre cationique dans les plans des métaux de transition	52
II- 2. Empilement des plans cationiques ordonnés.	53
III- Structure de Li₂MnO₃ (Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂).....	56
Références bibliographiques du chapitre III	58

Chapitre IV - Influence des conditions de synthèse sur la structure et les défauts dans Li_2MnO_3	61
I – Introduction	61
II – Synthèse des échantillons	62
III – Suivi de la formation de Li_2MnO_3 par analyses thermiques	63
III- 1 Etude de la stabilité thermique du précurseur LiOH	63
III- 2 Etude de la stabilité thermique du précurseur $\gamma\text{-MnO(OH)}$	64
III- 3 Etude de la stabilité thermique du mélange des deux précurseurs LiOH et $\gamma\text{-MnO(OH)}$...	65
IV – Caractérisations physico-chimiques des composés Li_2MnO_3 synthétisés	67
IV-1 Analyse des diffractogrammes de rayons X en fonction des conditions de synthèse	67
IV-2 Dosages chimiques et redox.....	68
IV-3 Analyse de la microstructure par Microscopie Electronique à Balayage.....	68
V – Caractérisation structurale des composés Li_2MnO_3 synthétisés	70
V-1 Affinement des diffractogrammes de rayons X.....	70
V-2 Simulations des diffractogrammes de rayons X	74
V-3 Caractérisation par diffraction des électrons	78
VI – Contribution à la compréhension de la structure des matériaux de type $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et $x = 0.12$)	80
VII– Conclusion	82
Références bibliographiques du chapitre IV	83
Annexe du chapitre IV : description des fichiers DIFFaX	84

Chapitre V - Contribution de la microscopie électronique à la compréhension de la structure de Li_2MnO_3 **91**

I – Introduction	91
II- Etude par diffraction des électrons	92
II-1 Caractérisation des lignes de diffusion parallèles à l'axe c^*	92
II-2 Influence des lignes de diffusion dans les clichés coupant c^*	96
III- Etude par microscopie électronique en transmission à haute résolution	98
IV- Conclusion	103
Références bibliographiques du chapitre V	104

Chapitre VI - Etude de la stabilité thermique de Li_2MnO_3 **107**

I - Introduction	107
II - Matériau synthétisé par la voie solide-solide à 900°C	107
III – Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle	111
IV – Simulations de l'influence de défauts de type spinelle sur les diagrammes de diffraction des rayons X et sur les clichés de diffraction des électrons	120
V - Matériau synthétisé à 1200°C par la voie solide-solide	124

VI - Conclusion	127
Références bibliographiques du chapitre VI	128
Annexe du chapitre VI : Description orthogonale des mailles Li_2MnO_3 et LiMn_2O_4 en considérant un empilement oxygéné identique pour les deux structures.	129
<i>Chapitre VII - Etude du traitement par la voie acide de Li_2MnO_3.....</i>	<i>137</i>
I - Introduction	137
II – Protocole expérimental de l’extraction du lithium de Li_2MnO_3 par voie acide ..	137
III – Caractérisation par diffraction des rayons X	138
III-1 Matériaux de départ.....	138
III-2 Matériaux obtenus par traitement par voie acide du matériau Li_2MnO_3 synthétisé par coprécipitation	139
III-3 Matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau Li_2MnO_3 synthétisé par voie solide-solide.....	146
III – Analyses chimiques.....	148
IV – Analyses par microscopie électronique à balayage.....	150
VI – Discussion du mécanisme de formation de la phase $\gamma\text{-MnO}_2$ à partir de différentes phases Li_2MnO_3.....	153
VII. Conclusions et perspectives	155
Références bibliographiques du chapitre VII.....	156
<i>Chapitre VIII - Conclusion générale.....</i>	<i>159</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>165</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>172</i>

Chapitre I

« Introduction générale »

Chapitre I - Introduction générale

Que ce soit dans le domaine des équipements portables ou dans celui du transport, le monde s'est fortement engagé dans une logique de consommation énergétique croissante. Dotés de fonctionnalités toujours plus nombreuses, les équipements portables (micro-ordinateurs, téléphones...) nécessitent un apport croissant d'énergie pour fonctionner et commencent à être handicapés par l'autonomie de leur batterie. En ce qui concerne l'industrie des transports, l'appauvrissement des ressources naturelles d'origine fossile d'une part et la volonté de préserver l'environnement d'autre part font qu'un effort très important est fait dans ce domaine pour trouver une alternative.

Les batteries lithium-ion se sont imposées sur le marché des applications portables en raison de leur haute densité d'énergie ainsi que de leur autonomie suffisante pour une masse et un encombrement réduits. De quelque centaines de milliers en 1995, la production mondiale de batteries lithium-ion a atteint 500 millions en 2000 puis 1700 millions en 2005 [1, 2]. En 2006, le Japon, premier producteur mondial, a produit à lui seul plus de 1200 millions de batteries lithium-ion [3, 4]. Quant au marché des transports, la plupart des projets existants misent sur cette technologie qui est l'une des plus prometteuses ; le marché mondial des batteries automobiles devrait être multiplié par plus de 15 à l'horizon 2030. Le grand défi scientifique et technologique est donc de proposer des batteries toujours plus performantes afin de garantir le succès des applications qui en dépendent.

Le concept de batterie au lithium est relativement récent. Il est né dans les années 1970 lorsque Whittingham a montré que le lithium et certains oxydes ou sulfures de métaux de transition pouvaient réagir et conduire à la formation d'une phase ternaire selon une réaction topotactique et non pas à la formation d'oxyde de lithium [5 - 7]. La première batterie lithium constituée d'une électrode positive de TiS_2 et de lithium métallique à l'électrode négative est ainsi née. Les recherches se sont ensuite tournées au début des années 1980 vers les oxydes de métaux de transition ainsi que vers les oxydes de manganèse. Il a été montré durant les 20 dernières années que les matériaux de formule chimique $LiMO_2$ ($M = Ni, Co, Mn...$) possédant une structure cristallographique bidimensionnelle, lamellaire, présentaient un intérêt fondamental et technologique de tout premier plan comme matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion [8 - 12]. $LiCoO_2$ fut d'abord étudié par Mizushima et al. [13], puis par Mendiboure et al. [14] qui étudia une nouvelle variété allotropique de $LiCoO_2$.

Parallèlement, Hunter rapporta des résultats concernant la phase λ - MnO_2 [15] et Thackeray étudia les propriétés électrochimiques des oxydes de manganèse à structure spinelle, LiMn_2O_4 [16].

C'est en 1991 que la première batterie lithium-ion fut commercialisée par Sony [17]. Le lithium métallique étant source d'instabilités [18] - notamment lors de la charge pendant laquelle des dendrites se forment à sa surface, elle était constituée d'une électrode négative de coke et d'une électrode positive de LiCoO_2 [19]. Aujourd'hui, la grande majorité des batteries lithium-ion continue d'utiliser LiCoO_2 comme matériau d'électrode positive mais utilise une électrode de carbone à insertion à l'électrode négative [20]. Toutefois, le coût relativement élevé du cobalt ainsi que sa toxicité ont suscité de nombreuses études dans le monde pour trouver des matériaux alternatifs à LiCoO_2 , et ce, d'autant plus que les besoins ont évolué vers le développement de grosses batteries pour le transport nécessitant une grande quantité de matériau LiCoO_2 et devenant donc coûteuses. Les recherches se sont ainsi orientées vers les oxydes lamellaires de métaux de transition tels que LiNiO_2 , LiMnO_2 , l'oxyde LiMn_2O_4 de structure spinelle et certains matériaux à structure olivine tels que LiFePO_4 .

Le coût plus faible du nickel, associé à une capacité réversible plus élevée ont fait de LiNiO_2 un matériau qui semblait être le mieux adapté pour remplacer LiCoO_2 [21, 22]. Malheureusement, il ne s'est pas révélé possible de synthétiser le matériau stoechiométrique [23]. La surstoechiométrie systématique en nickel induit la présence d'ions nickel divalents dans le site du lithium et est à l'origine de la diminution des propriétés électrochimiques de « LiNiO_2 » [24, 25]. Par ailleurs, son instabilité thermique à l'état chargé (désintercalé) a définitivement écarté ce matériau, du moins lorsque le nickel n'est pas substitué [26, 27]. Les deux variétés lamellaires du composé LiMnO_2 , l'une de structure orthorhombique et l'autre monoclinique ont également été étudiées mais il s'avère que les propriétés électrochimiques de ces phases se dégradent du fait de leur transformation en structure de type spinelle lors de leur cyclage électrochimique [28 - 30]. Des recherches ont montré que la substitution du nickel par du cobalt et de l'aluminium permettait d'optimiser les propriétés du matériau LiNiO_2 en batterie [27, 31]. Ces matériaux sont d'ailleurs ceux qui sont aujourd'hui utilisés dans les batteries commercialisées par l'industriel Saft pour le transport terrestre et spatial. Les travaux menés par Ammundsen et Paulsen suggérant que le manganèse tétravalent permet d'augmenter la stabilité thermique des matériaux à l'état chargé (désintercalé) [32], les recherches se sont donc ensuite orientées vers les nickelates, non plus riches en nickel

trivalent mais en nickel divalent, substitués au manganèse et éventuellement au cobalt : $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ont ainsi été étudiés [28, 29]. Ces deux matériaux présentent des propriétés électrochimiques très intéressantes, une grande cyclabilité et une stabilité thermique largement accrue par rapport à LiCoO_2 (gain en température d'environ 100°C). La difficulté à synthétiser le premier de façon homogène avec par conséquent des propriétés optimales en batteries, a fait que les recherches se sont tournées vers l'optimisation des matériaux de type $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ [35 - 38].

Ces matériaux possèdent des propriétés structurales complexes. Ainsi, la présence d'une surstructure bidimensionnelle $\sqrt{3}.a_{\text{hex}} \times \sqrt{3}.a_{\text{hex}}$ a été clairement établie dans certains d'entre eux ; il a été montré qu'elle était provoquée par une mise en ordre des cations, similaire à celle existant dans la structure théorique (idéale) de Li_2MnO_3 . En effet, d'après des calculs ab-initio réalisés pour $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [39], le groupe d'Ozhuku a proposé une surstructure de type $[\sqrt{3}.a_{\text{hex}} \times \sqrt{3}.a_{\text{hex}}]R30^\circ$ basée sur la structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$, surstructure qui a été confirmée par diffraction des électrons [40]. De plus, Meng et al. [41] ont également montré l'existence d'une telle surstructure dans les plans cationiques du matériau $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. Ngala et al. [42] ont mis en évidence que le désordre dans les plans cationiques des matériaux de type $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ diminue lorsque la concentration de cobalt augmente tandis qu'il augmente lorsque la concentration de nickel augmente. Thackeray et al. [43] proposèrent aussi l'existence de domaines ordonnés dans les matériaux de type $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{1-x}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]_{1-x}\text{O}_2$ avec $0 < x < 0.15$. Enfin, il a été démontré au laboratoire [44] en combinant diffraction des rayons X et diffraction des électrons la présence d'une surstructure bidimensionnelle $\sqrt{3}.a_{\text{hex}} \times \sqrt{3}.a_{\text{hex}}$ dans les plans de métaux de transition des matériaux $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}]_{1-x}\text{O}_2$ avec $x = 0$ et 0.12 . L'ensemble de ces études a montré que les structures de ces matériaux, ainsi que leurs évolutions lors de leur utilisation comme électrode positive en batteries lithium-ion sont complexes, et restent à ce jour seulement partiellement comprises.

Ainsi nous avons choisi de nous intéresser au matériau Li_2MnO_3 , qui par comparaison avec les matériaux de type $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/2-y}\text{Mn}_{1/2-y}\text{Co}_{2y})_{1-x}\text{O}_2$ peut être considéré comme un matériau modèle. C'est en effet un matériau lamellaire dont la proximité avec les matériaux d'électrode positive devient plus apparente lorsque la formule chimique de ce composé est réécrite sous la forme $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. De plus, sa composition chimique qui ne comporte qu'un seul métal de transition est plus simple que celle des matériaux de type

$\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/2-y}\text{Mn}_{1/2-y}\text{Co}_{2y})_{1-x}\text{O}_2$. L'objectif de cette thèse est d'approfondir l'étude de Li_2MnO_3 dans le but de contribuer à mieux connaître les matériaux de type $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/2-y}\text{Mn}_{1/2-y}\text{Co}_{2y})_{1-x}\text{O}_2$ avec $x = 0$ et 0.12 .

Les propriétés d'un solide étant toujours intimement liées à sa structure cristallographique, l'interprétation de ses propriétés ne peut se faire que si cette structure est bien connue. Afin de mieux connaître la structure cristallographique des matériaux utilisés comme électrodes positives pour batteries au lithium, la microscopie électronique et notamment la diffraction des électrons est une technique d'analyse de choix. En effet, la diffraction électronique est un outil privilégié pour mettre en évidence des phénomènes structuraux impliquant des éléments légers comme le lithium (surstructure, désordre...). Ainsi la compréhension des évolutions structurales mises en jeu lors de l'utilisation de ces matériaux en batteries a bien souvent permis d'interpréter leurs propriétés électrochimiques. Ce fut le cas par exemple pour LiCoO_2 et LiNiO_2 où les ordres successifs entre les lacunes et les atomes de lithium provoquent des changements de symétries en cyclage [45 - 46], et plus récemment pour les matériaux de type $\text{Li}[\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ dont notamment le matériau surlithié $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ qui présente une surstructure traduisant un ordre entre les cations du feuillet, celui-ci disparaissant lors de la désintercalation du lithium à haut potentiel [47]. C'est donc naturellement que nous avons privilégié l'utilisation de la microscopie électronique comme technique d'analyse centrale de ces matériaux.

Après cette introduction générale sur les matériaux lamellaires d'électrode positive, remettant dans son contexte l'étude présentée dans ce mémoire, ce manuscrit se décompose en six autres chapitres :

- Les différentes techniques expérimentales utilisées seront tout d'abord décrites, celles liées à la microscopie électronique étant particulièrement détaillées.
- Un chapitre « généralités » décrit la structure idéale du composé Li_2MnO_3 ainsi que celle des matériaux dont il se veut le modèle.
- Le chapitre suivant traite des différentes voies de synthèse de Li_2MnO_3 étudiées ainsi que des évolutions structurales observées lors de la mise en œuvre de celles-ci.
- Un chapitre sera consacré à l'étude de la cristallographie de Li_2MnO_3 , une nouvelle interprétation des clichés de diffraction électronique est proposée en accord avec les observations précédentes déduites de la diffraction des rayons X.

- Le chapitre suivant s'attarde sur la stabilité thermique du matériau, sur l'évolution des défauts précédemment identifiés ainsi que sur la nucléation d'un second type de défauts induit par les traitements thermiques effectués à haute température.
- Finalement, il est présenté dans le dernier chapitre de ce mémoire, une étude du traitement chimique de Li_2MnO_3 par la voie acide et la formation de phases dérivées.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] M. Broussely, *L'actualité chimique*, 3, (1998), 15.
- [2] H. Takeshita, *8th International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries*, Fort Lauderdale, Florida (USA), 2001.
- [3] *ITE Express News*, (2005).
- [4] http://www.bulletins-electroniques.com/rapports/smm06_061.htm, (2006).
- [5] M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, 123, (1976), 315.
- [6] M. S. Whittingham, *Science*, 192, (1976), 1126.
- [7] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*, 12, (1978), 41.
- [8] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15, (1980), 783.
- [9] H. Abe, K. Zaghbi, K. Tatsumi and S. Higuchi, *J. Power Sources*, 54, (1995), 236.
- [10] M. Ménétrier, I. Saadoune, S. Levasseur and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 9, (1999), 1135.
- [11] J. S. Weaving, F. Coowar, D. A. Teagle, J. Cullen, V. Dass, P. Bindin, R. Green and W.J. Macklin, *J. Power Sources*, 97, (2001), 733.
- [12] M. Guilmard, C. Pouillier, L. Croguennec and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 160, (2003), 39.
- [13] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 15, (1980), 783.
- [14] A. Mendiboure, C. Delmas and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 19, (1984), 1383.
- [15] J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.*, 39, (1981), 142.
- [16] M. M. Thackeray, W. I. F. David and P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 18, (1983), 461.
- [17] T. Nagaura, *Prog. Batteries Solar Cells*, 10, (1991), 209.
- [18] J. R. Dahn, A. K. Sleight, H. Shi, B. M. Way, W. J. Weydanz, J. N. Reimers, Q. Zhong and U. Von Sacken, in: G. Pistoia (Ed.), *Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives*, Elsevier, Amsterdam, (1994), 1.
- [19] T. Nagaura, *JEC Battery Newsletter*, n°2, (march - april 1991), 17.
- [20] J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 414, (2001), 359.
- [21] T. Ohzuku and A. Ueda, *Solid State Ionics*, 69, (1994), 201.
- [22] M. Broussely, F. Perton, P. Biensan, J. L. Bobet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier and J. P. Pérès, *J. Power Sources*, 54, (1995), 109.

- [23] J. P. Pérès, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Pertont, P. Biensan and P. Willmann, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, (1996), 1057.
- [24] R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamyamia, F. Izumi, Y. Takeda and M. Takano, *J. Solid State Chem.*, 110, (1994), 216.
- [25] A. Rougier, P. Gravereau and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 143, (1996), 1168.
- [26] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, and U. Von Sacken, *Solid State Ionics*, 69, (1994), 265.
- [27] T. Ohzuku, A. Ueda and M. Konguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 142, (1995), 4033.
- [28] J.-M. Tarascon, E. Wang, F. K. ShoKoohi, W. R. Mc Kinnon and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, 138, (1999), 2859.
- [29] T. Takada, H. Hayakawa, H. Enoki, H. Sleg, I. Davidson and J. Murray, *J. Power Sources*, 82, (1999), 505.
- [30] T. Ohzuku, A. Ueda and T. Hirai, *Chemistry Express*, 7, (1992), 193.
- [31] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi and H. Komori, *Electrochim. Acta*, 38, (1993), 1159.
- [32] B. Amundsen and J. Paulsen, *Adv. Mater.*, 13, (2001), 943.
- [33] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, 151, (2004), A1545.
- [34] Y. Koyama, Y. Makimura, I. Tanaka, H. Adachi and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, 151, (2004), A1499.
- [35] T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, (2001), 642.
- [36] H. Yoshizawa and T. Ohzuku, *Electrochemistry*, 71, (2003), 1177.
- [37] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 119 (Special Iss. SI), 171, (2003).
- [38] N. Tran, L. Croguennec, C. Jordy, Ph. Biensan and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 176, (2005), 1539.
- [39] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi and T. Ozhuku, *J. Electrochemical Soc.*, 151, (10), (2004), A1545.
- [40] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi and T. Ozhuku, *J. Electrochemical Soc.*, 152, (7), (2005), A1434.
- [41] Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, W.-S. Yoon, and Y. Shao Horn, *Electrochem. Solid State Lett.*, 7, (6), (2004), A155.
- [42] J. K. Ngala, N. A. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P. Y. Zavalij and M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.*, 14, (2004), 214.

- [43] M. M. Thackeray, S. H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey and S. A. Hackney, *Electrochem. Comm.*, 8, (2006), 1531.
- [44] F. Weill, N. Tran, L. Croguennec and C. Delmas, *J. Power Sources*, 172, (2007), 897.
- [45] J. P. Pérès, F. Weill and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 116, (1999), 19.
- [46] L. Croguennec, C. Pouillierie, A. N. Mansour and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, 11, (2000), 131.
- [47] F. Weill, N. Tran, N. Martin, L. Croguennec, and C. Delmas, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10 (8), (2007), A194.

Chapitre II

*« Méthodes et techniques
utilisées »*

Chapitre II - Méthodes et techniques utilisées

Les principales méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse sont décrites dans ce chapitre, celles liées à la microscopie électronique sont particulièrement détaillées.

I. Analyses élémentaires

I. 1. Dosages chimiques du lithium et du manganèse

Le lithium et le manganèse contenus dans les matériaux sont dosés par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif. Son nom usuel ("ICP - OES") est dérivé des initiales de l'appellation anglaise « Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer ». L'appareil utilisé est de type Varian 700-ES. Environ 10 mg de matériau à analyser est préalablement dissous à chaud dans 5 ml d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée (37%), puis dilué en complétant une fiole jaugée à 100 ml avec de l'eau bi-distillée.

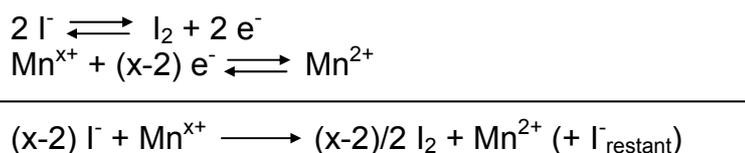
A l'intérieur de l'appareil, un plasma à couplage inductif est formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux circulant à travers une série de tubes de quartz concentriques (torche) entourés par une spire (bobine d'induction). Celle-ci est reliée à un générateur de radiofréquences. 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 voisine de 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 constituent. La désexcitation spontanée des électrons de ces éléments portés à des 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 longueurs d'onde bien connues (nous avons choisi 610.365 nm pour le lithium, 257.61 ou 293.931 nm pour le manganèse) permet la quantification des différents éléments analysés dont la limite de détection est de l'ordre du ppm.

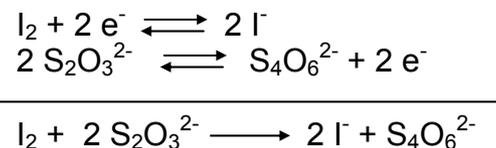
I. 2. Détermination du degré d'oxydation moyen du manganèse

Le degré d'oxydation moyen du manganèse présent dans nos matériaux a été déterminé par titration iodométrique. Le principe de ce dosage réside dans la réduction préalable des ions Mn^{x+} en Mn^{2+} par un excès d'ions I^- . Le diiode, (I_2), simultanément obtenu par oxydation des ions I^- est ensuite dosé en retour par des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. Les équations bilan mises en jeu sont données ci-après :

- Réaction préalable au dosage :



- Réaction de dosage :



Le diiode étant de couleur orangé 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.

$$\begin{aligned} \text{A l'équivalence : } n_{I_2 \text{ dosé}} &= (n_{S_2O_3^{2-}})/2 \\ \text{or } n_{I_2 \text{ dosé}} / (x-2)/2 &= n_{Mn^{x+}} \end{aligned}$$

$$\text{d'où } x = (n_{S_2O_3^{2-}} / n_{Mn^{x+}}) + 2$$

$$\text{Finalement : } x = ([S_2O_3^{2-}] \cdot V_{\text{équi.}}) / (m_{Li_2MnO_3} / M_{Li_2MnO_3}) + 2$$

Le degré d'oxydation du manganèse de chaque lot de poudre a été déterminé à partir de deux échantillons. Chaque échantillon consiste en la dissolution de 20 mg de poudre dans

un mélange de 10 ml de iodure de potassium (10 %), 5 ml d'eau distillée et 5 ml d'acide chlorhydrique (37%). Les échantillons sont placés une nuit à l'étuve à 60°C. Un échantillon (témoin) contenant les mêmes quantités d'iodure de potassium, d'acide chlorhydrique et d'eau distillée est également dosé pour servir de référence. Le volume à l'équivalence utilisé pour le calcul du degré d'oxydation du manganèse est alors obtenu en faisant la moyenne des deux volumes à l'équivalence à laquelle est soustrait le volume à l'équivalence de l'échantillon témoin.

I. 3. Dosages chimiques du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre

Le dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre a été réalisé par un appareil LECO CHNS 932. Les dosages sont effectués sur des échantillons de 0,3 à 1 milligramme (microanalyse). Cet appareil d'analyses élémentaires peut doser ces éléments dans les composés organiques, dans les polymères et dans les composés minéraux. Cette technique repose sur le principe de la combustion éclair à haute température (1800°C). Dans l'analyseur, les gaz issus de la combustion de la matière sont entraînés par l'hélium et passent au travers de catalyseurs pour former à la sortie du four de combustion les gaz N₂, CO₂, H₂O et SO₂. Les gaz ainsi obtenus sont alors séparés par une colonne de chromatographie et détectés par conductibilité thermique.

II. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon au cours d'un traitement thermique. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste quant à elle à mesurer la différence de température entre un échantillon et une référence inerte, disposés symétriquement et chauffés par une même source de chaleur. L'élévation de la température engendre des transformations chimiques et physiques qui s'accompagnent de phénomènes calorifiques endo- ou exothermiques. Un dispositif de thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons. En l'absence de réaction ou de transformation, l'écart de température est faible et régulier : c'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle ΔT est enregistrée et tracée en fonction du temps (ou de la température) et l'apparition d'un pic rend compte d'une transformation physico-chimique que subit l'échantillon.

Ces deux types d'analyses thermiques ont été réalisées et enregistrées simultanément en utilisant un appareil commercial Texas Instrument STD Q600. Ces analyses ont été réalisées en utilisant des vitesses de chauffage et de refroidissement égales à $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, vitesses suffisamment élevées pour déceler des phénomènes thermiques même peu intenses en ATD, tout en restant suffisamment proche de l'équilibre thermodynamique.

III. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la technique la plus répandue dans le domaine de la chimie du solide puisque particulièrement adaptée à la caractérisation des matériaux cristallins. Son principe est basé sur l'interaction des rayons X avec les électrons des atomes de l'échantillon.

III. 1. La loi de Bragg

Lorsqu'un faisceau de rayons X éclaire un cristal caractérisé par la répétition périodique de plans atomiques distants d'une longueur d , le faisceau arrivant sur un premier plan d'atomes est en partie réfléchi par ceux-ci, tandis qu'une autre partie poursuit son trajet en ligne droite. Le faisceau traversant le premier plan peut également se réfléchir en partie sur le plan d'atomes suivant, séparé du premier plan de réflexion par la distance d , et ainsi de suite... Le faisceau qui se réfléchit sur un plan d'atomes parcourt moins de distance que celui qui se réfléchit sur le plan suivant. Comme illustré à la **Figure 1**, si θ est l'angle d'incidence, la différence de marche entre les deux faisceaux est $2d\cdot\sin(\theta)$. Lorsque ces ondes diffusées se rencontrent en un point de l'espace, le caractère ondulatoire de ce rayonnement implique alors un phénomène d'interférences constructives (diffraction) lorsque la différence de marche entre plusieurs rayons diffusés par des plans interréticulaires successifs est multiple de la longueur d'onde du rayonnement incident. Cette famille de plans satisfait alors la loi de Bragg $2d\cdot\sin(\theta) = n\lambda$ et est dite « en position de diffraction ».

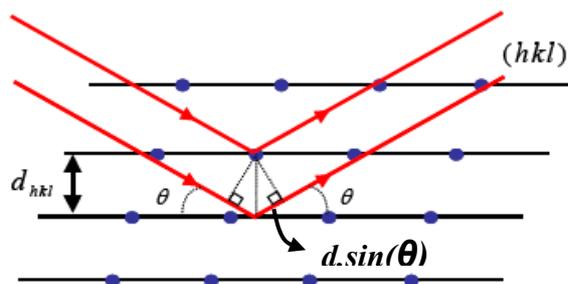


Figure 1. Différence de marche entre deux rayons diffractés.

III. 2. Appareillage utilisé

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000. L'appareil est utilisé en géométrie Bragg-Brentano en montage (θ, θ) , en réflexion ; en conséquence, seuls les plans parallèles à la surface de l'échantillon se trouvent en condition de diffraction pour un couple $(\theta ; 2\theta)$ donné. L'échantillon analysé étant sous forme de poudre, il est admis que tous les plans existant sont représentés et susceptibles de diffracter. La radiation utilisée est le doublet $K\alpha_1, K\alpha_2$ du cuivre et la fluorescence de l'échantillon est éliminée par discrimination en énergie grâce à un détecteur à scintillation. La poudre tamisée à $40\mu\text{m}$ est préparée sur un support de plexiglas de façon à limiter l'orientation préférentielle.

III. 3. L'affinement des diagrammes de diffraction

L'affinement global du profil des diagrammes de diffraction a été réalisé par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof [1]. Un affinement par la méthode de Rietveld consiste à reconstruire par le calcul le diffractogramme expérimental. Les différents paramètres structuraux (positions atomiques, taux d'occupation, facteurs de déplacement atomiques isotropes), le facteur d'échelle, les paramètres de maille, le profil des réflexions et les coefficients décrivant le bruit de fond sont ajustés par une méthode de moindres carrés pour se rapprocher le plus possible du diagramme expérimental. L'équation de minimisation s'écrit :

$$\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{w}_i (\mathbf{y}_{i\text{obs}} - \mathbf{y}_{i\text{calc}})$$

où $y_{i\text{obs}}$ représente l'intensité observée et $y_{i\text{calc}}$ l'intensité calculée au pas i du diffractogramme. Le terme ω_i représente la pondération assignée à chaque point du diagramme.

L'intensité calculée est obtenue en additionnant les contributions des réflexions de Bragg et du fond continu :

$$y_{i\text{calc}} = y_{bi} + \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_k J_{\varphi k} \cdot L_{p\varphi k} \cdot O_{\varphi f} \cdot |F_{\varphi k}|^2 \cdot \Omega_{i\varphi k}$$

où :

- y_{bi} est l'intensité du bruit de fond au point i ,
- S_{φ} est le facteur d'échelle de la phase φ ,
- $J_{\varphi k}$ est la multiplicité de la réflexion k ,
- $L_{p\varphi k}$ est le facteur de Lorentz (incluant la polarisation),

- $O_{\phi k}$ est le facteur prenant en compte l'orientation préférentielle,
- $F_{\phi k}$ est le facteur de structure correspondant à la réflexion k ,
- $\Omega_{i\phi k}$ est la fonction de profil chargée de répartir l'intensité intégrée de la réflexion k en fonction de 2θ .

La position des raies est contrainte par les paramètres de maille et leur intensité doit être ajustée en même temps que les paramètres de la fonction de profil.

Bruit de fond

L'intensité du bruit de fond est modélisée en utilisant une fonction polynomiale de degré n dont les coefficients a_0, a_1, \dots, a_n peuvent être affinés :

$$y_{bi} = \sum_i a_i (2\theta - 2\theta_i)^i$$

Dans certains cas, cette méthode ne s'avère pas satisfaisante. Il est alors possible de définir le fond continu par interpolation linéaire à partir d'un fichier de départ contenant les couples $(2\theta_i, y_i(2\theta))$ obtenus manuellement.

La fonction de profil

Plusieurs fonctions permettent de décrire la forme des raies (Gaussienne, Lorentzienne...). La fonction pseudo-Voigt s'adaptant bien aux profils de raies obtenus a été utilisée. Cette fonction est une combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et Lorentzienne (L) de même largeur H :

$$\Omega = \eta.L + (1-\eta).G$$

avec η le taux de lorentzienne dans la fonction pseudo-Voigt.

La dépendance angulaire de la largeur de raie H est généralement représentée par la fonction de Cagliotti :

$$H = (U.\tan^2\theta + V.\tan\theta + W)^{1/2}$$

où U, V et W sont des paramètres affinés par le programme.

Qualité de l'affinement

Par un jeu d'itérations successives, nous parvenons à un diffractogramme calculé coïncidant au mieux avec le diffractogramme expérimental. La qualité d'un affinement est appréciée en faisant la différence entre le diagramme calculé et celui observé. Plusieurs facteurs dits de qualité (ou de confiance) sont calculés pour rendre compte de la qualité de l'affinement. Ces facteurs sont désignés par $R_{\text{Bragg}}, R_p, R_{\text{op}}$ et R_{exp} (en %) et Chi^2 :

- le facteur R_{Bragg} rend compte de la qualité du modèle structural pour chaque phase φ indépendamment du profil des raies

$$R_{\text{Bragg}} = \sum_k |I_{k_{\text{obs}}} - I_{k_{\text{calc}}}| / \sum_i |I_{k_{\text{obs}}}|$$

où $I_{k_{\text{obs}}}$ représente l'intensité intégrée observée à la $k^{\text{ième}}$ réflexion.

- les facteurs de profil R_p et R_{op} caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois de la forme et des intensités des raies de diffraction ainsi que du bruit de fond

$$R_p = \sum_i |y_{i_{\text{obs}}} - y_{i_{\text{calc}}}| / \sum_i |y_{i_{\text{obs}}}|$$

$$R_{\text{wp}} = (\sum_i w_i (y_{i_{\text{obs}}} - y_{i_{\text{calc}}})^2 / \sum_i w_i (y_{i_{\text{obs}}})^2)$$

- le facteur minimum attendu (en tenant compte de la statistique du diagramme expérimental)

$$R_{\text{exp}} = ((N - P + C) / \sum_i w_i (y_{i_{\text{obs}}})^2)^{1/2}$$

où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

A partir de ces deux derniers facteurs (R_{op} et R_{exp}), il est possible de calculer un paramètre statistique, dénommé χ^2 qui tend vers l'unité :

$$\chi^2 = (R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}})^2$$

Lorsque ces facteurs sont optimaux, il est alors admis que les paramètres affinés décrivent effectivement l'échantillon analysé.

En outre, la méthode de Rietveld permet une analyse quantitative des différentes phases en présence. Ceci est possible car, d'une part, l'intensité diffractée est proportionnelle à la quantité de matière mise en jeu. D'autre part, le rapport des facteurs d'échelle pondérés par les masses molaires et les volumes de maille de chacune des phases permet d'obtenir les fractions massiques.

Le logiciel Fullprof permet également d'effectuer des affinements sans connaître le modèle structural de la maille considérée, seuls le profil des raies et les paramètres de maille sont affinés ; c'est le « full pattern matching » ou la méthode dite de « Le Bail ». Connaissant le groupe d'espace et les paramètres de maille, le programme va attribuer de l'intensité sur les raies induites par la symétrie du groupe d'espace sans aucune contrainte structurale.

III. 4. Simulations des diagrammes et clichés de diffraction de matériaux fautés

DIFFaX (Diffracted Intensities From Faulted Xtals) [2] est un algorithme qui a été créé afin de simuler des diffractogrammes de rayons X, de neutrons ainsi que les clichés de diffraction électronique de matériaux présentant des défauts plan tels que les macles et les fautes d'empilement. La structure doit être décrite comme un empilement de blocs d'atomes, blocs devant avoir une base rectangulaire. Les blocs s'empilent selon des vecteurs de transition définis. Chaque vecteur étant associé à une probabilité, l'algorithme génère ainsi un cristal en empilant les couches d'atomes prédéfinies de façon aléatoire selon l'axe d'empilement tout en respectant les probabilités d'occurrence de ces transitions. Autrement dit, un cristal constitué de blocs d'atomes prédéfinis, en proportion définie, mais empilés de façon aléatoire selon des transitions bien définies est généré. L'algorithme calcule ensuite les intensités diffractées en recombinaison des interférences entre les ondes diffractées par les couches successives. Bien que basé sur les méthodes de Hendricks et Teller [3], de Cowley [4] et de Michalski [5, 6], cet algorithme a gagné en puissance et rapidité en utilisant le principe de récursion. Il a permis de simuler des défauts d'empilement dans des structures très complexes possédant de très nombreux atomes telles que les zéolithes par exemple. Dans notre étude nous avons utilisé ce programme non seulement pour simuler l'influence, sur les diagrammes de rayons X et les clichés de diffraction électronique, de fautes d'empilement mais aussi l'influence d'intercroissance de blocs de la structure de type spinelle LiMn_2O_4 avec ceux de la structure de la phase Li_2MnO_3 .

IV. La microscopie électronique

IV. 1. L'interaction électron-matière

Comme l'électron est une particule chargée, son interaction avec l'échantillon est forte (interaction de Coulomb). A la différence des rayons X, les électrons incidents interagissent avec le potentiel électrostatique du cristal, c'est à dire non seulement avec les électrons mais aussi avec les protons des éléments constitutifs de l'échantillon. Ainsi, alors que l'épaisseur d'interaction pour la diffraction X est de l'ordre de quelques dizaines de microns, elle est de l'ordre de la centaine de nanomètres pour des électrons d'énergie moyenne (200 keV), ce qui en microscopie électronique en transmission restreint l'épaisseur des échantillons observables.

Différentes interactions peuvent se produire et l'étude des particules qui en résultent permet de renseigner sur les propriétés microstructurales, structurales et physico-chimiques de l'échantillon considéré :

- les électrons secondaires sont le résultat d'une interaction inélastique. L'énergie transférée de l'électron incident sur l'électron d'un atome de l'échantillon se retrouve sous forme d'énergie cinétique d'un électron éjecté. Ces électrons éjectés sont de faible énergie (< 50 eV). L'analyse de ces électrons permet la construction d'images rendant compte de la topographie de l'échantillon observé.
- les électrons rétrodiffusés sont le résultat d'une interaction élastique avec la matière. L'énergie électronique incidente est intégralement restituée sous forme d'énergie cinétique. Ce type d'électrons permet de reconstruire une image de l'échantillon en mettant en évidence des contrastes de composition chimique.
- les électrons Auger et les rayons X sont des particules émises lors de la désexcitation d'un atome. Lorsqu'un atome est bombardé par des rayons X ou des électrons d'énergie suffisante, il peut se produire une ionisation par effet photoélectrique qui consiste en l'éjection d'un électron d'une couche profonde, l'atome est ainsi dans un état excité. L'atome se désexcite ensuite par une transition électronique : un électron périphérique redescend et vient occuper le niveau laissé vide. Cette transition provoque l'émission d'énergie qui peut prendre deux formes : soit un photon X, soit un électron Auger. Par ailleurs, ce sont les éléments légers (faible numéro atomique Z) qui produisent le plus d'électrons Auger, les atomes lourds (Z élevé) produisant surtout des photons X. L'analyse chimique en électron Auger est donc limitée aux éléments légers.

IV. 2. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés pour obtenir les clichés dans cette étude : un microscope JEOL 840 et un microscope Hitachi S4500 à émission de champ. Etant donné que le manganèse est le seul élément « lourd » contenu dans notre matériau, il ne nous a pas été possible d'effectuer des analyses chimiques.

IV. 2. 1. Principe et instrumentation

L'échantillon est balayé par une sonde électronique. En réaction, il s'y produit les différents phénomènes cités ci-dessus et un spectre de particules en est réémis. Des détecteurs vont permettre de compter ces particules issues de chaque point de la surface de cet échantillon. L'intensité du signal comptée par ces détecteurs est adressée à un moniteur à balayage synchrone de celui du faisceau d'électrons et une image codée en niveau de gris permet de retranscrire l'intensité du rayonnement issu de chaque point de l'échantillon. Le schéma de principe est montré à la **Figure 2**.

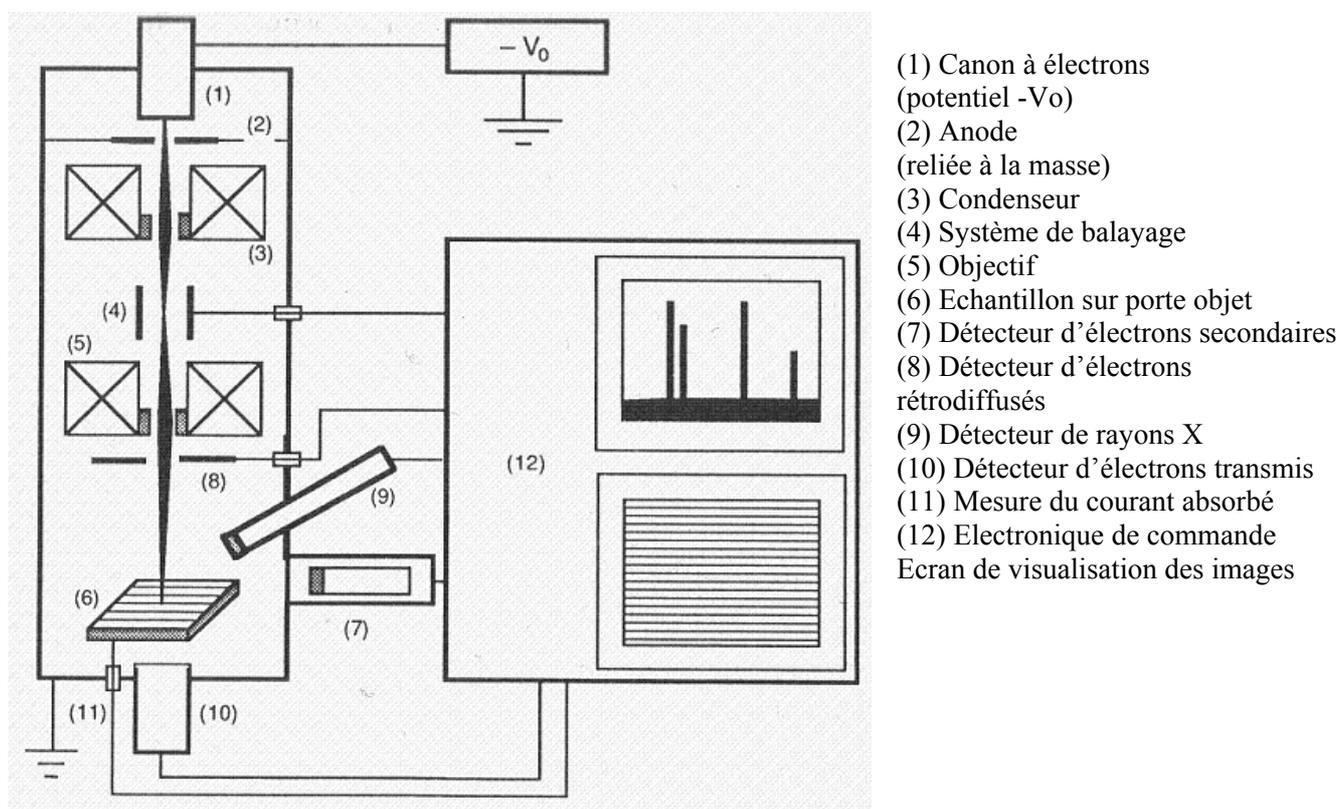


Figure 2. Schéma de principe du microscope électronique à balayage [7].

IV. 2. 2. Détection - Modes de fonctionnement

Le détecteur d'électrons est généralement formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. On distingue deux modes de fonctionnement qui diffèrent par les tensions respectives V_c appliquée à la grille du collecteur et V_d appliquée au scintillateur.

Mode par électrons secondaires

$$V_c \cong +200 \text{ V} ; V_d \cong +10 \text{ kV}$$

Les électrons secondaires ont une énergie faible, $E_s < 200 \text{ eV}$; ils sont donc déviés par le champ produit par le collecteur et attirés par ce dernier ; la plus grande partie d'entre eux traversent la grille du collecteur et se trouvent alors sous l'influence du champ élevé produit par le scintillateur qui les accélère à une énergie eV_d suffisante pour produire un signal dans le scintillateur. Tous les électrons secondaires émis dans un grand champ angulaire étant collectés, on obtient un signal intense à faible bruit de fond.

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie élevée, $E_r \gg eV_c$; ils ne sont pratiquement pas déviés par le champ produit par le collecteur. Seuls les électrons rétrodiffusés dont la trajectoire rectiligne passe par le diaphragme du détecteur arrivent sur le scintillateur avec une énergie voisine de E_0 . L'angle solide de détection étant petit, ces électrons donnent un signal relativement faible avec un bruit de fond élevé, voir **Figure 3**.

On détecte ainsi la somme (électrons secondaires + électrons rétrodiffusés). La proportion d'électrons secondaires étant très grande, on parle du mode de fonctionnement par électrons secondaires.

Mode par électrons rétrodiffusés

$$V_c \cong +200 \text{ V} ; V_d = 0$$

Les électrons secondaires sont captés par le collecteur ; seuls les électrons rétrodiffusés arrivent donc au scintillateur avec leur énergie $E_r \cong E_0$. L'angle solide de détection étant petit, on obtient un signal assez faible avec un fort bruit de fond de fluctuation statistique, voir **Figure 3**.

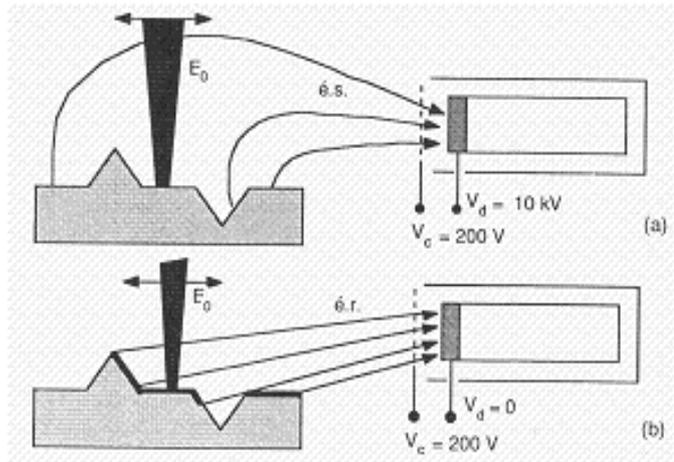


Figure 3. Illustration schématique du trajet des électrons arrivant au détecteur [7].

a) Electrons secondaires ($E_s \ll E_o$) b) Electrons rétrodiffusés ($E_r \approx E_o$).

IV. 2. 3. La formation du contraste des images

On peut distinguer deux causes de contraste par émission d'électrons : le contraste topographique et le contraste de composition ou de numéro atomique.

Contraste de topographie :

Trois composantes entrent en jeu

- contraste d'inclinaison : l'émission des électrons secondaires et rétrodiffusés augmente lorsque l'angle que fait la direction incidente avec la surface de l'échantillon diminue ;
- contraste d'ombrage : le détecteur, monté latéralement dans le microscope est dans une position telle que toutes les parties de l'échantillon ne le voient pas sous la même incidence ;
- l'effet de pointe : l'émission d'électrons secondaires ou d'électrons rétrodiffusés augmente sur des arêtes ou des pointes. Un nombre plus grand d'électrons pouvant quitter la surface, ces détails paraissent brillants.

Contraste de composition :

Le coefficient de rétrodiffusion I_r / I_o croit avec le numéro atomique, ainsi un atome lourd apparaîtra en brillant, un atome plus léger en plus sombre.

IV. 2. 4. Résolution

Le signal que l'on utilise peut provenir d'une zone beaucoup plus étendue que le diamètre de la sonde. La résolution que l'on peut obtenir avec le MEB dépend de la taille de la zone d'où provient le signal utilisé pour former l'image. La résolution sera déterminée par le diamètre sur lequel va "sortir" le signal (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X) que l'on va utiliser pour former l'image, comme illustré à la **Figure 4**. En effet il ne sera pas possible d'observer des détails de taille inférieure à ce diamètre.

Les électrons secondaires sont très peu énergétiques. Ils ne peuvent pas de ce fait parcourir un trajet important dans le matériau. Ils proviennent donc d'une zone de l'ordre de quelques angströms autour du faisceau incident. Les électrons secondaires sont les particules qui permettent d'obtenir la meilleure résolution.

Les électrons rétrodiffusés possèdent une énergie qui est environ celle du faisceau incident (chocs élastiques). La zone de production sera donc importante et d'autant plus grande que la tension d'accélération employée pour faire l'image sera grande. La résolution sera donc d'autant plus grande que la tension sera faible, mais attention, on produit d'autant moins d'électrons rétrodiffusés que la tension est basse. La résolution est en générale inférieure à celle que l'on peut obtenir en utilisant les électrons secondaires.

Par comparaison, Les rayons X peuvent parcourir des distances relativement importantes dans les matériaux. La résolution obtenue avec les rayons X sera donc toujours faible (de l'ordre du micromètre). Elle va dépendre essentiellement du poids atomique du matériau. Plus Z est petit et plus la résolution est faible.

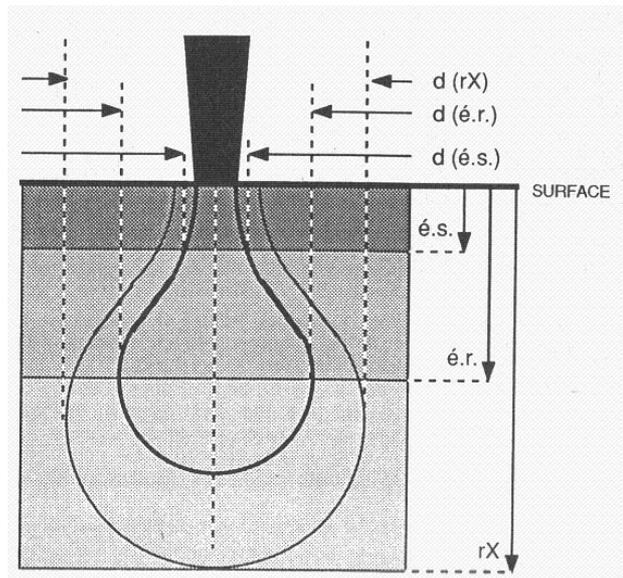


Figure 4. Représentation schématique des profondeurs de pénétration et des résolutions spatiales pour différents modes de formation d'images, pour un échantillon massif à éléments plutôt légers [7].

IV.3. Le Microscope Electronique en Transmission (MET)

IV. 3. 1. Principe et instrumentation

A la différence du microscope électronique à balayage, le microscope électronique en transmission exploite quant à lui les propriétés des électrons ayant été transmis à travers un objet suffisamment fin (de l'ordre de 100 nm). Du fait de son interaction avec l'échantillon, le faisceau d'électron incident produit par chauffage d'un filament (ou par effet de champ) va interagir avec les éléments constitutifs de l'échantillon, et par un jeu de lentilles successives une image de cet objet ou cliché de diffraction en sera projeté sur un écran d'observation. Un microscope JEOL 2000 FX a principalement été utilisé pour collecter les clichés de diffraction, un microscope 2200 FS a permis l'obtention des images haute résolution. Les différents éléments constituant un microscope électronique à transmission sont détaillés à la **Figure 5.**

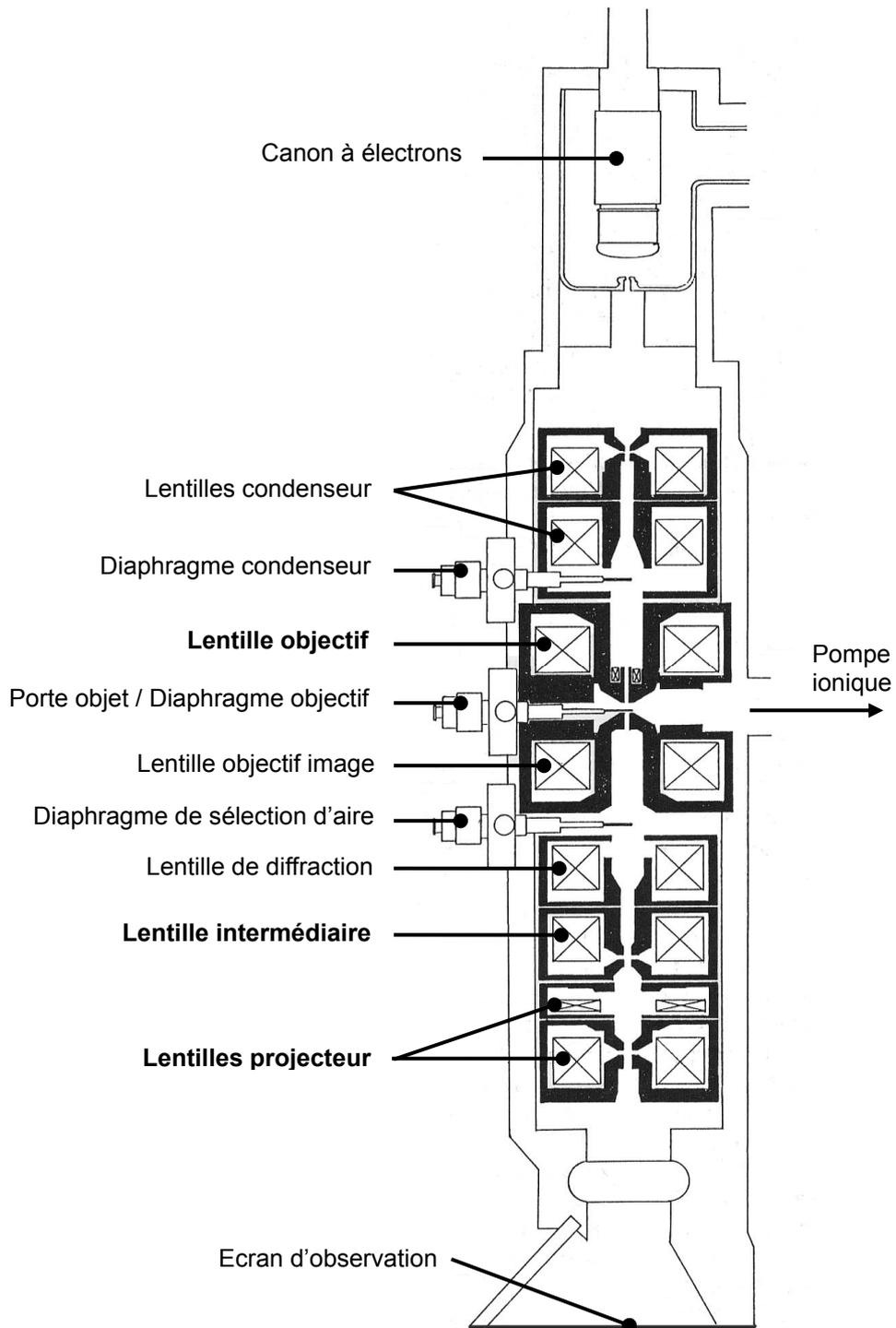


Figure 5. Vue en coupe illustrant la constitution d'un MET conventionnel.

IV. 3. 2. Les deux modes d'observation du MET

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement : suivant que l'on projette le plan image ou le plan focal de la lentille objectif sur l'écran, une image ou un cliché de diffraction seront respectivement observés.

Le principe de formation des images est expliqué sur la **Figure 6a**, l'objet est éclairé par un faisceau d'électrons sensiblement parallèle à l'axe optique. L'objectif en forme une première image agrandie de quelques dizaines de fois dans son plan image. Les lentilles "intermédiaire" et "projecteur" en donnent une image fortement agrandie sur l'écran d'observation ou le détecteur (film photographique, caméra vidéo...).

Pour observer le cliché de diffraction, la longueur focale de la lentille intermédiaire est légèrement augmentée de telle façon que le plan objet de la lentille intermédiaire coïncide avec le plan focal image de la lentille objectif. Le système optique forme alors une image du plan focal image de l'objectif où se situe la figure de diffraction, voir **Figure 6b**. Le diaphragme de sélection d'aire situé dans le plan image de la lentille objectif permet de définir la portion de (l'image de) l'objet qui participe à la figure de diffraction.

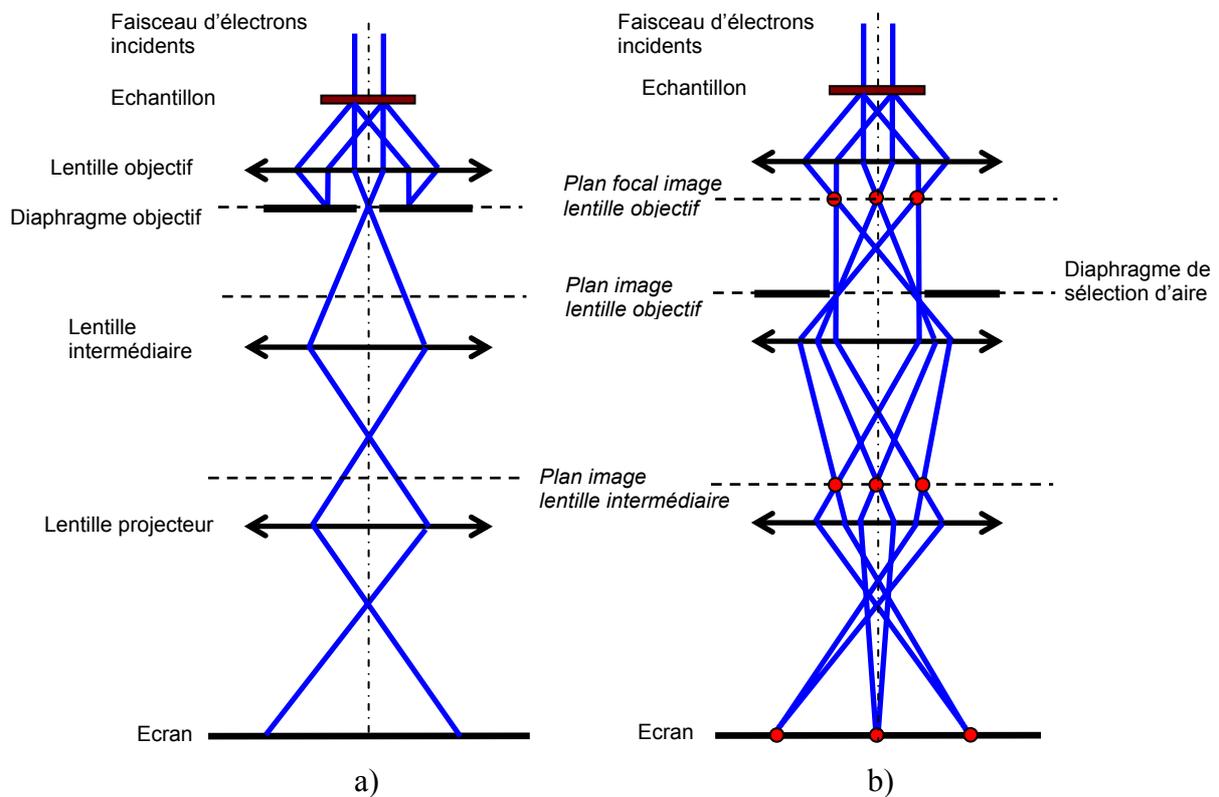


Figure 6. Représentation des trajets optiques des électrons conduisant à la formation des images (a) et des clichés de diffraction (b).

Les deux modes de formation de l'image

En mode diffraction, la sélection du faisceau transmis ou d'un faisceau diffracté à l'aide du diaphragme "d'objectif" ou de "contraste" situé dans le plan focal de la lentille objectif permet de former des images au contraste différent en revenant au mode image [8].

Image en champ clair

Le diaphragme d'objectif sélectionne le faisceau transmis, seuls les rayons n'ayant pas diffracté contribuent à la formation de l'image ; les parties cristallisées en position de diffraction apparaissent donc sombre sur fond clair. On obtient une « image en champ clair », (bright field). Supposons que, pour un cristal, le faisceau soit presque en conditions de diffraction : le faisceau n'est pas dévié ; il traverse donc le cristallite sans encombre et celui-ci apparaît clair. Si maintenant la maille est localement distordue par un défaut (par exemple une dislocation), alors le faisceau se trouve localement en condition de diffraction et est dévié. Cette zone de défaut apparaît plus sombre, voir **Figure 7a**.

Image en champ sombre

En sélectionnant un faisceau diffracté particulier pour former l'image, on obtient un contraste dit « en champ sombre », (dark field). Ainsi, seuls les rayons correspondant à cette réflexion contribueront à la formation de l'image ; les zones du cristal diffractantes apparaissent en clair sur fond sombre, voir **Figure 7b**.

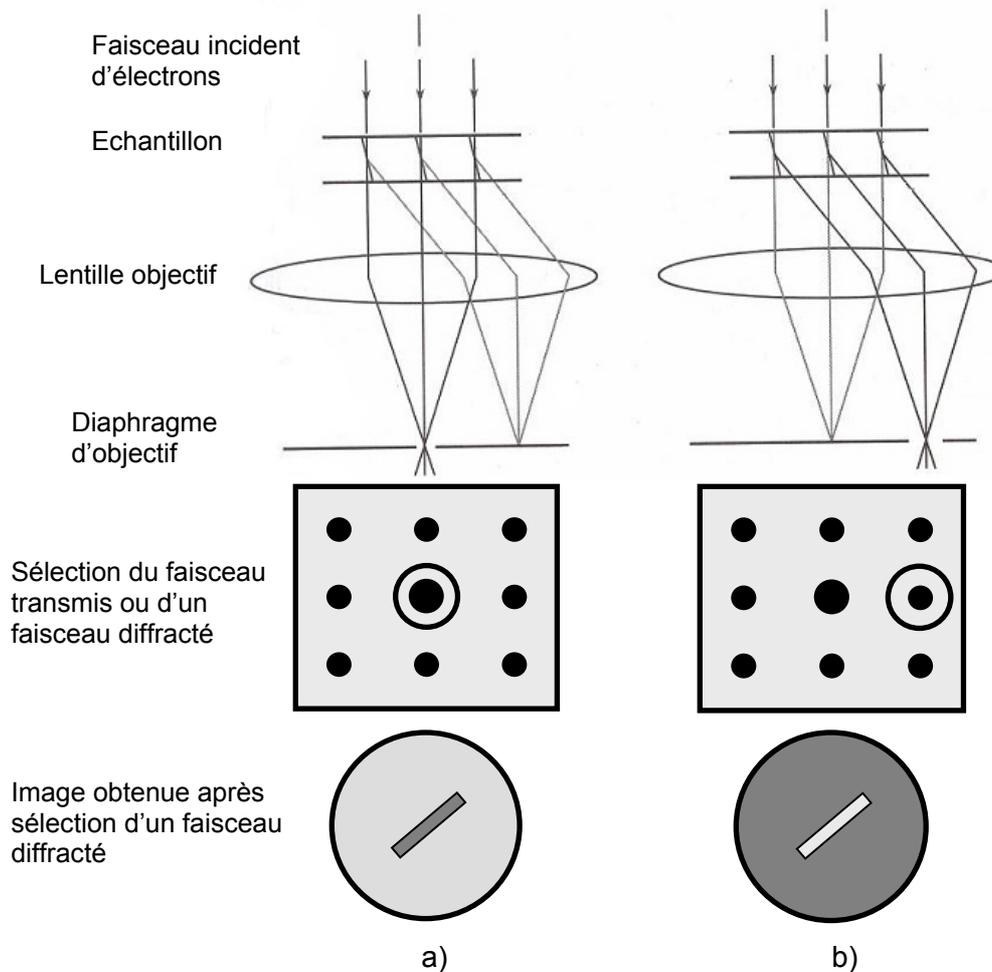


Figure 7. Illustration de la formation des images en champ clair (a) et en champ sombre (b).

Le mode diffraction en sélection d'aire

Au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image (simplement en changeant la tension dans les lentilles électro-magnétiques), on observe le cliché de diffraction. Le diaphragme de sélection d'aire permet de restreindre la zone de l'image participant au cliché de diffraction.

IV. 3. 3. Le réseau réciproque

L'intérêt du réseau réciproque est de représenter une famille de plans réticulaires par un vecteur normal à ces plans et dont la longueur est l'inverse de leur distance inter-réticulaire. Ainsi la famille de plans parallèles à \vec{a} et \vec{b} (plans (100)) est représentée par un vecteur \vec{a}^* . Comme la norme du vecteur \vec{a} est égale à d_{100} , l'expression de ces conditions conduit aux équations : $\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 1, \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0$ et $\vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0$.

De la même façon, \vec{b}^* et \vec{c}^* sont définis par les relations suivantes:

$$\vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0, \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 1, \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0,$$

$$\vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0, \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0, \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1.$$

Ainsi, en posant V le volume de la maille élémentaire, il vient:

$$\vec{a}^* = (\vec{b} \wedge \vec{c}) / V, \vec{b}^* = (\vec{c} \wedge \vec{a}) / V \text{ et } \vec{c}^* = (\vec{a} \wedge \vec{b}) / V.$$

Une des propriétés fondamentale du réseau réciproque est que tout vecteur de ce réseau $\vec{r}^* = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*$ est perpendiculaire au plan (hkl) et sa longueur est l'inverse de la distance inter-réticulaire d_{hkl} .

IV. 3. 4. La sphère d'Ewald

La loi de Bragg exprimée dans le réseau réciproque peut être présentée sous forme géométrique. Soit un faisceau de longueur d'onde λ tombant sur un cristal d'orientation donnée. Supposons une sphère de rayon $1/\lambda$ centrée sur ce cristal. L'origine du réseau réciproque est prise à l'intersection de la sphère avec le réseau incident (point A) sur la **Figure 8**.

Considérons le triangle ABC. Il est rectangle en C puisqu'il s'agit d'un triangle inscrit dont un côté est un diamètre. Les relations suivantes sont donc vérifiées :

$$\sin \theta = d_{hkl}^* / (2/\lambda) \text{ or } d_{hkl}^* = 1/d_{hkl} \text{ donc } \sin \theta = \lambda / (2 \cdot d_{hkl})$$

Ainsi, pour qu'il y ait diffraction d'ordre n sur une famille de plans (hkl), il faut que le $n^{\text{ième}}$ noeud de la rangée réciproque $[hkl]^*$ se trouve sur la sphère d'Ewald. Le rayon diffracté correspondant passe alors par ce noeud comme illustré à la **Figure 8**. Quand le cristal est dans une position quelconque, il n'y a pas nécessairement de noeud du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald et il n'y a donc pas de rayons diffractés. En tournant le cristal, son réseau réciproque associé tourne également, les noeuds du réseaux réciproque vont couper successivement la sphère d'Ewald générant des figures de diffraction successives.

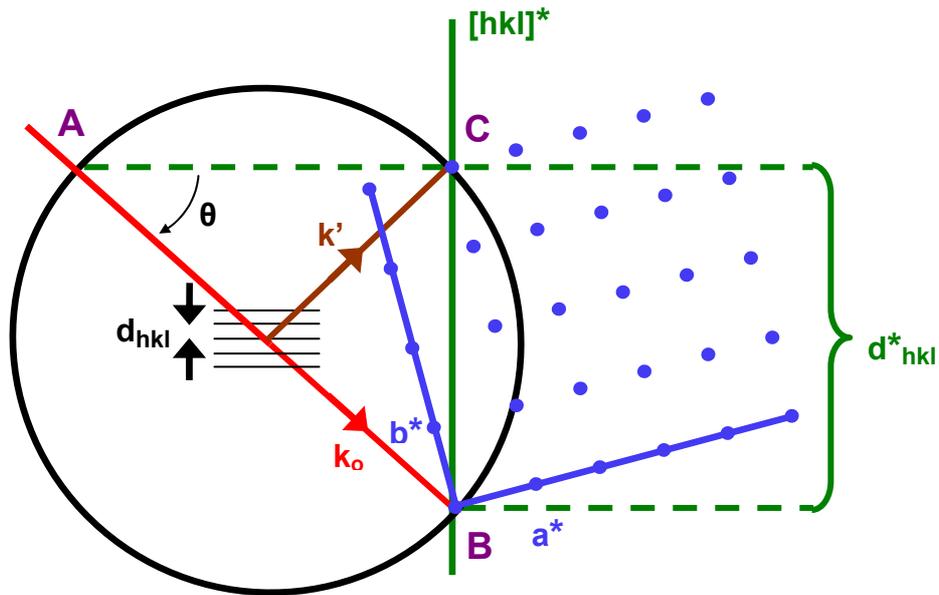


Figure 8. Construction de la sphère d'Ewald – Conditions de diffraction.

IV. 3. 5. Zones de Laue, relâchement des conditions de diffraction, et double diffraction.

A cause de la nécessaire finesse de l'échantillon devant transmettre le faisceau incident, un relâchement des conditions de diffraction est observé suivant la direction incidente des électrons. Il en résulte un allongement des noeuds du réseau réciproque dans la direction du faisceau incident. En effet, cela provient de l'application directe du principe d'incertitude d'Heisenberg : comme l'échantillon est aminci, le faisceau traverse rapidement le cristal, donc son temps d'interaction avec la matière est très court, ce qui augmente l'incertitude sur l'énergie d'interaction, ou autrement dit, ce qui autorise d'autres conditions de diffraction : on a donc un relâchement des conditions de diffraction de Bragg telles qu'elles étaient énoncées plus haut. Il y a ainsi beaucoup plus de tâches qui coupent la sphère d'Ewald [9].

Le rayon de la sphère d'Ewald est grand devant la distance séparant les plans du réseau réciproque perpendiculaires au faisceau incident. Cela a pour conséquence que la sphère coupe plusieurs plans parallèles du réseau réciproque. Ceux-ci vont donc apparaître simultanément dans le diagramme sous la forme de zones circulaires concentriques appelées zones de Laue comme le montre la **Figure 9**. La zone centrale correspond à la diffraction des plans du réseau réciproque d'ordre $m = 0$ et est appelée zone de Laue d'ordre 0, ZL0 (ou ZOLZ) ; la couronne périphérique correspond à la diffraction des plans du réseau réciproque

d'ordre $m = 1$ et est appelée zone de Laue d'ordre 1, ZL1 (ou FOLZ)... La figure de diffraction d'une zone de Laue est liée à la diffraction d'un ensemble de plans situés en zone (i.e. possédant un axe en commun, l'axe de zone); diffraction qui se produit lorsque le faisceau d'électrons incident est aligné avec l'axe de zone en question.

Le phénomène de double diffraction se produit lorsque qu'un faisceau diffracté traversant le cristal, diffracte une nouvelle fois à l'intérieur du même cristal ou sur un second cristal. Ceci se traduit sur le cliché de diffraction par la superposition de plusieurs figures de diffraction dont les origines se déduisent par des translations du réseau réciproque, ce qui peut conduire à l'observation de tâches de diffraction à des endroits où elles devraient être éteintes compte tenu des éléments de symétrie du cristal.

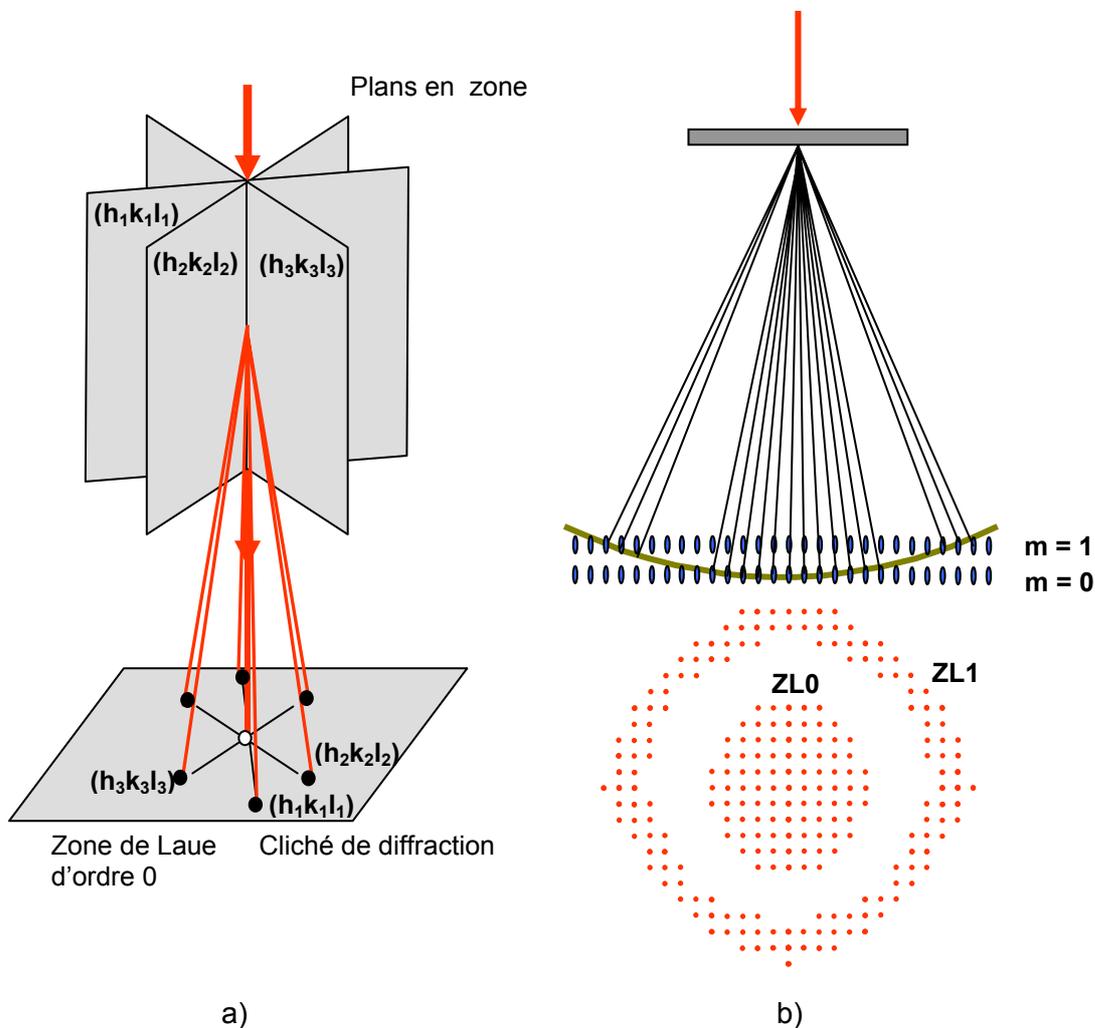


Figure 9. Relâchement des conditions de diffraction. Formation d'un cliché correspondant à une zone de Laue (a), origine de la disposition relative des zones (b).

IV. 3. 6. Principe de l'indexation des clichés de diffraction

Plusieurs relations sont essentielles pour indexer les clichés de diffraction. La première est donnée par l'équation : $\vec{g} \cdot \vec{d} = L \cdot \lambda$ traduisant le fait que le produit des distances inter-réticulaires dans l'espace direct et dans le réseau réciproque pour un même plan considéré est toujours égal au produit de la longueur de caméra utilisée multipliée par la longueur d'onde du faisceau d'électrons incident. Ainsi en mesurant les distances g_1 , g_2 et g_3 , voir **Figure 10**, on en déduit les distances inter-réticulaires $d_{(hkl)_1}$, $d_{(hkl)_2}$ et $d_{(hkl)_3}$ correspondantes dans le réseau direct.

Le fait que les relations vectorielles existent dans le réseau réciproque permet de tirer des relations entre les indices des spots. Dans notre exemple ci-dessous, $\vec{g}_1 + \vec{g}_2 = \vec{g}_3$.

On en déduit donc les relations $h_1 + h_2 = h_3$, $k_1 + k_2 = k_3$ ainsi que $l_1 + l_2 = l_3$. Ceci permet d'y associer trois triplets d'indices de plans, dont les distances inter-réticulaires sont proches de celles déterminées précédemment, et pouvant indexer ces spots.

Une propriété intéressante est que les angles expérimentaux entre les directions \vec{g}_1 , \vec{g}_2 et \vec{g}_3 doivent être égaux aux angles entre les plans correspondant dans le réseau direct, ce qui permet de réduire les différentes indexations possibles.

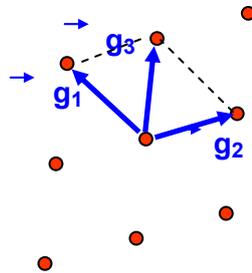


Figure 10. Schématisation d'un cliché de diffraction, relations vectorielles dans le réseau réciproque.

N'oublions pas que les indices hkl des plans appartenant à une zone de Laue orientée selon un axe [uvw] doivent vérifier l'équation $h.u + k.v + l.w = 0$ puisque tous les vecteurs g sont perpendiculaires à l'axe de zone, ce qui permet encore de réduire les possibilités d'indexation.

Finalement, une très bonne façon de confirmer l'indexation de plusieurs clichés successifs est de vérifier que les angles entre les axes de zone déduits des indexations des plans des clichés correspondent effectivement avec les angles de tilt expérimentaux de l'objet.

IV. 3. 7. Le mode image haute résolution

En mode haute résolution, la formation de l'image est basée sur un principe différent de celui opérant en microscopie conventionnelle, il s'agit du principe de contraste de phase. L'imagerie de contraste de phase résulte des interférences reconstruites à partir de toutes les ondes diffractées par les atomes de l'objet, voir **Figure 11**. L'image représentée par ce mode est la projection des colonnes atomiques suivant la direction de propagation des électrons incidents (typiquement avec une résolution entre les colonnes avoisinant les 2 Å). Cependant, le microscope n'est pas un système optique parfait et la présence d'aberrations dans la formation de l'image, l'aberration de sphéricité surtout et l'aberration chromatique altèrent la qualité de l'image. Ainsi, l'information contenue dans l'image dépend de l'orientation du cristal (potentiel projeté), de son épaisseur et de la défocalisation du cristal. Pour une interprétation correcte de l'image, on doit faire appel à des techniques de simulations numériques intégrant tous ces paramètres et comparer image expérimentale et images simulées. Le calcul de l'image simulée est souvent basé sur la méthode multicouche (« multislice method »). Selon cette méthode le cristal est décomposé en couches successives diffractant successivement une onde. L'amplitude diffractée est multipliée par la fonction de transfert de l'instrument qui dépend de ses caractéristiques (aberration sphérique, défocalisation...).

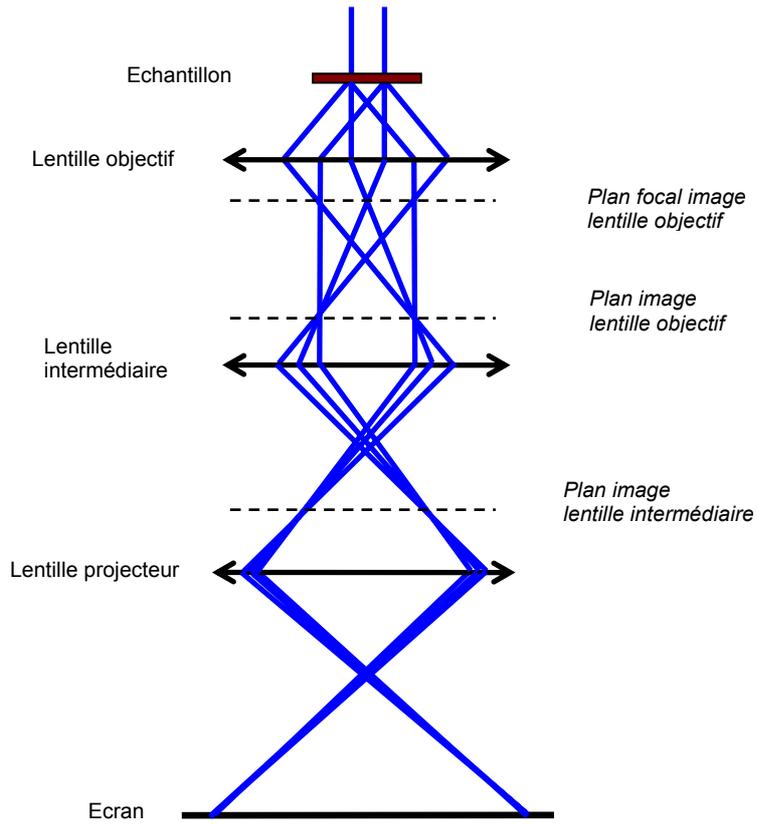


Figure 11. Représentation des trajets optiques des électrons conduisant à la formation des images haute résolution.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] J. Rodríguez-Carvajal, *XV Congress of Int. Union of Crystallography, Satellite Meeting on Powder Diffraction*, (1990), 127.
- [2] M. M. J. Treacy, J.M. Newsam and M. W. Deen, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A433, (1991), 499.
- [3] S. Hendricks and E. Teller, *J. Chem. Physics*, 10, (1942), 147.
- [4] J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, New York and London: North, (1981), 388.
- [5] E. Michalski, *Acta Cryst.*, A44, (1988), 640.
- [6] E. Michalsky, S. Kaczmarek and M. Demianiuk, *Acta Cryst.*, A44, (1988), 650.
- [7] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, (1997).
- [8] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science.*, Vol. V1-V4., (1996), New York: Plenum Press
- [9] B. Fultz and J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. 2nd ed. 2002, New York: Springer.

Chapitre III

« Généralités »

Chapitre III - Généralités

Le composé étudié dans cette thèse, Li_2MnO_3 , peut être considéré comme un matériau lamellaire de formule LiMO_2 . Il nous semble donc nécessaire de décrire brièvement les propriétés cristallographiques de cette famille de composés et de redémontrer l'appartenance de Li_2MnO_3 à cette famille.

I- Structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ des matériaux de formule LiMO_2

Une grande partie des matériaux lamellaires de formule générale LiMO_2 , M étant un métal de transition, cristallisent dans le système trigonal selon la structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [1] représentée à la **Figure 1**. Ce type structural peut être décrit à partir d'un empilement cubique à faces centrées d'atomes oxygène (structure NaCl). Les plans cationiques perpendiculaires à la direction $[111]_{\text{cub.}}$ sont alternativement composés de l'ion alcalin et de l'ion du métal de transition, voir **Figure 1a**. C'est la différence entre les rayons de ces ions qui induit l'apparition de cet ordre et la distorsion rhomboédrique. Ces structures LiMO_2 sont ainsi habituellement décrites par le groupe d'espace $R\text{-}3m$ en utilisant une maille hexagonale [2], comme illustré à la **Figure 1b**.

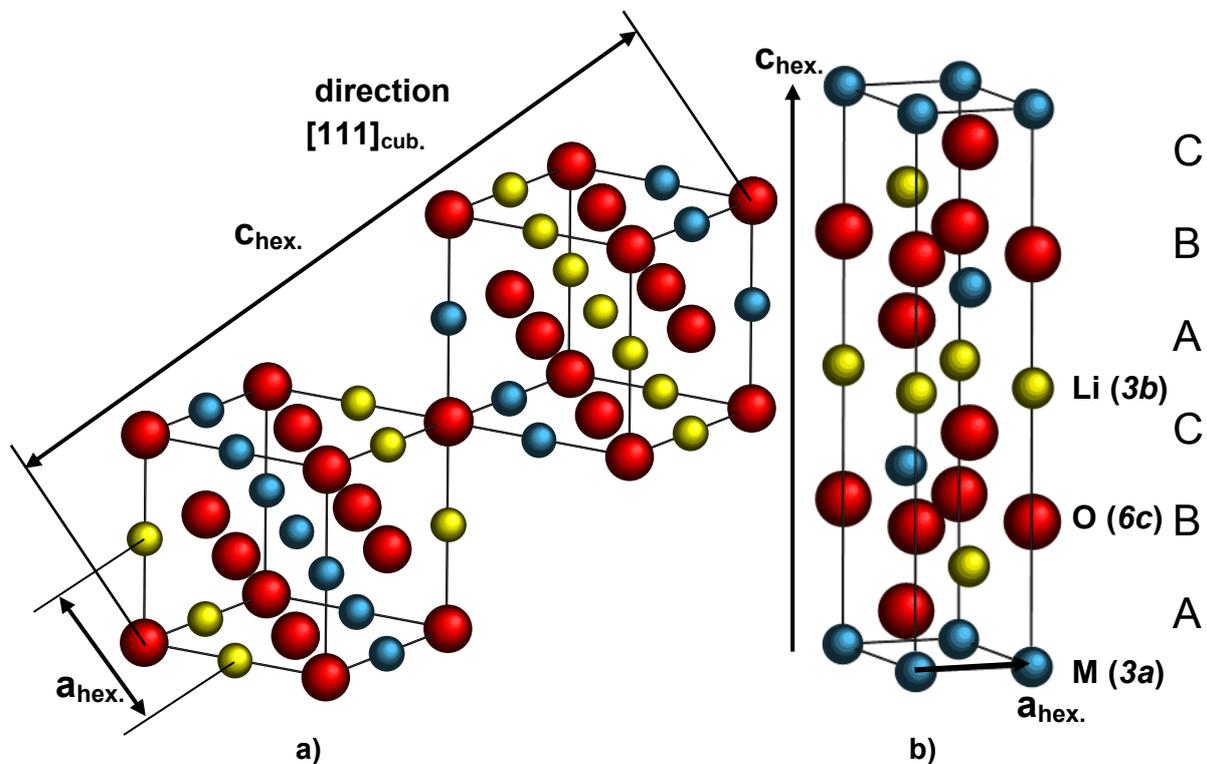


Figure 1. Représentation schématique de la structure LiMO_2 idéale, à partir de la structure de type NaCl (a), dans le groupe d'espace $R\text{-}3m$ (b).

Une telle structure présente un fort caractère bidimensionnel et peut être vue comme un empilement de feuillets MO_2 constitués d'octaèdres MO_6 partageant uniquement des arêtes entre eux ; les ions lithium occupant les sites octaédriques présents entre ces feuillets. Ces octaèdres LiO_6 partagent uniquement des arêtes entre eux ainsi qu'avec les octaèdres MO_6 des feuillets adjacents, voir **Figure 2**. Les feuillets sont caractérisés par des liaisons M-O plutôt covalentes tandis que dans les espaces interfeuillets, les liaisons Li-O sont plutôt de type ionique permettant la désintercalation du lithium sans modification de la structure hôte sous réserve que le métal de transition M ait la capacité à s'oxyder [3].

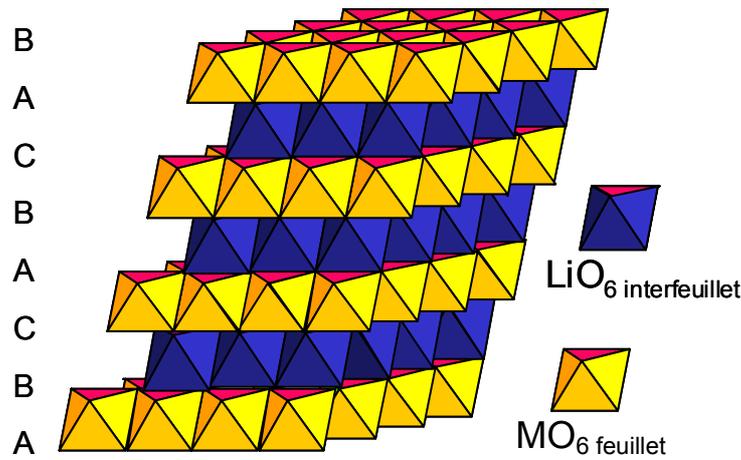


Figure 2. Représentation schématique de la structure LiMO_2 faisant apparaître le caractère lamellaire de ce type de matériau. L'empilement compact AB CA BC des plans d'atomes oxygène est indiqué sur la figure.

D'après la nomenclature proposée par Delmas et al. [4], la structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ est communément appelée structure de type O3 puisque trois feuillets MO_2 sont nécessaires pour décrire la maille et que les ions alcalins occupent des sites octaédriques.

II- Structure des composés $\text{Li}(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_2$

II- 1. Ordre cationique dans les plans des métaux de transition

Quand les couches des métaux de transition comportent plusieurs atomes de tailles différentes, il peut se créer un ordre bidimensionnel entre ces atomes pour des stœchiométries données.

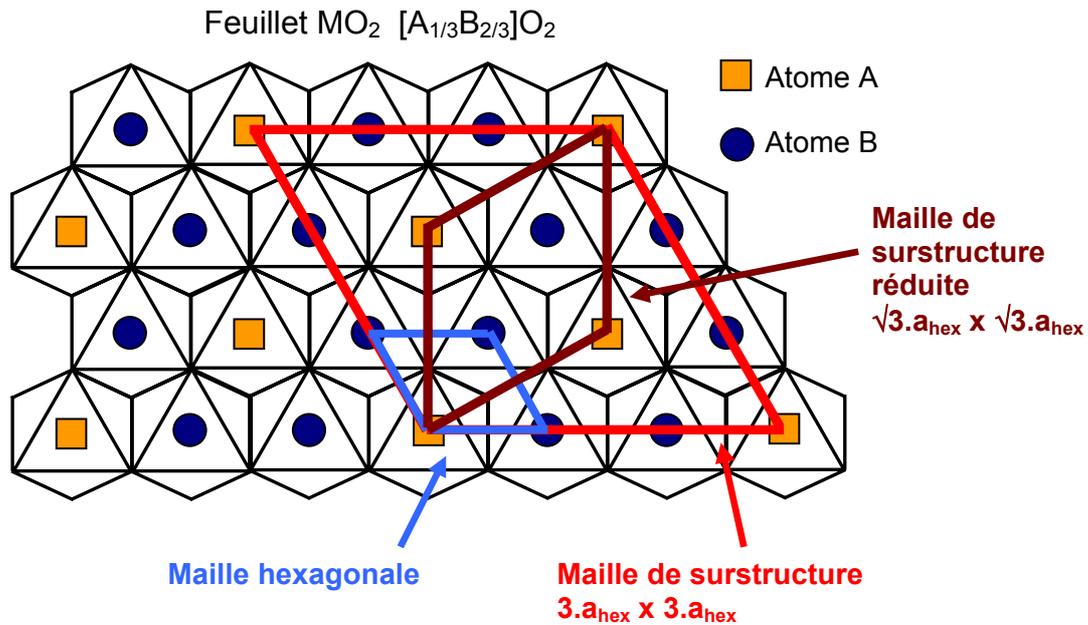


Figure 3. Représentation des différentes mailles décrivant l'ordre bidimensionnel des plans cationiques ordonnés.

Ainsi lorsque deux atomes sont en proportion 1:2, un ordre dit "en structure nid d'abeille" peut apparaître et est représenté à la **Figure 3**. Cet ordre bidimensionnel peut se décrire dans une maille de surstructure $3a_{\text{hex}} \times 3a_{\text{hex}}$ ou dans une maille réduite $\sqrt{3}a_{\text{hex}} \times \sqrt{3}a_{\text{hex}}$.

II- 2. Empilement des plans cationiques ordonnés.

Dans la structure de type O3, les plans des métaux de transition s'empilent selon une séquence "ab ca bc" le long de l'axe c. Cette séquence n'est pas modifiée par l'existence d'un ordre bidimensionnel dans les plans de métaux de transition. Par contre différentes structures peuvent résulter en fonction de la nature de l'atome (A ou B) placé dans les sites a, b, ou c [5].

La **Figure 4a** représente un plan ordonné $\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3}$. Sur cette figure, les sites a, b, c d'empilement des plans suivants sont représentés par des croix.

Au dessus de ce premier plan, un deuxième plan peut être empilé. L'atome placé en b, à la position particulière marquée par la croix peut être de même type que celui situé en a sur la croix : c'est ce qui est représenté **Figure 4b**. Notons qu'à ce stade du raisonnement, si la nature de l'atome placé en b, à la position particulière marquée par la croix, avait été différente, cela n'aurait abouti qu'à une rotation de 120° de la figure. Par contre, pour empiler le troisième plan un véritable choix de la nature de l'atome placé sur le site c, à l'endroit marqué par la croix, doit être fait et ce choix aboutit à des structures différentes. Sur la **Figure**

4c, le choix a été fait de positionner sur le site c à la position particulière marquée par la croix, un atome de même nature que ceux positionnés en a et b.

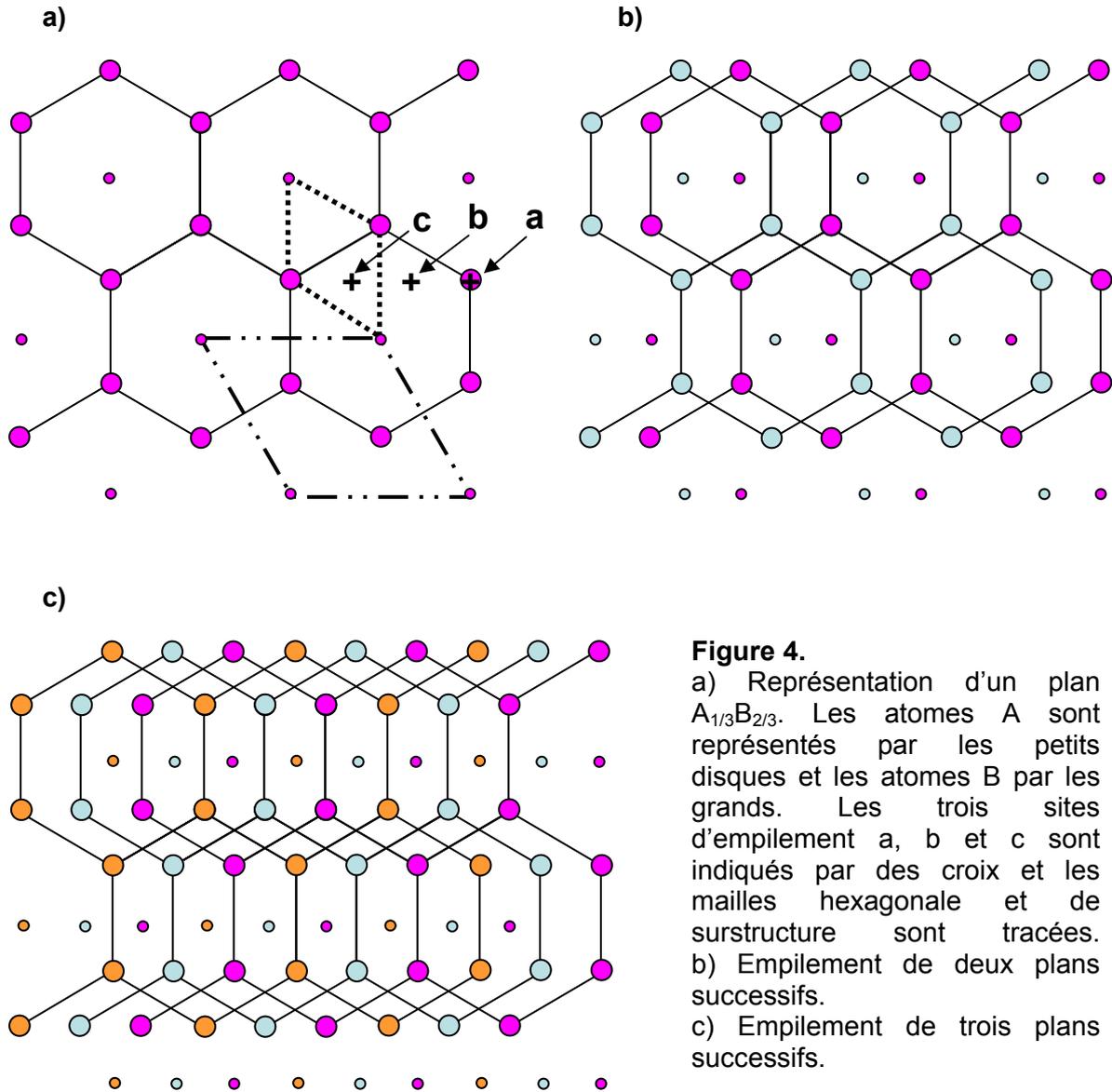


Figure 4.
 a) Représentation d'un plan $A_{1/3}B_{2/3}$. Les atomes A sont représentés par les petits disques et les atomes B par les grands. Les trois sites d'empilement a, b et c sont indiqués par des croix et les mailles hexagonale et de surstructure sont tracées.
 b) Empilement de deux plans successifs.
 c) Empilement de trois plans successifs.

Sur la **Figure 5**, qui représente la même séquence d'empilement que celle que nous venons de décrire, est représenté la maille de surstructure bidimensionnelle. Un axe de type 3_1 existe manifestement aux sommets de cette maille. Dans une symétrie trigonale, cet axe se répète en $(1/3, 2/3)$ et $(2/3, 1/3)$. Or, de manière évidente, ce n'est pas le cas sur la **Figure 5**. Le choix que nous avons fait de positionner le même atome sur les trois sites a, b, c conduit donc à la perte de l'élément de symétrie caractéristique de la symétrie trigonale. Il convient donc de considérer une maille monoclinique, matérialisée à la **Figure 5**, pour décrire cet empilement des plans cationiques ordonnés et la structure des composés qui l'adoptent.

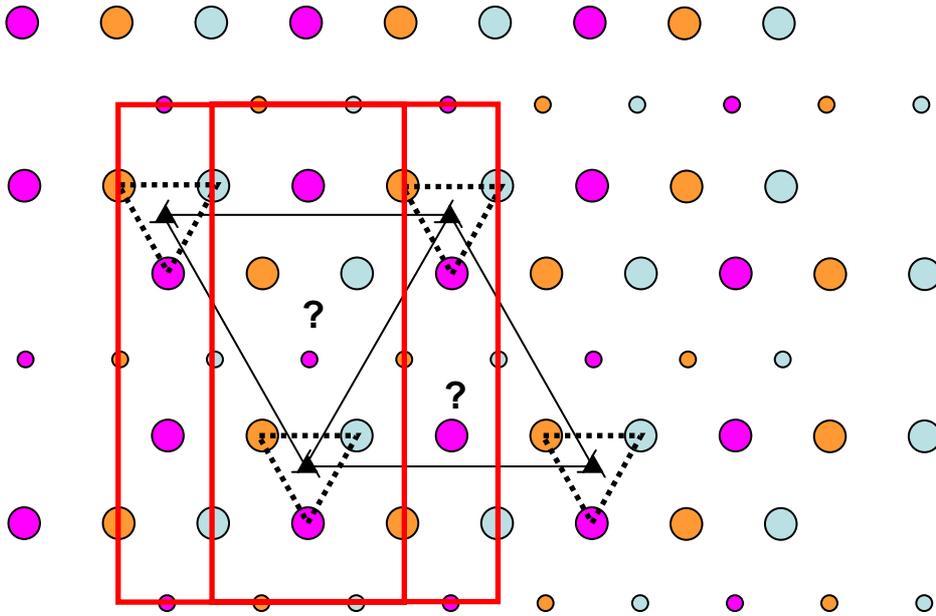


Figure 5. Empilement de trois plans cationiques ordonnés successifs. La maille de surstructure bidimensionnelle est représentée en noir. Les points d'interrogations sont placés aux endroits où devraient normalement se situer les axes 3_1 . En rouge est représentée la maille monoclinique qu'il faut considérer pour décrire cet empilement.

Supposons maintenant que sur le troisième site c, un atome de nature différente soit placé, voir **Figure 6**. Ce nouvel empilement préserve les axes 3_1 et la symétrie trigonale peut alors être conservée pour décrire la structure d'un composé qui présenterait ce type d'empilement.

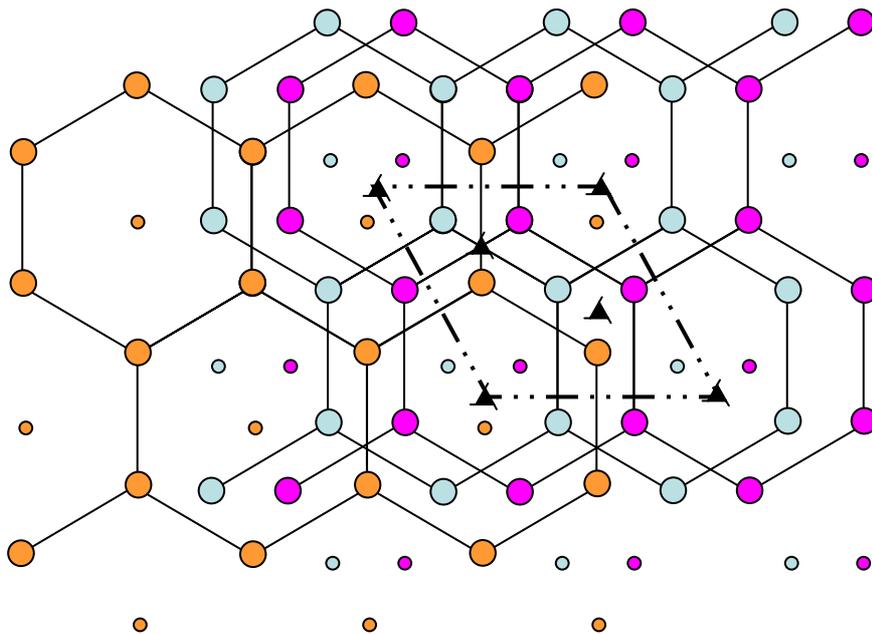


Figure 6. Empilement de trois plans cationiques ordonnés successifs conservant la symétrie trigonale.

III- Structure de Li_2MnO_3 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$)

La structure de Li_2MnO_3 a été déterminée par Strobel et al. [6] par diffraction des rayons X sur monocristal et est représentée à la **Figure 7**. La maille utilisée pour décrire la structure de ce composé est de symétrie monoclinique avec des paramètres $a_{\text{mon.}} = 4.937(1) \text{ \AA}$, $b_{\text{mon.}} = 8.532(1) \text{ \AA}$, $c_{\text{mon.}} = 5.030(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 109.46(3)^\circ$. La structure est décrite dans le groupe d'espace $C2/m$. Les ions lithium occupent les sites 2b $(0, \frac{1}{2}, 0)$, 2c $(0, 0, \frac{1}{2})$ et 4h $(0, 0.66, \frac{1}{2})$, les ions manganèse, les sites 4g $(0, 0.167, 0)$, et les ions oxygène, les sites 4i $(0.219, 0, 0.227)$ et 8j $(0.254, 0.321, 0.223)$.

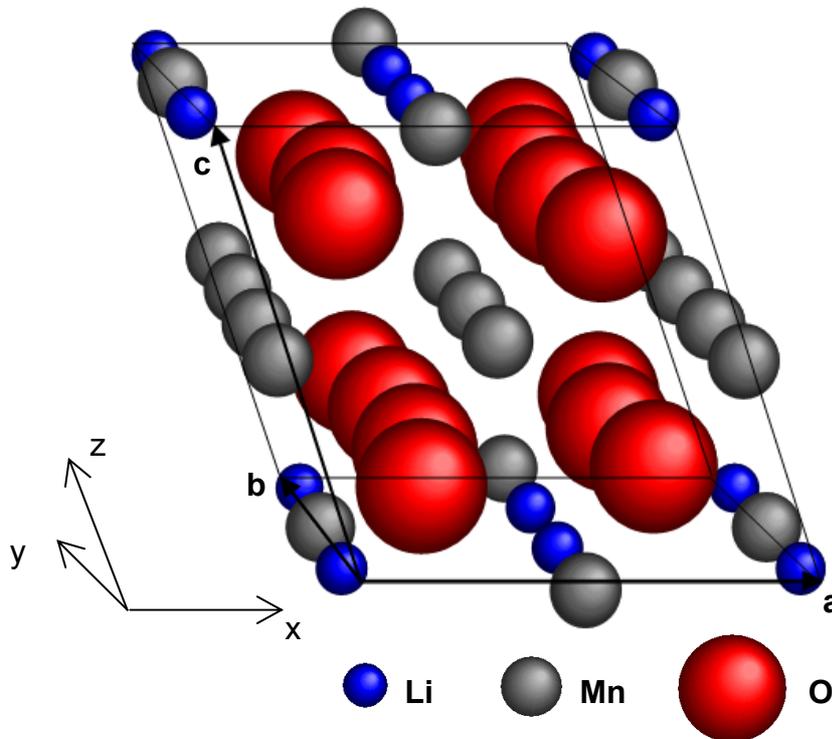


Figure 7. Représentation de la maille monoclinique de Li_2MnO_3 .

L'empilement oxygéné est similaire à celui de la structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Par analogie avec les matériaux lamellaires de formule générale LiMO_2 , Li_2MnO_3 peut être réécrit sous la forme $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. Les sites octaédriques de l'espace interfeuillelet sont occupés par les atomes de lithium tandis que les sites octaédriques du feuillet sont occupés par des atomes de lithium et de manganèse dans la proportion 1:2, voir **Figure 8**.

Du fait de la différence de rayons ioniques entre Li^+ et Mn^{4+} respectivement égaux à 0.74 et 0.54 Å [7], ce composé présente un ordre bidimensionnel dans les plans cationiques et l'empilement de ces plans ordonnés provoque, comme nous l'avons décrit précédemment, un abaissement de symétrie. Notons également une légère distorsion de la maille : le rapport des paramètres b/a est expérimentalement de 1.728 alors que le seul abaissement de symétrie dû à l'empilement devrait aboutir à un rapport b/a de 1.732.

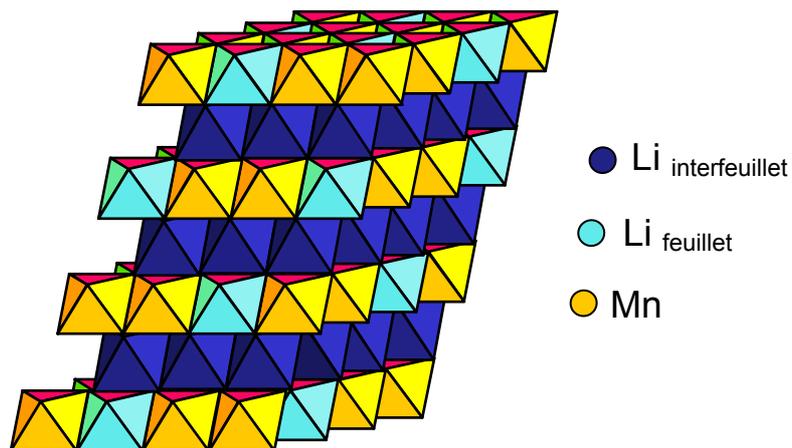


Figure 8. Représentation schématique de Li_2MnO_3 faisant apparaître la structure en feuillets et l'ordre dans les plans cationiques.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Y. Takeda, K. Nakahara, M. Nishijima, N. Imanishi, O. Yamamoto and M. Takano, *Mat. Res. Bull.*, 29 (6), (1994), 659.
- [2] M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (8), (1995), 2558.
- [3] C. Delmas, C. Fouassier and P. Hagemuller, *Physica 99B*, (1981), 81.
- [4] S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (3), (1976), 31.
- [5] G. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 348, (1966), 246.
- [6] P. Strobel and B. Lambert-Andron, *J. Solid State Chem.*, 75, (1988), 90.
- [7] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst. B*, 25, (1969), 925.

Chapitre IV

*« Influence des conditions de
synthèse sur la structure
et les défauts de Li_2MnO_3 »*

Chapitre IV - Influence des conditions de synthèse sur la structure et les défauts dans Li_2MnO_3

I – Introduction

Dans ce quatrième chapitre nous nous intéressons à l'influence des conditions de synthèse sur la structure et les défauts de Li_2MnO_3 . Nous montrerons en effet que la nature des voies de synthèse utilisées ainsi que les températures des traitements thermiques effectués sont des paramètres essentiels pour contrôler la présence de défauts dans notre composé modèle Li_2MnO_3 . Nous combinons les différentes techniques, d'analyses chimiques, d'analyses thermiques, de diffraction des rayons X ainsi que de diffraction des électrons pour étayer cette étude.

II – Synthèse des échantillons

Les quatre matériaux présentés ici ont été obtenus selon deux voies de synthèse : (i) par coprécipitation classique et (ii) par une réaction en deux étapes consistant en la synthèse préalable du précurseur $\text{MnO}(\text{OH})$ par voie hydrothermale suivie d'une réaction solide-solide entre ce précurseur et l'hydroxyde de lithium LiOH en présence d'air.

La coprécipitation classique consiste à ajouter au goutte à goutte une solution aqueuse de nitrate de manganèse, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (1M), dans une solution basique d'hydroxyde de lithium LiOH (1M) / hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) (3M) maintenue sous agitation magnétique. Les volumes des deux solutions ont été ajustés en tenant compte de leur concentration de façon à assurer la stœchiométrie, c'est-à-dire un rapport Li / Mn égal à 2. La solution de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (1M) a été préalablement préparée par dissolution de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98% Fluka), et le mélange LiOH (1M) / (NH_4OH) (3M) par dissolution des produits commerciaux LiOH (1M) (98% Alfa Aesar) et (NH_4OH) (3M) (28-30 % J.T. Baker). Le précipité ainsi obtenu de couleur marron est ensuite séché à 80°C sous vide au rotavapor, broyé puis calciné sous air à 650°C pendant 12 heures de façon à assurer la décomposition des nitrates et la formation de l'oxyde lamellaire lithié. Deux échantillons sont finalement obtenus après un second traitement thermique sous air pendant 24 heures, à 650°C pour le premier et à 850°C pour le second. Les poudres sont finalement lavées à l'eau distillée puis à l'éthanol et séchées à l'étuve à 80°C .

La seconde synthèse en deux étapes a été effectuée selon Zhang et al. [1]. Elle consiste, dans sa première étape, à disperser 5 g de permanganate de potassium (KMnO_4) dans 400 ml d'eau distillée auxquels sont ajoutés 5 ml d'éthanol. La solution maintenue en autoclave à 100°C pendant 24 heures conduit à la formation d'une poudre nanométrique d'oxy-hydroxyde de manganèse, $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$.

L'oxy-hydroxyde ainsi préparé est ensuite lavé successivement à l'eau distillée puis à l'acétone puis placé à l'étuve à 80°C pendant une durée suffisamment longue pour en assurer le bon séchage, environ 60 heures. Ce composé est ensuite broyé avec un excès d'hydroxyde de lithium LiOH dans des proportions telles que le ratio molaire Li/Mn soit égal à 2.1 pour assurer la bonne composition chimique du matériau en dépit d'une légère sublimation de lithium pendant le traitement thermique appliqué. Finalement la poudre est lavée avec de l'eau distillée puis de l'éthanol pour éliminer l'excès d'hydroxyde de lithium qui n'aurait pas

réagi puis séchée à 80°C . Deux échantillons sont ainsi obtenus après un second traitement thermique réalisé pendant 4 heures à 800°C ou à 900°C .

III – Suivi de la formation de Li_2MnO_3 par analyses thermiques

Afin de comprendre comment et à quelle température le composé Li_2MnO_3 se forme, des analyses thermiques ont été pratiquées d'une part sur chacun des précurseurs LiOH et $\text{MnO}(\text{OH})$, puis d'autre part sur le mélange des deux.

III- 1 Etude de la stabilité thermique du précurseur LiOH

Les courbes d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle enregistrées lorsque LiOH est chauffé sous oxygène jusqu'à 1200°C , puis refroidi jusqu'à la température ambiante à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sont présentées à la **Figure 1**. Ces courbes mettent en évidence deux phénomènes :

- le premier à environ 520°C : transformation de LiOH en Li_2O selon la réaction $2 \text{LiOH} \longrightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ qui représente une perte de masse d'environ 37.6% en bon accord avec la perte observée expérimentalement,
- le second à environ 1050°C : fusion de Li_2O .

La lente perte de masse continue observée après la fusion de Li_2O est liée à sa légère vaporisation.

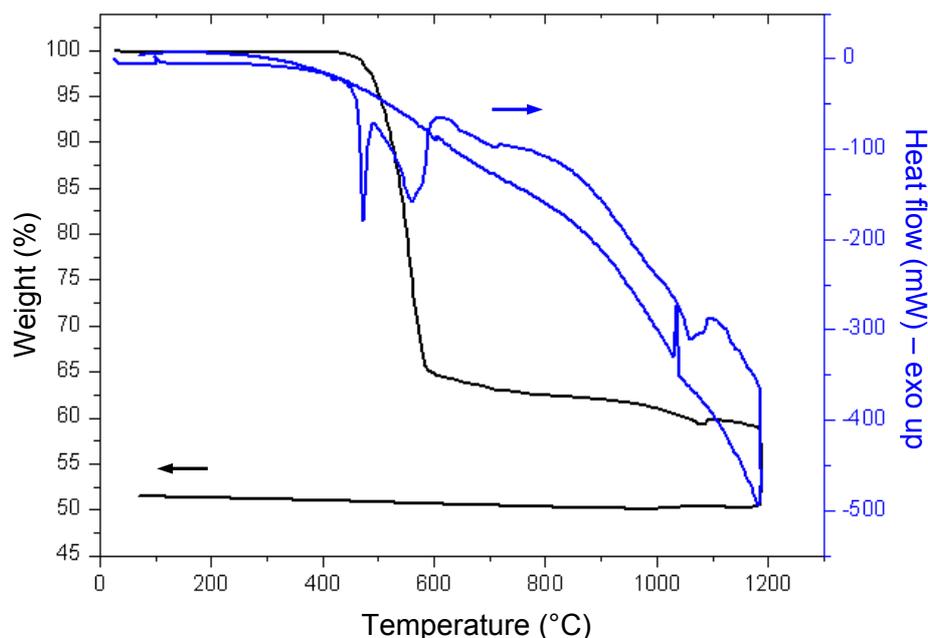


Figure 1. Courbes d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle obtenues pour le composé LiOH et réalisées à une vitesse constante de chauffe et de refroidissement de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, sous oxygène.

III- 2 Etude de la stabilité thermique du précurseur $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$

Les courbes d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle enregistrées lorsque le précurseur $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ est chauffé sous oxygène jusqu'à 1200°C puis refroidi jusqu'à la température ambiante à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sont présentées à la **Figure 2**. Un palier a été effectué à 100°C pendant 1 heure lors du chauffage. Ces courbes mettent en évidence les différents phénomènes suivants :

- Jusqu'à 100°C : déshydratation de $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$,
- Jusqu'à 650°C : formation de Mn_5O_8 qui commence déjà à s'oxyder en MnO_2 alors que toute la phase $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ ne s'est pas entièrement transformée en Mn_5O_8 . Cette étape conduit selon les travaux de Kholer et al [2] à la formation d'une intercroissance entre les phases MnO_2 et Mn_5O_8 .
- A 650°C : formation de Mn_2O_3 ,
- A 950°C : formation de Mn_3O_4 ,
- A 1100°C : formation de MnO ,

Le MnO légèrement sous stoechiométrique se réoxyde lors du refroidissement (prise de 2 % en masse).

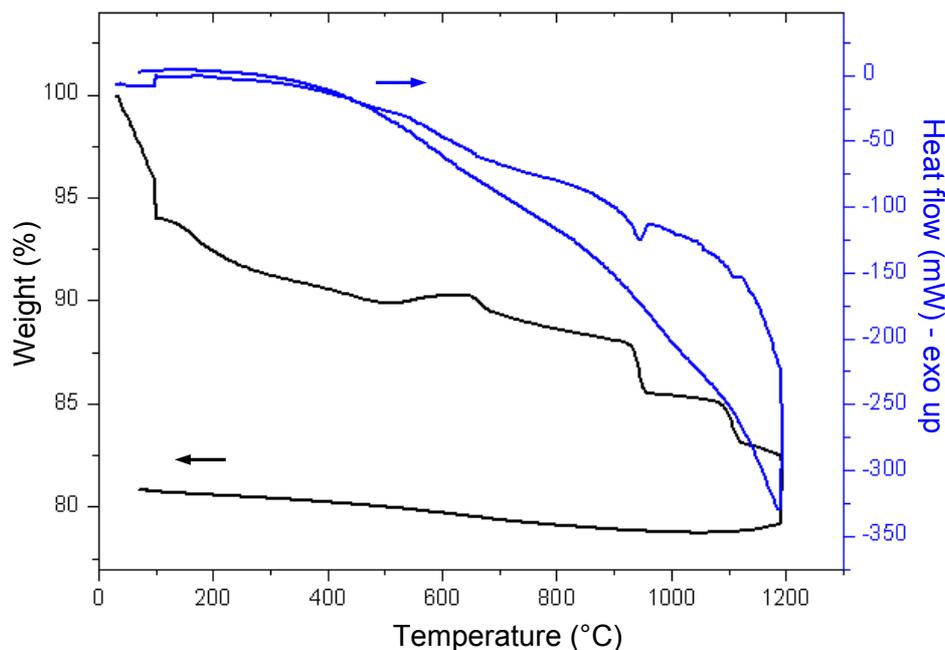


Figure 2. Courbes d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle obtenues pour le composé $\text{MnO}(\text{OH})$ et réalisées à une vitesse constante de chauffe et de refroidissement de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, sous oxygène.

III- 3 Etude de la stabilité thermique du mélange des deux précurseurs LiOH et $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur un mélange $\text{LiOH} - \gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ en proportion molaire telle que le rapport molaire Li/Mn est égal à 2.3, de façon à suivre la formation de Li_2MnO_3 se produisant lors de la seconde étape de la synthèse par la voie solide-solide. La courbe correspondante est présentée à la **Figure 3**. La désorption d'eau de la phase $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ est à l'origine de la première perte de masse ($\approx 7\%$ wt.) observée jusqu'à $\approx 100^\circ\text{C}$. Une seconde perte de masse qui se produit entre $\approx 100^\circ\text{C}$ jusqu'à $\approx 430^\circ\text{C}$ peut être attribuée au départ de groupements $-\text{OH}$ de la phase $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ [3] qui conduit, comme reporté par Kohler et al. à la formation d'une intercroissance entre les phases $\beta\text{-MnO}_2$ et Mn_5O_8 [2]. D'après la perte de masse observée expérimentalement ($\approx 4\%$ wt. de la masse de départ et environ $\approx 7.3\%$ wt. de la masse de phase $\gamma\text{-MnOOH}$), la réaction se produirait selon la réaction suivante:



Ensuite, entre $\approx 430^\circ\text{C}$ et $\approx 550^\circ\text{C}$, la perte de masse brutale, $\approx 9.5\%$ wt. de la masse de départ, est associée à la formation de Li_2MnO_3 à partir du mélange 2.3 $\text{LiOH} / 0.16 \text{MnO}_2 / 0.168 \text{Mn}_5\text{O}_8$, la perte de masse théorique étant $\approx 9.6\%$ wt. Le plateau observé au dessus de

550°C montre finalement que Li_2MnO_3 est stable jusqu'à $\approx 800^\circ\text{C}$. La perte de masse se produisant au delà de cette température est associée à une perte de lithium et d'oxygène et sera l'objet de l'étude du chapitre VI. Cette analyse thermogravimétrique révèle donc que Li_2MnO_3 peut être obtenu par réaction entre LiOH et $\gamma\text{-MnO(OH)}$ lorsqu'ils sont portés au moins à 550°C . Ainsi, les quatre échantillons synthétisés sont pour deux d'entre eux dans le domaine de stabilité thermique de Li_2MnO_3 et à sa limite pour les deux autres.

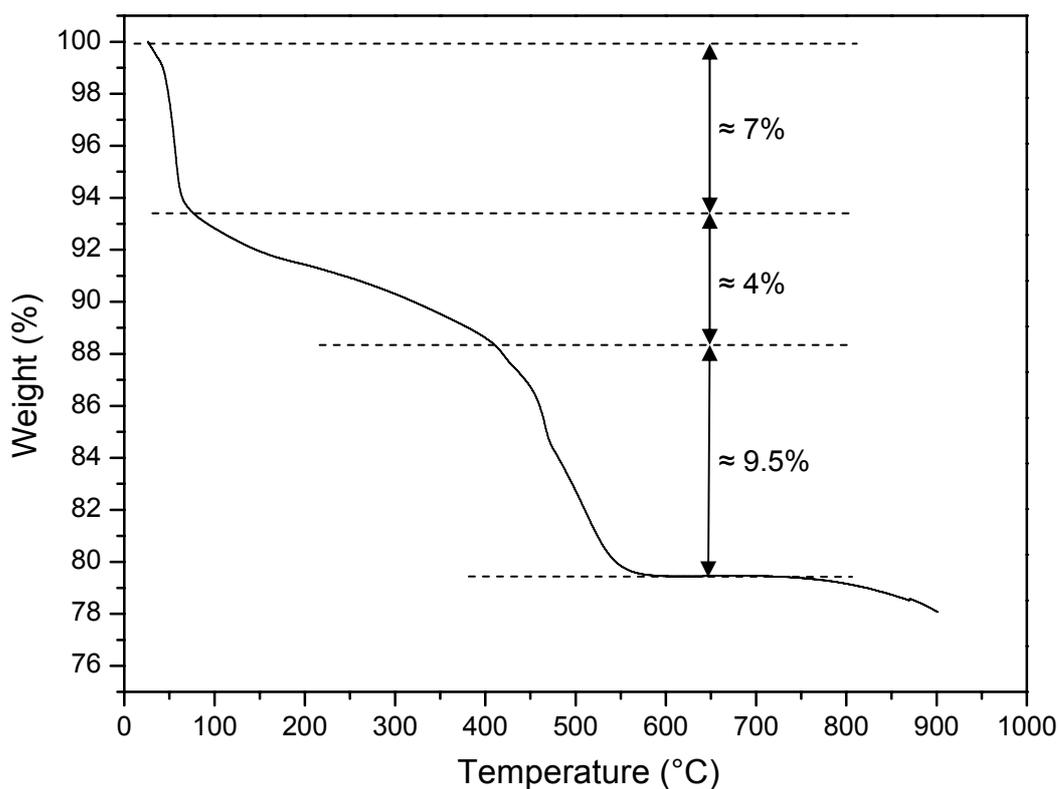


Figure 3. Courbe d'analyse thermogravimétrique obtenue pour un mélange $\text{LiOH} / \gamma\text{-MnO(OH)}$ en proportions molaires 2.3:1 et réalisée à une vitesse constante de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, sous oxygène.

IV – Caractérisations physico-chimiques des composés Li_2MnO_3 synthétisés

IV-1 Analyse des diffractogrammes de rayons X en fonction des conditions de synthèse

Les diagrammes de diffraction des rayons X des quatre échantillons sont comparés à la **Figure 4**. Toutes les réflexions peuvent s'indexer dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/m$. Lorsque la synthèse est réalisée à haute température (900°C), les pics sont très fins en bon accord avec l'obtention d'une phase bien cristallisée. Un élargissement est observé lorsque la température de synthèse diminue, et plus particulièrement pour les réflexions présentes dans le domaine angulaire $20 - 34^\circ 2\theta_{\text{Cu}}$, c'est-à-dire les réflexions (020), (110), (-111), (021) et (111) qui sont caractéristiques des plans présentant l'ordre lithium/manganèse. Il est à remarquer que le diagramme de la poudre obtenue par coprécipitation et recuite à 650°C pendant 24 heures présente quant à lui un élargissement tellement important que les réflexions (020), (110) et (-111) sont complètement convoluées, un unique pic très asymétrique et très diffus dans son pied est observé.

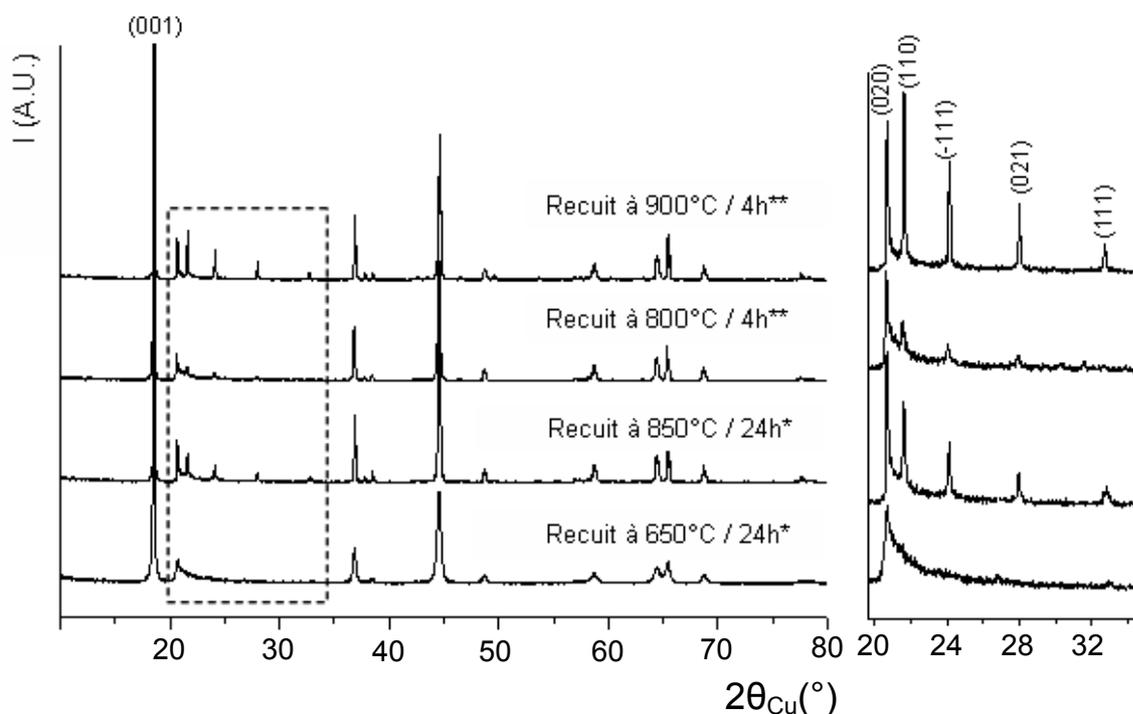


Figure 4. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les échantillons Li_2MnO_3 obtenus selon les deux voies de synthèse (*par coprécipitation, **par la voie solide-solide).

IV-2 Dosages chimiques et redox

Les résultats des dosages chimiques réalisés par ICP ainsi que des dosages redox réalisés par iodométrie sont présentés dans le **Tableau 1**. Les trois poudres synthétisées aux températures les plus basses ($\leq 850^\circ\text{C}$) présentent des degrés d'oxydation moyens du manganèse proche de 4 et des rapports Li / Mn proches de 2. Les formules chimiques déduites de ces mesures sont donc très voisines de celle attendue. Conformément à l'analyse thermogravimétrique discutée précédemment, l'échantillon obtenu par voie solide-solide et recuit à 900°C présente un léger défaut en lithium et en oxygène. L'origine de cet écart à la composition idéale sera étudiée au chapitre VI.

Synthèse	Traitement thermique	Degré d'oxydation moyen du manganèse	Rapport molaire Li / Mn	Formule chimique
Coprécipitation	$650^\circ\text{C} / 24\text{h}$	4.02	2.01	$\text{Li}_{2.01}\text{MnO}_{3.01}$
	$850^\circ\text{C} / 24\text{h}$	4.05	2.04	$\text{Li}_{2.04}\text{MnO}_{3.04}$
Solide-solide	$800^\circ\text{C} / 4\text{h}$	4.10	1.97	$\text{Li}_{1.97}\text{MnO}_{3.03}$
	$900^\circ\text{C} / 4\text{h}$	3.85	1.96	$\text{Li}_{1.96}\text{MnO}_{2.91}$

Tableau 1. Degré d'oxydation moyen du manganèse, rapport molaire Li/Mn et formule chimique déterminée pour ces échantillons Li_2MnO_3 obtenus selon différentes conditions de synthèse.

IV-3 Analyse de la microstructure par Microscopie Electronique à Balayage

La taille ainsi que la morphologie des particules primaires et des agglomérats ont été analysées par microscopie électronique à balayage. La **Figure 5** donne une comparaison des micrographies MEB observées pour les quatre échantillons Li_2MnO_3 obtenus selon les différentes conditions de synthèse. Quelles que soient la voie de synthèse et la température de recuit, le matériau est constitué d'agglomérats de tailles variables allant de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ à $100\ \mu\text{m}$. La taille des particules primaires obtenues par coprécipitation est $\approx 30\ \text{nm}$ dans le cas de la poudre recuite à 650°C pendant 24 heures, alors qu'elle est de l'ordre de $500\ \text{nm}$

dans le cas de la poudre recuite à 850°C pendant 24 heures. La morphologie des particules évolue aussi d'une forme quasi-sphérique à 650°C vers une forme plus anisotrope en plaquettes à 850°C . La taille des particules primaires obtenues par la voie solide-solide est légèrement inférieure à $1\ \mu\text{m}$ dans le cas de la poudre recuite 4 heures à 800°C tandis qu'elle devient légèrement supérieure à $1\ \mu\text{m}$ dans le cas de la poudre recuite à 900°C pendant 4 heures. La morphologie en plaquettes est encore plus marquée dans le cas de la synthèse réalisée à 900°C pendant 4 heures.

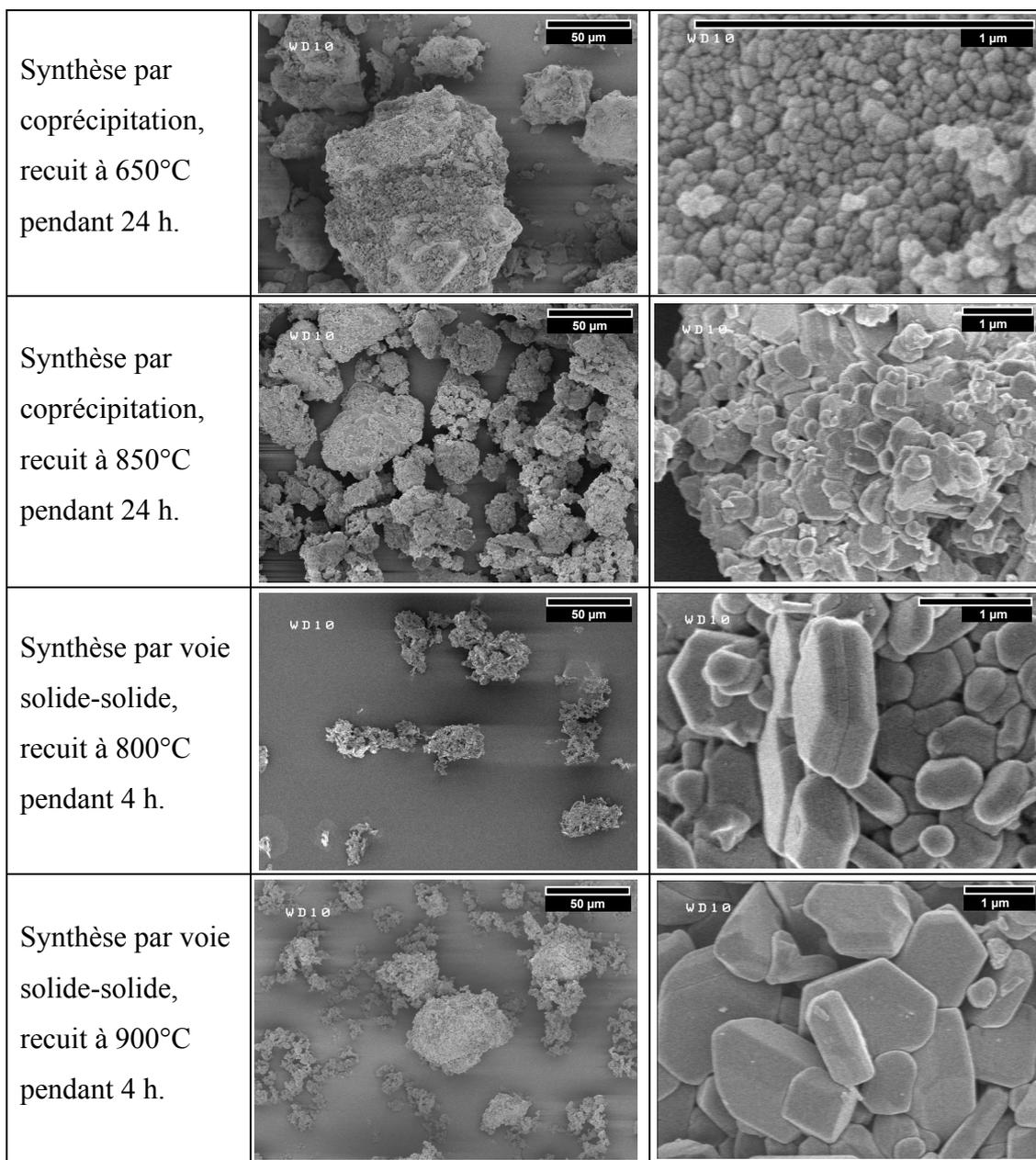


Figure 5. Micrographies MEB observées pour les échantillons Li_2MnO_3 obtenus selon différentes conditions de synthèse.

V – Caractérisation structurale des composés Li_2MnO_3 synthétisés

V-1 Affinement des diffractogrammes de rayons X

Ces quatre diagrammes ont été affinés par la méthode de Rietveld en respectant rigoureusement, pour tous, les mêmes étapes que celles décrites ci-après pour l'échantillon synthétisé à 900°C pendant 4 heures par la voie solide-solide, matériau qui présente le diffractogramme le plus proche du composé Li_2MnO_3 « idéal ».

A cause de la présence de diffusion dans le domaine angulaire $20 - 34^\circ 2\theta_{\text{Cu}}$, le fond continu a été soigneusement modélisé en utilisant une interpolation entre des points sélectionnés du bruit de fond, puis le profil des raies (utilisation d'une fonction de type pseudo-Voigt) et les paramètres structuraux ont été affinés dans l'ordre suivant : (i) facteur d'échelle et correction du décalage du plan de référence de l'échantillon, (ii) paramètres de maille, (iii) paramètres décrivant le profil des raies, (iv) positions atomiques, (v) taux d'occupation des sites, (vi) paramètres isotropes d'agitation thermique (Biso.). 19 paramètres ont été finalement affinés (sur la base de 171 réflexions). Le premier affinement a été mené en considérant la distribution cationique idéale, donc selon la formule $\{(\text{Li}_2)_{2c}(\text{Li}_4)_{4h}\}_{\text{interfeuille}}\{(\text{Li}_2)_{2b}(\text{Mn}_4)_{4g}\}_{\text{feuille}}(\text{O}_{12})_{4i,8j}$. Les paramètres isotropes d'agitation thermique du lithium sur les sites 2c, 4h et 2b étaient respectivement égaux à $2.2(9) \text{ \AA}^2$, $-3.7(5) \text{ \AA}^2$ et $-5.2(2) \text{ \AA}^2$, celui du manganèse sur le site 4g à $0.55(5) \text{ \AA}^2$ et ceux de l'oxygène sur les sites 4i et 8j respectivement égaux à $0.2(2) \text{ \AA}^2$ et $0.2(1) \text{ \AA}^2$. Les facteurs de mérite ainsi obtenus en tenant compte de la contribution de Bragg étaient $R_{\text{wp}} = 29.7 \%$ et $R_{\text{Bragg}} = 11.5 \%$ avec $S_{\text{cor}} = 3.02$. Ces valeurs très significativement négatives obtenues pour les Biso du lithium sur les sites 4h et 2b suggèrent un déficit de densité électronique, qui nous a conduit à considérer un échange possible entre les ions des sites 4g et 4h d'une part et entre les ions des sites 2b et 4g d'autre part. L'affinement a donc été reconduit en considérant la formule $\{(\text{Li}_2)_{2c}(\text{Li}_{4-y}\text{Mn}_y)_{4h}\}_{\text{interfeuille}}\{(\text{Li}_{2-z}\text{Mn}_z)_{2b}(\text{Mn}_{4-y-z}\text{Li}_{y+z})_{4g}\}_{\text{feuille}}(\text{O}_{12})_{4i,8j}$. Les 4 sites cristallographiques cationiques ont toujours été considérés comme totalement occupés. Les taux d'occupation des sites et les facteurs d'agitation thermique isotropes ne pouvant être libérés simultanément sous peine de provoquer la divergence de l'algorithme, les Biso. du lithium ont été fixés à 1.0 \AA^2 , ceux du manganèse à 0.5 \AA^2 et ceux de l'oxygène à 0.8 \AA^2 en accord avec ceux déjà reportés pour des matériaux lamellaires similaires de structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [4]. La comparaison des diffractogrammes expérimental et calculé est présentée à la **Figure 6** et les paramètres affinés sont donnés dans le **Tableau 2**. En dépit d'une assez

bonne minimisation entre les intensités observées et calculées, l'affinement du profil de certaines raies et les facteurs de mérite restent relativement mauvais. Ceci est dû à un élargissement des réflexions dont l'évolution n'est pas monotone en fonction de $2\theta_{\text{Cu}}$ et notamment à l'élargissement important des pieds des pics (020) et (110) comme mis en évidence par l'agrandissement du domaine angulaire $20 - 34^\circ 2\theta_{\text{Cu}}$. Les paramètres de maille affinés sont proches de ceux reportés par Strobel et al. [5] sur monocristal. Le taux d'échange déduit de l'affinement entre les ions manganèse du feuillet (site 4g) et les ions lithium de l'interfeuillet (site 4h) peut être considéré comme nul, en effet seulement ≈ 0.06 ions ($\approx 0.1\%$) sont échangés entre ces sites alors que ≈ 0.29 ions ($\approx 14.6\%$) sont échangés entre le site 4g du manganèse et le site 2b du lithium au sein d'un plan ordonné ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$).

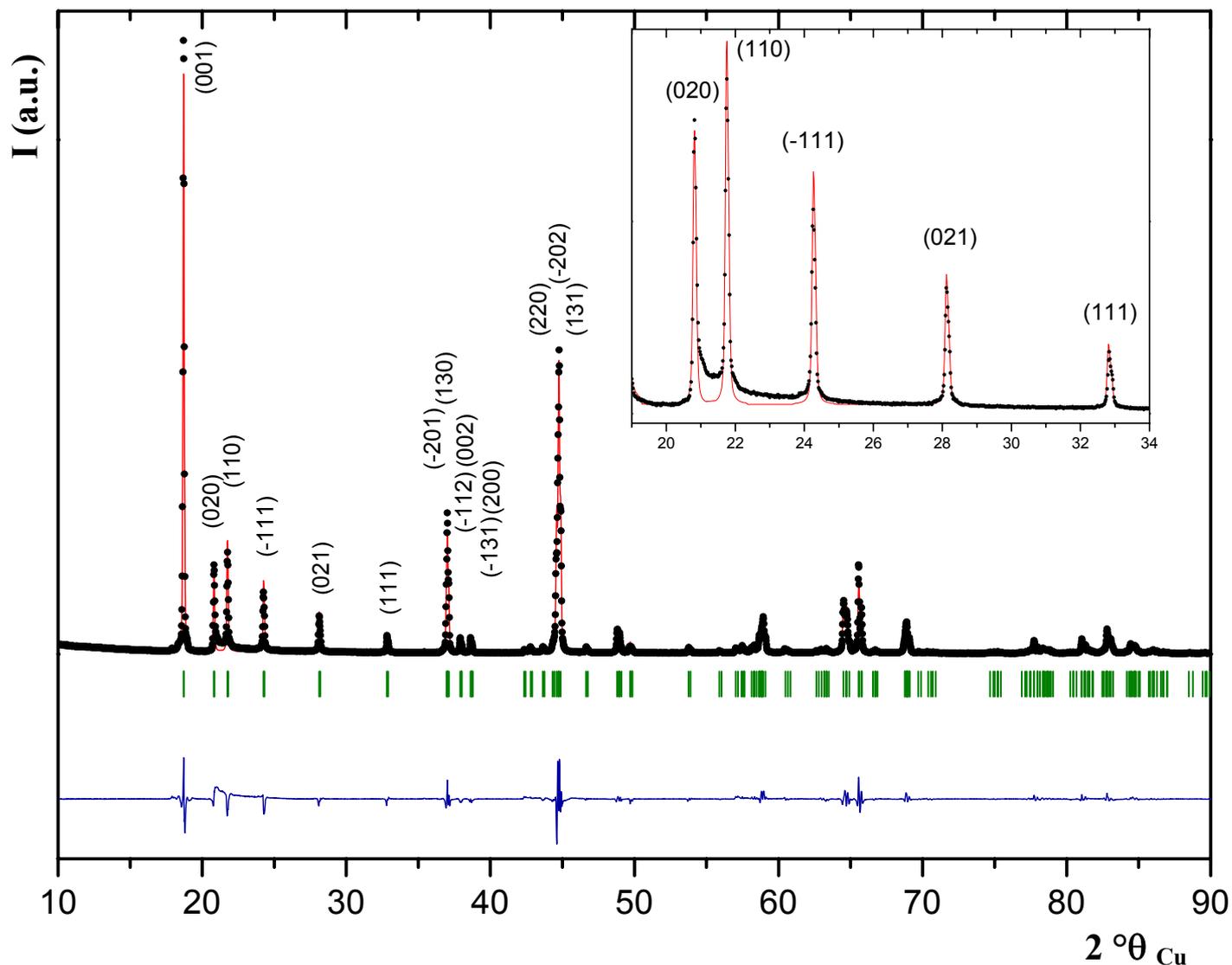


Figure 6. Affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de Li_2MnO_3 synthétisé par la voie solide-solide et recuit à 900°C pendant 4 heures. Le détail des réflexions liées à l'ordre Li/Mn dans les plans ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) est donné en encart. Le domaine angulaire $90 - 120^\circ$ (2θ) n'est pas présenté pour élargir la figure.

Li_2MnO_3 synthétisé à 900°C pendant 4 heures par la voie solide-solide						
Groupe d'espace: $C2/m$		Contraintes :				
a = 4.9292(2) Å		• Tous les sites sont complètement occupés				
b = 8.5315(2) Å		• Echange Li / Mn entre les sites 4g et (2b, 4h)				
c = 5.0251(1) Å		• Composition chimique contrainte à celle de Li_2MnO_3				
$\beta = 109.337(2)^\circ$						
Atome	Site	Positions de Wyckoff			Taux d'occupation	B_{iso} (Å ²)
Li (1)	2b	0	1/2	0	0.854(4)	1
Mn (1)	2b	0	1/2	0	0.146(4)	1
Li (2)	2c	0	0	1/2	1	1
Li (3)	4h	0	0.681(2)	1/2	0.986(3)	1
Mn (2)	4h	0	0.681(2)	1/2	0.014(3)	1
Li (4)	4g	0	0.1687(3)	0	0.087(5)	0.5
Mn (3)	4g	0	0.1687(3)	0	0.913(5)	0.5
O (1)	4i	0.224(2)	0	0.225(1)	1	0.8
O (2)	8j	0.253(1)	0.3230(6)	0.2275(9)	1	0.8
Paramètres du profil						
Fonction de type Pseudo-Voigt						
PV = $\eta L + (1-\eta)G$		$\eta = 0.63(2)$				
Paramètres de la fonction de Cagliotti		U = 0.015(3) ; V = 0.015(3); W = 0.0034(5)				
Facteurs de mérite conventionnels avec contribution de Bragg						
Rwp = 27.8 % ; R_{Bragg} = 7.8 % ; Scor = 2.99						

Tableau 2. Paramètres obtenus d'après l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre Li_2MnO_3 synthétisée par la voie solide-solide et recuite à 900°C pendant 4 heures.

Le **Tableau 3** récapitule les paramètres structuraux ainsi que les paramètres de maille issus des affinements par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X obtenus pour chacune des poudres. En fonction des conditions de synthèse, les taux d'occupation des sites présentent des variations significatives. Plus la température de traitement thermique est basse, plus la quantité d'ions manganèse dans l'interfeuillelet ($y/6$) est importante et plus la quantité d'ions manganèse présents dans les sites du lithium des feuillet ($z/2$) est élevée. Une augmentation de la température ou de la durée du traitement thermique tend donc à favoriser la formation d'un matériau plus proche du matériau idéal, c'est-à-dire possédant une distribution de cations en accord avec la formule $\{(\text{Li}_2)_{2c}(\text{Li}_4)_{4h}\}_{\text{interfeuillelet}}\{(\text{Li}_2)_{2b}(\text{Mn}_4)_{4g}\}_{\text{feuillelet}}(\text{O}_{12})_{4i,8j}$. Néanmoins, quelles que soient les conditions de synthèse choisies, ces échanges Li/Mn restent significatifs, particulièrement entre les sites 2b du lithium et 4g du manganèse dans le feuillet (≈ 15 at.%).

Synthèses	Paramètres de mailles				y	z	Pourcentage de Mn dans l'interfeuillelet (at. %)	Pourcentage de Mn en site du Li dans les feuillet (at. %)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)				
Coprécipitation 650°C / 24h	4.9368(7)	8.517(1)	5.0195(8)	109.11(1)	0.320	0.712	5.3	35.6
Coprécipitation 850°C / 24h	4.9288(5)	8.5298(7)	5.0265(5)	109.216(7)	0.079	0.491	1.3	24.5
Solide-solide 800°C / 4h	4.9307(6)	8.531(1)	5.0242(6)	109.20(1)	0.097	0.589	1.6	29.5
Solide-solide 900°C / 4h	4.9292(2)	8.5315(3)	5.0251(5)	109.337(3)	0.056	0.292	0.1	14.6

Tableau 3. Paramètres structuraux caractéristiques des différents échantillons de Li_2MnO_3 et déduits à partir de l'affinement par la méthode de Rietveld de leur diffractogramme de rayons X selon la formule $\{(\text{Li}_2)_{2c}(\text{Li}_{4-y}\text{Mn}_y)_{4h}\}_{\text{interfeuillelet}}\{(\text{Li}_{2-z}\text{Mn}_z)_{2b}(\text{Mn}_{4-y-z}\text{Li}_{y+z})_{4g}\}_{\text{feuillelet}}(\text{O}_{12})_{4i,8j}$.

V-2 Simulations des diffractogrammes de rayons X

Comme détaillé au chapitre III, dans un cristal parfait de Li_2MnO_3 , tous les plans ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) sont toujours empilés le long de l'axe c monoclinique selon le même vecteur d'empilement, autrement dit, un plan ordonné ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) se déduit du plan ordonné

le plus proche par la translation définie par ce vecteur. Les affinements effectués précédemment ont été menés en considérant cette hypothèse. Toutefois, comme proposé par Lang [6] et plus récemment par Bréger et al. [7], deux autres vecteurs d'empilement peuvent être rencontrés. La répétition systématique de l'un ou l'autre des 3 vecteurs conduit à la formation de la structure idéale de Li_2MnO_3 . Cependant Bréger et al. ont montré que si ces trois vecteurs interviennent aléatoirement, cela conduit à la formation de séquences d'empilement très proches en énergie de la séquence d'empilement parfaite (1 à 2 meV de différence). C'est l'alternance de ces 3 vecteurs d'empilement qui crée ce qui est qualifié dans toute la suite de cette étude de « fautes d'empilement ». Une faute d'empilement implique un changement dans la direction d'empilement des feuillets, elle n'implique pas de rupture de la continuité du réseau anionique mais induit un glissement relatif des plans ordonnés $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ par rapport au plan ordonné précédent dans la séquence d'empilement.

L'influence de telles fautes d'empilement sur le diagramme de diffraction des rayons X de Li_2MnO_3 a été étudiée en effectuant des simulations de diagrammes calculés pour des matériaux présentant des empilements fautés de plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$). Selon le principe de fonctionnement de DIFFaX, un bloc constitué d'un feuillet et d'un interfeuillet a été décrit dans un système orthogonal (orthorhombique), sa définition précise est reportée en annexe. Un cristal infini est alors créé en empilant successivement ce bloc selon l'un ou l'autre des trois vecteurs d'empilement dont les coordonnées sont (0; 0; 1) (1/2; 1/6; 1) et (1/6; 1/6; 1) dans le système monoclinique. Les diagrammes de diffraction de rayons X de matériaux fautés ont ainsi été calculés pour des probabilités de fautes allant de 67% à 0% (du désordre à l'ordre) par pas de 2%, voir **Figure 7**, de façon à comparer ces diagrammes calculés avec les diagrammes expérimentaux et à déterminer avec une assez bonne précision la quantité de fautes présentes dans les différents matériaux synthétisés. Cette détermination s'est appuyée notamment sur la comparaison des intensités relatives ainsi que des profils des réflexions (110) et (020). La comparaison des diffractogrammes calculés pour un taux déterminé de fautes avec les diagrammes expérimentaux présentant cette même proportion de fautes est donnée à la **Figure 8**. Il ressort de ces simulations que des fautes dans l'empilement des plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) induisent bien un élargissement des réflexions dans le domaine angulaire $20 - 34^\circ 2\theta_{\text{Cu}}$ et que par conséquent une augmentation de la température de recuit induit lors de la synthèse de Li_2MnO_3 une diminution du taux de fautes d'empilement.

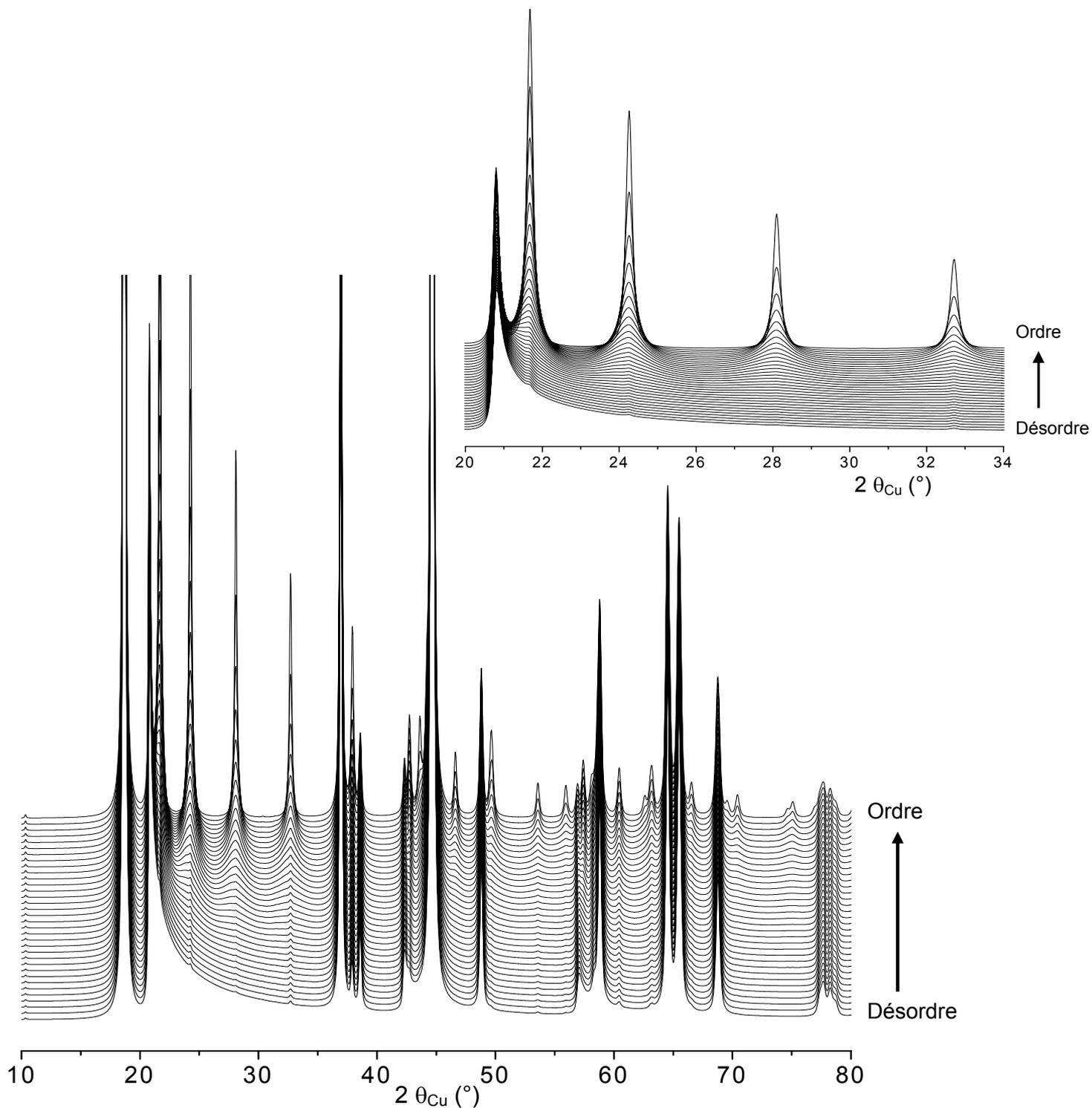


Figure 7. Influence du désordre d'empilement des plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) sur l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X de Li_2MnO_3 .

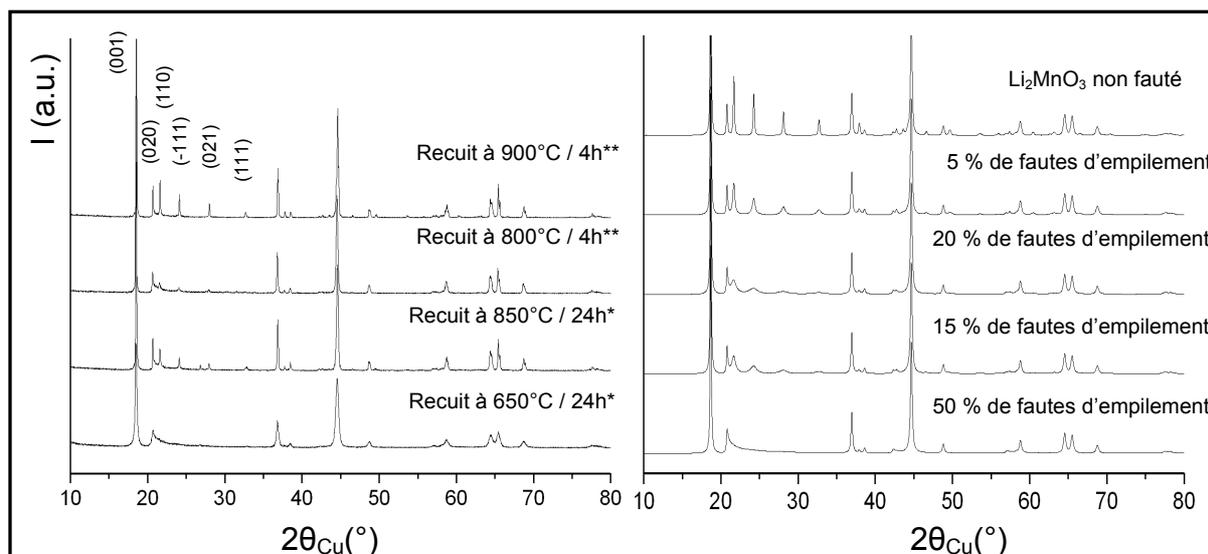


Figure 8. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux enregistrés pour les différentes poudres avec ceux simulés pour un taux de fautes déterminé dans l'empilement des feuillets cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$).

*coprecipitation

**synthèse par voie solide-solide.

Il est remarquable que le taux de fautes d'empilement évolue de façon similaire et proportionnellement avec le taux d'échange entre les ions lithium du site 2b et manganèse du site 4g présents au sein des feuillets ; quand le taux de fautes diminue, le taux d'échange diminue et réciproquement. Ce résultat suggère que cet échange Li/Mn quantifié par l'affinement par la méthode de Rietveld n'est pas lié à un désordre partiel entre les deux sites 2b et 4g dans chaque feuillet mais à un désordre dans l'empilement des plans ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) selon l'axe c. En effet, une faute d'empilement localisée se traduit par un glissement de tous les cations d'un plan ordonné ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) dans le plan (a, b) et conduit donc à une modification des taux d'occupation des ions en site 2b et en site 4g quand la maille cristalline est décrite comme un modèle structural dans lequel tous les plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) s'empilent toujours selon le même vecteur d'empilement. Ces fautes d'empilement conduisent ainsi à un échange statistique apparent entre les deux sites qui sont en réalité uniquement occupé soit par le lithium pour le site 2b, soit par le manganèse pour le site 4g.

Par ailleurs, la forme des pics présente des variations importantes en fonction de la réflexion à mesure que le taux de fautes d'empilement augmente. Les réflexions (020) et (110) présentent par exemple un élargissement important accompagné d'une inversion de leurs intensités relatives. Le profil de raie expérimental ne peut pas être modélisé

correctement par une fonction de type pseudo-Voigt, induisant ainsi un désaccord important entre les profils de raies expérimental et calculé qui peut entraîner des modifications dans les taux d'occupation, dans le but unique de minimiser - par le calcul - la différence $I_{\text{obs}}-I_{\text{calc}}$. De ce fait, la distribution de la densité électronique entre les sites du feuillet et ceux de l'interfeuillet pourraient ainsi être affectée par cet artefact de calcul et la présence de manganèse dans l'espace interfeuillet – qui reste faible – n'a selon nous aucune existence réelle.

V-3 Caractérisation par diffraction des électrons

Des clichés de diffraction des électrons ont été collectés pour les deux échantillons extrêmes selon l'axe de zone monoclinique [110], pour celui synthétisé par coprécipitation et recuit à 650°C pendant 24h et pour celui obtenu par voie solide-solide et recuit à 900°C pendant 4 heures. Ces clichés sont présentés à la **Figure 9**. Ils présentent tous deux des lignes diffuses parallèles à la direction c^* monoclinique. Ces lignes sont larges et ne présentent aucun spot pour le premier cliché ; elles sont par contre plus fines et moins intenses sur le second cliché et présentent des spots. Comme des fautes d'empilement des plans cationiques ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) existent le long de l'axe c monoclinique selon la diffraction des rayons X, la diffusion observée ici pourrait être à priori leur signature dans les clichés de diffraction électronique.

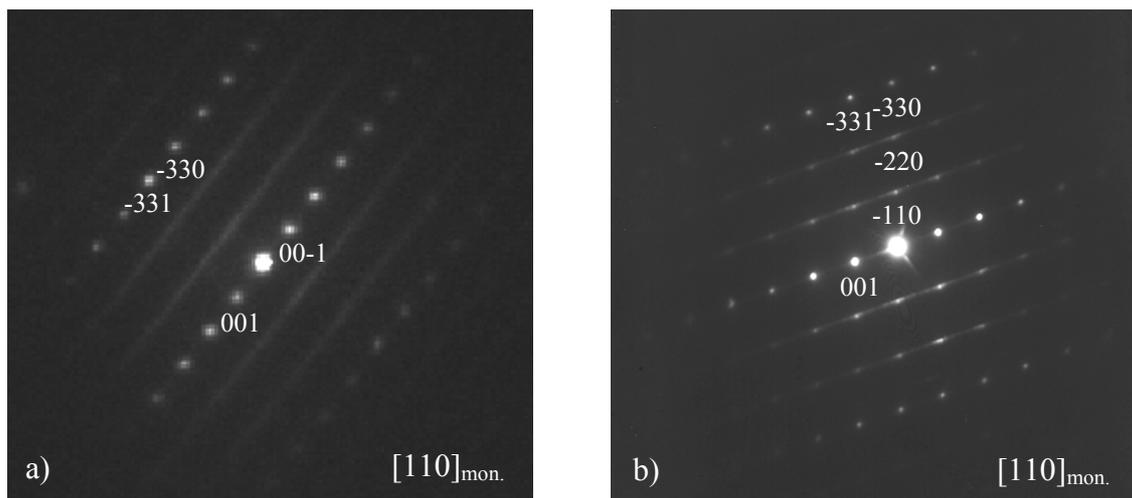


Figure 9. Comparaison des clichés de diffraction électronique obtenus selon l'axe de zone $[110]_{\text{mon.}}$. a) échantillon obtenu par coprécipitation et recuit à 650°C pendant 24h, b) échantillon obtenu par la voie solide-solide et recuit à 900°C pendant 4h.

De la même façon que pour les diagrammes de diffraction des rayons X, les clichés de diffraction électronique selon l'axe de zone $[110]_{\text{mon.}}$ ont été simulés pour des taux variables de fautes d'empilement. Ces clichés simulés sont présentés à la **Figure 10**. Il ressort que les spots affectés par la diffusion orientée selon l'axe c^* , deviennent de plus en plus étendus et finissent par former une ligne continue d'égale intensité sur toute sa longueur quand le taux de fautes d'empilement est maximal. La position des lignes diffuses confirme que les plans cationiques ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) sont bien ordonnés quels que soient le mode de synthèse et la température du traitement thermique utilisés. Sur le cliché expérimental de la **Figure 9b**, les spots devenant bien discernables traduisent le fait que les plans cationiques ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) s'empilent préférentiellement suivant le vecteur d'empilement $(0;0;1)$ dans la description monoclinique. Cependant, la diffusion qui reste visible met en évidence un désordre partiel dans l'empilement de ces plans ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) selon l'axe c monoclinique.

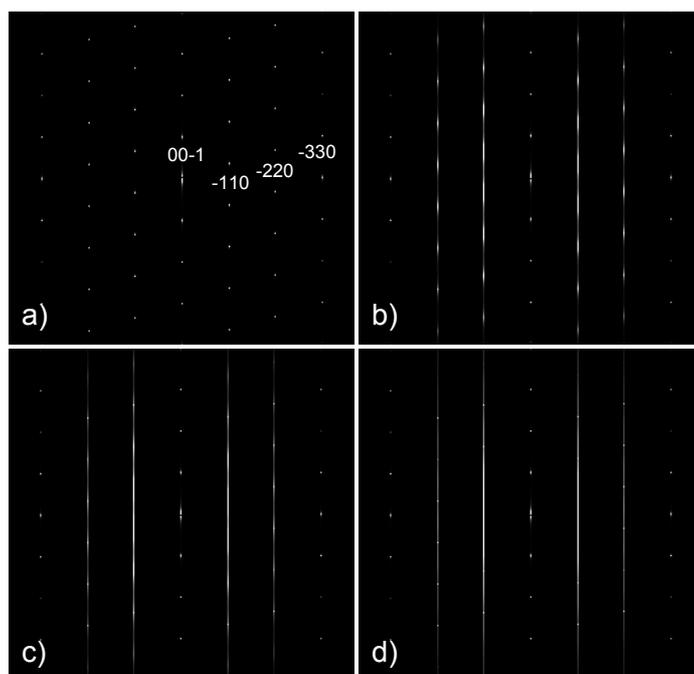


Figure 10. Influence de fautes d'empilement des plans $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ sur les clichés de diffraction électronique de Li_2MnO_3 selon l'axe de zone $[110]$ monoclinique pour:
a) aucune faute, b) 30% de fautes, c) 50% de fautes, d) 67% de fautes.

VI – Contribution à la compréhension de la structure des matériaux de type $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0$ et $x = 0.12$)

A partir des évolutions structurales qui ont pu être mises en évidence dans le matériau Li_2MnO_3 en fonction des différentes synthèses, les propriétés structurales des matériaux de formule $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ avec $x = 0$ et 0.12 , précédemment étudiés au laboratoire par N. Tran, peuvent être clarifiées. Comme le montre la **Figure 11**, l'existence de lignes de diffusion y a été mise en évidence. Divisant par 3 l'espace entre les deux rangées non diffuses, la position de ces lignes parallèles à l'axe c^* dans le réseau réciproque hexagonal a conduit à proposer une surstructure $(\sqrt{3}.a_{\text{hex}} \times \sqrt{3}.a_{\text{hex}})$ dans les plans (a ;b). Notons toutefois que la composition chimique de ces matériaux ne permet pas l'établissement d'un ordre parfait dans l'intégralité de chaque plan [8, 9]. En effet, pour $x = 0$, il a été montré que la composition du feuillet est $\text{Li}^{+}_{0.14}\text{Ni}^{2+}_{0.114}\text{Ni}^{3+}_{0.24}\text{Mn}^{4+}_{0.374}\text{Co}^{3+}_{0.132}$ [10, 11]. La proportion des « gros cations » (Li^+ , Ni^{2+}), occupant un même site par rapport aux petits cations localisés sur le second site du feuillet est alors : $(\text{Li}^+, \text{Ni}^{2+}) / (\text{Ni}^{3+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Co}^{3+}) = 0.74$ alors que le rapport « gros cations » / « petits cations » engendrant l'ordre parfait est 0.5. Pour $x = 0.12$, ce même rapport devient 0.37. Lorsque $x = 0$, la continuité des lignes de diffusion traduit l'absence de corrélation entre les plans cationiques des feuillets. Pour $x = 0.12$, ces

lignes de diffusion sont toujours observées mais leur intensité n'est plus uniforme le long de c^* : l'intensité augmente là où les spots sont localisés dans le cliché correspondant de Li_2MnO_3 , soit celui selon l'axe de zone $[110]$. Ceci traduit un empilement des plans cationiques des feuillets qui tend vers celui existant dans Li_2MnO_3 recuit à haute température.

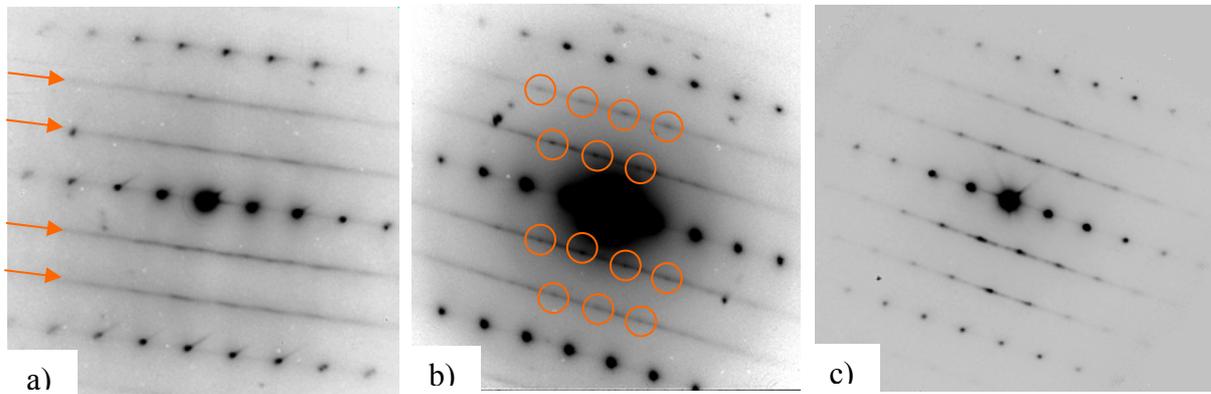


Figure 11. Comparaison des clichés de diffraction électronique obtenus en axe de zone $[1-10]_{\text{trig}}$ pour les matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ respectivement en a) et b) avec celui de Li_2MnO_3 synthétisé par la voie hydrothermale, recuit à 900°C pendant 4 heures en axe de zone $[110]_{\text{mono}}$ en c).

VII– Conclusion

Le composé Li_2MnO_3 a été synthétisé selon deux voies de synthèse différentes suivies de deux traitements thermiques. Nous avons montré que les évolutions des diffractogrammes de rayons X ainsi que des clichés de diffraction des électrons collectés à partir des différents composés synthétisés peuvent s'expliquer par la présence de fautes d'empilements des plans cationiques ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) ordonnés dans le matériau. Nous avons établi le lien entre les taux d'échange quantifiés par l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X entre le lithium et le manganèse des feuillets et ce désordre d'empilement. Ceci a été confirmé par les simulations de diagrammes de diffraction des rayons X ainsi que par des simulations de clichés de diffraction des électrons de matériaux dont l'empilement des feuillets est plus ou moins désordonné. Nous avons, en effet, montré que plus le matériau est synthétisé à haute température, moins le désordre d'empilement des feuillets est important. Néanmoins les diagrammes de diffraction des rayons X montrent clairement qu'il nous a été impossible de synthétiser un matériau idéal, c'est-à-dire exempt de fautes d'empilement via ces synthèses bien que la formule chimique de nos matériaux soit conforme à celle attendue, à l'exception du matériau synthétisé par la voie solide-solide et recuit 4h à 900°C . Cependant, en dépit de cet écart à la stoechiométrie de Li_2MnO_3 , c'est ce dernier matériau qui présente les propriétés structurales les plus proches du composé Li_2MnO_3 idéal : un compromis semble donc exister entre le respect de la composition chimique et l'ordre d'empilement des plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$).

Cette étude nous a permis de mieux comprendre les matériaux lamellaires riches en manganèse dont Li_2MnO_3 peut être considéré comme un modèle en ce qui concerne leur cristallographie. En effet, l'augmentation du rapport Li / M dans les matériaux de type $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ implique une augmentation de la concentration de lithium dans le feuillet et ainsi une augmentation de la taille des domaines ordonnés au sein de ces feuillets. Ceci a pour conséquence de favoriser la cohérence entre ces plans ordonnés le long de l'axe d'empilement.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] W. Zhang, Y. Liu, Z. Yang, S. Tang and M. Chen, *Solid State Com.*, 131, (2004), 441.
- [2] T. Kohler and T. Armbruster, *J. Solid State Chem.*, 133, (1997), 486.
- [3] R. Giovanoli, *Thermochimica Acta*, 234, (1994), 303.
- [4] C. Louchet-Pouillier, PhD thesis, University of Bordeaux 1, (2000).
- [5] P. Strobel and B. Lambert-Andron, *J. Solid State Chem.*, 75, (1988), 90.
- [6] G. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 348, (1966), 246.
- [7] J. Bréger, M. Jiang, N. Dupré, Y. S. Meng, Y. Shao-Horn, G. Ceder and C. P. Grey, *J. Solid State Chem.*, 178, (2005), 2575.
- [8] F. Weill, N. Tran, L. Croguennec and C. Delmas, *J. Power Sources*, 172, (2007), 893.
- [9] F. Weill, N. Tran, N. Martin, L. Croguennec and C. Delmas, *Electrochem. Solid State Lett.*, 10 (8), (2007), A194.
- [10] N. Tran, L. Croguennec, C. Jordy, Ph. Biensan and C. Delmas, *Solid State Ionics*, 176, (2005), 1539.
- [11] N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugère, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, *Electrochem. Soc.*, 153, 2, (2006), A261.

Annexe du chapitre IV : description des fichiers DIFFaX

Cette annexe décrit comment est défini le fichier utilisé par DIFFaX pour simuler le diffractogramme des rayons X ainsi que le cliché de diffraction des électrons simulant 10% de fautes d'empilement dans Li_2MnO_3 .

Les plans cationiques ordonnés $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ doivent pouvoir s'empiler selon 3 vecteurs différents : le vecteur $(-1/3 ; 0 ; 1)$ que nous considérerons comme conduisant à l'empilement idéal lorsqu'il est toujours répété, ainsi que les vecteurs $(-1/6 ; 1/6 ; 1)$ et $(1/6 ; 1/6 ; 1)$ qui engendrent ce que nous appelons dans notre étude une faute d'empilement. Tous les autres plans d'atomes (plans d'atomes oxygène et plans d'atomes de lithium de l'interfeuille) doivent toujours se déduire selon le même vecteur de coordonnées $(-1/3 ; 0 ; 1)$ dans la base orthogonale. Ainsi, l'idée est de construire 3 blocs constitués d'un feuillet et d'un interfeuille qui vont toujours s'empiler selon le vecteur de coordonnées $(-1/3 ; 0 ; 1)$. Cependant les coordonnées des atomes constitutifs des plans ordonnés sont décalées de façon à ce que traduits selon le vecteur $(-1/3 ; 0 ; 1)$, ces plans ordonnés des blocs n°2 et 3 se déduisent de celui du bloc n°1 par des translations de vecteur $(-1/6 ; 1/6 ; 1)$ et $(-1/6 ; -1/6 ; 1)$ créant ainsi des fautes.

Le fichier se décompose en 4 parties. La première décrit les caractéristiques du rayonnement incident, la seconde permet la définition de la dimension des blocs utilisés, la troisième partie consiste en la description des différents blocs intervenant dans la simulation et la dernière définit les différents vecteurs définissant l'empilement des blocs les uns à la suite des autres.

INSTRUMENTAL

X-Ray {Le calcul est effectué pour une source de rayons X}

1.54055 {Définition de la longueur d'onde utilisée}

Pseudo-voigt 0.091830 0.105455 0.009222 0.75194 trim

La fonction de profil utilisée est de type pseudo-Voigt et les valeurs des paramètres du polynôme définissent la fonction de Cagliotti associée.

STRUCTURAL

4.937 8.532 4.74266 90.00 {Définition des paramètres a, b, c des blocs utilisés}

unknown 1 {Aucun groupe d'espace n'est utilisé pour décrire les blocs}

3 {Trois blocs vont être décrits dans la suite du programme}

LAYER 1

NONE {Le bloc n'est pas décrit en utilisant son éventuelle centrosymétrie}

Mn 1 0.0 1/6 0.0 1.0 1.0 {Symbole chimique / n° / x / y / z / taux d'occupation / B_{iso} }

Mn 2 0.0 5/6 0.0 1.0 1.0

Mn 3 1/2 2/3 0.0 1.0 1.0

Mn 4 1/2 1/3 0.0 1.0 1.0

Li 1 0.0 1/2 0.0 1.0 1.0

Li 2 1/2 0.0 0.0 1.0 1.0

O 1 0.14333 0.0 0.2270 1.0 1.0

O 2 0.179667 0.321 0.223 1.0 1.0

O 3 0.179667 0.679 0.223 1.0 1.0

O 4 0.643333 1/2 0.2270 1.0 1.0

O 5 0.679667 0.8210 0.2230 1.0 1.0

O 6 0.679667 0.179 0.2230 1.0 1.0

Li 3 1/3 1/2 1/2 1.0 1.0

Li 4 1/3 1/6 1/2 1.0 1.0

Li 5 1/3 5/6 1/2 1.0 1.0

Li 6 5/6 0.0 1/2 1.0 1.0

Li 7 5/6 1/3 1/2 1.0 1.0

Li 8 5/6 2/3 1/2 1.0 1.0

O 7 0.523333 0.0 0.773 1.0 1.0

- O 8 0.487 0.679 0.777 1.0 1.0
- O 9 0.487 0.321 0.777 1.0 1.0
- O 10 0.023333 1/2 0.773 1.0 1.0
- O 11 -0.013 0.821 0.777 1.0 1.0
- O 12 -0.013 0.179 0.777 1.0 1.0

LAYER 2

NONE

Mn 1 1/2 0.0 0.0 1.0 1.0
 Mn 2 1/2 4/6 0.0 1.0 1.0
 Mn 3 0.0 1/2 0.0 1.0 1.0
 Mn 4 0.0 1/6 0.0 1.0 1.0
 Li 1 0.0 1/3 0.0 1.0 1.0
 Li 2 1/2 5/6 0.0 1.0 1.0

Les coordonnées des atomes constitutifs du plan $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ sont décalées de $(1/2; -1/6; 0)$ par rapport à celles des mêmes atomes du bloc n°1. Translatés ensuite selon le vecteur $(-1/3; 0; 1)$ ces atomes se déduiront de ceux du bloc n°1 par le vecteur $(1/6; -1/6; 1)$.

- O 1 0.143333 0.0 0.2270 1.0 1.0
- O 2 0.179667 0.321 0.223 1.0 1.0
- O 3 0.179667 0.679 0.223 1.0 1.0
- O 4 0.643333 1/2 0.2270 1.0 1.0
- O 5 0.679667 0.8210 0.2230 1.0 1.0
- O 6 0.679667 0.179 0.2230 1.0 1.0
- Li 3 1/3 1/2 1/2 1.0 1.0
- Li 4 1/3 1/6 1/2 1.0 1.0
- Li 5 1/3 5/6 1/2 1.0 1.0
- Li 6 5/6 0.0 1/2 1.0 1.0
- Li 7 5/6 1/3 1/2 1.0 1.0
- Li 8 5/6 2/3 1/2 1.0 1.0
- O 7 0.523333 0.0 0.773 1.0 1.0
- O 8 0.487 0.679 0.777 1.0 1.0
- O 9 0.487 0.321 0.777 1.0 1.0
- O 10 0.023333 1/2 0.773 1.0 1.0
- O 11 -0.013 0.821 0.777 1.0 1.0
- O 12 -0.013 0.179 0.777 1.0 1.0

LAYER 3

NONE

Mn 1 1/6 0.0 0.0 1.0 1.0

Mn 2 1/6 2/3 0.0 1.0 1.0

Mn 3 1/2 1/2 0.0 1.0 1.0

Mn 4 2/3 1/6 0.0 1.0 1.0

Li 1 1/6 1/3 0.0 1.0 1.0

Li 2 2/3 5/6 0.0 1.0 1.0

O 1 0.143333 0.0 0.2270 1.0 1.0

O 2 0.179667 0.321 0.223 1.0 1.0

O 3 0.179667 0.679 0.223 1.0 1.0

O 4 0.643333 1/2 0.2270 1.0 1.0

O 5 0.679667 0.8210 0.2230 1.0 1.0

O 6 0.679667 0.179 0.2230 1.0 1.0

Li 3 1/3 1/2 1/2 1.0 1.0

Li 4 1/3 1/6 1/2 1.0 1.0

Li 5 1/3 5/6 1/2 1.0 1.0

Li 6 5/6 0.0 1/2 1.0 1.0

Li 7 5/6 1/3 1/2 1.0 1.0

Li 8 5/6 2/3 1/2 1.0 1.0

O 7 0.523333 0.0 0.773 1.0 1.0

O 8 0.487 0.679 0.777 1.0 1.0

O 9 0.487 0.321 0.777 1.0 1.0

O 10 0.023333 1/2 0.773 1.0 1.0

O 11 -0.013 0.821 0.777 1.0 1.0

O 12 -0.013 0.179 0.777 1.0 1.0

Les coordonnées des atomes constitutifs du plan $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ sont décalées de $(1/6; -1/6; 0)$ par rapport à celles des mêmes atomes du bloc n°1. Translatés ensuite selon le vecteur $(-1/3; 0; 1)$ ces atomes se déduiront de ceux du block n°1 par le vecteur $(-1/6; -1/6; 1)$.

STACKING

recursive

Le mode récursif permet le calcul d'intensités diffractées pour un ensemble statistique de cristallites dont la séquence d'empilement des blocs est propre à chacune mais pondérée par la probabilité que cette séquence se produise.

infinite

Le calcul des intensités diffractées sera effectué pour un ensemble de cristallites dont la séquence d'empilement est infinie.

TRANSITIONS

{Définition des vecteurs d'empilement depuis le bloc 1}

0.90 -1/3 0.0 1.0 {du bloc 1 au bloc 1} {Probabilité / coordonnées x, y et z}

0.05 -1/3 0.0 1.0 {du bloc 1 au bloc 2}

0.05 -1/3 0.0 1.0 {du bloc 1 au bloc 3}

{Définition des vecteurs d'empilement depuis le bloc 2}

0.05 -1/3 0.0 1.0 {du bloc 2 au bloc 1}

0.90 -1/3 0.0 1.0 {du bloc 2 au bloc 2}

0.05 -1/3 0.0 1.0 {du bloc 2 au bloc 3}

{Définition des vecteurs d'empilement depuis le bloc 3}

0.05 -1/3 0.0 1.0 {du bloc 3 au bloc 1}

0.05 -1/3 0.0 1.0 {du bloc 3 au bloc 2}

0.90 -1/3 0.0 1.0 {du bloc 3 au bloc 3}

Chapitre V

*« Contribution de la microscopie
électronique à la compréhension
de la structure de Li_2MnO_3 »*

Chapitre V - Contribution de la microscopie électronique à la compréhension de la structure de Li_2MnO_3

I – Introduction

Bien que la structure de Li_2MnO_3 ait été déterminée comme mentionnée au chapitre III par Strobel et al. en 1988 par diffraction des rayons X sur monocristal [1], des désaccords semblent persister dans la littérature. En effet, Riou et al. [2] proposèrent en 1992 le groupe d'espace $C2/c$ pour décrire cette structure, corroborant l'étude de Jansen et al. [3] précédemment menée en 1973 qui avait déjà conduit au choix de ce groupe d'espace. La proposition de Riou et al. repose à priori sur une erreur, bien que les données collectées soient exactes et de bonne qualité, ces derniers n'ont en effet pas pris en compte l'existence d'un miroir parallèle au plan (a ; c) dans la maille monoclinique. Massarotti et al. [4] ont confirmé le groupe d'espace $C2/m$ établi par Strobel et al. L'affinement de données obtenues par diffraction des rayons X sur poudre les a conduit à une valeur négative pour le facteur d'agitation thermique des ions lithium en site $2b$ traduisant ainsi un déficit électronique sur ce site et suggérant donc un désordre avec une occupation partielle du site par des ions manganèse. De plus, selon ces auteurs, des inadéquations entre les profils expérimental et calculé ont été observées et attribuées à des défauts microstructuraux. Nous avons notamment montré dans le chapitre précédent que les échanges entre sites cristallographiques du feuillet pouvaient s'expliquer par la présence de fautes d'empilement des plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$).

L'empilement des plans cationiques ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) est également sujet à controverses. Comme expliqué au chapitre III, les plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) peuvent s'empiler selon différentes séquences [5]. Bréger et al. [6] ont démontré que ces différentes séquences conduisent à la formation d'empilements dont les énergies sont très proches les unes des autres (1 ou 2 meV de différence). Récemment, pour des échantillons de Li_2MnO_3 ou $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, Meng et al. ont mis en évidence par diffraction des électrons la présence d'une surstructure décrite dans le groupe d'espace $P3_112$, et décrivant une séquence d'empilement des plans cationiques particulière [7, 8]. Pour expliquer leurs diagrammes de diffraction des rayons X, ces auteurs ont néanmoins considéré l'existence d'intercroissances entre la séquence d'empilement idéale se décrivant dans le groupe d'espace $C2/m$ et la séquence d'empilement particulière décrite dans le groupe d'espace $P3_112$.

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce chapitre une étude approfondie de la structure de Li_2MnO_3 en se basant sur la diffraction des électrons (très sensible au lithium) ainsi que sur l'imagerie haute résolution, dans le but de caractériser des défauts éventuels. Pour ce faire, nous avons choisi de privilégier l'étude approfondie de l'échantillon Li_2MnO_3 le plus proche du composé idéal, à savoir l'échantillon obtenu via la synthèse par la voie solide-solide et recuit à 900°C pendant 4 heures (poudre présentant par ailleurs de gros cristaux facilitant la diffraction des électrons).

II- Etude par diffraction des électrons

II-1 Caractérisation des lignes de diffusion parallèles à l'axe c^*

Une série de neuf clichés de diffraction des électrons collectés à partir d'un même cristal est présentée à la **Figure 1**. Les cinq premiers clichés ont été obtenus par rotation autour de la direction $[001]^*$ et les quatre derniers ont été obtenus par rotation à partir du cinquième autour de la direction $[3-3-1]^*$, direction presque perpendiculaire à la direction $[001]^*$. Cette série de clichés est représentative des nombreux cristaux étudiés.

Les cinq premiers clichés sont essentiels pour comprendre la cristallographie de ce matériau. Il est à noter que toutes les réflexions sont indexables dans le groupe d'espace $C2/m$. De plus, dans tous les clichés contenant l'axe c^* excepté celui orienté selon l'axe de zone $[010]^*$, des lignes de diffusion peuvent être observées. Elles sont localisées le long de rangées du réseau réciproque parallèles à la direction $[001]^*$. Connaissant l'angle de rotation entre chaque cliché expérimental, l'arrangement tridimensionnel de ces lignes présentant la diffusion a pu être reconstruit ; il est représenté à la **Figure 2**.

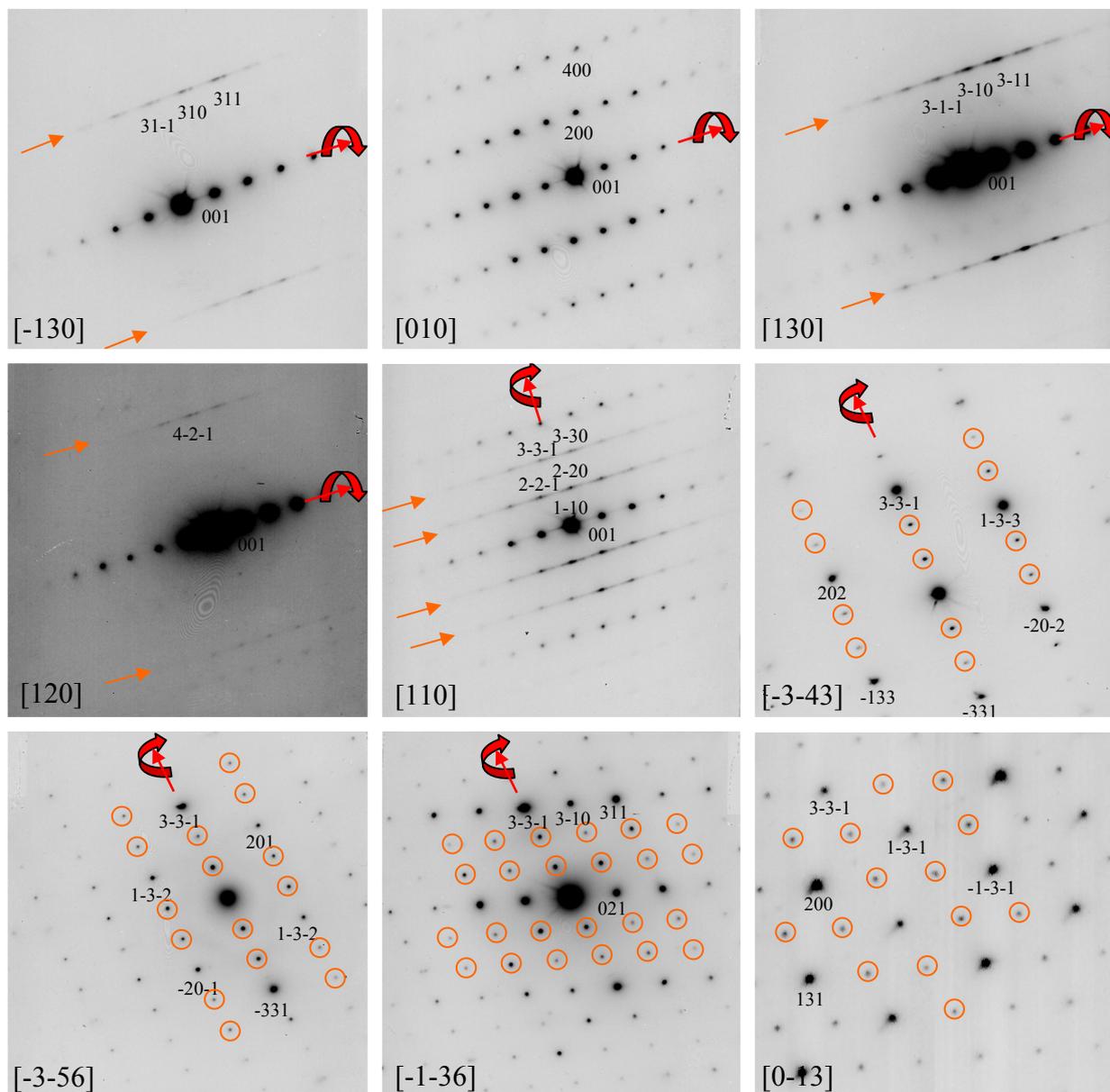


Figure 1. Clichés de diffraction des électrons collectés sur des cristaux de poudre Li_2MnO_3 synthétisée par la voie solide-solide recuite à 900°C pendant 4h et indexés dans le groupe d'espace $C2/m$. Les petites flèches indiquent la localisation des lignes de diffusion et les cercles matérialisent les spots additionnels résultant de l'intersection de ces lignes de diffusion avec la sphère d'Ewald. Les flèches plus grosses indiquent les axes de rotation permettant le passage d'un cliché à l'autre.

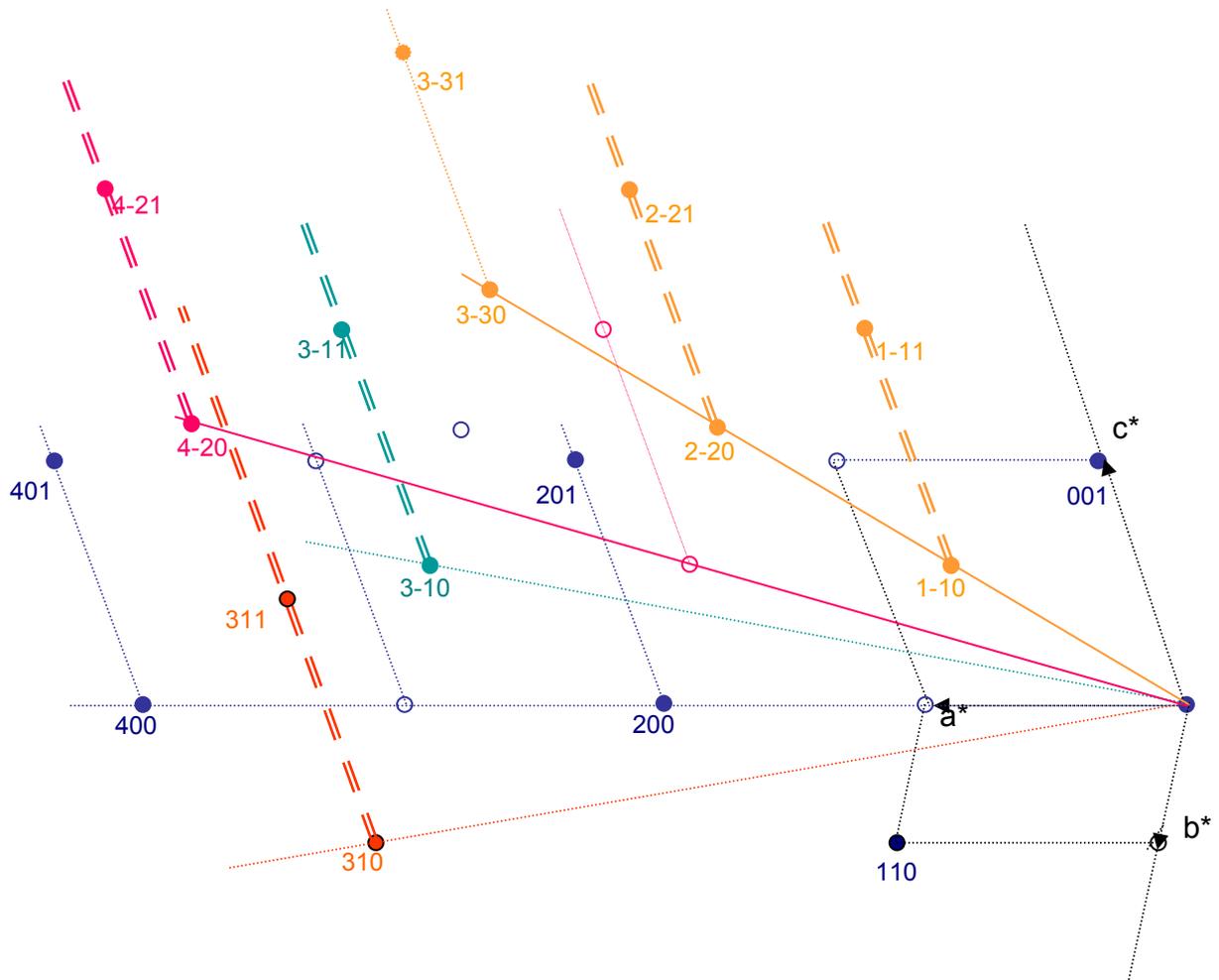


Figure 2. Arrangement tridimensionnel des lignes de diffusion orientées parallèlement à l'axe c^* reconstitué en replaçant dans l'espace les 5 premiers clichés reportés à la figure 1.

Les spots de la structure sont représentés par ●, les spots éteints dans le groupe d'espace $C2/m$ par ○ et les lignes de diffusion par des doubles traits.

Toutes les rangées du réseau réciproque ne présentent pas de diffusion. La localisation de la diffusion est limitée à certaines, ce qui est particulièrement mis en évidence par les clichés expérimentaux obtenus selon les axes de zone [010] et [110]. Pour comprendre la raison de cette localisation particulière de la diffusion, il est nécessaire de revenir à la relation entre cette structure décrite dans le groupe d'espace $C2/m$ et la structure trigonale de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ($R\text{-}3m$) dont elle dérive. La maille monoclinique se déduit de la maille trigonale (décrite dans le système hexagonal) selon la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix}_{\text{mon.}} = \begin{pmatrix} \vec{a} & \vec{b} & \vec{c} \end{pmatrix}_{\text{trig.}} \begin{pmatrix} -2 & 0 & 2/3 \\ -1 & -3 & 1/3 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{pmatrix}$$

Ainsi, l'indexation des spots dans les clichés expérimentaux peut se faire par analogie avec la structure trigonale en utilisant la relation matricielle suivante:

$$\begin{pmatrix} \vec{h} & \vec{k} & \vec{l} \end{pmatrix}_{\text{trig.}} = \begin{pmatrix} \vec{h} & \vec{k} & \vec{l} \end{pmatrix}_{\text{mon.}} \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 1 \\ 1/6 & -1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$$

Le **Tableau 1** présente les correspondances entre les indexations des plans dans les deux structures. Ainsi, tous les plans indexés dans le système monoclinique n'ont pas de correspondance dans le système trigonal, ce qui démontre par ailleurs la nécessité d'utiliser une maille de symétrie monoclinique pour expliquer les clichés. De plus, les réflexions non indexables dans le groupe d'espace trigonal ($R\text{-}3m$) sont toujours parcourues par des lignes de diffusion parallèles à la direction c^* alors que ces lignes ne traversent jamais des plans dont les indices ont une correspondance dans le système trigonal.

Indexation des plans dans le groupe d'espace $C2/m$	Indexation des plans dans le groupe d'espace $R-3m$
001	003
310	Non indexable
200	-102
3-10	Non indexable
3-3-1	-210
2-2-1	Non indexable

Tableau 1. Correspondances entre les indexations dans les deux mailles de quelques plans observés expérimentalement.

Comme la diffusion est présente uniquement entre les réflexions correspondant à des plans qui ne peuvent pas être indexés dans la maille trigonale, ceci implique que ces lignes de diffusion sont liées à la distorsion monoclinique. L'empilement particulier des plans cationiques ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) ordonnés de la structure engendre l'abaissement de la symétrie trigonale (hexagonale) vers la symétrie monoclinique ; la diffusion présente sur ces rangées non indexables dans le groupe d'espace $R-3m$ met ainsi en évidence l'empilement aléatoire de ces plans et implique donc la présence de fautes d'empilement se produisant selon la direction c^* . Cette condition régissant l'existence de lignes diffuses est en accord avec un empilement compact $ab\ ca\ bc$ fauté [9] ainsi qu'avec l'élargissement sélectif des pics de diffraction observés dans les diffractogrammes de rayons X.

II-2 Influence des lignes de diffusion dans les clichés coupant c^*

La présence de spots supplémentaires dans de nombreux clichés de diffraction des électrons qui ne contiennent pas l'axe c^* est observée. En effet, dans les quatre derniers clichés de la **Figure 1**, c'est-à-dire les clichés selon les axes de zone $[-3-43]$, $[-3-56]$, $[-1-36]$ et $[0-13]$, seules les réflexions principales peuvent être indexées dans la maille monoclinique ($C2/m$). Des réflexions supplémentaires cerclées sur la **Figure 1** apparaissent. Pour comprendre leur origine, considérons les clichés obtenus selon les axes de zone $[001]$ et $[103]$ et détaillés à la **Figure 3**. Le cliché selon l'axe de zone $[103]$ s'obtient à partir du cliché en zone $[001]$ par rotation autour de la direction $[020]^*$. Dans le cliché selon l'axe de zone $[001]$ toutes les réflexions s'indexent dans le groupe d'espace $C2/m$ alors que des réflexions

supplémentaires sont présentes dans celui selon l'axe de zone [103]. C'est ainsi par exemple qu'entre le faisceau transmis (l'origine) et le spot (33-1) deux spots additionnels sont présents. Pour comprendre leur origine, il est nécessaire d'observer le plan du réseau réciproque contenant les réflexions (33-1) et (001) puisque les lignes diffuses sont orientées parallèlement à la direction $[001]^*$. Ce plan du réseau réciproque correspond au cliché obtenu selon l'axe de zone $[-110]$. Deux lignes de diffusion sont présentes sur ce cliché entre la rangée centrale et la rangée parallèle à la direction $[001]^*$ passant par le spot (33-1), voir **Figure 3**. L'intersection des clichés selon les axes de zone $[001]$ et $[-110]$ est matérialisée par la ligne continue, celle en pointillés représente l'intersection des clichés selon les axes zone $[103]$ et $[-110]$. La ligne continue relie le faisceau transmis et le spot (330) en passant par les spots (110) et (220), alors que la ligne pointillée relie le faisceau transmis au spot (33-1) en ne passant par aucun spot mais en coupant les lignes de diffusion. Ainsi les spots supplémentaires observés dans le cliché en zone $[103]$ sont dus à l'intersection des lignes diffuses avec la sphère d'Ewald.

Meng et al. ont également réalisé des clichés de diffraction des électrons sur des cristaux de poudre d'un échantillon Li_2MnO_3 , voir les figures 10a et 10d de la référence [10]. Les clichés que nous avons obtenus sont similaires aux leurs. Notre cliché en axe de zone $[103]$ donné à la **Figure 3**, et leur cliché présenté à la figure 10d de la référence [10], sont par exemple directement comparables et représentent la même section du réseau réciproque. Toutefois, notre interprétation basée sur l'existence de lignes de diffusion diffère de celle de Meng et al. qui font appel à des surstructures pour justifier l'existence de spots supplémentaires. Notre étude tridimensionnelle du réseau réciproque infirme l'existence d'une telle surstructure. En effet, nous avons démontré que tous les clichés de diffraction peuvent être entièrement expliqués avec le groupe d'espace $C2/m$ et en tenant compte de l'existence des lignes de diffusion parallèles à l'axe c^* et de leur conséquence sur les sections du réseau réciproque coupant cet axe. Meng et al. ont également observé des spots supplémentaires dans les clichés de diffraction des électrons collectés pour des cristaux de $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$. Ils les ont aussi interprété comme des spots de surstructure de la maille initiale trigonale (hexagonale). Dans ce composé, des lignes de diffusion localisées aux mêmes endroits que dans notre étude de Li_2MnO_3 ont été mises en évidence mais leur incidence sur les autres clichés de diffraction n'a jamais été considérée.

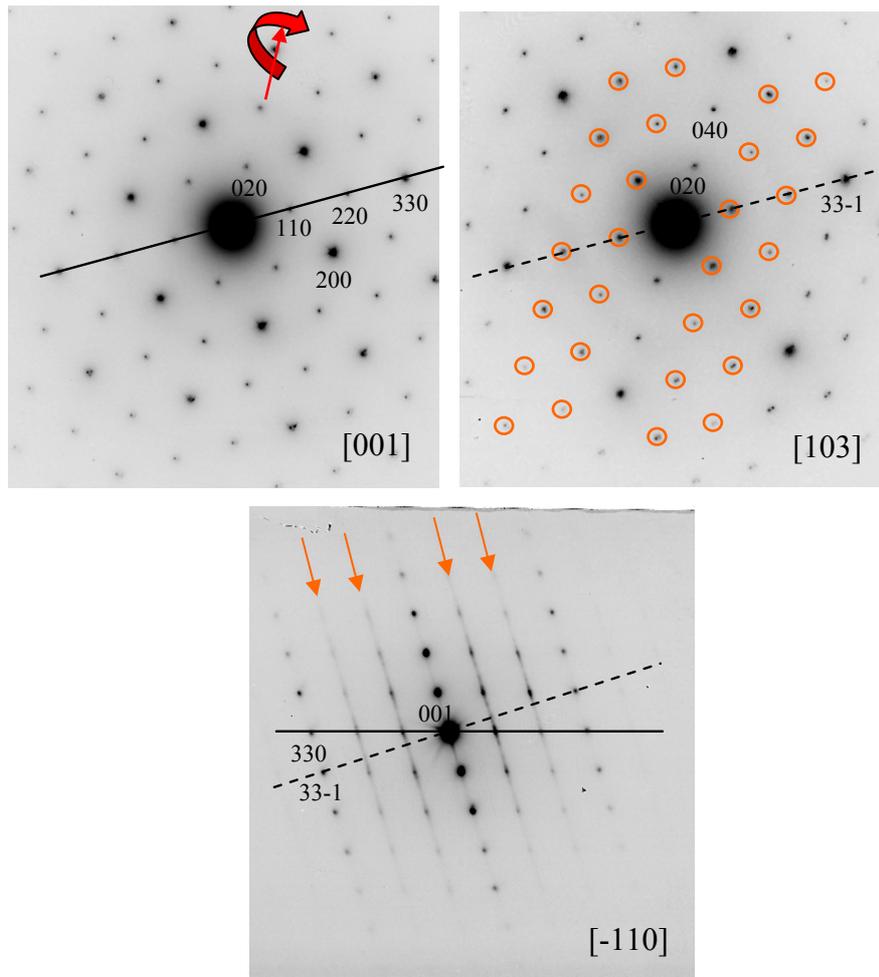


Figure 3. Cliché de diffraction électronique selon l'axe de zone [-110] expliquant la conséquence de l'existence de lignes de diffusion orientées selon la direction c^* sur les clichés selon les axes de zone [001] et [103]. Les flèches indiquent la localisation des lignes de diffusion et les cercles matérialisent les spots additionnels résultant de l'intersection de ces lignes de diffusion avec la sphère d'Ewald.

III- Etude par microscopie électronique en transmission à haute résolution

Afin de confirmer l'interprétation des clichés de diffraction électronique et de faire des images de ces défauts, des cristaux ont été observés en microscopie électronique en transmission à haute résolution. Une partie d'un tel cristal est présentée à la **Figure 4**. Le cristal orienté selon l'axe de zone [110] paraît parfaitement cristallisé dans sa partie inférieure alors que la partie supérieure semble présenter des défauts en grand nombre. Alors que la Transformée de Fourier calculée dans la partie inférieure du cristal ne présente pas de diffusion, celle calculée dans la zone contenant des fautes montre de la diffusion le long de

l'axe c^* monoclinique de façon comparable aux clichés obtenus en mode diffraction. Ceci conforte notre interprétation issue de la diffraction des rayons X ainsi que de la diffraction des électrons. Une image effectuée sur un autre cristal de la même préparation est montrée à la **Figure 5a**. Le plus fort grossissement permet de distinguer les colonnes atomiques. Une faute unique, isolée, traversant le cristal de part en part - parfait par ailleurs - est observée. L'image de la partie droite du cristal, parfaite, a pu être simulée en utilisant la maille déduite de l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X et est présentée à la **Figure 5b**.

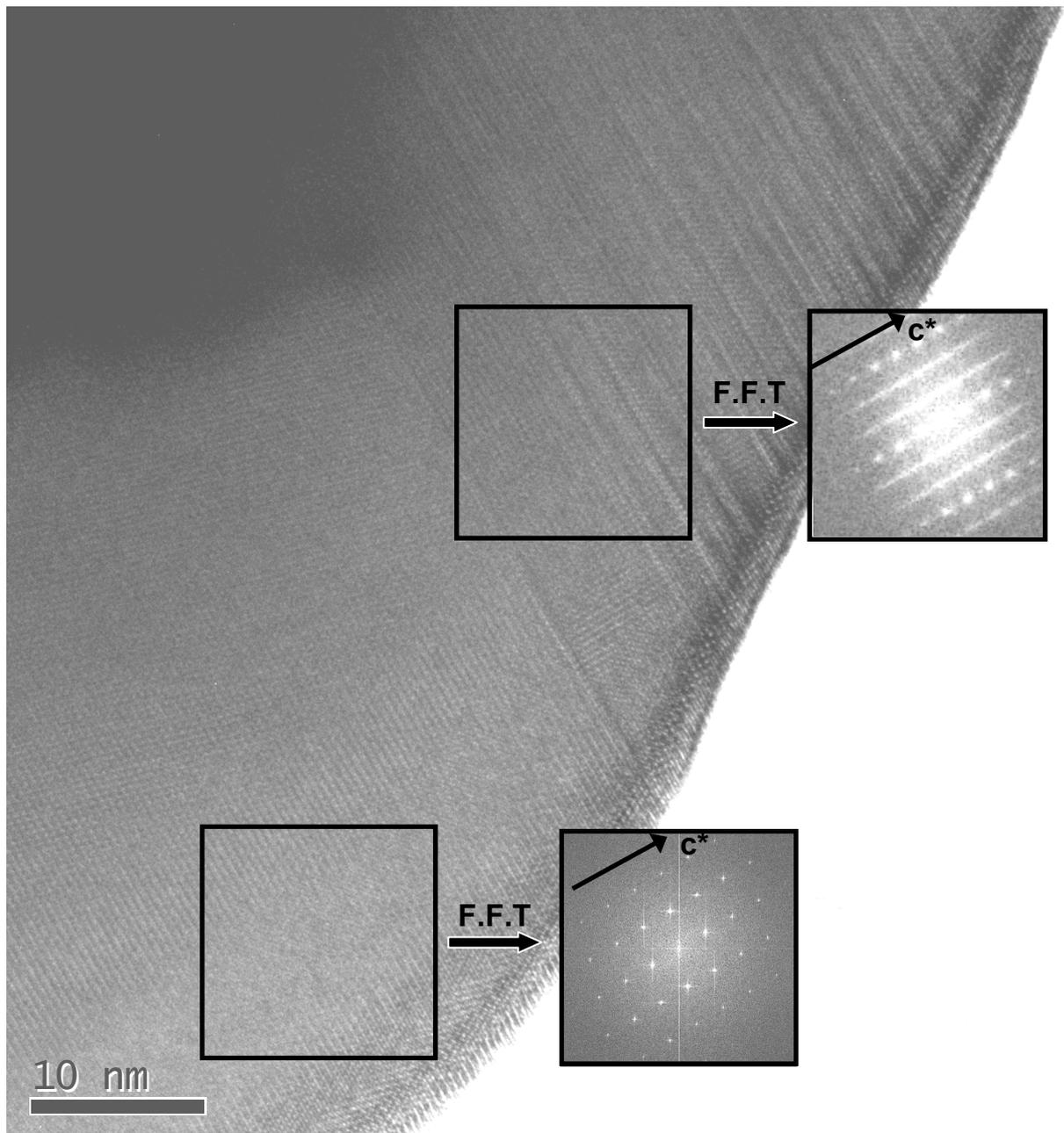


Figure 4. Image haute résolution obtenue par microscopie électronique à transmission sur un cristal orienté selon l'axe de zone $[110]$. Les transformées de Fourier mettent en évidence la partie fautée du cristal (en haut) et sa partie parfaite (en bas).

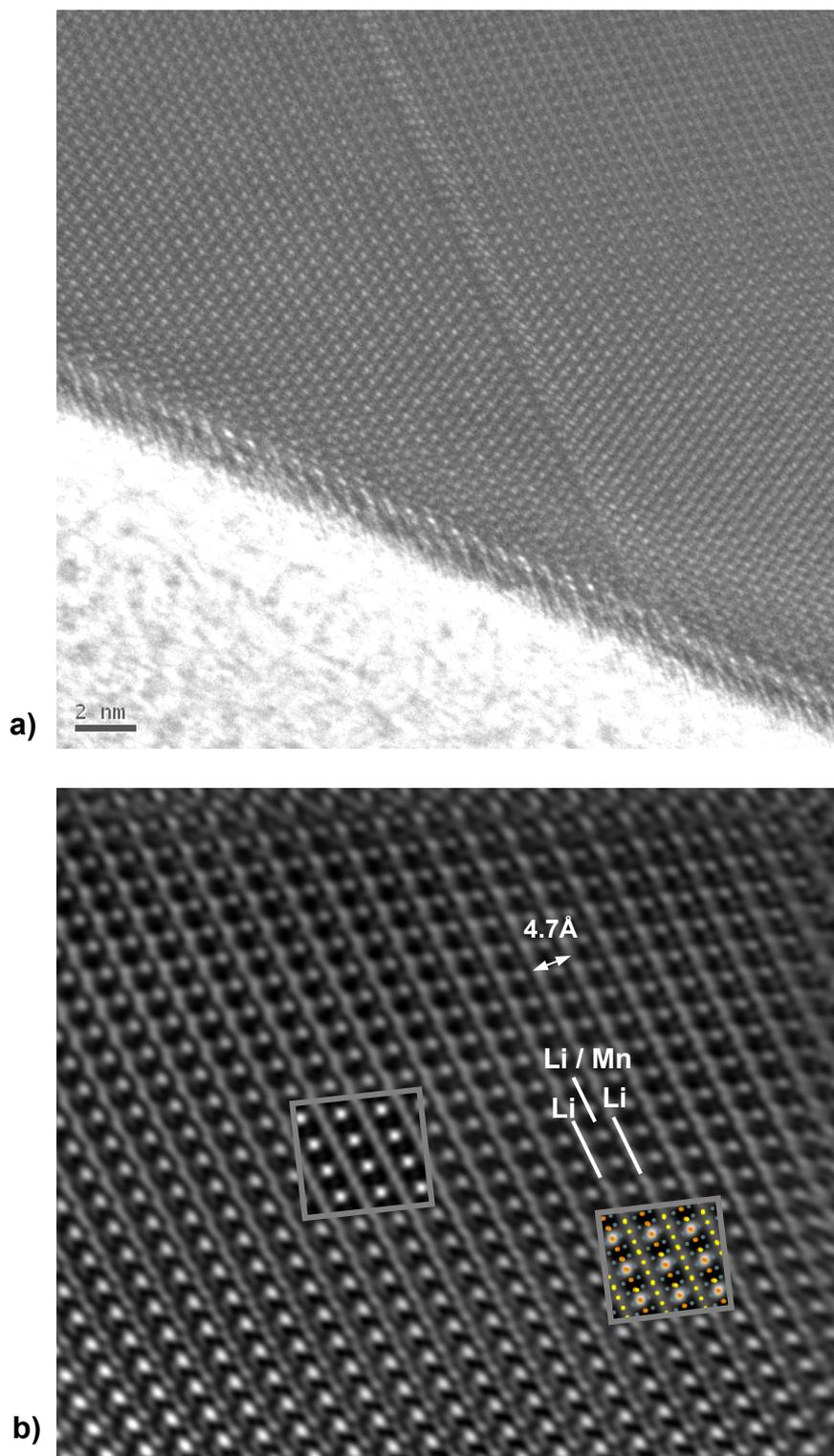


Figure 5. Image haute résolution obtenue par microscopie électronique en transmission observée selon l'axe de zone $[110]$.
a) Image d'une faute d'empilement isolée,
b) Image simulée (au centre) d'une partie non fautée d'un cristal pour un defocus de 43.4 nm et une épaisseur de 39.5 nm.
L'empilement atomique selon la même projection est présenté.

Finalement, l'influence d'une faute d'empilement sur une image haute résolution a été étudiée, l'objectif étant de comparer une image mettant en évidence une faute d'empilement avec une image théorique simulée. Le logiciel utilisé ne permettant pas de faire intervenir une probabilité pour une faute de se produire, la simulation a été effectuée en considérant une maille constituée d'une faute « diluée » dans un empilement parfait de feuillets. La faute est créée en faisant glisser un plan ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) selon le vecteur de coordonnées $(1/2 ; 1/6)$. La séquence de plans empilés utilisée est représentée à la **Figure 6**. Ainsi une image haute résolution a été simulée selon la direction $[110]$ monoclinique en utilisant cette séquence. Une image haute résolution représentative de ces fautes d'empilement est donnée à la **Figure 7a** et est comparée à l'image simulée donnée à la **Figure 7b**. Il ressort que l'image théorique obtenue par simulation est très proche de l'image observée expérimentalement. En effet, la faute ainsi créée engendre une modification des colonnes atomiques, et par conséquent une modification du contraste des images mis en évidence par la ligne superposée sur l'image, là où la faute est localisée. Cette simulation illustre le fait que les fautes d'empilement observées sont liées de façon univoque à des glissements de plans cationiques de type ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) selon les vecteurs de coordonnées $(1/6 ; 1/6)$ ou $(1/2 ; 1/6)$ dans les plans $(a ; b)$ dans la maille monoclinique.

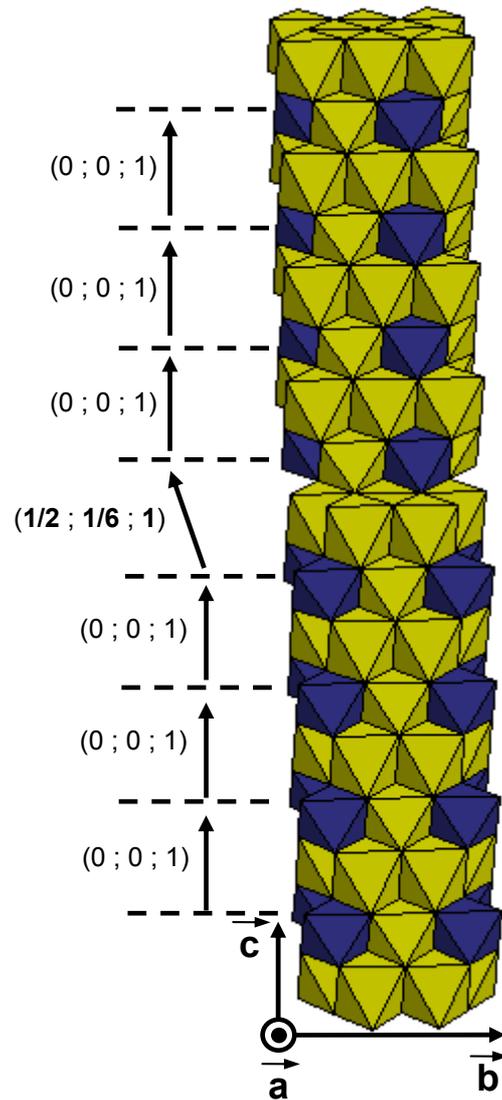


Figure 6. Séquence d'empilement de feuillets utilisée pour simuler l'influence d'une faute d'empilement « diluée » dans un empilement idéal de feuillets.

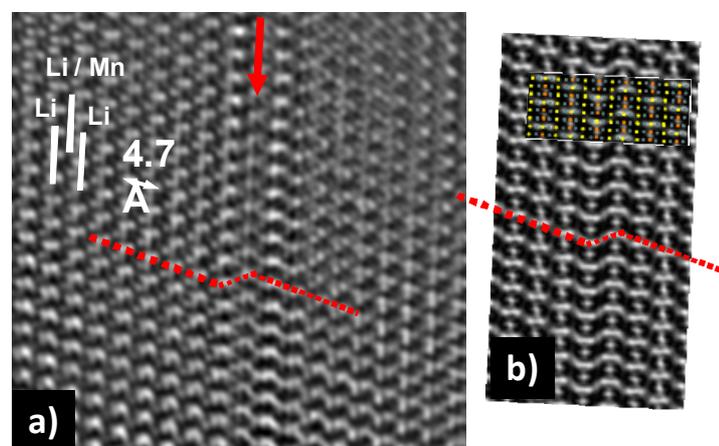


Figure 7. Comparaison d'une image expérimentale d'une faute d'empilement en **a)** avec une image simulée ($\Delta f = 49 \text{ nm}$; $e = 66.4 \text{ nm}$) en **b)**. Les positions des fautes sont matérialisées par des flèches et les lignes représentent la succession rompue des colonnes atomiques par les fautes. La projection de la structure est indiquée

IV- Conclusion

Nous avons dans ce chapitre réétudié la structure cristallographique de Li_2MnO_3 ainsi que ses défauts. L'observation de lignes de diffusion ainsi que de spots supplémentaires sur les clichés de diffraction électronique a été confirmée et une interprétation nouvelle en a été donnée. La reconstruction du réseau réciproque nous a permis de comprendre la localisation de ces lignes de diffusion s'appuyant sur certaines rangées parallèles à l'axe c^* et nous avons démontré que la présence des spots additionnels est induite par leur intersection avec la sphère d'Ewald.

La localisation précise de ces lignes indique qu'on ne doit considérer aucun abaissement de symétrie, les spots supplémentaires ne sont pas liés à un ordre additionnel et il n'est pas correct de les associer à une surstructure. En effet, nous démontrons dans ce chapitre que toutes les sections du réseau réciproque sont explicables en ne considérant que les réflexions liées au groupe d'espace $C2/m$ et en tenant compte de l'existence de cette diffusion.

L'origine de ces lignes de diffusion liées à la présence de fautes d'empilement est également démontrée et celles-ci sont à l'origine des désaccords au sujet de la structure de Li_2MnO_3 . Ces fautes d'empilement ne concernent que le réseau cationique, elles consistent en des glissements relatifs des plans ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$). Pour la première fois dans ce type de matériau, ces fautes ont été visualisées par microscopie électronique à haute résolution.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] P. Strobel and B. Lambert-Andron, *J. Solid State Chem.*, 75, (1988), 90.
- [3] M. Jansen and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 397, (1973), 297.
- [2] A. Riou, A. Lecerf, Y. Gerault and Y. Cudennec, *Mater. Res. Bull.*, 27, (1992), 269.
- [4] V. Massarotti, M. Bini, D. Capsoni, A. Altomare and A. G. G. Moliterni, *J. Appl. Crystallogr.*, 30, (1997), 123.
- [5] G. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 348, (1966), 246.
- [6] J. Bréger, M. Jiang, N. Dupré, Y. S. Meng, Y. Shao-Horn, G. Ceder and C. P. Grey, *J. Solid State Chem.* 178, (2005), 2575.
- [7] Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, W.-S. Yoon and Y. Shao Horn, *Electrochemical and Solid State Letters*, 7, (6), (2004), A155.
- [8] Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, W.-S. Yoon, M. Jiang, J. Bréger and Y. Shao Horn, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 2386.
- [9] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod 3rd edition, 554, (1964).
- [10] Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey, W.-S. Yoon, M. Jiang, J. Bréger and Y. Shao Horn, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 2386.

Chapitre VI

*« Etude de la stabilité thermique
de Li_2MnO_3 »*

Chapitre VI - Etude de la stabilité thermique de Li_2MnO_3

I - Introduction

Les deux chapitres précédents ont montré que Li_2MnO_3 présente des défauts qui consistent en des fautes dans l'empilement de ses plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$). L'évolution de la proportion de ces défauts au sein du matériau en fonction des conditions de synthèse a mis en évidence leur diminution notamment lorsque la température du traitement thermique augmente. Comme montré au chapitre IV, c'est en effet le matériau synthétisé par la voie solide-solide et recuit 4 heures à 900°C qui présente le diagramme de diffraction des rayons X le plus proche de celui du matériau idéal. C'est donc ce matériau qui a été choisi pour mener l'étude approfondie de ces défauts qui est présentée au chapitre précédent. Toutefois, ce matériau présente une très légère sous-stoechiométrie en oxygène (et en lithium). Il s'est donc posé la question de savoir si cette sous-stoechiométrie était due à un trop faible excès du réactif précurseur LiOH ou si elle était induite par le traitement thermique et est par conséquent intrinsèque du matériau. Par ailleurs, nous nous sommes demandé si les fautes d'empilement observées pouvaient être éliminées. Ces interrogations ont donc motivé l'étude de la stabilité thermique de Li_2MnO_3 qui est présentée dans ce sixième chapitre. Cette étude revêt un intérêt d'autant plus important que la littérature fait état d'un regain d'attention pour ce matériau qui, d'après plusieurs auteurs, pourrait présenter consécutivement à une perte en oxygène (et lithium) une activité électrochimique [1-5] qui théoriquement ne peut avoir lieu dans le matériau idéal.

II - Matériau synthétisé par la voie solide-solide à 900°C

Cette poudre a largement été étudiée dans les deux chapitres précédents. Sa formule chimique a été déterminée comme étant $\text{Li}_{1.96(2)}\text{MnO}_{2.91(3)}$. Bien que présentant de la diffusion dans le domaine angulaire $[20-34^\circ]$ ($2\theta_{\text{Cu}}$), le diagramme de diffraction des rayons X du matériau a pu être affiné correctement en considérant une maille monoclinique décrite dans le groupe d'espace C2/m et cet affinement a conduit à des paramètres structuraux très proches de ceux déterminés par Strobel et al. sur monocristal [6]. L'étude par diffraction des électrons a permis de localiser de la diffusion dans le réseau réciproque, localisation qui s'est révélée être en parfait accord avec la présence de fautes d'empilement des plans cationiques ordonnés

($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$). Ces fautes ont pu être visualisées par microscopie électronique à haute résolution.

Toutefois, en observant en détail le diagramme de diffraction des rayons X, des pics supplémentaires de très faibles intensités peuvent être observés, par exemple à environ 17.9° ($2\theta_{\text{Cu}}$), au pied de la réflexion (001) à environ 18.4° ($2\theta_{\text{Cu}}$), ou encore entre les réflexions (111) et (-201), à environ 35.4° ($2\theta_{\text{Cu}}$), voir **Figure 1**.

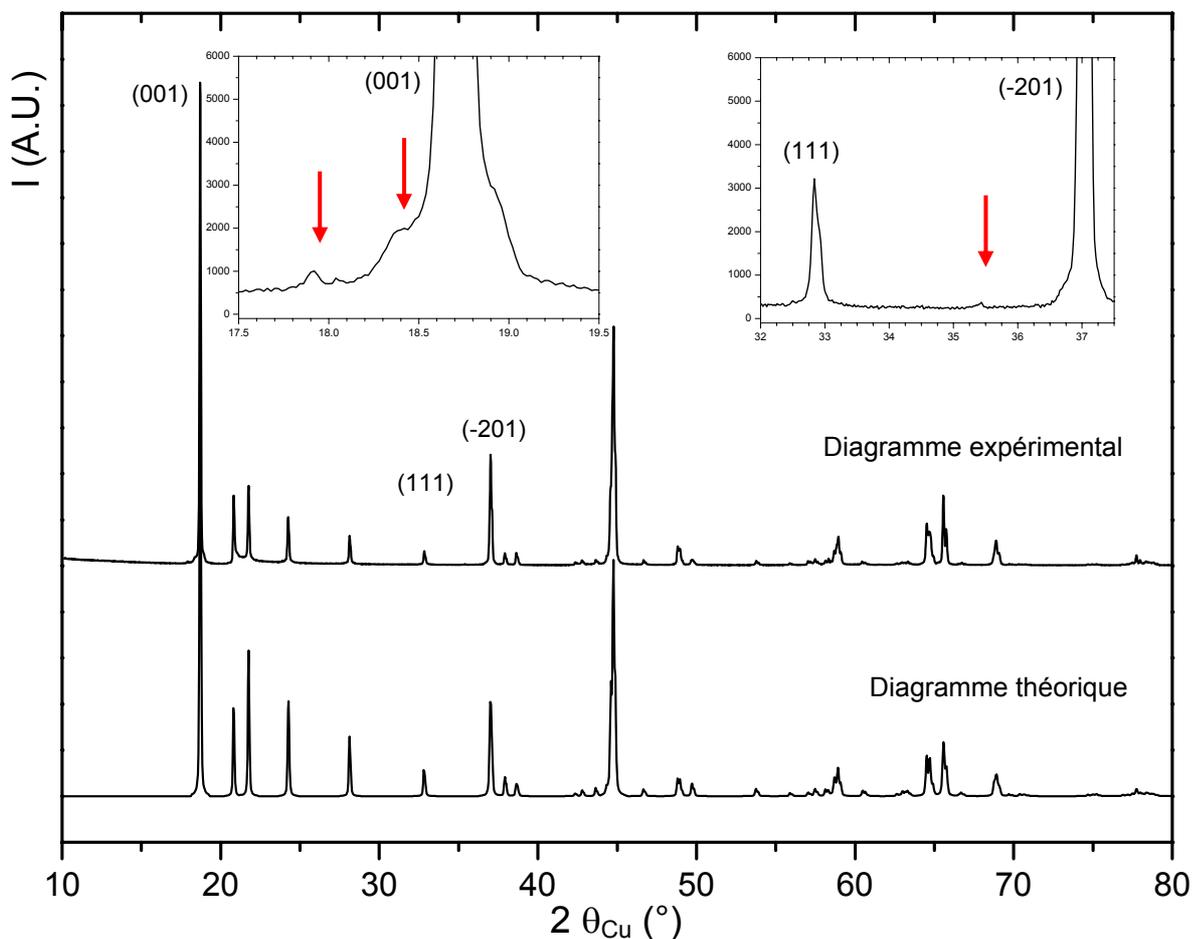


Figure 1. Comparaison du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre Li_2MnO_3 synthétisée par la voie solide-solide et recuite à 900°C pendant 4h avec le diagramme théorique de Li_2MnO_3 .

Les trois flèches pointent les réflexions additionnelles.

Le domaine $80 - 120^\circ$ (2θ) n'est pas présenté pour agrandir la figure.

Les deux pics supplémentaires situés à environ 18.4 et 35.4° ($2\theta_{\text{Cu}}$) peuvent s'indexer comme étant respectivement les réflexions (111) et (311) d'une phase de type spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ – réflexions qui sont les plus intenses d'après la fiche ICSD n° 00-035-0782. Les dosages chimiques ($\text{Li}/\text{Mn} = 1.96(2)$) et redox ($d_{\text{Ox.Mn}} = 3.85$) suggèrent une déficience en lithium et en oxygène ce qui peut concorder avec la présence d'une phase de type spinelle caractérisée par un rapport Li / Mn inférieur à celui de Li_2MnO_3 et un degré d'oxydation moyen du manganèse de 3.5, inférieur à 4 comme dans Li_2MnO_3 . De plus, l'observation d'images obtenues par microscopie électronique en transmission à haute résolution sur certains cristaux orientés selon l'axe de zone $[110]_{\text{mon}}$ montre des différences selon que l'image est faite au centre des cristaux ou à leur périphérie, voir **Figure 2**. L'image faite au centre des cristaux est typique de celles obtenues dans des domaines de symétrie monoclinique ($C2/m$) présentant des fautes d'empilement (voir chapitre V), celle prise sur le bord est légèrement différente. En effet, sa Transformée de Fourier met en évidence des spots additionnels diffus situés entre les deux rangées - elles mêmes diffuses - ces spots additionnels sont entourés sur la **Figure 2** et n'apparaissent pas sur la Transformée de Fourier réalisée au centre du cristal.

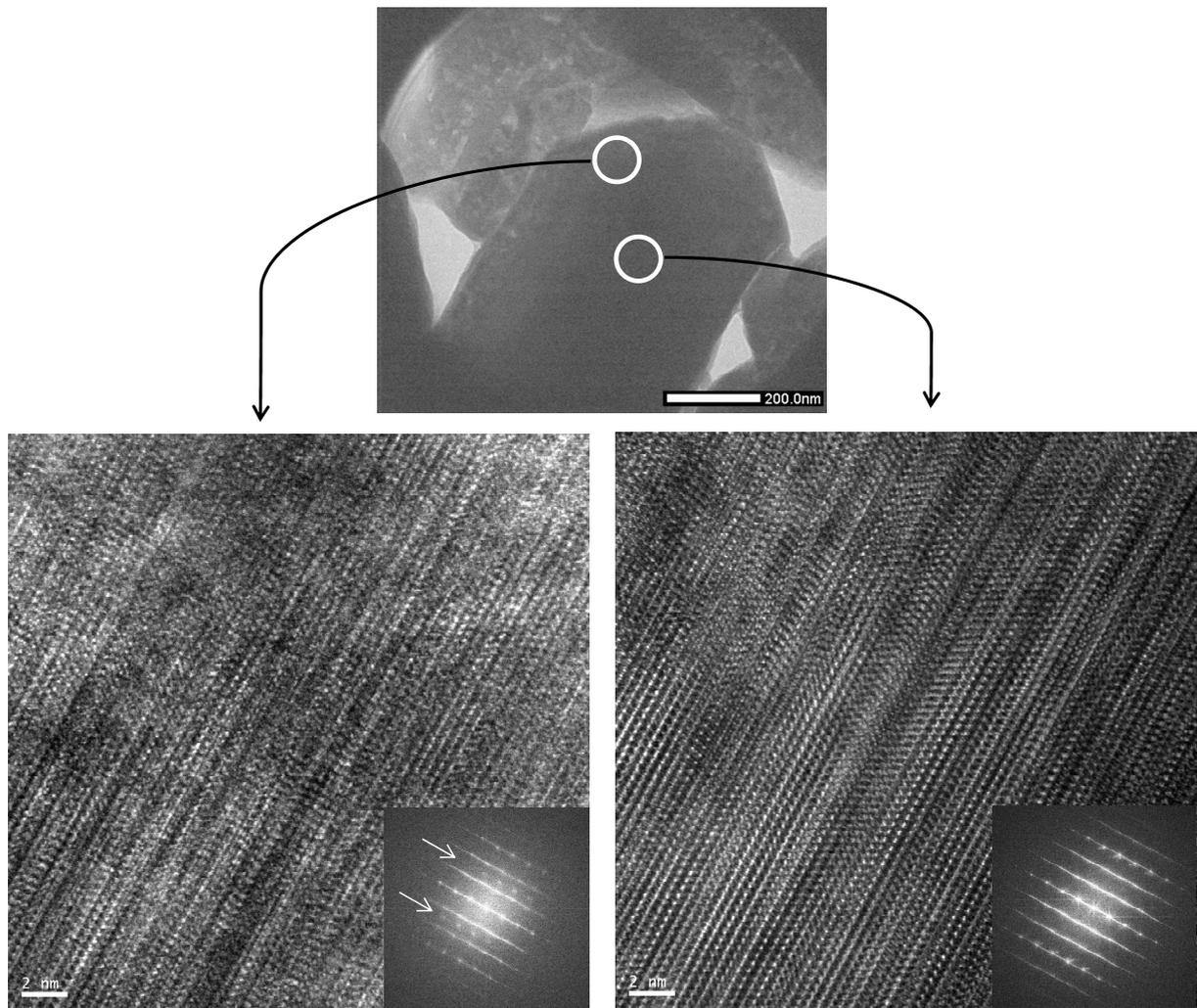


Figure 2. Images haute résolution obtenues par microscopie électronique en transmission collectées suivant l'axe de zone [110] sur un cristal de Li_2MnO_3 synthétisé à 900°C pendant 4h par la voie solide-solide. Leurs transformées de Fourier sont également présentées.

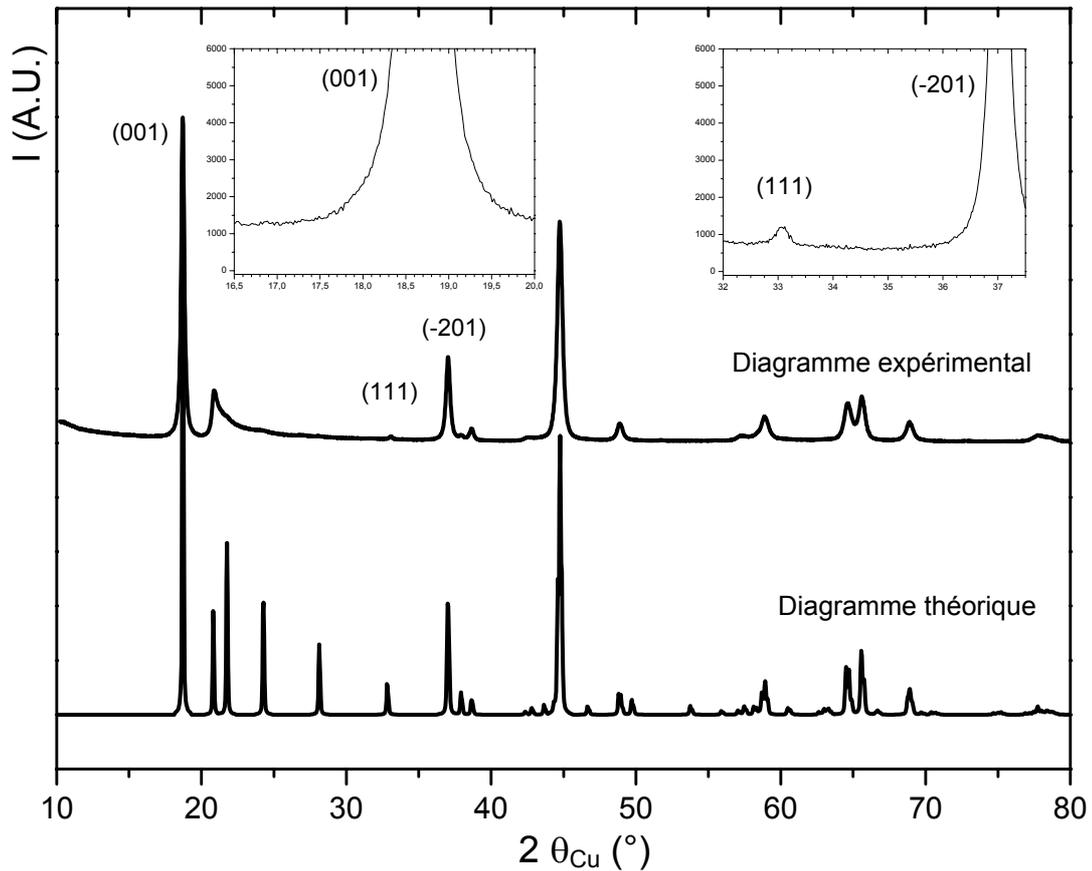


Figure 3. Comparaison du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre Li_2MnO_3 synthétisée par coprécipitation et recuite à 650°C pendant 24h avec le diagramme théorique de Li_2MnO_3 .

Le domaine $80 - 120^\circ$ (2θ) n'est pas présenté pour agrandir la figure.

Il a été montré au chapitre I que cette poudre a été synthétisée à la limite de la stabilité thermique du matériau Li_2MnO_3 nous avons donc étudié par la suite l'influence d'un traitement thermique au-delà de cette température de synthèse afin de mieux comprendre ces évolutions.

III – Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

Nous avons montré que la synthèse de Li_2MnO_3 par coprécipitation nécessite un traitement thermique à une température supérieure à 550°C . De plus, étant donné que cette voie de synthèse conduit à des tailles de particules plus petites que la voie solide-solide, nous avons choisi de réaliser les analyses ATG-ATD sur la poudre Li_2MnO_3 synthétisée par coprécipitation et recuite à 650°C pendant 24 heures, la plus petite taille des particules devant

favoriser l'obtention de l'équilibre thermodynamique. Le diagramme de diffraction des rayons X de ce matériau est donné à la **Figure 3**.

Les agrandissements montrent l'absence de pics supplémentaires à environ 17.9° ($2\theta_{\text{Cu}}$), ainsi qu'au pied de la réflexion (001) à environ 18.4° ($2\theta_{\text{Cu}}$), et également entre les réflexions (111) et (-201) à environ 35.4° ($2\theta_{\text{Cu}}$). Les paramètres de maille ainsi que la composition chimique déduite des dosages ICP et redox sont conformes à ce qui est attendu et sont reportés dans le **Tableau 1**. La formule chimique du matériau est $\text{Li}_{2.01}\text{MnO}_{3.01}$.

La courbe thermogravimétrique obtenue sous atmosphère d'oxygène par chauffage à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1200°C , avec 4 heures de palier à cette température puis un refroidissement à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à la température ambiante est donnée à la **Figure 4a**. Une perte de masse continue est observée entre 200°C et 400°C , correspondant très certainement à de l'eau adsorbée. Un plateau est ensuite observé jusqu'à 700°C avant qu'une nouvelle perte de masse se produise. D'après sa dérivée, cette dernière peut être divisée en trois parties ; la première jusqu'à 950°C , la seconde entre 950°C et 1100°C puis la dernière au-delà de 1100°C . Lors du refroidissement, une prise de masse est constatée autour de 990°C , celle-ci correspond d'après l'analyse thermique différentielle donnée à la **Figure 4b** à une réaction exothermique. Le diffractogramme de rayons X du résidu est présenté à la **Figure 4c**. Le résidu est très clairement biphasé, composé de Li_2MnO_3 et de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. La comparaison de ce diagramme avec celui du matériau initial montre une modification très significative du profil des raies qui s'affinent, tout particulièrement dans le domaine angulaire [$20-34^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$)]. Ceci est en bon accord avec une diminution du taux de fautes dans l'empilement des plans ordonnés de cations ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) dans le matériau sous l'effet d'une augmentation de la température du traitement thermique, comme décrit précédemment au chapitre IV. Finalement, comme détaillé dans l'agrandissement de la **Figure 4c**, deux pics de très faibles intensités se distinguent à environ 17.9° ($2\theta_{\text{Cu}}$) ainsi qu'à environ 18.4° ($2\theta_{\text{Cu}}$). Ces particularités sont très similaires à celles qui étaient observées sur le diagramme de diffraction des rayons X du matériau synthétisé par la voie hydrothermale et recuit à 900°C pendant 4 heures. Un mélange composé d'environ 86% en masse de la phase Li_2MnO_3 et d'environ 14% en masse de la phase $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ permet de bien prendre en compte le diagramme expérimental. Le **Tableau 1** résume la composition chimique, l'analyse semi-quantitative de phases ainsi que les paramètres de maille des différentes phases. Il est à noter que le rapport lithium / manganèse égal à 1.81 est en bon accord avec la formation d'un mélange Li_2MnO_3

– $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. L'augmentation significative du paramètre c peut s'interpréter par une légère perte d'oxygène de la structure qui implique une augmentation des répulsions électrostatiques entre les atomes d'oxygène. Aussi selon Gummow et al. [7], le paramètre de maille relativement faible ($a = 8.2074(4) \text{ \AA}$) de la phase spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ est caractéristique d'une structure spinelle riche en lithium ce qui conforte le fait que cette phase soit formée à partir de Li_2MnO_3 , phase plus riche en lithium.

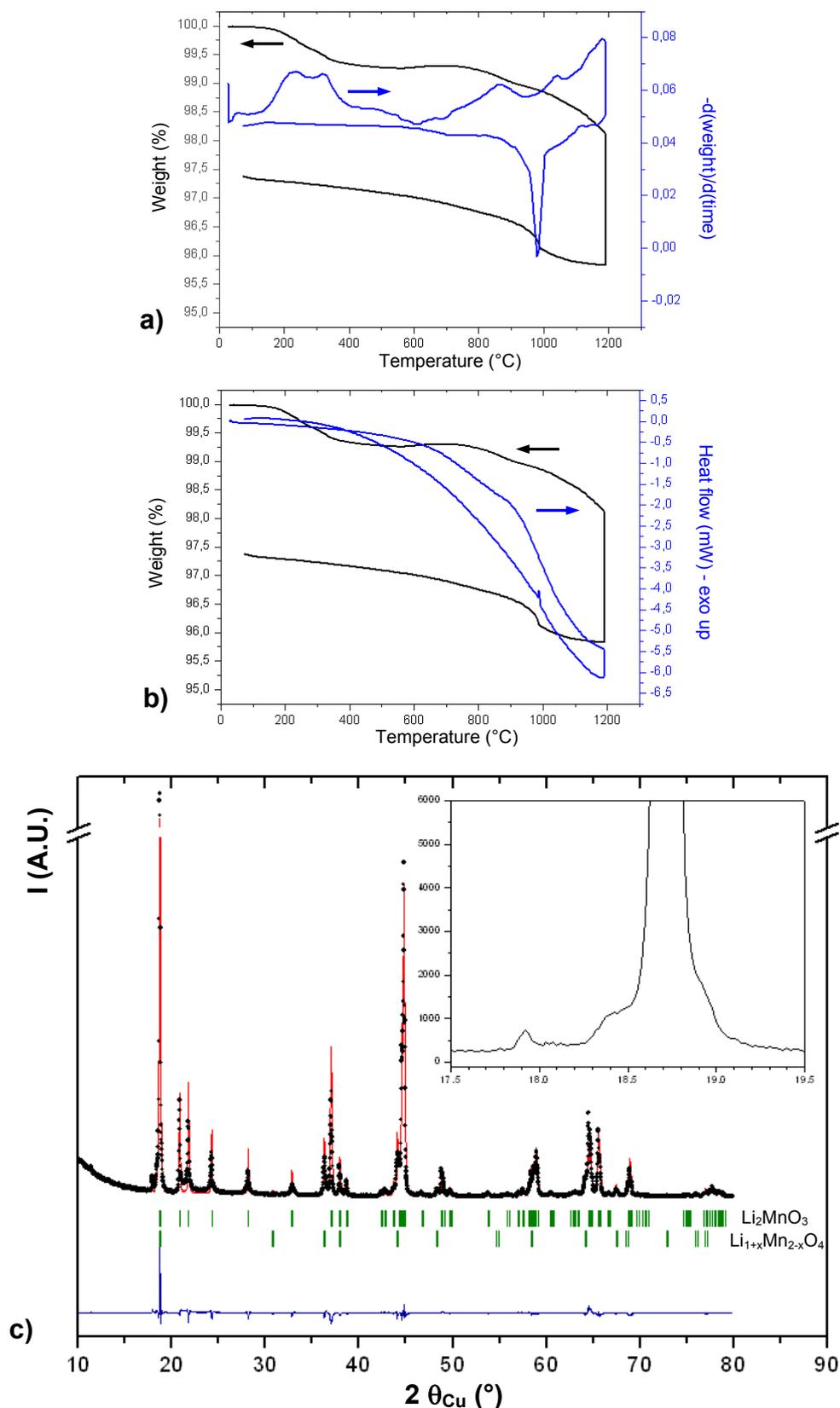


Figure 4. a) Courbe ATG et sa dérivée, b) courbes ATG et ATD obtenues sous oxygène par chauffage continu jusqu'à 1200 $^{\circ}\text{C}$ avec un palier à 1200 $^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures pour la poudre Li_2MnO_3 synthétisée par copécipitation et recuite à 650 $^{\circ}\text{C}$ pendant 24h. c) Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur le résidu.

La courbe thermogravimétrique, sa dérivée ainsi que la courbe d'analyse thermique différentielle obtenues de la même façon que précédemment mais sous atmosphère d'argon sont présentées aux **Figures 5a et 5b**. Ces courbes sont comparables à celles obtenues sous oxygène, à l'exception du phénomène se produisant lors du refroidissement. En effet, le gain significatif de masse observé au refroidissement en deçà de 990°C sous oxygène est beaucoup plus réduit sous argon ($\approx 1.5\%$ m. contre $< 0.5\%$ m.) suggérant que ce gain de masse est une prise d'oxygène. Il faut noter que l'argon utilisé pour cette analyse ATG / ATD n'est pas suffisamment pur pour éviter toute trace d'oxygène. Comme attendu, le pic exothermique observé sur la courbe d'analyse thermique différentielle correspondant à cette prise de masse est également d'intensité réduite (moindre énergie de réaction), voir à la **Figure 5b**. Le diagramme de diffraction des rayons X collecté sur le résidu de cette seconde expérience d'ATG / ATD est donné à la **Figure 5c**. Ce résidu présente très clairement un mélange de phases, Li_2MnO_3 et LiMnO_2 orthorhombique, la seconde étant facilement identifiable par la présence de la réflexion (001) à environ 15.4° ($2\theta_{\text{Cu}}$). De façon similaire à l'évolution sous atmosphère d'oxygène, le diffractogramme de rayons X met en évidence une modification très significative du profil des raies de Li_2MnO_3 qui s'affine, particulièrement dans le domaine angulaire $[20-34^\circ$ ($2\theta_{\text{Cu}}$)]. Ceci est en bon accord avec une diminution du taux de fautes dans l'empilement des plans ordonnés de cations ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) dans le matériau sous l'effet d'une augmentation de la température de traitement comme décrit précédemment au chapitre IV. La réflexion très peu intense autour de 17.9° ($2\theta_{\text{Cu}}$) n'est pas observée, celle située autour de 18.4° ($2\theta_{\text{Cu}}$) non plus, ce qui est en bon accord avec l'absence de la phase spinelle. La valeur du rapport lithium / manganèse égal à 1.71 est cohérente avec l'analyse de phases. Il faut également noter l'évolution du paramètre c de la maille Li_2MnO_3 qui après ce traitement thermique est encore plus grand que celui observé après traitement thermique sous oxygène, ce qui est en accord avec une perte d'oxygène de la structure plus importante lors de cette seconde expérience sous atmosphère d'argon.

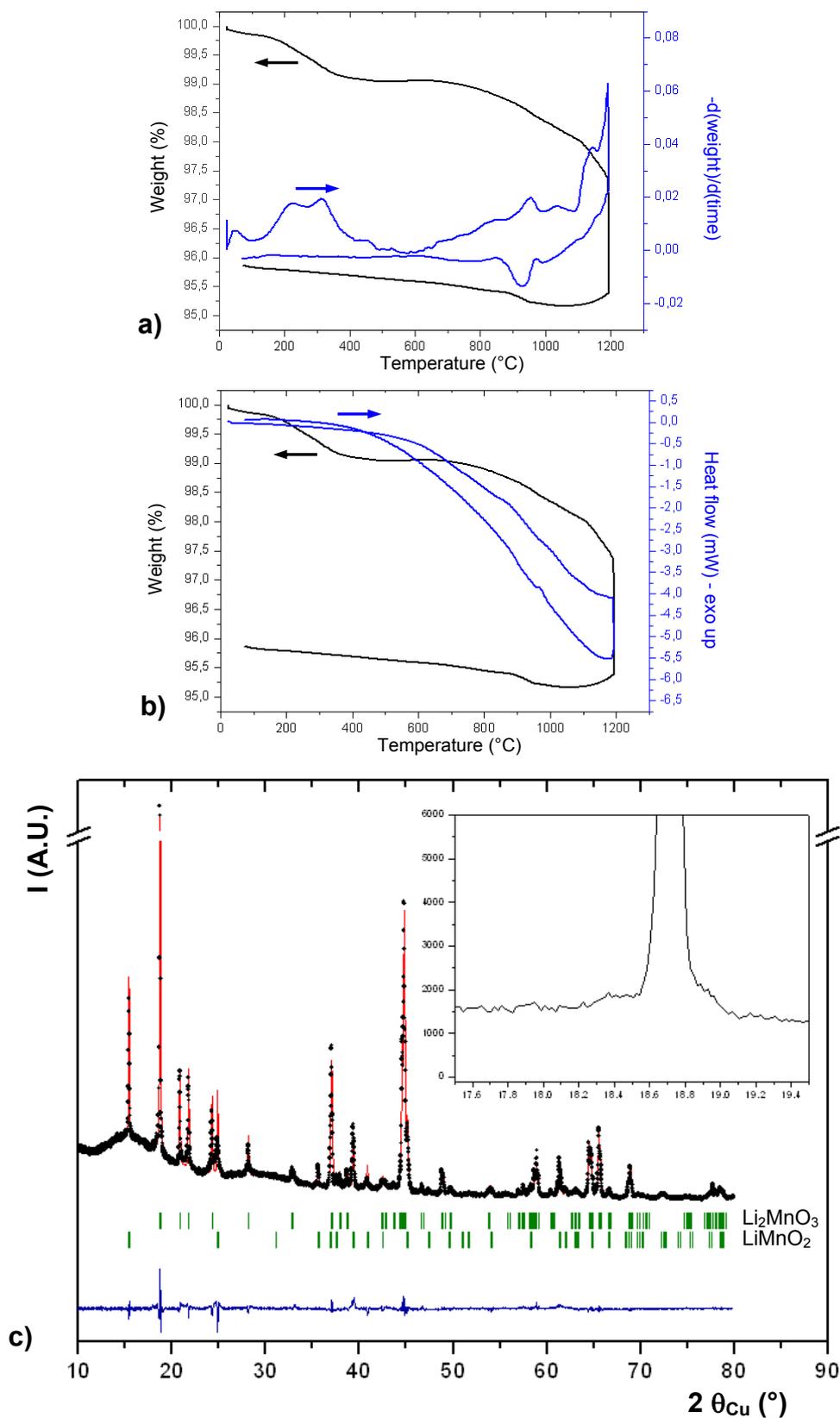
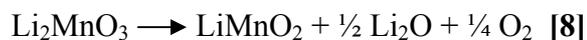


Figure 5. a) Courbe ATG et sa dérivée, b) courbes ATG et ATD obtenues sous argon par chauffage continu jusqu'à 1200 $^{\circ}\text{C}$ avec un palier à 1200 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure pour la poudre synthétisée par coprécipitation et recuite à 650 $^{\circ}\text{C}$ pendant 24h. c) Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur le résidu.

L'analyse de ces deux premières expériences nous permet de déduire que la phase LiMnO_2 se forme lors du chauffage de Li_2MnO_3 à haute température avec une perte de lithium et d'oxygène selon la réaction chimique suivante :



Ceci est d'autant plus remarquable que la perte de masse de 5 % observée sous argon implique l'obtention théorique d'un mélange constitué de 78.5 % en masse de la phase Li_2MnO_3 et de 21.5 % en masse de la phase LiMnO_2 , ce qui est en parfait accord avec la composition déduite de l'analyse du diffractogramme de rayons X, voir **Tableau 1**. De plus, sous atmosphère d'oxygène, cette phase LiMnO_2 se décompose en $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ et Li_2MnO_3 lors du refroidissement conformément à la réaction chimique suivante :



Une analyse couplée ATG / ATD supplémentaire a été effectuée, toujours sur le même matériau, sous oxygène jusqu'à 900°C, température qui correspond à la fin de la première des trois pertes de masse se produisant après le plateau, voir **Figure 6a**. Comme escompté, aucune reprise d'oxygène n'est observée lors du refroidissement. Le diffractogramme de rayons X collecté sur le résidu et donné à la **Figure 6c** montre un matériau Li_2MnO_3 toujours monophasé mais dont le taux de fautes d'empilement selon l'axe c des plans cationiques ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) a diminué en comparaison avec le matériau de départ. En effet, l'affinement du profil des réflexions, notamment dans le domaine angulaire [20-34° ($2\theta_{\text{Cu}}$)], est également observé dans cette expérience, comme mis en évidence dans l'agrandissement de la **Figure 6c**. L'absence de réflexions supplémentaires et par conséquent l'absence de la phase $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ révèle que LiMnO_2 ne se forme pas lorsque le traitement thermique est effectué en deçà de 900°C. La formation de LiMnO_2 à partir de Li_2MnO_3 ne se produit ainsi qu'au-delà de 900°C. La légère perte de masse observée entre 650 et 900°C est très certainement associée à une perte simultanée de lithium et d'oxygène et ainsi à la formation de $\text{Li}_{2-2\delta}\text{MnO}_{3-\delta}$. Cette hypothèse est appuyée par le fait que le paramètre de maille c du résidu est légèrement plus élevé que celui du matériau de départ mais aussi plus petit que celui du résidu obtenu après l'analyse thermique pratiquée sous oxygène jusqu'à 1200°C.

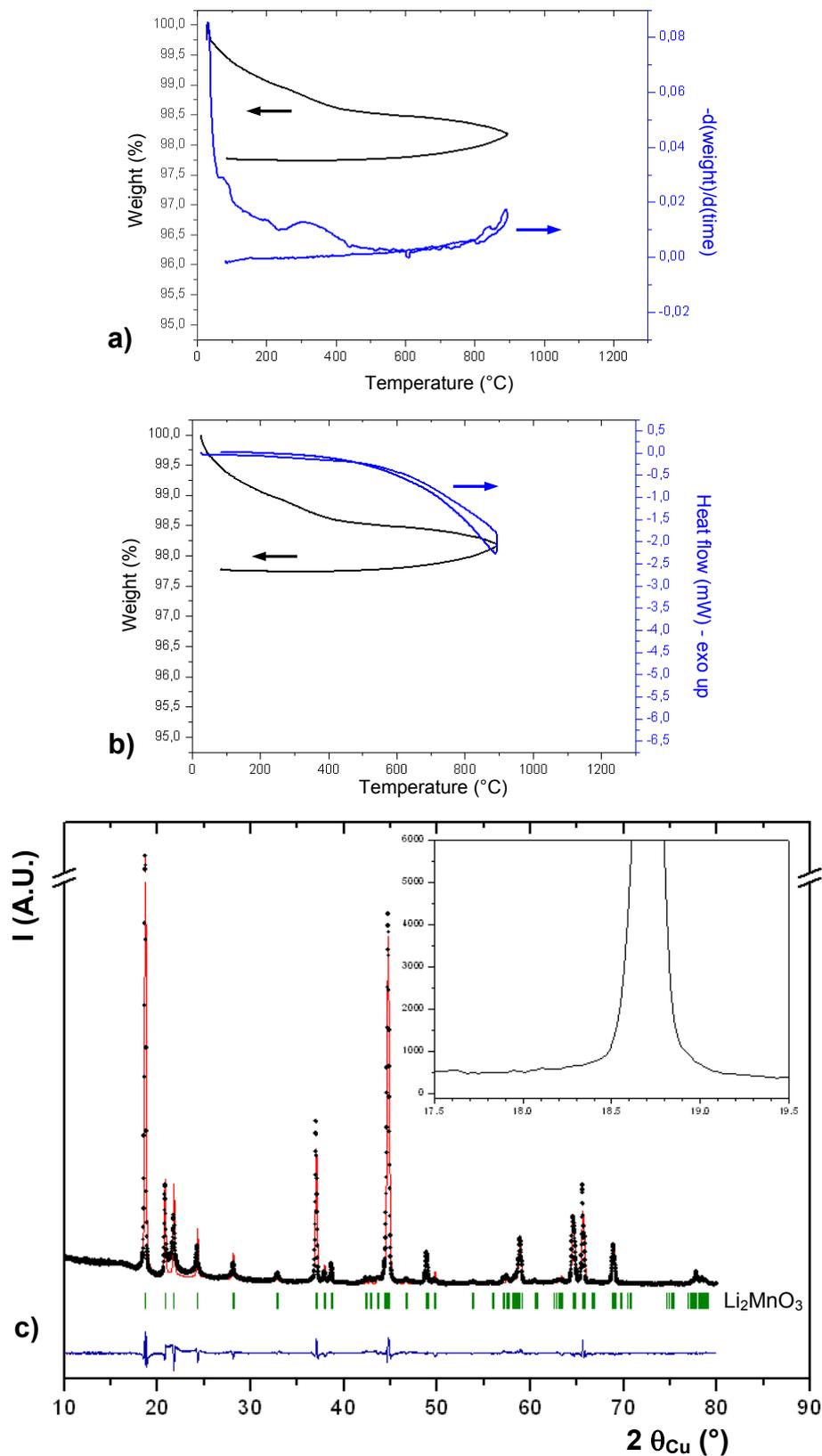


Figure 6. a) Courbe ATG et sa dérivée, b) courbes ATG et ATD obtenues sous oxygène par chauffage continu jusqu'à 900 $^{\circ}\text{C}$ pour la poudre Li_2MnO_3 synthétisée par coprécipitation et recuite à 650 $^{\circ}\text{C}$ pendant 24h. c) Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur le résidu.

Traitements thermiques	Analyse de phase et paramètres de maille déduits de la diffraction des rayons X	Rapport Li / Mn
Matériau de départ	100% Li_2MnO_3 ($C2/m$) $a = 4.9367(7) \text{ \AA}$; $b = 8.52(2) \text{ \AA}$; $c = 5.0194(8) \text{ \AA}$ $\beta = 109.11(1)^\circ$ $\text{Vol} = 199.42(5) \text{ \AA}^3$	2.01
Jusqu'à 900°C sous oxygène	100% Li_2MnO_3 ($C2/m$) $a = 4.9263(4) \text{ \AA}$; $b = 8.5276(6) \text{ \AA}$; $c = 5.0237(3) \text{ \AA}$ $\beta = 109.244(6)^\circ$ $\text{Vol} = 199.25(2) \text{ \AA}^3$	1.94
Jusqu'à 1200°C sous argon avec 1h de palier à 1200°C	$\approx 79\%$ Li_2MnO_3 ($C2/m$) $a = 4.9304(2) \text{ \AA}$; $b = 8.5279(3) \text{ \AA}$; $c = 5.0265(2) \text{ \AA}$ $\beta = 109.394(3)^\circ$ $\text{Vol} = 199.35(2) \text{ \AA}^3$	1.72
	$\approx 21\%$ LiMnO_2 ($Pmnm$) $a = 2.8059(2) \text{ \AA}$; $b = 4.5787(3) \text{ \AA}$; $c = 5.7493(4) \text{ \AA}$ $\text{Vol} = 73.862(8) \text{ \AA}^3$.	
Jusqu'à 1200°C sous oxygène avec 4 h de palier à 1200°C	$\approx 86\%$ Li_2MnO_3 ($C2/m$) $a = 4.9300(3) \text{ \AA}$; $b = 8.5264(5) \text{ \AA}$; $c = 5.0253(3) \text{ \AA}$ $\beta = 109.380(4)^\circ$ $\text{Vol} = 199.27(2) \text{ \AA}^3$	1.81
	$\approx 14\%$ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($Fd-3m$) $a = 8.2074(4) \text{ \AA}$ $\text{Vol} = 552.87(5) \text{ \AA}^3$	

Tableau 1. Analyses de phases déduites des diagrammes de diffraction des rayons X, paramètres de mailles affinés et rapports Li / Mn déterminés pour le matériau de départ et pour les résidus issus des ATG / ATD.

IV – Simulations de l'influence de défauts de type spinelle sur les diagrammes de diffraction des rayons X et sur les clichés de diffraction des électrons

Du fait que la phase $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ se forme pendant le refroidissement après un traitement thermique sous oxygène à haute température (au-delà de 900°C), compte tenu que sa présence est systématiquement associée à la présence de réflexions très peu intenses, notamment à environ de 17.9° ($2\theta_{\text{Cu}}$), qui ne peuvent être indexés dans le groupe d'espace $Fd-3m$ décrivant la structure spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, nous allons considérer dans ce paragraphe la présence possible de domaines de type spinelle au sein de la phase Li_2MnO_3 . C'est-à-dire que nous allons considérer une possible intercroissance entre des domaines de Li_2MnO_3 et de LiMn_2O_4 . Des simulations de diagrammes de diffraction des rayons X ainsi que de clichés de diffraction des électrons ont été réalisées avec DIFFaX dans le but de vérifier la validité de cette hypothèse.

Vue selon la direction $[111]_{\text{cub.}}$, la phase spinelle peut être considérée comme une structure lamellaire constituée alternativement de feuillets de type $[(\text{Mn}_{3/4}\square_{1/4})_{\text{Oh}}\text{O}_2]$ et d'interfeuillets de type $[(\text{Li}_{1/2})_{\text{Td}}(\text{Mn}_{1/4}\square_{3/4})_{\text{Oh}}\text{O}_2]$. L'ordre cationique existant entre les atomes de lithium en sites tétraédriques, les atomes de manganèse en sites octaédriques et les lacunes de l'interfeuillelet impose de doubler dans le plan (a ; b) les dimensions d'un feuillet (ou d'un interfeuillelet) du type de celui rencontré dans Li_2MnO_3 si l'on veut décrire les structures Li_2MnO_3 et LiMn_2O_4 à partir de blocs dont les paramètres dans le plan (a ; b) permettent la description commune de la structure monoclinique Li_2MnO_3 et de la structure cubique de LiMn_2O_4 comme illustré à la **Figure 7**. Deux blocs décrivant chaque structure ont ainsi été définis, chaque bloc étant composé des atomes constitutifs d'un feuillet et d'un interfeuillelet. Les épaisseurs des feuillets et interfeuillets étant respectivement 2.14 \AA et 2.61 \AA pour Li_2MnO_3 ainsi que 2.17 \AA et 2.59 \AA pour LiMn_2O_4 , ces différences ont été prises en compte dans la description de chaque bloc et l'épaisseur de chaque bloc a été définie en fonction des paramètres de maille « $c_{\text{orth.}}$ » respectifs des deux structures, respectivement 4.74 \AA pour Li_2MnO_3 et 4.76 \AA pour LiMn_2O_4 . Les diffractogrammes de rayons X ainsi que les clichés de diffraction des électrons selon l'axe de zone $[110]$ calculés pour des taux d'intercroissance croissants entre des domaines de type Li_2MnO_3 et des domaines de type spinelle LiMn_2O_4 sont présentés à la **Figure 8**. Comme observé expérimentalement sur les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux recuits suffisamment longtemps à au moins 900°C , les

diffractogrammes simulés mettent en évidence des réflexions supplémentaires de faible intensité qui existent uniquement lorsqu'une intercroissance des deux phases existe. De plus, les clichés simulés de diffraction électronique montrent des spots additionnels diffus localisés entre des lignes de diffusion orientées selon l'axe c^* . Toutes les rangées y compris la rangée centrale présentent de la diffusion liée aux différences de distances entre les plans d'atomes oxygène dans les deux structures. Pour des taux faibles de défauts, plus la taille des domaines de type LiMn_2O_4 augmente, plus les lignes sont diffuses. Ces simulations reproduisent très fidèlement les données expérimentales, démontrant ainsi qu'une intercroissance de structure de type spinelle avec Li_2MnO_3 se produit lorsque le matériau est recuit suffisamment longtemps au moins à 900°C sous atmosphère d'oxygène.

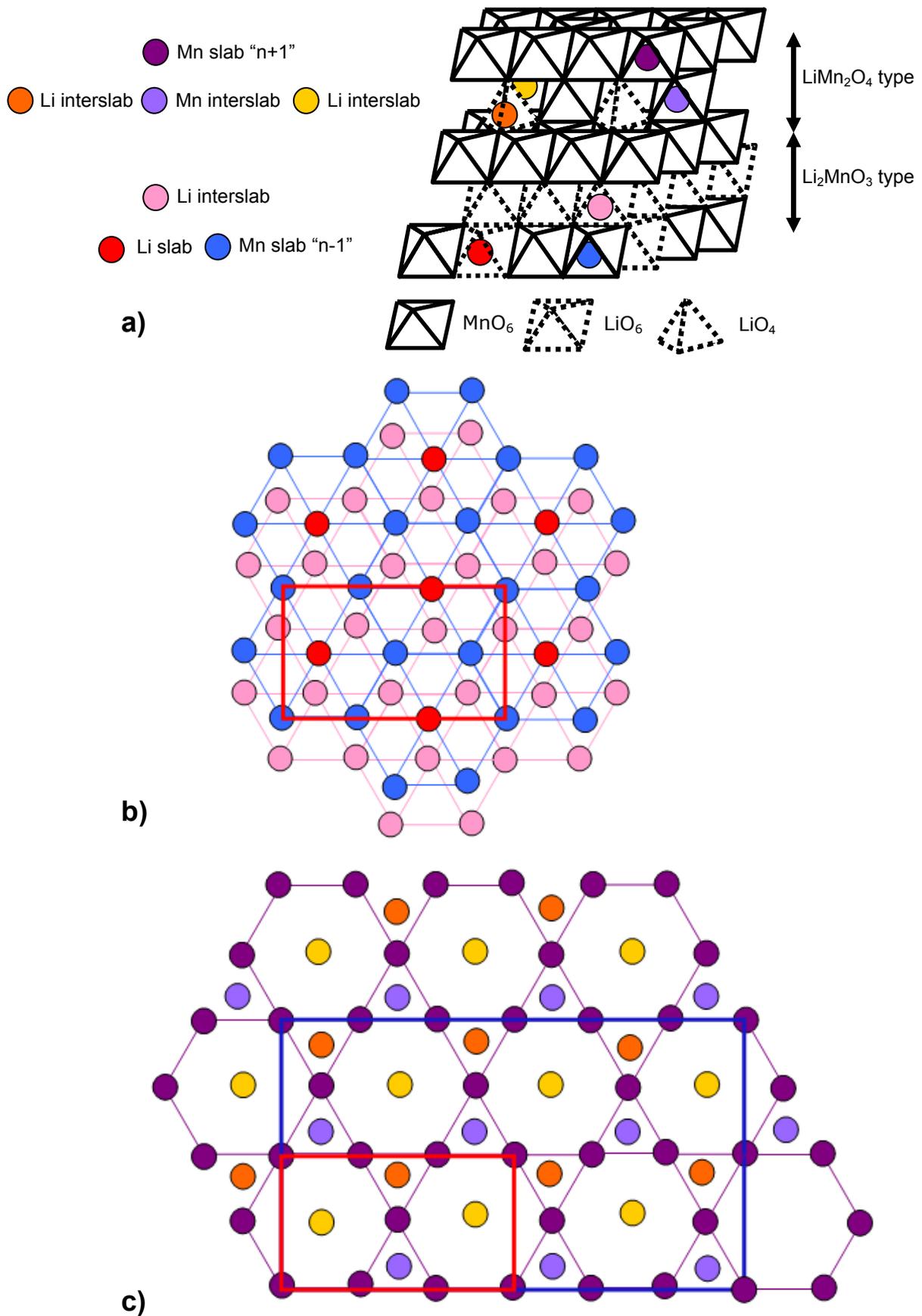


Figure 7. a) Relation entre les structures Li_2MnO_3 et LiMn_2O_4 . Représentations de l'empilement des cations dans les structures Li_2MnO_3 b) et LiMn_2O_4 c).

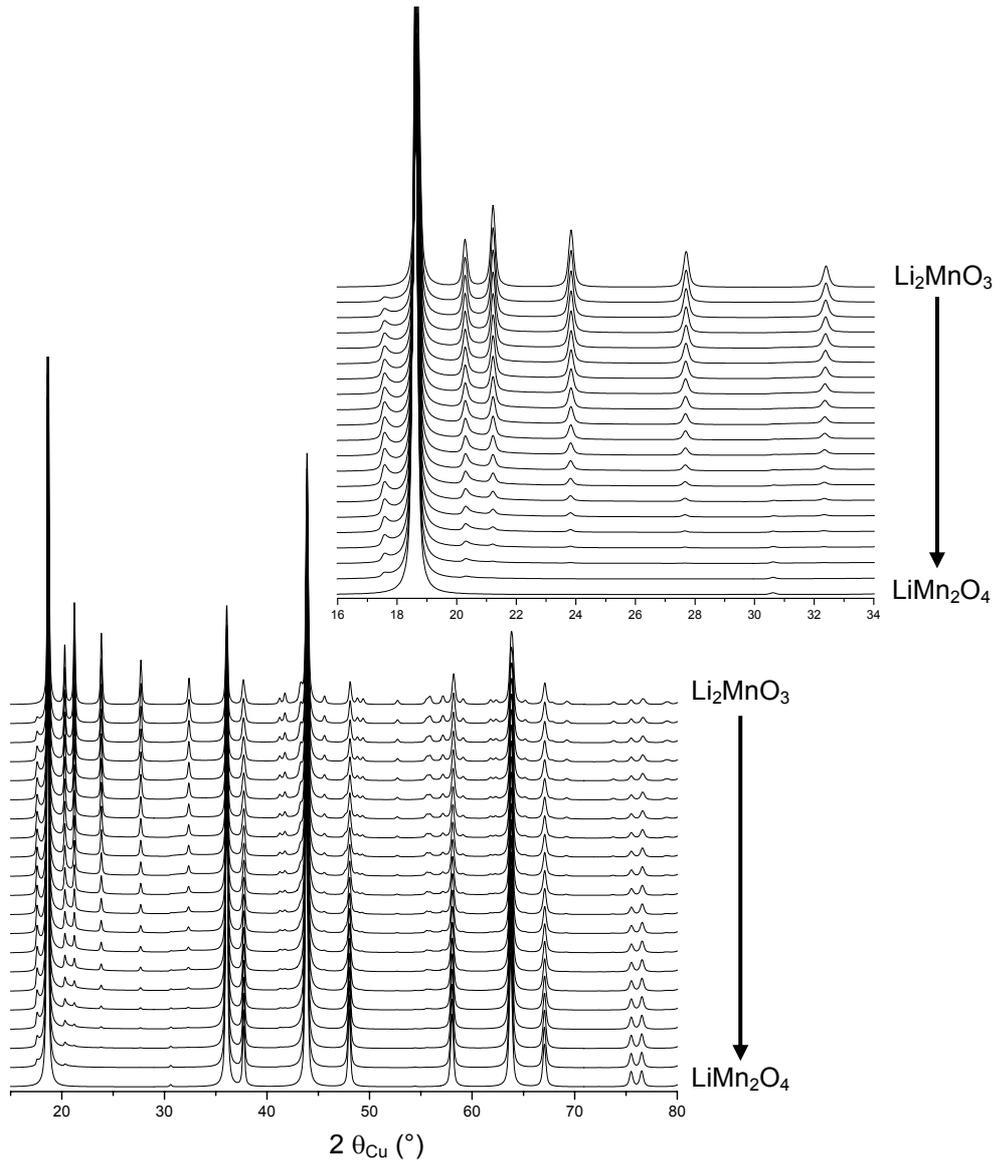


Figure 8a. Simulations des diagrammes de diffraction des rayons-X.

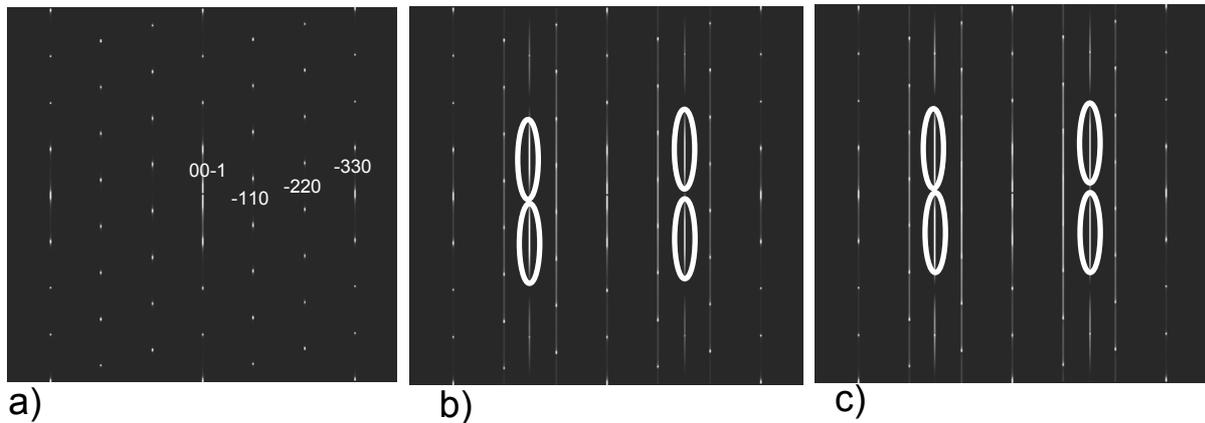


Figure 8b. Simulations de clichés de diffraction électronique selon l'axe de zone $[110]$: i) aucun défaut, ii) 5% de défauts, iii) 10% de défauts.

Figure 8. Simulations d'intercroissance de domaines de type spinelle dans Li_2MnO_3 .

V - Matériau synthétisé à 1200°C par la voie solide-solide

Afin de confirmer l'existence de ces défauts de type spinelle qui sont une intercroissance de domaines de type $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ au sein de la structure Li_2MnO_3 dans la poudre synthétisée à 900°C pendant 4h, un échantillon synthétisé par la voie solide-solide et recuit à 1200°C pendant 24 heures a été caractérisé en détail. Le rapport lithium / manganèse mesuré par ICP-OES est 1.66(2). Le diagramme de diffraction des rayons X de ce matériau est donné à la **Figure 9**. Cette poudre est clairement biphasée, constituée à $\approx 91\%$ en masse de la phase Li_2MnO_3 et à $\approx 9\%$ en masse de la phase $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. Les réflexions de la phase Li_2MnO_3 s'indexent dans le groupe d'espace $C2/m$. L'affinement par la méthode de Rietveld conduit aux paramètres de maille suivants : $a = 4.9294(3) \text{ \AA}$, $b = 4.5253(4) \text{ \AA}$, $c = 5.0262(3) \text{ \AA}$ avec $\beta = 109.413^\circ$, paramètres proches de ceux reportés par Strobel et al. sur monocristal [6]. Les réflexions associées à la phase $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ s'indexent avec une maille cubique décrite dans le groupe d'espace $Fd-3m$ avec un paramètre de maille affiné de $8.2017(4) \text{ \AA}$, paramètre traduisant la formation d'une phase spinelle « riche en lithium » légèrement sous-stoechiométrique en oxygène, de formule $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$. Il est essentiel de constater l'absence de pic additionnel signifiant l'inexistence d'intercroissance de domaines de type spinelle dans la structure Li_2MnO_3 . En effet, la **Figure 8a** met en évidence des pics additionnels, notamment celui situé autour de $\approx 17.9^\circ 2\theta_{\text{Cu}}$, dès les tous premiers pourcentages de défauts, que ce soit pour les très faibles taux de domaines $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ dans Li_2MnO_3 ou pour les très faibles taux de domaines Li_2MnO_3 dans $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.

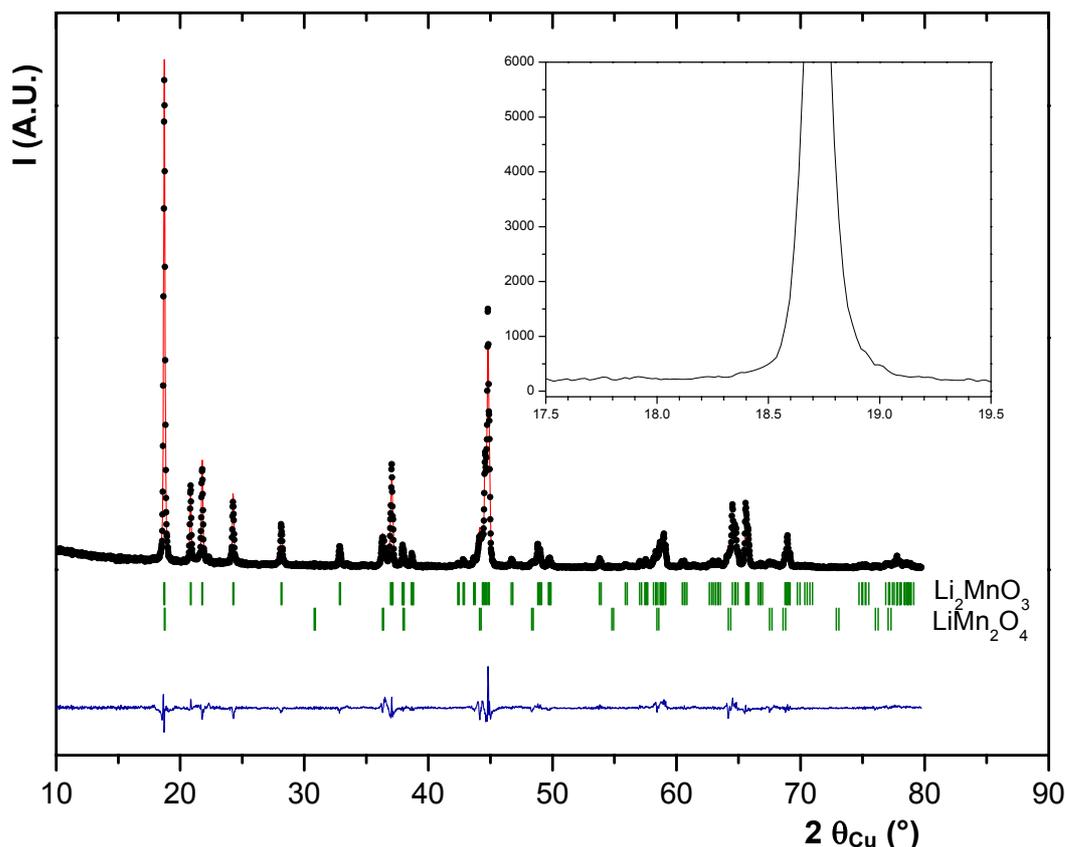


Figure 9. Affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour la poudre synthétisée par la voie solide-solide et recuite à 1200°C pendant 24 heures. Le domaine $80 - 120^{\circ}$ (2θ) n'est pas présenté pour agrandir la figure.

Plusieurs cristaux ont été étudiés par diffraction des électrons. Tous ces cristaux se sont révélés être monophasés, constitués soit de la phase Li_2MnO_3 , soit de la phase $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. Comme illustré à la **Figure 10a**, les cristaux composés de la phase $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ donnent de « jolis » clichés de diffraction électronique traduisant l'obtention d'une phase bien cristallisée. Les spots cerclés sur la figure sont des spots qui devraient présenter une extinction du fait de l'existence du plan de glissement de type diamant dans la structure. Ces spots s'expliquent par le phénomène de double diffraction ; un faisceau diffracté pouvant diffracter à nouveau dans un même cristal. Ainsi, excepté ces spots dont l'origine est bien connue, tous les spots sont parfaitement indexables dans le groupe d'espace $Fd-3m$, suggérant l'inexistence de défauts étendus dans cette phase. Les clichés relatifs aux cristaux de type Li_2MnO_3 sont reportés à la **Figure 10b**. Ces clichés présentent des spots principaux parfaitement indexables dans le groupe d'espace $C2/m$ ainsi que des spots additionnels qui, comme démontré au chapitre précédent, sont induits par l'intersection de la sphère d'Ewald avec les lignes de diffusion orientées selon l'axe c^* dont la présence est

induite par des fautes dans l'empilement des plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$). Ainsi, bien que recuit à 1200°C , Li_2MnO_3 présente encore ces fautes d'empilement.

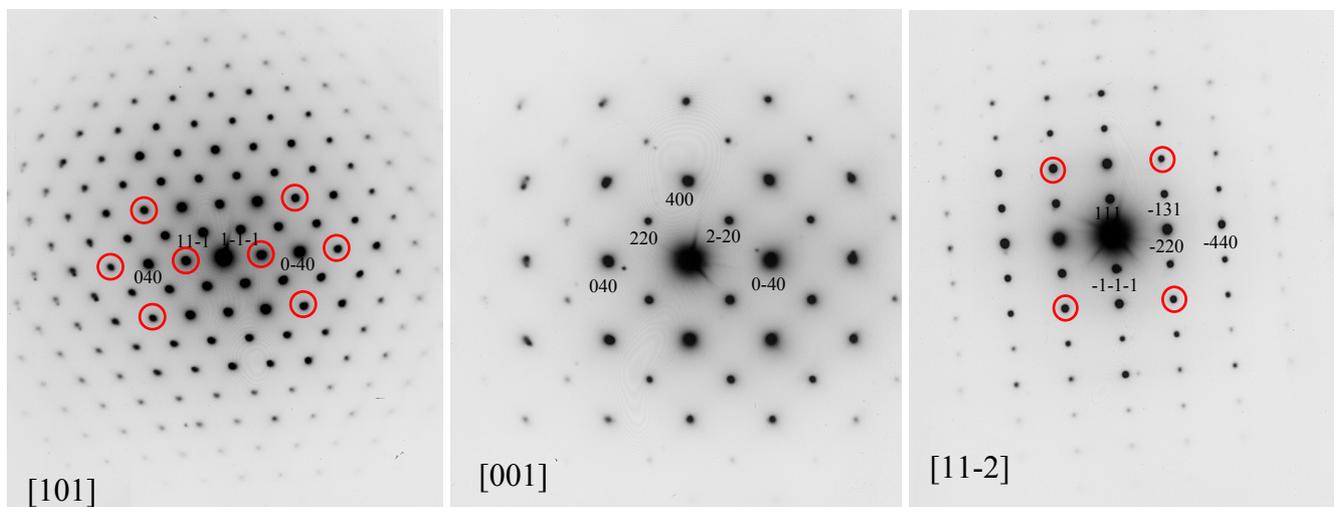


Figure 10a. Clichés de diffraction électronique collectés sur un cristal représentatif de la phase $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. Les cercles mettent en évidence les spots supplémentaires dus au phénomène de double diffraction.

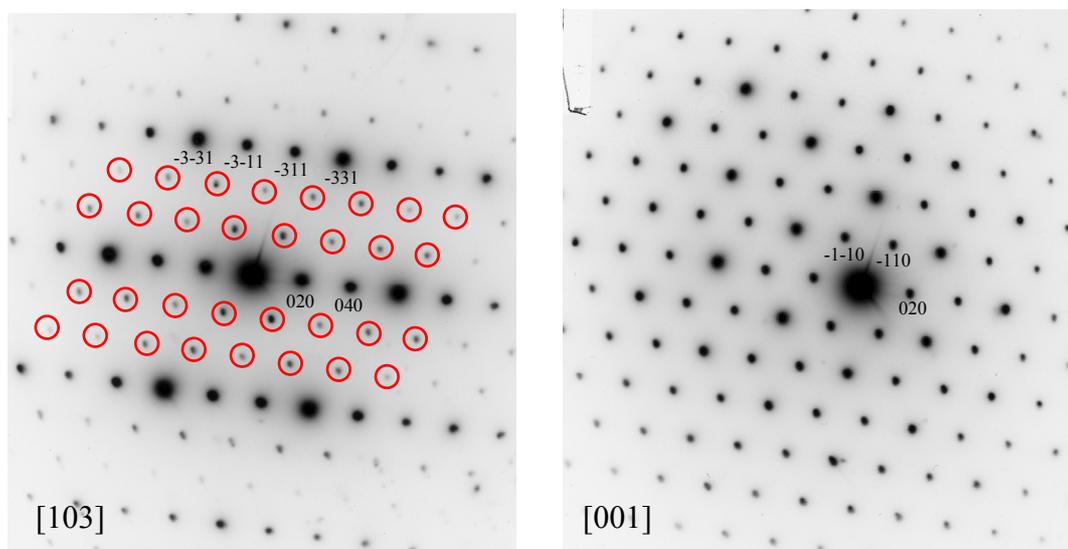


Figure 10b. Clichés de diffraction électronique collectés sur un cristal représentatif de la phase Li_2MnO_3 . Les cercles mettent en évidence les spots supplémentaires dus aux fautes d'empilement selon l'axe c .

Figure 10. Clichés de diffraction électronique collectés sur des cristaux de la poudre synthétisée par la voie solide-solide et recuite à 1200°C pendant 24 heures.

VI - Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, étudié la stabilité thermique de Li_2MnO_3 . Nous avons montré que recuit suffisamment longtemps à 900°C , (plus de 4 heures), Li_2MnO_3 présente un second type de défauts en plus des fautes d'empilement dont la proportion diminue sous l'effet de la température. En effet, le domaine de stabilité thermique de Li_2MnO_3 n'excède pas 900°C , température à partir de laquelle une perte conjointe de lithium et d'oxygène conduit sous oxygène à la formation de défauts de type spinelle organisés en domaines et localisés à proximité de la surface des cristaux. Lorsque le traitement thermique est suffisamment long, la taille de ces domaines augmente pour conduire en fin de processus à la formation de cristaux monophasés, constitués uniquement de phase spinelle. Lorsque le traitement thermique est effectué sous atmosphère d'argon, c'est la phase LiMnO_2 qui est observée après retour à la température ambiante. Lors du chauffage de Li_2MnO_3 , que ce soit sous atmosphères d'argon ou d'oxygène, lorsque la perte conjointe de lithium et d'oxygène devient trop importante la phase $\text{Li}_{2-2\delta}\text{MnO}_{3-\delta}$ se déstabilise, des défauts se forment puis conduisent à la formation de la phase LiMnO_2 . Au refroidissement, à condition d'être sous atmosphère d'oxygène, les domaines de défauts ou la phase LiMnO_2 se re-oxydent en défauts ou en phase de type spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$.

Références bibliographiques du chapitre VI

- [1] P. Kalyani, S. Chitra, T. Mohan and S. Gopukumar, *J. Power Sources*, 80, (1999), 103.
- [2] A. D. Robertson and P. G. Bruce, *Chem Commun.*, (2002), 2790.
- [3] A. D. Robertson and P. G. Bruce, *Chem. Mater.*, 15, (2003), 1984.
- [4] D. Pasero, V. McLaren, S. de Souza, and A. R. West, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 345.
- [5] G. Jain, J. Yang, M. Balasubramanian, and J. J. Xu, *Chem. Mater.*, 17, (2005), 3850.
- [6] P. Strobel and B. Lambert-Andron, *J. Solid State Chem.*, 75, (1988), 90.
- [7] R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, 69, (1994), 59.
- [8] Young-II Jang, W. D. Moorehead, Y.M. Chiang, *Solid State Ionics*, 149, (2002), 201.
- [9] J. Molenda, M. Ziemnicki, J. Marzec, W. Zajac, M. Molenda and M. Bucko, *Journal of Power Sources*, 173, (2007), 707.
- [10] M. M. Rossow, A. de Kock, L. A. de Picciotto and M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, 25, (1990), 173.
- [11] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, C. B. Azzoni and A. Paleari, *J. Solid State Chem.*, 128, (1997), 80.

Annexe du chapitre VI : Description orthogonale des mailles Li_2MnO_3 et LiMn_2O_4 en considérant un empilement oxygéné identique pour les deux structures.

Les deux structures sont décrites avec des mailles de dimension $a = 10.10 \text{ \AA}$ et $b = 17.50 \text{ \AA}$.

Le bloc d'atomes décrivant la maille de type Li_2MnO_3 est décrit de telle façon que l'épaisseur de son feuillet soit égal à 2.14 \AA et que celle de son interfeuillet soit égale à 2.61 \AA .

Le bloc d'atomes décrivant la maille de type LiMn_2O_4 est décrit de telle façon que les épaisseurs de son feuillet et de son interfeuillet soient respectivement 2.17 \AA et 2.59 \AA .

Description de la maille de Li_2MnO_3

{Symbole chimique / n° / x / y / z / taux d'occupation / B_{iso} .}

- O 1 0.0 0.0 0.0 1.0 1.0
- O 2 1/2 0.0 0.0 1.0 1.0
- O 3 1/4 1/12 0.0 1.0 1.0
- O 4 3/4 1/12 0.0 1.0 1.0
- O 5 0.0 1/6 0.0 1.0 1.0
- O 6 1/2 1/6 0.0 1.0 1.0
- O 7 1/4 1/4 0.0 1.0 1.0
- O 8 3/4 1/4 0.0 1.0 1.0
- O 9 0.0 1/3 0.0 1.0 1.0
- O 10 1/2 1/3 0.0 1.0 1.0
- O 11 1/4 5/12 0.0 1.0 1.0
- O 12 3/4 5/12 0.0 1.0 1.0
- O 13 0.0 1/2 0.0 1.0 1.0
- O 14 1/2 1/2 0.0 1.0 1.0
- O 15 1/4 7/12 0.0 1.0 1.0
- O 16 3/4 7/12 0.0 1.0 1.0
- O 17 0.0 2/3 0.0 1.0 1.0
- O 18 1/2 2/3 0.0 1.0 1.0
- O 19 1/4 3/4 0.0 1.0 1.0
- O 20 3/4 3/4 0.0 1.0 1.0
- O 21 0.0 5/6 0.0 1.0 1.0
- O 22 1/2 5/6 0.0 1.0 1.0

O 23 $1/4$ $11/12$ 0.0 1.0 1.0
 O 24 $3/4$ $11/12$ 0.0 1.0 1.0
 Mn 1 $1/3$ $1/6$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 2 $5/6$ $1/6$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 3 $1/12$ $1/4$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 4 $7/12$ $1/4$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 5 $1/12$ $5/12$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 6 $7/12$ $5/12$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 7 $1/3$ $1/2$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 8 $5/6$ $1/2$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 9 $1/3$ $2/3$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 10 $5/6$ $2/3$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 11 $1/12$ $3/4$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 12 $7/12$ $3/4$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 13 $1/12$ $11/12$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 14 $7/12$ $11/12$ 0.225 1.0 1.0
 Mn 15 $1/3$ 1.0 0.225 1.0 1.0
 Mn 16 $5/6$ 1.0 0.225 1.0 1.0
 Li 1 $1/12$ $1/12$ 0.225 1.0 1.0
 Li 2 $7/12$ $1/12$ 0.225 1.0 1.0
 Li 3 $1/3$ $1/3$ 0.225 1.0 1.0
 Li 4 $5/6$ $1/3$ 0.225 1.0 1.0
 Li 5 $1/12$ $7/12$ 0.225 1.0 1.0
 Li 6 $7/12$ $7/12$ 0.225 1.0 1.0
 Li 7 $1/3$ $5/6$ 0.225 1.0 1.0
 Li 8 $5/6$ $5/6$ 0.225 1.0 1.0
 O 25 $1/6$ 0.0 0.45 1.0 1.0
 O 26 $2/3$ 0.0 0.45 1.0 1.0
 O 27 $5/12$ $1/12$ 0.45 1.0 1.0
 O 28 $11/12$ $1/12$ 0.45 1.0 1.0
 O 29 $1/6$ $1/6$ 0.45 1.0 1.0
 O 30 $2/3$ $1/6$ 0.45 1.0 1.0
 O 31 $5/12$ $1/4$ 0.45 1.0 1.0
 O 32 $11/12$ $1/4$ 0.45 1.0 1.0

- O 33 $1/6$ $1/3$ 0.45 1.0 1.0
- O 34 $2/3$ $1/3$ 0.45 1.0 1.0
- O 35 $5/12$ $5/12$ 0.45 1.0 1.0
- O 36 $11/12$ $5/12$ 0.45 1.0 1.0
- O 37 $1/6$ $1/2$ 0.45 1.0 1.0
- O 38 $2/3$ $1/2$ 0.45 1.0 1.0
- O 39 $5/12$ $7/12$ 0.45 1.0 1.0
- O 40 $11/12$ $7/12$ 0.45 1.0 1.0
- O 41 $1/6$ $2/3$ 0.45 1.0 1.0
- O 42 $2/3$ $2/3$ 0.45 1.0 1.0
- O 43 $5/12$ $3/4$ 0.45 1.0 1.0
- O 44 $11/12$ $3/4$ 0.45 1.0 1.0
- O 45 $1/6$ $5/6$ 0.45 1.0 1.0
- O 46 $2/3$ $5/6$ 0.45 1.0 1.0
- O 47 $5/12$ $11/12$ 0.45 1.0 1.0
- O 48 $11/12$ $11/12$ 0.45 1.0 1.0
- Li 9 $1/2$ $1/6$ 0.777 1.0 1.0
- Li 10 1.0 $1/6$ 0.777 1.0 1.0
- Li 11 $1/4$ $1/4$ 0.777 1.0 1.0
- Li 12 $3/4$ $1/4$ 0.777 1.0 1.0
- Li 13 $1/4$ $5/12$ 0.777 1.0 1.0
- Li 14 $3/4$ $5/12$ 0.777 1.0 1.0
- Li 15 $1/2$ $1/2$ 0.777 1.0 1.0
- Li 16 1.0 $1/2$ 0.777 1.0 1.0
- Li 17 $1/2$ $2/3$ 0.777 1.0 1.0
- Li 18 1.0 $2/3$ 0.777 1.0 1.0
- Li 19 $1/4$ $3/4$ 0.777 1.0 1.0
- Li 20 $3/4$ $3/4$ 0.777 1.0 1.0
- Li 21 $1/4$ $11/12$ 0.777 1.0 1.0
- Li 22 $3/4$ $11/12$ 0.777 1.0 1.0
- Li 23 $1/2$ 1.0 0.777 1.0 1.0
- Li 24 1.0 1.0 0.777 1.0 1.0
- Li 25 $1/4$ $1/12$ 0.777 1.0 1.0
- Li 26 $3/4$ $1/12$ 0.777 1.0 1.0

Li 27 1/2 1/3 0.777 1.0 1.0
 Li 28 1.0 1/3 0.777 1.0 1.0
 Li 29 1/4 7/12 0.777 1.0 1.0
 Li 30 3/4 7/12 0.777 1.0 1.0
 Li 31 1/2 5/6 0.777 1.0 1.0
 Li 32 1.0 5/6 0.777 1.0 1.0

Description de la maille de LiMn_2O_4

{Symbole chimique / n° / x / y / z / taux d'occupation / B_{iso} .}

O 1 0.0 0.0 0.0 1.0 1.0
 O 2 1/2 0.0 0.0 1.0 1.0
 O 3 1/4 1/12 0.0 1.0 1.0
 O 4 3/4 1/12 0.0 1.0 1.0
 O 5 0.0 1/6 0.0 1.0 1.0
 O 6 1/2 1/6 0.0 1.0 1.0
 O 7 1/4 1/4 0.0 1.0 1.0
 O 8 3/4 1/4 0.0 1.0 1.0
 O 9 0.0 1/3 0.0 1.0 1.0
 O 10 1/2 1/3 0.0 1.0 1.0
 O 11 1/4 5/12 0.0 1.0 1.0
 O 12 3/4 5/12 0.0 1.0 1.0
 O 13 0.0 1/2 0.0 1.0 1.0
 O 14 1/2 1/2 0.0 1.0 1.0
 O 15 1/4 7/12 0.0 1.0 1.0
 O 16 3/4 7/12 0.0 1.0 1.0
 O 17 0.0 2/3 0.0 1.0 1.0
 O 18 1/2 2/3 0.0 1.0 1.0
 O 19 1/4 3/4 0.0 1.0 1.0
 O 20 3/4 3/4 0.0 1.0 1.0
 O 21 0.0 5/6 0.0 1.0 1.0
 O 22 1/2 5/6 0.0 1.0 1.0
 O 23 1/4 11/12 0.0 1.0 1.0
 O 24 3/4 11/12 0.0 1.0 1.0
 Mn 1 1/12 1/12 0.231 1.0 1.0

Mn 2 7/12 1/12 0.231 1.0 1.0
 Mn 3 1/3 1/6 0.231 1.0 1.0
 Mn 5 1/12 1/4 0.231 1.0 1.0
 Mn 6 7/12 1/4 0.231 1.0 1.0
 Mn 8 5/6 1/3 0.231 1.0 1.0
 Mn 9 1/12 5/12 0.231 1.0 1.0
 Mn 10 7/12 5/12 0.231 1.0 1.0
 Mn 11 1/3 1/2 0.231 1.0 1.0
 Mn 13 1/12 7/12 0.231 1.0 1.0
 Mn 14 7/12 7/12 0.231 1.0 1.0
 Mn 16 5/6 2/3 0.231 1.0 1.0
 Mn 17 1/12 3/4 0.231 1.0 1.0
 Mn 18 7/12 3/4 0.231 1.0 1.0
 Mn 19 1/3 5/6 0.231 1.0 1.0
 Mn 21 1/12 11/12 0.231 1.0 1.0
 Mn 22 7/12 11/12 0.231 1.0 1.0
 Mn 24 5/6 1 0.231 1.0 1.0
 O 25 1/6 0 0.462 1.0 1.0
 O 26 2/3 0 0.462 1.0 1.0
 O 27 5/12 1/12 0.462 1.0 1.0
 O 28 11/12 1/12 0.462 1.0 1.0
 O 29 1/6 1/6 0.462 1.0 1.0
 O 30 2/3 1/6 0.462 1.0 1.0
 O 31 5/12 1/4 0.462 1.0 1.0
 O 32 11/12 1/4 0.462 1.0 1.0
 O 33 1/6 1/3 0.462 1.0 1.0
 O 34 2/3 1/3 0.462 1.0 1.0
 O 35 5/12 5/12 0.462 1.0 1.0
 O 36 11/12 5/12 0.462 1.0 1.0
 O 37 1/6 1/2 0.462 1.0 1.0
 O 38 2/3 1/2 0.462 1.0 1.0
 O 39 5/12 7/12 0.462 1.0 1.0
 O 40 11/12 7/12 0.462 1.0 1.0
 O 41 1/6 2/3 0.462 1.0 1.0

- O 42 $2/3$ $2/3$ 0.462 1.0 1.0
- O 43 $5/12$ $3/4$ 0.462 1.0 1.0
- O 44 $11/12$ $3/4$ 0.462 1.0 1.0
- O 45 $1/6$ $5/6$ 0.462 1.0 1.0
- O 46 $2/3$ $5/6$ 0.462 1.0 1.0
- O 47 $5/12$ $11/12$ 0.462 1.0 1.0
- O 48 $11/12$ $11/12$ 0.462 1.0 1.0
- Li 1 $2/3$ 0.0 0.866 1.0 1.0
- Li 2 $1/6$ $1/6$ 0.866 1.0 1.0
- Li 3 $2/3$ $1/3$ 0.866 1.0 1.0
- Li 4 $1/6$ $1/2$ 0.866 1.0 1.0
- Li 5 $2/3$ $2/3$ 0.866 1.0 1.0
- Li 6 $1/6$ $5/6$ 0.866 1.0 1.0
- Li 7 $1/3$ 0.0 0.597 1.0 1.0
- Li 8 $5/6$ $1/6$ 0.597 1.0 1.0
- Li 9 $1/3$ $1/3$ 0.597 1.0 1.0
- Li 10 $5/6$ $1/2$ 0.597 1.0 1.0
- Li 11 $1/3$ $2/3$ 0.597 1.0 1.0
- Li 12 $5/6$ $5/6$ 0.597 1.0 1.0
- Mn 25 0.0 0.0 0.731 1.0 1.0
- Mn 26 $1/2$ $1/6$ 0.731 1.0 1.0
- Mn 27 0.0 $1/3$ 0.731 1.0 1.0
- Mn 28 $1/2$ $1/2$ 0.731 1.0 1.0
- Mn 29 0.0 $2/3$ 0.731 1.0 1.0
- Mn 30 $1/2$ $5/6$ 0.731 1.0 1.0

Chapitre VII

*« Etude du traitement par la
voie acide de Li_2MnO_3 »*

Chapitre VII - Etude du traitement par la voie acide de Li_2MnO_3

I - Introduction

Nous avons choisi d'étudier l'extraction du lithium par la voie acide de deux échantillons Li_2MnO_3 obtenus, pour le premier par coprécipitation et après un recuit à 650°C pendant 24 h, et pour le second, par voie solide-solide à partir d'un précurseur $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ synthétisé par voie hydrothermale. Nous avons choisi les deux matériaux possédant les tailles et morphologies de particules primaires les plus différentes afin de déterminer le mécanisme d'extraction du lithium par voie acide de Li_2MnO_3 et ses éventuelles modifications induites par le paramètre « taille » et donc « diffusion dans le solide ».

Les matériaux issus du traitement chimique de Li_2MnO_3 par voie acide ont déjà fait l'objet de plusieurs études [1-4], mais aucune étude comparative n'a été menée en faisant varier la taille des particules primaires. Deux principaux mécanismes sont proposés dans la littérature : le premier se base sur des résultats obtenus pour des particules primaires de 30 à 100 nm de diamètre [1] et propose une dissolution - re-précipitation ; le second a été établi sur la base d'observations faites pour des particules primaires de 10 à 30 μm de diamètre et propose une réaction d'échange Li^+ / H^+ suivie d'une dissolution de Li_2O induite par la présence de contraintes au sein des cristaux de $\text{Li}_{2-x}\text{H}_x\text{MnO}_3$ [4].

II – Protocole expérimental de l'extraction du lithium de Li_2MnO_3 par voie acide

Ces expériences ont été réalisées en milieu acide sulfurique concentré. L'acide chlorhydrique, dont les ions Cl^- présentent un pouvoir réducteur suffisamment élevé pour provoquer la réduction des ions Mn^{4+} en Mn^{2+} , entraîne en effet la dissolution complète de Li_2MnO_3 . Par contre, l'acide sulfurique et plus particulièrement les ions SO_4^{2-} qui est un agent oxydant n'est pas suffisamment fort pour provoquer l'oxydation des ions Mn^{4+} et par conséquent la dissolution de Li_2MnO_3 .

Comme étudié par Araï et al. pour LiMn_2O_4 [5], mise à part la nature de l'acide utilisé, quatre paramètres influencent la réaction d'extraction du lithium : la concentration de l'acide, le rapport H^+ / Li^+ imposé qui conditionne le volume de la solution dans lequel est dispersée la poudre Li_2MnO_3 , la température à laquelle est effectuée l'expérience et la durée de celle-ci.

Des tests préliminaires ont permis d'optimiser les rapports H^+ / Li^+ en fonction de la concentration de l'acide : nous avons ainsi choisi un rapport H^+ / Li^+ égal à 7 pour une concentration en acide de 0.5M et un rapport H^+ / Li^+ égal à 14 pour une concentration en acide de 1M. Des matériaux issus du traitement de Li_2MnO_3 par la voie acide ont ensuite été obtenus en faisant varier la température et la durée de la réaction.

Concrètement, de l'acide est ajouté à la poudre Li_2MnO_3 dans un ballon de 250 ml. Cette suspension est maintenue sous agitation magnétique pendant la réaction chimique. Un montage à reflux est utilisé pour empêcher l'évaporation de la solution durant le traitement chimique à 100°C . En fin de réaction la suspension est filtrée sur verre fritté, puis lavée successivement à l'eau distillée puis à l'éthanol. La poudre est finalement séchée à l'étuve à 80°C .

III – Caractérisation par diffraction des rayons X

III-1 Matériaux de départ

Les diagrammes de diffraction des rayons X des deux matériaux de départ, le premier synthétisé par coprécipitation et recuit 24h à 650°C et le second obtenu par voie solide-solide à 900°C pendant 4h à partir d'un précurseur $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ synthétisé par voie hydrothermale et de LiOH , sont comparés à la **Figure 1**. Il a été mis en évidence au chapitre III la différence structurale majeure entre ces deux matériaux. En effet, tous deux possèdent des plans cationiques ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) ordonnés mais contrairement au matériau synthétisé par la voie solide-solide, le matériau synthétisé par coprécipitation présente beaucoup de fautes dans la séquence d'empilement de ces plans le long de l'axe c . Deux micrographies MEB permettent de rappeler les différences de morphologie et de taille des particules primaires entre ces deux matériaux. La taille des particules primaires est d'environ 30 nm de diamètre dans le cas de la poudre obtenue par coprécipitation tandis qu'elle est de l'ordre du micromètre pour le matériau obtenu par la voie solide-solide. La morphologie de ces particules primaires évolue aussi d'une forme quasi-sphérique vers une forme plus anisotrope en plaquette.

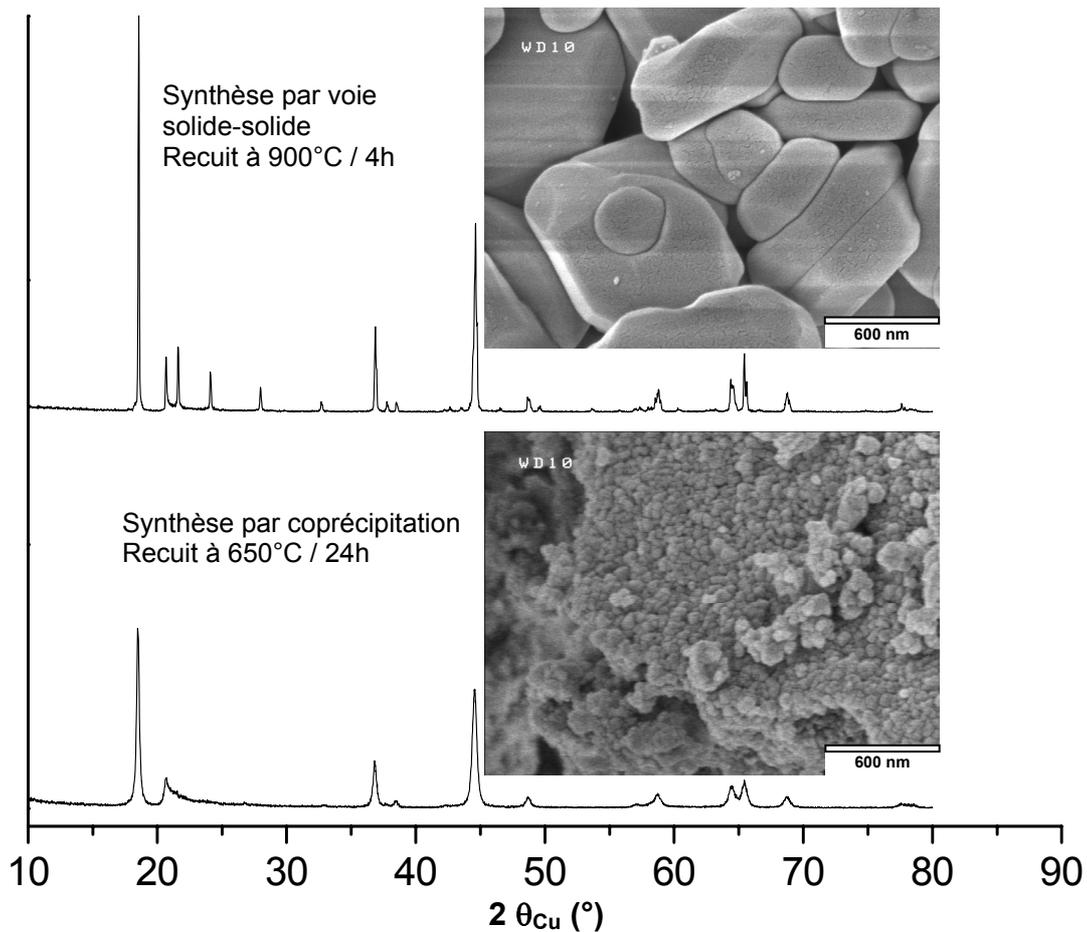


Figure 1. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux de départ, synthétisé pour le premier par coprécipitation et recuit 24h à 650°C (en bas) et synthétisé pour le second par la voie solide-solide et recuit 4h à 900°C (en haut).

III-2 Matériaux obtenus par traitement par voie acide du matériau Li_2MnO_3 synthétisé par coprécipitation

Les diffractogrammes des matériaux obtenus par traitement acide du matériau Li_2MnO_3 synthétisé par coprécipitation sont présentés à la **Figure 2**. En comparaison du matériau initial dont les réflexions sont marquées par le symbole (■), le diagramme du matériau obtenu par un traitement en milieu acide à 20°C pendant 15 heures présente dans le domaine angulaire [10 - 46°($2\theta_{\text{Cu}}$)] deux réflexions supplémentaires marquées par le symbole (□) : un pic relativement fin situé à environ 19.25° ($2\theta_{\text{Cu}}$) ainsi qu'un pic plus large vers 38.10° ($2\theta_{\text{Cu}}$). Ces réflexions peuvent s'indexer comme étant les pics (003) et (012) caractéristiques d'une structure de type $\alpha\text{-HCrO}_2$ décrite dans le groupe d'espace $R\text{-}3m$ [6-7].

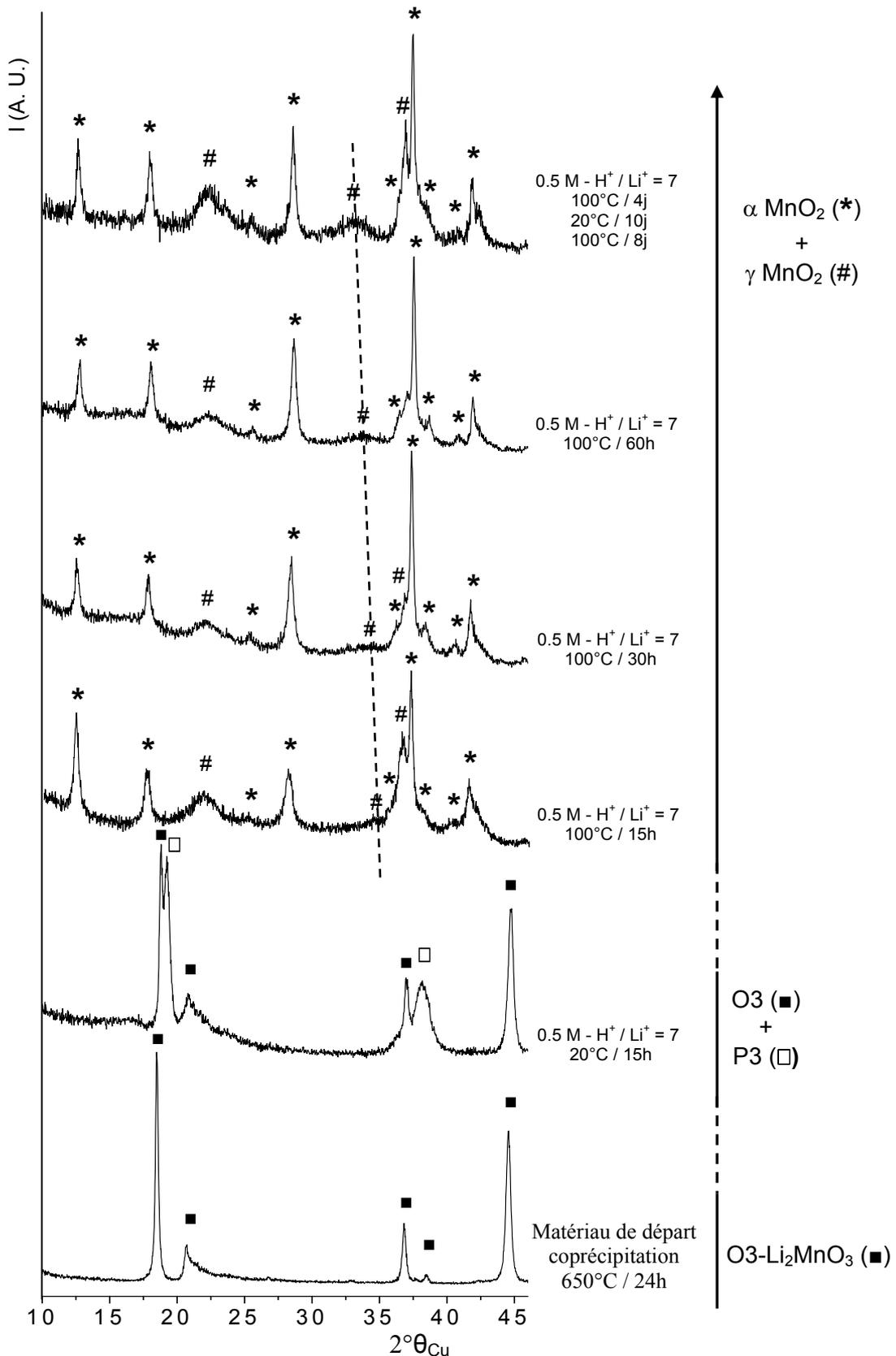


Figure 2. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par coprécipitation et recuit 24h à 650°C . Le domaine angulaire a été restreint de façon à mieux apprécier l'évolution des diagrammes en fonction du traitement chimique.

Comme le montre la **Figure 3a**, cette structure consiste en un empilement compact de plans d'atomes oxygène selon la séquence AB BC CA où les atomes de chrome sont dans les sites octaédriques et les atomes d'hydrogène localisés sur les arêtes verticales O-O des sites prismatiques. Une étude menée en diffraction des neutrons par Ichikawa et al. a montré que les atomes d'hydrogène sont en fait excentrés avec une distance O1-H égale à 1.15 Å et une distance H...O2 égale à 1.32 Å [6]. Cette structure est de type P3 selon la nomenclature proposée par Delmas et al. [8] et peut se déduire de la structure O3 de Li_2MnO_3 par des glissements de feuilletts selon des vecteurs de coordonnées $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ ou $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$ dans le réseau triangulaire, comme illustré à la **Figure 3b**.

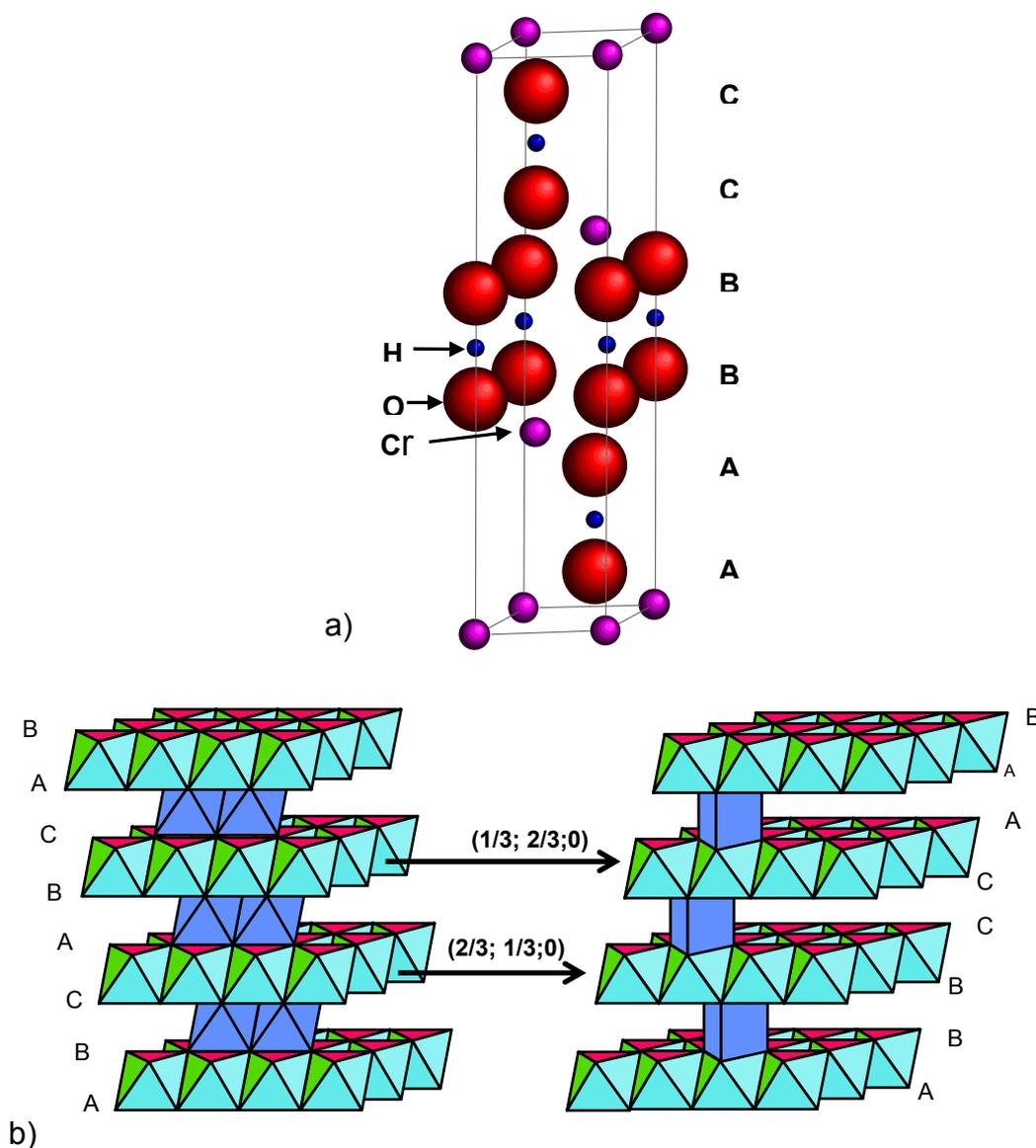


Figure 3. a) Description de la structure type $\alpha\text{-HCrO}_2$.
b) Illustration des empilements O3 (à gauche) et P3 (à droite) et explication du passage d'une structure de type O3 à une structure de type P3 par glissement de certains feuilletts.

Le diagramme du matériau traité en milieu acide pendant 15h à 100°C est très différent de celui associé au matériau décrit précédemment : la phase initiale et la phase de type $\alpha\text{-HCrO}_2$ ont disparu alors que le mélange de deux nouvelles phases, $\alpha\text{-MnO}_2$ et $\gamma\text{-MnO}_2$, s'est formé. La phase $\alpha\text{-MnO}_2$ est identifiée par comparaison avec la fiche ICSD n° 044-0141 et les réflexions associées sont marquées par le symbole (*), tandis que les pics caractéristiques de la phase $\gamma\text{-MnO}_2$ sont associés au symbole (#) en accord avec la fiche ICSD n°044-0142. Selon les résultats obtenus par Hill et al. [9], le léger déplacement de la raie de diffraction située à environ 35° ($2\theta_{\text{Cu}}$) vers les petits angles serait associé à un taux d'intercroissance variable entre les domaines de type $\alpha\text{-MnO}_2$ et $\gamma\text{-MnO}_2$.

Comme le montre la **Figure 4**, les structures de type $\alpha\text{-MnO}_2$ et $\gamma\text{-MnO}_2$ présentent toutes deux des tunnels. La première est constituée de doubles chaînes d'octaèdres MnO_6 partageant uniquement des arêtes, celles-ci formant des tunnels 2x2 et 1x1 par une mise en commun de sommets. La structure de $\alpha\text{-MnO}_2$ est décrite dans le groupe d'espace $I4/m$ et peut accueillir des gros cations tels H_3O^+ , K^+ ... dans ses larges tunnels. La structure de type $\gamma\text{-MnO}_2$ est plus complexe dans le sens où elle résulte d'une intercroissance aléatoire entre des domaines de type ramsdellite (caractérisés par des tunnels 2x1) et de type pyrolusite (caractérisés par des tunnels 1x1), elle peut quant à elle contenir des protons H^+ , et est néanmoins décrite usuellement dans le groupe d'espace $Pnma$ [10] de façon analogue à la structure de type ramsdellite.

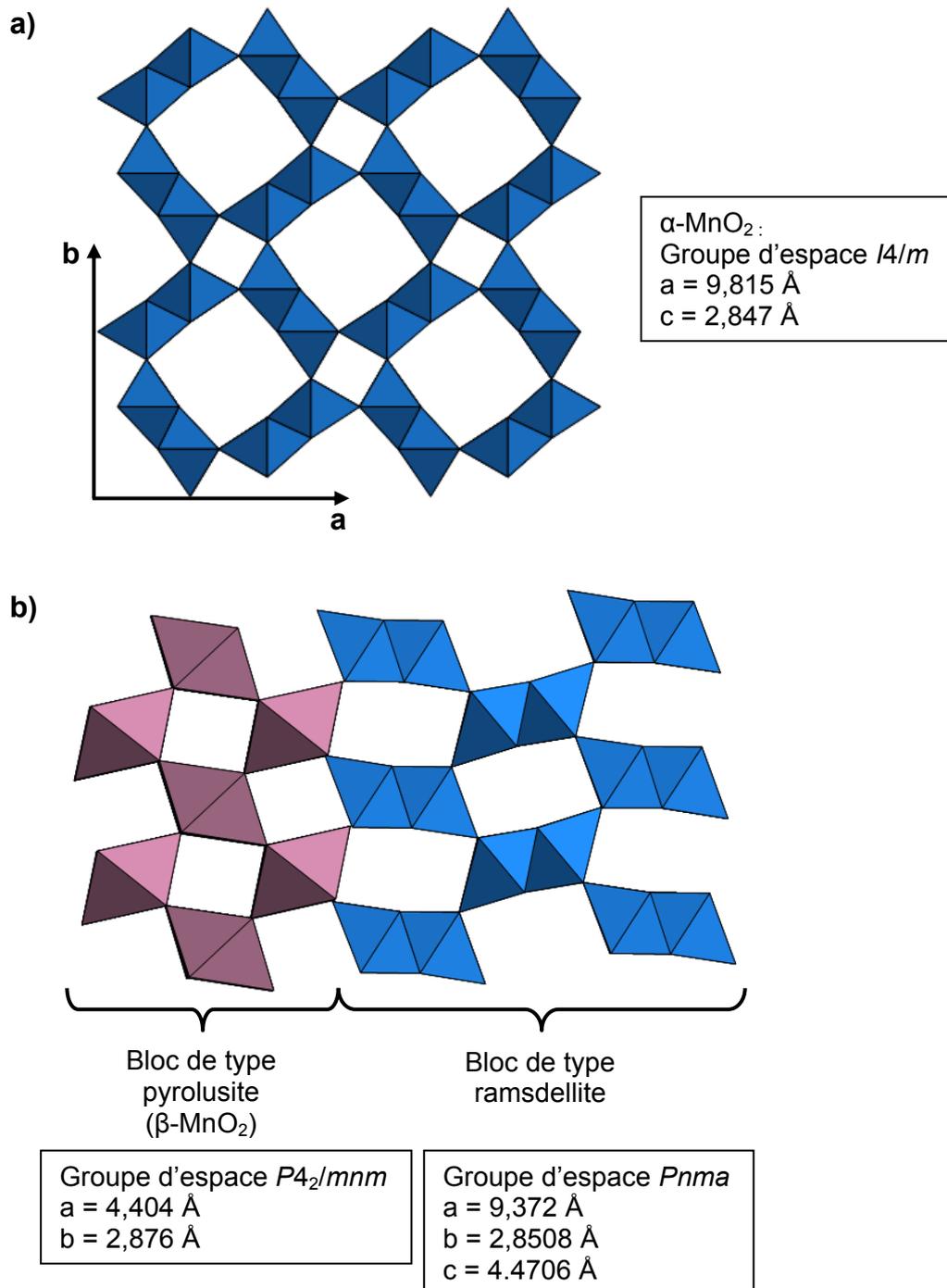


Figure 4. Comparaison des structures de type $\alpha\text{-MnO}_2$ (a) et de type $\gamma\text{-MnO}_2$ (b) vues selon la projection dans les plans (a ; b).

Alors que ces trois premiers diagrammes, très différents les uns des autres, témoignent d'une évolution très rapide du matériau en début de réaction, celle-ci semble être beaucoup moins rapide ensuite : il y a effectivement très peu de différences entre les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les matériaux traités 30h à 100°C, 60h à 100°C puis finalement plus de 12j à 100°C. Pour ce dernier, une augmentation significative de la proportion de phase de type $\gamma\text{-MnO}_2$ est observée, comme le montre le rapport des intensités des raies (#)/(*)).

Les différentes phases constituant ces matériaux ayant été identifiées, leurs paramètres ont pu être affinés par la méthode de « Le Bail », c'est-à-dire sans imposer de contraintes structurales. Seuls le profil des raies de diffraction et les paramètres de maille ont été affinés, du moins pour les phases présentes en quantité significative. Les paramètres ainsi obtenus sont donnés dans le **Tableau 1**. La comparaison des paramètres de maille de la phase de type Li_2MnO_3 présente dans le matériau initial avec celle présente dans le matériau issu du traitement en milieu acide réalisé à 20°C pendant 15h montre une augmentation des paramètres de maille a , b et c suggérant une modification de la phase. L'affinement des paramètres de maille de la phase de type P3 révèle sans ambiguïté une contraction de la distance interfeuillelet de l'ordre de 2.2% par rapport à la phase O3, ce qui suggère donc la formation de liaisons O-H...O [6]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux déjà obtenus par Ngala et al. (variation de la distance interfeuillelet de 2.3% lors de la transition O3 \rightarrow P3) [3]. Les paramètres de maille déterminés pour la phase $\alpha\text{-MnO}_2$ sont significativement différents de ceux reportés par Rossouw et al. [11] pour des phases de type $\alpha\text{-MnO}_2$ ($a = b \approx 9.788 - 9.783 \text{ \AA}$ et $c \approx 2.865 - 2.857 \text{ \AA}$). Le paramètre a qui correspond à la distance entre les centres de deux tunnels 2x2 consécutifs est sensible à la taille des cations insérés dans ces tunnels, dans notre cas, étant donné qu'il est largement supérieur ($a = b \approx 9.99 \text{ \AA}$ pour le matériau issu du traitement en milieu acide à 100°C pendant 15h), ceci suggère une occupation des cavités par des ions hydronium. Une diminution du paramètre a et une augmentation du paramètre c de la phase de type $\alpha\text{-MnO}_2$ sont observés au fil du traitement en milieu acide, en bon accord avec une évolution vers la phase $\gamma\text{-MnO}_2$ dont les canaux sont vides. Notons néanmoins que dans les conditions de traitement par voie acide utilisées il n'a pas été possible d'obtenir cette phase $\alpha\text{-MnO}_2$ limite. Il n'y a en effet pas de différence significative entre les paramètres de maille de la phase de type $\alpha\text{-MnO}_2$ présente dans le matériau obtenu après un traitement en milieu acide à 100°C pendant 60h et dans celui issu

d'un traitement en milieu acide à 100°C pendant plus de 12 jours. En ce qui concerne la phase de type $\gamma\text{-MnO}_2$, ses paramètres de maille semblent diminuer au cours de la réaction suggérant une déprotonation de la phase $\gamma\text{-MnO}_2$; ils diminuent de moins en moins rapidement et tendent vers les valeurs proches de ceux publiés par Chabre et al. [10] ainsi que Byström et al. [12].

Traitement chimique	Li_2MnO_3 ($C2/m$)	$P3$ ($R-3m$)	$\alpha\text{-MnO}_2$ ($I4/m$)	$\gamma\text{-MnO}_2^{(*)}$ ($Pnma$)
Matériau de départ coprécipitation ($650^\circ\text{C}/24\text{h}$)	$a = 4.9368(7) \text{ \AA}$ $b = 8.517(1) \text{ \AA}$ $c = 5.0195(8) \text{ \AA}$ $\beta = 109.11(1)^\circ$	-	-	-
0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ $20^\circ\text{C} / 15\text{h}$	$a = 4.956(3) \text{ \AA}$ $b = 8.580(4) \text{ \AA}$ $c = 5.030(3) \text{ \AA}$ $\beta = 109.57(5)^\circ$	$a = 2.895(1) \text{ \AA}$ $c = 13.91(1) \text{ \AA}$	-	-
0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ $100^\circ\text{C} / 15\text{h}$	-	-	$a = 9.989(3) \text{ \AA}$ $c = 2.8589(8) \text{ \AA}$	$a \approx 9.34 \text{ \AA}$ $b \approx 2.87 \text{ \AA}$ $c \approx 4.48 \text{ \AA}$
0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ $100^\circ\text{C} / 30\text{h}$	-	-	$a = 9.928(2) \text{ \AA}$ $c = 2.8601(4) \text{ \AA}$	$a \approx 9.31 \text{ \AA}$ $b \approx 2.86 \text{ \AA}$ $c \approx 4.45 \text{ \AA}$
0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ $100^\circ\text{C} / 60\text{h}$	-	-	$a = 9.896(2) \text{ \AA}$ $c = 2.8617(5) \text{ \AA}$	$a \approx 9.29 \text{ \AA}$ $b \approx 2.86 \text{ \AA}$ $c \approx 4.45 \text{ \AA}$
0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ $100^\circ\text{C} / 4\text{j}$ $20^\circ\text{C} / 10\text{j}$ $100^\circ\text{C} / 8\text{j}$	-	-	$a = 9.899(4) \text{ \AA}$ $c = 2.860(2) \text{ \AA}$	$a \approx 9.27 \text{ \AA}$ $b \approx 2.86 \text{ \AA}$ $c \approx 4.50 \text{ \AA}$

Tableau 1. Identification de phases et paramètres de maille déterminés pour les différentes phases présentes dans les matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par coprécipitation et recuit 24h à 650°C .

(*) Les paramètres de cette phase sont seulement estimés car cette phase $\gamma\text{-MnO}_2$ est une intercroissance entre des domaines de type ramsdellite et de type pyrolusite induisant un élargissement et un déplacement de certaines raies.

III-3 Matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau Li_2MnO_3 synthétisé par voie solide-solide

Les diffractogrammes des matériaux obtenus par un traitement en milieu acide du matériau synthétisé par voie solide-solide après un recuit à 900°C pendant 4h sont présentés à la **Figure 5**. Contrairement aux résultats qui viennent tout juste d'être commentés pour le matériau synthétisé par coprécipitation, un traitement en milieu acide effectué à 20°C n'induit aucune évolution significative du matériau synthétisé par voie solide-solide, comme en témoigne la comparaison des paramètres de maille avec ceux de la phase initiale. Une élévation de la température de réaction à 100°C se traduit par l'apparition des phases de type P3 et de type $\alpha\text{-MnO}_2$ aux côtés de la phase majoritaire Li_2MnO_3 . La teneur en la phase de type $\alpha\text{-MnO}_2$ augmente, avec également in fine l'apparition de la phase de type $\gamma\text{-MnO}_2$. Il est intéressant de noter que quel que soit le degré d'avancement de la réaction, la phase de type P3 - lorsqu'elle est présente - est seulement présente en faible quantité, alors que la phase Li_2MnO_3 reste quant à elle présente même lorsque le mélange $\alpha\text{-} / \gamma\text{-MnO}_2$ est formé. Cette évolution met en évidence une cinétique de réaction différente de celle discutée précédemment pour le matériau Li_2MnO_3 synthétisé par coprécipitation.

Les paramètres de maille déterminés pour les différentes phases présentes dans ces matériaux sont rassemblés dans le **Tableau 2**. Des évolutions similaires à celles observées pour les matériaux obtenus par des traitements en milieu acide de Li_2MnO_3 synthétisé par coprécipitation, mais de moindres amplitudes, sont observées. La phase de type $\alpha\text{-MnO}_2$ présente dans le matériau obtenu après un traitement en milieu acide à 100°C pendant 30h est similaire à celle formée à partir de Li_2MnO_3 synthétisé par coprécipitation, tandis que la phase de type $\gamma\text{-MnO}_2$ présente un paramètre de maille a plus élevé, signe d'un taux plus élevé de domaines de type $\alpha\text{-MnO}_2$ et d'un avancement moindre de la réaction.

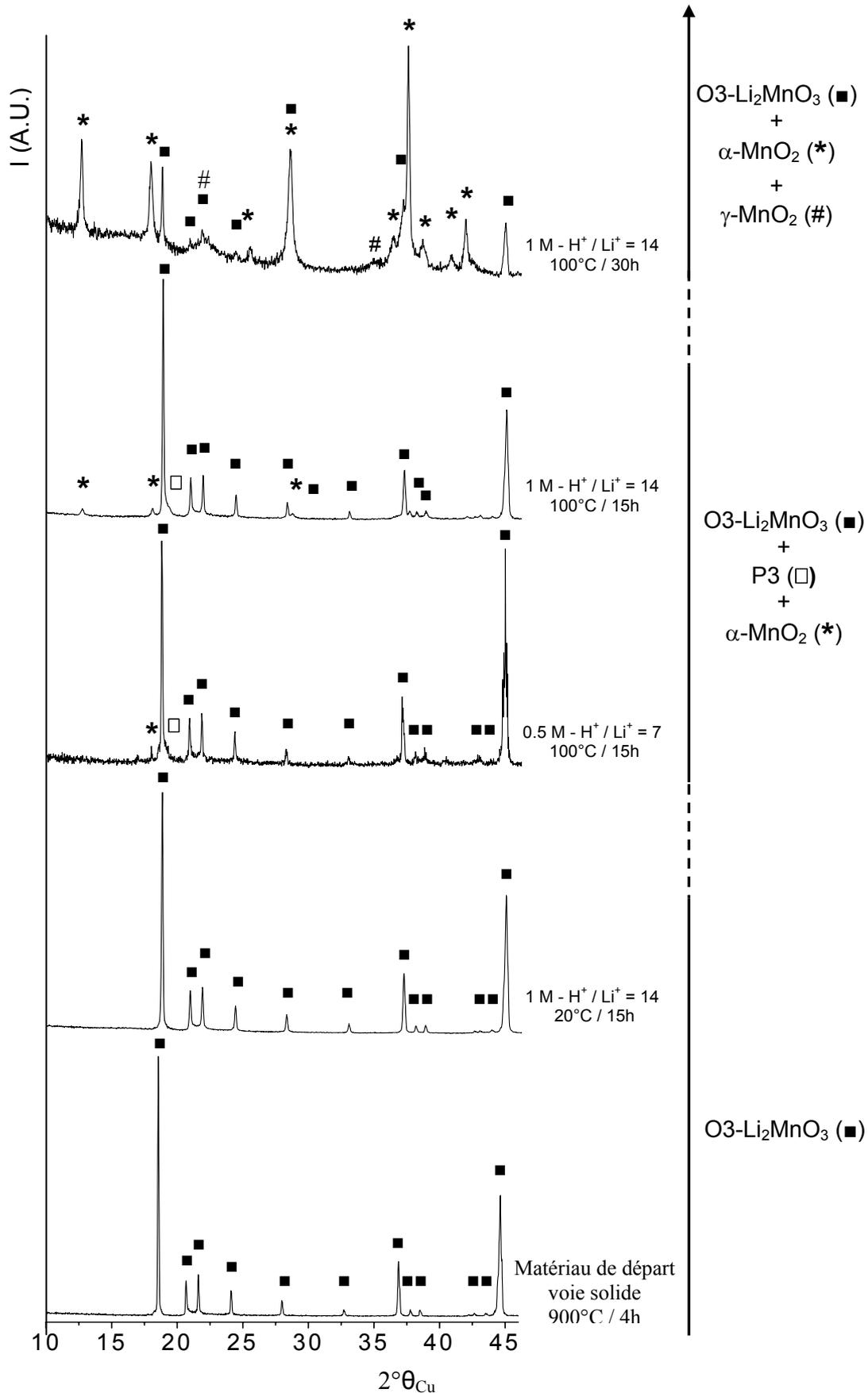


Figure 5. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par voie solide-solide et recuit 24h à 900°C . Le domaine angulaire a été restreint de façon à mieux apprécier l'évolution des diagrammes en fonction du traitement chimique.

Traitement chimique	Li_2MnO_3 ($C2/m$)	P3 ($R-3m$)	$\alpha\text{-MnO}_2$ ($I4/m$)	$\gamma\text{-MnO}_2$ (*) ($Pnma$)
Matériau de départ voie solide-solide recuit (900°C / 4h)	a = 4.9292(2) Å b = 8.5315(3) Å c = 5.0251(5) Å $\beta = 109.337(3)^\circ$	-	-	-
1M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 14$ 20°C / 15h	a = 4.9286(3) Å b = 8.5289(3) Å c = 5.0222(2) Å $\beta = 109.353(3)^\circ$	-	-	-
0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ 100°C / 15h	a = 4.936(2) Å b = 8.533(2) Å c = 5.024(2) Å $\beta = 109.40(3)^\circ$	Présente §	Présente §	-
1M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 14$ 100°C / 15h	a = 4.9359(9) Å b = 8.530(2) Å c = 5.026(2) Å $\beta = 109.44(2)^\circ$	Présente §	a = 9.90(1) Å c = 2.86(1) Å	-
1M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 14$ 100°C / 30h	a = 4.944(3) Å b = 8.535(5) Å c = 5.014(4) Å $\beta = 109.29(7)^\circ$	-	a = 9.919(2) Å c = 2.8607(4) Å	a \approx 9.43 Å b \approx 2.86 Å c \approx 4.46 Å

Tableau 2. Identification de phases et paramètres de maille déterminés pour les différentes phases présentes dans les matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par voie solide-solide et recuit 24h à 900°C.

§ Cette phase est minoritaire, ses paramètres de maille n'ont donc pas pu être affinés.

(*) Les paramètres de cette phase sont seulement estimés car cette phase $\gamma\text{-MnO}_2$ est une intercroissance entre des domaines de type ramsdellite et de type pyrolusite induisant un élargissement et un déplacement de certaines raies.

III – Analyses chimiques

Tout comme les deux matériaux initiaux, les matériaux traités chimiquement ont été analysés. L'analyse par ICP a permis de quantifier le rapport Li / Mn tandis que les analyses par CHNS ont permis d'estimer le taux d'ions H^+ présent dans ces différents échantillons. Notons que seule l'évolution de la teneur en H^+ est commentée, cette analyse n'est pas quantitative dans le cas de matériaux inorganiques et la teneur en H^+ ne peut pas être strictement associée à la quantité de H^+ présents dans la structure. Selon la morphologie des particules et le « vieillissement » des échantillons avant l'analyse, les matériaux peuvent

présenter des teneurs variables en eau adsorbée en surface. Les résultats de ces analyses chimiques sont rapportés dans les **Tableaux 3 et 4**.

Le premier matériau de la série de matériaux obtenus par traitement en milieu acide de Li_2MnO_3 synthétisé par coprécipitation puis recuit à 650°C pendant 24h, constitué de la phase Li_2MnO_3 et de la phase de type P3, présente un rapport Li / Mn légèrement inférieur à 1, et un rapport H / Mn légèrement supérieur à 1, suggérant que la formation de la phase de type P3 s'accompagne d'un échange Li^+ / H^+ . Les autres matériaux de la série, constitués uniquement des phases de type $\alpha\text{-MnO}_2$ et $\gamma\text{-MnO}_2$, présentent une quantité négligeable de lithium. La teneur en ions H^+ diminue avec l'augmentation de la teneur en phase de type $\gamma\text{-MnO}_2$.

Le premier matériau de la série de matériaux obtenus par traitement en milieu acide de Li_2MnO_3 synthétisé par voie solide puis recuit à 900°C pendant 4h est caractérisé par un rapport Li / Mn qui reste proche de 2 en bon accord avec la seule présence de la phase Li_2MnO_3 . Globalement, les matériaux de la série sont caractérisés par un rapport Li / Mn décroissant avec la proportion de la phase Li_2MnO_3 et par un rapport H / Mn qui tend quant à lui à augmenter avec la teneur en la phase de type $\alpha\text{-MnO}_2$.

Traitement chimique	0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ 20°C / 15h	0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ 100°C / 15h	0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ 100°C / 30h	0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ 100°C / 60h	0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ 100°C / 4j 20°C / 10j 100°C / 8j
Li / Mn	0.94	0.04	0.01	0.01	0.01
H / Mn	≈ 1.3	≈ 1.0	≈ 1.3	≈ 0.7	≈ 1.1

Tableau 3. Rapports Li / Mn et H / Mn déterminés pour les matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par coprécipitation et recuit 24h à 650°C .

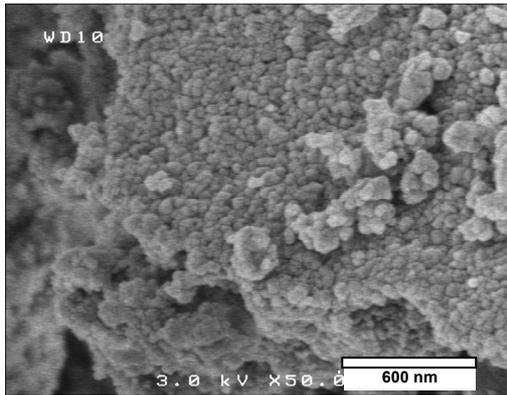
Traitement chimique	1M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 15$ 20°C / 15h	1M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 1$ 5 100°C / 15h	0.5M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$ 5 100°C / 15h	1M $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 1$ 5 100°C / 30h
Li / Mn	1.98	1.48	1.54	0.11
H / Mn	≈ 0.5	≈ 0.5	≈ 0.6	≈ 0.9

Tableau 4. Rapports Li / Mn et H / Mn déterminés pour les matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par la voie solide-solide et recuit 4h à 900°C .

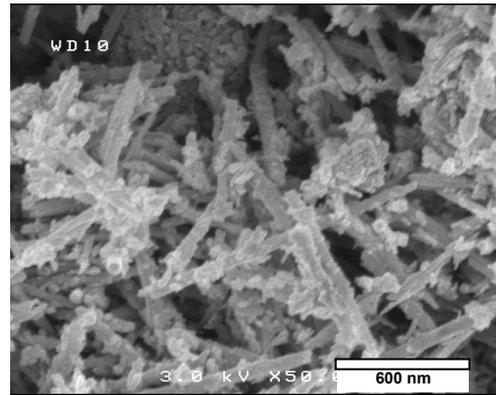
IV – Analyses par microscopie électronique à balayage

Afin de suivre les évolutions de la morphologie ainsi que de la taille des particules au cours du traitement chimique en milieu acide, des micrographies ont été effectuées au Microscope Electronique à Balayage et sont présentées aux **Figures 6 et 7**. Ces micrographies révèlent des évolutions importantes de la morphologie des particules primaires au fil du traitement de Li_2MnO_3 en milieu acide. Pour la première série de matériaux obtenue à partir de Li_2MnO_3 synthétisé par coprécipitation, les particules primaires de Li_2MnO_3 , quasi-sphériques, de l'ordre de 30 nm de diamètre, se transforment en aiguilles de ≈ 50 nm de diamètre et de $\approx 1 \mu\text{m}$ de longueur, puis en petites particules de l'ordre de 15 nm de diamètre qui ont germé à la surface des aiguilles. En fait, la comparaison des résultats obtenus par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à balayage révèle que les aiguilles sont de type $\alpha\text{-MnO}_2$ et que les toutes petites particules ayant germé à la surface des aiguilles sont de type $\gamma\text{-MnO}_2$.

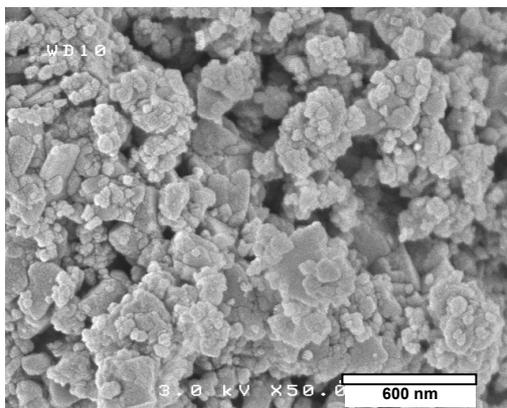
Pour la seconde série de matériaux obtenue à partir de Li_2MnO_3 synthétisé par la voie solide-solide, les particules primaires de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ présentent tout d'abord un « effritement » (« exfoliation »), se transforment ensuite en bâtonnets de ≈ 50 nm de diamètre et de $\approx 1 \mu\text{m}$ de longueur puis en petites particules de ≈ 40 nm de diamètre. La comparaison de ces micrographies MEB avec les diagrammes de diffraction des rayons X suggèrent que « l'effritement » des particules de Li_2MnO_3 est associé à la formation de la phase de type P3, les bâtonnets à la phase de type $\alpha\text{-MnO}_2$ et les petites particules à la phase de type $\gamma\text{-MnO}_2$.



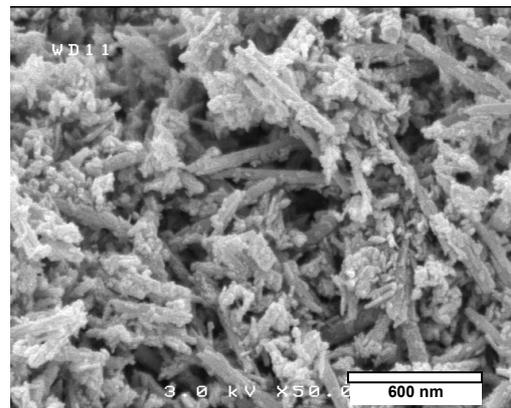
a) Matériau de départ synthétisé par coprécipitation, recuit 24h à 650°C.



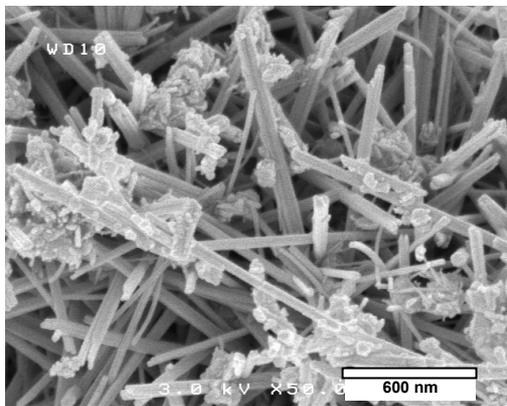
d) Après traitement à 100°C pendant 30h H_2SO_4 0.5 M - $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$.



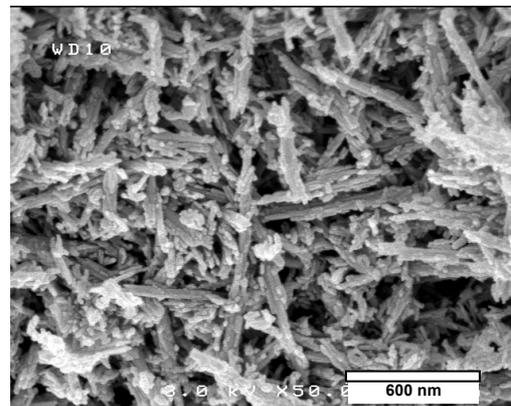
b) Après traitement à 20°C pendant 15h H_2SO_4 0.5 M - $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$.



e) Après traitement à 100°C pendant 60h H_2SO_4 0.5 M - $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$.

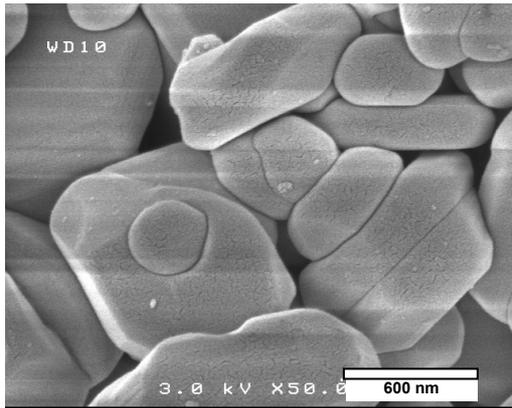


c) Après traitement à 100°C pendant 15h H_2SO_4 0.5 M - $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$.

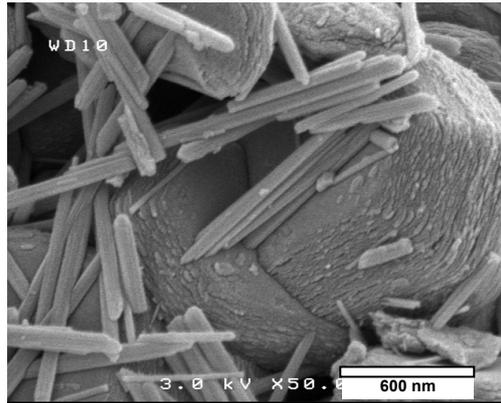


f) Après traitement à 100°C pendant 4j puis à 20°C pendant 10j et à 100°C pendant 8j H_2SO_4 0.5 M - $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$.

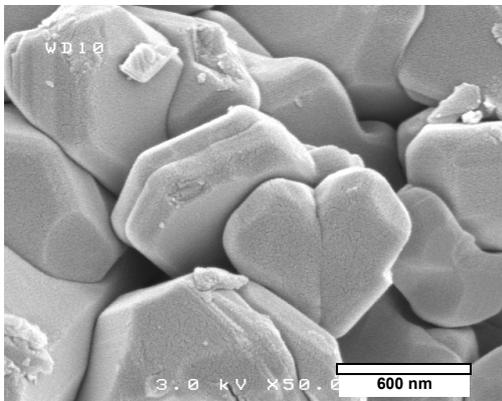
Figure 6. Comparaison des micrographies MEB des matériaux obtenus par des traitements en milieu acide du matériau synthétisé par coprécipitation et recuit 24h à 650°C.



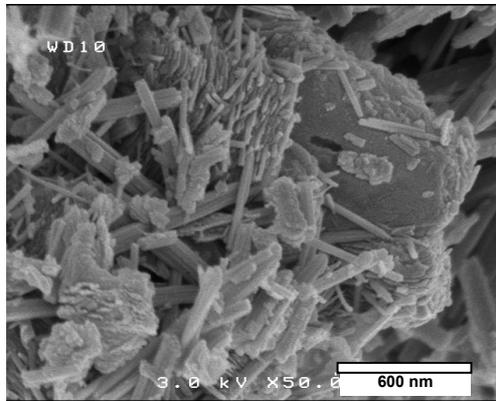
a) Matériau de départ synthétisé par la voie solide-solide recuit 4h à 900°C.



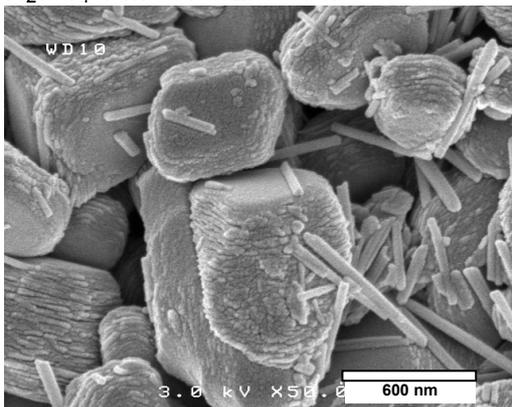
d) Après traitement à 100°C pendant 15h H_2SO_4 1 M - $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 14$.



b) Après traitement à 20°C pendant 15h H_2SO_4 1 M - $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 14$.



e) Après traitement à 100°C pendant 30h H_2SO_4 1 M - $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 14$.



c) Après traitement à 100°C pendant 15h H_2SO_4 0.5 M - $\text{H}^+ / \text{Li}^+ = 7$.

Figure 7. Comparaison des micrographies MEB des matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par voie solide-solide et recuit 4h à 900°C.

VI – Discussion du mécanisme de formation de la phase $\gamma\text{-MnO}_2$ à partir de différentes phases Li_2MnO_3

Au cours du traitement de ces deux matériaux Li_2MnO_3 en milieu acide, dans différentes conditions de durée, de température et de concentration en acide, les phases de type P3, $\alpha\text{-MnO}_2$ et $\gamma\text{-MnO}_2$ sont formées. Selon la taille des particules primaires initiales la cinétique du mécanisme est significativement différente.

La formation de la phase P3 à partir de Li_2MnO_3 s'accompagne très clairement d'une augmentation de la teneur en H^+ aux dépens de la teneur en lithium et d'une modification de l'empilement oxygéné de la structure hôte par simples glissements de feuillets (comme déjà décrit à la **figure 3**). La formation de cette phase P3 résulterait donc d'un échange Li^+ / H^+ , la différence de rayons ioniques entre les deux ions (0.74 Å pour Li^+ et 0.38 Å pour H^+) rendant nécessaire une modification de l'empilement oxygéné pour stabiliser les ions H^+ dans la structure. Les sites octaédriques de l'espace interfeuillelet dans lesquels sont présents les ions Li^+ de Li_2MnO_3 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$) ne permettent en effet pas, car trop grands, de stabiliser les ions H^+ . L'évolution de la distance interfeuillelet lors de la transition de phase O3 – P3, c'est-à-dire sa diminution, conforte le modèle structural proposé par Ichikawa et al., soit la présence d'ions H^+ sur l'arête du prisme avec formation d'un environnement O-H...O et par conséquent une contraction de la distance interfeuillelet. L'insertion d'un ion hydronium au centre du prisme induirait a priori de par sa taille une augmentation de la distance interfeuillelet, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Les micrographies MEB données aux **figures 7c** et **7d** montrent que la morphologie de la particule primaire initiale est globalement conservée tout en étant très clairement caractérisée par un début d'«exfoliation» des particules en tranches de l'ordre de 10 à 20 nm d'épaisseur. Cette observation serait - comme cela a été décrit récemment par Tang et al. - la conséquence de contraintes au sein des particules primaires qui résultent à ce stade de la succession de domaines de type O3 et P3 et de la variation significative de la distance interfeuillelet entre les deux (de 2.2%).

A ce stade, la différence d'évolution observée entre les deux séries d'échantillons, soit la présence importante de la phase de type P3 pour la poudre nanométrique de Li_2MnO_3 synthétisée par coprécipitation ou encore la présence toujours en faible quantité de la phase de type P3 pour la poudre micrométrique de Li_2MnO_3 synthétisée par voie solide, s'explique par un effet de taille de particules. La réaction d'échange de Li^+ par H^+ se fait en surface des

particules avec ensuite une diffusion de la surface vers le cœur du matériau massif. Cette réaction d'échange est d'autant plus facile que la surface du matériau Li_2MnO_3 est développée, comme pour le matériau Li_2MnO_3 de taille nanométrique étudié ici, car la longueur de diffusion des ions dans le solide est ainsi intrinsèquement limitée. Du fait de la différence de taille de particules, dans le matériau Li_2MnO_3 de taille nanométrique la réaction d'échange Li^+ / H^+ peut se faire dans tout le solide, tandis que pour le matériau Li_2MnO_3 - plus cristallisé avec des particules primaires de taille micrométrique - la réaction d'échange Li^+ / H^+ est limitée à la surface des particules. Pour ce deuxième matériau, la phase de type P3 est donc toujours formée en très petite quantité, en bon accord avec les diagrammes de diffraction des rayons X présentés à la **figure 5**.

La phase $\alpha\text{-MnO}_2$ est formée à la suite de la phase de type P3. Ces deux phases sont toutes deux riches en ions H^+ mais elles sont caractérisées par des structures très différentes : aucune filiation structurale n'existe entre les deux suggérant immédiatement que la phase $\alpha\text{-MnO}_2$ n'est pas obtenue à partir de la phase de type P3 par de simples migrations de cations, par exemple. L'observation des micrographies MEB conforte ceci par une forte modification de la taille et de la forme des particules primaires lors de la transition P3 - $\alpha\text{-MnO}_2$, cette dernière étant obtenue par dissolution – re précipitation de la première. La nucléation des aiguilles (bâtonnets) de $\alpha\text{-MnO}_2$ se fait en surface des particules de structure P3. Notons que l'exfoliation observée lors de la formation de la phase de type P3 s'accompagne également d'une augmentation de la surface spécifique du matériau et par conséquent induit par ce biais une activation du processus de dissolution – re précipitation. Pour les particules de taille nanométrique, la transition P3 – $\alpha\text{-MnO}_2$ est très rapide (**figures 2 et 6**) tandis que pour les particules de taille micrométrique, celle-ci est très lente parce qu'elle progresse depuis la surface vers le cœur du matériau via une 'érosion' de la particule (**figures 5 et 7**). Notons que dans les conditions étudiées nous n'avons pas réussi à isoler la phase de type P3, cet intermédiaire apparaît métastable dans le milieu réactionnel.

Enfin, la formation de la phase $\gamma\text{-MnO}_2$ s'accompagne d'une modification importante de la forme des particules, de la forme d'aiguilles / bâtonnets à des particules sphériques. Ceci suggère que la formation de la phase $\gamma\text{-MnO}_2$ se fait via un mécanisme de dissolution – re précipitation.

VII. Conclusions et perspectives

Dans ce septième chapitre nous avons pu mettre en évidence l'influence de la taille des particules primaires sur la cinétique des réactions se produisant lors du traitement chimique par la voie acide du composé Li_2MnO_3 . Nous avons montré que ce traitement conduit dans un premier temps à un échange Li^+ / H^+ qui entraîne la formation d'une phase de type P3 puis conduit à la formation successive des phases $\alpha\text{-MnO}_2$ et $\gamma\text{-MnO}_2$. Ces phénomènes sont très dépendants de la cristallinité des phases initiales. La formation de la structure de type P3 semble être l'étape limitante lorsque la phase initiale présente des gros cristaux. Aussi, il a été mis en évidence le fait que ces phases contiennent beaucoup de défauts. En effet, la phase $\gamma\text{-MnO}_2$ qui par nature résulte d'une intercroissance entre la pyrolusite et la ramsdellite, est toujours observée contenant des intercroissances de phase $\alpha\text{-MnO}_2$. Cette dernière ne semble pas non plus être la phase idéale et l'affinement de ses paramètres de maille suggère la présence d'ions intercalés dans les tunnels.

Par ailleurs, malgré de nombreuses tentatives, la phase de type P3 n'a jamais pu être isolée et sa caractérisation précise n'a pas été possible. Il serait très intéressant de comprendre en détail la structure de cette phase ainsi que de vérifier que les atomes d'hydrogène - qui occupent d'après la diffraction des neutrons deux positions sur les arêtes des prismes - sont bien désordonnés ; le recours à l'utilisation de la Microscopie Electronique en Transmission qui est une technique d'investigation locale semble être une bonne solution. Aussi, les défauts d'intercroissances présents dans ces différentes phases MnO_2 pourraient ainsi être mieux caractérisés ce qui permettrait la meilleure compréhension des mécanismes se produisant lors de la formation de ces phases.

Références bibliographiques du chapitre VII

- [1] Y. ShaoHorn, Y. Ein-El, A. D. Robertson, W. F. Averill, S. A. Hackney, and W. F. Howard, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 145, (1),(1998), 16.
- [2] Y. Paik, C. P. Grey, C. S. Johnson, J.-S. Kim, and M. M. Thackeray, *Chem. Mater.*, (14), (2002), 5109.
- [3] J. K. Ngala, S. Alia, A. Doble, V. M. B. Crisostomo, and S. L. Suib, *Chem. Mater.*, 19, (2007), 229.
- [4] W. Tang, H. Kanoh, X. Yang, and K. Oi, *Chem. Mater.*, 12, (2000), 3271.
- [5] H. Arai, M. Tsuda, K. Saito, M. Hayashi, K. Takei, and Y. Sakurai, *J. Solid State Chem.*, 163, (2002), 340.
- [6] M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson, and T. Tsuchida, *J. Physics and Chemistry of Solids*, 60, (1999), 1875.
- [7] M. H. Rossouw, D. C. Liles, and M. M. Thackeray, *J. Solid State Chem.*, 104, (1993), 464.
- [8] C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagemuller, *Physica 99B*, (1981), 81.
- [9] L. I. Hill, A. Verbaere, and D. Guyomard, *J. Power Sources*, 119, (2003), 226.
- [10] Y. Chabre, and J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.* 23, (1995), 1–130.
- [11] M. H. Rossouw, D. C. Liles, and M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, 27, (1992), 221.
- [12] A.M. Byström, *Acta Chem. Scand.*, 3, (1949), 163.

Chapitre VIII

« Conclusion générale »

Chapitre VIII - Conclusion générale

Les matériaux lamellaires de formule générale $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/2-y}\text{Mn}_{1/2-y}\text{Co}_{2y})_{1-x}\text{O}_2$ sont des matériaux prometteurs en tant qu'électrode positive pour batteries lithium-ion pour des applications notamment liées au transport. Néanmoins, ils présentent des propriétés structurales complexes et seulement partiellement comprises. L'optimisation de ces matériaux, qui fait l'objet de nombreuses études, et notamment au laboratoire, nécessite une compréhension fine de ces propriétés structurales.

En étudiant un composé modèle, Li_2MnO_3 , de structure lamellaire dérivant de celle des matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/2-y}\text{Mn}_{1/2-y}\text{Co}_{2y})_{1-x}\text{O}_2$, mais également sujet à controverses, nous avons souhaité apporter une contribution à ces efforts.

Deux voies de synthèses et différentes températures de traitement thermique ont été utilisées pour préparer Li_2MnO_3 . Nous avons montré que cette phase pouvait être obtenue dès 550°C . Les analyses chimiques confirment la stœchiométrie du composé jusqu'à 850°C . A 900°C , le matériau est déficitaire en lithium et en oxygène. La diffraction des rayons X montre que le composé cristallise dans le groupe d'espace $C2/m$.

Néanmoins, les diagrammes de diffraction des rayons X révèlent des élargissements de raies, d'autant plus prononcés que la température de recuit est basse. Les réflexions caractéristiques de l'existence, dans les plans cationiques d'un ordre $\text{Li}^+ / \text{Mn}^{4+}$, sont particulièrement affectées par cet élargissement. Les affinements de la structure par la méthode de Rietveld, conduits à partir des données de diffraction des rayons X, confirment l'ordre dans les plans cationiques ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) tout en décelant un échange entre ces deux sites. Par ailleurs, nous avons démontré, par des simulations, que les élargissements des réflexions caractéristiques de l'ordre dans les plans cationiques ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) s'expliquaient par la présence de fautes d'empilement concernant uniquement ces plans ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$). Nous avons corrélé le taux de faute d'empilement et le pourcentage d'échange entre les cations du plan ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) : il ne s'agit que d'un échange apparent résultant de l'utilisation d'une « maille moyenne », lors de l'affinement par la méthode de Rietveld. ***Plus la température du traitement thermique est basse, plus l'échange déduit de l'affinement par la méthode de Rietveld est important traduisant la fréquence d'autant plus élevée des fautes d'empilement au sein du matériau.***

Le matériau obtenu à 900°C par la voie solide-solide présente un paradoxe : la stœchiométrie s'écarte légèrement de Li_2MnO_3 et pourtant son diagramme de diffraction des rayons X est celui qui, de tous les matériaux préparés, s'approche le plus du diagramme théorique de Li_2MnO_3 . Ce matériau recuit à 900°C a donc fait l'objet d'une étude plus détaillée.

Le réseau réciproque a été entièrement exploré par la diffraction des électrons. En plus des nœuds s'expliquant avec le groupe d'espace $C2/m$, nous avons observé l'existence de lignes de diffusion. La localisation des lignes de diffusion dans Li_2MnO_3 est parfaitement similaire à celles observées précédemment dans les matériaux $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/2-y}\text{Mn}_{1/2-y}\text{Co}_{2y})_{1-x}\text{O}_2$. L'exploration complète du réseau réciproque a montré que des réflexions supplémentaires existent dans les plans qui coupent l'axe c^* . Mais ***nous avons démontré qu'aucune surstructure n'était nécessaire pour expliquer les clichés de diffraction des électrons*** : ces réflexions ne sont dues qu'à l'intersection des lignes de diffusion et de la sphère d'Ewald. La présence de ces lignes de diffusion démontre à nouveau que les plans ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) ne sont pas empilés de manière idéale. Les fautes d'empilement ont été visualisées par microscopie électronique à haute résolution. La nature des défauts visibles sur les images a été interprétée en simulant l'effet des fautes d'empilement sur les images.

Par ailleurs sur certaines images, un défaut de nature différente est apparu au bord de nanocristaux étudiés. Nous avons pu corrélérer ces défauts à de très faibles raies présentes dans le diagramme de diffraction des rayons X. Des études de la stabilité thermique des matériaux au-delà de 900°C, sous oxygène et sous argon, ont démontré que ces défauts correspondent à l'apparition en surface d'une phase de type spinelle. Nous avons pu interpréter la totalité du diagramme de diffraction des rayons X grâce à des simulations, en considérant une intercroissance entre Li_2MnO_3 et des domaines de tailles variables de phase de type spinelle et nous avons suggéré un mécanisme de formation de cette phase. Dans le même temps, nous avons constaté que malgré un traitement thermique à 1200°C les fautes d'empilement des plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) de Li_2MnO_3 persistent : ***il ne semble pas possible d'obtenir pur, un matériau Li_2MnO_3 idéal par ces voies de synthèse.***

Enfin, nous avons entrepris une étude comparative de l'extraction du lithium par voie acide, en faisant varier la taille des particules, afin de compléter la bibliographie sur ce sujet.

Nous avons montré que la première étape consiste en un échange Li^+ / H^+ accompagné d'un glissement des feuillets oxygénés de la structure de départ : une phase intermédiaire de structure de type « P3 » apparaît. Un mécanisme de dissolution – recristallisation conduit ensuite à la formation de la phase $\alpha\text{-MnO}_2$ qui se transforme à son tour, par un mécanisme identique en $\gamma\text{-MnO}_2$, transformation accompagnée d'une diminution du taux d'ions H^+ présents dans le matériau. *La taille des particules n'a aucune influence sur la succession des réactions mises en jeu, mais seulement sur leur cinétique.*

L'étude de Li_2MnO_3 que nous avons menée a donc permis d'éclaircir la littérature au sujet de ce composé. En particulier, en ce qui concerne les propriétés structurales, les résultats controversés publiés à ce jour, s'expliquent de notre point de vue, par la non prise en considération de l'empilement plus ou moins désordonné des plans cationiques ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) ; plans qui sont quant à eux toujours ordonnés quelles que soient les synthèses.

Liste des figures

Liste des figures

CHAPITRE II

- Figure 1.** Différence de marche entre deux rayons diffractés. **26**
- Figure 2.** Schéma de principe du microscope électronique à balayage [7]. **32**
- Figure 3.** Illustration schématique du trajet des électrons arrivant au détecteur [7].
a) Electrons secondaires ($E_s \ll E_0$). b) Electrons rétrodiffusés ($E_r \approx E_0$). **34**
- Figure 4.** Représentation schématique des profondeurs de pénétration et des résolutions spatiales pour différents modes de formation d'images, pour un échantillon massif à éléments plutôt légers [7]. **36**
- Figure 5.** Vue en coupe illustrant la constitution d'un MET conventionnel. **37**
- Figure 6.** Représentation des trajets optiques des électrons conduisant à la formation des images (a) et des clichés de diffraction (b). **38**
- Figure 7.** Illustration de la formation des images en champ clair (a) et en champ sombre (b). **40**
- Figure 8.** Construction de la sphère d'Ewald – Conditions de diffraction. **42**
- Figure 9.** Relâchement des conditions de diffraction. Formation d'un cliché correspondant à une zone de Laue (a), origine de la disposition relative des zones (b). **43**
- Figure 10.** Schématisation d'un cliché de diffraction, relations vectorielles dans le réseau réciproque. **44**
- Figure 11.** Représentation des trajets optiques des électrons conduisant à la formation des images haute résolution. **46**

CHAPITRE III

- Figure 1.** Représentation schématique de la structure LiMO_2 idéale, à partir de la structure de type NaCl (a), dans le groupe d'espace $R-3m$ (b). **51**
- Figure 2.** Représentation schématique de la structure LiMO_2 faisant apparaître le caractère lamellaire de ce type de matériau. L'empilement compact AB CA BC des plans d'atomes oxygène est indiqué sur la figure. **52**

Figure 3. Représentation des différentes mailles décrivant l'ordre bidimensionnel des plans cationiques ordonnés. **53**

Figure 4. a) Représentation d'un plan $A_{1/3}B_{2/3}$. Les atomes A sont représentés par les petits disques et les atomes B par les grands. Les trois sites d'empilement a, b et c sont indiqués par des croix et les mailles hexagonale et de surstructure sont tracées.

b) Empilement de deux plans successifs.

c) Empilement de trois plans successifs. **54**

Figure 5. Empilement de trois plans cationiques ordonnés successifs. La maille de surstructure bidimensionnelle est représentée en noir. Les points d'interrogations sont placés aux endroits où devraient normalement se situer les axes 3_1 . En rouge est représentée la maille monoclinique qu'il faut considérer pour décrire cet empilement. **55**

Figure 6. Empilement de trois plans cationiques ordonnés successifs conservant la symétrie trigonale. **55**

Figure 7. Représentation de la maille monoclinique de Li_2MnO_3 . **56**

Figure 8. Représentation schématique de Li_2MnO_3 faisant apparaître la structure en feuillets et l'ordre dans les plans cationiques. **57**

CHAPITRE IV

Figure 1. Courbes d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle obtenues pour le composé $LiOH$ et réalisées à une vitesse constante de chauffe et de refroidissement de $5^\circ C/min$, sous oxygène. **64**

Figure 2. Courbes d'analyses thermogravimétrique et thermique différentielle obtenues pour le composé $MnO(OH)$ et réalisées à une vitesse constante de chauffe et de refroidissement de $5^\circ C/min$, sous oxygène. **65**

Figure 3. Courbe d'analyse thermogravimétrique obtenue pour un mélange $LiOH / \gamma-MnO(OH)$ en proportions molaires 2.3:1 et réalisée à une vitesse constante de chauffe de $5^\circ C/min$, sous oxygène. **66**

Figure 4. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les échantillons Li_2MnO_3 obtenus selon les deux voies de synthèse (*par coprécipitation, **par la voie solide-solide). **67**

Figure 5. Micrographies MEB observées pour les échantillons Li_2MnO_3 obtenus selon différentes conditions de synthèse. **69**

Figure 6. Affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de Li_2MnO_3 synthétisé par la voie solide-solide et recuit à $900^\circ C$ pendant 4 heures. Le détail des réflexions liées à l'ordre Li/Mn dans les plans ($Li_{1/3}Mn_{2/3}$) est donné en encart. Le domaine angulaire $90 - 120^\circ (2\theta)$ n'est pas présenté pour élargir la figure. **72**

Figure 7. Influence du désordre d'empilement des plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) sur l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X de Li_2MnO_3 . **76**

Figure 8. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimentaux enregistrés pour les différentes poudres avec ceux simulés pour un taux de fautes déterminé dans l'empilement des feuillets cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$).

*coprecipitation

**synthèse par voie solide-solide.

77

Figure 9. Comparaison des clichés de diffraction électronique obtenus selon l'axe de zone [110] monoclinique. a) échantillon obtenu par coprecipitation et recuit à 650°C pendant 24h, b) échantillon obtenu par la voie solide-solide et recuit à 900°C pendant 4h. **79**

Figure 10. Influence de fautes d'empilement des plans $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ sur les clichés de diffraction électronique de Li_2MnO_3 selon l'axe de zone [110] monoclinique pour: a) aucune faute, b) 30% de fautes, c) 50% de fautes, d) 67% de fautes. **80**

Figure 11. Comparaison des clichés de diffraction électronique obtenus en axe de zone $[1-10]_{\text{trig}}$ pour les matériaux $\text{Li}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1.12}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{0.88}\text{O}_2$ respectivement en a) et b) avec celui de Li_2MnO_3 synthétisé par la voie hydrothermale, recuit à 900°C pendant 4 heures en axe de zone $[110]_{\text{mono}}$. en c). **81**

CHAPITRE V

Figure 1. Clichés de diffraction des électrons collectés sur des cristaux de poudre Li_2MnO_3 synthétisée par la voie solide-solide recuite à 900°C pendant 4h et indexés dans le groupe d'espace C2/m. Les petites flèches indiquent la localisation des lignes de diffusion et les cercles matérialisent les spots additionnels résultant de l'intersection de ces lignes de diffusion avec la sphère d'Ewald. Les flèches plus grosses indiquent les axes de rotation permettant le passage d'un cliché à l'autre. **93**

Figure 2. Arrangement tridimensionnel des lignes de diffusion orientées parallèlement à l'axe c^* reconstitué en replaçant dans l'espace les 5 premiers clichés reportés à la figure 1.

Les spots de la structure sont représentés par ●, les spots éteints dans le groupe d'espace C2/m par ○ et les lignes de diffusion par des doubles traits. **94**

Figure 3. Cliché de diffraction électronique selon l'axe de zone [-110] expliquant la conséquence de l'existence de lignes de diffusion orientées selon la direction c^* sur les clichés selon les axes de zone [001] et [103].

Les flèches indiquent la localisation des lignes de diffusion et les cercles matérialisent les spots additionnels résultant de l'intersection de ces lignes de diffusion avec la sphère d'Ewald. **98**

Figure 4. Image haute résolution obtenue par microscopie électronique à transmission sur un cristal orienté selon l'axe de zone [110]. Les transformées de Fourier mettent en évidence la partie fautée du cristal (en haut) et sa partie parfaite (en bas). **99**

- Figure 5.** Image haute résolution obtenue par microscopie électronique en transmission observée selon l'axe de zone [110].
a) Image d'une faute d'empilement isolée.
b) Image simulée (au centre) d'une partie non fautée d'un cristal pour un defocus de 43.4 nm et une épaisseur de 39.5 nm.
 L'empilement atomique selon la même projection est présenté. **100**
- Figure 6.** Séquence d'empilement de feuillets utilisée pour simuler l'influence d'une faute d'empilement « diluée » dans un empilement idéal de feuillets. **102**
- Figure 7.** Comparaison d'une image expérimentale d'une faute d'empilement en **a)** avec une image simulée en **b)**. Les positions des fautes sont matérialisées par des flèches et les lignes représentent la succession rompue des colonnes atomiques par les fautes. **102**
- ## CHAPITRE VI
- Figure 1.** Comparaison du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre Li_2MnO_3 synthétisée par la voie solide-solide et recuite à 900°C pendant 4h avec le diagramme théorique de Li_2MnO_3 .
 Les trois flèches pointent les réflexions additionnelles.
 Le domaine 80 - 120° (2θ) n'est pas présenté pour agrandir la figure. **108**
- Figure 2.** Images haute résolution obtenues par microscopie électronique en transmission collectées suivant l'axe de zone [110] sur un cristal de Li_2MnO_3 synthétisé à 900°C pendant 4h par la voie solide-solide. Leurs transformées de Fourier sont également présentées. **110**
- Figure 3.** Comparaison du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre Li_2MnO_3 synthétisée par coprécipitation et recuite à 650°C pendant 24h avec le diagramme théorique de Li_2MnO_3 . Le domaine 80 - 120° (2θ) n'est pas présenté pour agrandir la figure. **111**
- Figure 4.** a) Courbe ATG et sa dérivée, b) courbes ATG et ATD obtenues sous oxygène par chauffage continu jusqu'à 1200°C avec un palier à 1200°C pendant 4 heures pour la poudre Li_2MnO_3 synthétisée par coprécipitation et recuite à 650°C pendant 24h.
 c) Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur le résidu. **114**
- Figure 5.** a) Courbe ATG et sa dérivée, b) courbes ATG et ATD obtenues sous argon par chauffage continu jusqu'à 1200°C avec un palier à 1200°C pendant 1 heure pour la poudre synthétisée par coprécipitation et recuite à 650°C pendant 24h.
 c) Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur le résidu. **116**
- Figure 6.** a) Courbe ATG et sa dérivée, b) courbes ATG et ATD obtenues sous oxygène par chauffage continu jusqu'à 900°C pour la poudre Li_2MnO_3 synthétisée par coprécipitation et recuite à 650°C pendant 24h.
 c) Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur le résidu. **118**
- Figure 7.** a) Relation entre les structures Li_2MnO_3 et LiMn_2O_4 . Représentations de l'empilement des cations dans les structures Li_2MnO_3 b) et LiMn_2O_4 c). **122**

Figure 8. Simulations d'intercroissance de domaines de type spinelle dans Li_2MnO_3 .
 a) Simulations des diagrammes de diffraction des rayons-X.
 b) Simulations de clichés de diffraction électronique selon l'axe de zone [110] : i) aucun défaut, ii) 5% de défauts, iii) 10% de défauts. **123**

Figure 9. Affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour la poudre synthétisée par la voie solide-solide et recuite à 1200°C pendant 24 heures.
 Le domaine 80 - 120° (2θ) n'est pas présenté pour agrandir la figure. **125**

Figure 10. Clichés de diffraction électronique collectés sur des cristaux de la poudre synthétisée par la voie solide-solide et recuite à 1200°C pendant 24 heures.
 a) Clichés de diffraction électronique collectés sur un cristal représentatif de la phase $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. Les cercles mettent en évidence les spots supplémentaires dus au phénomène de double diffraction.
 b) Clichés de diffraction électronique collectés sur un cristal représentatif de la phase Li_2MnO_3 . Les cercles mettent en évidence les spots supplémentaires dus aux fautes d'empilement selon l'axe *c*. **126**

CHAPITRE VII

Figure 1. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux de départ, synthétisé pour le premier par coprécipitation et recuit 24h à 650°C (en bas) et synthétisé pour le second par la voie solide-solide et recuit 4h à 900°C (en haut). **139**

Figure 2. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par coprécipitation et recuit 24h à 650°C. Le domaine angulaire a été restreint de façon à mieux apprécier l'évolution des diagrammes en fonction du traitement chimique. **140**

Figure 3. a) Description de la structure type $\alpha\text{-HCrO}_2$. b) Illustration des empilements O3 (à gauche) et P3 (à droite) et explication du passage d'une structure de type O3 à une structure de type P3 par glissement de certains feuillets. **141**

Figure 4. Comparaison des structures de type $\alpha\text{-MnO}_2$ (a) et de type $\gamma\text{-MnO}_2$ (b) vues selon la projection dans les plans (a ; b). **143**

Figure 5. Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par voie solide-solide et recuit 24h à 900°C. Le domaine angulaire a été restreint de façon à mieux apprécier l'évolution des diagrammes en fonction du traitement chimique. **147**

Figure 6. Comparaison des micrographies MEB des matériaux obtenus par des traitements en milieu acide du matériau synthétisé par coprécipitation et recuit 24h à 650°C. **151**

Figure 7. Comparaison des micrographies MEB des matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par voie solide-solide et recuit 4h à 900°C. **152**

*Liste des
tableaux*

Liste des tableaux

CHAPITRE IV

Tableau 1. Degré d'oxydation moyen du manganèse, rapport molaire Li / Mn et formule chimique déterminée pour ces échantillons Li_2MnO_3 obtenus selon différentes conditions de synthèse. **68**

Tableau 2. Paramètres obtenus d'après l'affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre Li_2MnO_3 synthétisée par la voie solide-solide et recuite à 900°C pendant 4 heures. **73**

Tableau 3. Paramètres structuraux caractéristiques des différents échantillons de Li_2MnO_3 et déduits à partir de l'affinement par la méthode de Rietveld de leur diffractogramme de rayons X selon la formule $\{(\text{Li}_2)_{2c}(\text{Li}_{4-y}\text{Mn}_y)_{4h}\}$ interfeuillelet $\{(\text{Li}_{2-z}\text{Mn}_z)_{2b}(\text{Mn}_{4-y-z}\text{Li}_{y+z})_{4g}\}$ feuillelet $(\text{O}_{12})_{4i,8j}$. **74**

CHAPITRE V

Tableau 1. Correspondances entre les indexations dans les deux mailles de quelques plans observés expérimentalement. **96**

CHAPITRE VI

Tableau 1. Analyses de phases déduites des diagrammes de diffraction des rayons X, paramètres de mailles affinés et rapports Li / Mn déterminés pour le matériau de départ et pour les résidus issus des ATG / ATD. **119**

CHAPITRE VII

Tableau 1. Identification de phases et paramètres de maille déterminés pour les différentes phases présentes dans les matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par coprécipitation et recuit 24h à 650°C .

() Les paramètres de cette phase sont seulement estimés car cette phase $\gamma\text{-MnO}_2$ est une intercroissance entre des domaines de type ramsdellite et de type pyrolusite induisant un élargissement et un déplacement de certaines raies.* **145**

Tableau 2. Identification de phases et paramètres de maille déterminés pour les différentes phases présentes dans les matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par voie solide-solide et recuit 24h à 900°C.

[§] *Cette phase est minoritaire, ses paramètres de maille n'ont donc pas pu être affinés.*

() Les paramètres de cette phase sont seulement estimés car cette phase \square - MnO_2 est une intercroissance entre des domaines de type ramsdellite et de type pyrolusite induisant un élargissement et un déplacement de certaines raies.* **148**

Tableau 3. Rapports Li / Mn et H / Mn déterminés pour les matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par coprécipitation et recuit 24h à 650°C. **149**

Tableau 4. Rapports Li / Mn et H / Mn déterminés pour les matériaux obtenus par traitement en milieu acide du matériau synthétisé par la voie solide-solide et recuit 4h à 900°C. **149**

Résumé :

Afin de mieux comprendre les évolutions structurales mises en évidence dans les oxydes lamellaires de formule générale $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ utilisés comme électrode positive pour batterie lithium-ion, la structure du composé Li_2MnO_3 a été étudiée en détail. Obtenu selon différentes voies de synthèses, réalisées à différentes températures, ce matériau qui peut être considéré comme un matériau model à fait l'objet d'une étude cristallographique où l'utilisation de la microscopie électronique a été privilégiée. Deux types de défauts ont été identifiés. D'une part, l'existence de fautes d'empilement au sein du matériau a été démontrée. Leurs conséquences sur les clichés de diffraction électronique et les diagrammes de diffraction des rayons-X ont été expliquées permettant d'unifier les controverses présentes à ce sujet dans la littérature. D'autre part, l'étude de la stabilité thermique du composé Li_2MnO_3 a mis en évidence l'apparition de défauts de type « phase spinelle » en surface des grains lorsque la température de traitement thermique devient supérieure ou égale à 900°C . Le traitement du matériau par la voie acide a pu être étudié et le mécanisme de désintercalation chimique du lithium par la voie acide a finalement pu être précisé. Il est montré que ce mécanisme est le même quelle que soit la taille des particules.

Mots clés :

- Li_2MnO_3
 - Oxydes lamellaires
 - Fautes d'empilement
 - Intercroissance de défauts
 - Diffraction des rayons X
 - Microscopie électronique
-

Title : Contribution to the understanding of the structure of Li_2MnO_3 , of its defects and of derivative phases.

Abstract :

In order to get a better understanding of the complex structural evolutions occurring in the layered oxides like $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ materials when they are used as positive electrodes in lithium batteries, the structure of Li_2MnO_3 has been studied in detail. Obtained from several synthesis ways, annealed at various temperatures, this compound that can be considered as a model one regarding these complex materials has been the object of a crystallographic study where the use of electron microscopy was privileged. Two kinds of defects could be identified. From one part, the existence of stacking faults in the Li_2MnO_3 material has been proved and they have been visualized for the first time. Their consequences on X ray and electron diffraction patterns are explained allowing the unification of discrepancies existing in the bibliography. For other part, the study of the thermal stability of Li_2MnO_3 evidenced the appearance of spinel type defects when the annealing treatment is performed above 900°C . Finally the delithiation by acid leaching is studied and the lithium extraction mechanism is clarified. It is shown that this mechanism is the same whatever the particle size is.

Keywords :

- Li_2MnO_3
- Layered oxides
- Stacking faults
- Defect intergrowth
- X ray diffraction
- Electron microscopy