Mat. Res. Bull., Vol. 18, pp. 1375-1381, 1983. Printed in the USA. 0025-5408/83 \$3.00 + .00 Copyright (c) 1983 Pergamon Press Ltd.

# PHASES LIUMNO, & RATTACHEES AU TYPE SPINELLE

A. MOSBAH, A. VERBAERE et M. TOURNOUX Laboratoire de Chimie des Solides, associé au CNRS (L.A. 279), U.E.R. de Chimie, 2, rue de la Houssinière, F 44072 NANTES CEDEX

(Received July 20, 1983; Communicated by P. Hagenmuller)

### ABSTRACT

Spinel related compounds  ${\rm Li_X} MnO_2\lambda$ ,  $0.02\leqslant x < 0.50$ , are obtained from the spinel type  ${\rm LiMn}_2O_4$  by solid-liquid reaction with various oxidizing agents. A new tetragonal phase,  ${\rm LiMnO}_2\lambda$ , having the rocksalt structure has been prepared at ambiant temperature by lithium intercalation with n-butyl lithium into  ${\rm Li}_{0.02}$   $MnO_2\lambda$  or  ${\rm LiMn}_2O_4$ . X-ray and electron diffraction studies and crystal structure refinements of both  ${\rm Li}_{0.02}$   $MnO_2\lambda$  and  ${\rm LiMnO}_2\lambda$  show that the manganese ions occupy the same octahedral sites in all compounds as in  ${\rm LiMn}_2O_4$ .

## Introduction

Les travaux récents de Hunter (1) ont montré que le traitement du spinelle LiMn<sub>2</sub> 0<sub>4</sub> par des solutions aqueuses acides permet d'obtenir à température ambiante  $\text{Li}_{\epsilon}\text{MnO}_{2}\lambda$  avec  $\epsilon \simeq 0,04$ . La réaction implique la dismutation du Mn<sup>III</sup> avec passage en solution de lithium et de manganèse II selon la réaction :

(R) 
$$(2-x)$$
LiMn<sub>2</sub>0<sub>4</sub>+ $(4-8x)$ H<sub>3</sub>0<sup>+</sup> + 3Li<sub>x</sub>Mn0<sub>2</sub>+ $(2-4x)$ Li<sup>+</sup><sub>aq</sub>+ $(1-2x)$ Mn<sup>2+</sup><sub>aq</sub>+ $\frac{3}{2}$  $(4-8x)$ H<sub>2</sub>0

Selon Hunter, le pH se stabilise rapidement, le produit obtenu est soit  $\text{Li}_{e}\text{MnO}_{2}\lambda$  soit un mélange de  $\text{Li}_{e}\text{MnO}_{2}\lambda$  et du solide de départ  $\text{LiMn}_{2}O_{A}$  (1).

 $\text{Li}_{x} \text{MnO}_{2}\lambda$  est une phase métastable qui, par chauffage à l'air, se transforme en MnO<sub>2</sub> $\beta$ . La température de transformation varie selon les auteurs: 258 ou 60°C. (1)(2).

Ce travail concerne : 1°) les composés  $Li_x MnO_2$  obtenus soit par la méthode de Hunter soit par oxydation de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et leur caractérisation structurale. Nous obtenons Li\_MnO<sub>2</sub> $\lambda$  avec 0,02 $\leq$  x < 0,50.

2°) l'insertion de lithium à température ambiante à l'aide du n butyl lithium dans  $\text{Li}_x \text{MnO}_2\lambda$  ou dans  $\text{LiMn}_2O_4$  et la caractérisation d'une nouvelle forme métastable  $\text{LiMnO}_2\lambda$ .

## Méthodes expérimentales

Le spinelle direct  $\operatorname{LiMn}_{2}O_4$  est préparé par chauffage à l'air à 850°C de  $\operatorname{Li}_2\operatorname{CO}_3$  (Merck) et d'un oxyde de manganèse en proportions stoechiométriques (1). Plusieurs chauffages de 12 h et broyages successifs assurent une bonne homogénéité. Les produits sont refroidis lentement jusqu'à 820°C pour assurer une bonne stoechiométrie. En effet une étude préliminaire a montré qu'une trempe effectuée à partir d'une température comprise entre 820 et 880°C conduit à  $\operatorname{LiMn}_2O_{4-y}$  avec 0 < y < 0,09. La présence de lacunes anioniques entraîne alors une distorsion quadratique du spinelle avec 1 < c/a < 0,978. Deux dioxydes de manganèse ont été utilisés : un produit Merck "MnO<sub>2</sub> précipité actif" et un produit Alfa-Ventron "MnO<sub>2</sub> 99,8 %" qui conduisent à deux produits  $\operatorname{LiMn}_2O_4$  de granulométries différentes, respectivement A (cristaux de diamètres très voisins de 1 µm) et B (cristaux de diamètres compris entre 2 et 5 µm).

 $Li_XMnO_2\lambda$  a été préparé soit par action d'oxydants dissous dans l'eau (Br2, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ou l'acétonitrile (Br2, I<sub>2</sub>) soit par la méthode de Hunter pour des pH fixes compris entre 0,5 et 7. La durée des réactions en milieu acide a été fixée à 5 h, les produits obtenus sont filtrés, lavés et finalement séchés à l'air à 100°C.

L'insertion du lithium est effectuée quantitativement à température ambiante à l'aide d'une solution diluée de n butyl lithium dans l'hexane afin d'éviter une trop importante élévation de température lors de la réaction.

Les composés sont analysés par spectroscopie d'absorption atomique et oxydimétrie par titrage en retour du sulfate ferreux.

Les diagrammes de diffraction électronique sont réalisés avec un microscope électronique JEOL 100 CX muni d'un étage goniométrique X - Y  $\pm$  60°. Les diagrammes de diffraction X sur poudre sont obtenus avec la radiation Ka du cuivre et un monochromateur de graphite. La fonction minimisée lors de l'affinement par moindres carrés est E ( $I_{obs} - I_{calc}$ )<sup>2</sup> les facteurs R et R<sub>w</sub> sont :

 $R = \Sigma |I_{obs}^{\prime \prime} - I_{calc}^{\prime \prime}| / \Sigma I_{obs}^{\prime \prime} \text{ et } R_{W} = [\Sigma (I_{obs}^{\prime \prime} - I_{calc}^{\prime \prime})^{2} / \Sigma I_{obs}]^{\prime \prime}$ où I<sub>obs</sub> est l'intensité observée corrigée du facteur de Lorentz-Polarisation.

## Résultats

 $Li_{x}MnO_{2} \lambda$  (0,02 < x < 0,50)

Quel que soit le mode de préparation à partir de  $\text{LiMn}_2O_4$ , traitement acide ou action d'un agent oxydant, le même type de composé  $\text{Li}_X \text{Mn}O_2\lambda$  est obtenu. C'est ainsi que les oxydants  $\text{Br}_2$  ou  $K_2S_2O_8$  conduisent comme les solutions acides de pH initial inférieur à 2 à Li<sub>e</sub>MnO<sub>2</sub> $\lambda$  avec  $\epsilon \simeq 0,04$ . Les valeurs minimales de x obtenues avec  $H_2O_2$  et  $I_2$  sont respectivement 0,26 et 0,40 dans nos conditions expérimentales (tableau I).

TABLEAU I - Résultats typiques de synthèse de Li\_MnO<sub>2</sub> dans différentes conditions.

Cond	itions de syntł	Valeur de x obtenue dans Li <sub>x</sub> MnO <sub>2</sub>	
20 h,	pH = 1 ,	20°C	0,03
5 h,	pH = 3 ,	20°C	0,24*
5 h,	pH = 5 ,	20°C	0,45
20 h,	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> dans l'i l'ébull	0,02	
20 h,	Br2 dissous , dans l'eau	20°C	0,06
20 h,	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> milieu , basique	50°C	0,26
20 h,	I <sub>2</sub> dans CH <sub>3</sub> CN l'ébullition	à	0,40

\* le composé présente un déficit significatif en oxygène, sa formule réelle est : Li<sub>0.24</sub>Mn0<sub>1.95</sub> Les valeurs de x comprises entre 0,02 et 0,04 ne sont accessibles qu'après un séjour prolongé (15 à 20 h) du solide au contact d'une solution acide de pH inférieur à 2.

La réaction (R) est très rapide lorsque le pH est inférieur à 2,5 ; pour des pH plus élevés la diminution de la vitesse lorsque le pH augmente devient importante. Lorsque  $Li_{x}$  MnO<sub>2</sub>  $\lambda$  est préparé par oxydation en milieu aqueux neutre, une faible fraction (1 à 5 %) du manganèse présent dans le solide initial ( $LiMn_2 O_4$ ) passe en solution, en raison d'une faible contribution de la réaction (R).

Quelques résultats typiques sont donnés dans le tableau I. La teneur en

oxygène est le plus souvent quasi égale à la valeur idéale, elle en est toujours très proche.

Les diagrammes de diffraction X sur poudre (figure 1) peuvent être interprétés à l'aide d'un réseau cubique à faces centrées dont le paramètre a varie avec x (figure 2), tout au moins pour les valeurs de x, telles que 0,40 < x < 0,50 et 0,02 < x < 0,16.

Pour des valeurs intermédiaires (la valeur particulière x = 0,25 étant exclue car elle fera l'objet d'une discussion plus approfondie), on observe en plus des raies du réseau cubique F une raie faible (d  $\approx 2,05$  Å). Cette raie a été antérieurement attribuée à LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1). Cette interprétation ne saurait être retenue car les raies les plus intenses de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n'apparaissent pas dans le diagramme de poudre. Cette raie n'est attribuable à aucune phase connue. Son intensité dépend des conditions de préparation et croît lorsque x s'approche de 0,25, corrélativement les raies du diagramme de poudre s'élargissent et l'affinement correct du paramètre a de réseau cubique ne peut être effectué. Les diagrammes de diffraction électronique révèlent alors l'existence de lignes diffuses selon les rangées du type [111] \* d'un réseau cubique (mode F, a  $\approx 8,1$  Å). L'intensité diffuse peut expliquer la raie faible supplémentaire et l'élargissement des raies des diagrammes de poudre.

Les résultats obtenus pour x égal ou très voisin de 0,25 présentent des différences selon la nature (A ou B apparemment liée à la granulométrie)



FIGURE 1 Diagrammes X de poudre de  $Li_{x}MnO_{2}$  :(a) x = 1/2, (b) x = 0,38, (c) x = 0,25 issu de B, (d) x = 0,25 issu de A, (e) x = 0,10, (f) x = 0,02



FIGURE 2 Variation du paramètre cubique a en fonction de x dans  $Li_xMnO_2\lambda$ .

du  $\operatorname{LiMn_2O_4}$  utilisé pour la préparation de  $\operatorname{Li}_X \operatorname{MnO_2}$ . Lorsque  $\operatorname{Li}_{0,25} \operatorname{MnO_2}$  est préparé à partir de A, la diffraction diffuse est suffisamment intense pour contribuer fortement à la position et à la largeur des raies du diagramme X. Sur certains cristaux on remarque que la symétrie cubique du réseau moyen est localement perdue les intensités des lignes diffuses étant différentes selon les diagonales [111]\* considérées.

Lorsque Li<sub>0,25</sub> MnO<sub>2</sub> est préparé à partir de B, les diagrammes de diffraction X et électronique révèlent clairement une distorsion du réseau cubique. L'abaissement de symétrie pour la plupart des cristaux est organisé à moyenne et grande distance, il entraîne un "éclatement" des raies du diagramme de poudre (figure 1). La faible cristallinité du composé rend très difficile la détermination de la distorsion (vraisemblablement monoclinique). Par ailleurs une part non négligeable des cristaux présentent les mêmes caractéristiques

que ceux issus de A, c'est-à-dire diffraction diffuse intense sans distorsion visible du réseau cubique moyen.

Il y a donc pour la phase  $\text{Li}_{0,25}\text{MnO}_2\lambda$  établissement d'un ordre à plus ou moins longue distance selon la nature du  $\text{LiMn}_2O_4$  utilisé pour la préparation et même au sein d'une même préparation. L'influence apparente de la granulométrie suggère que l'ordre local observé, lié à l'ordre  $\text{Li}^+ - \Box$  dans  $(\text{Li}_{0,25} \Box_{0,25}) [\text{MnO}_{25}\text{MnO}_{75}]O_2$ , s'établit différemment selon la cinétique de formation de  $\text{Li}_{0,25}\text{MnO}_2$  à partir du spinelle. La mise en ordre n'a pu être améliorée par traitement thermique :  $\text{Li}_x\text{MnO}_2\lambda$  se décompose par chauffage dès 180°C pour  $x \leq 0,3$ . La présence de  $\text{Li}^+$  en site octaédrique est a priori exclue sur la base de simples considérations électrostatiques dans de telles phases (2). Cependant il n'est pas tout à fait invraisemblable que, lorsque pour x = 0,25 une distorsion apparaît, elle puisse entraîner la stabilisation d'une fraction des lithiums en sites octaédriques.

# Le composé LiMnO<sub>2</sub> $\lambda$

La mise en présence de (x-0,02) n But-Li et de Li<sub>0,02</sub> MnO<sub>2</sub> $\lambda$  conduit quantitativement à un mélange de Li<sub>0,02</sub> MnO<sub>2</sub> $\lambda$  et de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour x < 0,5. Pour x voisin de 1 une phase métastable hygroscopique est obtenue, nous la désignerons par LiMnO<sub>2</sub> $\lambda$ . Cette phase présente un domaine de non stoechiométrie qui traduit la formulation Li<sub>1-z</sub> MnO<sub>2</sub> $\lambda$  avec  $0 \le z < 0,2$ . Lorsque x est supérieur à 1, on obtient un mélange de LiMnO<sub>2</sub> $\lambda$  et d'une phase non identifiée. LiMnO<sub>2</sub> $\lambda$ peut également être obtenu par réaction de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec le butyl lithium.

Par chauffage sous azote au delà de 500°C, LiMnO<sub>2</sub> se transforme en LiMnO<sub>2</sub> orthorhombique déjà connu (3). A 500°C, la transformation est lente, elle n'est totale qu'après plusieurs jours. Le chauffage à l'air de LiMnO<sub>2</sub> $\lambda$ conduit à 800°C, à un mélange de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.

La phase LiMnO<sub>2</sub> $\lambda$  a été caractérisée par diffraction neutronique et diffraction X. L'excellent état de cristallisation de cette phase préparée à l'ambiante, nous a conduit à vérifier l'hypothèse, que le sous réseau [Mn<sub>2</sub>] O<sub>4</sub> de Li[Mn<sub>2</sub>]O<sub>4</sub> est conservé dans LiMnO<sub>2</sub> $\lambda$ , à ceci près qu'une distorsion quadratique est observée. Il lui correspond un rapport c/a = 1,16 très voisin de ceux observés dans de nombreux spinelles (4) tels que : M <sup>II</sup>[M<sup>II</sup><sub>2</sub>]O<sub>4</sub> avec M = Zn, Cd, Mg, Co, Mn. L'affinement a été effectué dans le groupe I4<sub>1</sub>/amd.

Le délicat problème de la localisation du lithium a été résolu en testant les différentes hypothèses de répartition après avoir fixé le facteur d'agitation thermique isotrope à la valeur B = 0,5 Å (le dernier affinement a conduit à une valeur légèrement plus faible). Les valeurs de R et  $R_W$  les plus basses sont obtenues lorsque Li occupe complètement les sites octaédriques (figure 3). Le tableau II donne les résultats de l'affinement. Il permet de comparer la structure de LiMnO2 $\lambda$  à celles de LiO,O2 MnO2 $\lambda$  et de LiMn204. Dans les trois cas le sous réseau [Mn2]O4 du spinelle est conservé qualitativement. La structure de LiMnO2 $\lambda$  est du type NaCl ordonné distordu. La distorsion du réseau est attribuable à l'effet Jahn Teller. Les distances interatomiques (tableau II) montrent pour le Mn<sup>III</sup> un environnement très semblable à ceux observés dans Mn3O4 (5) et LiMnO2 (orthorhombique) (3). Les polyèdres Mn<sup>III</sup>O<sub>6</sub> ont une pseudo symétrie mmm (la symétrie exacte est 2/m).





TABLEAU II Données radiocristallographiques, structure et distances interatomiques dans  ${\rm Li}_x\,MnO_2~\lambda$  .

r				r
		Li <sub>0,03</sub> MnO <sub>2</sub> λ	LiMn <sub>2</sub> 0 <sub>4</sub> (+)	LiMnO <sub>2</sub> λ
Groupe spatial		Fd3m	Fd3m	I4 <sub>1</sub> /amd
Paramètre de maille (Å)		a = 8 <b>,0</b> 29(2)	a = 8,245(1)	a=7,991(1) : maille F c=9,242(2) a'=a//2=5,6504(7) : maille I
Nombre d'inten- sités mesurées		10	10	15
Reliabilités R ; R <sub>W</sub>		0,052 ; 0,056	0,036 ; 0,040	0,033 ; 0,038
Positions et paramètres atomiques (origine en 3m)	Li	8a B* =0,5Å <sup>2</sup>	8a B**=0,5 Å <sup>2</sup>	8d B**=0,5 Å <sup>2</sup>
	Mn	16d B =0,1(2)Å <sup>2</sup>	16d B =0,3(2)Å <sup>2</sup>	8c B = 0,5(2) Å <sup>2</sup>
	0	32e $\begin{cases} B^{**=0,6} \text{ Å}^2 \\ x = 0,264(2) \end{cases}$	32e $\begin{cases} B^{**=0,4} A^2 \\ x = 0,261(2) \end{cases}$	$16h \begin{cases} B^{**=0,9} \text{ Å}^2 \\ x = 0,517(3) \\ z = 0,252(3) \end{cases}$
Distances interato- miques (Å) observées et calculées (++)	Mn-0	1,90 (6x) (1,90)	1,97 (6x) (1,97)	1,93 (4x) 2,33 (2x) moyenne 2,06 (2,045)
	Li-O	1,93 (4x) (1,95)	1,94 (4x) (1,97)	2,07 (4x) 2,29 (2x) moyenne 2,14 (2,16)

(+) voir également (1),(7) et (8)

(\*) Paramètre fixé arbitrairement

(\*\*) Valeur donnant la meilleure reliabilité

(++) Les valeurs calculées d'après la somme des rayons ioniques (6) sont entre parenthèse ; écart type de l'ordre de 0,02 Å

# Li\_MnO, $\lambda$

L'ordre cationique dans LiMnO<sub>2</sub>  $\lambda$  est très différent de celui existant dans la variété stable LiMnO<sub>2</sub> orthorhombique (3), il est vraisemblable que l'ordre observé dans LiMnO<sub>2</sub>  $\lambda$  est du même type que celui existant dans LiTiO<sub>2</sub> obtenu par lithiation du spinelle LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2).

## Conclusion

La répartition du manganèse dans le spinelle Li $[Mn_2O_4]$  se retrouve inchangée dans les phases métastables Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> avec 0,02 < x < 0,50 et LiMnO<sub>2</sub> $\lambda$ . Pour x inférieur à 0,50 le lithium occupe les sites tétraédriques. Le problème des composés correspondant à x = 0,25, n'est pas entièrement élucidé en raison de l'obtention de phases partiellement ordonnées, le degré d'ordre variant avec la taille des cristaux et le mode de préparation. Le lithium occupe les sites octaédriques dans LiMnO<sub>2</sub> $\lambda$ , distorsion quadratique de type NaCl ordonné. Les propriétés magnétiques de ces phases seront discutées dans une prochaine publication.

## Références

- 1. J.C. Hunter, J. Solid State Chem. 39, 142 (1981).
- D.W. Murphy, R.J. Cava, S.M. Zahurak et A. Santoro, 4th Intern. Confer. Solid State Ionics, Grenoble (1983).
- 3. R. Hoppe, G. Brachtel et M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. <u>417</u>(1), 1 (1975).
- 4. J.B. Goodenough, J. Phys. Radium 20, 155 (1959).
- 5. B. Boucher, R. Buhl et M. Perrin, J. Phys. Chem. Solids 32, 2429 (1971)
- 6. R.D. Shannon, Acta Cryst. A32, 751 (1976).
- 7. D.G. Wickham et W.J. Croft, J. Phys. Chem. Solids 7, 351 (1958).
- 8. G. Blasse, Progr. Ceram. Sci 4, 133 (1966).