

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École doctorale des sciences exactes et leurs applications (ED211)

Présentée et soutenue le 15.11.2017
par Ambroise QUESNE-TURIN

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Chimie-Physique

Etude de la réactivité de surface de matériaux d'électrode modèle de la famille des oxydes de lithium lamellaires : couplage expérience théorie

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Mme. Anne-Marie GONCALVES..... Maître de conférence (HDR)
Université de versailles St-Quenti-en-Yvelines
- M. Lorenzo STIEVANO Professeur
Université de Montpellier

Membre du jury :

- Mme. Dany CARLIER..... Maître de conférence (HDR)
Université de bordeaux
- Mme. Danielle GONBEAU..... Directeur de recherche
Université de Pau et des pays de l'Adour
- M. Florent BOUCHER..... Directeur de recherche
Université de Nantes
- Mme. Isabelle BARAILLE..... Professeur
Université de Pau et des pays de l'Adour
- M. Michel MENETRIER..... Ingénieur de recherche (HDR)
Université de bordeaux



Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier le Directeur de l'institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM - UMR 5254) Ryszard Lobinski de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. Mais aussi le conseil général des Pyrénées atlantique et le RS2E pour avoir financé ce projet.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèses pour m'avoir donné l'opportunité de mener à bien ce projet : Isabelle Baraille pour avoir cru en moi et Michel Ménétrier pour sa rigueur scientifique.

De même, je remercie sincèrement mes encadrants pour leurs larges contributions à ce travail, leurs disponibilités, leurs conseils et pour m'avoir formé sur les différentes techniques utilisées (XPS, synthèse, modélisation, programmation etc... la liste est longue) : Delphine Flahaut, Laurence Croguennec et Germain Vallverdu, sans qui ce travail mêlant analyse de surface, synthèse et modélisation n'aurait pas abouti.

Je remercie aussi Joachim Allouche pour les analyses en microscopie Auger, Jean-Noël Chotard pour m'avoir proposé d'analyser mes cristaux par DRX monocristaux, et Youn Charles qui lors de son stage a complété ce travail de thèse. Je remercie aussi Yann Tison, pour toutes les discussions et les bons moments qu'on a passé, mais aussi pour avoir effectué des analyses AFM de nos échantillons (même si elles n'ont pas été retenues). Mais aussi Cécile, Dominique et Jean-Bernard pour leurs aides sur l'XPS.

Je remercie toute l'équipe de chimie-physique : Patricia (d'en haut), Saphir, Vanessa, Didier, Hugo... pour les pauses café. Mais aussi Stephan, Karine, Patricia (d'en bas), Dimitri, Jérémie, Christian, Lenaïc, Nicolas ... pour les pauses déjeunés. Javier, avec qui j'ai débuté ma thèse, Vincent et Marc, et aussi tous les autres.

Sans oublier les amis hors du labo, rencontrés par l'association guilde Alpha : Sébastien, Max, Audrey, Alexia, David, Amandine, Jimmy... avec qui je me suis évadé de la thèse lors de nos soirées JdR.

Enfin, je remercie toute ma famille pour leur soutien, notamment mes parents et ma sœur, ainsi que Marine pour son aide (et pour m'avoir supporté) lors de cette fin de thèse.

*« N'essayez pas de devenir un homme qui a du succès.
Essayez de devenir un homme qui a de la valeur »*

Albert Einstein.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Accumulateurs Li-Ion

I. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES BATTERIES LI-ION	7
A. FONCTIONNEMENT DES ACCUMULATEURS LI-ION	7
B. INTERFACE ELECTRODE / ELECTROLYTE.....	11
II. LES MATERIAUX D'ELECTRODE POSITIVE POUR BATTERIES LITHIUM-ION	12
A. LES OXYDES LAMELLAIRES LiMO_2	14
1. <i>Propriétés structurales</i>	14
2. <i>Caractéristiques du matériau LiCoO_2</i>	15
3. <i>Alternatives à LiCoO_2</i>	16
4. <i>Réactivité du matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$</i>	17
B. PROPRIETES DES OXYDES LAMELLAIRES RICHES EN LI, DITS LI-RICH	18
1. <i>Propriétés structurales</i>	18
2. <i>Matériau Li_2MnO_3</i>	19
C. SPINELLES.....	23
1. <i>Propriétés structurales</i>	23
2. <i>Réactivité des matériaux spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$</i>	24
III. CONCLUSION	25
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	26

Chapitre II : Méthodologie de l'étude de la réactivité de surface par couplage expérience théorie

I. INTRODUCTION	36
II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MATERIAUX MODÈLES	37
III. REACTIVITÉ DE SURFACE : ADSORPTION DE SONDES GAZEUSES SUIVIES PAR XPS	38
A. STRATÉGIE D'ADSORPTION DE SONDES GAZEUSES (SO_2 , CO_2 , NH_3)	38
B. ÉTUDE MULTI-ÉCHELLE.....	42

IV. MODELISATION DE L'ADSORPTION DES SONDES GAZEUSES A LA SURFACE DE MATERIAUX LAMELLAIRES LIMO₂	44
A. CONDITIONS DE CALCUL : PARAMETRES INITIAUX	45
1. <i>Modélisation du matériau : Bulk</i>	45
2. <i>Modélisation de la surface</i>	50
3. <i>Surface de LiCoO₂</i>	53
B. ADSORPTION A LA SURFACE DE LiCoO ₂	58
C. APPLICATION AU MATERIAU COMPLEXE LiN _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ A L'AIDE DE MATERIAUX MODELES	62
1. <i>Etude XPS des matériaux réels</i>	62
2. <i>Etude théorique des matériaux modèles</i>	62
V. CONCLUSION	67
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	69

Chapitre III : The surface reactivity of Li₂MnO₃: First principles and experimental study

INTRODUCTION	76
ABSTRACT	78
I. INTRODUCTION	79
II. EXPERIMENTAL SECTION	80
A. MATERIAL PREPARATION	80
B. SURFACE ANALYSES	81
1. <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)</i>	81
2. <i>Auger Electron-Spectroscopy (AES)</i>	81
3. <i>Gas probe adsorption</i>	82
C. COMPUTATIONAL DETAILS	82
III. RESULTS AND DISCUSSION	84
A. THE BARE MATERIAL Li ₂ MnO ₃	84
1. <i>Structural characterization</i>	84
2. <i>Surface characterization of the crystals</i>	86
3. <i>Calculations of the electronic structures</i>	89
B. SURFACE REACTIVITY WITH SO ₂ GAS PROBE	92
1. <i>Surface characterization of the crystals after adsorption</i>	92
2. <i>Calculations of the electronic structures</i>	96

IV. CONCLUSION	99
V. SUPPLEMENTARY INFORMATION	100
A. THE SLAB MODEL	100
B. AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY NANOPROBE ANALYSES.....	101
C. XPS CHARACTERIZATION.....	102
1. <i>Mn 2p core peaks</i>	102
2. <i>Mn 3s core peaks</i>	103
3. <i>O 1s and Mn 3p core peaks</i>	104
D. MANGANESE MAGNETIC MOMENT	105
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	107

Chapitre IV : Morphology and surface reactivity relationship in the Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ spinel with x = 0.05 and 0.10: A combined first principle and experimental study.

INTRODUCTION	114
ABSTRACT	115
I. INTRODUCTION	116
II. MATERIALS AND METHODS	117
A. THE TWO SAMPLES Li _{1+x} Mn _{2-x} O ₄ (x = 0.05, 0.10)	117
B. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM).....	118
C. GAS PROBE ADSORPTION	118
D. X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)	119
E. THEORETICAL CALCULATION	119
III. RESULTS.....	120
A. BULK CHARACTERIZATION	120
B. SURFACE CHARACTERIZATION	122
1. <i>Before SO₂ adsorption</i>	122
2. <i>After SO₂ adsorption</i>	126
C. COMPUTATIONAL RESULTS	129
1. <i>Bare surfaces</i>	130
2. <i>Surfaces after SO₂ adsorption</i>	132
IV. DISCUSSION	136

V. CONCLUSION	138
VI. SUPPLEMENTAY INFORMATION	139
A. MN 2P CORE PEAKS	139
B. MN 3S CORE PEAKS.....	140
C. LI 1S AND MN 3P CORE PEAKS	141
D. MANGANESE MAGNETIC MOMENT	142
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	143

Chapitre V : Surface reactivity of lithium oxides for cathode materials of Li-ion batteries: the role of manganese and nickel transition metals

INTRODUCTION.....	149
I. INTRODUCTION	151
II. MATERIALS AND METHODS	153
A. SYNTHESIS OF MATERIALS.....	153
B. CHARACTERIZATION.....	153
C. SURFACE INVESTIGATION	154
III. RESULTS AND DISCUSSION	155
A. STRUCTURE AND MORPHOLOGY	155
1. <i>Li₂MnO₃ samples</i>	155
2. <i>LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ sample</i>	159
B. XPS RESULTS OF BARE MATERIALS.....	161
<i>Surface characterization of the bare LMO-SF materials.....</i>	<i>161</i>
C. XPS RESULTS AFTER SO ₂ ADSORPTION	166
1. <i>Li₂MnO₃ surface reactivity</i>	167
2. <i>LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ reactivity</i>	171
IV. CONCLUSION	173
REFERENCES	175

ANNEXES

I) SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONNEMENT X (XPS)	186
A) PRINCIPE GENERALE DE L'XPS.....	186
B) ENERGIES DE LIAISON	187

C)	PICS DE CŒUR.....	188
1)	<i>Généralité</i>	188
2)	<i>Couplage spin-orbite</i>	189
3)	<i>Déplacement chimique</i>	190
4)	<i>Intensité des pics de cœur</i>	191
D)	EFFET D'ETAT FINAL	191
1)	<i>Relaxation</i>	191
2)	<i>Phénomènes observables</i>	192
3)	<i>Spectre de valence</i>	193
E)	APPAREILLE UTILISE	193
II)	SPECTROSCOPIE D'ELECTRON AUGER (AES)	194
A)	APPLICATIONS.....	194
1)	<i>Spectres d'électrons Auger</i>	194
2)	<i>Cartographie chimique</i>	195
3)	<i>L'imagerie en électrons secondaire</i>	195
B)	APPAREILLAGE UTILISE	195
III)	ADSORPTION DE SONDÉS GAZEUSE	196
A)	APPAREILLE UTILISE	196
A)	PROTOCOLE EXPERIMENTALE.....	196
IV)	METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX	196
A)	DIFFRACTION PAR RAYONS X (DRX)	196
1.	<i>Loi de Bragg</i>	197
2.	<i>DRX sur poudres</i>	197
3.	<i>Simulation des diffractogrammes de matériaux avec différent taux de faute d'empilement.</i> ..	198
4.	<i>DRX monocristal</i>	198
B)	DOSAGE CHIMIQUE DU LITHIUM ET MANGANESE.....	198
I)	CALCUL DE FONCTIONS D'ONDE ELECTRONIQUES : GENERALITES	200
A)	POSITION DU PROBLEME	200
B)	LES FONDEMENTS DE LA METHODE HARTREE-FOCK.....	203
C)	LE PROBLEME DE LA CORRELATION ELECTRONIQUE	204
D)	LES METHODES DENSITY FUNCTIONAL THEORY.....	207
E)	LES BASES DE DEVELOPPEMENT.....	210
II)	APPLICATION AUX SYSTEMES PERIODIQUES	214

B.	BASE DU SYSTEME PERIODIQUE.....	214
C.	METHODE DE CALCUL A BASE DE PSEUDOPOTENTIELS (UTILISEE DANS VASP)	215
	RÉFÉRENCES	219

Introduction générale

Le premier système de stockage de l'énergie découvert par W. Groove a vu le jour en 1839, sous la forme de pile à combustible, Ce n'est que 20 ans plus tard que Gaston Planté a découvert l'accumulateur plomb/acide, première batterie rechargeable (composée d'un rouleau spiralé de deux feuilles de plomb séparées d'un tissu, baignant dans un bain d'acide sulfurique). Depuis, les performances des batteries n'ont cessé de progresser, par amélioration des systèmes existants ou par des ruptures technologiques, comme celle qui concerne l'utilisation de matériaux lamellaires dans les années 1990.

Les évolutions technologiques notamment dans les domaines clé de la télécommunication ou du transport nécessitent des systèmes de stockage de l'énergie de plus en plus performants. Dans le cas des transports, l'utilisation d'énergies fossiles est encore la plus répandue. Mais la raréfaction de ces ressources, et le réchauffement climatique en partie dû au dioxyde de carbone émis par leur combustion a conduit à une prise de conscience d'un besoin de transition énergétique. Le stockage de l'énergie sous forme électrochimique répond pleinement aux enjeux actuels d'une énergie propre et sûre. Néanmoins, se pose, de manière cruciale, la problématique de la performance énergétique : à titre d'exemple, 1L d'essence fournit 15 fois plus d'énergie qu'une batterie Li-ion).

Parmi les nombreux systèmes de batteries qui ont vu le jour, l'un des plus utilisés actuellement est le système de batterie Li-ion, découvert en 1991 et commercialisé par Sony. Il repose sur un échange d'ions lithium entre les deux électrodes à l'intérieur de la batterie et un échange d'électrons via le circuit extérieur (permettant la recharge ou la décharge de la batterie). Ces batteries ont pour avantage d'avoir une grande densité d'énergie massique, un poids et un volume modérés et une bonne durée de vie. Ils interviennent dans les systèmes embarqués (téléphones portables, ordinateur portable, voiture électriques...)

L'un des matériaux d'électrode positive les plus utilisés pour ces systèmes est l'oxyde de Cobalt lithié, LiCoO_2 . Son utilisation est aujourd'hui remise en question, pour des raisons de performance, mais aussi de coût et de toxicité du cobalt. En particulier, une substitution du cobalt par d'autres métaux de transition a donc été testée avec succès. Le matériau

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) dans lequel l'élément cobalt est substitué, en partie, par du manganèse et du nickel, a montré des performances électrochimiques supérieures au LiCoO_2 . Il constitue un des candidats de choix pour le supplanter. Un autre matériau d'électrode positive commercialisé, le matériau spinelle LiMn_2O_4 , offre des capacités intéressantes.

Il est bien évident que les performances électrochimiques de ces matériaux peuvent et doivent être améliorées et adaptées pour répondre à la demande croissante de nouvelles applications dans différents domaines. En particulier, la durée de vie de ces batteries est, en partie, limitée par des phénomènes aux interfaces électrode/électrolyte (dissolution du métal de transition dans l'électrolyte, formation d'une couche de passivation,...). Ces phénomènes limitants doivent faire l'objet d'investigations poussées, couplant différentes techniques d'approches pour en améliorer la compréhension et ainsi proposer des pistes d'amélioration. Dans ce contexte, une connaissance approfondie des mécanismes réactifs à la surface du matériau d'électrode s'avère indispensable et nécessite la mise en œuvre d'une stratégie spécifique couplant des compétences de pointe en chimie du solide, caractérisation des surfaces/interfaces et modélisation à l'échelle atomique. Cette étude basée sur l'adsorption de sondes gazeuses à la surface des matériaux d'électrode s'inscrit dans le prolongement des travaux effectués sur la réactivité de surface de LiCoO_2 avec ou sans coating d'alumine et dans la continuité d'une collaboration de longue date entre l'ICMCB et l'IPREM. Cette thèse vise, plus précisément, à approfondir la réactivité de surface des matériaux NMC et spinelle, en focalisant plus particulièrement sur le rôle du manganèse dans l'état d'oxydation +IV. Le matériau modèle retenu pour mener à bien ces investigations est Li_2MnO_3 . Les modes de synthèse de ce matériau et les propriétés structurales qui en découlent ont été étudiés à l'ICMCB lors de la thèse d'Adrien Boulineau. L'idée est ici de capitaliser sur cette expérience pour synthétiser des échantillons de ce matériau dont les propriétés structurales sont parfaitement maîtrisées, afin de caractériser au mieux les sites réactifs présents à la surface. La méthodologie déployée, ensuite, repose sur un suivi original de l'adsorption de sondes gazeuses comme le dioxyde de soufre, par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, couplée à des calculs quantiques visant à approfondir les mécanismes mis en évidence.

PRESENTATION DU MANUSCRIT

Ce manuscrit est composé de cinq parties.

La première replace le contexte de l'étude et présente le principe général de fonctionnement des accumulateurs Li-ion, ses composants, ainsi que les différents matériaux d'électrodes positives, et leurs caractéristiques, dont nous nous servirons par la suite.

La seconde partie introduit la stratégie mise en œuvre pour sonder les sites réactifs des surfaces des matériaux d'électrode. Le détail des différentes étapes et compétences mises en jeu est développé et illustré par la présentation de travaux antérieurs réalisés par les deux laboratoires impliqués.

La troisième partie présente les travaux effectués sur la réactivité de surface des cristaux de Li_2MnO_3 . Nous avons synthétisé des cristaux de tailles suffisamment importantes pour étudier la réactivité d'une seule face cristalline. Cette partie se concentre donc sur la réactivité de surface de la face (001) de cristaux de Li_2MnO_3 .

La partie suivante approfondit le rôle du degré d'oxydation du manganèse dans la réactivité de surface au travers d'une étude consacrée aux matériaux spinelle type $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,05$ et $0,10$) qui fait intervenir, en particulier, la modélisation des réactions d'adsorption de SO_2 sur les faces (001), (111), (110) et (113) du matériau spinelle.

La dernière partie de ce travail de thèse complète l'étude en abordant l'effet des fautes d'empilement sur la réactivité de surface du matériau Li_2MnO_3 sous forme de poudre.

Enfin, les annexes décrivent les techniques utilisées, ainsi que les protocoles d'utilisation spécifiques utilisés pour les échantillons au cœur de ce travail. Le détail des modèles de calculs utilisés lors de ce travail de thèse y est précisé et décrit.

Chapitre 1

Accumulateurs Li-Ion

Chapitre I : Accumulateurs Li-Ion

I. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES BATTERIES LI-ION	7
A. FONCTIONNEMENT DES ACCUMULATEURS LI-ION	7
B. INTERFACE ELECTRODE / ELECTROLYTE.....	11
II. LES MATERIAUX D'ELECTRODE POSITIVE POUR BATTERIES LITHIUM-ION	12
A. LES OXYDES LAMELLAIRES LiMO_2	14
1. <i>Propriétés structurales</i>	14
2. <i>Caractéristiques du matériau LiCoO_2</i>	15
3. <i>Alternatives à LiCoO_2</i>	16
4. <i>Réactivité du matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$</i>	17
B. PROPRIETES DES OXYDES LAMELLAIRES RICHES EN LI, DITS LI-RICH	18
1. <i>Propriétés structurales</i>	18
2. <i>Matériau Li_2MnO_3</i>	19
C. SPINELLES.....	23
1. <i>Propriétés structurales</i>	23
2. <i>Réactivité des matériaux spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$</i>	24
III. CONCLUSION	25
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	26

I. Principe de fonctionnement des batteries Li-Ion

A. Fonctionnement des accumulateurs Li-ion

Le principe d'un accumulateur électrochimique repose sur le stockage de l'énergie sous forme chimique, puis de sa restitution sous forme électrique. Le stockage s'effectue grâce à des réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes où s'effectuent des réactions d'intercalation et de désintercalation associées à des réactions redox. Cet échange ioniques s'effectue via l'électrolyte et électroniques via le circuit extérieur. Le matériau d'électrode doit donc posséder de bonnes propriétés électroniques (densité d'énergie, capacité massique) et de transport.

Les ions échangés sont des ions Li^+ , capables de s'insérer réversiblement dans les électrodes mettant en jeu des couples redox de potentiel différents. Le matériau avec le couple redox de plus haut potentiel (électrode positive) par rapport au couple Li^+/Li^0 est appelé cathode, tandis que le matériau d'électrode négative, avec le couple redox au potentiel redox standard plus faible par rapport au couple Li^+/Li^0 est appelée anode, termes utilisés lorsque la batterie est en décharge. La durée de vie des accumulateurs dépend de la cyclabilité. L'objectif est de parvenir à une réversibilité maximale, qui se traduit par un minimum de diminution de performance au cours des cycles de charge/décharge. La cyclabilité, qui reflète la réversibilité des processus internes et détermine la durée de vie de l'accumulateur, dépend à la fois de la structure électronique et cristallographique des matériaux d'électrode (permettant ainsi l'insertion et la désinsertion des ions Li^+), de l'électrolyte, de la présence d'impuretés dans l'électrolyte (H_2O , HF ,...), de la profondeur de la décharge par cycle, de la densité de courant, de la température, mais aussi des interactions aux interfaces électrodes/électrolyte.

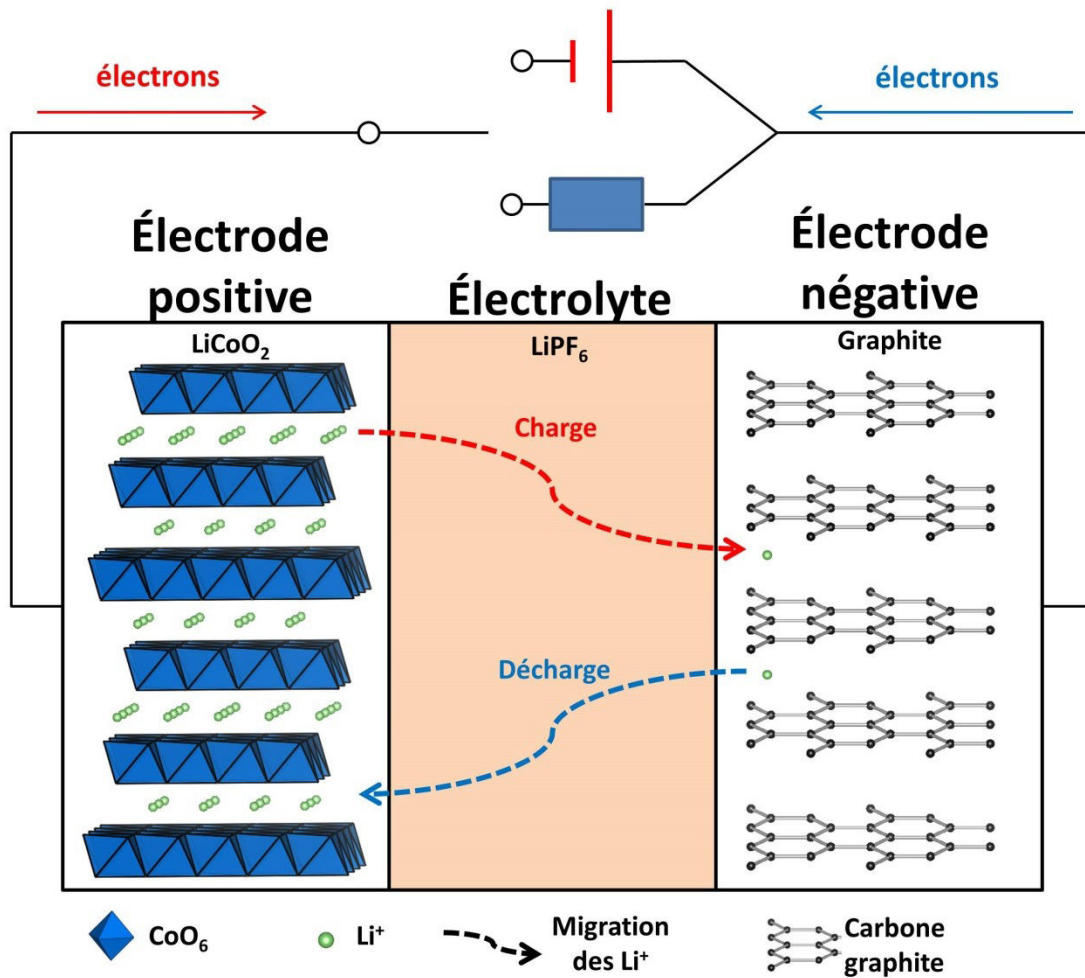
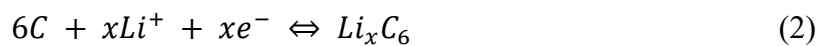
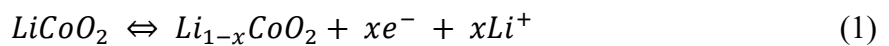


Figure 1 : Schéma de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion (LiCoO_2).

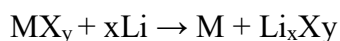
Depuis sa première commercialisation par Sony en 1991 [1], LiCoO_2 reste le matériau d'électrode positive le plus utilisé pour les dispositifs portables. Son potentiel de fin de charge est généralement limité à 4,2 V, ce qui correspond à une capacité massique (charge électrique que peut fournir le matériau en fonction de sa masse) d'environ 140 mAh.g^{-1} et à 0,5 Li^+ échangé par mole de Co. Le graphite est quant à lui utilisé en tant que matériau d'électrode négative. L'électrolyte, qui joue le rôle de transporteur d'ions Li^+ est constitué généralement de LiPF_6 , un sel de lithium, dissous dans des mélanges de solvants organiques de type carbonates. Les réactions redox mises en jeu lors des réactions d'insertion / désinsertion du lithium sont représentées ci-dessous en (1) et (2) :



Ce fonctionnement est illustré sur la Figure 1. Durant la charge de la batterie, le matériau d'électrode positive va céder des ions Li^+ qui vont migrer (délithiation) vers l'électrode négative, via l'électrolyte. Le matériau d'électrode s'oxyde alors afin de compenser la charge (il joue donc le rôle d'anode). Dans le même temps, l'électrode négative accueille l'insertion d'ions Li^+ (lithiation) par une réduction de son matériau actif (elle joue donc le rôle de cathode). Les électrons échangés lors des réactions redox circulent de la cathode à l'anode via le circuit extérieur, alimenté par un générateur.

Enfin, la décharge de la batterie s'effectue par une migration des ions Li^+ de l'électrode négative vers l'électrode positive via l'électrolyte. L'électrode positive se réduit durant la lithiation, tandis que l'électrode négative s'oxyde lors de la délithiation (elle joue alors le rôle de cathode). Les électrons sont transférés de l'électrode négative vers l'électrode positive via le circuit extérieur. Cette réaction est spontanée, et fournit un travail permettant de restituer l'énergie accumulée lors de la charge via l'énergie électrique sur le circuit extérieur.

A côté de ces matériaux d'insertion, on peut aussi noter l'existence des matériaux de conversion, dont le principe d'utilisation dans les accumulateurs Li-ion repose sur une réaction réversible qui s'écrit de manière générale :



où M est le métal de transition, X le ligand et x,y la stœchiométrie du système. Cette réaction de lithiation produit un ensemble de nanoparticules de métal de transition (M) encapsulées dans une matrice de Li_xX_y .

Les différentes caractéristiques d'un accumulateur, telles que la tension de fonctionnement (E), la capacité (Q), l'énergie (Wh) et la puissance (P), dépendent des matériaux qui le composent.

Ces différentes caractéristiques dépendent à la fois des propriétés des matériaux utilisés, mais aussi des phénomènes aux interfaces entre les composantes de l'accumulateur.

B. Interface électrode / électrolyte

L'électrolyte joue deux rôles indispensables au bon fonctionnement des accumulateurs Li-ion : transporteur des ions Li^+ entre les électrodes, et isolant électronique entre ces dernières. De fait, ses propriétés doivent remplir un certain nombre de critères, c'est à dire:

- Une conductivité ionique supérieure ou égale à $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$,
- Une conductivité électronique inférieure à $10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ pour assurer une bonne isolation électrique entre l'électrode positive et l'électrode négative,
- Une stabilité thermique suffisante afin d'assurer la conservation de l'électrolyte lors de son utilisation sur une large gamme de températures, tout en conservant une bonne conductivité ionique à basse température,
- Une bonne stabilité électrochimique afin de minimiser les phénomènes électrochimiques limitant qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte.

Pour ce dernier point, plusieurs phénomènes liés à la réactivité aux interfaces électrode/électrolyte peuvent se produire.

La formation d'une SEI¹ [2], principalement composée de Li_2O , LiF et Li_2CO_3 , à l'interface électrode négative/électrolyte qui résulte de la décomposition réductrice des composants de l'électrolyte. Les espaces entre les feuillets du graphite permettent d'accueillir à la fois des ions Li^+ et des molécules du solvant. Cette couche de passivation est essentielle à la protection de l'électrode négative imperméable à l'insertion de molécules du solvant, néanmoins, elle peut limiter les propriétés de diffusion des ions Li^+ lorsque son épaisseur devient trop importante. La SEI étant principalement composée de produits issus de la décomposition de l'électrolyte, les propriétés de celle-ci dépendent de la composition de celui-ci. L'épaisseur et la composition de la SEI varient donc durant le temps de vie de l'accumulateur. Les techniques d'analyses les plus prisées pour l'identification de ces SEI sont les techniques d'analyses de surfaces (telles que l'XPS²)

La présence d'une SEI sur les électrodes positives a été reportée par de nombreuses études par des mesures d'impédance électrochimique [2]–[6] ou de spectroscopies infrarouge [7]–

¹ Interphase électrolyte solide

² X-ray photoelectron spectroscopy

[10]. Elle a, depuis, été reportée sur différents matériaux tels que LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Pour cette SEI située sur l'électrode positive, qui reste moins étudiée que la SEI sur l'électrode négative, nous pouvons identifier les trois phénomènes majeurs entrant en jeu lors de sa formation :

- La présence de H_2O peut entraîner une dégradation du sel de lithium et mener à la formation de produits de décomposition tels que LiF [11].
- Les atomes d'oxygène du matériau d'électrode peuvent subir des attaques nucléophiles, provoquées par la présence de solvants dans l'électrolyte. Cette oxydation peut conduire à l'ouverture de cycles des carbonates et former des semi-carbonates et des alkoxydes de lithium [12].
- La formation de dioxygène gazeux et de superoxyde conduisant à des attaques nucléophiles des solvants carbonatés, provenant d'une activité redox anionique sur le matériau d'électrode [13].

Enfin, l'existence de l'effet « navette » entraîne la migration des espèces dégradées de la SEI entre l'électrode positive et l'électrode négative.

La réactivité à l'interface électrode positive/électrolyte est moins importante que celle entre l'électrode négative et l'électrolyte. Cependant, la zone d'interface est le lieu d'un nombre important de phénomènes complexes directement engagés dans le vieillissement de la batterie.

II. Les matériaux d'électrode positive pour batteries Lithium-ion

Plusieurs matériaux d'électrode positive pour les accumulateurs Li-ion sont actuellement commercialisés.

- Le composé polyanionique LiFePO_4 (olivine), synthétisé sous la forme de nanomatériaux enrobés de carbone, commercialisé dès 2006 : Les composés de cette famille, de formule AMXO_4 , font l'objet de nombreuses recherches du fait de leurs performances électrochimiques (170 mAh.g^{-1}), de leur stabilité chimique et

thermique, ainsi que d'excellentes performances à régime rapide [14]–[16]. Cette structure (Figure 2) permet une diffusion unidirectionnelle des ions Li^+ selon l'axe cristallographique (010).

- Les matériaux lamellaires de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ comme LiCoO_2 : Des matériaux délivrant de meilleures capacités massiques que LiCoO_2 tels que $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC-111) ou $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) ont été commercialisés. La structure lamellaire (Figure 3) de ce type de matériau permet une diffusion en deux dimensions des ions Li^+ , parallèlement au plan (001).
- Les structures de type spinelle (Figure 7) telles que LiMn_2O_4 représentent aussi une autre alternative. La diffusion des ions Li^+ dans cette structure s'effectue dans les trois dimensions de l'espace.

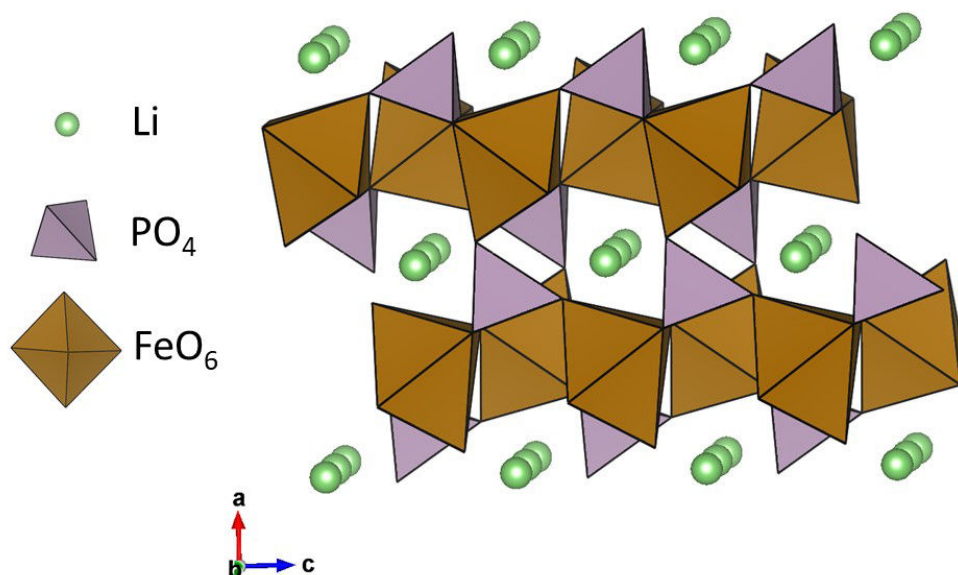


Figure 2: Structure de LiFePO_4

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés au rôle du manganèse dans la réactivité de surface de matériaux de batterie. Dans la suite, nous détaillons les propriétés des matériaux lamellaires et des oxydes de type spinelle à base de manganèse.

A. Les oxydes lamellaires LiMO_2

La famille des oxydes de métaux de transition lithiés lamellaires propose un choix de matériaux adaptés à leur utilisation en tant qu'électrode positive de batteries Li-ion. Leur structure lamellaire permet une insertion et désinsertion réversible des ions Li^+ .

1. Propriétés structurales

La structure repose sur l'alternance d'un feuillet de métal de transition MO_2 et d'un espace interfeuillet d'ions lithium LiO_2 . Les feuillets métalliques sont constitués d'octaèdre MO_6 à arêtes communes. Quant aux ions lithium, ils forment des octaèdres LiO_6 (également à arêtes communes). Les liaisons Li-O des interfeuillets de lithium sont de type ionique, plus faibles que les liaisons M-O des feuillets métalliques, ce qui permet une désinsertion des ions lithium sans affecter la structure cristallographique [17]. La figure 3 présente la structure en feuillets du matériau LiCoO_2 .

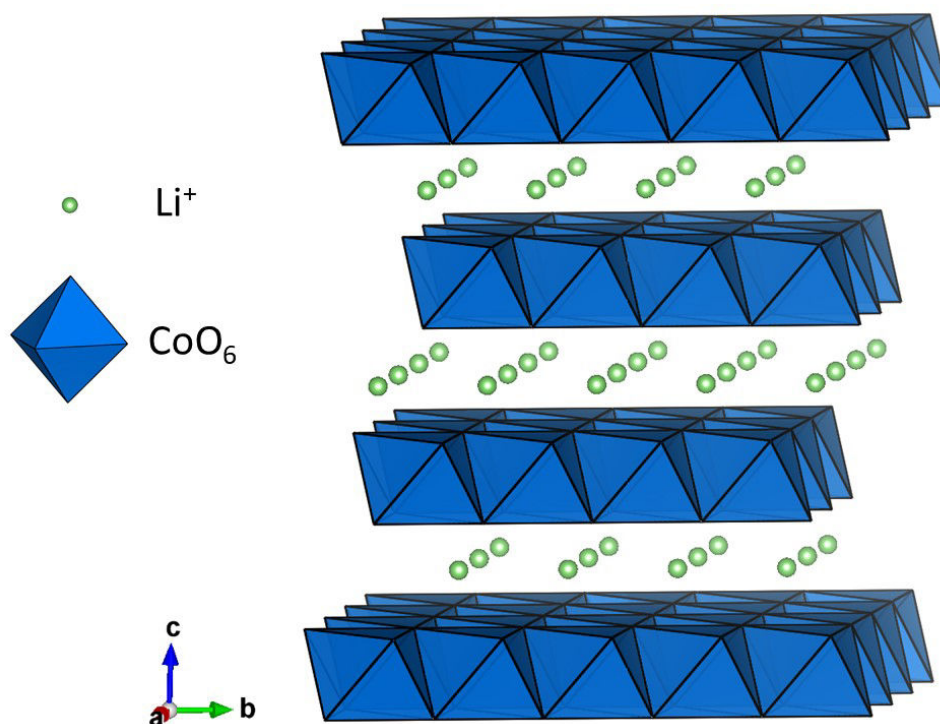


Figure 3 : Structure lamellaire du matériau LiCoO_2 décrite dans le groupe d'espace R-3m

2. Caractéristiques du matériau LiCoO_2

Le matériau d'électrode positive LiCoO_2 présente des désavantages :

- Le coût élevé du cobalt augmente considérablement le prix de ces batteries, notamment dans le cas des dispositifs nécessitant une masse importante, tels que les voitures électriques.
- La toxicité du cobalt, qui peut nuire à la santé des ouvriers en charge de la production du matériau : irritation de la peau en cas de contact, trouble pulmonaire lors d'une inhalation et nausées et vomissement en cas d'ingestion.
- La dissolution du cobalt en surface du matériau dans l'électrolyte lors du fonctionnement de la batterie, diminuant à terme les performances de la batterie.
- A l'état chargé de la batterie, le matériau présente une instabilité thermique.
- En cas d'échauffement de la batterie, une réduction du matériau peut entraîner une émission de gaz O_2 , compromettant la sécurité de la batterie.

Un autre point, qui concerne les conditions d'exploitation du cobalt mérite d'être soulevé. En effet, les principales mines de cobalt sont situées en Afrique centrale, dans des pays géopolitiquement instables. Le travail des enfants ainsi que des conditions de travail proches de l'esclavage utilisés pour l'extraction du cobalt remettent en cause son utilisation dans les accumulateurs Li-ion [18].

D'autres matériaux ont été mis à l'étude pour remplacer LiCoO_2 sans toutefois en affecter les performances de l'accumulateur. Ces alternatives doivent répondre à plusieurs critères :

- La substitution partielle ou totale des atomes de cobalt, par un métal moins cher et moins toxique,
- Un potentiel de fonctionnement moyen équivalent à celui de LiCoO_2 (4 V),
- Une capacité massique au moins équivalente à celle de LiCoO_2 (140 mAh.g^{-1}),
- Une durée de vie acceptable (une perte de capacité $< 20\%$ après 1000 cycles).

3. Alternatives à LiCoO₂

Une substitution du cobalt est possible par un autre métal de transition de rayon ionique proche. La famille des oxydes de lithium lamellaire en tant que matériaux d'électrode positive a donc été le sujet de nombreuses recherches [19]–[23].

Le matériau LiNiO₂ a été envisagé comme une alternative à LiCoO₂ en raison du plus faible coût du nickel comparé à celui du cobalt, une meilleure capacité réversible et une faible toxicité. Mais des difficultés liées à la synthèse du matériau stœchiométrique LiNiO₂ et donc à la formation de Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ diminuaient fortement ses performances électrochimiques [24]. L'étude des évolutions structurales observées au cours du cyclage a montré qu'il s'établit des ordres successifs entre les lacunes et les atomes de lithium, afin de minimiser les répulsions électrostatiques au sein de l'espace interfeuille. Ceux-ci engendrent parfois des changements de la structure cristalline avec notamment des glissements de feuillets dans le plan (a,b), et donc une perte de performance [25], [26].

Le matériau LiMnO₂ a été, à son tour, envisagé en tant qu'électrode positive avec l'avantage du faible coût du manganèse et de sa faible toxicité. Mais ce matériau s'est avéré difficile à synthétiser sous la forme lamellaire, celle-ci faisant appelle à une réaction d'échange Li/Na à partir du matériau NaMnO₂, et ses performances électrochimiques décevantes dues à une transformation de la structure lamellaire en structure spinelle (LiMn₂O₄) plus stable thermodynamiquement au cours du cyclage [20], [27].

Les matériaux lamellaires les plus prometteurs sont actuellement des oxydes de lithium lamellaires mixtes avec comme métaux de transition un mélange le plus souvent de trois éléments (Ni, Mn, Al et Co). Ces matériaux présentent des propriétés plus intéressantes que les matériaux non substitués. Ainsi, le matériau LiNiO₂ présente de meilleures performances électrochimique et une meilleure stabilité une fois que le nickel a été partiellement remplacé par le cobalt en LiNi_{1-x}Co_xO₂ ($0 < x < 1$) [28]–[32] ou l'aluminium en LiNi_{1-x}Al_xO₂ ($0 < x \leq 1/2$) [31], [32]. De manière à augmenter les performances du matériau LiCoO₂, une substitution du cobalt par l'aluminium permet d'obtenir des propriétés électrochimiques supérieures à celles du matériau de base (160 mAh.g⁻¹ pour LiCo_{0.85}Al_{0.15}O₂) [33]. Dans le cas du matériau LiMnO₂, une substitution du manganèse par des ions nickel (LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂)

permet une meilleure capacité réversible et une meilleure stabilité thermique à l'état chargé [34]–[36] grâce à la stabilité du manganèse dans son état d'oxydation tétravalent comme c'est le cas ici ($\text{LiNi}^{\text{II}}_{0.5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0.5}\text{O}_2$).

Nous pouvons aussi noter la commercialisation du matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ qui présente une capacité de 185 mA/g à un potentiel moyen de 3,7 V par rapport au couple Li^+/Li [37].

Enfin, le matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) est une alternative à LiCoO_2 [21] du fait de son coût plus faible et de sa plus grande stabilité, même si ses performances sont limitées à régime rapide du fait d'une conduction électronique limitée. Il présente, néanmoins, des propriétés intéressantes en tant qu'électrode positive. Plus stable à haut potentiel [21], [22], [38] que ses prédécesseurs LiCoO_2 et LiNiO_2 , il ne présente pas de dégradation structurale lors d'une charge à 4,6 V et possède une meilleure stabilité thermique grâce aux ions Mn^{4+} qui ne changent pas de degré d'oxydation lors du fonctionnement de l'accumulateur. (100°C de plus que LiCoO_2). Il possède aussi une meilleure capacité massique que LiCoO_2 (respectivement $\sim 180 \text{ mAh.g}^{-1}$ et 140 mAh.g^{-1} [21], [39]). De plus, les réactions qui s'effectuent entre l'oxygène et les solvants carbonatés de l'électrolyte, responsables du dégagement de O_2 , compromettent la sécurité de l'accumulateur, néanmoins elles ont lieu à des températures plus élevées que pour LiCoO_2 .

4. Réactivité du matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$

Lors de la charge de l'accumulateur, la compensation de charge s'effectue principalement par oxydation des ions Ni^{2+} en Ni^{4+} dans le cœur du matériau et en Ni^{3+} à la surface, tandis que les ions Mn^{4+} voient leurs degrés d'oxydation inchangés [40], [41]. Le degré d'oxydation des ions cobalt est quant à lui plus difficile à quantifier, mais le groupe de Kim *et al* [42] estime que le couple redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ intervient durant le processus de charge. Une étude couplant expérience et théorie mené par Hwang *et al* a montré que les couples redox mis en jeu sont $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ et $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ dans le matériau $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [43].

Entre en jeu aussi le phénomène de dissolution du métal de transition à l'interface électrode positive/électrolyte qui peut avoir pour conséquence plusieurs phénomènes, dont la migration vers l'électrode négative et la précipitation pour former une couche de surface. La

dissolution du métal de transition dépend du matériau d'électrode positive utilisé, de son potentiel de fonctionnement et de sa réactivité de surface, mais aussi de la nature de la SEI à l'interface électrode positive/électrolyte formée à partir de la dégradation du sel de lithium (LiPF_6), de l'oxydation des solvants (formation d'alkoxydes et de semicarbonates de lithium) et d'une activité redox anionique (formation de dioxygène et de superoxyde [13]) Ces phénomènes entraînent une perte de capacité en cyclage. Pour en atténuer les effets, plusieurs stratégies ont été mises au point : revêtement par différents matériaux (Al_2O_3 , AlPO_4 , MgO , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 ...) perméables au ions Li^+ et protégeant la surface du matériau actif (coating), substitution des métaux de transition par un excès de lithium ou par un autre cation (Al , Mg , Zn , Zr ...) moins réactif vis-à-vis de l'électrolyte [44]–[53].

Les performances électrochimiques des matériaux lamellaires peuvent être améliorées par une sur-stœchiométrie en lithium. Ces matériaux riches en lithium sont communément appelés Li-rich.

B. Propriétés des oxydes lamellaires riches en Li, dits Li-Rich

1. Propriétés structurales

Des travaux récents [54] ont montré qu'une sur-stœchiométrie en lithium dans les matériaux lamellaires, notamment ceux riches en manganèse, améliorerait leurs performances électrochimiques. La formule générique de ces Li-rich est $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1/3$ et $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co} \dots$). Une nette augmentation de la capacité massique est constatée en comparaison de celle délivrée par le matériau stœchiométrique. Ainsi le matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ de capacité massique 180 mAh.g^{-1} [31] a une capacité très inférieure au matériau Li-rich $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ qui peut atteindre 250 mAh.g^{-1} [55].

Les propriétés de surface des Li-rich sont directement liées à l'instabilité des espèces anioniques oxydées en surface, qui se traduit pas une perte d'oxygène et une réaction immédiate avec les solvants organiques de l'électrolyte. Des études portent donc, comme pour le matériau modèle LiCoO_2 , sur le revêtement des Li rich [56].

2. Matériau Li_2MnO_3

La figure 4 représente la structure du matériau $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ avec $x = 1/3$ (ou Li_2MnO_3). Les ions Li^+ en excès se situent dans les feuillets des métaux de transition et substituent une partie de ceux-ci. La structure de Li_2MnO_3 a été étudiée par Strobel [57] par diffraction des rayons X. Elle est décrite dans le groupe d'espace $C2/m$ (groupe n° 12) de symétrie monoclinique, avec les paramètres de maille $a = 4.937 \text{ \AA}$, $b = 8.532 \text{ \AA}$, $c = 5.030 \text{ \AA}$ et $\beta = 109.46^\circ$. Les ions manganèse occupent les sites 4g (0, 0,167, 0), les ions lithium les sites 2b (0, $\frac{1}{2}$, 0), 2c (0, 0, $\frac{1}{2}$) et les sites 4h (0, 0,66, $\frac{1}{2}$), et les ions oxygène les sites 4i (0,219, 0, 0,227) et 8j (0,254, 0,321, 0,223).

Le composé Li_2MnO_3 a une capacité massique de 452 mAh.g^{-1} lors de sa 1^{ère} charge, mais sa structure lamellaire se transforme en structure spinelle lors des cycles suivants.

Cette sur-lithiation permet d'atteindre des capacités réversibles exceptionnelles grâce à la compensation de charge impliquant les cations, mais aussi les anions (oxygène). Cependant, les performances au cours du cyclage (chute de potentiel) diminuent en raison de modifications structurales, comme la dégradation de Li_2MnO_3 en structure spinelle. Le challenge actuel est de stabiliser ces matériaux, en empêchant la perte d'oxygène et les réorganisations cationiques (migrations de métaux de transition) vers une structure de type spinelle.

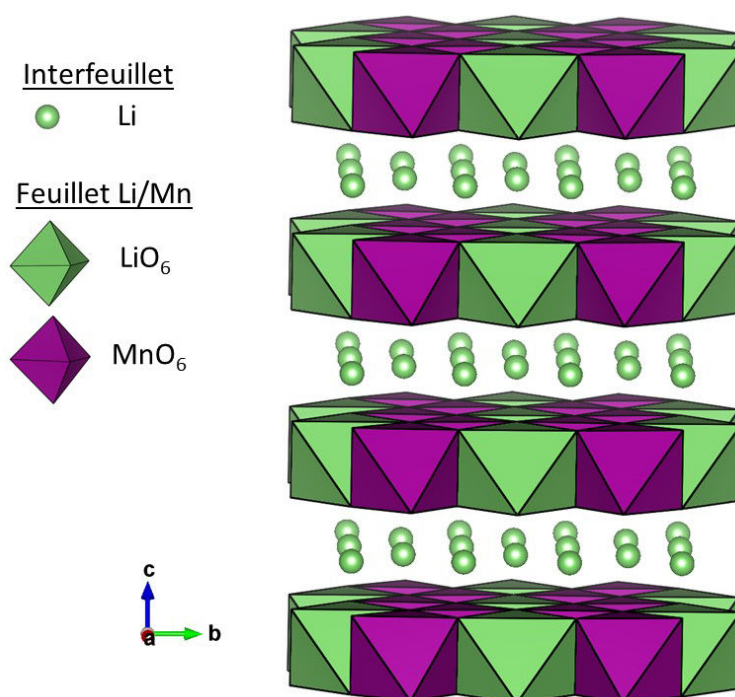


Figure 4 : Structure en feuillets de l'oxyde lamellaire Li_2MnO_3 qui peut aussi s'écrire $[\text{Li}]_{\text{Interfeuille}}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]_{\text{Feuille}}\text{O}_2$

Les travaux d'Adrien Boulineau réalisés lors de sa thèse à l'ICMCB [58] ont montré que le matériau Li_2MnO_3 présente des défauts de type « faute d'empilement ». Les fautes d'empilement se présentent sous la forme d'un glissement de feuillet selon le vecteur $(1/2, 1/6, 0)$. Ce glissement est représenté à la Figure 5. Le taux de fautes d'empilement peut être estimé par DRX³.

Afin d'estimer le taux de faute d'empilement, A. Boulineau a simulé des diffractogrammes de rayons X de cristaux de Li_2MnO_3 à l'aide du logiciel DIFFaX. Les diffractogrammes des cristaux de Li_2MnO_3 avec un taux de faute d'empilement allant de 0% à 67% par pas de 2% ont été calculés de manière à être comparés au diffractogrammes des matériaux synthétisés (chapitre II). Ces simulations ont montré que la présence de faute d'empilement induit un élargissement des réflexions du domaine angulaire $20 - 34^\circ 2\theta_{\text{Cu}}$, visible sur la figure 6. Cet élargissement a été observé dans les diffractogrammes de synthèses avec un traitement thermique à plus basse température. Ainsi, un traitement thermique à plus haute température induit un plus faible taux de fautes d'empilement. Il est à noter que le taux de fautes d'empilement coïncide avec le taux d'échange du lithium et du manganèse dans les feuillets

³ Diffraction des rayons X

($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$). Cela est dû aux fautes d'empilement qui provoquent un glissement dans le plan (a, b) qui induit un échange statistique entre les sites 2b et 4g mis en jeu lors de cette échange Li-Mn.

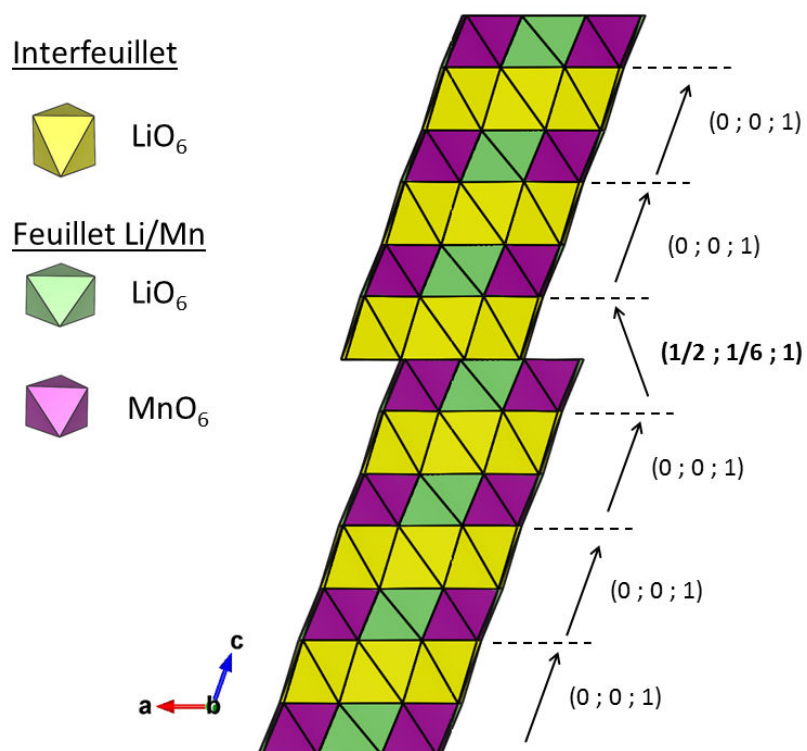


Figure 5 : Représentation de la séquence d'empilement observée dans le matériau Li_2MnO_3 en présence d'une faute d'empilement

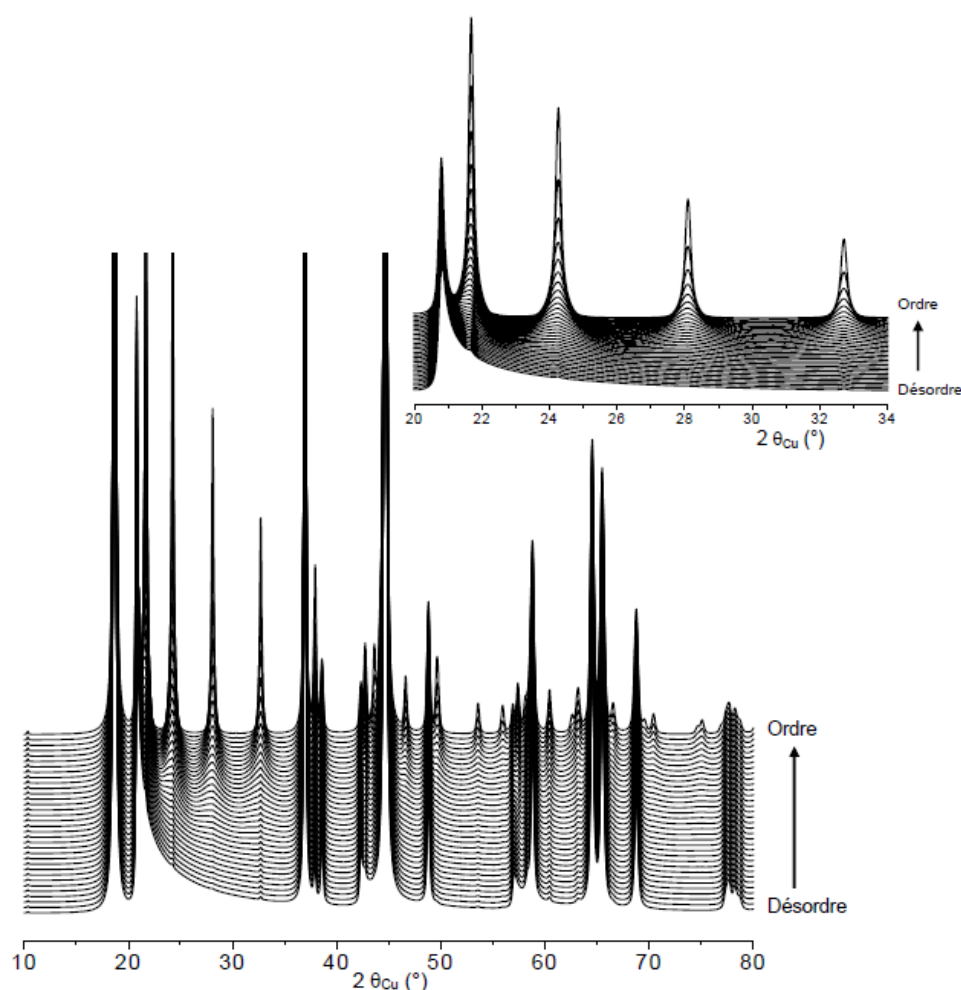


Figure 6: Influence du désordre d'empilement des plans cationiques ordonnés ($\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$) décrite dans le groupe d'espace C2/m sur l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X de Li_2MnO_3 modélisé par le logiciel DIFFaX. Source A. Boulineau [1]

Il a été observé qu'un matériau Li_2MnO_3 qui subit un traitement thermique à une température supérieure à 900°C contient des défauts de type spinelle ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$) [59].

Dans le cadre de cette étude, un des matériaux que nous allons étudier est Li_2MnO_3 . Il a une structure proche de celle de $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, et peut être considéré à ce titre comme un matériau modèle. De plus, la présence du manganèse au degré d'oxydation +IV permet de prédire le rôle de celui-ci dans le matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

C. Spinelles

Les oxydes de manganèse de structure spinelle représentent une alternative aux oxydes lamellaires, car ils sont moins couteux et donc adaptés pour les systèmes qui nécessitent des durées de vie plus limitées. LiMn_2O_4 a été envisagé comme une alternative à LiCoO_2 dès le début des années 1990 en raison de sa capacité réversible de 148 mAh/g à un potentiel de l'ordre de 3.95-4.1 V versus Li^+/Li [60].

1. Propriétés structurales

La structure spinelle, étudiée par Berg *et al* [61], est décrite dans le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (groupe n°227) dans le système cubique. Son paramètre de maille est $a = 8,251 \text{ \AA}$. La structure spinelle est représentée sur la Figure 7. Les ions lithium occupent les sites tétraédriques 8a (0, 0, 0,5), les ions manganèse les sites octaédriques 16d (0,125, 0,125, 0,125) et les ions oxygène les sites 32e. Dans le cas d'un matériau surlithié ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $0 < x \leq 0,33$), les ions lithium se substituent aux ions manganèse dans les sites 16d (0,36, 0,36, 0,36).

La structure spinelle peut être considérée comme une structure dérivant de la structure lamellaire selon la direction $(111)_{\text{cubique}}$. Elle consiste en effet en une alternance de feuillets $\text{Mn}_{3/4}\square_{1/4}\text{O}_2$ formés d'octaèdres MnO_6 et d'interfeuillets $\text{Li}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\square_{3/4}\text{O}_2$ formés de tétraèdres LiO_4 et d'octaèdres MnO_6 . Le degré d'oxydation des ions manganèse est à 50% +III et 50% +IV.

Contrairement au matériau lamellaire, la structure spinelle permet une diffusion des ions Li^+ grâce à son enchaînement de sites tétraédriques et octaédriques vides dans les trois directions de l'espace, alors que le LiCoO_2 ne permet la diffusion de Li^+ que dans deux directions.

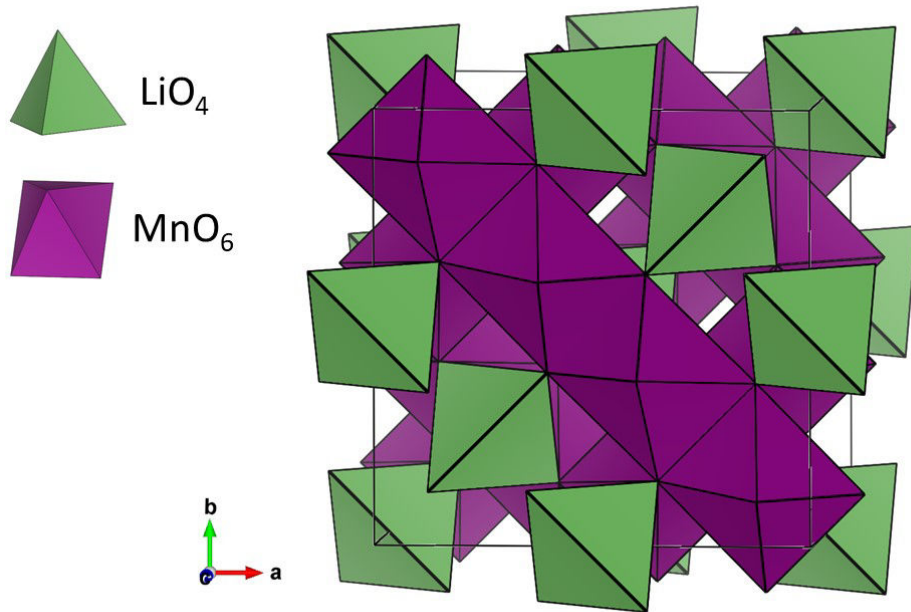
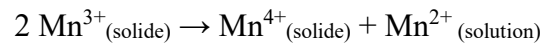


Figure 7: Structure spinelle

2. Réactivité des matériaux spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

Ces matériaux spinelle présentent des problèmes d'auto-décharge quand la batterie est stockée à l'état chargée, en particulier dans une gamme de températures élevées (supérieures à 50°C), dus à la formation d'une couche de passivation à la surface du matériau et à la dissolution du manganèse [62]. Une faible variation du volume de la maille a été observée en fonction de la température, attribuée à l'effet Jahn-Teller (1,1%) [63]. . Un remplacement partiel du manganèse par le nickel diminue le taux de dissolution du manganèse dans l'électrolyte [64].

La présence de Mn^{3+} implique une dissolution du manganèse dans l'électrolyte résultant d'une réaction de dismutation [65] :



Ce phénomène limite le nombre de cycles charge/décharge. Cette réaction s'effectue principalement lorsqu'il y a un taux de Mn^{3+} élevé, lors de l'insertion maximale de lithium, à la fin de la décharge.

La nature de la surface a un rôle important dans la réactivité de surface de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, ainsi, une couche protectrice se forme à la surface (111) et non à la surface (110) [66] représentées sur la Figure 8. Nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse à la réactivité de surface de matériaux spinelle surlithiés ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $x = 0,05$ et $0,10$), et au rôle du degré d'oxydation du manganèse sur les différentes faces des cristaux.

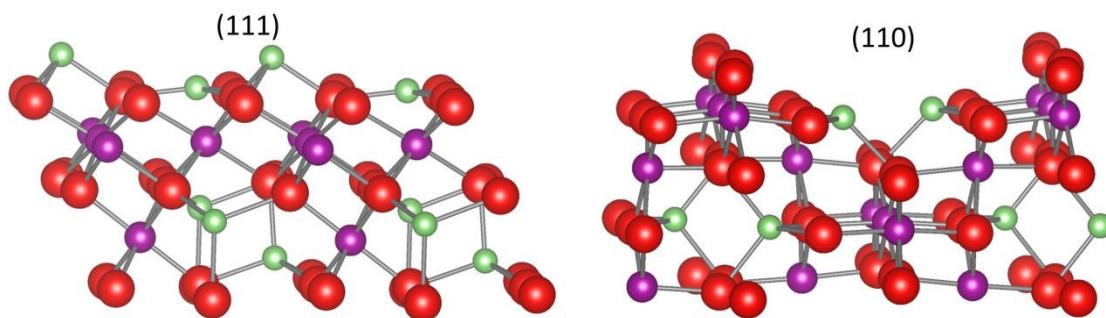


Figure 8 : Surfaces (111) à gauche et (110) à droite de LiMn_2O_4

III. Conclusion

Le nickel et le manganèse semblent être les éléments les plus prometteurs en tant qu'alternatives au cobalt dans les matériaux d'électrode positive de batteries. Néanmoins, ces matériaux présentent des désavantages, comme de trop faibles propriétés électrochimiques comparées à celles du matériau LiCoO_2 . Des alternatives ont été trouvées : ainsi, les matériaux NMC offrent des propriétés électrochimiques supérieures à LiCoO_2 pour un coût moindre. Les matériaux dits Li-rich ont des capacités d'autant plus élevées que le redox met en jeu à la fois les métaux de transition et l'anion oxygène. Mais certains problèmes persistent, comme la dissolution des métaux de transition dans l'électrolyte, ou les problèmes de stabilité de la phase au cours du cyclage. C'est pour cela qu'il est nécessaire de mener une étude sur la réactivité de surface de ces matériaux, de manière à mieux appréhender les phénomènes physico-chimiques ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte.

Des études menées dans notre laboratoire ont déjà traité la réactivité de certains matériaux de batterie par un couplage expérience théorie qui s'est révélé efficace. Nous allons décrire dans le prochain chapitre cette stratégie, ainsi que les résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] K. Ozawa, « Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: the LiCoO₂/C system », *Solid State Ion.*, vol. 69, n° 3, p. 212-221, août 1994.
- [2] E. Peled, « The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, n° 12, p. 2047-2051, janv. 1979.
- [3] D. Aurbach *et al.*, « New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries », *J. Power Sources*, vol. 81, n° Supplement C, p. 95-111, sept. 1999.
- [4] D. Aurbach *et al.*, « Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 165, n° 2, p. 491-499, mars 2007.
- [5] K. Edström, T. Gustafsson, et J. O. Thomas, « The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery », *Electrochimica Acta*, vol. 50, n° 2, p. 397-403, nov. 2004.
- [6] S. S. Zhang, K. Xu, et T. R. Jow, « Formation of Solid Electrolyte Interface in Lithium Nickel Mixed Oxide Electrodes during the First Cycling », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 5, n° 5, p. A92-A94, janv. 2002.
- [7] Y. Sundarayya, K. C. Kumara Swamy, et C. S. Sunandana, « Oxalate based non-aqueous sol–gel synthesis of phase pure sub-micron LiFePO₄ », *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, n° 11, p. 1942-1948, nov. 2007.
- [8] D. Aurbach *et al.*, « Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n° 9, p. 3024-3034, janv. 1998.
- [9] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, et D. Gonbeau, « Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ Lithium-Ion Battery », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 24, p. 10999-11008, juin 2010.
- [10] M. Moshkovich, M. Cojocaru, H. E. Gottlieb, et D. Aurbach, « The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 497, n° 1, p. 84-96, févr. 2001.
- [11] K. Edström, M. Herstedt, et D. P. Abraham, « A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 153, n° 2, p. 380-384, févr. 2006.
- [12] S. A. Freunberger *et al.*, « Reactions in the Rechargeable Lithium–O₂ Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 20, p. 8040-8047, mai 2011.
- [13] V. S. Bryantsev *et al.*, « Predicting Solvent Stability in Aprotic Electrolyte Li–Air Batteries: Nucleophilic Substitution by the Superoxide Anion Radical (O₂^{•−}) », *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, n° 44, p. 12399-12409, nov. 2011.

- [14] C. Masquelier et L. Croguennec, « Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries », *Chem. Rev.*, vol. 113, n° 8, p. 6552-6591, août 2013.
- [15] M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, et S. A. Hackney, « Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries », *J. Mater. Chem.*, vol. 15, n° 23, p. 2257-2267, juin 2005.
- [16] V. Legagneur *et al.*, « LiMBO₃ (M=Mn, Fe, Co) »:, *Solid State Ion.*, vol. 139, n° 1, p. 37-46, janv. 2001.
- [17] C. Delmas, C. Fouassier, et P. Hagenmuller, « Structural classification and properties of the layered oxides », *Phys. BC*, vol. 99, p. 81-85, janv. 1980.
- [18] « Le travail des enfants derrière la production de smartphones et de voitures électriques », janv-2015. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.amnesty.org/fr/press-releases/2016/01/child-labour-behind-smart-phone-and-electric-car-batteries/>. [Consulté le: 29-juin-2017].
- [19] M. S. Whittingham, « The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 123, n° 3, p. 315-320, janv. 1976.
- [20] Y. Shao-Horn *et al.*, « Structural Characterization of Layered LiMnO₂ Electrodes by Electron Diffraction and Lattice Imaging », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 7, p. 2404-2412, janv. 1999.
- [21] T. Ohzuku et Y. Makimura, « Layered Lithium Insertion Material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Lithium-Ion Batteries », *Chem. Lett.*, vol. 30, n° 7, p. 642-643, juillet 2001.
- [22] N. Yabuuchi, Y. Koyama, N. Nakayama, et T. Ohzuku, « Solid-State Chemistry and Electrochemistry of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries II. Preparation and Characterization », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 7, p. A1434-A1440, janv. 2005.
- [23] P. S. Whitfield, I. J. Davidson, L. M. D. Cranswick, I. P. Swainson, et P. W. Stephens, « Investigation of possible superstructure and cation disorder in the lithium battery cathode material LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ using neutron and anomalous dispersion powder diffraction », *Solid State Ion.*, vol. 176, n° 5, p. 463-471, févr. 2005.
- [24] J. B. Goodenough, D. G. Wickham, et W. J. Croft, « Some magnetic and crystallographic properties of the system Li_xNi^{++1-2x}Ni^{+++x}O », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 5, n° 1, p. 107-116, janv. 1958.
- [25] J. P. Peres, F. Weill, et C. Delmas, « Lithium/vacancy ordering in the monoclinic Li_xNiO₂ (0.50 ≤ x ≤ 0.75) solid solution », *Solid State Ion.*, vol. 116, n° 1, p. 19-27, janv. 1999.
- [26] L. Croguennec, C. Poullierie, A. N. Mansour, et C. Delmas, « Structural characterisation of the highly deintercalated Li_xNi_{1.02}O₂ phases (with x ≤ 0.30) », *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n° 1, p. 131-141, janv. 2001.

- [27] B. Ammundsen *et al.*, « Formation and Structural Properties of Layered LiMnO₂ Cathode Materials », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 11, p. 4078-4082, janv. 2000.
- [28] I. Saadoune et C. Delmas, « LiNi_{1-y}Co_yO₂ positive electrode materials: relationships between the structure, physical properties and electrochemical behaviour », *J. Mater. Chem.*, vol. 6, n° 2, p. 193-199, janv. 1996.
- [29] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann, et C. Delmas, « Effect of cobalt substitution on cationic distribution in LiNi_{1-y}Co_yO₂ electrode materials », *Solid State Ion.*, vol. 90, n° 1, p. 83-90, sept. 1996.
- [30] R. V. Chebiam, F. Prado, et A. Manthiram, « Structural Instability of Delithiated Li_{1-x}Ni_{1-y}Co_yO₂ Cathodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 1, p. A49-A53, janv. 2001.
- [31] T. Ohzuku, A. Ueda, et M. Kouguchi, « Synthesis and Characterization of LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O₂ (R $\bar{3}m$) for Lithium-Ion (Shuttlecock) Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, n° 12, p. 4033-4039, janv. 1995.
- [32] L. Croguennec *et al.*, « Segregation Tendency in Layered Aluminum-Substituted Lithium Nickel Oxides », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 6, p. 1051-1059, mars 2009.
- [33] H. Huang, G. V. S. Rao, et B. V. R. Chowdari, « LiAl_xCo_{1-x}O₂ as 4 V cathodes for lithium ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 81, n° Supplement C, p. 690-695, sept. 1999.
- [34] E. Rossen, C. D. W. Jones, et J. R. Dahn, « Structure and electrochemistry of Li_xMn_yNi_{1-y}O₂ », *Solid State Ion.*, vol. 57, n° 3, p. 311-318, oct. 1992.
- [35] Z. Lu, D. D. MacNeil, et J. R. Dahn, « Layered Li [Ni_xCo_{1-2x}Mn_x] O₂ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, n° 12, p. A200-A203, janv. 2001.
- [36] T. Ohzuku et Y. Makimura, « Layered Lithium Insertion Material of LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ : A Possible Alternative to LiCoO₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries », *Chem. Lett.*, vol. 30, n° 8, p. 744-745, août 2001.
- [37] M. Guilmard, A. Rougier, M. Grüne, L. Croguennec, et C. Delmas, « Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of LiNiO₂ », *J. Power Sources*, vol. 115, n° 2, p. 305-314, avr. 2003.
- [38] N. Tran, L. Croguennec, C. Jordy, P. Biensan, et C. Delmas, « Influence of the synthesis route on the electrochemical properties of LiNi_{0.425}Mn_{0.425}Co_{0.15}O₂ », *Solid State Ion.*, vol. 176, n° 17, p. 1539-1547, mai 2005.
- [39] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, et J. B. Goodenough, « Li_xCoO₂ (0 », *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, n° 6, p. 783-789, juin 1980.
- [40] W.-S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, D. A. Fischer, et J. McBreen, « Combined NMR and XAS Study on Local Environments and Electronic Structures of Electrochemically Li-Ion Deintercalated Li_{1-x}Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Electrode System », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, n° 3, p. A53-A55, janv. 2004.

- [41] W.-S. Yoon *et al.*, « Investigation of the Charge Compensation Mechanism on the Electrochemically Li-Ion Deintercalated $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Electrode System by Combination of Soft and Hard X-ray Absorption Spectroscopy », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 49, p. 17479-17487, déc. 2005.
- [42] J.-M. Kim et H.-T. Chung, « The first cycle characteristics of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ charged up to 4.7 V », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 6, p. 937-944, mars 2004.
- [43] B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, et G. Ceder, « A Combined Computational/Experimental Study on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 19, p. 3676-3682, sept. 2003.
- [44] Y. Bai *et al.*, « New concept of surface modification to LiCoO_2 », *J. Power Sources*, vol. 174, n° 1, p. 328-334, nov. 2007.
- [45] N. Kosova, E. Devyatkina, A. Slobodyuk, et V. Kaichev, « Surface chemistry study of LiCoO_2 coated with alumina », *Solid State Ion.*, vol. 179, n° 27–32, p. 1745-1749, sept. 2008.
- [46] J. Xiang, C. Chang, L. Yuan, et J. Sun, « A simple and effective strategy to synthesize Al_2O_3 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion battery », *Electrochem. Commun.*, vol. 10, n° 9, p. 1360-1363, sept. 2008.
- [47] F. Wu, M. Wang, Y. Su, S. Chen, et B. Xu, « Effect of TiO_2 -coating on the electrochemical performances of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ », *J. Power Sources*, vol. 191, n° 2, p. 628-632, juin 2009.
- [48] J. Liu et A. Manthiram, « Understanding the Improvement in the Electrochemical Properties of Surface Modified 5 V $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$ Spinel Cathodes in Lithium-ion Cells », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 8, p. 1695-1707, avril 2009.
- [49] J. Liu et A. Manthiram, « Improved Electrochemical Performance of the 5 V Spinel Cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.42}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_4$ by Surface Modification », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n° 1, p. A66-A72, janv. 2009.
- [50] S. B. Park, H. C. Shin, W.-G. Lee, W. I. Cho, et H. Jang, « Improvement of capacity fading resistance of LiMn_2O_4 by amphoteric oxides », *J. Power Sources*, vol. 180, n° 1, p. 597-601, mai 2008.
- [51] S. Verdier, L. E. Ouatani, R. Dedryvère, F. Bonhomme, P. Biensan, et D. Gonbeau, « XPS Study on Al_2O_3 - and AlPO_4 -Coated LiCoO_2 Cathode Material for High-Capacity Li Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 12, p. A1088-A1099, janv. 2007.
- [52] S. Oh, J. K. Lee, D. Byun, W. I. Cho, et B. Won Cho, « Effect of Al_2O_3 coating on electrochemical performance of LiCoO_2 as cathode materials for secondary lithium batteries », *J. Power Sources*, vol. 132, n° 1–2, p. 249-255, mai 2004.
- [53] Y. Oh, D. Ahn, S. Nam, et B. Park, « The effect of Al_2O_3 -coating coverage on the electrochemical properties in LiCoO_2 thin films », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, n° 7, p. 1235-1240, oct. 2009.

- [54] M. Sathiya *et al.*, « Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes », *Nat. Mater.*, vol. 12, n° 9, p. 827-835, sept. 2013.
- [55] S. Phadke et M. Anouti, « Effect of lithium salt concentration on the capacity retention of Lithium rich NMC cathodes », *Electrochimica Acta*, vol. 223, p. 31-38, janv. 2017.
- [56] S.-J. Kim *et al.*, « Highly stable TiO₂ coated Li₂MnO₃ cathode materials for lithium-ion batteries », *J. Power Sources*, vol. 304, p. 119-127, février 2016.
- [57] P. Strobel et B. Lambert-Andron, « Crystallographic and magnetic structure of Li₂MnO₃ », *J. Solid State Chem.*, vol. 75, n° 1, p. 90-98, juillet 1988.
- [58] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, et F. Weill, « Structure of Li₂MnO₃ with different degrees of defects », *Solid State Ion.*, vol. 180, n° 40, p. 1652-1659, janv. 2010.
- [59] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, et F. Weill, « Thermal stability of Li₂MnO₃: from localized defects to the spinel phase », *Dalton Trans.*, vol. 41, n° 5, p. 1574, 2012.
- [60] J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, et S. Colson, « The Spinel Phase of LiMn₂O₄ as a Cathode in Secondary Lithium Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, n° 10, p. 2859-2864, janv. 1991.
- [61] H. Berg et J. O. Thomas, « Neutron diffraction study of electrochemically delithiated LiMn₂O₄ spinel », *Solid State Ion.*, vol. 126, n° 3-4, p. 227-234, nov. 1999.
- [62] A. D. Pasquier *et al.*, « Mechanism for Limited 55°C Storage Performance of Li_{1.05}Mn_{1.95}O₄ Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 2, p. 428-436, janv. 1999.
- [63] A. Yamada et M. Tanaka, « Jahn-Teller structural phase transition around 280K in LiMn₂O₄ », *Mater. Res. Bull.*, vol. 30, n° 6, p. 715-721, juin 1995.
- [64] J. H. Lee, J. K. Hong, D. H. Jang, Y.-K. Sun, et S. M. Oh, « Degradation mechanisms in doped spinels of LiM_{0.05}Mn_{1.95}O₄ (M=Li, B, Al, Co, and Ni) for Li secondary batteries », *J. Power Sources*, vol. 89, n° 1, p. 7-14, juill. 2000.
- [65] J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, W. I. F. David, et P. G. Bruce, *Rev Chim Min.*, vol. 21, p. 435, 1984.
- [66] J.-S. Kim, K. Kim, W. Cho, W. H. Shin, R. Kanno, et J. W. Choi, « A Truncated Manganese Spinel Cathode for Excellent Power and Lifetime in Lithium-Ion Batteries », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 12, p. 6358-6365, déc. 2012.

Chapitre 2

Méthodologie de l'étude de la réactivité de surface par couplage expérience théorie

Chapitre 2 : Méthodologie de l'étude de la réactivité de surface par couplage expérience théorie

I. INTRODUCTION	36
II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX MODÈLES	37
III. RÉACTIVITÉ DE SURFACE : ADSORPTION DE SONDES GAZEUSES SUIVIES PAR XPS	38
A. STRATÉGIE D'ADSORPTION DE SONDES GAZEUSES (SO ₂ , CO ₂ , NH ₃)	38
a) Etude de la réactivité de surface	39
b) Sondes SO ₂ , CO ₂ et NH ₃	40
B. ETUDE MULTI-ÉCHELLE	42
IV. MODÉLISATION DE L'ADSORPTION DES SONDES GAZEUSES À LA SURFACE DE MATÉRIAUX LAMELLAIRES LIMO₂	44
A. CONDITIONS DE CALCUL : PARAMÈTRES INITIAUX	45
1. Modélisation du matériau : Bulk	45
2. Modélisation de la surface	50
3. Surface de LiCoO ₂	53
B. ADSORPTION À LA SURFACE DE LiCoO ₂	58
a) Modélisation de l'adsorption de SO ₂	58
b) Etude XPS de l'adsorption de SO ₂	61
C. APPLICATION AU MATÉRIAU COMPLEXE LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ À L'AIDE DE MATÉRIAUX MODÈLES	62
1. Etude XPS des matériaux réels	62
2. Etude théorique des matériaux modèles	62
V. CONCLUSION	67
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	69

I. Introduction

Notre stratégie générale ainsi que les différentes méthodes expérimentales et théoriques sont détaillées dans ce chapitre et illustrées par des exemples extraits de plusieurs travaux précédemment réalisés :

- A. Boulineau [1]–[4] sur la synthèse et la caractérisation du matériau Li_2MnO_3 .
- L. Dahéron [5]–[7] sur l'étude de la réactivité de LiCoO_2 par l'utilisation d'une stratégie couplant expérience et théorie.
- N. Andreu [8]–[10] sur la réactivité de surface du matériau LiCoO_2 avec un coating de Al_2O_3 et du matériau NMC par l'utilisation de matériaux modèle de type LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$).

Notre étude repose sur une stratégie de couplage expérience théorie. L'utilisation de plusieurs méthodes d'analyses de surface couplées à de la modélisation quantique permet d'appréhender et d'approfondir la réactivité de surface de matériaux d'électrode de manière indirecte, via l'adsorption de sondes gazeuses spécifiques. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la sonde SO_2 , qui permet de sonder conjointement les propriétés basiques et redox de la surface étudiée. Ainsi la stratégie utilisée repose sur trois étapes bien identifiées :

- Synthèse de matériaux modèles comme Li_2MnO_3 , caractérisés par DRX¹, ICP² et MEB³ pour une détermination précise de leur composition, structure et morphologie
- Analyse de la surface de ces matériaux par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, avant et après adsorption de la sonde gazeuse SO_2 , pour caractériser la structure électronique de la surface, identifier les espèces adsorbées et évaluer le taux d'adsorption,
- Modélisation de la surface avant et après adsorption afin de décrire les mécanismes physico-chimiques mis en jeux

¹ Diffraction des rayons X

² Spectrométrie à plasma à couplage inductif

³ Microscope électronique à balayage

II. Synthèse et caractérisation de matériaux modèles

Cette étude vise à analyser la réactivité de surface de matériaux grâce à des techniques d'analyses complémentaires. La méthodologie mise en œuvre dans ces travaux a permis d'étudier à la fois les matériaux de manière globale, comme l'étude de petits cristaux en XPS¹ permettant de caractériser l'ensemble des faces, et spécifique, dans le cas de la caractérisation et de la modélisation des réactions de surface d'une face cristallographique. Pour cela, l'idée est de synthétiser les matériaux de manière à obtenir des cristaux avec un contrôle de la taille et des surfaces en fonction du besoin de l'étude (étude de réactivité globale du matériau ou de la réactivité d'une seule face). Nous avons donc synthétisé des cristaux de taille nanométrique, mais aussi des cristaux de taille importante (> 1 mm).

Les travaux de thèse de A. Boulineau [1]–[4] ont révélé la variation du taux de défauts de type fautes d'empilement (décrites dans le chapitre I) en fonction des conditions de synthèse utilisées pour la synthèse de Li_2MnO_3 , suivies de la caractérisation complète de ces matériaux. Il a ainsi mis en évidence la variation du taux de défaut, ainsi que des fautes d'empilement de ces matériaux avec différentes méthodes de synthèses. Nous avons synthétisé trois matériaux sous la forme de poudres en suivant la méthode de synthèse par coprécipitation, qui consiste à obtenir des produits de précurseurs par précipitation de deux cations, ici Li et Mn, utilisée par A. Boulineau (méthode décrite dans le chapitre V) en faisant varier la température du traitement thermique (de 650°C à 850°C). A. Boulineau a montré que cette température de recuit influe sur les défauts de la structure mais induit aussi une variation du taux de fautes d'empilement (comme décrit dans le chapitre I).

Une seconde méthode de synthèse, par voie solide-solide, a été utilisée lors de ce travail de thèse. Cette méthode s'inspire des travaux de Tang *et al* [11], et a été adaptée, en augmentant le temps de refroidissement après le traitement thermique, afin de faire croître les cristaux de Li_2MnO_3 pour qu'ils aient des faces de taille suffisamment importante pour être caractérisés par la suite par différentes techniques d'analyse, et en particulier que les faces soient suffisamment étendues pour être irradiées par l'intégralité du spot XPS de manière à se

¹ Spectroscopie photoélectronique X

rapprocher au mieux des conditions de calculs théoriques. Le temps de croissance des cristaux a ainsi été augmenté (3 semaines). Nous avons appliqué un refroidissement de 0,01°C/min.

L'acquisition de diagrammes de diffraction des rayons X a permis d'identifier la nature des phases ainsi obtenues (pureté de Li_2MnO_3 , état de cristallisation et taux de défauts par comparaison avec les résultats des travaux d'Adrien Boulineau)

La stœchiométrie des matériaux synthétisés par coprécipitation a été déterminée par ICP-OES. Les matériaux ont été dissous dans une solution de H_3O^+ , Cl^- et HNO_3 . Nous avons dosé le lithium et le manganèse pour chaque matériau. Les matériaux ainsi analysés présentent tous une composition proche de celle du matériau stœchiométrique : $\text{Li}_{2.01} (\pm 0.05) \text{Mn}_{1.00} (\pm 0.04) \text{O}_3$ pour le matériau avec un taux de fautes d'empilement <5%, $\text{Li}_{2.02} (\pm 0.05) \text{Mn}_{1.00} (\pm 0.04) \text{O}_3$ pour le matériau avec un taux de fautes d'empilement de 20% et $\text{Li}_{1.99} (\pm 0.05) \text{Mn}_{1.00} (\pm 0.04) \text{O}_3$ pour le matériau avec un taux de fautes d'empilement de 50%.

Les cristaux synthétisés par voie solide-solide se sont révélés être insolubles dans une solution à chaud d'acides HCl et HNO_3 ne nous permettant pas d'analyser la composition chimique de ces cristaux par ICP-OES.

III. Réactivité de surface : adsorption de sondes gazeuses suivies par XPS

La deuxième étape de la méthode repose sur le suivi de l'adsorption de sonde gazeuse à la surface des matériaux modèles, essentiellement par XPS avec des analyses AES en complément.

A. Stratégie d'adsorption de sondes gazeuses (SO_2 , CO_2 , NH_3)

L'adsorption de sondes gazeuses permet d'identifier les différents sites actifs à la surface des matériaux. Les différentes sondes interagissent avec des sites actifs spécifiques, l'idée étant de coupler les analyses expérimentales et théoriques pour identifier ces sites actifs et

approfondir la connaissance des mécanismes chimiques qu'ils mettent en jeu. La stratégie que nous avons suivie lors de cette étude a été développée par N. Andreu [8]–[10] et L. Dahéron [5]–[7].

a) Etude de la réactivité de surface

En fonction des natures de sondes choisies, différentes propriétés de la surface peuvent être explorées. L'adsorption de sondes gazeuses (corrosives ou non) s'effectue dans des conditions de pression et de température contrôlées à l'aide d'un dispositif (Autochem 2920 - Micromeritics) spécifiquement dédié. La surface du matériau est activée pour éliminer un maximum d'espèces de contamination, puis l'étape d'adsorption s'effectue sous un flux hélium/gaz sonde. Le protocole s'effectue selon les étapes ci-dessous :

- **Nettoyage du réacteur** : Le réacteur est nettoyé sous un flux d'argon à 500°C.
- **Activation de l'échantillon** : Avant l'adsorption, l'échantillon doit être nettoyé de la contamination de surface. Ce nettoyage est effectué grâce à un flux d'argon à 350°C. Cette température permet une désorption des éléments contaminant sans altérer la structure cristallographique du matériau.
- **Chimisorption** : L'adsorption des sondes gazeuses s'effectue à 80°C, avec un mélange de gaz réactif dans de l'hélium (1000 ppm) pendant 15 minutes. Dans le cas de l'adsorption de SO₂ sur les cristaux de Li₂MnO₃, le gaz réactif est à 200 ppm dans l'hélium et adsorbé durant 5 minutes.
- **Désorption** : Cette étape permet de désorber les espèces physisorbées sur le matériau en chauffant à 80°C sous flux d'hélium pendant 1h.
- L'échantillon ainsi préparé est alors conservé en atmosphère contrôlée jusqu'à analyse.

L'identification des espèces chimisorbées (nature et détermination quantitative au travers de l'étude des pics de cœurs) et les informations sur les sites actifs de surface sont obtenues par XPS, technique d'analyse d'extrême surface qui permet la différenciation des sites d'adsorption. Par exemple, la sonde gazeuse SO₂, permet de distinguer deux types de sites selon qu'elle donne lieu à des adsorptions de sulfite ou de sulfate. Les espèces physisorbées,

dont les interactions avec la surface sont faibles, ne peuvent être analysées en XPS car celles-ci sont désorbées grâce à l'UHV¹ dans la chambre d'analyse.

b) Sondes SO₂, CO₂ et NH₃

Le choix des sondes gazeuses est fonction de la propriété ciblée, de la nature du matériau étudié mais également de la méthode d'analyse choisie. Vis à vis d'un suivi réalisé par XPS, deux sondes sont particulièrement intéressantes, l'ammoniac (NH₃) et le dioxyde de soufre (SO₂). En effet, les deux éléments azote et soufre ont des plages importantes de déplacements chimiques et sont rarement présents dans les matériaux étudiés. Les processus de chimisorption de ces composés conduisent à des énergies d'adsorption suffisamment élevées (> 1eV) pour ne pas subir de désorption lors de l'analyse en UHV. De plus, la petite taille de ces molécules (trois ou quatre atomes) permet un taux de couverture maximum de la surface étudiée : ainsi, un maximum de sites d'adsorption peut être sondé.

La sonde NH₃ peut donner lieu à différentes interactions avec les sites présents en surface du matériau (cf. Figure 1) :

- Les sites actifs de type acide de Lewis vont interagir avec NH₃ pour former une liaison dative entre un atome métallique de surface et la paire libre de l'atome d'azote.
- La formation de NH₄⁺ traduit la présence de sites actifs de type acide de Brønsted.
- L'interaction avec un site actif de type acide de Lewis peut également se traduire par une interaction forte avec dissociation

L'échelle d'énergie des pics de cœurs N 1s, identifiables par XPS, permet de différencier les différents modes d'adsorption de la sonde avec les sites actifs.

¹ Ultra High Vacuum

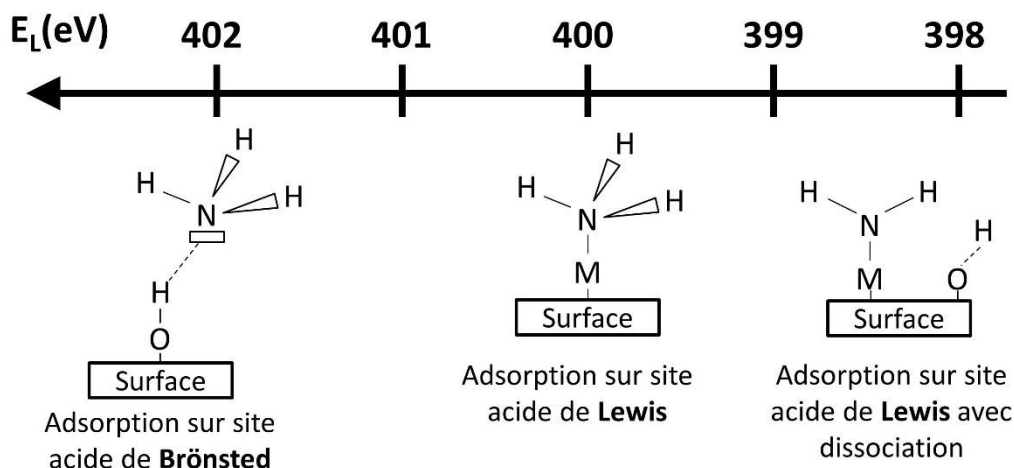


Figure 1 : Echelle des énergies de liaison des pics de cœur N 1s des sondes NH_3 après interaction avec la surface du matériau

L'utilisation du dioxyde de soufre SO_2 conduit à la formation de composés qui sont des indicateurs des propriétés réductrices ou basiques de la surface considérée. La figure 2 représente l'échelle des énergies de liaison du pic de cœur S 2p en fonction des composés susceptibles de se former en surface.

- En cas de présence de sites actifs redox, SO_2 s'adsorbe à la surface via deux oxygènes de la surface pour former un composé type sulfate.
- Lorsque la surface présente des sites basiques, SO_2 s'adsorbe à la surface via un oxygène de la surface et forme un composé type sulfite.
- SO_2 peut s'adsorber sur un métal par mécanisme dissociatif.

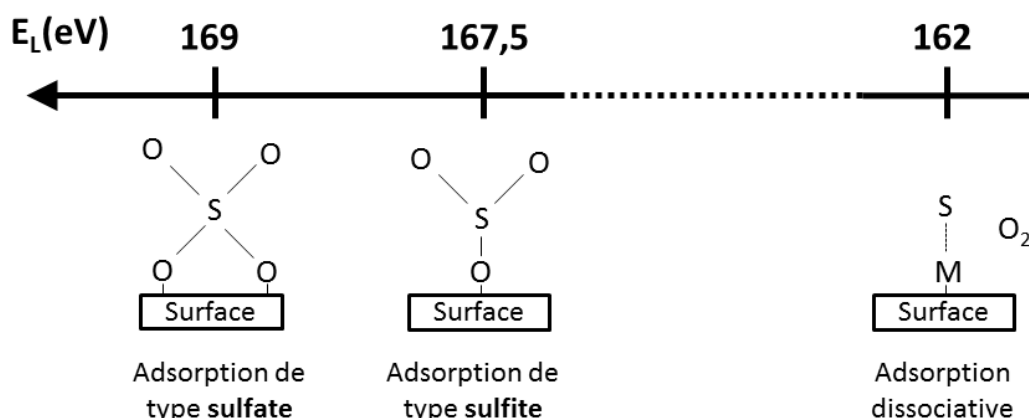


Figure 2 : Echelle des énergies de liaison des pics de cœur S 2p des sondes SO₂ après interaction avec la surface du matériau

Le dioxyde de carbone, CO₂, peut, en tant qu'acide de Lewis faible, sonder les propriétés basiques de la surface du matériau. Cette sonde a fait l'objet de différents travaux théoriques [10], [12]–[16]. Mais la présence systématique de carbone de contamination à la surface des échantillons rend l'étude expérimentale complexe.

B. Etude multi-échelle.

Les analyses XPS permettent une étude du matériau à l'échelle micrométrique. La zone d'analyse XPS sélectionnée est une ellipse de taille 700 x 400 μm, et sa profondeur est d'environ 5 nm. Dans le cas d'une analyse d'un matériau composé de cristaux de petite taille (de l'ordre du micromètre), une disposition aléatoire des cristaux permet une analyse sur l'ensemble des faces. De cette manière, la réactivité globale du matériau peut être déterminée. Ce type d'analyse a été utilisé dans les travaux de L. Dahéron et N. Andreu portant sur les matériaux LiCoO₂ et matériaux NMC ainsi que durant cette étude. Dans le cas d'une étude de la réactivité d'une face spécifique d'un cristal, il est nécessaire que cette face ait une taille supérieure à la zone d'analyse (la taille de cette zone d'analyse peut être diminuée par l'utilisation de masques, au détriment de l'intensité du signal). La Figure 3 représente ces différentes situations.

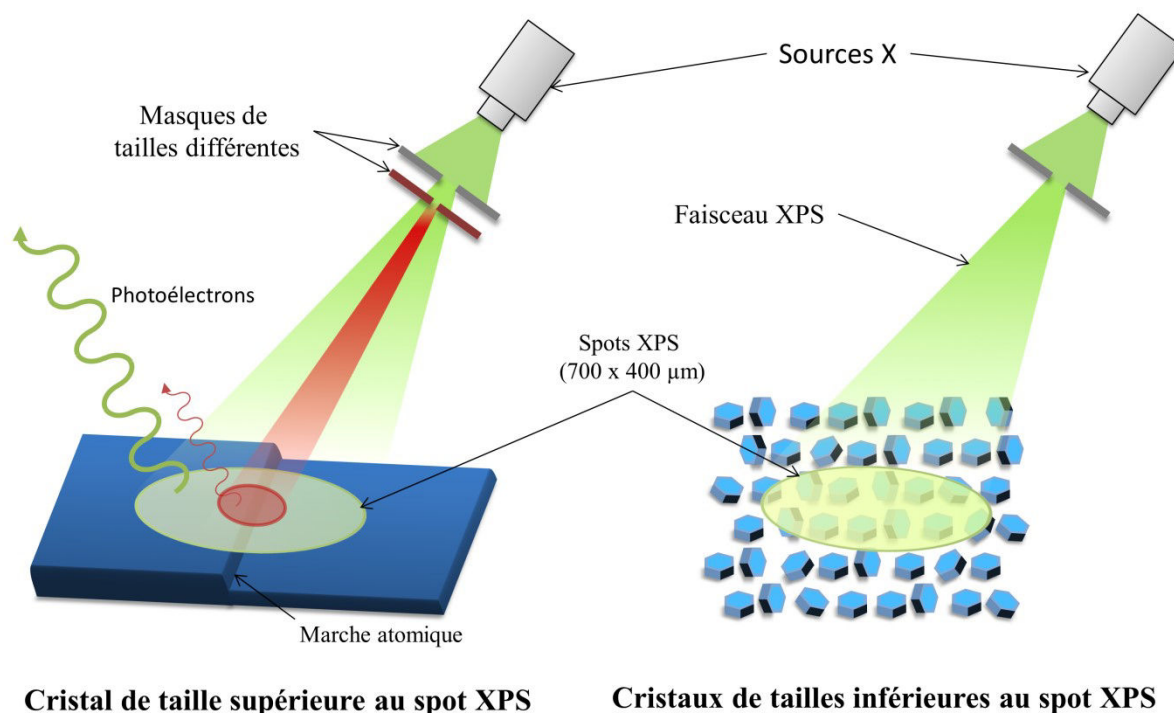


Figure 3 : Schéma du spot XPS sur des cristaux de tailles inférieures ou supérieures à la zone d'analyse. Présentation du fonctionnement des différentes tailles de masque.

L'apport des analyses MEB¹ et AES² intervient en complémentarité des analyses XPS par l'apport d'informations sur la morphologie (comme la présence de marche sur la figure 4) et la cartographie chimique de la surface du matériau. L'AES permet d'obtenir des images d'une résolution spatiale inférieure au micromètre. La profondeur d'analyse est < 1 nm. Les analyses AES sur les matériaux adsorbés permettent de localiser les sites d'adsorption sur les faces des cristaux, et donc de caractériser leur homogénéité à la surface du matériau, par différence d'intensité du signal sur la surface. Dans le cas d'une étude sur une face spécifique d'un cristal, l'AES permet de déterminer la localisation des sites d'adsorption sur la surface et/ou sur les aspérités de surface (marche, îlots).

¹ Microscopie électronique à balayage

² Auger electron spectroscopy

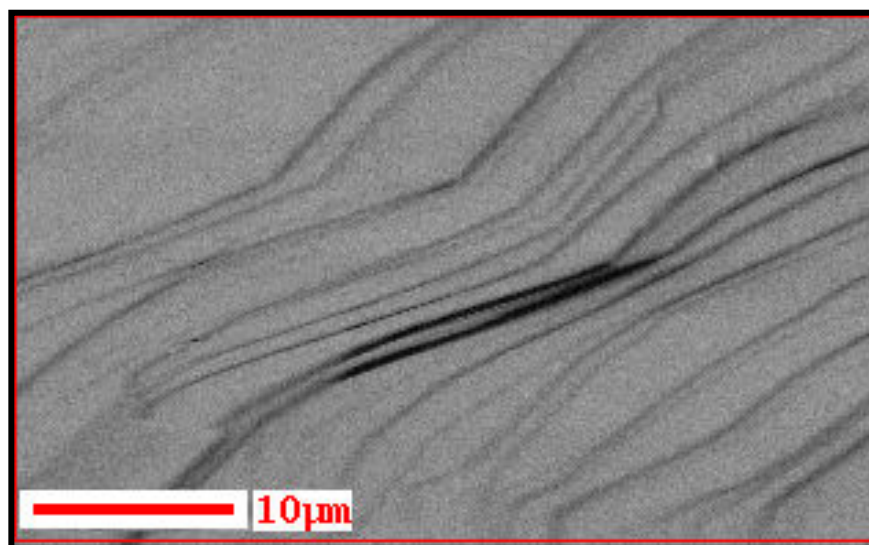


Figure 4 : Image MEB de la surface d'un cristal Li_2MnO_3 présentant des marches

Grâce à ces différentes méthodes d'analyse, nous pouvons obtenir un ensemble complet d'informations sur la réactivité de surface du matériau. Plusieurs informations complémentaires à cette étude expérimentale, concernant en particulier ces réactions de chimisorption, peuvent être apportées par la modélisation de ces matériaux avant et après adsorption: transfert électronique, densité de spin, charge, magnétisme, énergie d'adsorption. Cette stratégie de couplage expérience/théorie a déjà fait ses preuves avec les travaux de N. Andreu [8]–[10] et L. Dahéron [5]–[7] dont les principaux résultats sont présentés dans le dernier paragraphe de ce chapitre.

IV. Modélisation de l'adsorption des sondes gazeuses à la surface de matériaux lamellaires LiMO_2

La modélisation des processus d'adsorption à l'échelle atomique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu. Il s'agit d'étudier chaque réaction possible individuellement afin d'avoir le maximum d'informations complémentaires aux techniques d'analyse décrites ci-dessus. Des informations telles que l'énergie d'adsorption, le transfert électronique, le degré d'oxydation des métaux de transition, peuvent être déterminées par des approches de chimie quantique appropriées au traitement des surfaces de matériaux, dans des conditions propres aux calculs ($T = 0\text{K}$, pression nulle).

Nous avons choisi l'utilisation du logiciel VASP¹ qui permet de réaliser des calculs quantiques de type DFT (Density Functional Theory) sur des systèmes périodiques à partir d'ondes planes. Plusieurs étapes sont nécessaires pour l'étude des processus d'adsorption : on réalise successivement des calculs (i) sur le matériau (bulk) pour valider les conditions de calcul choisies, (ii) sur les surfaces avant et après adsorption. La méthodologie de ces étapes est détaillée ci-dessous.

A. Conditions de calcul : Paramètres initiaux

1. Modélisation du matériau : Bulk

Les calculs menés dans le cadre de cette thèse ont été effectués sur la base de la méthode PAW²-DFT³. Cette méthode utilise une base d'ondes planes pour les électrons de valence et un pseudopotentiel pour traduire le potentiel des électrons de cœur. Un des avantages de cette méthode est son relativement faible coût calculatoire qui permet d'envisager la modélisation de systèmes périodiques comprenant un nombre important d'atomes. Dans ces travaux, la modélisation de certaines surfaces comprenait plus de cent atomes.

Au préalable à l'obtention de tout résultat, plusieurs paramètres doivent être choisis avec précaution car ils conditionnent la qualité des calculs effectués :

La taille de la base d'ondes planes est caractérisée par une énergie de coupure (cut-off) correspondant à l'énergie cinétique maximale des ondes planes. Une énergie de coupure ("cut-off") est introduit, permettant de réduire la base à une dimension finie. Ce cut-off des énergies cinétiques induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Une amélioration serait d'augmenter le cut-off.

Les fonctions d'onde des points k présents dans la zone de Brillouin s'expriment en termes d'une base d'ondes planes discrètes appartenant à une série infinie de Fourier. Le nombre de points K considérés, de même que le cut-off mentionné ci-dessus, prennent des valeurs adaptées en fonction du système (confrontation du modèle avec les données expérimentales, décrite dans la section suivante).

¹ Vienna Ab-initio Simulation Package

² Plane Augmented Waves

³ Density functional theory

Le choix des fonctionnelles d'échange et de corrélation au niveau de l'hamiltonien DFT conditionne la qualité des calculs effectués. Ainsi les approches dites GGA¹, choisies dans ces travaux, permettent la prise en compte de la non-uniformité de la densité électronique qui conduit à introduire le gradient de la densité électronique. Elles améliorent la description de certains systèmes (comme les systèmes ioniques) par rapport à la LDA², mais conservent toujours un mauvais comportement asymptotique de la fonction de distribution.

Pour les oxydes de métaux de transition, ce qui est le cas ici, l'hamiltonien GGA surestime la délocalisation électronique dans les matériaux étudiés et donc leur caractère métallique est exalté conduisant à une large sous-estimation de la largeur de la bande interdite entre bande de valence et bande de conduction (gap). D'un point de vue technique, ce défaut est dû à la non-compensation des termes de Coulomb et d'échange quand l'électron interagit avec lui-même. Les calculs ont donc été effectués dans la méthode dite GGA+U qui permet de séparer le traitement de la densité électronique délocalisée par l'hamiltonien GGA et les électrons 3d localisés des métaux de transition par l'utilisation du correctif d'Hubbard qui nécessite de déterminer la valeur du paramètre U traduisant la répulsion entre les électrons localisés. Le choix du paramètre U dépend de plusieurs facteurs : élément, degré d'oxydation, configuration électronique,... La validité de la valeur choisie est confirmée par la comparaison entre les résultats théoriques et des données expérimentales cibles comme les structures géométriques (paramètres de maille, longueurs de liaisons), moments magnétiques ou encore densités d'états (DOS) directement comparables aux bandes de valence mesurées par XPS.

A ces choix techniques communs à tous les calculs de ce type se rajoute la prise en compte de la nature des matériaux étudiés, qui, du fait de la présence de manganèse, possèdent diverses possibilités de configurations de spin de ces atomes et du couplage de leurs moments magnétiques (configurations ferromagnétiques, ferrimagnétiques et antiferromagnétiques présentés sur la figure 5). Nous montrerons par la suite que la configuration retenue, la configuration ferromagnétique, est la plus stable d'un point de vue énergétique.

¹ Generalized Gradient Approximation

² Local Density Approximation

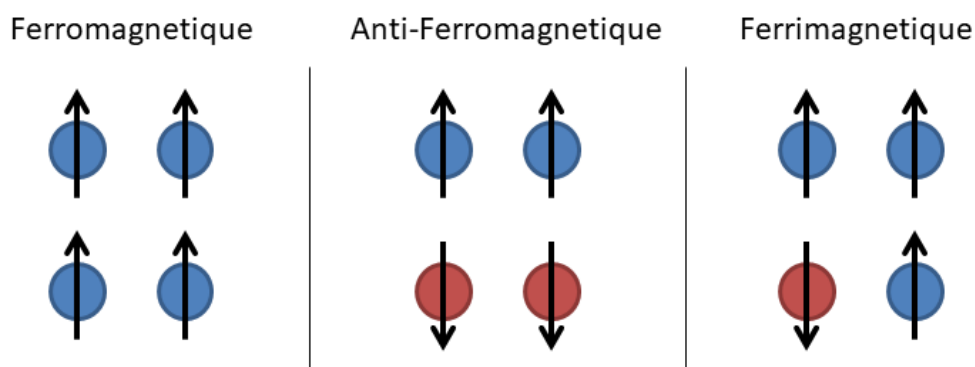


Figure 5 : Représentation des configurations magnétiques dans un solide.
L'orientation de la flèche représente le moment magnétique des atomes du solide.

Les premiers paramètres qui attestent de la qualité d'un calcul sont les caractéristiques de la structure cristalline ainsi modélisée pour le matériau. Les paramètres de maille et les positions atomiques utilisés initialement pour les calculs correspondent aux données expérimentales. Des calculs d'optimisation de la géométrie (recherche des paramètres de maille et des positions atomiques dans lesquelles l'énergie électronique totale est minimale) permettent d'obtenir les paramètres de maille et les positions atomiques théoriques qui, proches des données expérimentales obtenues en DRX, sont des indicateurs de la bonne corrélation expérience théorie.

Plusieurs types de calculs ont été réalisés avec différents paramètres et comparés aux données expérimentales afin de déterminer les paramètres qui reproduisent le mieux les données expérimentales cibles.

Au-delà de l'analyse structurale, pour confirmer le choix de certains paramètres comme celui du paramètre empirique U , l'idée est de cibler des propriétés expérimentales en lien avec la structure électronique du matériau et de les approcher au mieux par les résultats théoriques. Par exemple, pour chacun des matériaux étudiés, la bande de valence peut être obtenue par XPS. Une bonne corrélation entre les bandes de valences expérimentales et théoriques constitue un critère de choix pour la validation des modèles théoriques envisagés et en particulier pour le paramètre U . La confrontation entre la position de la bande de valence déterminée par XPS et les densités d'états (DOS) calculées est ainsi un indicateur de la validité des résultats obtenus. La Figure 6 montre l'influence du paramètre U sur la DOS par

comparaison avec la bande de valence de LiCoO_2 . La valeur du paramètre U utilisé est adaptée en fonction des phénomènes que l'on souhaite étudier ; de ce fait, un grand nombre d'études portant sur des matériaux identiques utilisent différentes valeurs de U [17]–[19]. Ainsi, Enslin *et al* [18] ont déterminé que la valeur optimale de U pour le matériau LiCoO_2 est 2,9 eV pour reproduire le gap optique et un bon accord entre bandes de valence et densité d'état, alors que Juhin *et al* [19] considèrent pour le même matériau qu'un paramètre U de valeur 5,6 eV permet une bonne modélisation du spectre XANES du matériau.

Plusieurs valeurs du paramètre U seront testées lors de la modélisation du bulk. Le paramètre U que nous choisirons sera celui qui permettra d'obtenir la meilleure corrélation possible entre la densité d'état et la bande de valence obtenue expérimentalement par XPS et la valeur du gap expérimental et théorique. Le choix du paramètre U pour les matériaux étudiés dans nos travaux est détaillé dans les chapitres associés.

Si on considère l'exemple du matériau LiCoO_2 , la densité d'états est composée de trois bandes, présentées sur la figure 7:

- La première, entre -20 eV et -18 eV, fait intervenir des orbitales cristallines principalement développées sur les orbitales atomiques 2s de l'oxygène.
- Le massif entre -7,5 eV et -2 eV se développe principalement sur les orbitales atomiques 2p de l'oxygène et sur la bande de conduction.
- Les niveaux électroniques 3d du cobalt sont à l'instar des orbitales 2p de l'oxygène présents sur un massif entre -7,5 eV et -2 eV, mais sont principalement développés sur la bande de conduction.

Le massif entre -7,5 eV et -2 eV est caractéristique de l'éclatement t_{2g} 3d du cobalt dans le champ cristallin octaédrique. Quant à la bande de conduction, il s'agit des orbitales atomiques 3d du cobalt de type e_g (en accord avec la configuration bas spin du Co^{3+}) en interaction avec l'orbitales 2p de l'oxygène. On retrouve ces caractéristiques dans la bande de valence obtenue expérimentalement, bien que soit présent en plus un satellite de type shake-up entre -14 et -10 eV, qui ne peut pas être pris en compte dans la DOS associée à l'état initial, alors qu'il traduit un effet d'état final. Les satellites shake-up sont visibles quand l'éjection d'un électron de cœur est accompagnée de la promotion d'un électron de valence vers un niveau non occupé.

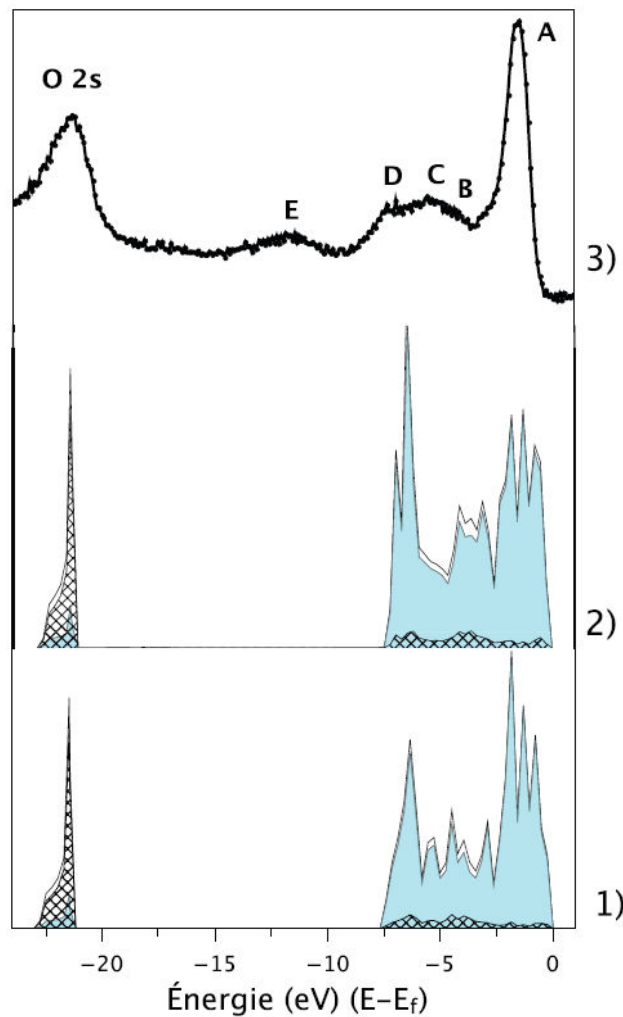


Figure 6: Spectre de valence obtenu par XPS pour LiCoO₂ (3) comparé au tracé des courbes de densités d'états partielles par type d'orbitales modulées par les sections efficaces de photoionisation [20] $U = 4$ eV (1) et $U = 5$ eV (2). Les projections sur les atomes de cobalt et d'oxygène sont représentées en bleu et gris hachuré respectivement, tandis que la DOS total par un trait noir. Source N. Andreu [8]

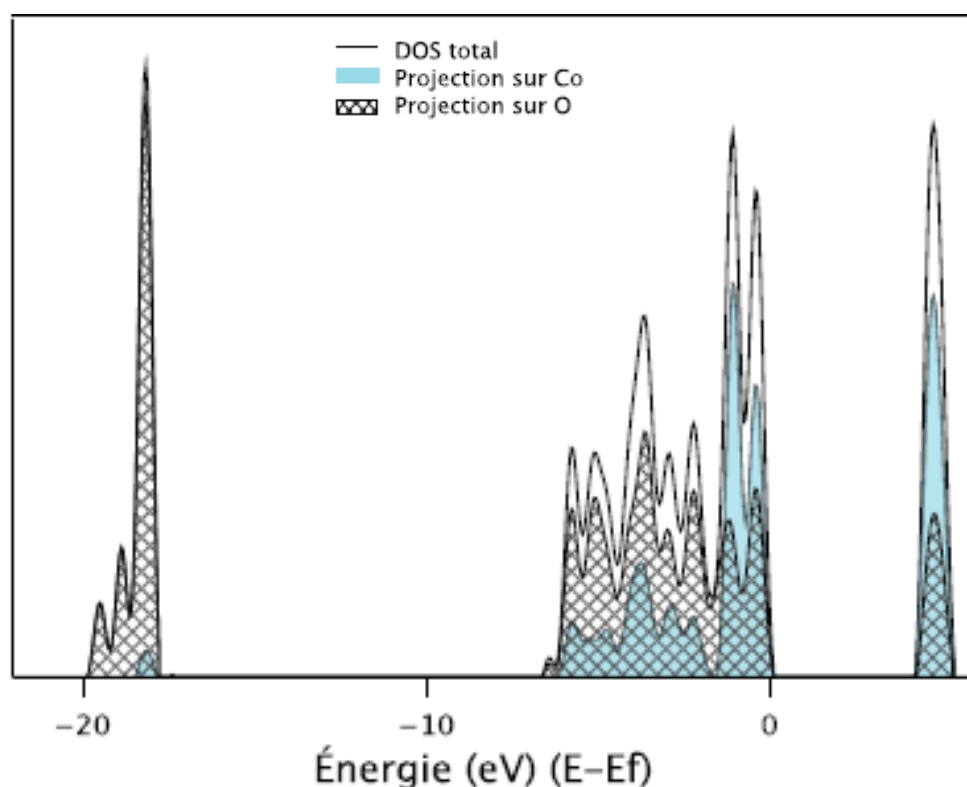


Figure 7 : Courbes de densités d'états totale (trait plein) et projections sur les atomes de cobalt et d'oxygène (respectivement représentées par les domaines colorés en bleu et hachurés) obtenues pour le matériau massif. Source N. Andreu [8]

2. Modélisation de la surface

Avant d'entrer dans les détails de la modélisation des surfaces des matériaux, il nous a semblé important de reporter les différentes définitions du mot « surface » en fonction des domaines d'études.

- La première définition que nous pouvons donner de la surface, est la limite de séparation physique entre un objet et son environnement. Ainsi, la surface peut être représentée par la dernière couche atomique dont se compose l'objet.
- Une surface peut être définie comme l'aire du matériau. Nous parlerons alors, dans ce cas de la surface spécifique. Celle-ci peut être déterminée par analyse utilisant la méthode BET¹. Ce résultat est exprimé en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

¹ Brunauer–Emmett–Teller

- Les techniques expérimentales XPS ou l'AES sont considérées comme des méthodes d'analyse d'extrême surface, de par leur faible profondeur d'analyse (respectivement 5 nm et 1 nm). Dans ce cas, par étude expérimentale de la surface, il faut comprendre études des premières couches atomiques du matériau, sur une profondeur de quelques nanomètres.
- Pour les cristallographes, la définition d'une surface se résume à une coupe selon un plan défini par un vecteur de coordonnées (h, k, l) , ce qui correspond à la définition utilisée dans les approches théoriques et détaillée ci-dessous.

La méthode PAW permet de modéliser une surface (que nous appellerons « slab ») à partir d'un calcul sur le matériau (bulk), en conservant les mêmes paramètres de calcul. Le modèle se caractérise par un nombre limité de couches atomiques, orientées selon une direction cristallographique $[h, k, l]$ et la définition d'un motif atomique qui est répété périodiquement dans le plan défini par hkl . Dans cette approche, qui reste tripériodique, le système est aussi répliqué dans la direction perpendiculaire à la surface ce qui implique la présence d'un volume vide entre deux répliques consécutives du slab (cf. Figure 8). La longueur de cet espace entre deux répliques consécutives du système doit être un compromis entre deux éléments : elle doit être suffisamment grande pour éviter toute interaction entre les deux slabs consécutifs mais pas trop élevée pour éviter les coûts de calcul prohibitifs induits par la dimension de la base d'ondes planes qui augmentent avec le volume du vide qu'elles paient. Quant au nombre de couches atomiques, il doit permettre de recréer au centre de la maille les propriétés du bulk, comme représenté sur la Figure 9. Ainsi, plusieurs modèles avec un nombre de couches différents doivent être créés afin d'optimiser au mieux la précision et les coûts de calculs qui augmentent avec le nombre d'électrons par maille. Dans la suite, lorsque nous nous référerons à la surface du slab, il s'agira toujours de la dernière couche atomique.

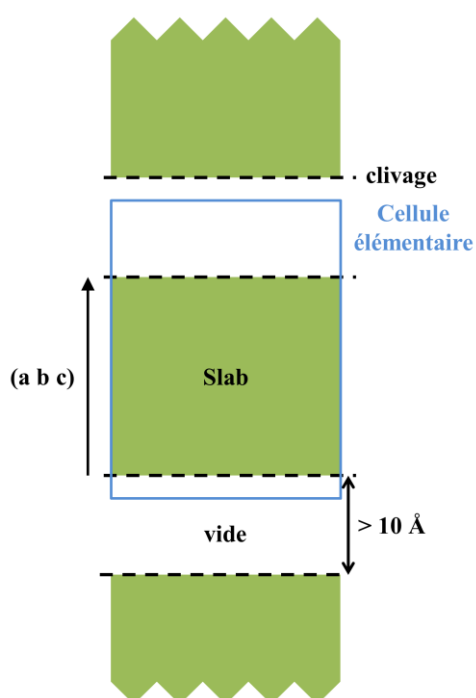


Figure 8 : Représentation de la construction d'un slab

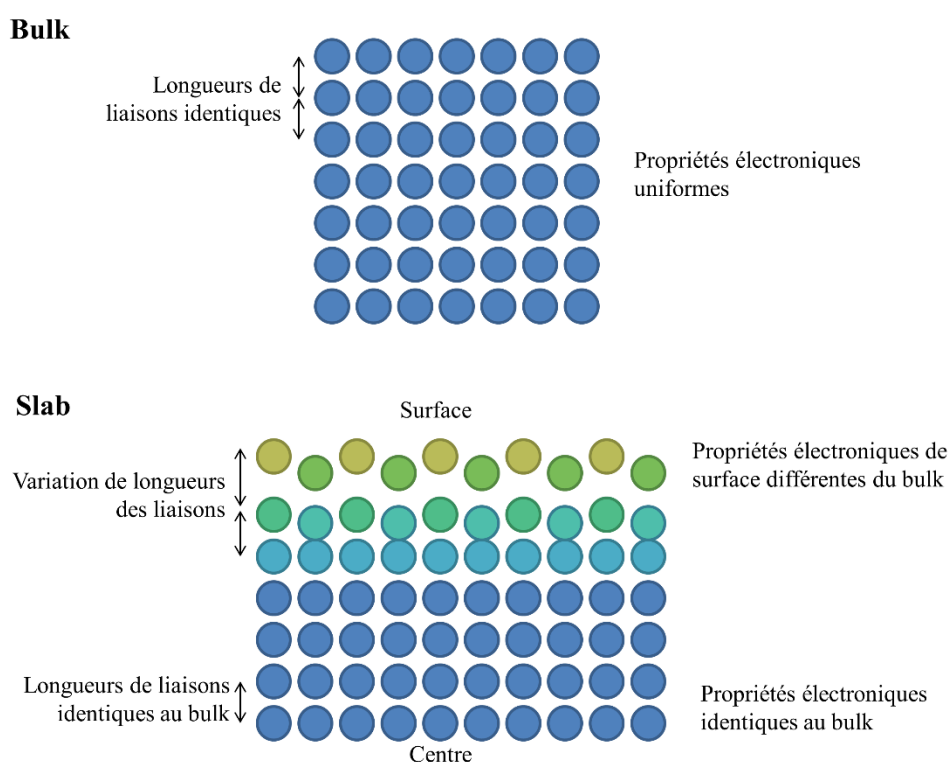


Figure 9 : Représentation schématique des variations des propriétés électroniques et géométriques de la surface du slab par rapport au bulk.

3. Surface de LiCoO_2

L'adsorption de sondes gazeuses s'effectue à la surface du matériau. Pour rendre compte du mécanisme induit par l'adsorption, il est nécessaire de proposer, au préalable, un modèle de la surface pour le matériau étudié. Afin d'illustrer la méthode suivie dans ces travaux, nous avons choisi de détailler l'exemple du matériau LiCoO_2 qui a fait l'objet de travaux de modélisation au sein du laboratoire IPREM [5].

La première étape repose sur le choix de la surface qui peut être réalisé soit sur la base de résultats expérimentaux, via l'analyse structurale des matériaux synthétisés, soit en s'appuyant sur calculs d'énergie de formation de surface. Ces derniers permettent la comparaison relative des stabilités thermodynamiques de différentes surfaces modélisées. Les modèles de slab peuvent, pour une même surface, correspondre à des couches terminales différentes suivant différentes zones de clivage dans le cristal.

Tasker [21] a classé les surface des cristaux en trois catégories :

- Type I : chaque couche atomique contient un nombre égal de cations et d'anions,
- Type II : les plans ne compensent pas les charges atomiques, et le moment dipolaire n'est pas perpendiculaire à la surface,
- Type III : les plans ne compensent pas les charges atomiques, et le moment dipolaire est perpendiculaire à la surface.

Malgré le grand nombre d'études théoriques traitant des propriétés de cœur de LiCoO_2 , peu d'auteurs se sont intéressés à ses propriétés de surface. Kramer *et al.* [22] ont calculé les énergies de formation de plusieurs surfaces de LiCoO_2 en fonction des potentiels chimiques des atomes de lithium et d'oxygène, par des calculs DFT, avec la méthode GGA + U = 3,3 eV. Trois surfaces de type I (non polaires), (1 1 0), (1 0 0) et (1 0 4) ainsi que deux surfaces de type III (polaires) (0 0 1) et (0 1 2) ont été envisagées. Trois d'entre elles ((0 0 1), (1 0 4) et (0 1 2)) apparaissent comme étant les plus stables. La présence des deux surfaces polaires n'est cependant possible que sous atmosphère oxydante. Ces surfaces sont stabilisées par l'oxydation de l'atome de cobalt de sous-surface en ion Co^{4+} . Les auteurs ont montré que les terminaisons favorisées thermodynamiquement dépendent de l'environnement ; en effet, la

surface (0 1 2) est directement sensible au potentiel chimique de l'oxygène, tandis que la surface (0 0 1) est, elle, dépendante à la fois du potentiel chimique des atomes de lithium et d'oxygène. Ces travaux soulignent l'importance des conditions opératoires de synthèse pour favoriser ou pas la formation de surfaces particulières. Dans une étude récente menée au sein du laboratoire, une approche couplant calculs quantiques périodiques (LCAO-B3LYP) et spectroscopie photoélectronique a permis de caractériser précisément certaines de ces surfaces [7]. Les calculs quantiques ont été réalisés sur les deux types de surfaces a priori les plus probables, (0 0 1) et (1 1 0) (voir figure 10).

Ces calculs ont permis d'accéder aux distributions de charge sur les atomes de surface (via des analyses de population de Mulliken). Il est ainsi apparu que la surface (001) se caractérise par des atomes d'extrême surface nettement moins chargés que ceux du cœur du matériau. Deux modèles étudiés sont présentés sur la figure 11, un modèle à 8 couches, et un à 7 couches, non stœchiométrique mais plus stable. Une telle différence n'existe pas pour la surface (110) où les atomes d'oxygène présents sur le dernier plan atomique sont porteurs d'une charge similaire à ceux du cœur du matériau (présenté sur la figure 12). Ce résultat a permis de proposer une interprétation des données obtenues en XPS sur un échantillon LiCoO_2 . Ainsi, les deux composantes du pic de cœur O 1s ont pu être attribuées : en particulier, la composante minoritaire à haute énergie de liaison, qui ne peut pas être interprétée sur la seule base d'une contamination de surface (carbones oxydés groupements hydroxyles), inclurait également les atomes d'oxygène d'extrême surface des surfaces (001), qui sont moins chargés que ceux du cœur du matériau. L'évolution du pic O 1s observée pour un matériau sur-stœchiométrique en lithium $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ présentant une plus grande proportion de plans orientés (001). La composante majoritaire du pic O 1s à 529,7 eV a été associée aux autres atomes d'oxygène du matériau (voir figure 13).

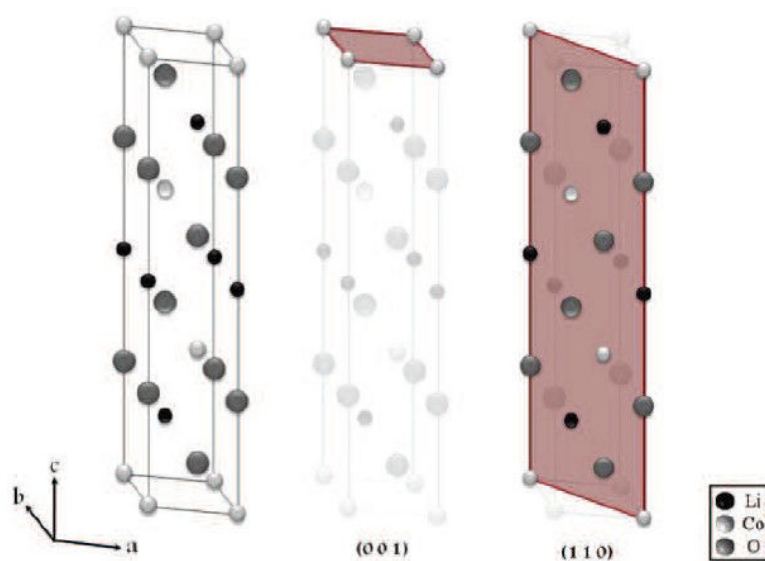


Figure 10 : représentation des surfaces (001) et (110) du matériau LiCoO_2 . Source : N. Andreu [8]

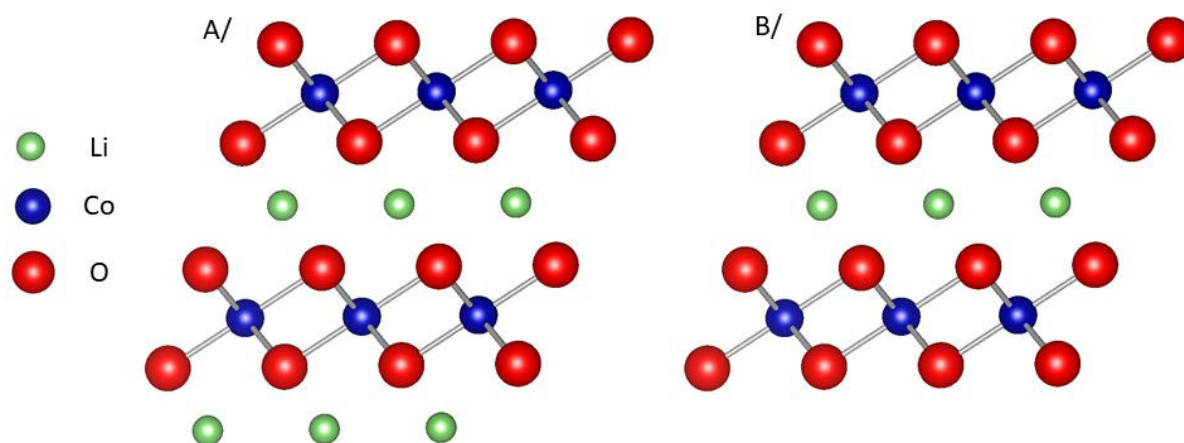


Figure 11 : Représentation des deux modèles de la surface (001), en A/ le modèle à 8 couches atomiques et en B/ le modèle à 7 couches atomiques

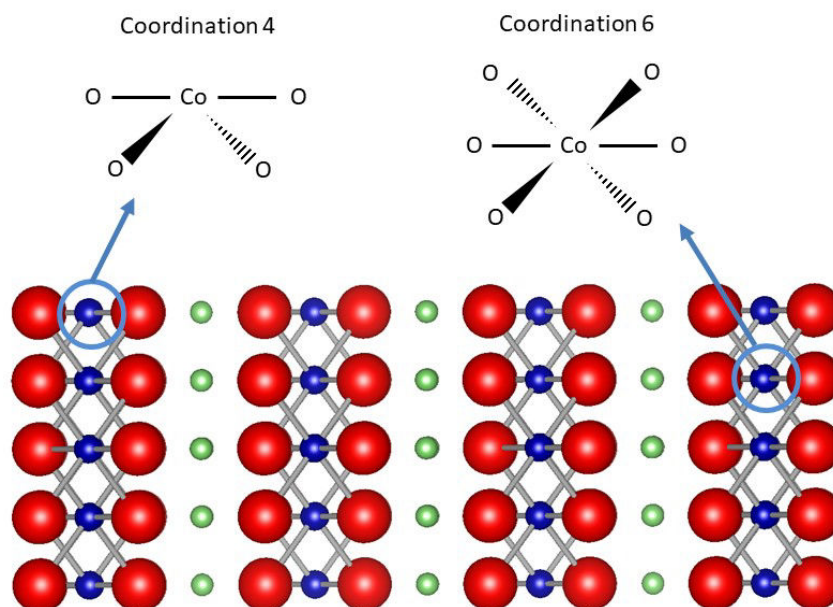


Figure 12 : Représentation du modèle de la surface 110 du matériau LiCoO_2 et de la coordination des atomes de cobalt de surface et de sous surface

Ces calculs montrent également que la formation de la surface (001) est la plus défavorisée d'un point de vue énergétique. Cependant, dans les particules de LiCoO_2 , des plans (001) sont également présents, au même titre que les plans (110), comme le montrent les images MEB – Microscopie Électronique à Balayage - (voir figure 14). Les aspects cinétiques n'étant pas pris en compte dans l'approche théorique, celle-ci ne peut exclure une surface en raison d'une énergie de formation moins favorable.

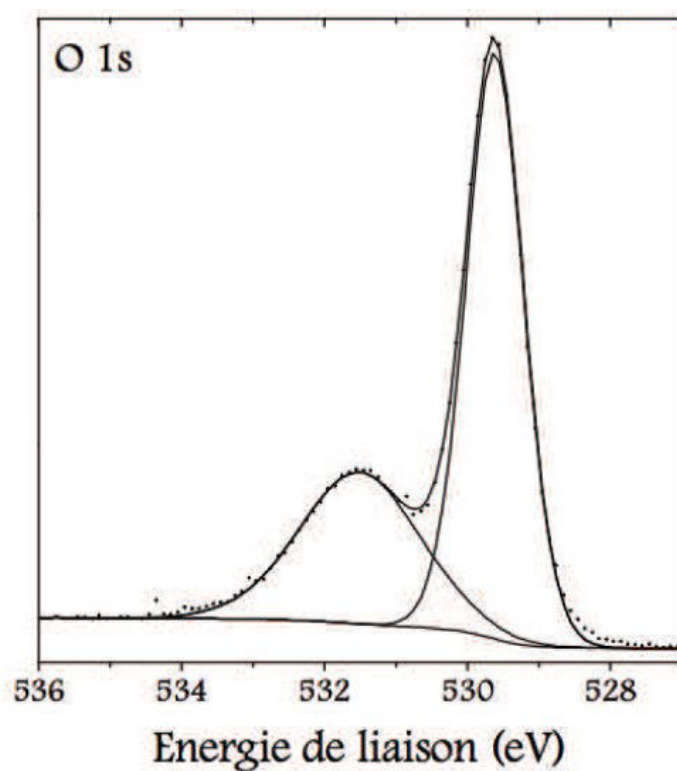


Figure 13 : pic de cœur O 1s du matériau LiCoO₂. Source : N. Andreu [8]

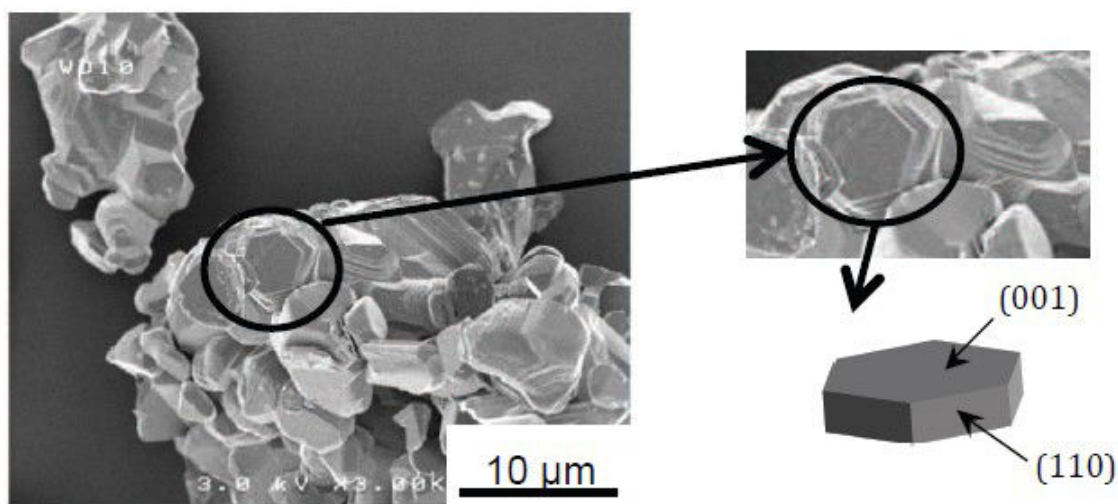


Figure 14 : image MEB du matériau LiCoO₂. Source : N. Andreu [8]

B. Adsorption à la surface de LiCoO₂

L'application de cette stratégie initiée par L. Dahéron et complétée par N. Andreu sur le matériau LiCoO₂ a permis d'étudier sa réactivité de surface. L'adsorption de sondes gazeuses sur le matériau a été analysée par XPS tandis que l'adsorption de SO₂ a été testée en position sulfite et en position sulfate sur les surfaces (110) et (104) de LiCoO₂. Ces sites sont représentés sur la figure 15, montrant les surfaces (110) et (001) vues selon l'axe c : les sites d'adsorption sulfites se situent sur les atomes d'oxygène et les sites d'adsorption sulfates entre deux atomes d'oxygène (sur les doubles flèches violettes)

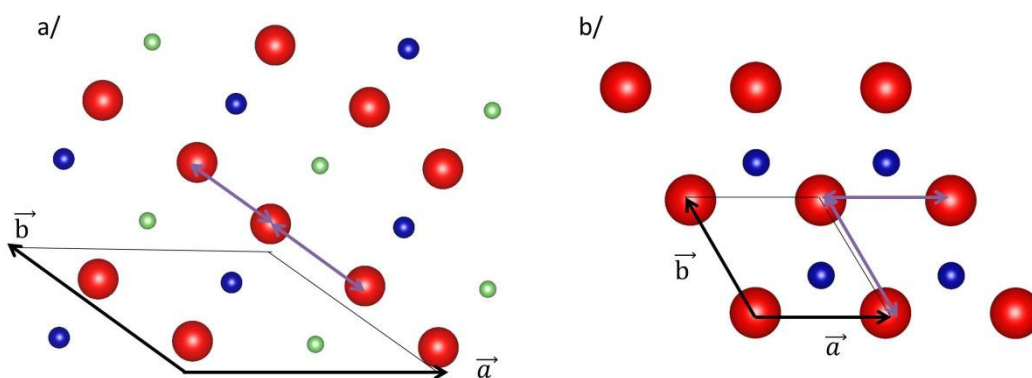


Figure 15 : Visualisation des différents sites d'adsorption sulfate (double flèche violette) et sulfite (au-dessus des atomes d'oxygènes) des surface (110) (a) et (001) (b) vu selon l'axe c. Seule la couche de surface a été représentée sur la surface (110) et les deux premières couches de surfaces ont été représentées sur la surface (001).

a) Modélisation de l'adsorption de SO₂

Afin de modéliser de l'adsorption de SO₂ à l'aide de la méthode PAW, qui permet de répéter le motif du modèle selon les directions a, b et c de l'espace, il est nécessaire que nos modèles aient une surface de dimension suffisante pour qu'il n'y ait pas interaction entre les molécules de SO₂ adsorbées. Il est ainsi nécessaire d'augmenter la taille de la surface par la création d'une supermaille, en la répliquant selon l'axe a ou b.

L'énergie d'adsorption permet de déterminer quelles sont les réactions les plus favorables thermodynamiquement. Elle est déterminée par l'équation suivante :

$$E_{ads} = E_{surface+SO_2} - E_{surface} - E_{SO_2}$$

Où E_{ads} est l'énergie d'adsorption, $E_{surface+SO_2}$ l'énergie du système (surface + SO_2), $E_{surface}$ l'énergie de la surface nue et E_{SO_2} l'énergie de la molécule de SO_2 dans une boîte cubique de 10 Å d'arrête.

La modélisation des réactions d'adsorption de SO_2 à la surface du matériau $LiCoO_2$ a été effectuée sur les surfaces (110) et (104). Les sites d'adsorption sulfates sont caractérisés par la présence de deux oxygènes de surface pouvant se lier à l'atome de soufre de la molécule de SO_2 (représenté sur la figure 16). Un des oxygènes de la molécule de SO_2 est orienté après adsorption dans la vers les cations de surface les plus proches (Li et Co) de manière à compléter leurs sphères de coordination (passant de 4 à 5) et interagissant avec ceux-ci (figure 16).

L'analyse des charges de Bader permet d'étudier le transfert électronique entre la molécule adsorbée et la surface. Le principe de cette technique repose sur une partition de la densité électronique et permet de comptabiliser une charge partielle de chaque atome du système. En complément de la charge, la densité de spin correspond à la différence entre le nombre d'électrons α et β ($n_\alpha - n_\beta$), aussi appelé moment magnétique. Ces moments magnétiques permettent de déterminer le degré d'oxydation et la configuration magnétique des atomes du système. La densité de spin permet aussi de visualiser des surfaces d'isodensité de spin, permettant dans notre cas de visualiser les orbitales atomiques des métaux de transition.

Dans le cas d'une adsorption sulfate, le soufre de la molécule de SO_2 s'oxyde, et un transfert de charge formel de deux électrons s'effectue vers la surface. L'analyse des charges de Bader nous permet de mieux comprendre comment s'opère ce transfert. Le transfert de charge entre la molécule de SO_2 et la surface est obtenu par la somme des charges de Bader de la molécule de SO_2 adsorbée. Ainsi, le transfert de charge partiel de SO_2 vers la surface est de 1,1 électron. Le calcul des moments magnétiques des atomes de cobalt permet de déterminer le degré d'oxydation de celui-ci. L'analyse du moment magnétique des atomes de cobalt du système permet de déterminer le changement de degré d'oxydation des atomes de cobalt de surface et sous surface, le moment magnétique du cobalt de surface et de sous surface à proximité de la molécule adsorbée diminue de 2,86 μ_B à 2,64 μ_B et leur charge de

Bader de 1,31e à 1,20e. Ce changement peut être associé à une réduction des atomes de cobalt tels que : $2 \text{Co}^{3+} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Co}^{2+}$.

L'énergie d'adsorption associée à cette réaction est de -2,64 eV ce qui représente une interaction forte entre la surface et la molécule adsorbée (La barrière d'énergie entre physisorption et chimisorption est classiquement placée à 1 eV).

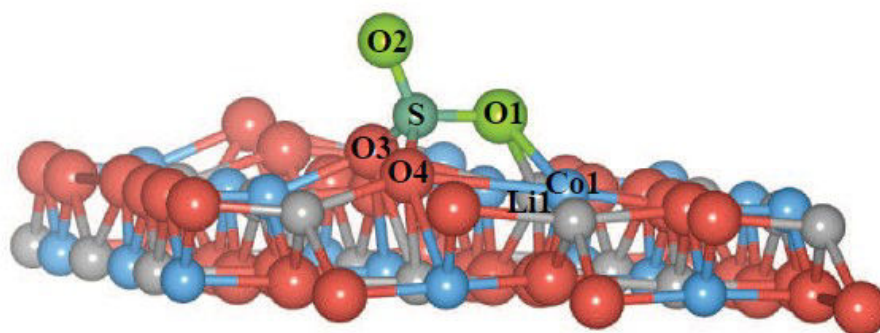


Figure 16 : modèle de l'adsorption sulfate sur la surface (110) de LiCoO₂. Source : N. Andreu [8]

L'autre mode d'adsorption modélisé est l'adsorption de type sulfite. Celui-ci est caractérisé par l'interaction forte entre l'atome de soufre de la molécule de SO₂ avec un atome d'oxygène de la surface du matériau. On note aussi que la molécule de SO₂ est en interaction avec la surface par le biais de ces atomes d'oxygène avec des atomes de cobalt et de lithium de la surface, complétant ainsi leur sphère de coordination (figure 17). Les longueurs de liaison qui en résultent (2 Å) sont proches des liaisons Co-O du bulk du matériau (2,08 Å). L'analyse des charges de Bader montre un faible transfert électronique qui s'opère de la surface vers le SO₂ (charge partiel de 0,08 électron).

L'énergie d'adsorption associée à cette réaction (-1,34 eV) est plus faible que celle de l'adsorption sulfate. L'adsorption sulfate est donc plus favorable thermodynamiquement.

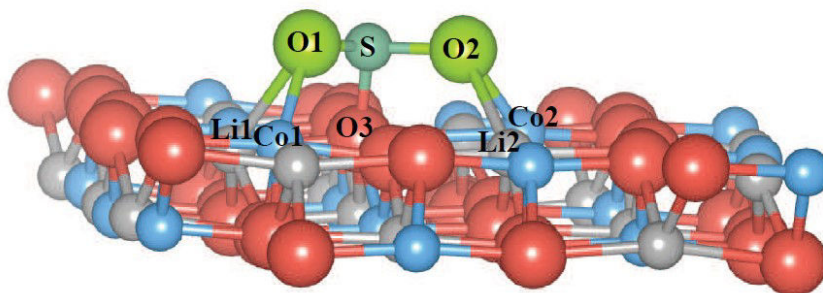


Figure 17 : modèle de l'adsorption sulfite sur la surface (110) de LiCoO_2 . Source : N. Andreu [8]

b) *Etude XPS de l'adsorption de SO_2*

La figure 18 représente les pics de cœur S 2p de LiCoO_2 . La composante S 2p du soufre est divisée en deux composantes : S 2p_{3/2} et S 2p_{1/2}, en raison du couplage spin-orbite. Le rapport d'intensité entre ces deux composantes est de 2/1. L'énergie de liaison du pic de cœur S 2p est à 169,1 eV, ce qui est caractéristique d'une adsorption de type sulfate (SO_4^{2-}). Le rapport S/Co (0,27), déterminé à partir de la stœchiométrie obtenue par XPS, montre une forte affinité entre la surface LiCoO_2 et la sonde SO_2 .

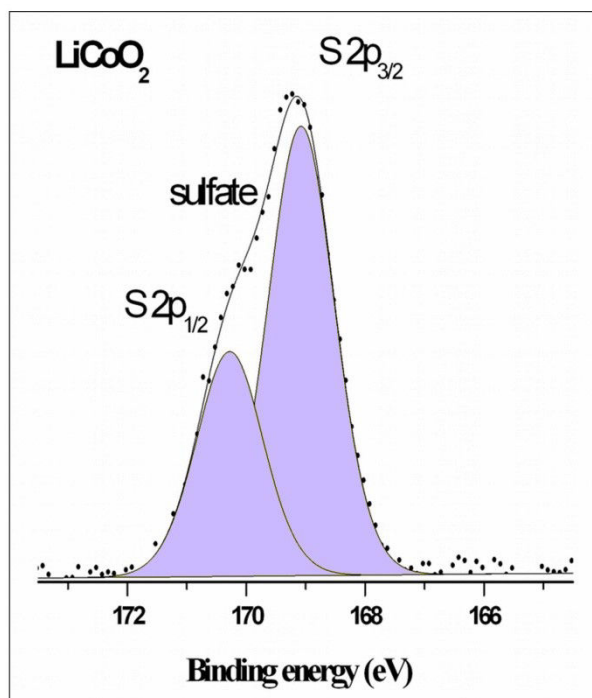


Figure 18 : pics de cœur S 2p de LiCoO_2 . Source : N. Andreu [8]

Ces résultats sont conformes aux prédictions obtenues grâce à la modélisation des réactions de surface. Le matériau LiCoO_2 présente donc une forte réactivité de surface de type redox.

C. Application au matériau complexe $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ à l'aide de matériaux modèles

1. Etude XPS des matériaux réels

L'étude s'est élargie à la compréhension de la réactivité de surface du matériau de type NMC $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. L'étude expérimentale porte sur l'adsorption de SO_2 à la surface du matériau. Les analyses XPS, dont le spectre des électrons de cœur S 2p est présent sur la figure 19, révèlent une adsorption de type sulfate à 68% et de type sulfite à 32% pour un rapport S/M global de 0,31. Pour comprendre cette réactivité de surface, le rôle de chaque métal de transition doit être étudié.

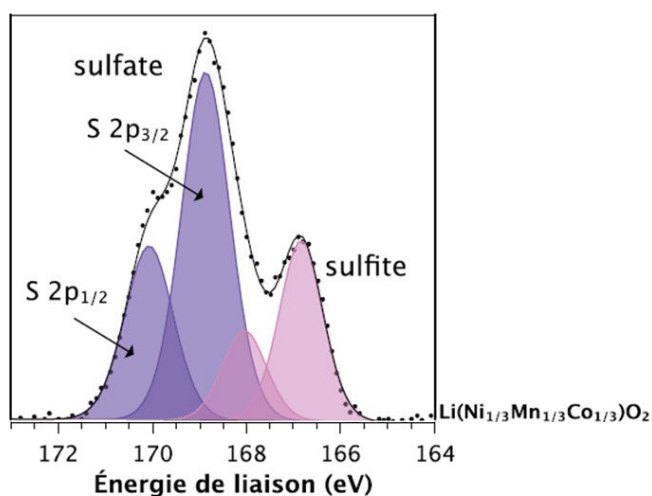


Figure 19 : Spectre XPS des électrons de cœur S 2p du soufre pour le matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Source : N. Andreu [8]

2. Etude théorique des matériaux modèles

L'étude théorique porte sur l'adsorption de SO_2 à la surface de matériaux modèles LiMO_2 (M= Ni, Mn et Co) de manière à comprendre le rôle des différent métaux de transition dans la réactivité de surface.

La modélisation a porté sur les surfaces (110) et (104) des matériaux modèles LiNiO_2 et LiMnO_2 (représentés sur la figure 20) pour compléter celle déjà réalisée sur LiCoO_2 . Nous ne traiterons ici que des résultats de la surface (110).

La figure 21 représente la configuration électronique des métaux de transition de la surface (110) des matériaux LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) déterminée à partir des charges de Bader, des moments magnétiques et des isodensités de spins. La surface (110) du matériau LiCoO_2 présente des atomes de cobalt avec deux configurations électroniques distinctes. Une première configuration qui est présente à la surface du matériau. Ces atomes de cobalt de surface ont une charge de 1,31e et un moment magnétique de 2,86 μ_B . On suppose d'après ces valeurs et à la forme de l'isodensité de spin, que la configuration électronique du cobalt est en champ faible : $(t_{2g})^4 (e_g)^2$. La seconde configuration est caractérisée par un moment magnétique quasi nul, et une charge de $\sim 1,26e$. Ce moment magnétique associé aux autres atomes de cobalt du matériau est caractéristique d'une compensation des électrons α et β , et donc d'une configuration électronique $(t_{2g})^6 (e_g)^0$. Dans les deux cas de configurations électroniques, le degré d'oxydation du cobalt est +III.

Dans le cas de la surface LiNiO_2 , un phénomène de dismutation de surface est observé : dans le centre du matériau, le nickel est de degré d'oxydation +III (moment magnétique $\mu = 1,45 \mu_B$), mais un phénomène de dismutation de surface révélé par les moments magnétiques montre un degré d'oxydation de +II en surface ($\mu = 1,71 \mu_B$) et +IV ($\mu = 0,11 \mu_B$) en sous surface. La réaction correspond à l'équation $2 \text{Ni}^{3+} = \text{Ni}^{4+} + \text{Ni}^{2+}$.

Il en est de même pour le matériau LiMnO_2 . Le bulk présente des atomes de manganèse avec un moment magnétique correspondant à un degré d'oxydation +III ($\mu = 3,82 \mu_B$), et le phénomène de dismutation est révélé par les moments magnétiques des atomes de manganèse de surface ($\mu = 4,49 \mu_B$) et de sous surface ($\mu = 3,06 \mu_B$), correspondant respectivement aux degrés d'oxydation +II et +IV. La réaction correspondante est $2 \text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$.

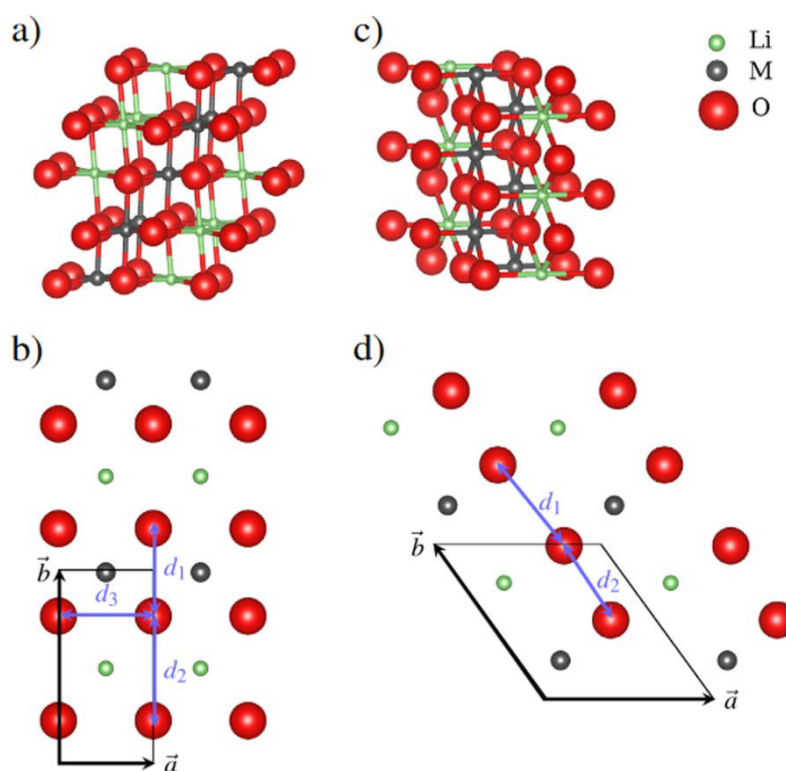


Figure 20 : Visualisation de profils des surfaces (110) (a) et (104) (c), ainsi que des différents sites d'adsorption sulfate (double flèche violette) et sulfite (au-dessus des atomes d'oxygènes) des surface (110) (b) et (104) (d) vu selon l'axe c.

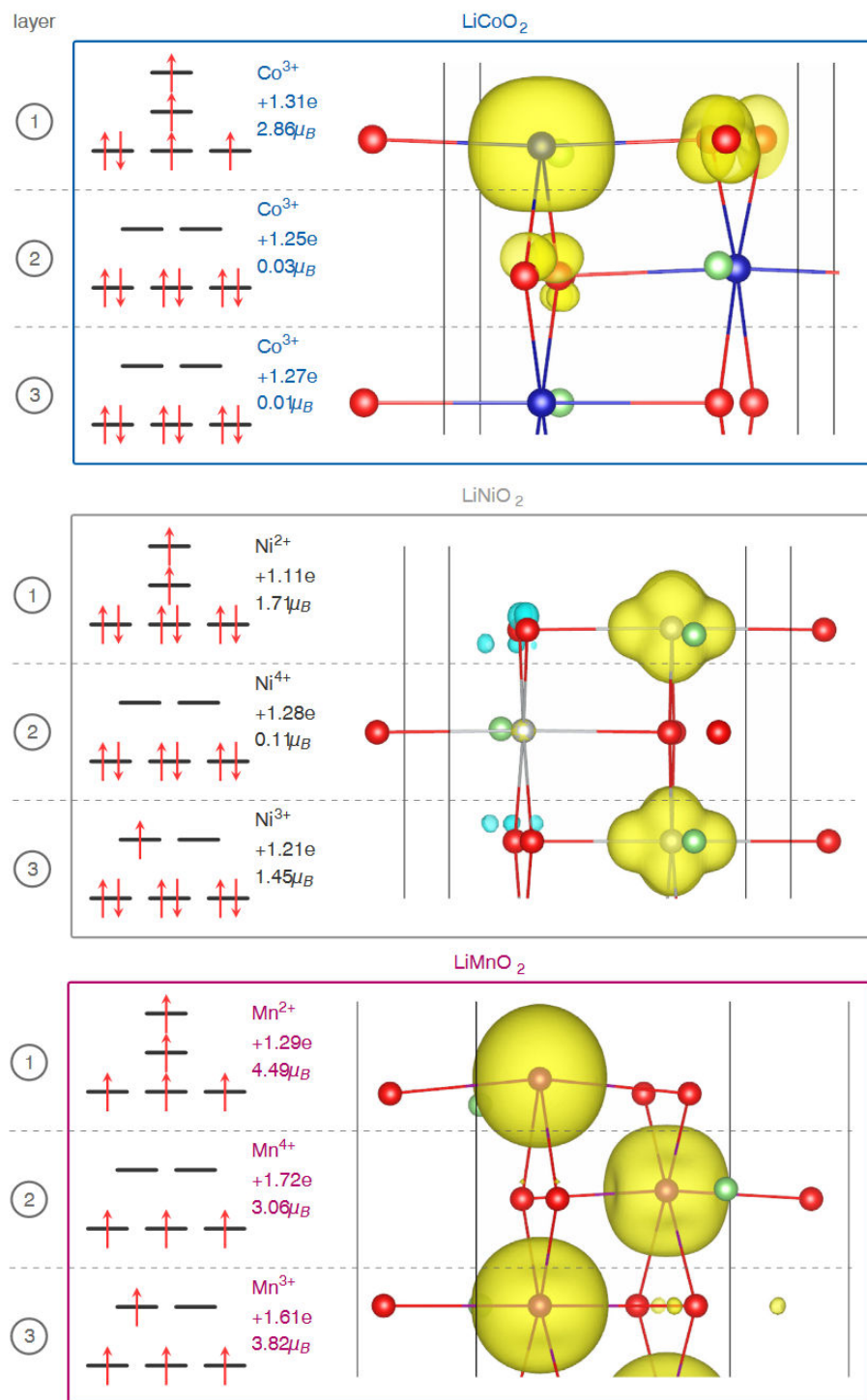


Figure 21 : A gauche : configuration électronique des surfaces (110) des métaux de transition des trois premières couches des matériaux LiMO₂, ainsi que leur degré d'oxydation, leurs charges de Bader et leurs moments magnétiques. A droite : surface d'isodensité de spin des surfaces (110), en jaune les valeurs de spins positifs et en bleu les valeurs de spins négatifs.

L'adsorption de SO_2 effectuée sur les sites présentés sur la figure 20 (double flèche violette) sur la surface de LiNiO_2 est thermodynamiquement plus favorable sous la forme de sulfates (-4,08 eV contre -1,90 eV pour la forme sulfite). Il en est de même pour l'adsorption de SO_2 sur le matériau LiMnO_2 (-2,52 eV pour l'adsorption type sulfate contre -1,92 eV pour l'adsorption de type sulfite). Dans ce cas, la modélisation de matériaux modèles n'a pas mis en évidence de sites d'adsorption de SO_2 sous la forme de sulfites thermodynamiquement plus favorable. Les réactions les plus favorables thermodynamiquement sont représentées sur la figure 22.

L'analyse des charges de Bader des métaux de transition des systèmes a montré que l'adsorption de type sulfate est dans le cas de surfaces (110) accompagnée d'un transfert de charge du SO_2 vers la surface de l'ordre de 1 eV (charge partielle). Une étude des moments magnétiques des métaux de transition montre que ce transfert de charge réduit un (ou deux) atome(s) de métal de la surface ou sous-surface.

- Dans le cas de LiCoO_2 , deux atomes de Co^{3+} , un de surface et un de sous surface (respectivement $\mu = 2,86 \mu_B$ en surface et $\mu = 0,03 \mu_B$ en sous-surface), se réduisent en Co^{2+} ($\mu = 2,64 \mu_B$),
- Pour LiNiO_2 , un atome de Ni^{4+} ($\mu = 0,11 \mu_B$), localisé en sous surface, se réduit en Ni^{2+} ($\mu = 1,73 \mu_B$),
- Enfin, pour le matériau LiMnO_2 , deux atomes de Mn^{4+} ($\mu = 3,06 \mu_B$) de sous surface se réduisent en Mn^{3+} ($\mu = 3,8 \mu_B$).

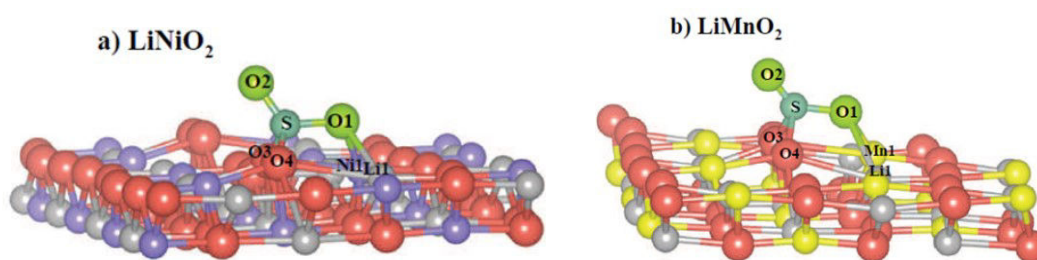


Figure 22 : Adsorption de SO_2 thermodynamiquement favorable sur les sites actifs de la surface (110) des matériaux LiNiO_2 (a) et LiMnO_2 (b). Source : N. Andreu [8]

V. Conclusion

Cette stratégie s'est montrée efficace pour comprendre la réactivité de surface de modèles simples, comme LiCoO_2 , mais aussi de modèles plus complexes, comme le matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. L'étude de matériaux modèles permet, de plus, d'améliorer nos connaissances sur tous les matériaux LiMO_2 partiellement substitués ($\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$...). L'impact du degré d'oxydation peut avoir un rôle majeur dans la réactivité de surface du matériau. Néanmoins, le choix de LiMnO_2 comme matériau modèle pour les NMC est discutable. En effet, bien que sa structure soit décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$, dans une maille de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$, le degré d'oxydation du manganèse (Mn^{3+}) est différent de celui présent dans le matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (Mn^{4+}). Cette différence de degré d'oxydation pourrait avoir un rôle fondamental dans la réactivité de surface, en particulier aux vues de la forte tendance du manganèse à se dissoudre dans l'électrolyte.

Nous avons donc cherché une alternative au matériau LiMnO_2 de manière à compléter cette étude. Le matériau Li_2MnO_3 semble être un candidat intéressant à plusieurs niveaux :

- Matériau lamellaire de type $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{M}_{2/3})\text{O}_2$, dont la structure est décrite dans le groupe d'espace C2/m , proche de la structure LiMO_2 , à l'exception que le premier matériau présente un excès de lithium dans le feuillet de métaux de transition ($\text{Li/M} > 1$ vs $\text{Li/M} = 1$ pour LiMO_2).
- Un matériau de la famille des Li-rich, qui apportent des performances électrochimiques plus intéressantes que leurs prédécesseurs de type LiMO_2 ,
- Manganèse au degré d'oxydation +IV, permettant de combler les lacunes qu'offrait le matériau LiMnO_2 (manganèse de degré d'oxydation +III) en tant que matériau modèle pour les matériaux NMC.

L'étude de ce matériau permettra d'élargir nos connaissances dans le domaine de la réactivité de surface des NMC, mais aussi des matériaux Li-rich. En plus de ce matériau, nous avons souhaité compléter l'étude de l'impact du degré d'oxydation du manganèse dans la réactivité de surface. Nous avons choisi les matériaux $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,05 ; 0,10$):

- Le spinelle LiMn_2O_4 est déjà présent en tant que matériau de batterie, et des études ont montré que la substitution du manganèse par le lithium permet d'obtenir de meilleures performances électrochimiques [23],
- Il coexiste deux degrés d'oxydation au sein du matériau : Mn^{3+} et Mn^{4+} , aux proportions variables en fonction de la surlithiation,
- Les faces de ce matériau sont aisément identifiables. L'étude théorique de ces faces spécifiques couplée à des analyses XPS permet une bonne corrélation expérience - théorie.

Nous avons choisi d'étudier dans le chapitre 3 la réactivité de surface sur la face (001) de cristaux de Li_2MnO_3 , afin d'avoir la meilleure corrélation expérience - théorie possible. Puis nous verrons dans le chapitre 4 la réactivité de surface sur l'ensemble des faces les plus stables des cristaux de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0,05 ; 0,10$). Enfin, dans le chapitre 5, nous interpréterons l'impact des fautes d'empilement du matériau Li_2MnO_3 sur la réactivité de surface.

Références bibliographiques

- [1] A. Boulineau, « Contribution à la compréhension de la structure de Li_2MnO_3 , de ses défauts et de phases dérivées », Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2008.
- [2] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, et F. Weill, « Thermal stability of Li_2MnO_3 : from localized defects to the spinel phase », *Dalton Trans.*, vol. 41, n° 5, p. 1574, 2012.
- [3] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, et F. Weill, « Reinvestigation of Li_2MnO_3 Structure: Electron Diffraction and High Resolution TEM », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 18, p. 4216-4222, sept. 2009.
- [4] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, et F. Weill, « Structure of Li_2MnO_3 with different degrees of defects », *Solid State Ion.*, vol. 180, n° 40, p. 1652-1659, janv. 2010.
- [5] L. Dahéron *et al.*, « Surface Properties of LiCoO_2 Investigated by XPS Analyses and Theoretical Calculations », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 14, p. 5843-5852, avril 2009.
- [6] L. Dahéron *et al.*, « Possible Explanation for the Efficiency of Al-Based Coatings on LiCoO_2 : Surface Properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ Solid Solution », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 23, p. 5607-5616, déc. 2009.
- [7] L. Dahéron *et al.*, « Electron Transfer Mechanisms upon Lithium Deintercalation from LiCoO_2 to CoO_2 Investigated by XPS », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 2, p. 583-590, janv. 2008.
- [8] N. Andreu, *Réactivité de surface d'oxydes lamellaires, matériaux d'électrode positive dans des accumulateurs au lithium – approches expérimentale et théorique*. Pau, 2012.
- [9] N. Andreu, D. Flahaut, R. Dedryvère, M. Minvielle, H. Martinez, et D. Gonbeau, « XPS Investigation of Surface Reactivity of Electrode Materials: Effect of the Transition Metal », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 12, p. 6629-6636, avr. 2015.
- [10] N. Andreu, I. Baraille, H. Martinez, R. Dedryvère, M. Loudet, et D. Gonbeau, « New Investigations on the Surface Reactivity of Layered Lithium Oxides », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 38, p. 20332-20341, sept. 2012.
- [11] W. Tang, H. Kanoh, X. Yang, et K. Ooi, « Preparation of Plate-Form Manganese Oxide by Selective Lithium Extraction from Monoclinic Li_2MnO_3 under Hydrothermal Conditions », *Chem. Mater.*, vol. 12, n° 11, p. 3271-3279, nov. 2000.
- [12] V. A. Ranea, S. N. Hernandez, S. Medina, I. M. Irurzun, I. D. Coria, et E. E. Mola, « Formation of sulfite-like species on Cr_2O_3 after SO_2 chemisorption », *Surf. Sci.*, vol. 605, n° 5, p. 489-493, mars 2011.

- [13] E. J. Karlsen, M. A. Nygren, et L. G. M. Pettersson, « Comparative Study on Structures and Energetics of NO_x, SO_x, and CO_x Adsorption on Alkaline-Earth-Metal Oxides », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 31, p. 7795-7802, août 2003.
- [14] M. Calatayud, A. Markovits, M. Menetrey, B. Mguig, et C. Minot, « Adsorption on perfect and reduced surfaces of metal oxides », *Catal. Today*, vol. 85, n° 2, p. 125-143, oct. 2003.
- [15] M. Calatayud, A. Markovits, et C. Minot, « Electron-count control on adsorption upon reducible and irreducible clean metal-oxide surfaces », *Catal. Today*, vol. 89, n° 3, p. 269-278, mars 2004.
- [16] W. F. Schneider, « Qualitative Differences in the Adsorption Chemistry of Acidic (CO₂, SO_x) and Amphiphilic (NO_x) Species on the Alkaline Earth Oxides », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 1, p. 273-282, janv. 2004.
- [17] S. Laubach *et al.*, « Changes in the crystal and electronic structure of LiCoO₂ and LiNiO₂ upon Li intercalation and de-intercalation », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 17, p. 3278-3289, avr. 2009.
- [18] D. Ensling, A. Thissen, S. Laubach, P. C. Schmidt, et W. Jaegermann, « Electronic structure of LiCoO_2 thin films: A combined photoemission spectroscopy and density functional theory study », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 19, p. 195431, nov. 2010.
- [19] A. Juhin, F. de Groot, G. Vankó, M. Calandra, et C. Brouder, « Angular dependence of core hole screening in LiCoO_2 : A $\text{DFT}+\text{U}$ calculation of the oxygen and cobalt K -edge x-ray absorption spectra », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 11, p. 115115, mars 2010.
- [20] J. H. Scofield, « Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 8, no 2, p. 129-137, janv. 1976.
- [21] P. W. Tasker, « The stability of ionic crystal surfaces », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 12, n° 22, p. 4977, nov. 1979.
- [22] D. Kramer et G. Ceder, « Tailoring the Morphology of LiCoO₂: A First Principles Study », *Chem Mater*, vol. 21, n° 16, p. 3799-3809, 2009.
- [23] W. Li, G.-W. Siqin, Z. Zhu, L. Qi, et W.-H. Tian, « Electrochemical properties of niobium and phosphate doped spherical Li-rich spinel LiMn₂O₄ synthesized by ion implantation method », *Chin. Chem. Lett.*

Chapitre 3

The surface reactivity of Li_2MnO_3 : First principles and experimental study

Chapitre 3 : The surface reactivity of Li₂MnO₃: First principles and experimental study

INTRODUCTION	76
ABSTRACT	78
I. INTRODUCTION	79
II. EXPERIMENTAL SECTION	80
A. MATERIAL PREPARATION.....	80
B. SURFACE ANALYSES.....	81
1. <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)</i>	81
2. <i>Auger Electron-Spectroscopy (AES)</i>	81
3. <i>Gas probe adsorption</i>	82
C. COMPUTATIONAL DETAILS.....	82
III. RESULTS AND DISCUSSION	84
A. THE BARE MATERIAL Li ₂ MnO ₃	84
1. <i>Structural characterization</i>	84
2. <i>Surface characterization of the crystals</i>	86
3. <i>Calculations of the electronic structures</i>	89
a) Bulk	89
b) Bare slab	90
B. SURFACE REACTIVITY WITH SO ₂ GAS PROBE	92
1. <i>Surface characterization of the crystals after adsorption</i>	92
2. <i>Calculations of the electronic structures</i>	96
IV. CONCLUSION	99
V. SUPPLEMENTARY INFORMATION	100
A. THE SLAB MODEL	100
B. AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY NANOPROBE ANALYSES.....	101
C. XPS CHARACTERIZATION.....	102
1. <i>Mn 2p core peaks</i>	102
2. <i>Mn 3s core peaks</i>	103
3. <i>O 1s and Mn 3p core peaks</i>	104
D. MANGANESE MAGNETIC MOMENT	105
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	107

Introduction

L'étude reportée dans ce chapitre est focalisée sur le rôle que joue le manganèse dans la réactivité de surface des matériaux de type NMC comme $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ où les différents degrés d'oxydation identifiés par XPS sont +II pour le nickel, +IV pour le manganèse et +III pour le cobalt. Les travaux basés sur le suivi par XPS de l'adsorption de SO_2 [1]–[5] ont montré que la substitution du cobalt par du nickel et du manganèse dans ces matériaux modifiait significativement la réactivité de LiCoO_2 en modifiant la nature des sites réactifs et en diminuant leur nombre comme précédemment montré dans le chapitre II. Une étude théorique concernant l'adsorption de SO_2 sur des matériaux modèles de type LiMO_2 iso-structuraux des NMC a été réalisée en considérant les surfaces (104) et (110) qui sont les plus stables pour LiCoO_2 selon les travaux de Ceder. Ces travaux ont mis en évidence les mécanismes redox et acido-basiques qui gouvernent l'adsorption type sulfate ou sulfite avec des transferts électroniques qui n'impactent que les deux couches atomiques d'extrême surface. L'autre résultat de cette étude concerne le degré d'oxydation du métal d'extrême surface qui varie en fonction du type de surface envisagée. Dans le cas de la surface (110) une dismutation est observée pour le nickel et le manganèse en surface et sous-surface qui conduit à l'apparition des degrés d'oxydation +II et +IV. Malgré les résultats obtenus, cette étude uniquement théorique se heurte aux difficultés de la modélisation qui induit le choix d'un matériau modèle et des surfaces d'étude. Ces choix doivent, pour être validés, s'appuyer sur des résultats expérimentaux obtenus sur des matériaux dont la structure et les propriétés sont parfaitement caractérisées.

Afin d'approfondir la connaissance des mécanismes réactifs propres à la présence d'un atome de manganèse au degré d'oxydation +IV, nous avons décidé d'étudier le matériau Li_2MnO_3 , en déployant une stratégie qui vise à synthétiser et à caractériser des matériaux dont la structure se rapproche au plus près des modèles que l'on peut calculer.

Cette première étude du matériau Li_2MnO_3 , présentée sous la forme d'un article soumis, étudie la réactivité de la face cristallographique (001) de ce matériau. Les travaux précédents

ont montré que cette surface est thermodynamiquement plus stable que les autres surfaces [6]. Nous avons entrepris de synthétiser des cristaux de Li_2MnO_3 de taille suffisamment grande pour que la face (001) ait une taille supérieure à celle du faisceau XPS. Pour cela, nous avons élaboré une méthode de synthèse spécifique pour atteindre cet objectif.

Pour l'étude de la réactivité, nous avons capitalisé sur l'expérience accumulée dans le domaine de l'adsorption de sonde gazeuse SO_2 à la surface du matériau. Différentes méthodes d'analyse ont été menées sur ces cristaux après adsorption. L'analyse XPS des matériaux avant et après adsorption nous a permis de suivre les modifications électroniques induites par la formation des systèmes SO_2 /surface, plus particulièrement l'évolution du degré d'oxydation du manganèse avant et après adsorption. Cette analyse apporte aussi des informations quantitatives liées à la stœchiométrie des matériaux et au taux d'adsorption de SO_2 (rapport quantitatif entre le soufre adsorbé et le manganèse de surface). Cette analyse a été complétée par une étude AES permettant d'obtenir des cartographies chimiques de la surface donnant une visualisation de l'homogénéité du matériau et des sites d'adsorption de SO_2 . En parallèle à ce travail expérimental, nous avons réalisé une étude théorique des différentes faces cristallographiques du matériau Li_2MnO_3 . Puis les différents types d'adsorption de la sonde SO_2 sur ces surfaces ont été modélisés de manière à comprendre les mécanismes de cette adsorption.

The surface reactivity of Li_2MnO_3 : First principles and experimental study

Ambroise Quesne-Turin^{1,2,4}, Delphine Flahaut^{1,4,*}, Laurence Croguennec^{2,4}, Germain Vallverdu^{1,4}, Joachim Allouche¹, Youn Charles-Blin^{1,4}, Jean-Noël Chotard^{3,4}, Michel Ménétrier^{2,4} and Isabelle Baraille^{1,4}

¹ CNRS/ Univ. Pau & Pays Adour, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, F-64000 Pau, France

² CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UPR 9048, F-33600 Pessac, France

³ Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, CNRS-UMR#7314, Université de Picardie Jules Verne, F-80039 Amiens Cedex 1, France.

⁴ RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France

ABSTRACT

The present paper deals with the surface reactivity of (001) oriented Li_2MnO_3 crystals investigated from a multi-techniques approach combining, material synthesis, X-ray photoemission spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscopy (SEM), Auger Electron Spectroscopy (AES) and first-principle calculations. Li_2MnO_3 is considered as a model compound suitable to go further in the understanding of the role of tetravalent manganese atoms in the surface reactivity of layered lithium oxides. The knowledge of the surface properties of such materials is essential in order to understand the mechanisms involved in parasitic phenomena responsible for early aging or poor storage performances of lithium-ion batteries. The surface reactivity was probed through the adsorption of SO_2 gas molecules on large Li_2MnO_3 crystals in order to be able to focus the XPS beam on the top of the (001) surface. A chemical mapping and XPS characterization of the material before and after the SO_2 adsorption show in particular that the adsorption is homogeneous at the micro and nanoscale and involves Mn reduction, while first-principle calculations on a slab model of the surface allow us to conclude that the most energetically favorable species formed is a sulfate with charge transfer implying reduction of Mn.

I. INTRODUCTION

The layered oxide LiCoO₂ is still currently the material mostly used at the positive electrode in commercial Lithium-ion batteries.¹ Other compositions of layered oxides have however been studied and commercialized, such as LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (belonging to the NCA family) and LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (the so-called 1/3-1/3-1/3 NMC). The latter is the best alternative to LiCoO₂, with a larger capacity (140 mAh.g⁻¹ for LiCoO₂ with the upper voltage limited to 4.2 V vs Li⁺/Li and 170 mAh.g⁻¹ for this NMC with the upper voltage limited to 4.5 V vs Li⁺/Li) and a better cyclability.² Its main advantages are in fact its lower cost and toxicity, due to the lower content in Co, as well as its higher thermal stability in the delithiated state, i.e. in the charged state of the battery. The large amount of Mn⁴⁺ (i.e. 1/3 of the transition metal ions), which remains stable when increasing temperature, stabilizes the layered structure and postpones to higher temperatures all the chemical processes involved during the thermal degradation of Li_xNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, i.e. the cationic migrations, the oxygen loss and the resulting reduction of the transition metal ions.

Layered oxides are known to undergo a partial dissolution of the transition metals in the electrolyte. The rate of these parasitic phenomena strongly depends on the cycling conditions (temperature, potential window ...) and, especially, on both aging and storage conditions. The study of the surface reactivity is thus essential in order to understand the mechanisms involved in these dissolution processes and to propose solutions to this problem. For example, the coating of the surface of the layered oxide (by Al₂O₃, ZrO₂, ...) has been proposed a few years ago and seems to be quite efficient to modify the surface reactivity and improve the range of cyclability³⁻¹⁰. Among the limited number of surface reactivity studies¹¹, Andreu *et al.*¹² proposed an original method based on the adsorption of gaseous probes at the extreme surface of the electrode material monitored by X-ray photoemission spectroscopy (XPS). They performed an in-depth analysis of the acidic and redox reactions occurring at the extreme surface of LiMO₂ layered oxides (M = Co, Mn, Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}) and have shown an evolution of the surface reactivity depending on the transition metal composition and on the presence (or not) of a coating of Al₂O₃. For instance, the surface reactivity decreases with the formation of the coating and the change in the nature and amount of the adsorbed species. In order to deepen fundamental understanding of the surface reactivity of LiMO₂, we have

extended these studies to the model compound Li_2MnO_3 with the aim to fully explain the surface reactivity of the 1/3-1/3-1/3 NMC. A few results have been already obtained for the layered oxide LiMnO_2 , rich in Mn^{3+} , where the surface reactivity is described in term of formal oxidation degrees and highlight the role of sub-surface transition metal ions in the surface reactivity of lamellar compounds.¹³ Nevertheless, as manganese is at the tetravalent state in the $(\text{LiNi}^{\text{II}}_{1/3}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1/3}\text{Co}^{\text{III}}_{1/3}\text{O}_2)$ NMC, Li_2MnO_3 that can also be described as $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}^{\text{IV}}_{2/3}]\text{O}_2$ appears as the material of choice as a model for the NMC. In addition, Li_2MnO_3 is a Li and Mn^{4+} rich layered oxide material with lithium in excess in the transition metal layers.¹⁴ It is particularly suitable for understanding the surface reactivity of the Li-rich and Mn-rich layered oxides (the so-called high energy NMC's) expected to be the next generation of positive electrode materials for Lithium-ion batteries as they deliver high reversible discharge capacity involving both cationic and anionic redox^{4, 5, 15}

In this paper, a complete study of the surface reactivity of an Li_2MnO_3 crystal (001) surface was performed, both experimentally and theoretically using a multi-techniques methodology. On the basis of previous work,^{12,16} the surface reactivity was investigated by adsorption of the SO_2 gas probe to measure the acidic and redox properties of the surface. The set of techniques used in this work allow us to obtained surface information, either at the nanoscale, or for the entirety of the sample depending on the size of the irradiation beam, the calculations providing nanoscale information by essence. The adsorbed species were identified from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the underlying electronic processes were analyzed from first-principle calculations. The morphology of the surface and the chemical mapping were obtained from Scanning Electron Microscopy (SEM) and Auger Electron Spectroscopy (AES).

II. EXPERIMENTAL SECTION

A. Material preparation

The synthesis route was adapted from the one reported by Tang *et al.*,¹⁴ in order to promote the growth of crystals of Li_2MnO_3 large enough to be analyzed as a single crystal

with the XPS spot whose size is 700 x 400 μm^2 . We dissolved 5 g of KMnO₄ (Aldrich, purity of 99%) in 400 mL of water and 5 mL of ethanol. This solution was heated during 24 h at 100 °C in an autoclave. The manganese oxyhydroxyde phase $\gamma\text{-Mn}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$ thus obtained was washed with water first and ethanol then, ground with LiCl (Alfa Aesar, purity of 99% min.) so that the ratio Li/Mn is 10 (i.e. with a large excess of lithium). Finally, this mixture was heated at 4 °C.min⁻¹ up to 650 °C and maintained at this temperature during 4 days, before being cooled down slowly (0.01 °C.min⁻¹) to ambient temperature.

B. Surface analyses

1. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

XPS analyses were performed on a Kratos Axis Ultra spectrometer with a focused monochromatized Al K α radiation (1486.6 eV) in order to characterize the atomic composition and chemical environment of the elements at the surface of the samples (in a depth smaller than 10 nm). The analysis chamber was in a 5x10⁻⁹ mbar vacuum. The applied current was 12 mA and the voltage 12 kV. The spectrometer pass energy was set to 20 eV to record the core peaks. The size of the excitation beam was 700x400 μm^2 . Surface charging was minimized using a neutralizer gun which sprays low energy electrons over the sample surface. The samples were prepared in a glove box under Ar and transferred to the XPS analyzer under a controlled atmosphere to prevent any surface contamination with ambient atmosphere. The samples were fixed on the sample holder with a Cu double tape. All the binding energy (B.E.) scale was calibrated from the adventitious carbon C 1s peak set at 285.0 eV. We performed at last three analyses for each sample. The quantification of atoms for surface composition was based on Scofield's relative sensitivity factors¹⁷.

2. Auger Electron-Spectroscopy (AES)

Surface morphology and chemical composition analyses were carried out on a JEOL JAMP 9500F Auger spectrometer (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) working under ultra-high vacuum conditions ($< 2 \times 10^{-9}$ mbar), this spectrometer being a Schottky Field Emission Auger Electron Spectrometer (FE-AES) dedicated to very high spatial resolution and high

brightness analyses. The excitation beam is ~6-10 nm in diameter. The hemi-spherical electron analyzer is coupled with a multichannel detector. The crystal is fixed on the sample holder with Ag paste.

3. Gas probe adsorption

The SO₂ adsorption was performed on a Micromeritics Autochem 2920 Analyzer. The Li₂MnO₃ crystal was introduced in a reactor and the surface was cleaned of physisorbed species with an argon flux at 632.15 K for 4 h (activation step). After the surface cleaning, the temperature was reduced to 353.15 K under a helium flux for 1h. The SO₂ adsorption step was then performed at 353.15 K for 15 min under a flux composed of 0.02% SO₂ in helium (50 mL.min⁻¹). The last step was a surface cleaning of physisorbed species, under a helium flux at 353.15 K for 1h. The gas probe adsorption was performed three times for most of the samples to ensure the reproducibility of the experiments. After adsorption, the samples were transferred into a glove box before being analyzed, always without being exposed to ambient atmosphere.

The SO₂ gaseous probe allows the investigation of acidic-basic and redox properties. A reaction between SO₂ and one oxygen atom of the extreme surface leads to the formation of a sulfite species (SO₃²⁻), characterized by an S 2p_{3/2} core peak binding energy at 167.5 eV¹². A reaction between SO₂ and two extreme surface oxygen atoms leads to the formation of sulfate species (SO₄²⁻) characterized by an S 2p_{3/2} core peak binding energy at 169 eV¹². The type and the amount of adsorbed species are characterized by X-Ray photoelectron spectroscopy analysis.

C. Computational details

The Electronic structure analyses were undertaken from density functional theory (DFT) calculations in 2D or 3D periodic boundary conditions for surface and bulk systems respectively. The surfaces were represented by the commonly used slab model (see Figure S1 in the supplementary information for more details) which consists in the stacking of several atomic layers parallel to a given lattice plane characterized by its (hkl) indices. A vacuum volume of at least 12 Å was left free between the slabs in order to quench spurious interactions between periodic images. In this context, the surface formation energy E_{surf}^{hkl} reads

$$E_{surf}^{hkl} = \frac{1}{2S} (E_{slab}^{hkl} - nE_{bulk}) \quad (1)$$

where E_{slab}^{hkl} and E_{bulk} are the energy of the bare slab parallel to the (hkl) planes and that of the bulk system respectively; n is the number of bulk unit formula in the slab and S is the surface area of the slab. The number of atomic layers included in the slab model was chosen in order to get a converged value for the surface formation energies. Moreover, we also checked that the electronic properties of atoms embedded at the center of the slab were closed to those of bulk atoms.

The adsorption of SO₂ molecules at the surface of Li₂MnO₃ was done by considering only the anionic sites. Top (1-fold) and bridge (2-fold) sites were investigated and led to the formation of sulfite (SO₃²⁻) and sulfate (SO₄²⁻) species respectively. The adsorption energy on an (hkl) surface for a given site, E_{ads} , was computed from

$$E_{ads} = E_{slab+SO_2}^{hkl} - E_{slab}^{hkl} - E_{SO_2} \quad (2)$$

where $E_{slab+SO_2}^{hkl}$ is the energy of the slab with one SO₂ molecule adsorbed and E_{SO_2} is the energy of an isolated SO₂ molecule computed in a cubic box of 10 Å length. The approach is detailed more in depth in our previous works.^{13, 16}

All calculations were performed with the Vienna Ab initio Simulation Package^{18, 19} (VASP) with the GGA functional PW91 of Perdew and Wang^{20, 21}. The wave-functions were described in the Projected Augmented Wave²² (PAW) formalism with a plane waves basis set truncated at a cut-off energy of 700 eV. Valence electrons described explicitly in the calculations were 1s²2s¹ for lithium atoms, 4s²3d⁵ for manganese atoms and 2s²2p⁴ for oxygen atoms. The Brillouin zone integration was done on a k-points grid uniformly distributed around the origin (Γ point) using a mesh of $4 \times 3 \times 3$ for bulk calculations and $4 \times 4 \times 1$ for surface calculations of 1×1 slab models. Charges calculations were performed by using Bader's topological analysis.²³ For bulk calculations, all degrees of freedom were fully relaxed whereas the cell shape and volume were kept fixed and only atomic positions of the first atomic layers were relaxed in the case of surface calculations.

Manganese atoms of Li₂MnO₃ present strongly localized 3d electrons for which DFT approach failed to describe accurately the electronic structure. Therefore, DFT+U calculations were undertaken using the rotationally invariant approximation of Dudarev *et al.*²⁴ In that case, the relevant Hubbard parameter is the spherically averaged, single effective parameter $U_{\text{eff}} = U - J$, named hereafter U . The U parameter used in our calculation was 5.0 eV, which was determined for Mn⁴⁺ species²⁵ and commonly used for lithium layered oxides with manganese atoms.^{26, 27} All calculations were done considering spin polarization with a ferromagnetic ordering. The magnetic moments of each atom were computed from the difference between the spin up and spin down electronic densities. Although one must keep in mind that electrons are delocalized, magnetic moments were used as a descriptor in order to suggest simple schemes in terms of formal oxidation degrees. The magnetic moments of manganese atoms in MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ compounds were computed using the above conditions and were found to be 4.7 μ_B , 4.1 μ_B and 3.3 μ_B for Mn^{II}, Mn^{III} and Mn^{IV} respectively. These values are therefore used as a reference in the analysis of the manganese redox in the Li₂MnO₃ system. More details are provided in supporting information.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. The bare material Li₂MnO₃

1. Structural characterization

The X-ray diffraction (XRD) pattern given in Figure 1 was collected on a PANalytical Empyrean diffractometer, in transmission mode, with the copper radiation ($K_{\alpha 1} = 1.5405980$ Å and $K_{\alpha 2} = 1.5444260$ Å) and in the [8-80°] angular range with a total acquisition time of 6h30. Pseudo-hexagonal platelet crystals of Li₂MnO₃ were crushed in order to be introduced in a capillary. All the diffraction lines can be indexed in a unit cell described in the monoclinic space group C2/m as reported for the first time by Strobel *et al.*²⁸. The lattice parameters determined by the Le Bail method are $a_{C2/m} = 4.931(3)$ Å, $b_{C2/m} = 8.526(6)$ Å, $c_{C2/m} = 5.020(4)$ Å and $\beta_{C2/m} = 109.09(7)^\circ$. Note that the peaks (020), (111), (-111), (021) and (111), theoretically expected in the 20°-34° (2 θ) angular range, are merged in a single diffused asymmetric peak. As reported by Boulineau *et al.*,^{29,30} this broadening reveals the presence of

faults in the stacking of the ordered $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ slabs along the $[001]_{C2/m}$ direction, at least 50% as estimated from the comparison with Figures 4 and 5 from reference 29. Furthermore, as expected from the shape of the pristine (not crushed) crystals, the XRD pattern of the crushed crystals reveals a preferential orientation along the $[001]_{C2/m}$ crystallographic direction, suggesting that the (001) crystallographic planes are parallel to the larger faces of the platelets. This face indexing was furthermore confirmed by an X-ray diffraction study performed on a series of crystals similar to that given in inset in Figure 1. For the face indexing, the pseudo-hexagonal platelet Li_2MnO_3 single crystals were mounted on a Bruker D8 Venture diffractometer equipped with a Photon 100 CMOS detector and a $\text{Mo-K}\alpha$ radiation source ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Based on the unit cell determination, found to be in good agreement with that determined from powder X-ray diffraction results, and the corresponding orientation matrix of the crystal, face indexing was done using the APEX 3 software from Bruker. It reveals that the large flat face of the crystal corresponds to the (001) plane. The size of the representative crystal given in inset in Figure 1 is $0.040 \times 0.582 \times 0.792 \text{ mm}^3$, and thus large enough to be studied as a single crystal by XPS.

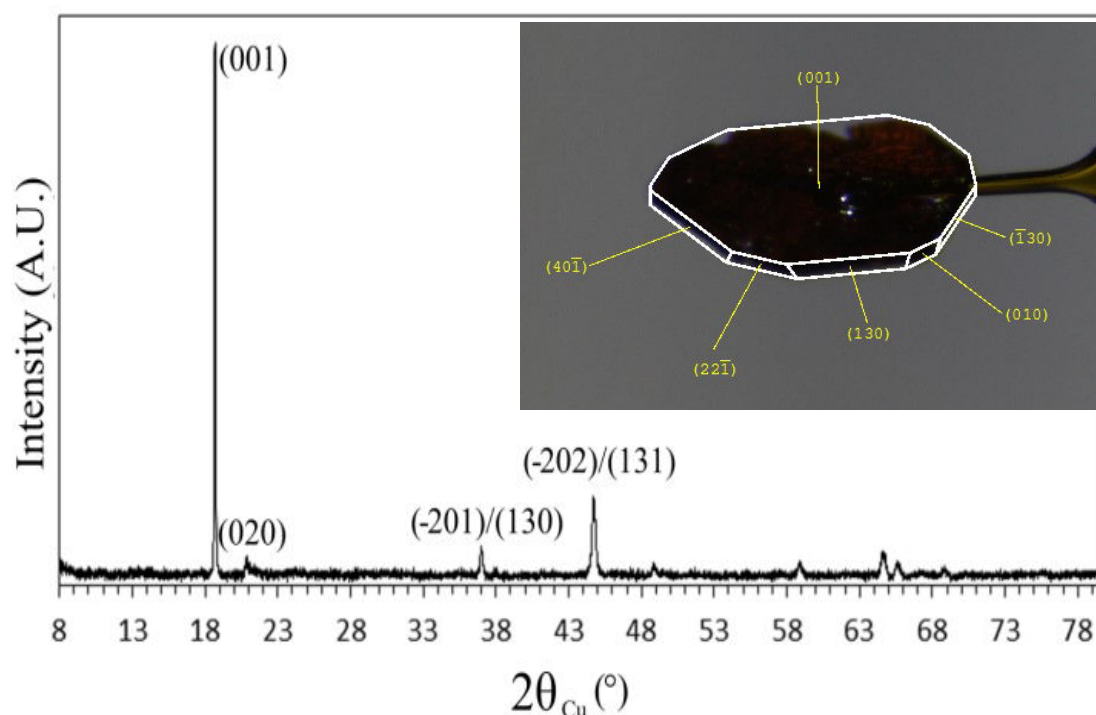


Figure 1. XRD pattern of the Li_2MnO_3 sample collected in transmission mode in a capillary. The diffraction lines are indexed using the monoclinic $C2/m$ space group. In inset is given the image of one representative Li_2MnO_3 crystal with all its faces indexed (crystal size: $0.040 \times 0.582 \times 0.792$ mm).

2. Surface characterization of the crystals

The surface morphology of the Li_2MnO_3 crystals was analyzed with a secondary electron scanning microscope. The crystal surface is flat with some terraces and islands, as shown by the scanning electron microscopy image given in Figure S2a in supporting information. Auger Electron Spectroscopy analyses were performed on the crystal surface in order to evaluate the homogeneity in terms of chemical composition. The excitation beam was focused on three target dots on the crystal surface as highlighted by red crosses in Figure S2a. The corresponding Auger spectra given in Figure S2b exhibit O KLL (460-520 eV) and Mn LMM (525-645 eV) transitions for all target dots. The C KLL (220-280 eV) transition is related to hydrocarbonated contaminations usually present on the surface of materials. The Li KLL transition located around 36 eV could not be extracted from the signal of the secondary electron background in this energy region. Finally, the Auger mapping in Figure S3 confirms

the homogeneous chemical composition of the material with the even location of the Mn, C and O signals on the whole Li_2MnO_2 surface.

All the XPS core peaks characteristic of the Li_2MnO_3 material (Mn 2p, Mn 3s, O 1s, Li 1s) and of the adventitious hydrocarbon were recorded. The corresponding binding energies and atomic percentages are reported in Table 1.

	B.E. (eV)	At. %
Mn 2p _{3/2}	642.3	14.9
O 1s	529.7	28.9
	531.4	13.0
		41.9
C 1s	285.0	16.0
	286.5	3.8
	287.9	0.6
	288.9	2.2
		22.6
Li 1s	54.4	20.2
	55.3	0.4
		20.6

Table 1. Binding energy (eV) and Atomic percentages (%) of the Mn, O, C and Li elements obtained from XPS spectra of the Li_2MnO_3 crystal.

The Mn 2p spectrum of the bare crystal (before adsorption) is presented in Figure 2. Due to the spin-orbit coupling, the Mn 2p spectrum consists of two main components Mn 2p_{1/2} and Mn 2p_{3/2} located at 654.3 eV and 642.3 eV respectively with an area ratio of 1/2. The “shake-up” satellite is observed for the Mn 2p_{1/2} component at a binding energy higher by 11 eV, whereas that associated to the Mn 2p_{3/2} is merged with the main Mn 2p_{1/2} component. Those binding energies are typical of a manganese atom in a tetravalent oxidation state (Figure S4).^{31, 32} Moreover, the oxidation state of the manganese cation can be further confirmed by

the B.E. splitting value of the Mn 3s core peak (Figure S5). This splitting is 4.5 eV, which is also characteristic of Mn⁴⁺.³³ By this way, we can confirm the unique oxidation state (Mn⁴⁺) of the manganese ions at the (001) crystal surface. The other core peaks, O 1s and Li 1s, are presented and discussed in the Figure S6. They are in accordance with expectations.

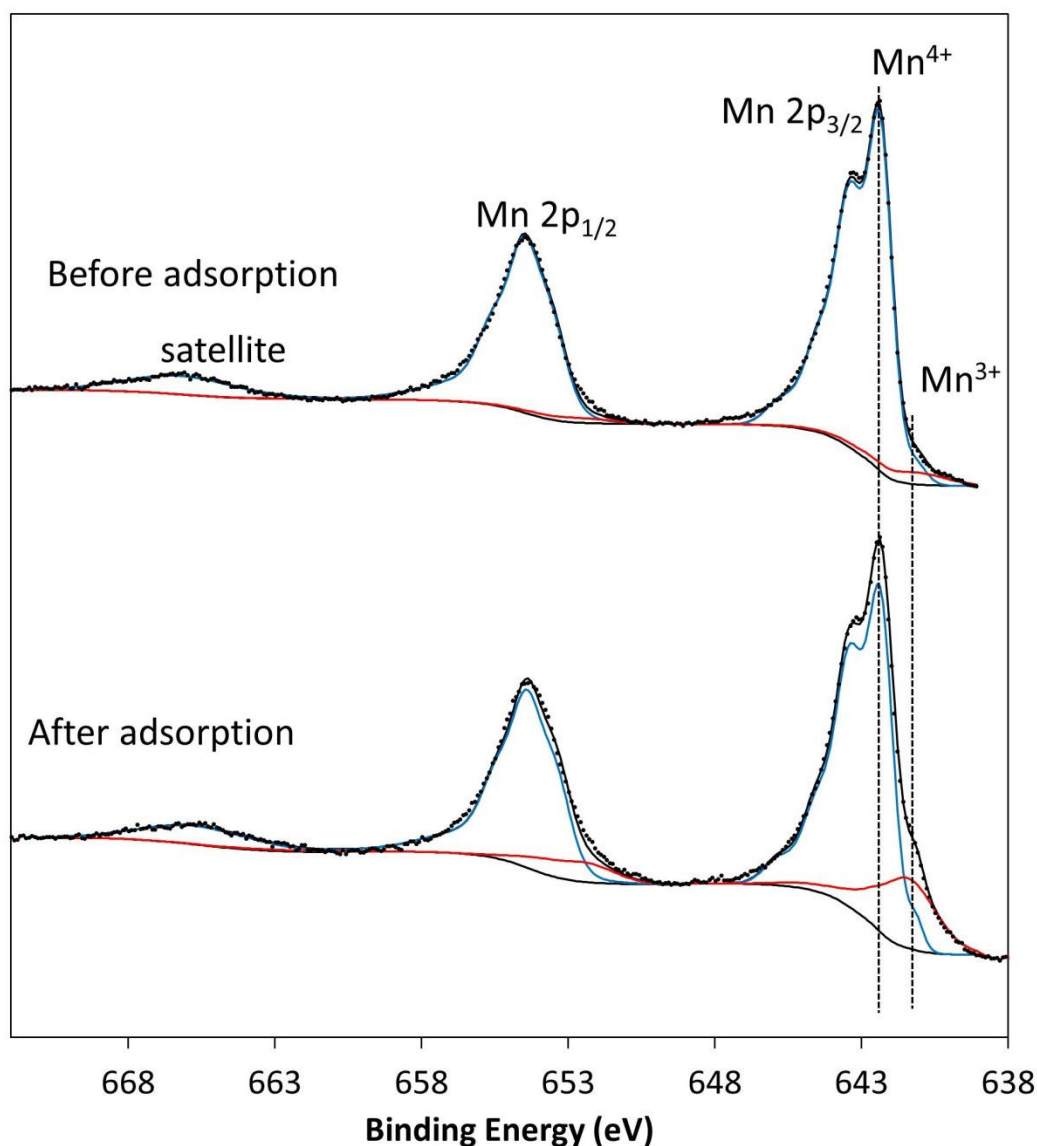


Figure 2. Mn 2p core peaks for the Li₂MnO₃ crystal, before surface cleaning (top spectrum) and after SO₂ adsorption (bottom spectrum). Black dots are experimental data, the red curve is associated to Mn³⁺ signal and the blue curve to Mn⁴⁺.

3. Calculations of the electronic structures

a) Bulk

The structural optimization of an ideal Li_2MnO_3 bulk was performed in the monoclinic space group C2/m. The computed lattice parameters ($a = 4.98 \text{ \AA}$, $b = 8.63 \text{ \AA}$, $c = 5.08 \text{ \AA}$ and $\beta = 109.36^\circ$) are in good agreement with experimental values (the relative difference is less than 1.5%). Figure 3 gives the computed total density of states (DOS) calculated as the sum of projected DOS on O 2s, O 2p and Mn 3d atomic orbitals modulated by the photoionization cross sections from Scofield work¹⁷, compared with the XPS valence spectrum of Li_2MnO_3 . The calculated spectrum shows two main regions, one around -18 to -16 eV assigned to the O 2s levels and the second between -6 eV and the Fermi level corresponding to the contribution of the O 2p and Mn 3d levels. The qualitative agreement between the experimental and the theoretical spectra, considering in particular the width of the second band confirms the choice of the U value for the DFT+U calculations. The computed magnetic moment of Mn atoms is $3.2 \mu_B$ which agrees well with formal Mn^{4+} species in Li_2MnO_3 (see Supporting Information, Table S1).

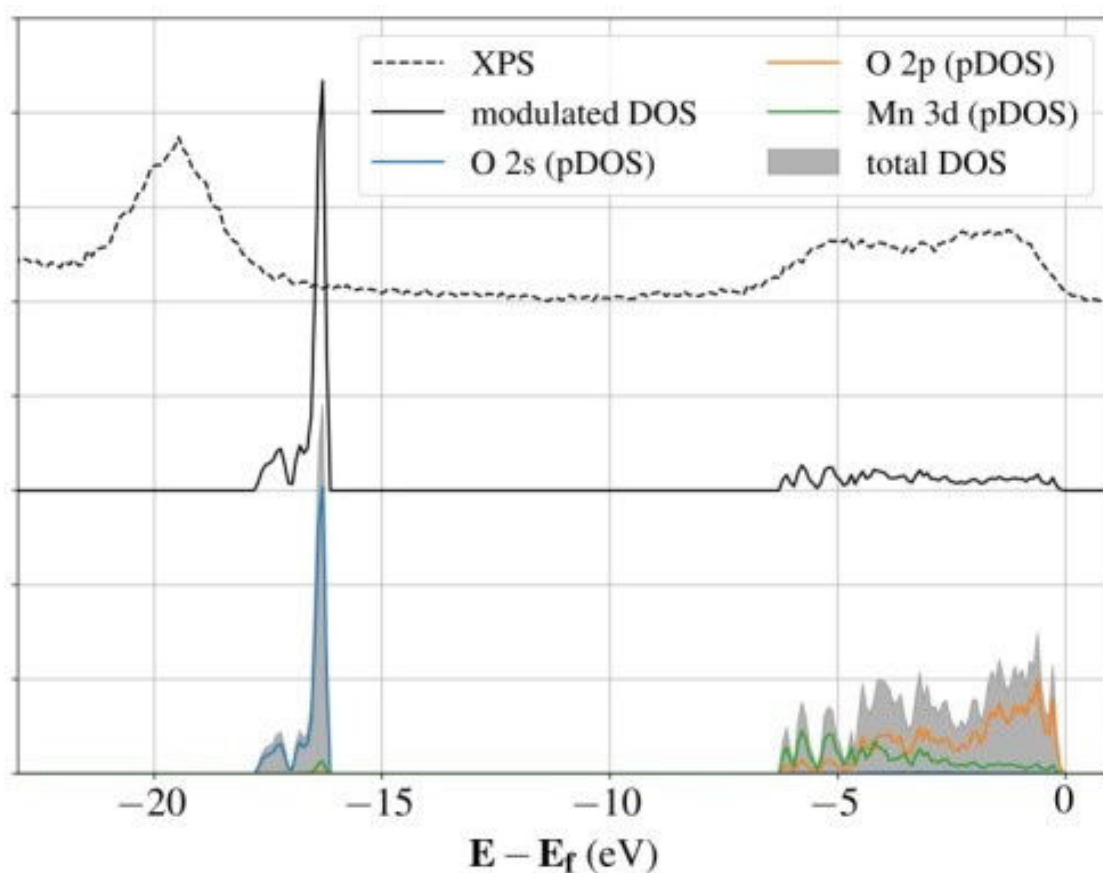


Figure 3. XPS valence band (dashed line), density of states (DOS) modulated by photoionization cross-sections (solid line) and projected density of states (pDOS) on O 2s, O 2p and Mn 3d atomic orbitals.

b) Bare slab

An exhaustive theoretical investigation of Li₂MnO₃ surfaces was carried out by Shin and Persson³⁴ who computed the surface formation energies of all low index surfaces with several terminations when relevant. Among them, we focused on the (001) surface with two different terminations as described in Figure 4. The (001) surface, classified as Tasker type III, is perpendicular to the stacking direction and is commonly expected for such a layered material. Four different types of (001) crystallographic planes exist, containing alternately oxygen anions only, Li⁺ and Mn⁴⁺ cations ordered in octahedral sites in such a way that Li/Mn is 1/2, oxygen anions only, and finally Li⁺ cations only.³⁰ We investigated two different terminations (001)-O and (001)-Li. First, in the (001)-O model (see Figure 4b), the last atomic layer contains only oxygen atoms. A symmetric slab model was built in order to remove the surface dipole moment. Second, the (001)-Li model (see Figure 4c) corresponds to a redistribution of

half of the lithium atoms of the last atomic layer on both sides of the model in order to remove the surface dipole. On the last atomic layer, one third of the Li atoms are in octahedral sites while the other two thirds are in two types of tetrahedral sites, one of which occupied by manganese atoms in the bulk structure³⁴. It was the most stable (001)-Li surface model calculated among all the systems considered by Shin and Persson³⁴ and we obtained a surface formation energy of 0.85 J.m^{-2} (compare to 0.98 J.m^{-2} obtained by Shin and Persson³⁴).

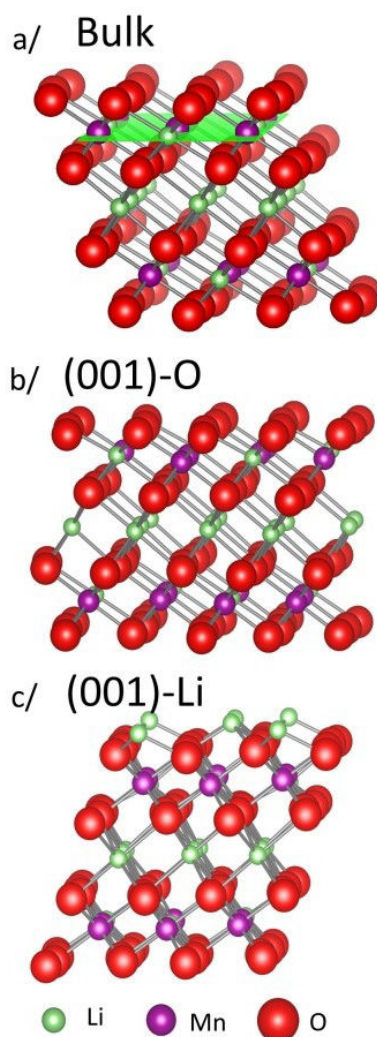


Figure 4. (a): Bulk structure of Li_2MnO_3 , with an example of the (001) lattice plane (green). (b) and (c) give the side views of the first atomic layers of the O-terminated (001), called (001)-O, and the reconstructed Li-terminated (001), called (001)-Li, surfaces. The calculations on the adsorbed surfaces were done on the top layer of models b and c.

In the case of both (001) surface models, the octahedral environment of Mn atoms was conserved after the structural relaxation. On the top surface layers of the (001)-O surface, Mn-O bond lengths lie between 1.87 and 1.96 Å, in comparison to 1.93 Å in the bulk structure, and are associated to a tiny packing of these two first atomic layers. They remain unchanged in deeper atomic layers as well as in the (001)-Li surface. As a consequence, the electronic structure of the two models is really close to that of the bulk phase and all the manganese atoms present a magnetic moment of 3.2 μ_B as expected for Mn⁴⁺ within the bulk. The density of states (DOS) of the two surface models are provided and compared to the bulk DOS in supporting information, Figure S7.

B. Surface reactivity with SO₂ gas probe

1. Surface characterization of the crystals after adsorption

The surface reactivity of Li₂MnO₃ was investigated through the adsorption of an SO₂ gas probe and the materials obtained after the adsorption are characterized by XPS and AES. Table 2 gives the atomic percentages of the elements deduced from the XPS analysis. The surface stoichiometry (Li_{1.36}MnO_{1.97}) is close to that observed before adsorption. The actual SO₂ adsorption is confirmed through the detection of Sulfur and the S 2p spectrum is shown in Figure 5. It consists of a 2p_{3/2}-2p_{1/2} doublet due to the spin-orbit coupling. We observed a unique doublet with an S 2p_{3/2} binding energy of 169.2 eV assigned to SO₄²⁻ species as reported by Andreu *et al.*¹² The S/Mn ratio extracted from the chemical analyses is equal to 0.1.

As a result of the SO₂ adsorption, the O 1s core peak (Figure 5) presents a significant increase of the component located at 531.9 eV due to the oxygen atom from the adsorbed SO₂ gas probe (as shown in Supporting Information, Figure S6). No obvious modification of the Li 1s core peak (Figure S6) has been observed after adsorption. However, we can notice on Figure 2 the appearance of a shoulder at 641.4 eV on the Mn 2p_{3/2} peak, which is characteristic of the Mn³⁺ cation. As highlighted in Supporting Information, Figure S6, the Mn 3p envelope is also modified after adsorption with the presence of Mn³⁺. On the Mn 3s peaks, we observed a slight shift of the splitting energy value, from 4.5 to 4.8 eV, after the adsorption (Figure S5). Even if this shift evolves in the way of an increase of the Mn³⁺

oxidation state content, it is not as significant as the evolution of the Mn 2p core peaks. But, on the basis of the fact that the Mn 2p spectra are more representative of the surface than the Mn 3s spectra, we could suggest that the Mn⁴⁺ cations are mainly reducible at the extreme surface after the SO₂ adsorption. Using Li₂MnO₃ and Mn₂O₃ as references for Mn⁴⁺ and Mn³⁺ species respectively, it was possible as described in details in Figure S4 to quantify the Mn³⁺ content, i.e. 4% ± 2% before adsorption and 19% ± 3% after adsorption.

	B.E. (eV)	%
Mn 2p_{3/2}	642.3	14.0
O 1s	529.8	27.6
	531.9	13.2
		40.7
C 1s	285.0	18.3
	285.6	2.6
	286.7	1.3
	288.7	1.5
		23.6
S 2p	169.2	1.7
Li 1s	54.5	20.0

Table 2. Binding energy (B.E.) of the core peaks and atomic percentages of the elements determined from XPS analyses after SO₂ adsorption.

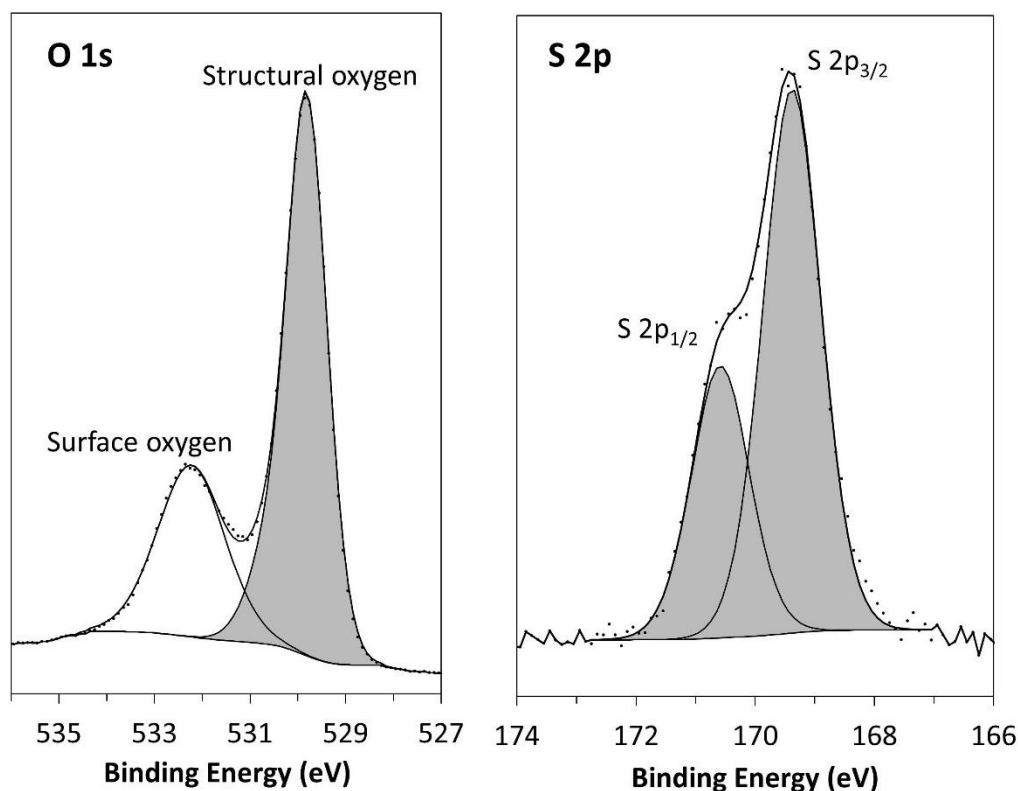


Figure 5. O 1s (left) and S 2p (right) core peaks after SO_2 adsorption reaction on the Li_2MnO_3 crystal.

The XPS analyses have shown that only sulfate species are observed on the (001) crystal surface, which suggests a redox adsorption process between the SO_2 gas probe and the material surface. This adsorption mechanism implies for charge compensation the reduction of the manganese cations sitting at the upper surface which was evidence on the Mn 2p spectra after SO_2 adsorption. As these analyses, performed twice on three adsorbed samples, have been shown reproducible, we conclude that adsorption is homogenous on the whole crystal surface. Nevertheless, as the XPS spot size is of $400 \times 700 \mu\text{m}^2$, Auger electron spectroscopy analyses were also performed on the same samples in order to probe the sulfur adsorption and its distribution at nanoscale ($5 \times 5 \text{ nm}$ lateral resolution) (Figure 6).

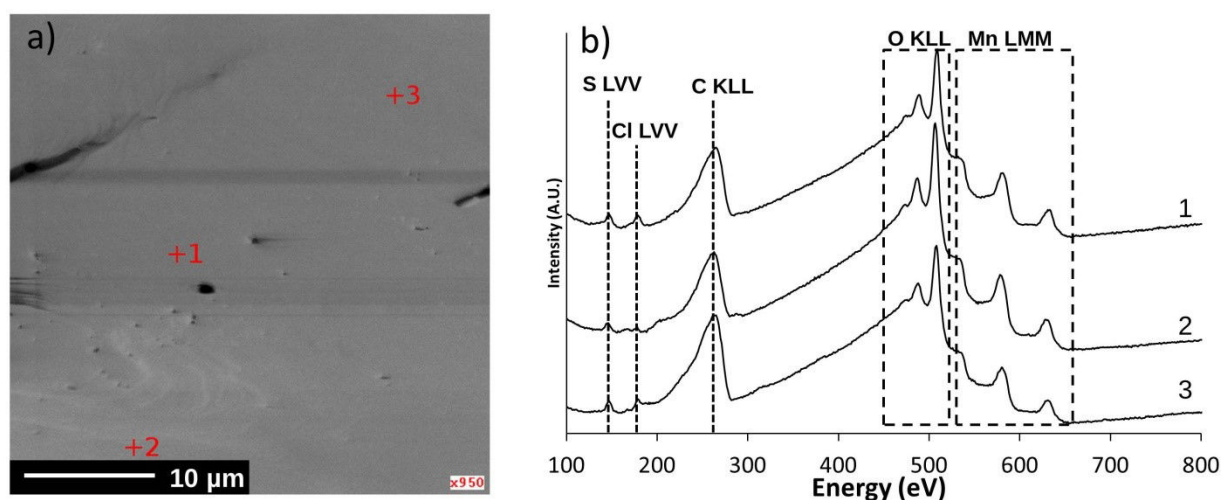


Figure 6. AES analyses of a Li_2MnO_3 crystal after SO_2 adsorption: (a) SEM image of the Li_2MnO_3 crystal surface with the analysed zones indicated by red crosses, (b) the corresponding Auger spectra.

The adsorption of sulfur is confirmed in the three zones with the detection of the S LVV transition at 140-150 eV³⁵, C KLL, O KLL and Mn MNN transitions are also detected at 220-280 eV, 460-520 eV and 525-645 eV respectively³⁵. Chlorine was also detected at 173-183 eV which probably comes from residues of the LiCl precursor. In addition, AES chemical mapping was carried out (Figure 7) in order to characterize the spatial elemental distribution of Mn, S and O on the whole crystal surface. The comparison of the individual chemical maps associated to Mn and S clearly confirms the homogeneity of the distribution of all the elements.

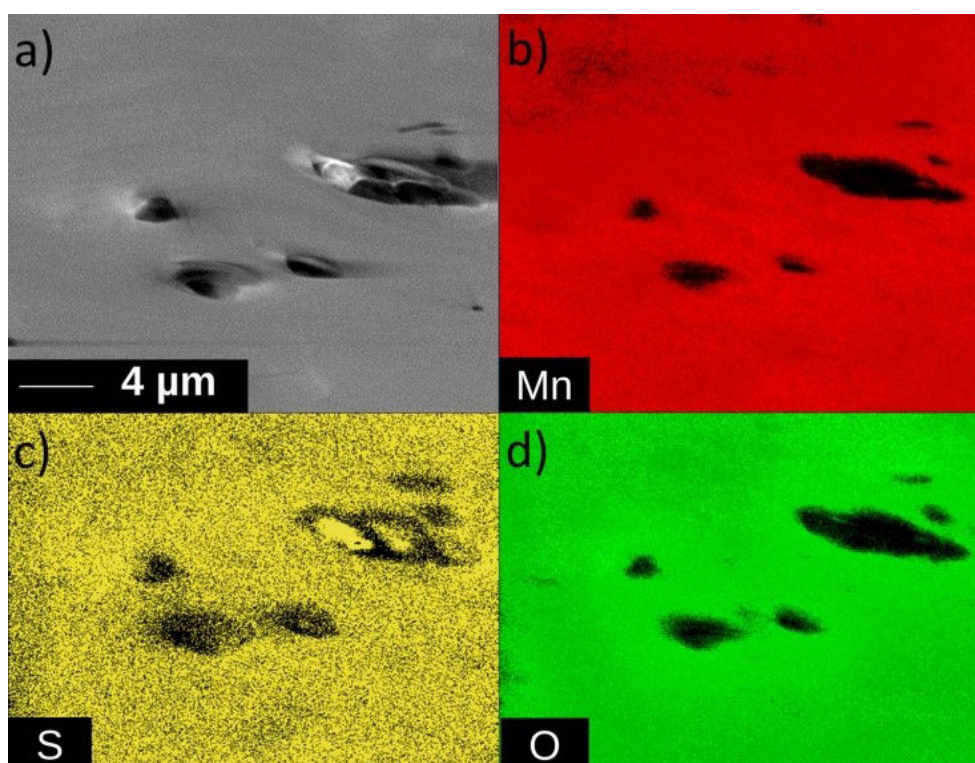


Figure 7. Auger chemical mapping of a Li_2MnO_3 crystal surface after SO_2 adsorption: (a) SEM image of the analysed area with the corresponding (b) Mn, (c) S and (d) O maps.

2. Calculations of the electronic structures

Calculations of the adsorption of an SO_2 probe molecule were performed on the two surface models described below. Sulfite and sulfate sites were probed in an exhaustive way by considering all nonequivalent oxygen atoms at the last atomic layer of the surface. In the starting structures, the SO_2 molecule is placed to obtain either a tetrahedral or a trigonal environment for the sulfur atom in the case of sulfate or sulfite sites, respectively. The initial $\text{S-O}_{\text{struct}}$ bond lengths, where O_{struct} is an oxygen atoms belonging to the slab, were set to 1.55 Å. We present hereafter the results obtained for the most stable sulfite and sulfate adsorptions for each surface model (see Table 3). The structures obtained after relaxation of the systems are depicted in Figure 8. The adsorption energies have been calculated from equation (2) and the electronic transfers, Δq_{SO_2} , from the SO_2 molecule toward the surface, were deduced from a Bader charges analysis. The local geometry of the adsorbed species is characterized using the Gillespie notation where AX_4 , AX_3E_1 and AX_3 stand for tetrahedral, pyramidal and trigonal planar geometries respectively.

Whatever the surface model, the most stable mode of adsorption corresponds to the formation of the sulfate, as revealed by the lower adsorption energy. It is associated with a charge transfer of 0.95 to 1.22e corresponding to a redox reaction. The S-O_{struct} bond lengths are in the range of 1.51 to 1.58 Å for the sulfate species, which are common values for S-O bonds, whereas the S-O bond lengths are 1.51 Å for isolated SO₄²⁻ or SO₃²⁻ at the same calculation level. The range of the adsorption energies associated to the bond length indicates that the SO₂ molecule is chemisorbed on the surface. The electronic transfer associated to the formation of sulfate species leads to the reduction of either the first atomic layer or the subsurface layer. In the case of the (001)-O surface, the excess of electron coming from the SO₂ molecule is delocalized on the whole first oxygen layer at the top of the surface. In the case of the (001)-Li surface, the electronic transfer involves several manganese atoms of the subsurface layer. The magnetic moments of these manganese atoms increase from 3.2 to 3.7 μ_B corresponding to a reduction from Mn⁴⁺ to an intermediate Mn^{3+/4+} species.

These results agree with the interpretation of, both, the shift of the Mn 3s XPS core peaks and the shoulder at low B.E. on the Mn 2p spectrum corresponding to a reduction of the manganese atoms of the surface after the adsorption of the SO₂ molecule.

Although less energetically favorable, it is also interesting to consider the mechanisms associated to adsorption as sulfite species:

In the case of the (001)-Li surfaces, these species are stabilized by secondary interactions with Li atoms on the surface layer (dashed lines in Figures 8d) and exhibit a weak electronic transfer from the surface toward the SO₂ molecule, associated to an acid-base process. After adsorption, the electronic structure of atoms belonging to the surface is unchanged.

In the case of the (001)-O surface, we identify a new adsorption process based on our previous works. As there is no cation on the last atomic layer to stabilize a sulfite specie with secondary interactions, the adsorbed species relaxes toward a trigonal planar AX₃ geometry in order to minimize the O-O repulsions. The adsorption leads to a large charge transfer of 1.27e- which indicates a redox electronic process and which is delocalized on the whole first oxygen atoms layer at the top of the surface. In the case of sulfite species, S-O_{struct} bond lengths are in the range of 1.67 to 1.72 Å while intramolecular bond lengths are still between

1.51 and 1.57 Å. Because of the polarity of this surface, the adsorption energies might be overestimated, but the main result here is that without Li cations on the last surface layer, sulfate species are still the most thermodynamically favored species which reinforce the results obtained on the (001)-Li surface and the agreement with the experimental measures.

	Site	E_{ads} (eV)	Δq_{SO_2}	Geometry
(001)-O	Sulfate	-4.04	1.22	AX ₄
	Sulfite	-1.75	1.27	AX ₃
(001)-Li	Sulfate	-2.1	0.95	AX ₄
	Sulfite	-1.7	-0.42	AX ₃ E ₁

Table 3. Adsorption energies E_{ads} in eV, charge transfer Δq_{SO_2} from the SO₂ molecule towards the surface, for the surface models and for the most stable adsorption sites. The geometry column refers to the local arrangement of oxygen atoms around the sulfur atom according to Gillespie notation.

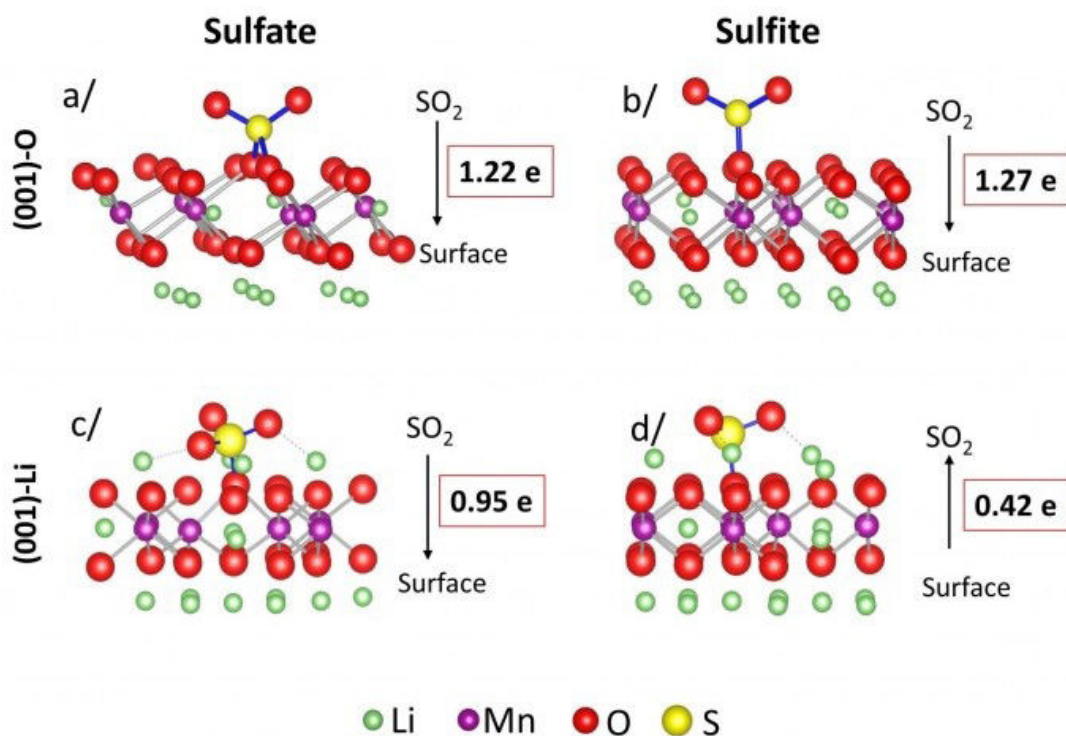


Figure 8. Structure obtained after the relaxation of the atomic position for the most stable SO₂ adsorption on the two surface models and the corresponding charge transfer from the SO₂ molecule towards the surface. Sulfite and sulfate adsorptions are depicted on the right and on the left sides of the Figure, respectively. (a) and (b) sulfate and

sulfite adsorption on the (001)-O surface, respectively. (c) and (d) sulfate and sulfite adsorption on the (001)-Li surface, respectively.

IV. Conclusion

The surface reactivity of a (001) oriented Li_2MnO_3 crystal was investigated through the adsorption of SO_2 gas probes, at the nanoscale from AES and first principle calculations, and at the micro-scale from SEM and XPS characterization techniques. Li_2MnO_3 crystals were synthesized by a solid path synthesis followed by a slow cooling of the samples in order to obtain large enough crystals to be able to focus the XPS beam on the top (001) surface of one of them. A chemical mapping of the surface after adsorption showed a uniform distribution of the adsorbed species. Moreover, XPS and first principle calculations evidence the energetically favorable formation of sulfate species associated to a redox process involving the reduction of manganese atoms of first surface layers of the material. The reduction of these atoms was confirmed both by the shift of the splitting value of the Mn 3s XPS core peak and by the increase of the magnetic moments of manganese atoms computed by first principle calculations. This surface reactivity can be associated to the presence of Mn^{4+} species in this material. Our strategy which combines experimental and theoretical investigation has thus proven to be relevant. Future work will focus on other valence state of manganese atoms (Mn^{3+} or mixed valence states) in order to obtain a wider overview of the relationship between the surface reactivity and the valence state of transition metals at the surface of the material.

V. Supplementary information

A. The slab model

Figure S1 gives a schematic view of the slab model commonly used in order to investigate a surface system in 3D periodic codes such as VASP. Here, the vectors $\vec{a}$ and $\vec{c}$ represent the unit cell used in the calculation. Note that in this case the slab is different from that commonly used to describe the crystallographic structure of the layered oxides A_xMO₂ (A = Li, Na, K), i.e., the structural block MO₂ containing two oxygen atomic layers and one transition metal layer.

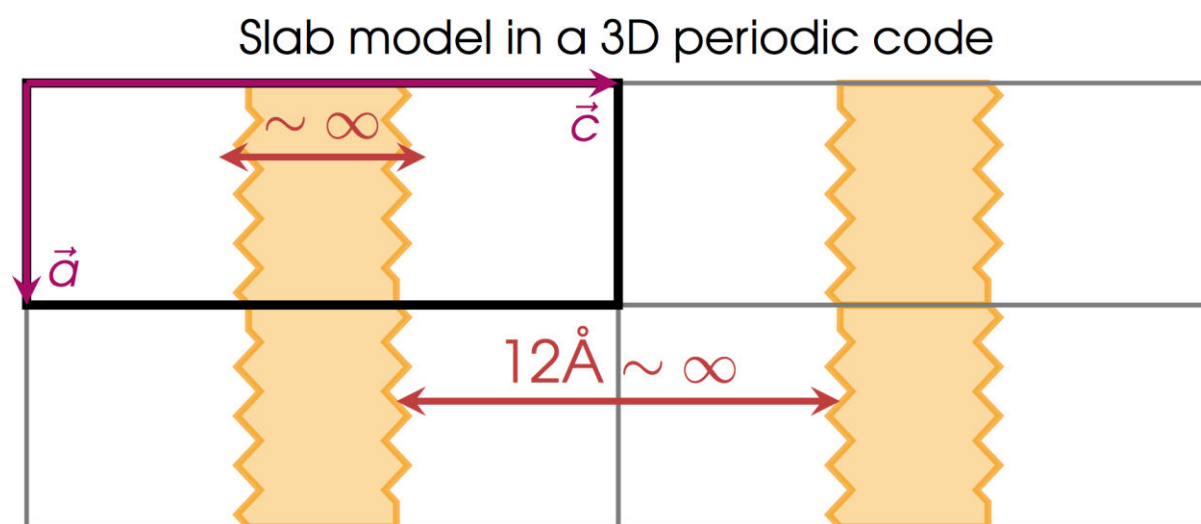


Figure S1. schematic view of the slab model. The periodic unit used in the calculations is defined by the vectors $\vec{a}$ and $\vec{c}$. The orange part corresponds to the material while the white part is vacuum.

Here, the slab is a slice of material corresponding to the smallest crystallographic unit that allows to reproduce both: (i) in its center, the properties of the atoms of an infinite bulk system; (ii) on its edges, the properties of the surface atoms. The slab has therefore to be thick enough to satisfy these conditions but thin enough to be able to run the calculations. The slab surface is perpendicular to a given crystallographic direction and defined by the corresponding Miller indices (hkl). The slab is built by a stacking of atomic layers perpendicular to the given crystallographic direction. Moreover, an empty space has to be

introduced on both sides of the slab in the unit cell used for the calculations, in order to make the interactions between two images of the surface vanish in the periodic system.

B. Auger Electron Spectroscopy nanoprobe analyses

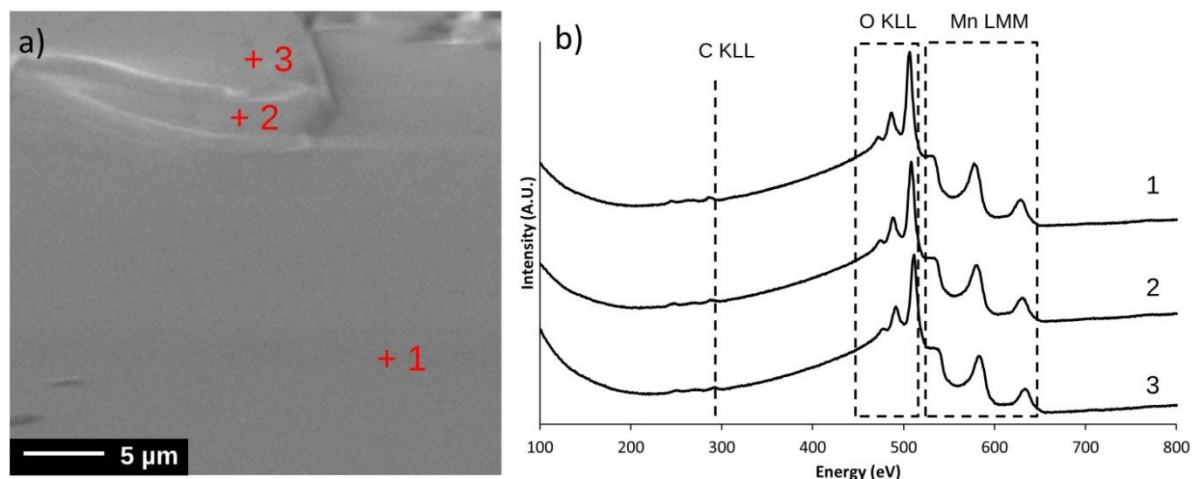


Figure S2. AES analyses of a Li_2MnO_3 crystal before SO_2 adsorption: (a) SEM image with the analyzed target dots (red crosses) with (b) the corresponding Auger spectra.

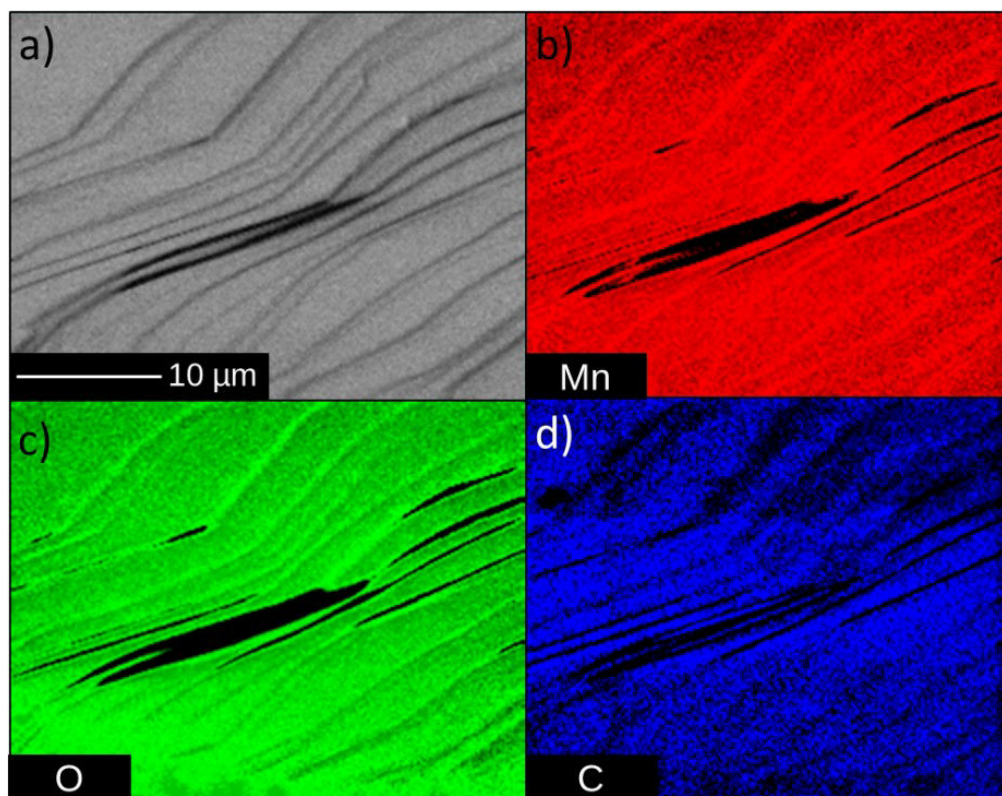


Figure S3. Auger chemical mapping of a Li_2MnO_3 crystal before SO_2 adsorption: (a) SEM image of the analyzed area with the corresponding (b) Mn, (c) O and (d) C maps.

C. XPS Characterization

1. Mn 2p core peaks

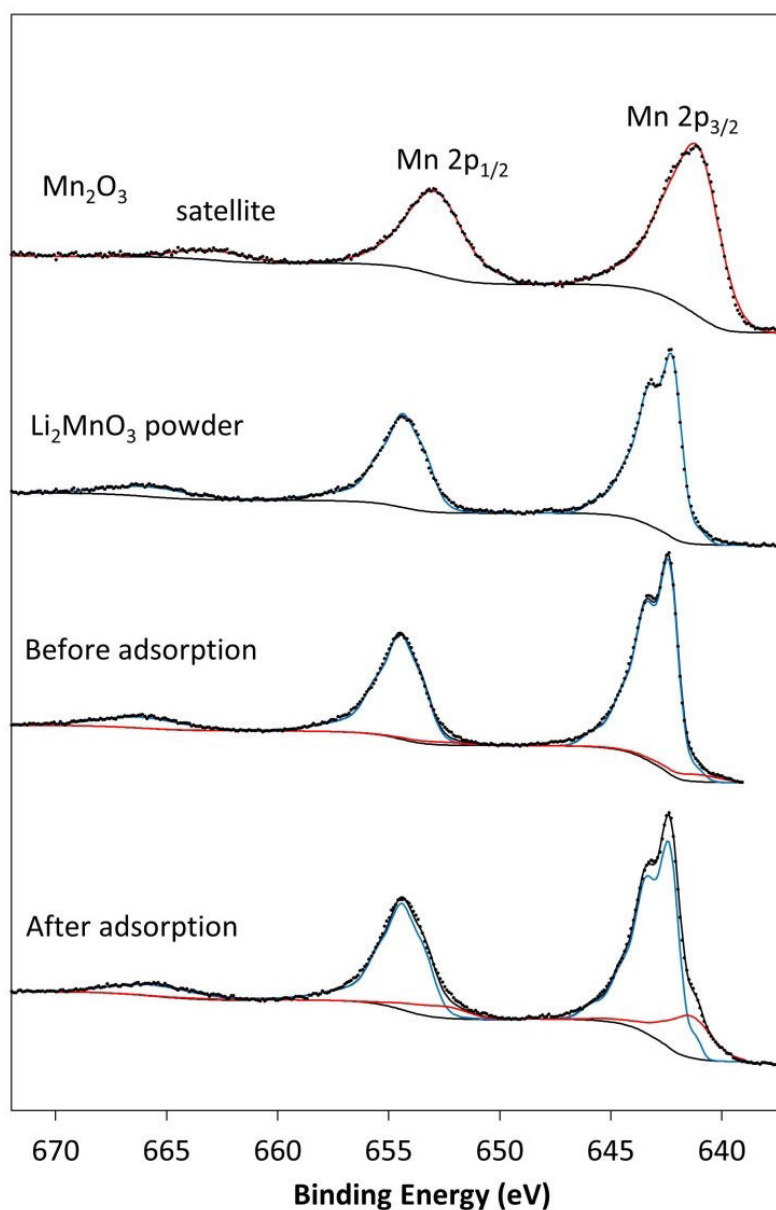


Figure S4. Mn2p core peaks of reference materials, Mn_2O_3 (Mn^{3+}) and Li_2MnO_3 (Mn^{4+}) powder, compared to those of the Li_2MnO_3 crystal, before and after SO_2 adsorption. The Mn^{4+} and Mn^{3+} components used to fit the experimental Mn 2p spectra recorded for the Li_2MnO_3 crystal (before and after adsorption) are the experimental spectra recorded for the Li_2MnO_3 powder (blue line) and for Mn_2O_3 (red line), respectively

The figure S4 presents Mn2p core peaks of reference compounds, Mn₂O₃ and Li₂MnO₃ as powders, corresponding respectively to high spin Mn³⁺ and Mn⁴⁺ in octahedral fields as in Li₂MnO₃ crystal. The Mn₂O₃ Mn 2p core peak has a Mn 2p_{3/2} maximum at 641.1 eV and a Mn 2p_{1/2} maximum at 652.9 eV and its satellite at 665 eV. The Li₂MnO₃ Mn 2p core peak has a Mn 2p_{3/2} maximum at 642.3 eV and a Mn 2p_{1/2} maximum at 654.5 eV and its satellite at 666.2 eV. The Li₂MnO₃ crystal Mn 2p core peaks obtained before and after SO₂ adsorption are shown in Figure S4, their decomposition was performed considering the experimental spectra recorded for the reference materials, with a position constrain of ± 0.2 eV, a full width at half maximum constrain of $\pm 10\%$ and an area constrain of $\pm 10\%$. Thus, the proportion of Mn³⁺ and Mn⁴⁺ could be determined.

2. Mn 3s core peaks

The Figure S5 shows the Mn 3s core peak of crystal before and after SO₂ adsorption. Actually, the exchange interaction of Mn 3s and 3d electrons leads to two photoemission final states and to a splitting of the Mn 3s peak in two components for which the B.E. splitting value is directly related to the Mn oxidation state. The B.E. splitting, for Mn⁴⁺, Mn³⁺ and Mn²⁺ are respectively 4.5 eV, 5.5 eV and 6.5 eV [31], [32]. The splitting is 4.5 before adsorption and 4.8 eV after adsorption.

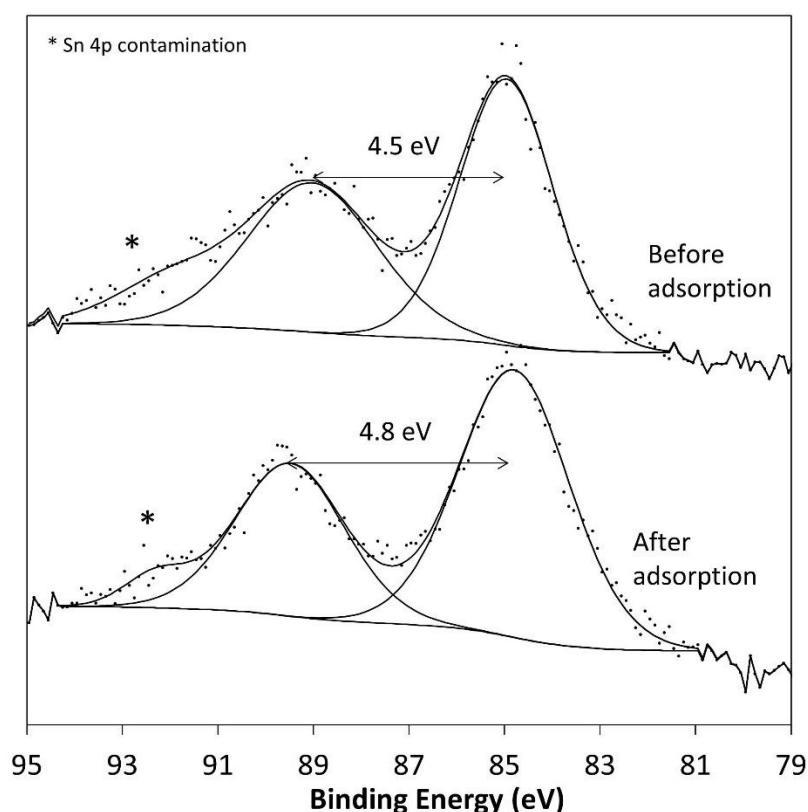


Figure S5. Mn 3s core peaks of Li_2MnO_3 crystal, before and after SO_2 adsorption.

3. O 1s and Mn 3p core peaks

The O 1s spectrum given in Figure S6 exhibits three contributions, the first at ~ 529.7 eV which is associated to the structural oxygen anions, the second at ~ 531.5 eV which corresponds to the oxygen anions of the extreme surface with a deficient coordination [1] and the third at ~ 533 eV which is attributed to the oxygen atoms issued from absorbed species. Only the structural oxygens are used to calculate the material stoichiometry. The Li 1s core peak exhibits a peak at 54.4 eV associated to Li^+ in Li_2MnO_3 (Figure S6). The stoichiometry obtained from XPS analysis is $\text{Li}_{1.3\pm 0.3}\text{MnO}_{1.9\pm 0.1}$.

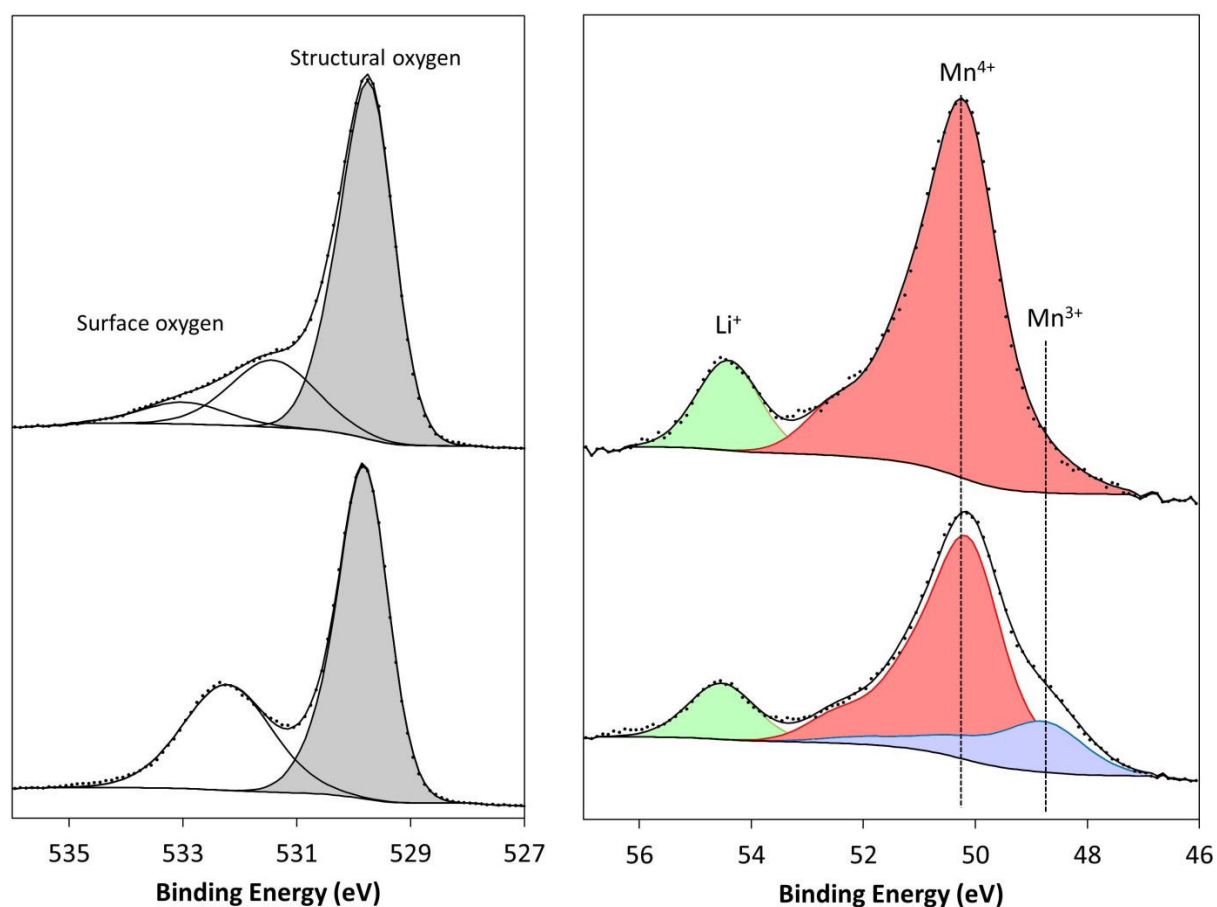


Figure S6. O 1s core peaks (left) and Li 1s and Mn 3p core peaks (right) of Li_2MnO_3 crystal, before (top panel) and after (bottom panel) SO_2 adsorption.

D. Manganese magnetic moment

The aim of the following calculations is to provide a magnetic moment scale in order to be able to describe the formal oxidation degrees of manganese atom in the studied material. Although, these formal charges do not reflect the total electronic density surrounding an atom, they are common tools in order to describe redox processes taking place. Moreover, the magnetic moments are good descriptors of these formal charges. Thus the values obtained below were used as reference values for the considered oxidation degrees of manganese atoms.

The results given hereafter have been obtained with VASP, at the same calculation level than those previously described for Li_2MnO_3 in the main part of the paper. We used a PAW formalism and the GGA DFT functional proposed by Perdew and Wang [20], [21], with plane

waves values of 700eV. The Hubbard-U model is the Dudarev implementation with a U_{eff} parameter of 5 eV.

The MnO, Mn₂O₃, and MnO₂ materials are characterized by manganese atoms in octahedral sites, respectively at the +II, +III and +IV oxidation state. The k-points grids used were a mesh of $3 \times 3 \times 3$ for MnO and Mn₂O₃, and of $3 \times 3 \times 6$ for MnO₂.

	MnO [36]		Mn ₂ O ₃ [37]		MnO ₂ [38]	
System	Cubic		Orthorhombic		Tetragonal	
Space group	225 (Fm $\bar{3}$ m)		61 (Pbca)		136 (P4 ₂ /mmn)	
a (Å) theoretical exp.	4.509	4.446	9.583	9.416	5.186	4.398
b (Å) theoretical exp.	4.509	4.446	9.610	9.423	5.081	4.398
c (Å) theoretical exp.	4.509	4.446	9.611	9.404	2.933	2.873
γ	90		90		90	
μ_B (Mn)	4.7		4.1		3.4	

Table S1. Lattice parameters of calculated MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ materials and the manganese atoms magnetic moment.

Références bibliographiques

- [1] H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song, et V. S. Battaglia, « Correlation between dissolution behavior and electrochemical cycling performance for LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-based cells », *J. Power Sources*, vol. 207, p. 134-140, juin 2012.
- [2] Y. Oh, D. Ahn, S. Nam, et B. Park, « The effect of Al₂O₃-coating coverage on the electrochemical properties in LiCoO₂ thin films », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, n° 7, p. 1235-1240, oct. 2009.
- [3] S. Oh, J. K. Lee, D. Byun, W. I. Cho, et B. Won Cho, « Effect of Al₂O₃ coating on electrochemical performance of LiCoO₂ as cathode materials for secondary lithium batteries », *J. Power Sources*, vol. 132, n° 1-2, p. 249-255, mai 2004.
- [4] Y. Huang *et al.*, « A modified Al₂O₃ coating process to enhance the electrochemical performance of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ and its comparison with traditional Al₂O₃ coating process », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 24, p. 8267-8274, déc. 2010.
- [5] N. Machida, J. Kashiwagi, M. Naito, et T. Shigematsu, « Electrochemical properties of all-solid-state batteries with ZrO₂-coated LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ as cathode materials », *Solid State Ion.*, vol. 225, p. 354-358, oct. 2012.
- [6] S. Verdier, L. E. Ouatani, R. Dedryvère, F. Bonhomme, P. Biensan, et D. Gonbeau, « XPS Study on Al₂O₃- and AlPO₄-Coated LiCoO₂ Cathode Material for High-Capacity Li Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 12, p. A1088-A1099, janv. 2007.
- [7] L. Yang, M. Takahashi, et B. Wang, « A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 16, p. 3228-3234, avr. 2006.
- [8] N. Andreu, I. Baraille, H. Martinez, R. Dedryvère, M. Loudet, et D. Gonbeau, « New Investigations on the Surface Reactivity of Layered Lithium Oxides », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 38, p. 20332-20341, sept. 2012.
- [9] G. Vallverdu, M. Minvielle, N. Andreu, D. Gonbeau, et I. Baraille, « First principle study of the surface reactivity of layered lithium oxides LiMO₂ (M = Ni, Mn, Co) », *Surf. Sci.*, vol. 649, p. 46-55, juill. 2016.
- [10] W. Tang, H. Kanoh, X. Yang, et K. Ooi, « Preparation of Plate-Form Manganese Oxide by Selective Lithium Extraction from Monoclinic Li₂MnO₃ under Hydrothermal Conditions », *Chem. Mater.*, vol. 12, n° 11, p. 3271-3279, nov. 2000.
- [11] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Mannesiez, F. Weill, et C. Delmas, « Different oxygen redox participation for bulk and surface: A possible global explanation for the cycling mechanism of Li_{1.20}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂ », *J. Power Sources*, vol. 236, p. 250-258, 2013.
- [12] M. Sathiya *et al.*, « Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes », *Nat Mater.*, vol. 12, n° 9, p. 827-835, sept. 2013.
- [13] D. Foix, M. Sathiya, E. McCalla, J.-M. Tarascon, et D. Gonbeau, « X-ray Photoemission Spectroscopy Study of Cationic and Anionic Redox Processes in High-Capacity Li-Ion Battery Layered-Oxide Electrodes », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 2, p. 862-874, janv. 2016.
- [14] N. Andreu, D. Flahaut, R. Dedryvère, M. Minvielle, H. Martinez, et D. Gonbeau, « XPS Investigation of Surface Reactivity of Electrode Materials: Effect of the Transition Metal », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 12, p. 6629-6636, avr. 2015.

- [15] G. Vallverdu, M. Minvielle, N. Andreu, D. Gonbeau, et I. Baraille, « First principle study of the surface reactivity of layered lithium oxides LiMO₂ (M = Ni, Mn, Co) », *Surf. Sci.*, vol. 649, p. 46-55, juill. 2016.
- [16] G. Kresse et J. Furthmüller, « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 16, p. 11169-11186, oct. 1996.
- [17] G. Kresse et J. Hafner, « Ab initio », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 20, p. 14251-14269, mai 1994.
- [18] J. P. Perdew *et al.*, « Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 11, p. 6671-6687, sept. 1992.
- [19] J. P. Perdew et Y. Wang, « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 23, p. 13244-13249, juin 1992.
- [20] G. Kresse et D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 3, p. 1758-1775, janv. 1999.
- [21] R. F. W. Bader, « Atoms in molecules », *Acc. Chem. Res.*, vol. 18, n° 1, p. 9-15, janv. 1985.
- [22] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, et A. P. Sutton, « Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 3, p. 1505-1509, janv. 1998.
- [23] F. Zhou, M. Cococcioni, C. Marianetti, D. Morgan, et G. Ceder, « First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U », *Phys. Rev. B*, vol. 70, n° 23, déc. 2004.
- [24] Y. Koyama, H. Arai, I. Tanaka, Y. Uchimoto, et Z. Ogumi, « Defect Chemistry in Layered Li M O₂ (M = Co, Ni, Mn, and Li_{1/3} Mn_{2/3}) by First-Principles Calculations », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 20, p. 3886-3894, oct. 2012.
- [25] Y. Koyama, I. Tanaka, M. Nagao, et R. Kanno, « First-principles study on lithium removal from Li₂MnO₃ », *J. Power Sources*, vol. 189, n° 1, p. 798-801, avr. 2009.
- [26] « Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni - ass11_biesinger.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.surfacesciencewestern.com/wp-content/uploads/ass11_biesinger.pdf. [Consulté le: 06-janv-2017].
- [27] V. A. M. Brabers, F. M. van Setten, et P. S. A. Knapen, « X-ray photoelectron spectroscopy study of the cation valencies in nickel manganite », *J. Solid State Chem.*, vol. 49, n° 1, p. 93-98, août 1983.
- [28] G. C. Allen, S. J. Harris, J. A. Jutson, et J. M. Dyke, « A study of a number of mixed transition metal oxide spinels using X-ray photoelectron spectroscopy », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 37, n° 1, p. 111-134, 1989.
- [29] J. H. Scofield, « Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 8, n° 2, p. 129-137, janv. 1976.
- [30] Y. Shin et K. A. Persson, « Surface Morphology and Surface Stability against Oxygen Loss of the Lithium-Excess Li₂MnO₃ Cathode Material as a Function of Lithium Concentration », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 38, p. 25595-25602, 2016.
- [31] P. W. Palmberg, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data*. 1972.

- [32] L. Dahéron *et al.*, « Surface Properties of LiCoO_2 Investigated by XPS Analyses and Theoretical Calculations », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 14, p. 5843-5852, avr. 2009.
- [33] S. Sasaki, K. Fujino, et Y. Takéuchi, « X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO , MnO , CoO , and NiO , and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms », *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, vol. 55, n° 2, p. 43-48, 1979.
- [34] S. Geller, « Structure of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $(\text{Mn}_{0.983}\text{Fe}_{0.017})_2\text{O}_3$ and $(\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$ and relation to magnetic ordering », *Acta Crystallogr. B*, vol. 27, n° 4, p. 821-828, avr. 1971.
- [35] W. H. Baur, « Rutile-type compounds. V. Refinement of MnO_2 and MgF_2 », *Acta Crystallogr. B*, vol. 32, n° 7, p. 2200-2204, juill. 1976.

Chapitre 4

Morphology and surface reactivity relationship in the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinel with $x = 0.05$ and 0.10 : A combined first principle and experimental study

Chapitre 4

INTRODUCTION	114
ABSTRACT	115
I. INTRODUCTION	116
II. MATERIALS AND METHODS	117
A. THE TWO SAMPLES $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.10$)	117
B. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM).....	118
C. GAS PROBE ADSORPTION	118
D. X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)	119
E. THEORETICAL CALCULATION	119
III. RESULTS	120
A. BULK CHARACTERIZATION	120
B. SURFACE CHARACTERIZATION	122
1. Before SO_2 adsorption.....	122
2. After SO_2 adsorption.....	126
C. COMPUTATIONAL RESULTS	129
1. Bare surfaces.....	130
2. Surfaces after SO_2 adsorption.....	132
IV. DISCUSSION	136
V. CONCLUSION	138
VI. SUPPLEMENTAY INFORMATION	139
A. MN 2P CORE PEAKS	139
B. MN 3S CORE PEAKS.....	140
C. LI 1S AND MN 3P CORE PEAKS	141
D. MANGANESE MAGNETIC MOMENT	142
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	143

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étendre la stratégie déployée pour l'étude de la réactivité de la surface (001) de Li_2MnO_3 à la spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ qui est un autre matériau de batterie, présentant des ions manganèse de degré d'oxydation +III et +IV avec des proportions dépendant de x . La structure cubique des spinelles induit une morphologie caractéristique des particules constituant le matériau et des faces aisément identifiables par une simple analyse morphologique. Des études expérimentales de ce matériau ont montré que les faces cristallographiques majoritaires [1] sont les faces (001), (111), (110) et (113).

L'étude présentée dans ce chapitre, sous la forme d'un article, reporte l'étude de la réactivité de surface de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ pour deux compositions ($x = 0,05$; $0,10$). Nous avons synthétisé ces deux matériaux et les particules obtenues ont été caractérisés par une analyse morphologique de type SEM qui a permis d'identifier les faces cristallographiques présentes sur ces particules. La composition chimique et le degré d'oxydation des ions manganèses de surface ont été déterminées par XPS avant et après adsorption de la sonde gazeuse SO_2 , montrant une différence de réactivité entre les deux compositions. En complément de ces résultats expérimentaux, une étude théorique complète des 4 faces cristallographiques identifiées a permis de déterminer le degré d'oxydation des ions manganèses d'extrême surface et sous surface. Puis, nous avons modélisé les réactions de l'adsorption de SO_2 sur ces faces. Ces calculs ont permis de mettre en évidence les réactions d'adsorption et de mieux comprendre le rôle du degré d'oxydation des ions manganèse.

La complémentarité des études théorique et expérimentale nous a permis de mettre en évidence le rôle des manganèses +III et +IV dans la réactivité de surface des spinelles

Morphology and surface reactivity relationship in the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinel with $x = 0.05$ and 0.10 : A combined first-principle and experimental study

Ambroise Quesne-Turin^{1,2,3}, Germain Vallverdu^{1,3*}, Delphine Flahaut^{1,3}, Joachim Allouche¹, Laurence Croguennec^{2,3}, Michel Ménétrier^{2,3} and Isabelle Baraille^{1,3}.

¹CNRS/ Univ Pau & Pays Adour, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, 64000, Pau, France

² CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UPR 9048, F-33600 Pessac, France

³ RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France

ABSTRACT

This paper focuses on the surface reactivity of two spinel samples with different stoichiometries and crystal morphologies, namely $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ with $x = 0.05$ and $x = 0.10$. LiMn_2O_4 compounds are good candidates as positive electrode of high power lithium-ion batteries for portable devices. The samples were investigated using both experimental and theoretical approaches. On the experimental point of view they were characterized in depth from XRD, SEM and XPS analyses. Then the reactivity was investigated through the adsorption of (SO_2) gaseous probes, in controlled conditions, followed by XPS characterization. First-principle calculations were conducted simultaneously in order to investigate the electronic properties and the reactivity of relevant surfaces of an ideal LiMn_2O_4 material. The results allow us to conclude that the reactivity of the samples is dominated by an acido-basic reactivity and the formation of sulfite species. Nonetheless, on the $x = 0.05$ sample, both sulfite and sulfate species are obtained, the latter, in lesser extent, corresponding to a redox reactivity. Combining, experimental and theoretical results, this redox reactivity could be associated to the presence of a larger quantity of Mn^{4+} cations on the last surface layers of the material linked to a specific surface orientation.

I. INTRODUCTION

The LiMn_2O_4 spinel material is a good candidate at the positive electrode of high power lithium-ion batteries for portable devices. Its theoretical capacity is approximately 140 mAh.g^{-1} ,¹ as much as LiCoO_2 , still the most commonly used positive electrode of commercialized lithium-ion batteries². Contrary to LiCoO_2 , LiMn_2O_4 is considered as a non-toxic and low cost material with an operating voltage of $4.1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$. The key issue for LiMn_2O_4 is a fast capacity fading upon cycling or storage at a temperature higher than 50°C , which is especially in relationship with the transition metal dissolution into the electrolyte^{3,4}. It is this latter key issue that we want to address by considering the specific reactivity of different surfaces of the spinel structure. As the electrolyte contains different alkyl carbonates as solvents and a Li salt (for instance LiPF_6), different reactions can occur with LiMn_2O_4 . Dissolution of manganese in the electrolyte ($2 \text{ Mn}^{3+}_{(\text{solid})} \rightarrow \text{Mn}^{4+}_{(\text{solid})} + \text{Mn}^{2+}_{(\text{solution})}$) has been significantly observed for LiMn_2O_4 ^{5,6}. In order to circumvent this issue, the use of an alternative electrolyte, such as $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ⁴, or manganese and oxygen atoms substitutions by aluminum and fluorine atoms³, respectively, was considered and lead to an improvement of cycling properties at high temperature. Even if more limited, the LiMO_2 layered oxides ($\text{M} = \text{Mn, Ni, Co}$) suffer also from transition metal dissolution. To improve their electrochemical performance at high potential, the formation of a coating with Al_2O_3 for example has been revealed as a fruitful method to modify the surface reactivity of the material toward the electrolyte. Previously, we studied on the basis of XPS analysis and first-principal calculations, the surface reactivity of LiCoO_2 and NMC materials and the effect of a Al_2O_3 coating⁷⁻⁹ versus gaseous probes. We evidenced that the amount of adsorbed species and their adsorption mode (redox and/or acid/base) are governed by the nature of the transition metal of the electrode material. Moreover, the Al_2O_3 coating of those electrode materials results in both decreasing the active site concentration and modifying the adsorption mode of the gaseous probe. For LiCoO_2 , the coating modifies the surface reactivity with the identification of both sulfate and sulfite species, which is in line with a change in the adsorption mode from redox toward acid-base after Al/Co substitution¹⁰. In the case of NMC materials, the phenomenon is more complex related to the cation mixing effect.

In this paper, we studied the surface reactivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.05$ and 0.10) spinel materials showing different stoichiometry and morphology. We performed the adsorption of a gaseous probe (SO_2) on the materials, in controlled conditions and used both XPS analyses and first-principle calculations to identify the adsorption mode of SO_2 on the surface and characterize its reactivity. We also determined the nature of the active sites on the material surface and quantify their concentration.

II. MATERIALS AND METHODS

A. The two samples $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.05, 0.10$)

Two samples of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ were prepared for $x = 0.05$ and 0.10 according to the method described in details by Masquelier *et. al.*¹¹, *i.e.* by mixing Li_2CO_3 and $\text{MnO}(\text{OH})$ in stoichiometric amounts according to the target composition and by heating the obtained mixture at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h and at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 h in air. An intermediate grinding was performed and the powder was cooled down at $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. As described in details in reference 12 the two spinel materials crystallize in the cubic $Fd\bar{3}m$ space group, the manganese ions occupying the $16d$ octahedral sites of a cubic closed-packed oxygen ($32e$ sites) array. The MnO_6 octahedra are linked to each other by sharing edges, forming a three-dimensional framework (Mn_2O_4) containing channels where the lithium ions occupy $8a$ tetrahedral sites. In the case of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, a partial substitution of lithium for manganese is observed in the $16d$ sites. The two samples were characterized in depth combining chemical analyses by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, and structural analyses by X-ray and neutron diffraction as reported in reference 13. The more overlithiated the spinel phase $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, the smaller is the lattice parameter ($8.2484(2)\text{ \AA}$ for LiMn_2O_4 , $8.2307(4)\text{ \AA}$ for $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ and $8.2188(3)\text{ \AA}$ for $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$), in good agreement with a higher average oxidation state for manganese (ionic radii of $0.58\text{ \AA}$ for Mn^{3+} versus $0.53\text{ \AA}$ for Mn^{4+})¹⁴ as required for charge compensation of the lithium excess within the host structure. Indeed, 3Mn^{3+} ions are replaced in the $16d$ sites by $(1\text{Li}^+ + 2\text{Mn}^{4+})$, with a general formula $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}^{4+}_{1+2x}\text{Mn}^{3+}_{1-3x}\text{O}_4$. 44% and 37% of the manganese ions are thus expected to be Mn^{3+}

in $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ respectively. Note that the specific areas of the two materials have been determined by a Micromeritic ASAP 2010, using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) theory¹⁵ and were found to be very similar, below $2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

B. Scanning Electron Microscopy (SEM)

The surface morphology of the samples was analyzed using a JEOL JAMP 9500F Auger Nanoprobe microscope under Ultra High Vacuum conditions ($< 2 \times 10^{-9}$ mbar) fitted with a Schottky field emission electron gun, using a conventional secondary electron detector (SED) in the analysis chamber. The analyses were performed using a beam voltage of 30 keV and a beam current of 2 nA. The materials were gold-sputtered with a Denton Vacuum Desk V metalizer before being mounted on the sample holder.

C. Gas probe adsorption

The SO_2 adsorption was performed in a Micromeritic Autochem 2920 Analyzer. A first step dedicated to the cleaning of the powders surface was conducted in order to desorb all the physisorbed species. The $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ powders were introduced in the silica reactor, and then submitted to an argon flow at 350°C for 4 h.

The powders were then maintained at 80°C for 1 h under a Helium flow to ensure that the next step, gas probe adsorption, was performed on a stable surface. Finally, the adsorption of SO_2 at the surface of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ was performed at 350°C for 15 min under a gas flow ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) containing 0.02% of SO_2 in helium. Samples were kept under a He flow at 80°C to remove the physisorbed species from the samples surface. The gas probe adsorption has been performed three times for most samples to ensure the reproducibility of the experiment. After adsorption, the samples were transferred into a glove box before being analyzed, without being submitted to ambient atmosphere.

The choice of the SO_2 gaseous probe was based on the small molecule size and its acidic strength. The identification of adsorbed species as well as the involved mechanisms can be easily obtained by X-ray photoelectron spectroscopy by considering the large binding energy (B.E.) scale (almost 10 eV ^{16,17}) of the S 2p core peaks depending of the chemical

environments. The SO_2 gaseous probe can be adsorbed on the surface, either according to basic/acidic and/or to redox mechanisms⁷⁻¹⁰. If the adsorption is driven by an acid/base mode, SO_3^{2-} sulfite species will be formed at the surface characterized by a B.E. of the S $2p_{3/2}$ core peak at ~ 167.5 eV. In case of redox adsorption mode, the adsorption will lead to the formation of SO_4^{2-} sulfate species characterized by a B.E. of the S $2p_{3/2}$ core peak at ~ 169.0 eV¹⁸.

Quantitative information can also be obtained with the evaluation of the S/Mn atomic ratios, deduced from XPS analysis of the core peaks of the adsorbed molecules (S $2p$ for SO_2 gas probe) as well as the metals (Mn $2p$ for Mn) in the electrode material.

D. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

The XPS analyses were performed on a Kratos Axis Ultra spectrometer with a focused monochromatized Al $K\alpha$ radiation. The applied current and voltage were of 12 mA and 12 kV respectively. The spot size was of $700 \times 400 \mu\text{m}^2$. The powders were placed on a Cu double tape fixed on the sample holder. The samples preparation, for XPS measurements, was performed in a glove box and transferred to the one which is directly connected to the XPS spectrometer. The pressure in the analysis chamber was ca. 5×10^{-9} mbar. The spectra were calibrated in B.E. scale from the Mn $2p_{3/2}$ peak of Mn^{4+} at 642.3 eV.

E. Theoretical calculation

Periodic Density Functional Theory (DFT) calculations were performed to estimate the relative stability of crystalline surfaces of the materials, to compute the adsorption energies of the gaseous probes and to investigate the underlying electronic processes. All calculations were performed with the Vienna Ab initio Simulation Package^{19,20} (VASP). The wavefunctions were described in the Projector Augmented Wave²¹ (PAW) formalism using a plane waves basis set and a cut-off energy of 550 eV. All calculations were done using the GGA exchange and correlation functional of Perdew and Wang^{22,23} (PW91). The Brillouin zone integration was done using a $4 \times 4 \times 4$ or $4 \times 4 \times 1$ k-points mesh uniformly distributed around the

Γ point of the reciprocal space for bulk or surface systems respectively. LiMn_2O_4 is characterized by 3d electrons strongly localized on the manganese atoms and requires to perform calculations using the DFT+U formalism. We used the implementation of the rotationally invariant approximation of Dudarev *et al*²⁴, where U and J are melted in a single $U_{\text{eff}} = U - J$ parameter, and we adopted the value $U_{\text{eff}} = 4.84$ eV from the work of Xu *et al*¹. All calculations were carried out considering spin polarization with ferromagnetic ordering. Charge calculations were performed by using Bader's topological analysis^{25,26}. For bulk calculations, all degrees of freedom were fully relaxed whereas the cell shape and volume were kept fixed and only atomic positions of the first atomic layers were relaxed in the case of surface calculations.

We performed calculation on bulk and surface models of LiMn_2O_4 and analyzed the atomic charges and the magnetic moments, in particular, to determine the oxidation state of the manganese atoms. Calculations were performed in similar conditions for $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ and $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ as references to determine standard values for the Mn magnetic moments. They lead to 4.7, 4.0 and 3.4 μ_B for Mn^{2+} , Mn^{3+} and Mn^{4+} respectively. The details of these calculations are provided in Supporting Information, Table 1.

III. RESULTS

A. Bulk characterization

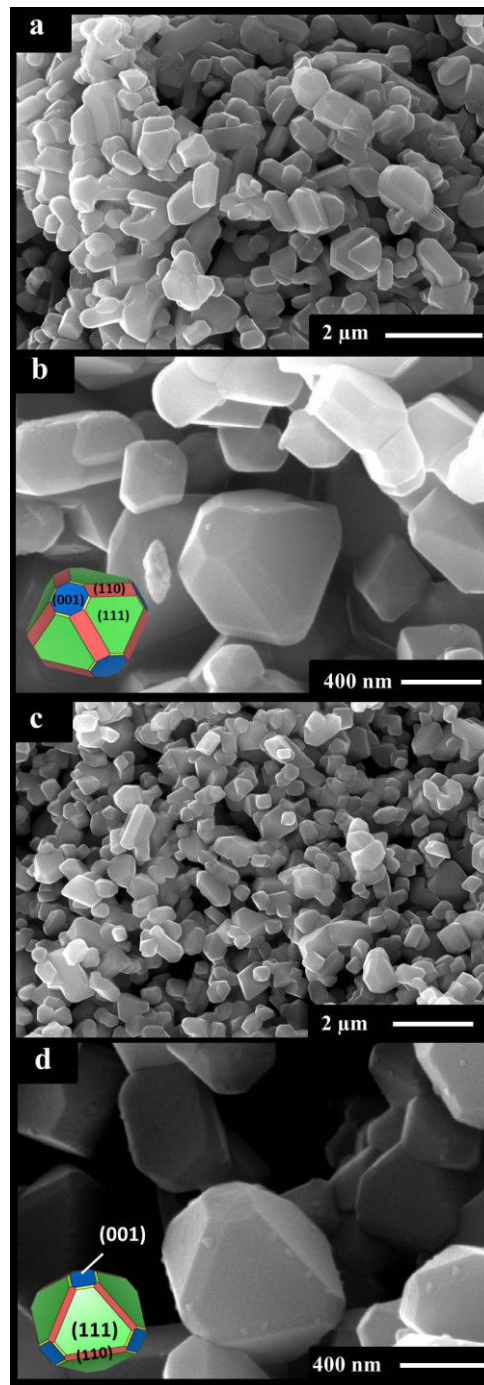


Figure 1. SEM images of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. (a) and (b) for $x = 0.05$, (c) and (d) for $x = 0.10$. Insets in the b and d images give schematic representation of the central particles. The crystallographic faces are given with different colors depending on their orientation: green for (111), blue for (001), red for (110) and orange for (113).

The morphology of the materials was characterized by scanning electron microscopy. As displayed in the crystal sizes are in a range of 200-1000 nm. The $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ material, presented in Figure 1 a-b, exhibits truncated surfaces at the edges and vertexes of the octahedral crystals. On the basis of a previous work of Kim *et al*²⁷, the surface orientations can be assumed to correspond to the lattice planes (111), (001) and (110) which are commonly observed in the case of cubic lattices (see the graphical inset given in Figure 1 b). The crystal morphology appears similar for the $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ material. Nonetheless, on the crystal displayed on Figure 1 d, the (110) lattice plane appears in a lesser extent.

B. Surface characterization

XPS analyses have been performed on bare and adsorbed materials. The Mn 2p, Mn 3s, O 1s, Li 1s, S 2p and C 1s core peaks have been recorded to follow the evolution of the electronic structure of the materials after SO_2 adsorption and to identify the nature and the concentration of the adsorbed species.

1. Before SO_2 adsorption

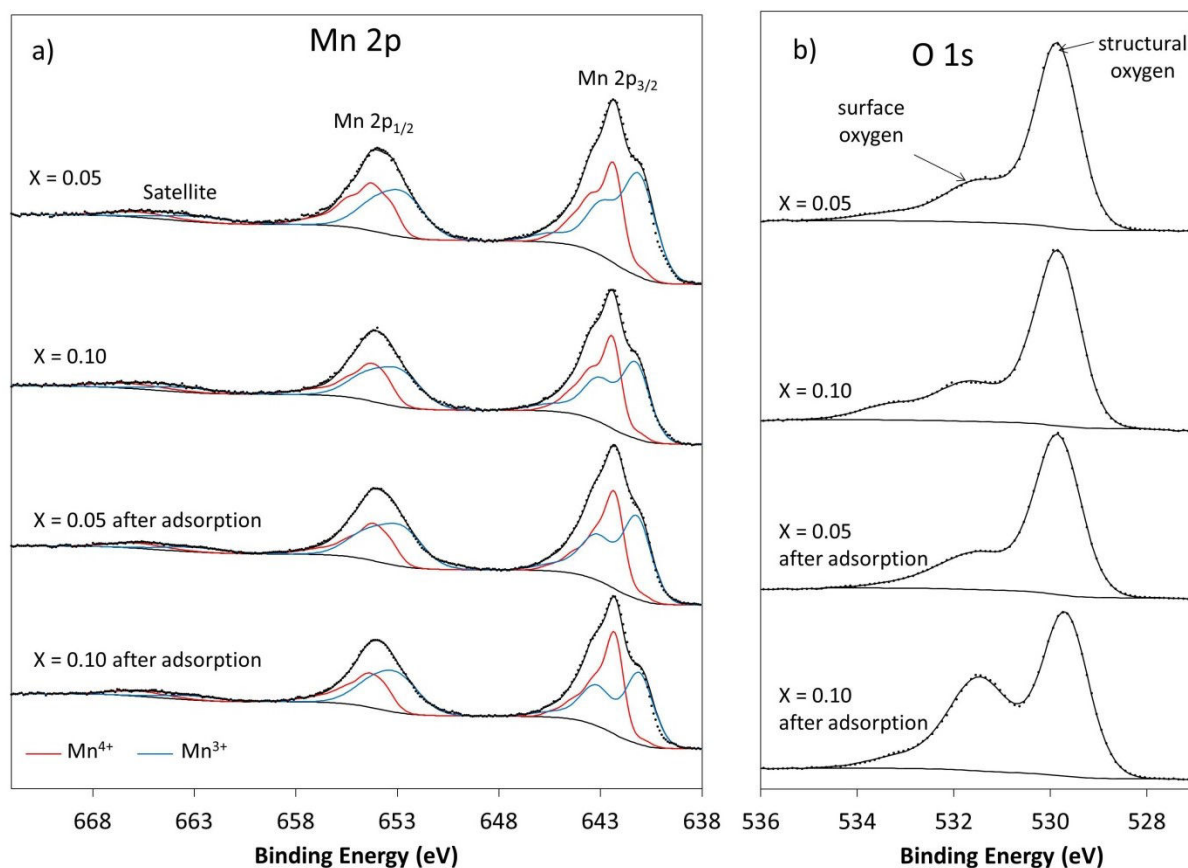


Figure 2. Mn 2p (a) and O 1s (b) core peaks for $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ materials with $x = 0.05$ and $x = 0.10$, before and after SO_2 adsorption. Blue and red curves correspond to the contributions of Mn^{3+} and Mn^{4+} species respectively, according to the reference materials (Figure S1).

	x = 0.05		x = 0.10	
	B.E. (eV)	At. %	B.E. (eV)	At. %
Mn 2p _{3/2}	642.3	17.5	642.3	13.9
O 1s	529.9	26.7	529.9	22.1
	531.5	11.6	531.7	9.9
		38.3		32.0
C 1s	285.0	22.4	285.0	37.1
	286.5	6.3	286.4	5.4
	287.8	2.6	287.8	0.8
	288.9	1.6	289.0	3.2
		32.9		46.5
Li 1s	54.2	11.3	54.2	7.6

Table 1. Binding energies and atomic percentages determined from XPS analysis for $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ materials with $x = 0.05$ and 0.1 .

The XPS Mn 2p spectra of the spinel materials are given before and after adsorption in Figure 2 a. They consist in the two main components Mn 2p_{3/2} and Mn 2p_{1/2}, due to the spin orbit coupling, and satellites associated to those main peaks located at 11 eV toward the higher binding energy side. The satellite associated to the Mn 2p_{3/2} component is hidden by the Mn 2p_{1/2} component. The area ratio between the Mn 2p_{3/2} / Mn 2p_{1/2} is 2:1. The overall envelope of Mn 2p_{3/2} peak evidences two oxidation states for the manganese cations according to the shoulder observed for the at 641.4 eV. The Mn 2p spectra can be decomposed in two contributions due to the Mn³⁺ (641.4 eV) and Mn⁴⁺ (642.3 eV) cations. This identification of the mixed valency of the manganese cation at the surface is confirmed by the Mn 3s spectra (Figure S2). Actually, the exchange interaction of Mn 3s and 3d electrons leads to two photoemission final states and therefore to a splitting of the Mn 3s peak in two components for which the B.E. splitting value is directly related to the Mn oxidation state. The B.E. splitting values for the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ is 4.9 eV for $x = 0.05$ and 4.8 eV for $x =$

0.10. Those values intermediate between those reported for a pure Mn^{3+} and Mn^{4+} (4.5 eV and 5.5 eV²⁸ respectively) confirm the mixed valence state ($\text{Mn}^{3+/4+}$) as reported in the literature²⁹.

The ratio of Mn^{3+} and Mn^{4+} can be determined from the Mn 2p spectra of spinel materials. For this purpose, a decomposition of the Mn 2p peaks has been performed in an accurate manner described in Figure S1. We obtained roughly the same results for the two materials, $56 \pm 1\%$ and $54 \pm 2\%$ of Mn^{3+} species in the $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ and the $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ materials, respectively. It reveals - by comparison with the expected average content in Mn^{3+} within $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (44% for $x = 0.05$ and 37% for $x = 0.10$) - that manganese ions are partially reduced at the surface of the spinel-type materials.

The O 1s spectra of the bare materials, given in Figure 2b, present two contributions, one at 529.7 eV associated to the oxygen anions of the materials, and a second one at 531.5 eV related to the under-coordinated oxygen anions from the surface¹⁰. The O 1s signal around 533 eV corresponds to the oxygenated adsorbed species. In the same way, the Li 1s core peaks (Figure S3) located at 54.3 eV is associated to the lithium in the spinel structure.

The atomic percentages are gathered in Table 1. The stoichiometry of the spinel surface determined from XPS core peaks are $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_{2.97}$ and $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_{3.2}$ respectively for $x = 0.05$ and $x = 0.10$. The oxygen content is underestimated as the determination of the stoichiometry is based only on the contribution of oxide anion (529.7 eV). Thus, oxygen atoms coordinated to Mn and engaged in surface hydroxyl groups or undercoordinated belong to the component at 531.5 eV. It may be noted a slight deviation of the Li content from the nominal stoichiometry at the surface. The Li/Mn ratio is substantially for the $x = 0.05$ material larger than expected from nominal values (0.64 and 0.55 against 0.54 and 0.58 for, respectively, $x = 0.05$ and 0.1).

Nonetheless, the XPS results are consistent with the manganese valence values expected from XRD results, corresponding to a slight increase of the Mn^{4+} concentration (44% in the $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ and 46% in the $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ vs. 56% and 63%). The discrepancy between the

XPS and nominal stoichiometry is associated to the depth of the XPS analysis (5 nm at most) and thus reflects usual surface effects.

2. After SO_2 adsorption

For the adsorbed materials, the atomic percentages obtained from XPS analyses are gathered in Table 2.

	x = 0.05		x = 0.10	
	B.E. (eV)	At. %	B.E. (eV)	At. %
Mn 2p _{3/2}	642.3	18.7	642.3	13.5
O 1s	529.9	30.9	529.8	23.3
	531.5	13.2	531.6	19.6
		44.1		42.8
C 1s	284.8	20.9	284.1	24.9
	286.3	2.6	285.7	4.3
	288.0	0.2	287.6	0.4
	288.6	0.6	288.1	2.3
		24.3		31.9
S 2p _{3/2}	168.5	0.9	168.4	2.2
	169.3	0.4		
		1.3		2.2
Li 1s	54.2	11.6	54.0	9.5

Table 2. Binding energies and atomic percentages determined from XPS analysis for the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ materials after SO_2 adsorption.

The stoichiometry of the surface (considering the Li/Mn ratio) is not impacted by the adsorption for the nominal composition $x = 0.05$ as we have found a material stoichiometry of $\text{Li}_{1.21}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_{3.22}$. For $x = 0.01$, the stoichiometry of $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_3$ corresponds to an increase of the Li/Mn ratio (0.7 after adsorption instead of 0.55 before).

First, we consider the S 2p spectra associated to the sulfur issued from the SO_2 gas probe, Figure 3. Due to the spin orbit coupling, the S 2p core peaks consist of two main components, S 2p_{3/2} and S 2p_{1/2} separated by 1.2 eV and with an area ratio of 2:1. The S 2p spectra evidence that the adsorbed species are different for the two spinel materials. The S 2p spectrum of $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ can be decomposed into one doublet for which the S 2p_{3/2} B.E.

value is 168.4 eV. In the case of the $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ material, two doublets are needed to fit the experimental spectrum, with an S $2p_{3/2}$ B.E. of 168.5 and 169.3 eV. Based on previous studies^{7,10,18}, the expected B.E. values of the S $2p_{3/2}$ components after SO_2 adsorption are 167 eV and 169 eV, respectively, in the case of the formation of sulfite and sulfate species at the materials surface. In this study, the B.E.s of the S $2p_{3/2}$ components are slightly larger. Moreover, Flahaut *et al.*¹⁷ have reported an S $2p_{3/2}$ B.E. of 167.9 eV and 169.6 eV for the dipropylsulfate and dimethylsulfite, respectively. Thus, we can suggest that the SO_2 gas probe is adsorbed as sulfite at the $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ surface, and both as sulfate and sulfite species for $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$. The adsorption mechanisms are thus different: a unique acid/base adsorption mode on the $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ surface and both acid/base (69%) and redox (31%) modes on the $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ surface. Moreover, the concentration of adsorbed species obtained from XPS analyses through the S/Mn ratio, leads to significantly different values, namely 0.1 and 0.2 for $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ respectively.

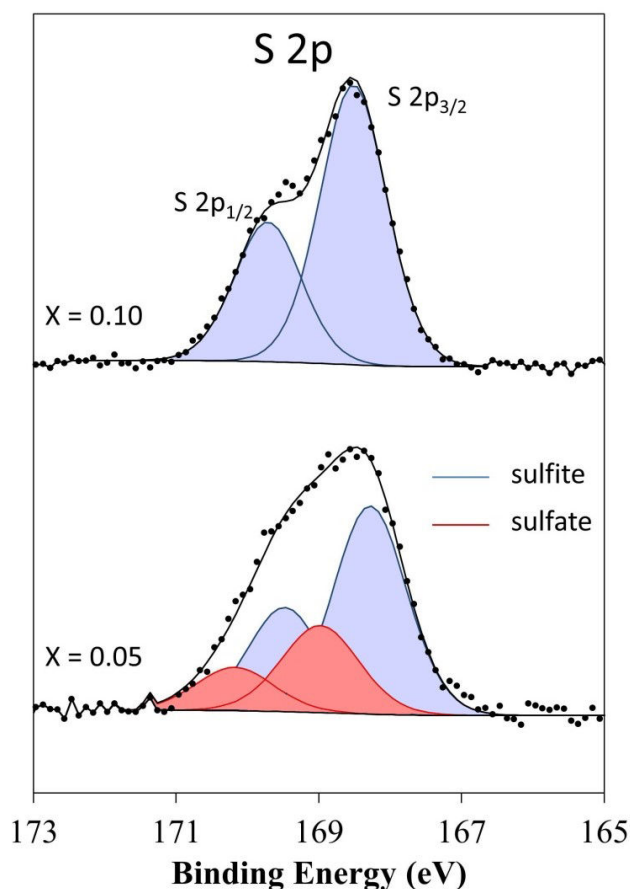


Figure 3. S 2p core peaks after SO_2 adsorption on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ materials with $x = 0.10$ (top panel) and $x = 0.05$ (bottom panel).

The O 1s spectra exhibits a significant rise of the component located at 531.5 eV (Figure 2b.) upon adsorption. Moreover, the area ratio between the oxygen components associated to adsorbed species and to oxygen anions of the material is higher for $x = 0.10$ which is consistent with the difference in the adsorbed species concentrations obtained from the S/Mn ratios (S/Mn ratio = 0.1 and 0.2 for $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$, respectively).

In contrast, no significant difference (considering the whole envelope shape, components B.E., and FWHM values) can be observed in the Mn 2p spectra as well as for the Mn 3p and Mn 3s spectra after SO_2 adsorption for the two $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ materials. Looking at the spectra more closely, we can detect tiny variations of the manganese spectra after adsorption for the $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$. First, the determination of the manganese valence from the Mn 2p core peaks

highlights an interesting evolution of the manganese electronic structure versus SO_2 adsorption for this composition. The manganese valence has decreased only slightly; $60 \pm 1\%$ of the Mn 2p signal is assigned to Mn^{3+} after adsorption instead of $56 \pm 1\%$ before adsorption. This result reveals that the redox adsorption mode induces an electronic transfer between the SO_2 gas probe and the Mn^{4+} present at the surface for the $x = 0.05$ material. In contrast, this effect does not appear in the XPS spectra for the $x=0.10$ material.

C. Computational results

In order to analyze more deeply the electronic processes associated to the surface reactivity, a computational study of the bare surfaces of LiMn_2O_4 was undertaken, followed by SO_2 adsorption on various surfaces of LiMn_2O_4 . Computational accuracy was first checked on the bulk properties of an ideal LiMn_2O_4 crystal, depicted in Figure 4a. The calculated value of the lattice parameter is $a = 8.427 \text{ \AA}$ in good agreement with the experimental one³⁰ of $8.251 \text{ \AA}$ with a relative deviation of 2%. The magnetic moment calculated on manganese for a ferromagnetic arrangement is $3.8 \mu_B$, corresponding to a $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ mixed valence state for manganese in good agreement with the mixed valence state observed from XPS measurement, and with the 50% $\text{Mn}^{3+}/50\% \text{ Mn}^{4+}$ state in this compound.

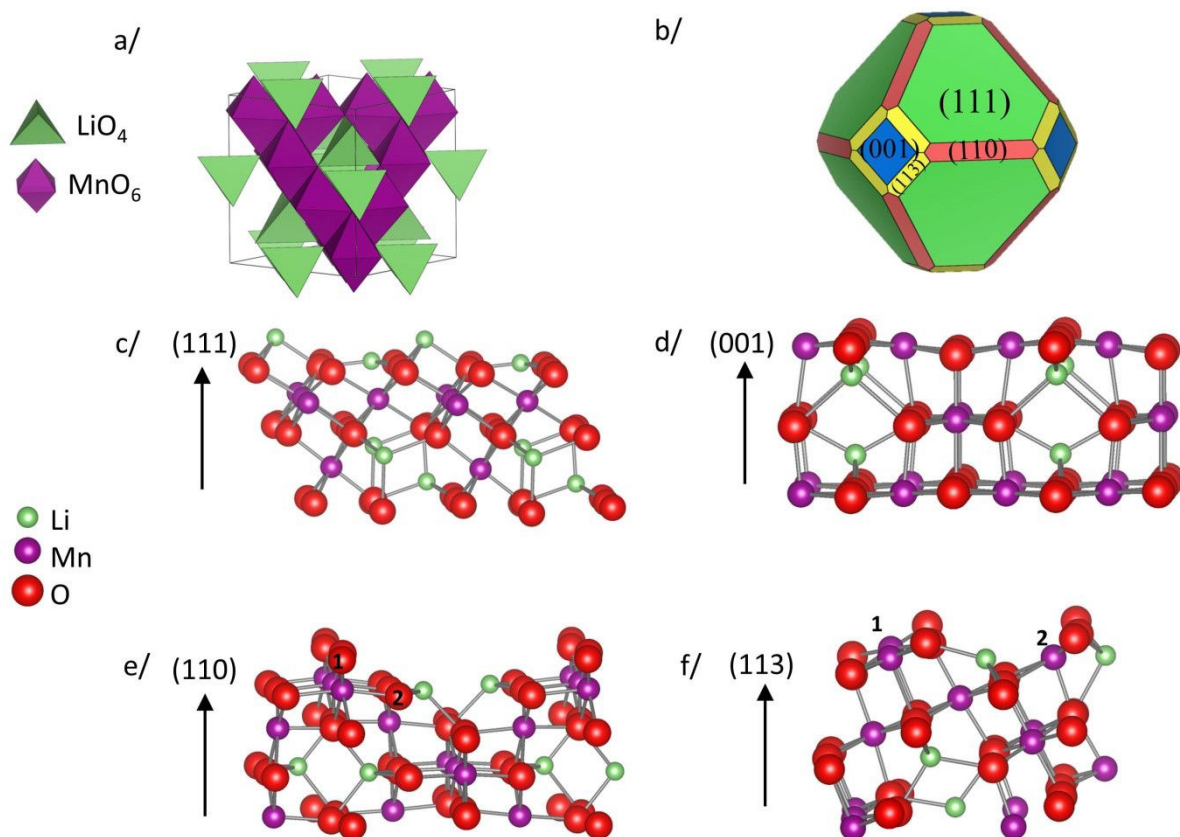


Figure 4. (a) bulk structure of an ideal LiMn_2O_4 structure. LiO_4 tetrahedra are in green and MnO_6 octahedra in purple, (b) particles shape representation; (c-f) side views of the first atomic layers of the surface models used in the calculations: (c) (111) surface, (d) (001) surface, (e) (110) surface and (f) (113) surface. Li, Mn and O atoms are in green, purple and red respectively. In figures (e) and (f), the numbers are labelled used in the main text.

1. Bare surfaces

We considered the surfaces observed in the truncated octahedron (Figures 1b and 1d) which are assumed to be (111), (001), (110) and (113) as suggested by Kim *et al.*²⁵. Following the work of Warburton *et al.*³¹ who investigated the surface stability of LiMn_2O_4 in various thermodynamics conditions, we selected the more relevant slab models for each surface on the basis of the thermodynamic stability in a broad range of electrochemical conditions. The selected models are depicted in Figure 4c-4f. Warburton *et al.*³¹ showed that

the surface formation energies of the (110) and (113) surfaces are higher than those of the (111) and (001) surfaces. These results are consistent with the shape of the particles we obtained (Figures 1b and 1d) where the (111) and (001) surfaces exhibit the largest area.

The (111) surface model, called Li-rich model by Warburton *et al.*³¹ (Figure 4c) is terminated by a lithium layer which enhances the surface stability. This lithium layer is stacked on top of a sheet of MnO_6 octahedra. The computed magnetic moments of the manganese atoms in the sub-surface layer are $3.3 \mu_B$ for 2/3 of the manganese atoms, and $3.9 \mu_B$ for 1/3 of the manganese atoms, corresponding to Mn^{4+} and Mn^{3+} species respectively, according to the calculations on the reference compounds (see Supporting Information, Table S1).

The (001) surface model, called Mn/O (001) by Warburton *et al.*³¹ (Figure 4d) is the most stable among the (001) surface composition on a broad range of thermochemical conditions (oxidizing conditions and electrode potential versus Li^+/Li potential). It consists in a stacking of Mn_2O_4 and Li layers, the termination layers being an Mn_2O_4 sheet with manganese atoms in an ML_5 environment. The computed magnetic moments of manganese atoms on the surface layer are $4.0 \mu_B$, and correspond to Mn^{3+} species. From the top to the core of the slab model, the computed magnetic moments are $3.4 \mu_B$, $3.6 \mu_B$ and $3.8 \mu_B$ which is the bulk value, corresponding to an increasing content in Mn^{3+} .

The (110) surface model, called Li/O (110) by Warburton *et al.*³¹ (Figure 4e) follows a stacking sequence of alternate LiMnO_2 and MnO_2 layers with oxygen atoms on the last atomic layer. This oxygen layer completes the manganese octahedra at the surface, leading to an enhanced stability. The magnetic moments of the sub-surface manganese atoms are $3.3 \mu_B$, corresponding to Mn^{4+} . As already observed for the (001) surface model, from the top to the core of the slab model, the computed magnetic moments increase corresponding to an increasing proportion of Mn^{3+} species. The oxygen atoms of the last atomic layer, label 1 in Figure 4e, exhibit a lower electronic charge of $-0.76 e$ instead of $-1.07 e$ in the bulk of LiMn_2O_4 . This is attributed to the low coordination of these oxygen atoms which present only two cation neighbors instead of four in the bulk structure.

The (113) surface model, called Li/Mn/O by Warburton *et al.*³¹ (Figure 4f) is considered as a high-index surface and can be described as a stacking of Mn_2O_4 and Li layers, as the (001) surface, but twisted around an in-plane axis by about 45° . At the surface layer, this leads to manganese atoms in an ML_5 environment which exhibit magnetic moments of $4.0 \mu_B$ for 2/3 of the manganese atoms (label 1, Figure 4f), and $2.8 \mu_B$ for 1/3 of the manganese atoms (label 2, Figure 4f), corresponding to Mn^{3+} and Mn^{4+} respectively.

The four models described above present various oxidation states for the manganese atoms on the last surface layers and therefore suggest different behaviors upon adsorption of a gas probe. The variety of the considered models will allow us to establish the relationship between the chemical composition and the surface reactivity.

2. Surfaces after SO_2 adsorption

Calculations of the adsorption of an SO_2 probe molecule were performed on the four surface models described above. Sulfite and sulfate sites were probed in an exhaustive way by considering all nonequivalent oxygen atoms at the last atomic layer of the surface. The initial geometries were obtained by placing the SO_2 molecule either in a tetrahedral (bridge sites) or a trigonal (top sites) environment for the sulfur atom leading to the formation of sulfate or sulfite species, respectively. For the sulfite adsorption, the sulfur atom is located $1.55 \text{ \AA}$ away from the oxygen atom belonging to the surface. For the sulfate adsorption, the sulfur atom is located initially $1.55 \text{ \AA}$ away from the barycenter of two surface oxygen atoms. The geometry is then fully relaxed and the adsorption energy, E_{ads} , is computed from

$$E_{ads} = E_{\text{surface}+\text{SO}_2} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{SO}_2})$$

where $E_{\text{surface}+\text{SO}_2}$ is the energy of the adsorbed system, E_{surface} is the bare surface energy and E_{SO_2} the energy of an isolated SO_2 molecule obtained from the calculation of an isolated SO_2 molecule in a cubic box of $10 \text{ \AA}$ length. The adsorption energies and the electronic transfers, from the SO_2 molecule towards the surface, of the most stable sulfite and sulfate adsorptions are gathered in Table 3. The electronic transfers were computed from the Bader charges analysis.

Surface	species	E_{ads} (eV)	Δq_{SO_2}
(111)	Sulfite	-1.12	-0.4
(001)	Sulfite	-1.49	-0.1
(110)	Sulfite	-0.89	-0.2
(110)	Sulfate	-2.71	1.1
(113)	Sulfite	-1.14	-0.4
(113)	Sulfate	-4.29	1.0

Table 3. Adsorption energy (E_{ads}) and electronic transfer, Δq , from SO_2 towards the surface for the most stable structures.

Whatever the surface, the electronic transfer is about one electron from the SO_2 molecule toward the surface in the case of the formation of sulfate species, while a smaller transfer, of at most 0.4 electron from the surface toward the SO_2 molecule, is obtained in the case of sulfite species. This agrees with the redox reactivity associated with the sulfate formation and the acid-base reactivity associated with the formation of sulfite species^{8,9}. The range of computed adsorption energies indicates the formation of chemisorbed species, stable enough to be observed by XPS characterizations under ultra-high vacuum conditions.

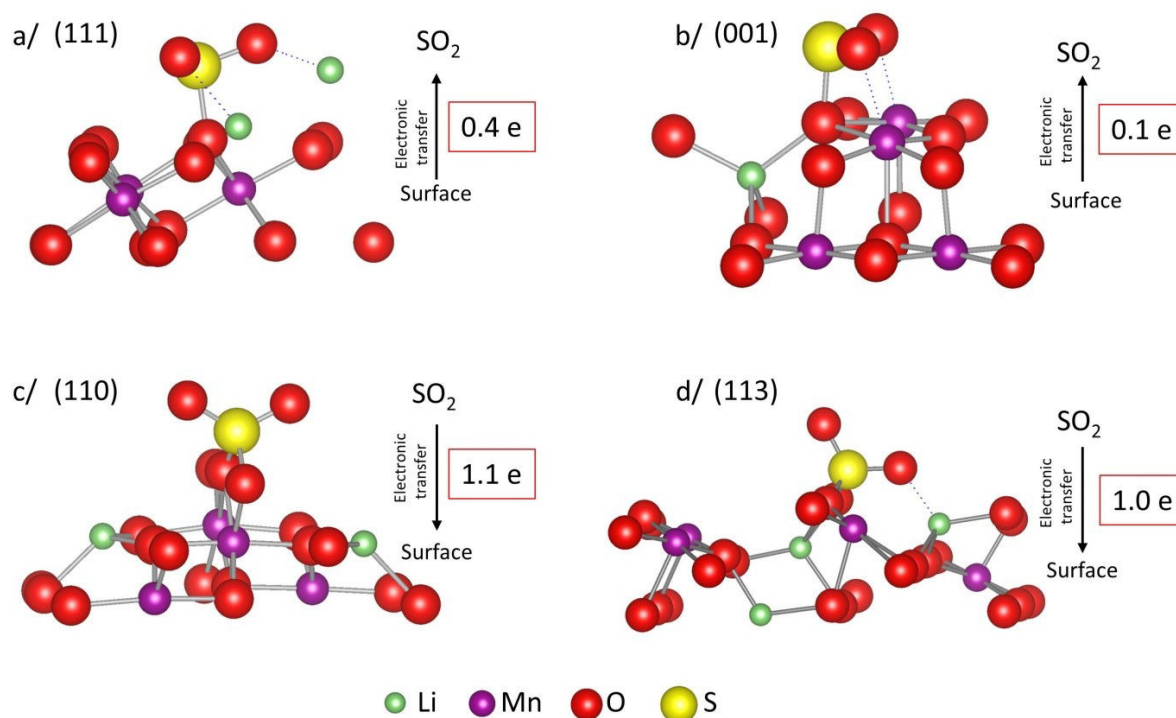


Figure 5. SO_2 adsorption on LiMn_2O_4 surfaces after structural relaxation. (a) and (b) Sulfite adsorption mode on (111) and (001) surfaces respectively, (c) and (d) sulfate adsorption mode on (110) and (113) respectively.

In the case of the (111) and (001) surfaces, the formation of sulfite species is favored with an adsorption energy of -1.12 and -1.49 eV respectively. The formation of sulfate species was also considered but actually leads to the formation of sulfite species. The relaxed geometries of the most stable adsorptions are depicted in Figure 5a and Figure 5b for surfaces (111) and (001) respectively. In both cases, the adsorbed molecule is stabilized by the formation of secondary interactions between oxygen atoms of SO_2 and cations of the last atomic layer of the surface. In the case of the (001) surface, the oxygen atoms of SO_2 complete the coordination sphere of the manganese atoms in order to place them in an ML_6 environment corresponding to the bulk structure. The lengths of these bonds are similar to other Mn-O bonds in the bulk octahedra ($2.03/2.14$ Å vs 1.96 Å). For both surfaces, the electronic structure of manganese atoms is kept unchanged, consistently with the low charge transfer associated to the acid-base reactivity and the formation of sulfite species.

In the case of the (110) and (113) surfaces, the formation of sulfate species is favored although the formation of sulfite species appears thermodynamically possible. On the (113) surface the formation of sulfate species is obtained only in the vicinity of the Mn^{4+} manganese atoms, label 2 in Figure 4f. The most stable structure is depicted in Figure 5d and the associated adsorption energy is -4.29 eV. The electronic transfer from the SO_2 molecule toward the surface involves a large rise in the magnetic moment of the closest manganese atom from 2.77 to $4.68 \mu_B$. This can be interpreted as the reduction $\text{Mn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ and as a transfer of formally two electrons from the SO_2 molecule as already observed in a previous study on LiMO_2 compounds⁹. In addition, the SO_2 molecule is stabilized by the formation of secondary interaction with a free lithium atom at the surface (interatomic distance $1.9 \text{ \AA}$), materialized by a dashed bond in Figure 5d, leading to a strong adsorption. On the (110) surface, the most stable sulfate species is obtained by an adsorption on the last oxygen layer, label 1 in Figure 4e and is depicted in Figure 4c. The electronic transfer from the SO_2 molecule toward the surface is spread over both the oxygen atoms of the last atomic layer and one sub-surface manganese. Indeed, the electronic structure analysis leads to a reduction of one sub-surface manganese atom from Mn^{4+} to Mn^{3+} which is evidenced by a rise in magnetic moments from 3.31 to $3.99 \mu_B$. Simultaneously, the electronic charges of oxygen atoms on top of which the adsorption takes place decrease from $-0.76e$ to $-1.12e$.

In conclusion, the formation of sulfate species, which involves the reduction of species on the last atomic layers, is favored only if Mn^{4+} species are available on top of the surface, namely for the (110) and (113) surfaces. On the contrary, if only Mn^{3+} species are available or Mn^{4+} are buried in the sub-surface layer, the formation of sulfite species is favored which is the case for the (111) and (001) surfaces. In addition, this conclusion can be reinforced by our previous work⁹ on LiMnO_2 where only sulfite species were obtained when the last atomic layer contains only Mn^{3+} cations (the (104) surface) and both sulfate and sulfite species were obtained when higher oxidation degrees are present for manganese present at the surface (Mn^{4+} and Mn^{2+} on the (110) surface).

IV. DISCUSSION

The two spinel materials studied in this paper differ in their nominal Li/Mn ratio, $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$. The slight decrease in the lattice parameter with the increasing Li/M ratio is consistent with the increase of the Mn valence. Nonetheless, the Li/Mn ratio is different on the surface and in the bulk of the materials, which leads to surface stoichiometries determined by XPS of $\text{Li}_{1.2\pm0.3}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_{3.0\pm0.1}$ and $\text{Li}_{1.0\pm0.3}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{3.2\pm0.1}$ for $x = 0.05$ and $x = 0.10$ respectively showing that the presence of trivalent manganese (Mn^{3+}) at the surface is larger than expected theoretically.

The secondary electron micrographs obtained on these samples show that only the (111), (001) and (110) surfaces have been experimentally identified for the truncated octahedral particles in good agreement with the spinel structure. Thus, we discuss only of those three surfaces from a theoretical and experimental point of view.

According to the calculations on the (111), (110) and (001) surface orientations, the manganese cations are only present in the Mn^{3+} and Mn^{4+} oxidation state. The manganese cations, which are located at the sub-surface layer of the (111) orientation, possesses a $\text{Mn}^{3+/4+}$ mixed valence. For the other two orientations, the manganese cations at the extreme surface exhibit a unique valence, Mn^{3+} for the (001) and Mn^{4+} for the (110) orientation. In a same manner, the valence of the manganese has been clearly identified by XPS and in particular by combining the information issued from the Mn 2p and Mn 3s core peaks spectra and corresponds to a $\text{Mn}^{3+/4+}$ mixed valence. As the SEM study strongly suggests a majority of (111) and (001) surfaces, XPS results and theoretical calculations are in accordance to propose a mixed valency of the manganese cations at the spinel surface.

After SO_2 adsorption on the three considered orientations, computational results evidence the formation of either sulfite or sulfate species. Only sulfite species are thermodynamically stable on the (111) and (001) surfaces, whereas both sulfite and sulfate species can be obtained on the (110) surface with a higher stability of sulfate species.

Concurrently, the adsorbed species have also been experimentally characterized by XPS after gas probe adsorption on the material surface. From the S 2p core peaks, we have identified a sole sulfite adsorption mode for the $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ spinel, while both sulfate and sulfite species were obtained in the case of the $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ spinel with sulfite species in higher quantity.

According to computational results, the sulfate species detected for the $x = 0.05$ spinel material could only be linked to the redox reactivity of the (110) surfaces of the spinel crystals. Two experimental results substantiate the assignment of the redox reactivity to the (110) surfaces: 1) the (110) surfaces are present in a lesser amount than (111) and (110) and, 2) the acid-base adsorption mode is predominant (69% of sulfite compared to 31% of sulfate species). In consequence, although the amount of the different orientations was not quantified accurately, we may suggest that the difference in the reactivity of the $x = 0.1$ and $x = 0.05$ samples is due to a morphology change leading to a higher amount of (110) surface in the $x = 0.05$ sample than $x = 0.1$ which can be observed from SEM imaging, Figure 2.

This argumentation, based on computational results, is strengthened by the full agreement with the description of the electronic processes taking place, analyzed from the XPS measures. Indeed, computational results evidence a large electronic transfer, associated to the reduction of surface or sub-surface manganese atoms, in the case of the formation of sulfate species, while only low transfers are obtained in the case of the formation of sulfite species, these two processes being associated to a redox or an acid-base reactivity, respectively. Moreover, in the case of sulfate formation on the (110) surfaces, the calculations show that the closest manganese atoms are reduced from Mn^{4+} to Mn^{3+} . From XPS analysis of the Mn 2p spectra decomposition after SO_2 adsorption, a noticeable increase of the Mn^{3+} content (from $56 \pm 1\%$ to $60 \pm 1\%$) has been observed, in the case of $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ material. This indicates a reduction of Mn^{4+} into Mn^{3+} associated to the redox adsorption process. For the $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ spinel, no change in the oxidation state of the manganese cation has been experimentally detected which agrees with the acid-base character of the sulfite adsorption suggested from computational and experimental results.

V. CONCLUSION

In this work, we focus on the surface reactivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinel materials with two different stoichiometries ($x = 0.05$ and $x = 0.10$). Their structure, morphology and chemical composition were characterized in-depth. The surface reactivity was investigated through the adsorption of a gaseous probe (SO_2) in controlled conditions, and both XPS analyses and first-principle calculations were undertaken in order to identify and quantify the adsorbed species on the surface and characterize the surface reactivity.

The formation of both sulfite and sulfate species, associated to an acid-base and redox reactivity, respectively, was identified from XPS analysis and computational results. Both approaches allow us to evidence that the formation of sulfate species is only allowed in the presence of Mn^{4+} cations which are reduced due to an electronic transfer from the SO_2 molecule to the surface of the material. On the contrary, only sulfite species are formed in the presence of Mn^{3+} cations. More generally for manganese compounds, increasing the presence of manganese atoms at the +III oxidation degree limits the redox surface reactivity.

According to the computational and experimental results, the presence of sulfate species could be attributed to the (110) facets in the spinel crystals. In consequence, we may suggest that the reactivity of manganese materials can be controlled by managing the shape of the crystal. Indeed, redox reactivity could be limited in the case of spinel compounds by lowering the area of (110) facets or more generally by lowering the amount of manganese species at high oxidation degree. It would be worthy of continuing research and investigations in order to characterize the proportion of each surface in the two spinel materials. Thus, we would precise the link between the morphology and the reactivity of the spinel materials.

VI. Supplementay information

A. Mn 2p core peaks

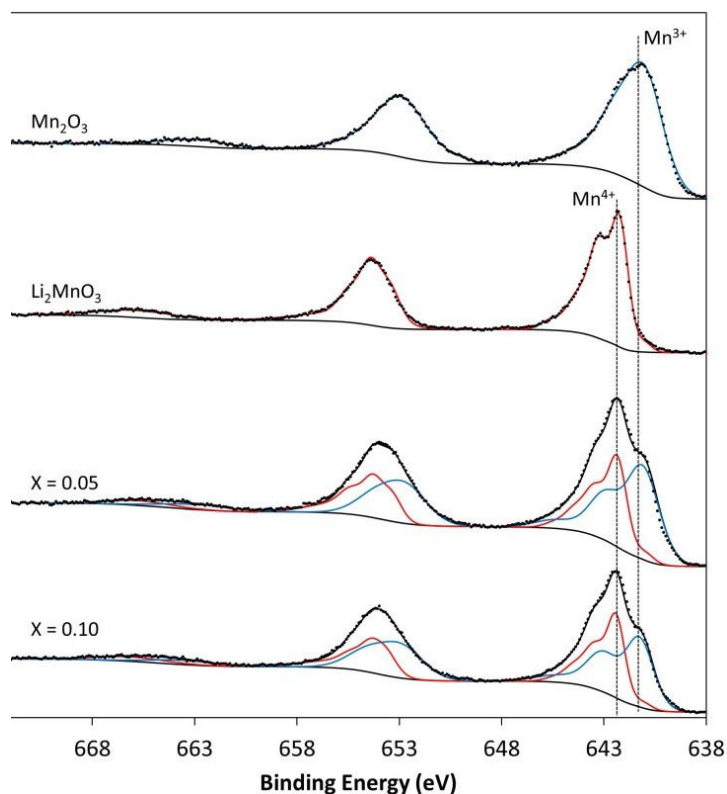


Figure S1. Mn2p core peaks of reference materials, Mn_2O_3 (Mn^{3+}), Li_2MnO_3 (Mn^{4+}) and of the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.05$ and 0.10) materials. The envelopes associated to Mn2p spectra for a manganese in the Mn^{3+} and Mn^{4+} valence state have been obtained from the Mn 2p fit of Mn_2O_3 (blue line) and Li_2MnO_3 (red line) materials.

Figure presents Mn 2p core peaks of reference compound, Mn_2O_3 and Li_2MnO_3 corresponding respectively to high spin Mn^{3+} and Mn^{4+} in octahedral fields as in $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ materials. The Mn $2p_{3/2}$ and Mn $2p_{1/2}$ components of Mn_2O_3 exhibit maxima at 641.1 ± 0.1 eV and at 652.9 ± 0.1 eV respectively, accompanied by a satellite at 665.0 ± 0.1 eV. For the Li_2MnO_3 material, the maxima are located at 642.3 ± 0.1 eV and at 654.5 ± 0.1 eV with a satellite at 666.2 ± 0.1 eV.

The Mn 2p core peaks of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.05$ and 0.10) samples shown in Figure have been decomposed on the basis of the two reference materials according to the expected mixed

valence of the manganese. The decomposition of the spectra has been conducted in a strict manner. The fit parameters of each reference compound have been constraints to ± 0.1 eV for the peak position, $\pm 10\%$ for the full width at half maximum and $\pm 10\%$ for the area. Thus, we can estimate the proportion of Mn^{3+} and Mn^{4+} in the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.05$ and 0.10) samples.

B. Mn 3s core peaks

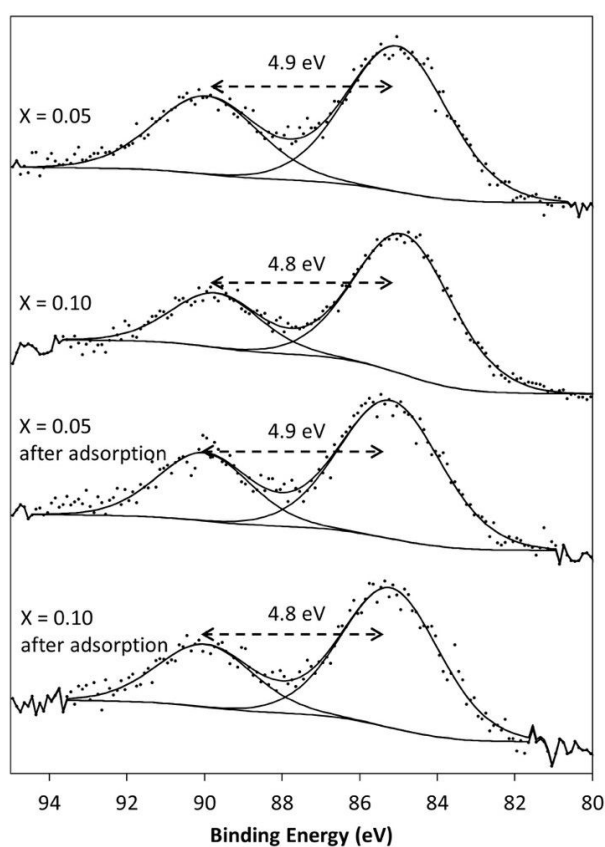


Figure S2. Mn 3s core peaks for $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ materials for $x=0.05$ and $x=0.1$, before and after SO_2 adsorption.

C. Li 1s and Mn 3p core peaks

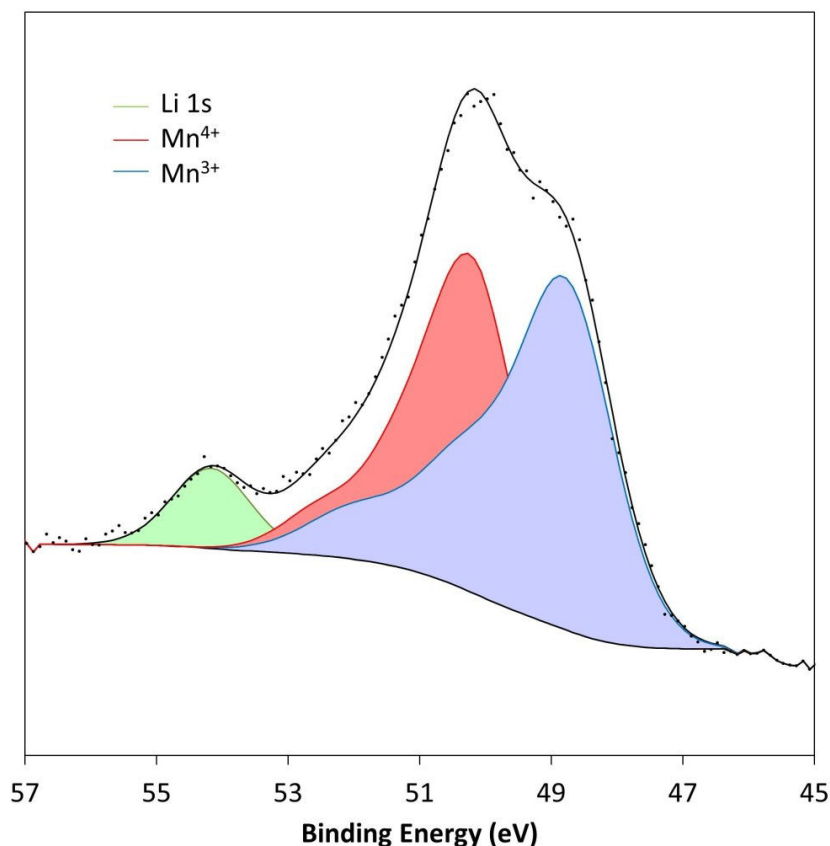


Figure S3. Li 1s and Mn 3p core peaks of $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$. The green component is associated to the lithium ions from the material, the red component to the Mn^{4+} and the blue component to the Mn^{3+} contributions to the Mn 3p core peak.

Figure S3 presents the Li 1s and Mn 3p core peaks of the $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ material. The Li 1s core peak consists of two peaks at $54.3 \pm 0.1\text{ eV}$ for the Li^+ ion in the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ material.

The Mn 3p core peaks present two components, characterized by the manganese atoms oxidation states. The Mn^{4+} component is present at $50.0 \pm 0.1\text{ eV}$ and the Mn^{3+} is component at $49.0 \pm 0.1\text{ eV}$. In the same way that we performed quantification on the oxidation state of the manganese thanks to Mn 2p core peaks, a quantification of the manganese oxidation states has been done with the Mn 3p core peaks.

D. Manganese magnetic moment

The aim of the following calculations is to provide a magnetic moment scale in order to be able to describe the formal oxidation degrees of manganese atom in the studied material. Although, these formal charges do not reflect the total electronic density surrounding an atom, they are common tools in order to describe redox processes taking place. Moreover, the magnetic moments are good descriptors of these formal charges. Thus, the values obtained below were used as reference values for the considered oxidation degrees of manganese atoms.

The results given hereafter have been obtained with VASP, at the same calculation level than those previously described for Li_2MnO_3 in the main part of the paper. We used a PAW formalism and the GGA DFT functional proposed by Perdew and Wang,[19], [20] with plane waves values of 700eV. The Hubbard-U model is the Dudarev implementation with a U_{eff} parameter of 5 eV.

The MnO , Mn_2O_3 , and MnO_2 materials are characterized by manganese atoms in octahedral sites, respectively at the +II, +III and +IV oxidation state. The k-points grids used were a mesh of $3 \times 3 \times 3$ for MnO and Mn_2O_3 , and of $3 \times 3 \times 6$ for MnO_2 .

	MnO [28]		Mn ₂ O ₃ [29]		MnO ₂ [30]	
System	Cubic		Orthorhombic		Tetragonal	
Space group	225 (Fm $\bar{3}$ m)		61 (Pbca)		136 (P4 ₂ /mm)	
a (Å) theoretical exp.	4.509	4.446	9.583	9.416	5.186	4.398
b (Å) theoretical exp.	4.509	4.446	9.610	9.423	5.081	4.398
c (Å) theoretical exp.	4.509	4.446	9.611	9.404	2.933	2.873
γ	90		90		90	
μ_B (Mn)	4.7		4.1		3.4	

Table S1. Lattice parameters of calculated MnO , Mn_2O_3 and MnO_2 materials and the manganese atoms magnetic moment.

Références Bibliographiques

- [1] B. Xu et S. Meng, « Factors affecting Li mobility in spinel LiMn_2O_4 —A first-principles study by GGA and GGA+U methods », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 15, p. 4971-4976, août 2010.
- [2] K. Ozawa, « Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system », *Solid State Ion.*, vol. 69, n° 3, p. 212-221, août 1994.
- [3] G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, et J.-M. Tarascon, « Failure Mechanism and Improvement of the Elevated Temperature Cycling of LiMn_2O_4 Compounds Through the Use of the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4\text{F}_z$ Solid Solution », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 2, p. A171, 2001.
- [4] K. Amine *et al.*, « Advanced cathode materials for high-power applications », *J. Power Sources*, vol. 146, n° 1-2, p. 111-115, août 2005.
- [5] J. C. Hunter, « Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: $\lambda\text{-MnO}_2$ », *J. Solid State Chem. Fr.*, vol. 39, p. 142-147, sept. 1981.
- [6] R. J. Gummow, A. de Kock, et M. M. Thackeray, « Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells », *Solid State Ion.*, vol. 69, n° 1, p. 59-67, avr. 1994.
- [7] N. Andreu, D. Flahaut, R. Dedryvère, M. Minvielle, H. Martinez, et D. Gonbeau, « XPS Investigation of Surface Reactivity of Electrode Materials: Effect of the Transition Metal », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 12, p. 6629-6636, avr. 2015.
- [8] N. Andreu, I. Baraille, H. Martinez, R. Dedryvère, M. Loudet, et D. Gonbeau, « New Investigations on the Surface Reactivity of Layered Lithium Oxides », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 38, p. 20332-20341, sept. 2012.
- [9] G. Vallverdu, M. Minvielle, N. Andreu, D. Gonbeau, et I. Baraille, « First principle study of the surface reactivity of layered lithium oxides LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) », *Surf. Sci.*, vol. 649, p. 46-55, juill. 2016.
- [10] L. Dahéron *et al.*, « Possible Explanation for the Efficiency of Al-Based Coatings on LiCoO_2 : Surface Properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ Solid Solution », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 23, p. 5607-5616, déc. 2009.
- [11] C. Masquelier *et al.*, « Chemical and Magnetic Characterization of Spinel Materials in the $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{--Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9\text{--Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ System », *J. Solid State Chem.*, vol. 123, n° 2, p. 255-266, mai 1996.
- [12] M. Bianchini, F. Fauth, E. Suard, J.-B. Leriche, C. Masquelier, et L. Croguennec, « Spinel materials for Li-ion batteries: new insights obtained by operando neutron and synchrotron X-ray diffraction », *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 71, n° 6, p. 688-701, déc. 2015.

- [13] M. Bianchini, E. Suard, L. Croguennec, et C. Masquelier, « Li-Rich $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Spinel Electrode Materials: An Operando Neutron Diffraction Study during Li^+ Extraction/Insertion », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 45, p. 25947-25955, nov. 2014.
- [14] R. D. Shannon, « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallogr. A*, vol. 32, n° 5, p. 751-767, sept. 1976.
- [15] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 2, p. 309-319, févr. 1938.
- [16] B. J. Lindberg *et al.*, « Molecular Spectroscopy by Means of ESCA II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure », *Phys. Scr.*, vol. 1, n° 5-6, p. 286-298, mai 1970.
- [17] D. Flahaut, M. Minvielle, A. Sambou, P. Lecour, C. Legens, et J. Barbier, « Identification of sulphur, oxygen and nitrogen species in heavy oils by X-ray photoelectron spectroscopy », *Fuel*, vol. 202, n° Supplement C, p. 307-317, août 2017.
- [18] C. Guimon, A. Gervasini, et A. Auroux, « XPS Study of the Adsorption of SO_2 and NH_3 over Supported Tin Dioxide Catalysts Used in de- NO_x Catalytic Reaction », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, n° 42, p. 10316-10325, oct. 2001.
- [19] G. Kresse et J. Furthmüller, « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 16, p. 11169-11186, oct. 1996.
- [20] G. Kresse et J. Hafner, « Ab initio », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 20, p. 14251-14269, mai 1994.
- [21] G. Kresse et D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 3, p. 1758-1775, janv. 1999.
- [22] J. P. Perdew *et al.*, « Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation », *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 11, p. 6671-6687, sept. 1992.
- [23] J. P. Perdew et Y. Wang, « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 23, p. 13244-13249, juin 1992.
- [24] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, et A. P. Sutton, « Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 3, p. 1505-1509, janv. 1998.
- [25] G. Henkelman, A. Arnaldsson, et H. Jónsson, « A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 36, n° 3, p. 354-360, juin 2006.
- [26] W. Tang, E. Sanville, et G. Henkelman, « A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, n° 8, p. 084204, févr. 2009.

- [27] J.-S. Kim, K. Kim, W. Cho, W. H. Shin, R. Kanno, et J. W. Choi, « A Truncated Manganese Spinel Cathode for Excellent Power and Lifetime in Lithium-Ion Batteries », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 12, p. 6358-6365, déc. 2012.
- [28] G. C. Allen, S. J. Harris, J. A. Jutson, et J. M. Dyke, « A study of a number of mixed transition metal oxide spinels using X-ray photoelectron spectroscopy », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 37, n° 1, p. 111-134, janv. 1989.
- [29] V. A. M. Brabers, F. M. van Setten, et P. S. A. Knapen, « X-ray photoelectron spectroscopy study of the cation valencies in nickel manganite », *J. Solid State Chem.*, vol. 49, n° 1, p. 93-98, août 1983.
- [30] H. Berg et J. O. Thomas, « Neutron diffraction study of electrochemically delithiated LiMn_2O_4 spinel », *Solid State Ion.*, vol. 126, n° 3-4, p. 227-234, nov. 1999.
- [31] R. E. Warburton, H. Iddir, L. A. Curtiss, et J. Greeley, « Thermodynamic Stability of Low- and High-Index Spinel LiMn_2O_4 Surface Terminations », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 17, p. 11108-11121, mai 2016.
- [32] S. Sasaki, K. Fujino, et Y. Takéuchi, « X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO , MnO , CoO , and NiO , and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms », *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, vol. 55, n° 2, p. 43-48, 1979.
- [33] S. Geller, « Structure of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $(\text{Mn}_{0.983}\text{Fe}_{0.017})_2\text{O}_3$ and $(\text{Mn}_{0.37}\text{Fe}_{0.63})_2\text{O}_3$ and relation to magnetic ordering », *Acta Crystallogr. B*, vol. 27, n° 4, p. 821-828, avr. 1971.
- [34] W. H. Baur, « Rutile-type compounds. V. Refinement of MnO_2 and MgF_2 », *Acta Crystallogr. B*, vol. 32, n° 7, p. 2200-2204, juill. 1976.

Chapitre 5

Surface reactivity of lithium oxides for cathode materials of Li-ion batteries: the role of manganese and nickel transition metals

Chapitre 5

INTRODUCTION	149
I. INTRODUCTION	151
II. MATERIALS AND METHODS	153
A. SYNTHESIS OF MATERIALS.....	153
B. CHARACTERIZATION.....	153
C. SURFACE INVESTIGATION	154
III. RESULTS AND DISCUSSION	155
A. STRUCTURE AND MORPHOLOGY	155
1. <i>Li₂MnO₃ samples</i>	155
2. <i>LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ sample</i>	159
B. XPS RESULTS OF BARE MATERIALS.....	161
<i>Surface characterization of the bare LMO-SF materials</i>	161
C. XPS RESULTS AFTER SO ₂ ADSORPTION	166
1. <i>Li₂MnO₃ surface reactivity</i>	167
2. <i>LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ reactivity</i>	171
IV. CONCLUSION	173
REFERENCES	175

Introduction

Le matériau Li₂MnO₃ est un matériau lamellaire présentant des fautes d'empilement, quantifiable par DRX, comme cela a été mis en évidence par A. Boulineau lors de son travail de thèse [1]–[4]. De manière à compléter les travaux que nous avons réalisés sur une face (001) d'un cristal de Li₂MnO₃, nous avons étudié l'impact des fautes d'empilement sur sa réactivité de surface.

Cette dernière étude aborde donc la réactivité de surface de matériaux Li_2MnO_3 avec différents taux de fautes d'empilement (<5%, 20% et 50%). Les matériaux que nous avons synthétisés, sont sous la forme de poudres, les analyses XPS ont donc été effectuées sur l'ensemble des faces accessibles des cristaux. Nous avons étudié la réactivité de surface de ces matériaux par la stratégie d'adsorption de sondes gazeuses (ici SO_2), suivie par des analyses XPS.

Surface reactivity of lithium oxides for cathode materials of Li-ion batteries: the role of manganese and nickel transition metals

Ambroise Quesne-Turin^{1,2,4}, Delphine Flahaut^{1,4}, Laurence Croguennec^{2,4}, Germain Vallverdu^{1,4}, Joachim Allouche¹, Michel Ménétrier^{2,4} and Isabelle Baraille^{1,4}

¹ CNRS/ Univ. Pau & Pays Adour, Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, F-64000 Pau, France

² CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UPR 9048, F-33600 Pessac, France

³ Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, CNRS-UMR#7314, Université de Picardie Jules Verne, F-80039 Amiens Cedex 1, France.

⁴ RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France

I. INTRODUCTION

The layered oxide LiCoO_2 is actually the mostly used material as positive electrode in commercialized lithium-ion batteries [5]. In order to circumvent toxicity issues and high cost of cobalt, other compositions of layered oxides were proposed. The best alternative is nowadays the so-called NMC (3 3 3) ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) which exhibits a better cyclability than LiCoO_2 and a large capacity of 185 mAh.g^{-1} , [6] with the upper voltage limited to 4.5 V vs Li^+/Li , instead of 140 mAh.g^{-1} for LiCoO_2 , with the upper voltage limited to 4.2 V vs Li^+/Li . The efficiency of such compounds is still limited by parasitic reactions which may occur at the electrode-electrolyte interface and lead, among other phenomena, to partial dissolution of the transition metals in the electrolyte. As a consequence, an improved knowledge of the surface properties and especially of the surface reactivity of these materials is crucial in order to understand the underlying mechanisms and propose solutions.

Only few surface reactivity studies have been carried out on LiCoO_2 [7] or LiMO_2 [8] using an original method based on the adsorption of gaseous probes, at the extreme surface of the

electrode material, monitored by X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and coupled to first-principle calculations, Andreu *et al.* [7], [9] thus investigated the surface reactivity of LiCoO_2 and NMC coated by Al_2O_3 . They showed that the coating of these materials leads to decrease the surface reactivity and change the nature of the adsorbed species change. In the wake of this study, we want to increase the knowledge of surface reactivity of NMC compounds and more precisely to investigate the individual role of manganese and nickel atoms. A previous study was undertaken on $\text{LiM}^{\text{III}}\text{O}_2$ compounds ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) [8], based on first principle calculations, but in that case Mn and Ni ions are in the trivalent state whereas they are in NMC in the tetravalent and divalent states respectively. [7]

During the charge and discharge processes, manganese atoms are not involved in the redox processes and remain in the tetravalent state, stable in temperature and thus a stabilizing factor for the whole structure [6], [10], [11]. The substitution of nickel and manganese for cobalt in LiCoO_2 ($1 \text{ Ni}^{2+} + 1 \text{ Mn}^{4+}$ for 2Co^{3+}) allowed to propose (i) a lower cost material (i.e. NMC), (ii) a material showing a higher thermal stability in the charge state of the battery thanks to a large fraction of Mn^{4+} in the framework, and (iii) a material involving the exchange of two electrons per transition metal from Ni^{2+} to Ni^{4+} . [12], [13]

In this study, to understand the role of manganese and nickel atoms on the surface reactivity, we choose to investigate two model materials: Li_2MnO_3 and $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$. The Li_2MnO_3 compound is a lamellar material and can also be written as $(\text{Li})(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ corresponding to the Li-rich class of materials [2]. As manganese atoms are at the tetravalent state in Li_2MnO_3 , [14] the study of this compound will allow us to understand the role of Mn^{4+} species on the surface reactivity of layered oxides. The $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ compound is characterized by a spinel structure with manganese and nickel at the tetravalent and divalent states, respectively [15]. As the spinel structure is characterized by the same oxygen packing than a layered oxide, i.e. $\{[\text{Li}]_{\text{Td}}[\square_{3/4}\text{M}_{1/4}]\text{Oh}\}_{\text{Interslab}}\{[\square_{1/4}\text{M}_{3/4}]\text{Oh}\}_{\text{Slab}}\text{O}_2$, the $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ compound is also a good model to study the surface reactivity of Ni^{2+} -rich materials.

In the following, we will discuss changes in the surface reactivity of three Li_2MnO_3 samples showing an increasing content in stacking faults. This reactivity was investigated combining gas probe adsorptions and XPS characterizations. The same investigation was

done for a spinel $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ compound, in order to determine the role of the transition metals (Ni^{2+} vs Mn^{4+}) on the surface reactivity of these lithiated transition metal oxides.

II. Materials and methods

A. Synthesis of materials.

The coprecipitation route was used to synthesize the Li_2MnO_3 materials. A solution of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (1M) (98% Fluka) was dropped into a solution of LiOH (1M) (98% Alfa Aesar) / NH_4OH (3M) (28-30% J.T. Backer) with a stoichiometric ratio such as Li/Mn is equal to 2. The precipitate was dried using a rotavapor at 80°C then heated at 650°C for 12 h. The material was grinded and heated a second time between 650°C and 850°C for 24 h. The samples have been labeled LMO-SF based on the amount (in %) of stacking faults (SF) determined by XRD as discussed hereinafter. Three samples were obtained with 5%, 20% and 50% of SF rate and will be called LMO-5, LMO-20 and LMO-50, respectively.

The $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ material, labelled hereafter LNMO, was also obtained by the coprecipitation method by the addition of a solution of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (0.25M) (98% Sigma Aldrich) and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.75M) (97% Labosi) into a solution of NH_4OH (3M) (Normapur, 28%). The precipitate was dried in a Büchner. Then, the precipitate was grinded with Li_2CO_3 (99% Sigma Aldrich) in a stoichiometric ratio such as $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})=0.5$, and heated at 750°C for 15 h.

B. Characterization.

The X-ray Diffraction (XRD) patterns were collected on a PANalytical Empyrean diffractometer, in reflection mode, with the copper radiation ($K_{\alpha 1} = 1.5405980 \text{ \AA}$ and $K_{\alpha 2} = 1.5444260 \text{ \AA}$) and in the $[8-75^\circ]$ angular range with a counting time of 60 s and a 2θ step-scan intervals of 0.02° . In order to identify the stacking fault ratio, we referred to the work of A. Boulineau [3], [4]. The DIFFAX software, developed by Treacy and Newsam [16], was thus used to simulate the Li_2MnO_3 powder's X-ray diffractogram in order to determine the amount of stacking faults in our three samples.

Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES): The Li/Mn ratios have been determined using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES, Varian, 720-ES). The samples were dissolved in a (H_3O^+ , Cl^-)/ HNO_3 acidic solution and heat under boiling temperature. The solution was heated at high temperature in the plasma chamber. The light emitted, distinctive for each element, was analyzed by the optical emission spectrometer.

Scanning Electron Microscopy (SEM): Scanning electron microscopy (SEM) analysis of metallized samples (Pd-deposited) was performed using a Hitachi Model S-4500 microscope. The analyses are performed under high vacuum (10^{-7} Pa).

Specific area: Materials specific areas were analyzed by a Micromeritic ASAP 2010, using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) theory¹⁶. We used a N_2 gas flux as adsorption gas, and worked at 77.300 K. The detection limit of this device is $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

C. Surface investigation

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS): XPS analyses were performed on a Kratos Axis Ultra spectrometer with a focused monochromatized Al $K\alpha$ radiation. The samples were fixed with double coated tape and introduced in the spectrometer using an intermediate glove-box to prevent any contamination or degradation of the adsorbed species due to a possible reactivity with the air. The vacuum in the analysis chamber was 5×10^{-9} mbar. The accelerating voltage and the applied current were 12 kV and 12 mA. In order to avoid the C 1s chemical shift, we have chosen to calibrate our spectra by fixing the Mn $2p_{3/2}$ peak at 642.3 eV. After gas probe adsorption, due to the ultra-vacuum conditions of XPS analyses, only chemisorbed species were considered. According to the weak interactions associated to physisorption, species adsorbed following such phenomenon are supposed to undergo a quick desorption. The size of the XPS spot is $700 \times 400 \text{ }\mu\text{m}$. Based on the size of the particles of our samples shown by SEM in the following, this ensures that all the faces are statistically analyzed.

Gas probe adsorption: The adsorption experiments were performed in a Micromeritics Autochem analyzer. 0.1g of samples was disposed onto a stainless frit in the reactor, previously cleaned and heated at 500°C under argon flux for 1h. The first step consisted in preparing the sample surface by heating the sample at 350°C for 4h under an argon flux. We thus expect to remove all the physisorbed species from the surface. After that, the temperature was decreased to 80°C and the sample submitted to a helium flux for 1h. Then, we switched the gas to a blend of 0.02% SO₂ in helium for 15 min while maintaining a temperature of 80°C. The final step consisted in cleaning the surface of physisorbed species under a helium flux at 80°C for 1h. The whole adsorption procedure has been performed three times to ensure the reproducibility of our results.

The SO₂ gaseous probe allows the investigation of acidic-basic and redox properties. It was chosen because of its rather strong acidity and its small size. Moreover, sulfur is not present in the pristine materials and this element exhibits a large XPS binding energy (B.E.) scale suitable for the identification of the adsorbed species. A reaction between SO₂ and one oxygen atom of the extreme surface leads to the formation of a sulfite species (SO₃²⁻), characterized by an S 2p_{3/2} core peak binding energy at 167.5 eV [9]. A reaction between SO₂ and two extreme surface oxygen atoms leads to the formation of sulfate species (SO₄²⁻) characterized by an S 2p_{3/2} core peak binding energy at 169 eV [9]. Finally, the interaction of the sulfur atom with a metal from the surface by dissociative mechanism results in the formation of sulfide species (S²⁻) (B.E. (S 2p_{3/2}) ≈ 162.0 eV) [17], [18]. The nature and the amount of adsorbed species are characterized by X-Ray photoelectron spectroscopy analyses.

III. Results and discussion

A. Structure and morphology

First we describe the structure and morphology of the two compounds investigated, namely Li₂MnO₃ and LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄

1. Li₂MnO₃ samples

The X-ray diffraction patterns of the three Li_2MnO_3 samples (LMO-SF, with SF = 5, 20 and 50) synthesized in this work are compared in Figure 1.

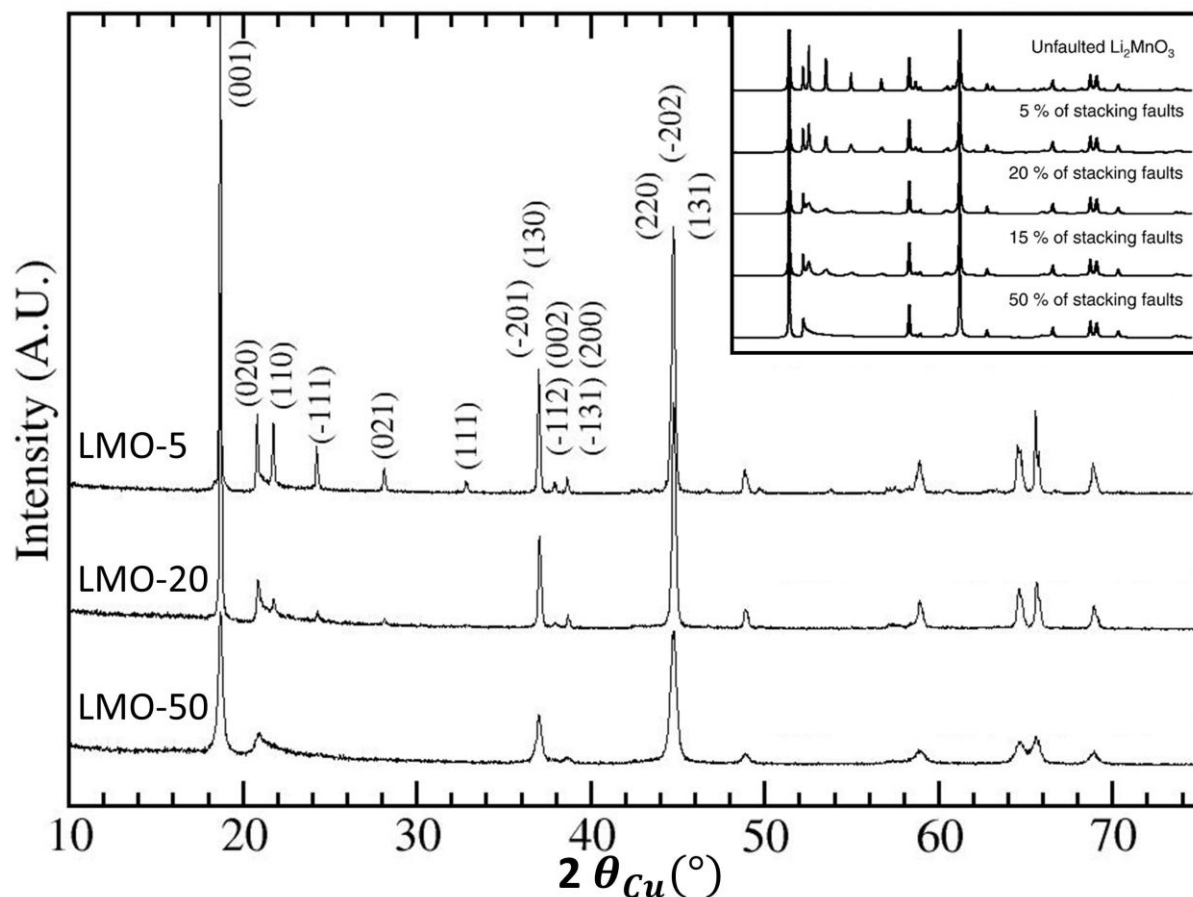


Figure 1. Comparison of the XRD patterns obtained for the three Li_2MnO_3 samples with different stacking faults rate: LMO-SF with SF = 5, 20 and 50. For comparison, XRD patterns of Li_2MnO_3 samples of Boulineau *et al*[4] are given in inset.

All the diffraction lines can be indexed using a unit cell described in the monoclinic space group $C2/m$, with cell parameters $a \approx 4.929(2) \text{ \AA}$, $b \approx 8.531(3) \text{ \AA}$, $c \approx 5.025(5) \text{ \AA}$ and $\beta \approx 109.34(3)^\circ$. Note that depending on the synthesis conditions, the (020), (110), (-111), (021) and (111) peaks reveal a significant difference in broadening which become huge for the sample synthesized at high temperature. As reported by Boulineau *et al.* [4], the broadening of the reflections in the 20° - 34° (2θ) range is associated to the presence of faults in the stacking of the ordered slabs $[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. Indeed, the typical stacking vector is (001) along the $\vec{c}_{axis}$, but Lang and Bréger [19], [20] showed the existence of two other stacking vectors, $(1/2; 1/6; 1)$ and $(1/6; 1/6; 1)$, which correspond to an in plane gliding of a metal layer (see

Figure 2) and show a relatively high statistical occurrence depending on the annealing temperature.

The XRD patterns of the three samples have thus been analyzed using the DIFFAX program. Boulineau et al. demonstrated that the percentage of SF can be estimated by comparing the relative intensities of the experimental diffraction lines (110) and (020) ($I(110) / I(020)$) with the calculated ones [4]. We can thus deduce that the material (LMO-5) which exhibits the sharpest peaks contains less than 5% of SF. In contrast, the sample (LMO-50), which presents the largest diffraction lines, contains about 50% of SF. The intermediate one (LMO-20) contains 20% of SF.

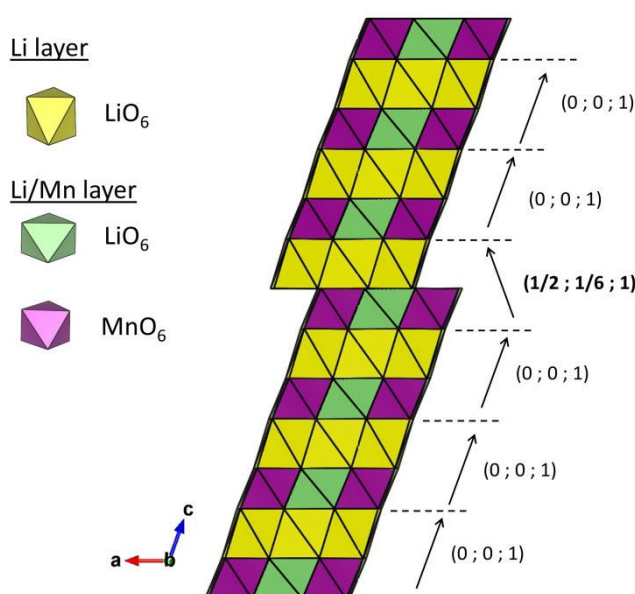


Figure 2 . Schematic representation of the Li_2MnO_3 stacking with a staking fault in the center (vector $1/2; 1/6; 1$).

The Li/Mn ratios have been obtained by ICP. The nominal compositions are very close to the expected ones considering the stoichiometry in oxygen, they cannot be correlated to the SF ratios: $\text{Li}_{2.01} (\pm 0.05) \text{Mn}_{1.00} (\pm 0.04) \text{O}_3$ for the LMO-5 material, $\text{Li}_{2.02} (\pm 0.05) \text{Mn}_{1.00} (\pm 0.04) \text{O}_3$ for the LMO-20 material and $\text{Li}_{1.99} (\pm 0.05) \text{Mn}_{1.00} (\pm 0.04) \text{O}_3$ for the LMO-50 material.

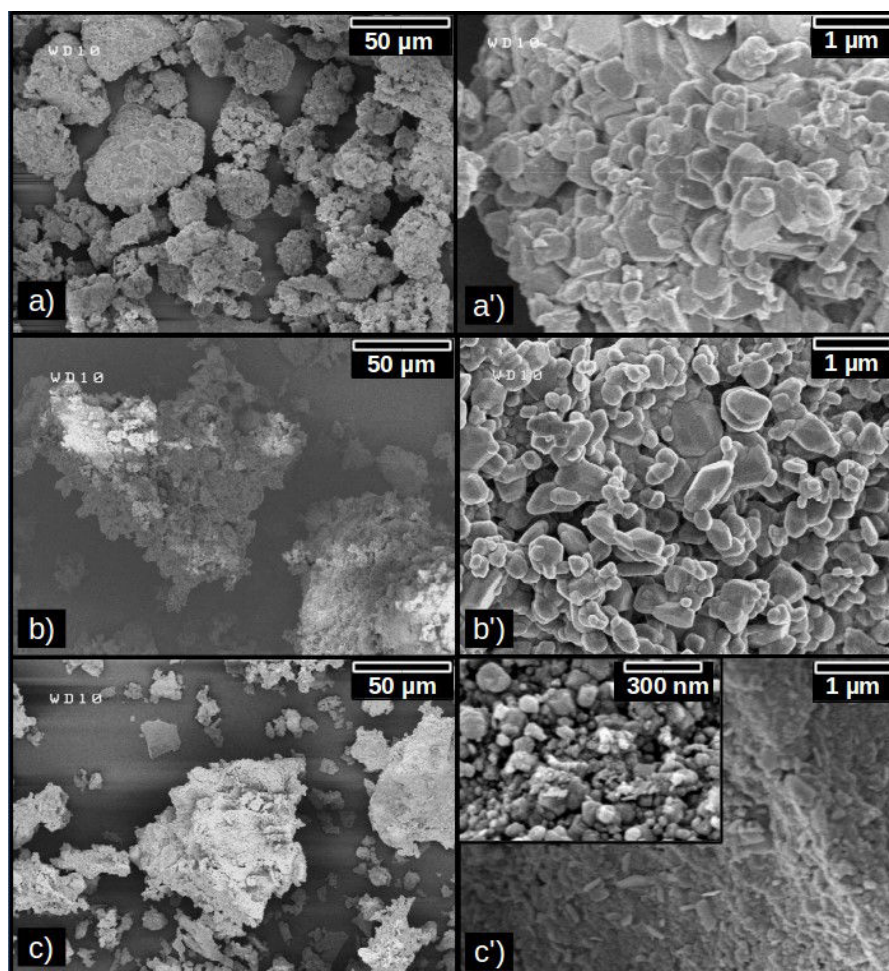


Figure 3. SEM images of the three Li_2MnO_3 samples: a) and a') LMO-5, b) and b') LMO-20, c) and c') LMO-50.

Based on SEM images (Figure 3), the three samples are characterized by agglomerates of primary particles. These agglomerates reveal heterogeneous shapes and sizes ranging from $1\ \mu\text{m}$ to a few hundred μm , whereas the primary particles size strongly depends on the synthesis parameters and thus on the SF rate. The LMO-5 particles exhibit a shape like flakes with flat surfaces. As the SF rate increases, the particles shape becomes random. Based on XRD results, the smaller the primary particles are, the higher is the amount of stacking faults in the material (see table 1). In accordance with the SEM micrographs, the specific areas increase with the stacking fault rate from $1.57 (\pm 0.02)$ to $6.36 (\pm 0.05)\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ for, respectively, the LMO-5 and the LMO-50 materials.

Samples	LMO-5	LMO-20	LMO-50
Stoichiometry	$\text{Li}_{2.02 (\pm 0.05)} \text{Mn}_{1.00 (\pm 0.04)}$	$\text{Li}_{2.02 (\pm 0.05)} \text{Mn}_{1.00 (\pm 0.04)}$	$\text{Li}_{1.99 (\pm 0.05)} \text{Mn}_{1.00 (\pm 0.04)}$
% SF	< 5	20	50
Length of particles (nm)	550	300-500	10-100
SA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	1.57 (± 0.02)	2.53 (± 0.01)	6.36 (± 0.05)

Table 1. Composition, rate of stacking faults (% SF), particles size and specific area of the Li_2MnO_3 samples.

2. $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ sample

The structure of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_4$ spinel materials depends on the relative quantities of nickel and manganese cations. In the case of a Ni/Mn ratio of 1/3, two space groups are suggested by the literature. An ordered distribution of Ni and Mn atoms leads to a $P4_332$ space group with Ni atoms in 4b sites and Mn atoms in 12d sites [21]–[25]. On the contrary, if a statistical distribution of Mn and Ni atoms is obtained, the structure can be described in the classical cubic $Fd\bar{3}m$ space group of spinel structure with transition metal on 16d sites [21]–[25].

The XRD pattern of the LNMO material is depicted in Figure 4 and can be indexed using a unit cell described in the cubic space groups $Fd\bar{3}m$ or $P4_332$ [25], [26] with a lattice parameter $a = 8.1791(5)$ Å. In order to conclude on the ordering of Ni and Mn atoms and thus on the actual space group, complementary experiments are needed and in particular neutron diffraction.

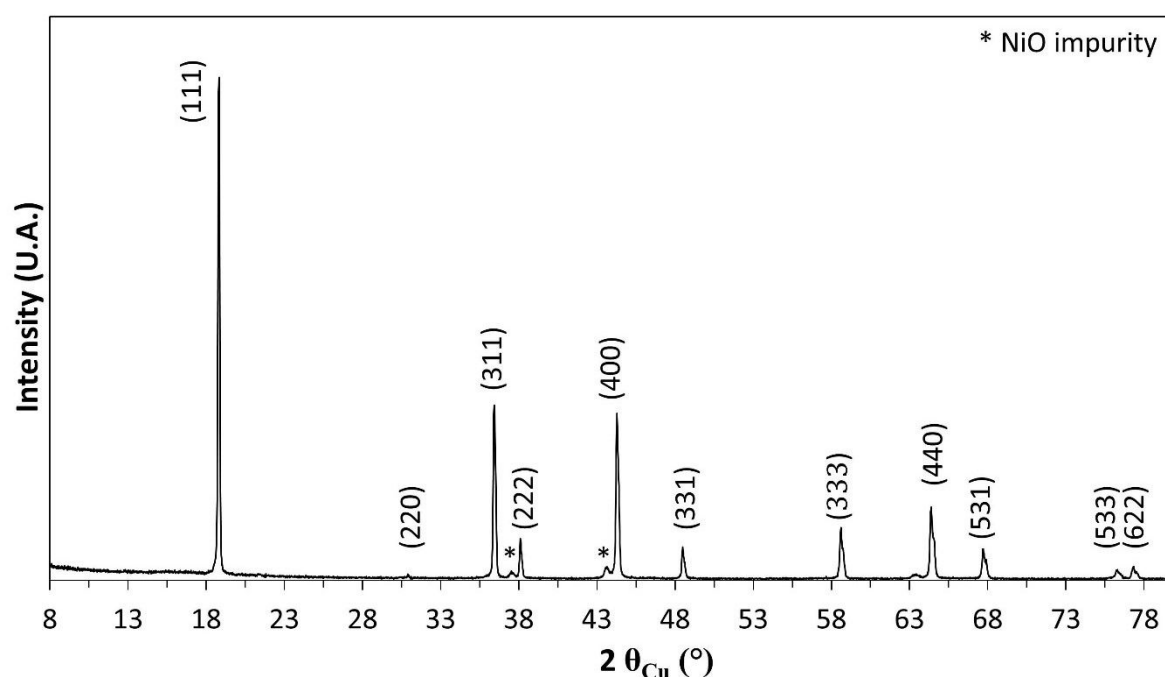


Figure 4: XRD pattern of the $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ sample. The diffraction lines are indexed using the $Fd\bar{3}m$ space group.

Figure 5 gives SEM images of LNMO. The crystals are characterized by truncated octahedra of about 2 μm dimension. According to the work of Kim *et al* [27] on spinel materials, one may assume that the main crystallographic facet corresponds to the (111) surface with (001) facets in a lesser extents. This crystal shapes (see inset on figure 4) are commonly observed in the case of cubic lattices and were already observed from SEM images in previous work on LNMO [24].

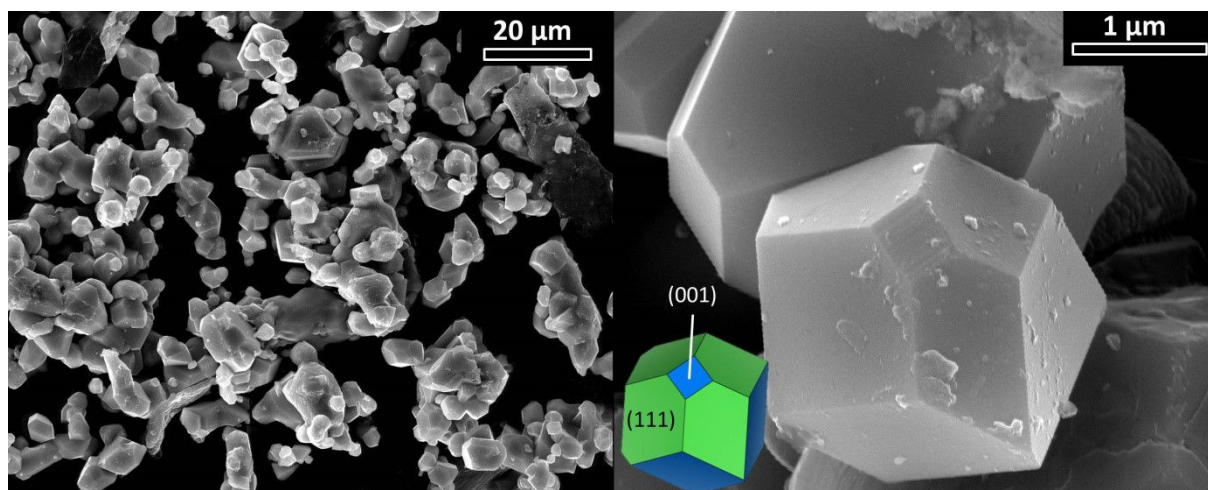


Figure 5: SEM images of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ material with a representation of the crystal faces.

B. XPS results of bare materials

First, the bare materials were considered and the surface properties characterized by XPS measurements. The XPS core peaks Mn 2p, Mn 3s, O 1s, C 1s and Li 1s spectra of the three LMO samples have been recorded before gas probe adsorption. In addition of this core peaks spectra, the Ni 2p core peak was also recorded for LNMO.

Surface characterization of the bare LMO-SF materials

Core peaks Mn 2p and Mn 3s spectra are depicted in Figure 6. Based on a previous work [28], the Mn 2p core peaks spectra of the three LMO-SF materials can be assigned to a manganese atom in a tetravalent oxidation state¹⁵. The binding energy values of the Mn 2p_{1/2} (654.3 eV) and Mn 2p_{3/2} (642.3 eV) main components as well as the splitting B.E. value of the Mn 3s core peak (4.5 eV-4.2 eV) are characteristic of a tetravalent manganese atom in an oxygenated environment [29]. We can exclude the existence of manganese under another oxidation degree as the Mn 3s core peaks splittings^{16,17} for Mn^{3+} and Mn^{2+} are 5.5 eV and 6.5 eV, respectively. Moreover, no shoulder at 641.4 eV in the Mn spectra, characteristic of Mn^{3+} cation, has been observed.

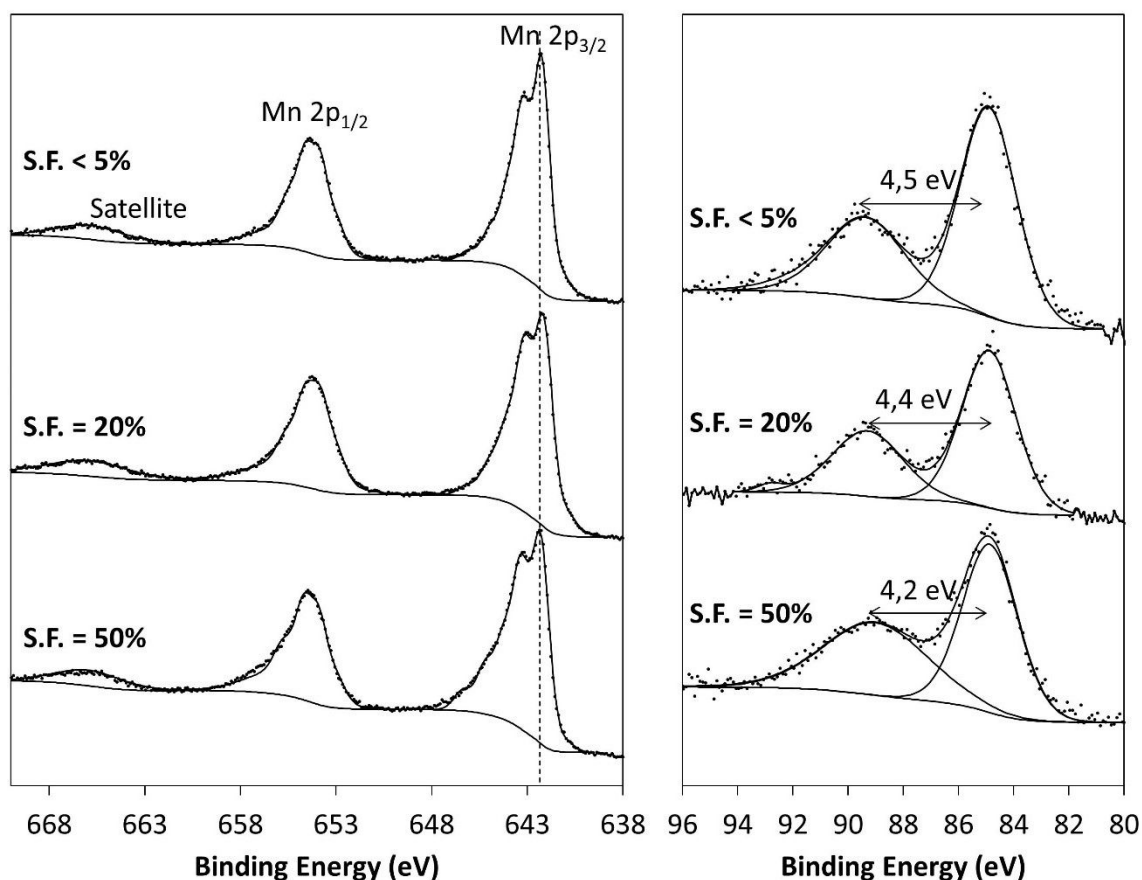


Figure 6. Mn 2p (left) and Mn 3s (right) core peaks for Li_2MnO_3 materials characterized by different contents in stacking fault (S.F.).

The Li 1s spectrum (not shown there) exhibits, whatever the SF rate, a unique component located at 54.5eV associated to Li^+ cations [7]. According to the atomic percentages gathered in Table 2, the samples LMO-5 and LMO-20 are slightly underlithiated, with a Li/Mn ratio of 1.6 and 1.7 respectively; while the LMO-50 sample appears to be overlithiated with a Li/Mn ratio of 2.4. These differences in the Li/Mn ratio should be viewed cautiously due to the low cross section of Li. Nonetheless, the trend is the increase of the Li/Mn ratio value with the increase of the S.F. rate.

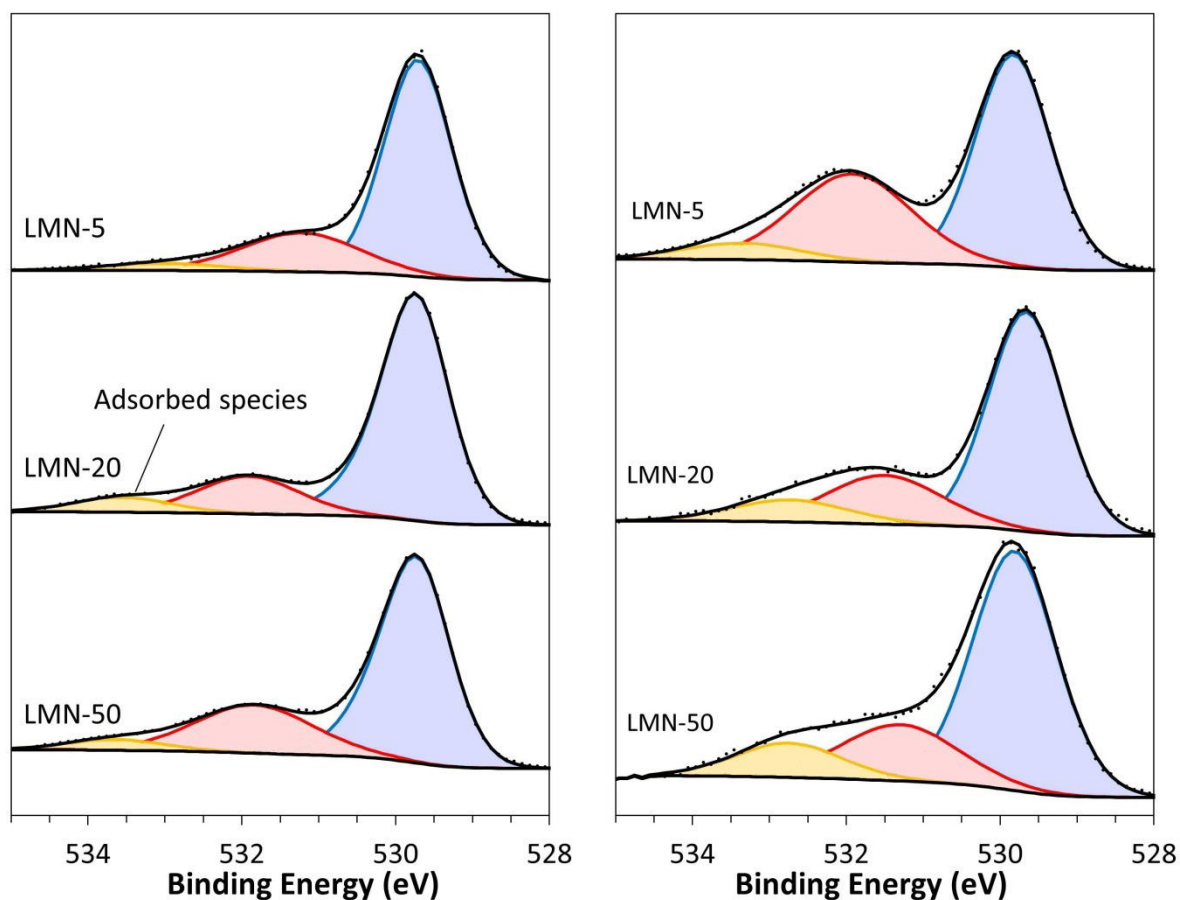


Figure 7. O 1s core peaks for the three Li_2MnO_3 samples with 5%, 20% and 50% of stacking faults before (left panel) and after (right panel) adsorption. The blue, pink and orange components correspond to the structural oxygen atoms, the surface oxygen atoms and the oxygen atoms of adsorbed species, respectively.

The O 1s spectrum reported in the Figure 7 has been decomposed into three components: the first one at 529.7 eV is associated to the structural oxygen anions, the second one at 531.6 eV is assigned to the oxygen anions of the extreme surface with a deficient coordination[30] and the last one at 533.3 eV is attributed to the oxygen atoms issued from adsorbed species. A slight increase of the proportion of surface oxygen atoms and adsorbed species (at 531.6 and 533.3 eV) can be observed in Figure 2 which is consistent with the increase of the specific area of the materials.

	LMO-5		LMO-20		LMO-50	
	B.E. (eV)	At. %	B.E. (eV)	At. %	B.E. (eV)	At. %
Mn 2p	642.3	15.6	642.3	10.5	642.3	10.9
O 1s	533.0	1.8	533.4	3.3	533.4	3.2
	531.2	9.9	531.8	7.9	531.7	9.4
	529.6	32.3	529.7	26.0	529.8	21.1
		44.0		33.9		33.7
C 1s	288.7	2.1	289.0	2.7	289.1	2.8
	286.6	2.2	286.4	3.9	286.5	6.7
	285.3	11.9	285.0	27.9	285.3	19.3
		16.2		34.5		28.8
Li 1s	54.4	24.2	54.5	17.9	54.5	26.6
Li/Mn		1.6		1.7		2.4

Table 2: Binding energies (eV) and atomic percentages (at.%) of the Mn, O, C and Li elements obtained from XPS spectra for the three LMO-SF (SF = 5, 20 and 50) samples before adsorption.

The Ni 2p, Mn 2p and Mn 3s core peaks spectra are depicted in Figure 8 and the corresponding B.E. and atomic percentages are gathered in Table 3. The Ni 2p core peak, top panel of Figure 8, reveals two main components at 854.6 eV (Ni 2p_{3/2}) and 871.8 eV (Ni 2p_{1/2}) associated with satellite peaks distant by 7 eV. The ratio between the intensity of the satellite and its main component ($I_{\text{sat}}/I_{\text{total}}$ 40%) is close to the value reported by Dupin et al[31] for the NiO material. As a consequence, the Ni cations present at the surface of LNMO are supposed to be Ni²⁺ species [7], [31], nonetheless, a weak amount of Ni³⁺ species (below detection limit) cannot be excluded. On the basis of the discussion for the LMO materials, the Mn 2p core peak of the LNMO (middle panel of Figure 8) is characteristic of a manganese cations in tetravalent state. Nonetheless, a shoulder at the low B.E. side of the Mn 2p_{3/2} can be assigned to a trivalent manganese in a lesser extent. From reference materials and methods specified in previous study [32], the amount of Mn⁴⁺ and Mn³⁺ has been determined as 77 ± 2% and 23 ± 2%, respectively. The presence Mn³⁺ cations is due to the common presence of a NiO impurity phase which leads to a sub-stoichiometric amount of Ni atoms in

LNMO. As a consequence, Mn^{4+} species are reduced to Mn^{3+} in order to respect the charge neutrality of the material. The Mn 3s core peak splitting value (4.6 eV) is close to that reported for a manganese cation in the tetravalent oxidation state [33].

The surface stoichiometry of LNMO, obtained from XPS, is $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.3}$, the Li over stoichiometry is commonly observed in spinel materials [28] and in other lithiated materials [7], [30]. The Ni/Mn ratio is lower than the nominal stoichiometry of 1/3. Moreover, the lithium excess is usual and due to larger uncertainties concerning the quantification of this element compared to other ones.

	Bare material		Adsorbed material	
	B.E. (eV)	At. %	B.E. (eV)	At. %
Ni 2p	854.6	2.1	854.6	1.6
Mn 2p	642.3	12.8	642.3	8.6
O 1s	532.0	10.9	532.0	11.1
	529.8	28.5	529.9	17.8
		39.4		28.9
C 1s	289.0	1.2	289.0	2.9
	287.7	1.1	287.4	1.4
	286.3	3.0	286.3	5.1
	285.0	26.1	285.1	41.4
		31.3		50.8
S 2p			170.0	0.1
			168.8	0.2
			164.6	0.1
			163.4	0.1
				0.5
Li 1s	54.0	14.4	54.1	9.6

Table 3. Binding energy (eV) and atomic percentages (At.%) of the Ni, Mn, O, C, Li and S elements obtained from XPS spectra for LNMO material before and after adsorption.

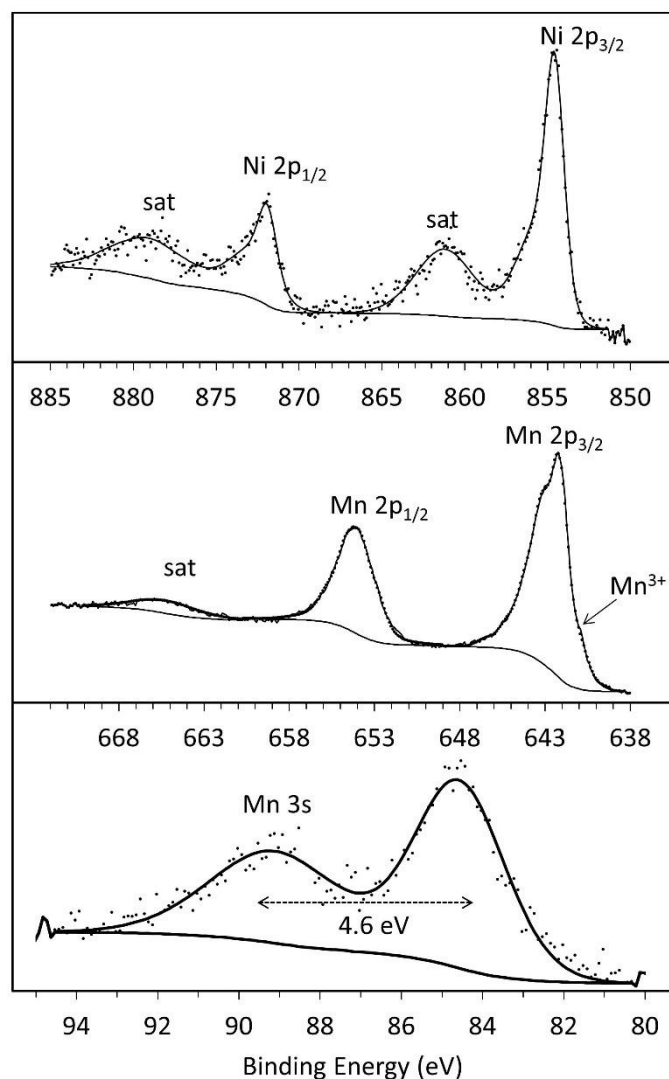


Figure 8: Ni 2p (top panel), Mn 2p (middle panel) and Mn 3s (bottom panel) core peaks for $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ materials.

C. XPS results after SO_2 adsorption

The surface reactivity of LMO-SF and LNMO materials was investigated by coupling the adsorption of SO_2 as a gas-phase probe and XPS analyses, under controlled conditions, by considering in detail all the core peaks associated to the elements of the materials and the adsorbed species.

1. Li_2MnO_3 surface reactivity

The stoichiometry and the electronic structure of the surface materials have been checked by XPS just after the first step of the adsorption procedure. Based on the core peaks spectra, we have evidenced that the thermal treatment increases the surface Li over-stoichiometry but keeps the same trends concerning the Li/Mn ratio which increases with the SF rate. This may be due to the combine effect of the increase of the specific surface (with the SF rate) and a surface lithium over-stoichiometry.

The S 2p core peaks, associated to the adsorbed gas probe, are shown in Figure 9. The atomic percentages of all the elements are gathered in Table 4. As the LMO and LNMO materials do not contain any sulfur atom, these new environments are the signature of the adsorbed species. At first sight, the surface reactivity of the LMO-SF materials appears to be directly linked to the SF ratio. In the case of LMO-5, a sole S 2p doublet is observed with $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ B.E. of 169.2 eV associated to the formation of sulfate species [7]. For the LMO-20 and LMO-50 samples, a second environment for the sulfur atom is observed at a BE of S $2\text{p}_{3/2}$ of 168.2 eV, its contribution to the S 2p whole signal increases with the SF content (20% and 40% for, respectively, the LMO-20 and LMO-50 materials). As reported in previous studies on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinel materials [28], we suggest that this second sulfur species, located at 168.2 eV, is associated to sulfite species despite a shift toward the higher BE of 0.7 eV. Concomitantly, the O 1s core peaks spectra (see figure 7) present a significant increase of the surface oxygen species amount, in agreement with the oxygen from the adsorbed SO_2 gas probe. Thus, the two more faulted samples allow the adsorption of the SO_2 gas probe in the form of, both, sulfate and sulfite species. The sulfate adsorption is correlated with a slight increase of the Mn^{3+} content (the Mn^{3+} amount increases of ~5%). Moreover, we can notice that the total reactivity toward SO_2 decreases with the increase of the SF ratio concomitantly with the specific area. Indeed, the S/Mn ratio decreases from 0.20 ± 0.05 to a value of 0.10 ± 0.02 for both the LMO-20 and LMO-50 samples. The concentration of adsorbed species is of the same order of magnitude as on the LiMn_2O_3 crystal surface ($\text{S/M} = 0.1$) [32]. In addition, we can notice that the S $2\text{p}_{3/2}$ B.E. assigned to the sulfite species increases up to 169.7 eV for the LMO-50 material.

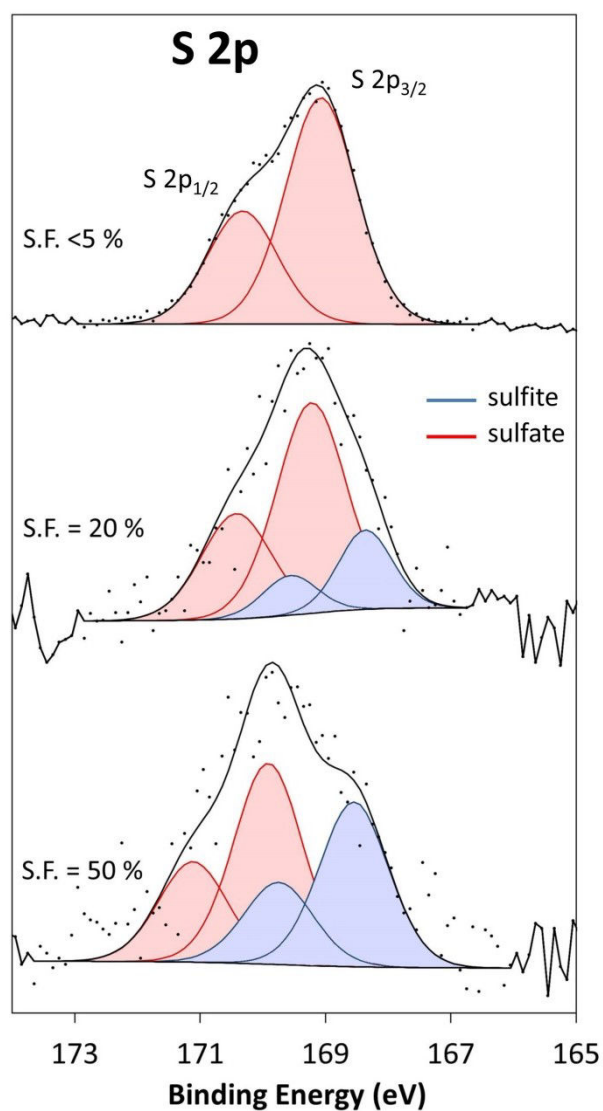


Figure 9. S 2p core peaks after adsorption for the three Li_2MnO_3 materials.

	LMO-5		LMO-20		LMO-50	
	B.E. (eV)	At. %	B.E. (eV)	At. %	B.E. (eV)	At. %
Mn 2p	642.3	12.0	642.3	10.8	642.3	9.9
O 1s	533.4	3.0	532.7	3.2	533.0	3.5
	532.0	16.5	531.6	7.0	531.6	6.4
	529.8	25.5	529.6	21.0	529.7	19.5
		45.0		31.2		29.4
C 1s	289.2	1.0	288.7	1.9	288.8	3.0
	286.7	4.0	286.2	3.2	286.2	14.7
	285.1	9.6	284.8	22.5	284.9	22.4
		14.6		27.6		30.4
S 2p_{3/2}	169.2	2.5	169.2	0.8	169.7	0.5
			168.4	0.2	168.2	0.3
		2.5		1.0		0.8
Li 1s	54.5	25.9	54.5	29.4	54.8	29.5
Li/Mn		2.1		2.7		3.0

Table 4. Binding energies (eV) and atomic percentages (at. %) obtained from XPS analyses for LMO-SF with SF = 5, 20 and 50% after SO₂ adsorption.

Through the investigation of the surface reactivity of the LMO-SF materials, we thus highlight that the nature of adsorbed species is strongly driven by the ratio of stacking faults, which in turn is correlated to the specific areas. We reported in a previous work [32] that the surface reactivity of an Li₂MnO₃ crystal oriented along the (001) direction and with a SF ratio of 50% is dominated by a redox adsorption mode characterized by a unique doublet with an BE of S 2p_{3/2} at 169.2 eV assigned to sulfate species. In the present case, both sulfite (40%) and sulfate (60%) were observed in the case of the powder sample LMO-50. Thus, the impact of the SF ratio cannot be retained to explain the tuning of the surface reactivity. Nonetheless, we note that the Li/Mn atomic ratio significantly increases from LMO-5 to LMO-50 and thus, is well correlated to the amount of sulfite adsorbed species. In previous works on lithium

oxides containing manganese atoms at various oxidation degrees[28], [32], the formation of sulfite species was associated to the presence of Mn^{3+} cations at the surface of the material. In consequence, one can assume that the surface lithium over-stoichiometry may be associated to a reduction at the surface of Mn^{4+} cations to Mn^{3+} cations.

The above hypothesis can be reinforced when accounting for the morphology of the LMO-SF particles. First, concerning the LMO-5 material, only a sulfate adsorption mode was observed. The LMO-5 particles exhibit flat surfaces which could probably be assigned to the most stable surface for the Li_2MnO_3 material, i.e. the (001) surface[34] and previous theoretical studies[28], [32] demonstrated that this surface contains mainly Mn^{4+} cations which favors the formation of the sulfate species as those obtained on the LMO-5 material.

Concerning LMO-20 and LMO-50 materials, as the SF ratio is increasing, the acid-base adsorption mode, with the formation of sulfite species on the surface material, is enhanced. Concomitantly, the SEM images may evidence that, the particles shape is getting more random with the increase of the SF ratio. As the dispersity of the samples morphology get larger, the orientation of the surfaces and thus the manganese atom environments should be modified from the MnO_6 octahedron of a well-defined (001) surface, to MnO_x environments due to the loss of one or more Mn-O chemical bonds associated to the formation of surfaces of higher indexes[34]. This surface modification should promote other manganese valence states such as Mn^{3+} on the surface and thus favor the acid-base adsorption mode with the formation of sulfite species. However, the Mn 2p core peak spectra do not exhibit any peak or shoulder characteristic of the Mn^{3+} for the most faulted materials before adsorption as expected. We could thus suggest that the surface reactivity is governed by the increase of the Li content at the surface. This hypothesis could match with the results issued from calculations on the (001)-Li surface for which the manganese atoms are still in the tetravalent state. Both acid-base and redox (which involve an manganese surface reduction [32]) modes are indeed thermodynamically favorable for the SO_2 adsorption mechanism on this surface (-2.1 eV and -1.7 eV, respectively, for sulfate and sulfite species).

We should also note that the S $2p_{3/2}$ B.E. values after SO_2 adsorption on the LMO-SF and LNMO surfaces are larger than those usually reported, in the case of the formation of sulfite

and sulfate species at the oxide materials surface, i.e. 167.5 eV and 169 eV [7], [35], [36], respectively. Theoretical studies [8], [28] have provided a detailed view of the underlying electronic processes associated to the adsorption mechanism of the SO₂ gas probe on the Li₂MnO₃ and LiMO₂ (M = Ni, Mn, Co) surfaces using first-principle calculations. In the case of sulfite adsorption mode, an electronic transfer is observed from the surface toward the SO₂ molecule of about 0.4e whereas, no electronic transfer was observed in the case of LiCoO₂. Moreover, this electronic transfer is localized on the oxygen atoms surrounding the sulfur atom of the SO₂ molecule leading to an environment that becomes more negatively charged and could explain the increase of the B.E. of the S2p core peaks in that case. In the case of sulfate species, there is a clear shift of the S 2p core peaks toward higher BE. This shift is correlated to the Li/Mn ratio which is higher than all other surfaces investigated previously.

2. LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ reactivity

The Mn 2p core peak of the LNMO material is depicted Figure 10 before and after adsorption. A significant increase of the Mn³⁺ component is observed after SO₂ adsorption, from 23% before to 33%.

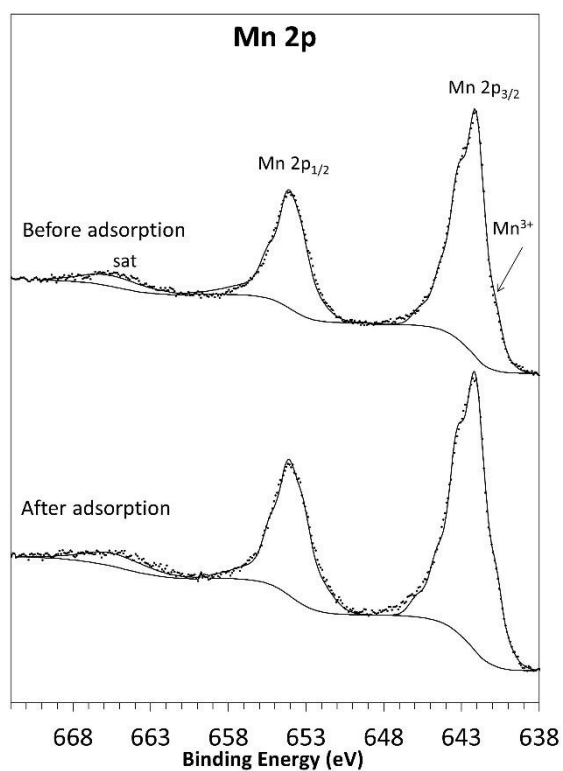


Figure 10. Mn 2p core peaks before and after SO₂ adsorption on the LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ material.

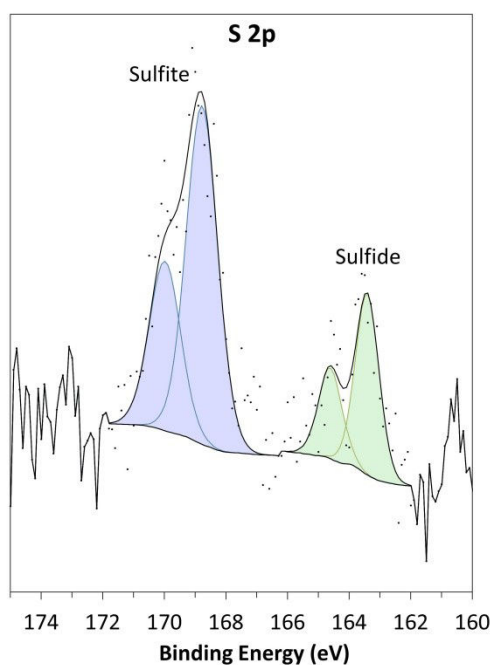


Figure 11. S 2p core peaks after SO₂ adsorption on the LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ material

The S/M ratio after adsorption, equal to 0.05, is consistent with a weak surface reactivity. The S 2p core peak of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ presents two doublets: the first one ($75\% \pm 8\%$) at 168.8 eV and the second one ($25\% \pm 8\%$) at 163.3 eV which are supposed to be associated to a sulfate adsorption type and to a dissociative mode leading to the formation of sulfide, S^{2-} , species, respectively. This agrees with our previous results. Indeed, the Mn 2p core peaks suggest a majority of Mn^{4+} cations before adsorption and our previous studies indicate that Mn^{4+} cations favor the formation of these sulfate species. Moreover, an increase in the amount of Mn^{3+} cations is observed after adsorption which suggests the reduction of Mn^{4+} cations and highlights the redox adsorption mode associated to the formation of sulfate species.

Concerning the dissociation mode, as this adsorption process was not encountered neither on the LMO samples nor on LiCoO_2 compounds, it might be linked to the presence of Ni^{2+} in the LNMO materials [17], [18].

IV. Conclusion

The surface reactivity of Li_2MnO_3 (LMO) material and $\text{Li}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ (LNMO) material was investigated through the adsorption of SO_2 gaseous probes followed by XPS characterization. These two materials allow us to investigate the role of Ni and Mn atoms in the reactivity of NMC compounds. The materials were synthesized from a coprecipitation route and in the case of Li_2MnO_3 , three samples with a scale in the stacking faults (SF) rate were obtained leading to LMO-5, LMO-20 and LMO-50 material. The SF rate was determined from XRD analyses.

In the case of LMO-SF materials, we evidence that the morphology and the reactivity of the materials depend on the SF rate. Indeed, the sulfite/sulfate ratio increases with the SF ratio while the particle length decreases with the SF rate. Nevertheless, the evolution of the surface reactivity may not be linked to the SF rate but might be associated to both the morphology of the material and more precisely to the random orientations of the powder facets and the Li/Mn ratio at the surface.

Considering the LNMO material, we observed the formation of sulfate species associated to the presence of Mn^{4+} cations at the surface of the material. Moreover, we observed a

dissociative process leading to the formation of sulfide anion (S^{2-}) which might be linked to the Ni^{2+} cations of the material.

REFERENCES

- [1] A. Boulineau, « Contribution à la compréhension de la structure de $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_3$, de ses défauts et de phases dérivées », Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2008.
- [2] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, et F. Weill, « Thermal stability of Li_2MnO_3 : from localized defects to the spinel phase », *Dalton Trans.*, vol. 41, n° 5, p. 1574, 2012.
- [3] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, et F. Weill, « Reinvestigation of Li_2MnO_3 Structure: Electron Diffraction and High Resolution TEM », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 18, p. 4216-4222, sept. 2009.
- [4] A. Boulineau, L. Croguennec, C. Delmas, et F. Weill, « Structure of Li_2MnO_3 with different degrees of defects », *Solid State Ion.*, vol. 180, n° 40, p. 1652-1659, janv. 2010.
- [5] K. Ozawa, « Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system », *Solid State Ion.*, vol. 69, n° 3, p. 212-221, août 1994.
- [6] M. Guilmar, A. Rougier, M. Grüne, L. Croguennec, et C. Delmas, « Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of LiNiO_2 », *J. Power Sources*, vol. 115, n° 2, p. 305-314, avr. 2003.
- [7] N. Andreu, D. Flahaut, R. Dedryvère, M. Minvielle, H. Martinez, et D. Gonbeau, « XPS Investigation of Surface Reactivity of Electrode Materials: Effect of the Transition Metal », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 12, p. 6629-6636, avr. 2015.
- [8] G. Vallverdu, M. Minvielle, N. Andreu, D. Gonbeau, et I. Baraille, « First principle study of the surface reactivity of layered lithium oxides LiMO_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) », *Surf. Sci.*, vol. 649, p. 46-55, juill. 2016.
- [9] N. Andreu, I. Baraille, H. Martinez, R. Dedryvère, M. Loudet, et D. Gonbeau, « New Investigations on the Surface Reactivity of Layered Lithium Oxides », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 38, p. 20332-20341, sept. 2012.
- [10] T. Ohzuku et Y. Makimura, « Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: A Possible Alternative to LiCoO_2 for Advanced Lithium-Ion Batteries », *Chem. Lett.*, vol. 30, n° 8, p. 744-745, août 2001.
- [11] N. Yabuuchi, Y. Koyama, N. Nakayama, et T. Ohzuku, « Solid-State Chemistry and Electrochemistry of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries II. Preparation and Characterization », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, n° 7, p. A1434-A1440, janv. 2005.
- [12] W.-S. Yoon, C. P. Grey, M. Balasubramanian, X.-Q. Yang, D. A. Fischer, et J. McBreen, « Combined NMR and XAS Study on Local Environments and Electronic Structures of Electrochemically Li-Ion Deintercalated $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Electrode System », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, n° 3, p. A53-A55, janv. 2004.
- [13] W.-S. Yoon *et al.*, « Investigation of the Charge Compensation Mechanism on the Electrochemically Li-Ion Deintercalated $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Electrode System by Combination of Soft and Hard X-ray Absorption Spectroscopy », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 49, p. 17479-17487, déc. 2005.
- [14] W. Tang, H. Kanoh, X. Yang, et K. Ooi, « Preparation of Plate-Form Manganese Oxide by Selective Lithium Extraction from Monoclinic Li_2MnO_3 under Hydrothermal Conditions », *Chem. Mater.*, vol. 12, n° 11, p. 3271-3279, nov. 2000.
- [15] S. Ivanova *et al.*, « High-Voltage $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ Spinel: Cationic Order and Particle Size Distribution », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 50, p. 25170-25182, déc. 2011.

- [16] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, et M. W. Deem, « A General Recursion Method for Calculating Diffracted Intensities from Crystals Containing Planar Faults », *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 433, n° 1889, p. 499-520, juin 1991.
- [17] T. Yokoyama, A. Imanishi, S. Terada, H. Namba, Y. Kitajima, et T. Ohta, « Electronic properties of SO₂ adsorbed on Ni(100) studied by UPS and O K-edge NEXAFS », *Surf. Sci.*, vol. 334, n° 1, p. 88-94, juill. 1995.
- [18] S. P. Mehandru et A. B. Anderson, « Adsorption of O₂, SO₂, and SO₃ on Nickel Oxide Mechanism for Sulfate Formation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, n° 4, p. 828-832, janv. 1986.
- [19] G. Lang, « Strukturvergleiche an ternären und quarternären Oxiden », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 348, n° 5-6, p. 246-256, déc. 1966.
- [20] J. Bréger *et al.*, « High-resolution X-ray diffraction, DIFFaX, NMR and first principles study of disorder in the Li₂MnO₃–Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ solid solution », *J. Solid State Chem.*, vol. 178, n° 9, p. 2575-2585, sept. 2005.
- [21] D. Gryffroy, R. E. Vandenberghe, et E. Legrand, « A Neutron Diffraction Study of some Spinel Compounds Containing Octahedral Ni and Mn at a 1:3 Ratio », *Mater. Sci. Forum*, vol. 79-82, p. 785-790, 1991.
- [22] J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang, et Y.-K. Sun, « Comparative Study of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-δ} and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathodes Having Two Crystallographic Structures: *Fd 3m* and *P 4₃ 32* », *Chem. Mater.*, vol. 16, n° 5, p. 906-914, mars 2004.
- [23] N. Amdouni, K. Zaghib, F. Gendron, A. Mauger, et C. M. Julien, « Structure and insertion properties of disordered and ordered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinels prepared by wet chemistry », *Ionics*, vol. 12, n° 2, p. 117-126, juill. 2006.
- [24] G. Q. Liu, L. Wen, et Y. M. Liu, « Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and its derivatives as cathodes for high-voltage Li-ion batteries », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 14, n° 12, p. 2191-2202, déc. 2010.
- [25] K. Ariyoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, et T. Ohzuku, « Topotactic Two-Phase Reactions of Li [Ni₁ / 2Mn₃ / 2] O₄ (P4332) in Nonaqueous Lithium Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 2, p. A296-A303, janv. 2004.
- [26] M. Bianchini, F. Fauth, E. Suard, J.-B. Leriche, C. Masquelier, et L. Croguennec, « Spinel materials for Li-ion batteries: new insights obtained by *operando* neutron and synchrotron X-ray diffraction », *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 71, n° 6, p. 688-701, déc. 2015.
- [27] J.-S. Kim, K. Kim, W. Cho, W. H. Shin, R. Kanno, et J. W. Choi, « A Truncated Manganese Spinel Cathode for Excellent Power and Lifetime in Lithium-Ion Batteries », *Nano Lett.*, vol. 12, n° 12, p. 6358-6365, déc. 2012.
- [28] A. Quesne-Turin *et al.*, « Morphology and surface reactivity relationship in the Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ spinel with x = 0.05 and 0.10: A combined first principal and experimental study », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. submitted work.
- [29] J. L. Junta et M. F. Hochella, « Manganese (II) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, n° 22, p. 4985-4999, nov. 1994.
- [30] L. Dahéron *et al.*, « Surface Properties of LiCoO₂ Investigated by XPS Analyses and Theoretical Calculations », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 14, p. 5843-5852, avr. 2009.

- [31] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, et A. Levasseur, « Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, n° 6, p. 1319-1324, janv. 2000.
- [32] A. Quesne-Turin *et al.*, « The surface reactivity of Li_2MnO_3 : First principles and experimental study », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. submitted work.
- [33] G. C. Allen, S. J. Harris, J. A. Jutson, et J. M. Dyke, « A study of a number of mixed transition metal oxide spinels using X-ray photoelectron spectroscopy », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 37, n° 1, p. 111-134, 1989.
- [34] Y. Shin et K. A. Persson, « Surface Morphology and Surface Stability against Oxygen Loss of the Lithium-Excess Li_2MnO_3 Cathode Material as a Function of Lithium Concentration », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 38, p. 25595-25602, 2016.
- [35] L. Dahéron *et al.*, « Possible Explanation for the Efficiency of Al-Based Coatings on LiCoO_2 : Surface Properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ Solid Solution », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 23, p. 5607-5616, déc. 2009.
- [36] C. Guimon, A. Gervasini, et A. Auroux, « XPS Study of the Adsorption of SO_2 and NH_3 over Supported Tin Dioxide Catalysts Used in de- NO_x Catalytic Reaction », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, n° 42, p. 10316-10325, oct. 2001.

Conclusion générale

Notre travail s'inscrit dans le contexte des batteries Li-ion. De manière à augmenter la durée de vie des batteries, il est essentiel de comprendre les phénomènes qui se passent aux interfaces électrode / électrolyte, lieux d'échange des électrons et des ions lithium lors du fonctionnement de la batterie. Notre approche couplant expérience et théorie avait pour but d'étudier le rôle du degré d'oxydation du manganèse. Notre étude s'inscrit dans la continuité de travaux menés au laboratoire sur la réactivité de surface des matériaux lamellaires de type NMC où le rôle du manganèse IV reste à élucider. Elle s'appuie sur une stratégie qui combine plusieurs compétences et savoir-faire de pointe : chimie du solide, physico-chimie des surfaces et interfaces, chimie théorique. Ainsi, pour chaque type de matériau envisagé, les travaux présentés incluent l'élaboration du matériau, sa caractérisation morphologique, structurale et chimique, suivies de l'identification des sites réactifs par adsorption de sondes gazeuses suivi par XPS, et la modélisation des processus électroniques mis en jeu.

Le challenge que nous avons relevé consistait à réaliser la synthèse de cristaux de Li_2MnO_3 ayant une face suffisamment large, ici la face (001), pour être irradiée en totalité par le faisceau XPS lors des analyses. Il s'agissait d'atteindre un double objectif : réaliser l'adsorption de sondes gazeuses sur un matériau modèle qui se rapproche au plus près des systèmes simulés dans les calculs quantiques périodiques et étudier la réactivité d'une surface en présence d'atomes de manganèse de degré d'oxydation +IV. Ainsi, les analyses XPS réalisées sur la face (001) du cristal de Li_2MnO_3 après une adsorption de SO_2 , ont mis en évidence la formation d'espèces de sulfate. En complément, des analyses AES ont montré que l'adsorption de SO_2 s'est effectuée sur la totalité de la surface de manière homogène. Les études théoriques de cette réaction ont confirmé un processus redox avec formation d'espèces de type sulfate et mis en évidence la réduction des ions manganèses de surface passant du degré d'oxydation +IV à +III. La parfaite adéquation entre les résultats expérimentaux et les approches théoriques confirme la pertinence des paramètres calculatoires choisis, tout en montrant l'efficacité de la stratégie mise en place basée sur la complémentarité entre les différentes techniques et méthodes utilisées.

Dans la seconde étude, nous nous sommes intéressés au matériau spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ qui comprend des ions manganèse +III et +IV ce qui permet d'étudier le rôle du degré d'oxydation du manganèse dans la réactivité de surface. Les cristaux obtenus qui ont des formes octaédriques caractéristiques sont principalement composés des faces (111), (001), (110) et (113). Deux compositions ont été étudiées associées à $x = 0,05$ et $x = 0,1$ qui se différencient principalement par une part plus importante de faces (110) et (113) présentes dans le cas de $x = 0,05$. L'adsorption de SO_2 met en évidence une différence de réactivité. L'analyse XPS identifie uniquement des espèces de type sulfites dans le cas de $x = 0,1$ alors que les deux espèces sulfate et sulfite, sont présentes dans le cas de $x = 0,05$. La modélisation des réactions d'adsorption de SO_2 sur les différentes faces permet de discriminer deux types d'adsorption : des sulfites associés à un processus acide-base dans le cas des faces (111) et (001) qui contiennent des ions manganèses +III de surface et des sulfates associés à un processus redox sur les faces (110) et (113), comprenant principalement des ions manganèses +IV de surface. Ces résultats mettent en évidence que la réactivité de surface dépend donc fortement du degré d'oxydation des ions manganèse de surface.

La troisième partie du travail concerne le matériau Li_2MnO_3 , et plus spécifiquement l'impact des fautes d'empilement identifiées dans ce matériau sur sa réactivité de surface. Plusieurs échantillons correspondant à différents taux de défauts ont été étudiés montrant une évolution de la réactivité de surface. Ainsi, le matériau avec un faible taux de fautes d'empilement correspond à une formation de sulfate plus favorable. Lorsque le taux de fautes d'empilement augmente, il y a à la fois formation de sulfate et de sulfite.

Ce travail montre l'efficacité de la stratégie pluridisciplinaire sur laquelle il s'appuie, qui a permis d'identifier et de comprendre les différences de réactivité en lien avec la structure électronique des surfaces et la morphologie des matériaux pouvant induire la présence de multiple facettes cristallines. L'extrême sensibilité de la réactivité à la structure des matériaux étudiés montre la nécessité d'approfondir la connaissance des phénomènes qui la gouvernent pour mieux la maîtriser. Cette étude permet de progresser dans la compréhension de la réactivité de surface de matériaux d'oxydes lithiés dans le but de mieux contrôler les surfaces des matériaux d'électrodes pour batterie Li-ion et ainsi, limiter les réactions parasites pouvant survenir avec l'électrolyte.

Parmi les perspectives envisagées dans le prolongement de ce travail, il serait intéressant, à court terme, d'élargir nos travaux à l'étude de la réactivité de surface des matériaux déjà considérés en fonction de la sonde gazeuse utilisée. En particulier, l'emploi de sondes telles que NH_3 ou CO_2 pourrait compléter les résultats obtenus avec la sonde SO_2 . Lorsque la réactivité de surface, associée à ces sondes simples, sera comprise et maîtrisée, il serait par ailleurs intéressant de considérer la réactivité de molécules plus complexes se rapprochant par exemple de celles qui composent les électrolytes utilisés dans les cellules électrochimiques. À plus long terme, via la mise en œuvre de voies de synthèses appropriées, il serait intéressant de synthétiser des monocristaux d'oxydes lithiés de taille et de surface définies afin d'élucider la réactivité de ces objets. Il serait alors possible de considérer les propriétés d'une surface particulière ou plus généralement d'établir précisément le lien entre la morphologie du cristal et ses propriétés physico-chimiques de surface.

Annexes

Méthodes et techniques utilisées

Annexes : Méthodes et techniques utilisées

I) SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONNEMENT X (XPS)	186
A) PRINCIPE GENERALE DE L'XPS.....	186
B) ENERGIES DE LIAISON	187
C) PICS DE CŒUR.....	188
1) Généralité	188
2) Couplage spin-orbite.....	189
3) Déplacement chimique.....	190
4) Intensité des pics de cœur	191
D) EFFET D'ETAT FINAL	191
1) Relaxation	191
2) Phénomènes observables.....	192
3) Spectre de valence.....	193
E) APPAREILLE UTILISE	193
II) SPECTROSCOPIE D'ELECTRON AUGER (AES)	194
A) APPLICATIONS.....	194
1) Spectres d'électrons Auger.....	194
2) Cartographie chimique	195
3) L'imagerie en électrons secondaire.....	195
B) APPAREILLAGE UTILISE	195
III) ADSORPTION DE SONDAS GAZEUSE	196
A) APPAREILLE UTILISE	196
B) PROTOCOLE EXPERIMENTALE.....	196
IV) METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX	196
A) DIFFRACTION PAR RAYONS X (DRX)	196
B) DOSAGE CHIMIQUE DU LITHIUM ET MANGANESE.....	196

Partie Expérimental : méthode et technique d'analyses et d'adsorption de sondes gazeuses

I) Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

La technique d'analyse XPS est une des techniques les plus efficaces pour l'analyse de la surface des matériaux. En effet, la profondeur d'analyse de l'XPS n'excède pas les 5 nm. L'XPS permet d'obtenir une information sur la composition élémentaire de la surface des matériaux, ainsi que l'environnement chimique des espèces présentes. Tous les éléments de numéro atomique supérieur à $Z=2$ peuvent être détectés par XPS.

A) Principe générale de l'XPS

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X analyse les électrons émis par un échantillon placé sous un rayonnement X. L'énergie cinétique (E_{cin}) des électrons récupérés permet, grâce à la loi de conservation de l'énergie, de déterminer l'énergie de liaison de l'électron (E_L) :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k)$$

$$\text{Soit } E_{cin}(k) = h\nu - E_L$$

$$\text{Avec } E_L = E_f^k(N-1) - E_i^k(N)$$

Avec E_{cin} l'énergie cinétique, E_i et E_f l'énergie du système à l'état initial (N électrons) et final ($N-1$ électrons) de la photoémission, et $h\nu$ l'énergie du photon.

Les spectres XPS sont constitués du nombre d'électrons récoltés par l'analyseur en fonction de leurs énergies de liaison, ou de leurs énergies cinétique. La présence d'un pic est caractérisée par l'existence d'un état final ionisé, séparé de l'état initial neutre par une quantité défini comme étant l'énergie de liaison E_L de l'électron.

La lacune dans la couche électronique peut être comblée par deux processus, de manière à ce que le système revienne à son état fondamental :

- Par effet Auger : un des électrons d'une orbitale plus haute comble la lacune et communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, qui sera éjecté de l'ion. Ce phénomène se produit principalement sur les éléments de numéro atomique $Z < 35$. Ces électrons émis par ce phénomène sont utilisés en spectroscopie d'électron Auger.
- Par fluorescence X : de la même manière que l'effet Auger, un électron d'une orbitale plus haute comble la lacune laissée par le photoélectron. Le système retourne à son état fondamental en émettant un rayonnement X. Ce rayonnement se rencontre plus souvent pour les atomes lourds ($Z > 35$). Ce rayonnement est utilisé par la technique de spectroscopie par fluorescence X.

B) Energies de liaison

La dispersion des valeurs reportées dans la bibliographie pour les énergies de liaison des niveaux électroniques de composés identiques peuvent être importante [1], [2]. C'est particulièrement fréquent pour les composés non conducteurs.

Un échantillon conducteur en contact électrique avec l'XPS verra l'égénéralisation des niveaux de Fermi, qui est utilisé comme niveau de référence.

$$E_L = h\nu - E_{cin} - \Phi_{spectromètre}$$

Le niveau de Fermi $\Phi_{spectromètre}$ étant ici une constante, et $h\nu$ ne variant pas sur un même appareil, l'énergie de liaison peut être facilement obtenue.

Pour le cas d'un échantillon isolant, deux problèmes surviennent [3], [4] :

- La photoionisation de l'échantillon provoque une accumulation de charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon. Cela provoque un élargissement des pics et les déplace vers des énergies de liaisons apparentes plus élevées. Pour contrebalancer cet excès de charge positive, un flux d'électrons de faible énergie est émis par un canon à électrons, sur la surface du matériau, de manière à uniformiser et diminuer

cette charge. Mais cette technique ne permet pas une neutralisation totale de l'échantillon.

- Les niveaux de fermi du matériau et du spectromètre ne sont pas harmonisés. Il y a une différence entre la valeur d'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre (E_L mesurée) et la valeur réelle dans l'échantillon (E_L exacte) :

$$\text{Dans le spectromètre : } E_{L\text{mesurée}} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{spectromètre}}$$

$$\text{Par rapport à l'échantillon : } E_{L\text{exacte}} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{échantillon}} - \Phi^*$$

$$E_{L\text{exacte}} - E_{L\text{mesurée}} = \Phi^* - \Phi_{\text{échantillon}} + \Phi_{\text{spectromètre}} = \Phi^* + \Phi_{\text{contact}}$$

Où Φ^* est l'énergie nécessaire pour amener l'électron du niveau du vide de l'échantillon au niveau du vide du spectromètre.

$$\Phi_{\text{contact}} = \Phi_{\text{spectromètre}} - \Phi_{\text{échantillon}}$$

Cette différence d'énergie de liaison mesurée et réel dépend de l'échantillon ainsi que des conditions expérimentales. Cette différence d'énergie sera identique sur tout le spectre. L'utilisateur doit alors calibrer le spectre. La raie du carbone 1s à 285 eV de contamination est souvent utilisée, car présente dans la quasi-totalité des échantillons, bien que d'autres raies puissent être utilisées.

C) Pics de cœur

1) Généralités

Les pics de cœur correspondent à l'ionisation des niveaux profonds à caractère fortement atomique ; ils émergent d'un fond continu résultant des collisions inélastiques subies par certains électrons au cours de leur trajet dans le solide. Le nombre de pics de cœur observable pour un élément donné dépend de l'énergie d'excitation. Les sources les plus utilisées, $\text{AlK}\alpha$ et $\text{MgK}\alpha$, permettent l'analyse d'au moins un pic de cœur pour tous les éléments dont $Z > 2$.

Le nombre de pics de cœur observable dépend aussi de la localisation de l'élément sur le tableau périodique. Ainsi, pour les éléments de la 2^{ème} ligne, un seul pic de cœur est observable (le niveau 1s). Lorsque n augmente, le nombre de pics de cœur observable

augmente lui aussi. Par exemple, pour les éléments de la 3^{ème} ligne du tableau périodique, on peut observer les niveaux 2s et 2p. La raie 2p est la plus étudiée, en effet elle est plus fine que la 2s, et permet donc une meilleure analyse de l'existence de différentes contributions.

La largeur des raies dépend de deux types de facteurs : Les facteurs intrinsèques au processus de photoémission, et les facteurs liés à l'appareille utilisé. Dans les facteurs liés à l'appareille, on peut citer que la raie excitatrice $AlK\alpha$ présente des satellites $\alpha_{3,4}$ et β . Un moyen pour sélectionner uniquement les raie $K\alpha_{1,2}$ est l'utilisation d'un monochromateur ; celui-ci va aussi diminuer la largeur de cette raie. Un des facteurs liés à la largeur des raies propre au processus de photoémission est relié, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, au temps de vie de l'état ionisé.

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t}$$

Donc, dans le cas d'une vacance électronique instable (Δt petit), on observe un élargissement du signal. Plus la couche photoionisée est profonde, plus l'état ionisé auras un temps de vie court ; et ainsi, la largeur des raies correspondantes augmente. C'est pour cela que, comme nous l'avons dit précédemment, dans l'exemple de la 3^{ème} ligne du tableau, il est préférable d'observer une raie 2p qu'une raie 2s. Il est souvent plus intéressant d'observer les raies correspondante aux niveaux de cœur les plus externes.

2) Couplage spin-orbite

Le moment angulaire totale d'un électron (J) sur une couche est défini par :

$$J = L \pm S$$

Le couplage spin-orbite mène à un éclatement des raies en deux composantes notées 1/2 et 3/2. La raie s n'est pas concernée par cet éclatement, en effet $L = 0$ pour ce niveau. Les intensités relatives des deux composantes est fixé par la règle de multiplicité $2J+1$. Ainsi, les composantes 3/2 sont deux fois plus intense que les composantes 1/2. L'écart entre les pics dépend de l'élément et du niveau électronique concerné. Ainsi, l'éclatement entre les composantes S $2p_{1/2}$ et S $2p_{3/2}$ du soufre est 1,2 eV, alors que l'éclatement entre les composantes Mn $2p_{1/2}$ et Mn $2p_{3/2}$ du manganèse est de 11 eV.

3) Déplacement chimique

La localisation des pics de cœur sur l'échelle de l'énergie de liaison est la première information à exploiter. En effet, ça localisation nous renseigne sur son environnement chimique. Dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativités différentes, la densité électronique de valence est déplacée vers l'atome le plus électronégatif. Or, un électron extrait d'un atome en environnement appauvri en électron requiert une énergie plus importante, et cette différence d'énergie sera visible sur le spectre XPS par un pic localisé à une énergie de liaison plus élevée. Le déplacement chimique est comparé avec des données bibliographiques de manière à identifier l'environnement chimique.

D'un point de vue théorique, l'estimation de l'effet du déplacement chimique est calculée à partir de la définition de l'énergie de liaison. Le principe est de calculer l'énergie de l'état final du système, et l'énergie de l'état initial. L'énergie de liaison est alors calculée selon :

$$E_L = E_f - E_i$$

Une autre technique est basée sur l'évaluation du potentiel, plutôt que sur l'énergie [5], [6]. Le principe de cette technique est de traduire le déplacement chimique du niveau d'un atome porteur A d'une charge nette $q_A \neq 0$ par rapport à sa position dans un atome A de charge nulle est :

$$\Delta E_L = ka_A + V_B$$

Où ka_A correspond à la variation d'énergie potentielle électrostatique ressenti au niveau du cœur suite à la contribution électronique différente dans les couches de valence. Et V_B correspond à la différence dans le potentiel électrostatique résultant de la contribution de charge de tous les autres atomes dans l'environnement du site ionisé, souvent exprimé comme :

$$V_B = e^2 \cdot \sum_{A \neq B} \frac{q_B}{r_{AB}}$$

Malgré le fait que cette technique n'utilise pas la polarisation dynamique de l'état final, cette technique est un moyen efficace de déterminer le déplacement chimique d'un pic.

4) Intensité des pics de cœur

La spectroscopie de photoélectrons X permet une analyse quantitative des échantillons grâce à l'étude de l'intensité des pics de cœur. Plusieurs facteurs entrent en jeu, dont les paramètres du composé étudié ou le type d'appareillage utilisé.

Le principal paramètre est la section efficace σ , qui correspond à la probabilité de photoémission spécifique à chaque niveau de chaque élément chimique. Les sections efficaces ont été répertoriées par Scofield [7].

Un autre facteur provient également de l'épaisseur de la couche superficielle d'où proviennent les électrons émis. Ce facteur dépend du libre parcours moyen λ de l'électron (distance moyenne que peut parcourir le photoélectron dans la matière sans subir de choc inélastique). On considère que 95% des photoélectrons contribuant aux pics de cœur proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ . Ce libre parcours moyen dépend de l'énergie cinétique du photoélectron. Sur la gamme d'énergie correspondant à l'XPS, le libre parcours moyen augmente proportionnellement avec l'énergie cinétique du photoélectron [8].

D) Effet d'état final

1) Relaxation

L'approximation de Koopmans (concept des orbitales « gelées ») consiste à supposer que le système ne réagit pas à la photoionisation, c'est-à-dire que l'énergie des niveaux électroniques ne change pas après l'éjection de l'électron. L'énergie de liaison du photoélectron est alors égale, au signe près, à l'énergie de l'orbitale d'où est extrait l'électron (ϵ_k) :

$$E_L = -\epsilon_k$$

Mais l'approximation de Koopmans ne prend pas en compte le réarrangement des niveaux électroniques en un état final relaxé, car l'état final « gelé » pris en compte n'est pas stable. Le phénomène de relaxation est assez rapide (10^{-16} sec) pour transférer l'énergie acquise. L'expression de l'énergie de liaison s'écrit ainsi :

$$E_L(k) = -\epsilon_k - R_{intra} - R_{extra} - \Delta E_{relax} - \Delta E_{corr} - \Phi_s$$

Où :

- R_{intra} et R_{extra} sont les énergies de relaxation intra et extra atomique
- ΔE_{relax} et ΔE_{corr} correspondent aux différences d'énergie de corrections relatives et de corrélation entre les états initial et final.
- Et Φ_s est le travail d'extraction du solide

2) Phénomènes observables

D'autres phénomènes entrent en jeux lors du processus de photoionisation. Cela se traduit par l'apparition de raies additionnelles sur le spectre. Les plus fréquentes sont les structures en multiplet et les satellites *shake-up* ou *shake-off*.

a) Multiplets

La structure en multiplet intervient quand un atome contient un (ou plusieurs) électron d non apparié. Lorsqu'un électron de cœur est éjecté, un couplage entre l'électron de cœur non apparié et les électrons sur la couche d non appariés peut intervenir. Ce phénomène crée deux états finals d'énergie différents selon que le spin de l'électron de cœur est identique ou contraire aux électrons d non appariés.

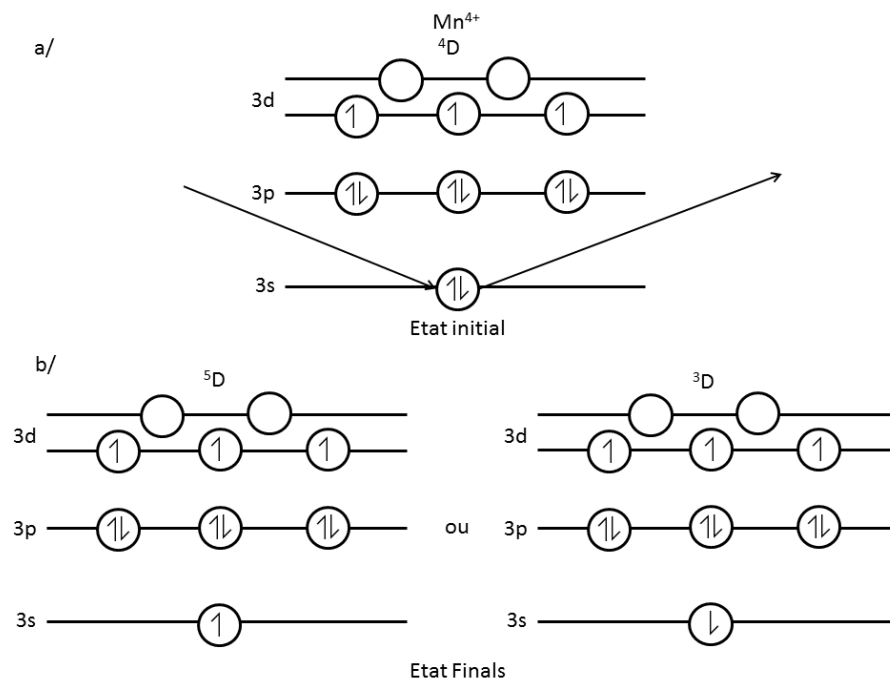


Figure 5: Structure en multiplet

b) Satellites

Il existe une probabilité pour que, lors du phénomène de photoionisation, un processus à deux électrons intervient. Ce phénomène est visible sur les spectres par l'apparition d'un pic dit satellite, à côté du pic principale, vers les hautes énergies de liaison. On distingue deux types de satellites :

Les satellites shake-up sont visibles quand l'éjection d'un électron de cœur est accompagnée de la promotion d'un électron de valence vers un niveau non occupé. Les transitions sont généralement considérées comme un transfert de charge métal-ligand et sont gouvernées par des règles de sélection monopolaire.

L'électron de valence peut être promu vers un continuum d'états non lié, on parle alors de satellite shake-off.

3) Spectre de valence

Le spectre de valence se situe dans les basses énergies de liaisons, comprises entre 0 et 30eV, et permet d'approcher l'allure de la densité d'états électronique de l'échantillon analysé. L'étude de la forme du spectre de valence permet de comparer les études expérimentales et théoriques.

E) Appareils utilisés

Toutes les analyses XPS ont été effectuées sur un spectromètre Kratos (modèle Axis Ultra). Ce spectromètre est couplé à une boîte à gants sous atmosphère contrôlée. Il est équipé d'une lentille à immersion magnétique pour augmenter les angles solides des photoélectrons, la raie $K\alpha$ de l'aluminium (1496,6 eV) monochromatique focalisée fonctionnant à 12 kV et 12 mA et la taille du spot est de 300 μm x 700 μm . La chambre d'analyse est sous une pression de 10^{-7} Pa. Les échantillons isolants subissent des effets de charge, ces effets sont minimisés par l'utilisation d'un neutraliseur de charge.

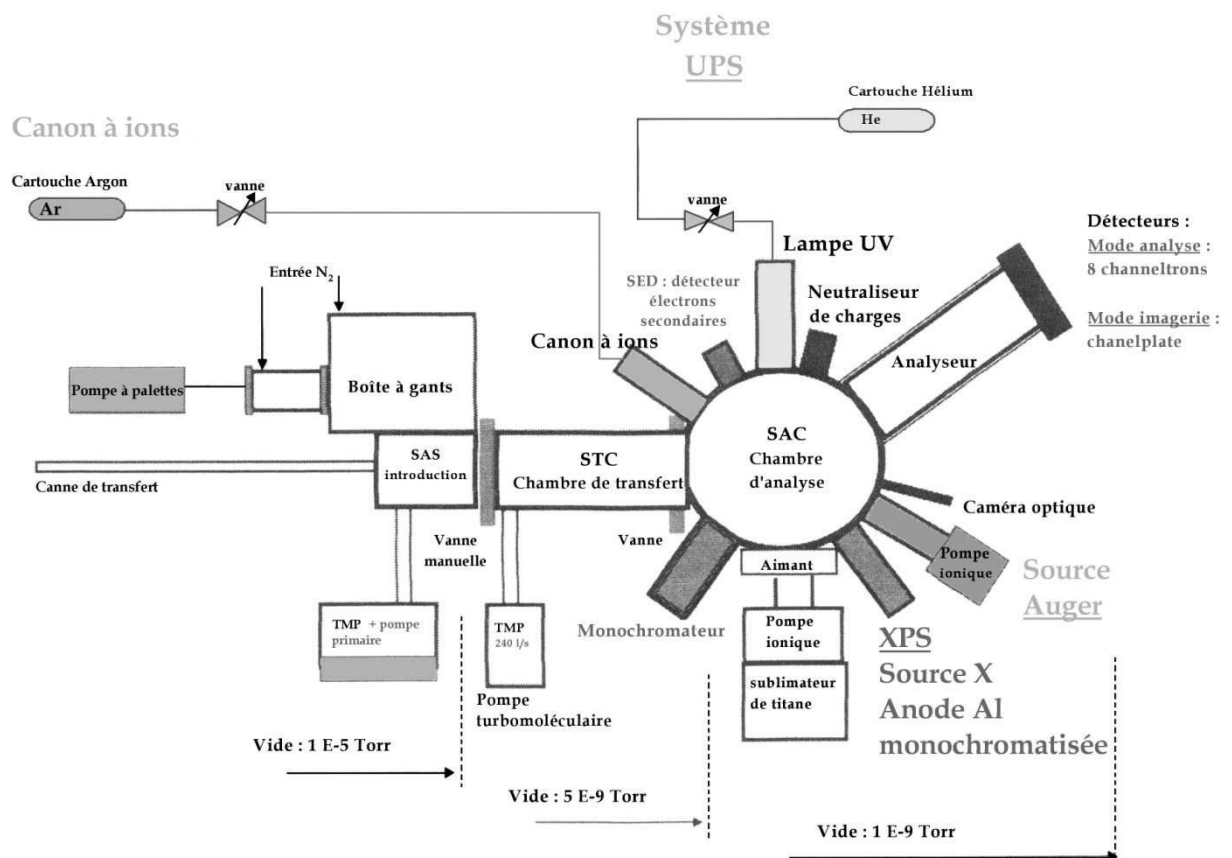


Figure 6 : Schéma du spectromètre modèle Kratos Axis Ultra

II) Spectroscopie d'électron Auger (AES)

La spectroscopie d'électron Auger est une technique d'analyse de surface permettant d'obtenir la composition élémentaire d'un matériau. La profondeur d'analyse de l'AES est de 5 nm, et la résolution spatiale de 8 nm. Cette technique repose sur la détection d'électron Auger.

A) Applications

1) Spectres d'électrons Auger

L'émission d'électron Auger d'un élément chimique dépend de la nature de l'élément. Les éléments légers ont une probabilité plus élevée qu'une transition Auger se produise. Les éléments lourds ($Z > 50$) n'émettent pas suffisamment d'électron Auger pour être détectés. De

plus, les éléments H et He n'émettent pas d'électron Auger car il est nécessaire que l'élément possède au moins 3 électrons.

Les énergies de liaison des électrons Auger dépendent de l'élément et de la transition énergétique qui entre en jeu. Cette technique d'analyse est semi-quantitative.

2) Cartographie chimique

La cartographie chimique en électron Auger s'obtient par la focalisation du faisceau à électron sur la surface de l'échantillon sur un ensemble de point. L'intensité de chaque point, exprimé en nuance de gris, de cette cartographie correspond à la concentration en un élément chimique sur cette zone.

3) L'imagerie en électrons secondaire

Cette technique permet de faire des images de la topographie d'un matériau présentant des éléments lourds. Elle est utilisée en microscopie électronique à balayage (MEB) et peut-être utilisée en AES. Le contraste de la topographie repose sur trois facteurs :

- le contraste d'inclinaison : lorsque l'angle formé par la direction incidente et la surface de l'échantillon augmente, il y a diminution de l'émission d'électron secondaire.
- le contraste d'ombrage : La position du détecteur est telle que toutes les parties de l'échantillon ne sont pas observées sous une même incidence.
- l'effet de pointe : Les pointes et les arrêtes permettent à un plus grand nombre d'électron de quitter la surface. Il y a donc augmentation du nombre d'électron secondaire.

B) Appareillage utilisé

Les analyses AES et SEM ont été effectuées sur un spectromètre Auger JEOL JAMP 9500F (JEOL Ltd, Tokyo, Japan). La chambre d'analyse fonctionne à une pression $< 2.10^{-7}$ Pa. La taille du faisceau d'excitation est de $\sim 6-10$ mm de diamètre. L'analyseur d'électron hémisphérique est couplé à un détecteur multicanal. Nos échantillons ont été fixés au support par de la glue argent.

III) Adsorption de sondes gazeuse

A) Appareils utilisés

Les adsorptions de sondes gazeuses ont été effectuées avec un Autochem 2930 Micromeritics. Cet appareille permet de réaliser des chimisorptions de sondes gazeuses avec un contrôle de la température

A) Protocole expérimentale

Nettoyage du réacteur : Le réacteur est nettoyé sous un flux d'argon à 500°C.

Activation de l'échantillon : Avant l'adsorption, l'échantillon doit être nettoyé de la contamination de surface. Ce nettoyage est effectué grâce à un flux d'argon à 350°C. Cette température permet une désorption des éléments contaminant sans altérer la structure cristallographique du matériau.

Chimisorption : L'adsorption de sonde gazeuse s'effectue à 80°C, avec un mélange de gaz réactif dans de l'hélium (1000 ppm) pendant 15 minutes. Dans le cas de l'adsorption sur les cristaux de Li_2MnO_3 , le gaz réactif est à 200 ppm dans l'hélium et adsorbé durant 5 minutes.

Désorption : Cette étape permet de désorber les espèces physisorbées sur le matériau. Un flux d'argon à 80°C est appliqué pendant une heure.

L'échantillon est alors conservé, puis transporté, en atmosphère contrôlée jusqu'à analyse.

IV) Méthodes de caractérisation des matériaux

A) Diffraction par rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse basée sur l'interaction rayons X et matière. La diffraction des rayons X s'effectue lorsque ceux-ci rencontrent un cristal. Les rayons sont diffractés selon leur longueur d'onde et le réseau cristallin. Il est ainsi possible de déterminer la structure cristalline de l'échantillon à partir des angles de réflexion, mais aussi la pureté du matériau.

Cette technique repose principalement sur la loi de Bragg décrite ci-dessous.

1. Loi de Bragg

Soit un cristal, caractérisé par une répétition périodique de plans atomique distant d'une longueur d , éclairé par un faisceau de rayons X, ce faisceau est partiellement réfléchi sur le 1^{er} plan atomique, tandis qu'une autre partie du faisceau conserve sa trajectoire en ligne droite à travers le cristal, et est à son tour partiellement réfléchi par le plans atomique suivant du cristal, et ainsi de suite... Soit θ , l'angle d'incidence (comme représenté sur la figure 3) la différence de marche entre les deux faisceaux réfléchit est $2d \sin(\theta)$. 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 $2d \sin(\theta) = n\lambda$ et est dite « en position de diffraction ».

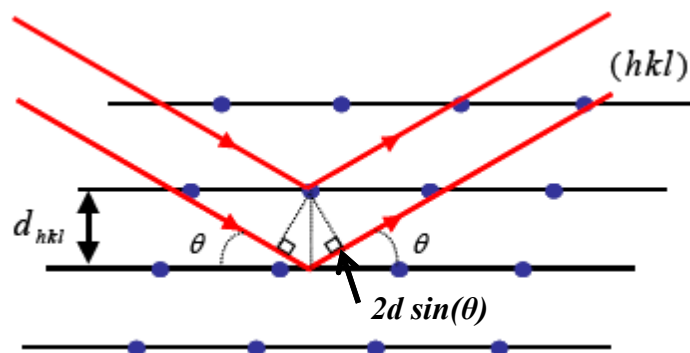


Figure 7 : différence de marche entre deux rayons diffractés. Source A. Boulineau [9]

2. DRX sur poudres

L'appareil utilisé est un diffractomètre PANalytical Empyrean utilisant une les raies K du cuivre ($K_{\alpha 1} = 1.5405980 \text{ \AA}$ et $K_{\alpha 2} = 1.5444260 \text{ \AA}$) sur un domaine angulaire de 8 à 80°. Les échantillons sous formes de poudre ont été déposés sur un support de manière à limiter l'orientation préférentielle. Le diffractomètre est alors utilisé en mode diffraction des rayons X. Les échantillons composés de cristaux de taille plus importante ont été broyés à l'aide d'un mortier, puis disposés dans un capillaire avant d'être analysés. Le diffractomètre est alors utilisé en mode transmission des rayons X.

3. Simulation des diffractogrammes de matériaux avec différent taux de faute d'empilement.

La simulation des faute d'empilement a été effectuée grâce au logiciel DIFFaX (Diffracted Intensities From Faulted Xtals) par A. Boulineau [9] lors de ces travaux de thèse. La structure est décrite comme un empilement de blocs à base rectangulaire. Les blocs s'empilent selon des vecteurs de translation définis, associé à une probabilité. L'empilement du cristal est alors généré aléatoirement selon la probabilité associé à chaque vecteur. L'algorithme calcule alors les intensités des raies diffractées en recombinaison des interférences entre les ondes diffractées.

4. DRX monocristal

La technique de DRX par monocristal permet de caractériser un monocristal d'une taille comprise entre 0,1 mm et 0,5mm. Celui-ci est fixé à une tête goniométrique, et placé de manière à être aligné avec le faisceau de rayon X. Une série de clichés contenant les tâches de diffraction est alors prise selon différents angles de manière à obtenir les paramètres de maille de la structure. Les tâches de diffraction observées correspondent à l'ensemble des directions des vecteurs satisfaisant les conditions de Laue. On définit la sphère d'Ewald dans l'espace du réseau réciproque, (sphère de rayon $1/\lambda$ centrée sur le cristal). Selon la direction de diffraction par rapport au réseau du cristal, la sphère d'Ewald intercepte différents nœuds du réseau réciproque. À chaque coïncidence il se forme alors une tâche de diffraction dans la direction correspondante. La position des tâches de diffraction permet de déterminer les paramètres de la structure. La plateforme analytique DRX du RS2E nous a permis de caractériser nos cristaux avec un diffractomètre Bruker D8 Venture utilisant la raie Mo-K α du ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

B) Dosage chimique du lithium et manganèse

Les compositions de nos échantillons en lithium et manganèse ont été dosées par ICP-OES (Inductive Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer). L'appareil utilisé est un Varian ICP-OES 720ES. Les échantillons ont été dissous à chaud dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée, puis dilués dans de l'eau milliQ.

L'appareil contient un plasma à couplage inductif formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux circulant à travers des tubes en quartz

concentrique entourés par une bobine d'induction qui émet un champ électromagnétique. La torche étant alimentée en argon, une étincelle est produite permettant l'excitation de l'argon gazeux. Ces particules chargées sont accélérées par le champ électromagnétique de la bobine et engendre des collisions entre ces particules chargées conduisant à une collision plus importante d'électrons et d'ion argon, eux même accélérés. Le gaz est alors ionisé et le plasma atteint les 10000°C. L'échantillon préalablement dissout et dilué est alors introduit dans une chambre de de vaporisation ou la solution est alors transformée en aérosol de très fines gouttelettes. L'aérosol est alors envoyé dans le plasma d'argon où il est atomisé puis ionisé. Ces ions sont dans un état excité, caractéristique des éléments dont est constitué l'échantillon. La désexcitation de ces ions vers un niveau d'énergie inférieur est accompagnée par l'émission d'un photon, d'énergie caractéristique de l'élément.

Partie Théorique : étude des faces des cristaux

L'approche théorique présentée dans ce travail a été réalisée à partir de deux approches périodiques :

- de type LCAO-DFT (Linear Combination of Atomic Orbitals - Density Functional Theory)
- et de type PAW-DFT (Augmented Plane Waves - Density Functional Theory).

I) Calcul de fonctions d'onde électroniques : généralités

Une grande partie de ce travail repose sur le calcul de la fonction d'onde électronique décrivant les systèmes cristallins dans le cadre du modèle à particules indépendantes (ou approximation orbitale) ; plusieurs stratégies peuvent être envisagées :

- l'approximation Hartree-Fock qui conduit à la résolution de l'équation monoélectronique de Fock mais qui introduit une erreur systématique dans le calcul de l'énergie du système, la différence entre la valeur réelle et la limite de la valeur calculée étant appelée énergie de corrélation ;
- les méthodes dites de la fonctionnelle densité (développées depuis une quinzaine d'années) qui permettent le calcul des observables à partir de la densité électronique. L'avantage de ces méthodes définitivement adoptées par la communauté des chimistes du solide, est de prendre en compte une partie de la corrélation électronique dans le formalisme monodéterminantal.

A) Position du problème

La simulation des propriétés électroniques et structurales d'un système constitué de n électrons et N noyaux (molécules, agrégats ou systèmes organisés) peut être envisagée à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps.

Le Hamiltonien (non relativiste) exact qui traduit les forces Coulombiennes existant au sein de cet ensemble de charges (noyaux de charges $+Z_Je$ et électrons de charge $-e$) s'écrit sous la forme d'une somme de deux contributions, cinétique et potentielle :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{N,N}$$

Dans cette expression $\hat{T}_N$ et $\hat{T}_e$ désignent les opérateurs cinétiques associés respectivement aux noyaux et aux électrons. Ils s'expriment sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_N = - \sum_{J=1}^N \frac{1}{2M_J} \Delta_J^2$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \Delta_i^2$$

M_J représente la masse du noyau J , Δ_J^2 et Δ_i^2 désignant respectivement les opérateurs Laplaciens relatifs aux coordonnées du noyau J (R_J) ou aux coordonnées de l'électron i (r_i).

Les différentes contributions intervenant dans l'expression de l'opérateur énergie potentielle traduisent les interactions coulombiennes de type électron-noyau ($V_{e,N}$), noyau-noyau ($V_{N,N}$) et électron-électron ($V_{e,e}$) :

$$\hat{V}_{e,N} = - \sum_J^N \sum_i^n \frac{Z_J}{|r_i - R_J|}$$

$$\hat{V}_{N,N} = - \sum_J^N \sum_{I>J}^N \frac{Z_J Z_I}{|R_I - R_J|}$$

$$\hat{V}_{e,e} = - \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_j - r_i|}$$

où r_i et R_J désignent respectivement le vecteur position de l'électron i et du noyau J . Le problème à $(n + N)$ corps qui découle de l'équation de Schrödinger aux états stationnaires ne

peut pas être résolu. Pour en calculer des solutions approchées, il est nécessaire de mettre en oeuvre un certain nombre d'approximations.

L'approximation de Born-Oppenheimer (ou approximation adiabatique) conduit à la définition du Hamiltonien électronique ; en effet, la différence de masse entre un noyau et un électron permet d'envisager les mouvements des électrons dans une configuration nucléaire fixe. Le Hamiltonien électronique non relativiste qui en résulte a pour expression :

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^n \hat{T}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \left(\frac{-Z_j}{|r_i - R_j|} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

Les fonctions d'onde ψ_L solutions de l'équation de Schrödinger électronique qui en découle sont des fonctions des $3n$ coordonnées spatiales des n électrons. La densité électronique associée à chaque fonction ψ_L qui se définit comme :

$$\rho(r_1) = n \int_{\text{espace}} \Psi_L \times (r_1, r_2, \dots, r_n) \psi_L(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_2 dr_3 \dots dr_n$$

traduit la probabilité de trouver n'importe lequel des n électrons au point r_1 de l'espace.

Dans l'approximation orbitale, chaque électron i est représenté par une spin orbitale $\varphi_i(r_i, s_i)$, produit d'une fonction d'espace $\psi_i(r_i)$ (orbitale atomique, moléculaire ou cristalline) et d'une fonction de spin $\Omega_i(s_i)$

$$\varphi_i(r_i) = \Psi_i(r_i) \Omega_i(s_i)$$

qui est fonction propre de l'opérateur "moment angulaire de spin $\hat{S}_z, \tau_i(r_i, s_i)$ désignant l'ensemble des coordonnées (position r_i et spin s_i) d'un électron i :

$$\hat{S}_z \varphi_i = \lambda_i \varphi_i(r_i, s_i)$$

avec $\lambda_i = \pm 1/2$

Dans ce cadre, les fonctions d'onde pluriélectroniques sont écrites sous la forme d'un produit antisymétrisé de spin-orbitales φ_i (appelé déterminant de Slater) :

$$\psi_L(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_n) = \hat{A} \prod_{i=1}^n \varphi_i(\tau_i)$$

$$\psi_L(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \dots & \varphi_1(\tau_1) & \dots & \varphi_1(\tau_1) \\ \dots & \dots & & & \dots \\ \dots & & \dots & & \dots \\ \dots & & & \dots & \dots \\ \varphi_1(\tau_1) & \dots & \varphi_1(\tau_1) & \dots & \varphi_1(\tau_1) \end{vmatrix}$$

L'opérateur antisymétrisation $\hat{A}$ traduit l'indiscernabilité des électrons du système : deux électrons ne peuvent pas être dans le même état quantique d'après le principe de Pauli. Cette expression monodéterminantale de la fonction d'onde pluriélectronique conduit à une expression simplifiée de la densité électronique :

$$\rho(r_1) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r_1)|^2$$

Pour des systèmes à polarisation de spins, il est impératif qu'au cours du processus SCF, les matrices densités "spin α " et "spin β " soient différentes. Par souci de clarté, dans cette annexe, on s'intéresse uniquement au calcul de la fonction d'onde électronique de l'état fondamental ψ_0 d'un système à n électrons décrit par un simple déterminant de Slater construit sur des orbitales cristallines doublement occupées. Dans la suite, pour simplifier les notations, on ne fera apparaître que les variables positions r_i pour décrire les électrons du système.

B) Les fondements de la méthode Hartree-Fock

Le principe de la méthode Hartree-Fock (HF) repose sur la détermination des spin-orbitales optimales pour décrire l'état fondamental comme un seul déterminant de Slater :

$$\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_n) = \Phi^{HF}(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_n) = \hat{A} \prod_{i=1}^n \varphi_i^{HF}(r_i)$$

L'application du principe variationnel conduit au calcul de l'énergie électronique totale par minimisation de la valeur moyenne du Hamiltonien électronique :

$$E^{HF} = \langle \Phi^{HF} | \hat{H} | \Phi^{HF} \rangle = \min(E[\Phi^{HF}])$$

ce qui conduit à la résolution de l'équation monoélectronique suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_{j=1}^N \left(-\frac{z_j}{|r_1 - R_j|} \right) + \sum_{j=1}^n \int_{espace} \frac{|\varphi_j(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_2 \right] \varphi_i(r_1) - \sum_{j=1}^n \left[\int_{espace} \frac{\varphi_j^*(r_2) \varphi_i(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 \right] \varphi_j(r_1) = \epsilon_i \varphi_i(r_1)$$

Les fonctions d'onde monoélectroniques (orbitales moléculaires ou cristallines), solutions de cette équation différentielle sont les fonctions propres de l'opérateur monoélectronique $\hat{F}$ qui se définit comme la somme de quatre termes :

$$\hat{F}_1 = \hat{T}_1 + V_{ext}(r_1) + U(r_1) + V_x(r_1)$$

- $\hat{T}_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2$ est l'opérateur cinétique de l'électron 1
- Le potentiel externe $V_{ext}(r_1) = \sum_{j=1}^N -\frac{z_j}{|r_1 - R_j|}$ traduit l'interaction coulombienne de l'électron 1 avec les N noyaux du système. Ce terme directement issu du Hamiltonien électronique global Hel possède les propriétés de symétrie du système.
- Le terme biélectronique qui traduit la partie classique de l'interaction coulombienne peut s'exprimer en fonction de la densité électronique du système :

$$U(r_1) = \int_{espace} \frac{|\rho(r_2)|}{|r_1 - r_2|} dr_2$$
- Le dernier terme correspond à l'opérateur d'échange $V_x(r_1)$ qui est un terme purement quantique découlant du principe d'indiscernabilité des électrons.

C) Le problème de la corrélation électronique

L'approche HF introduit une erreur systématique sur l'énergie totale due à l'approximation orbitale qui ne tient pas compte du fait que les mouvements des électrons sont corrélés. D'une façon générale, deux événements sont corrélés si la probabilité de l'un est modifiée par la survenue de l'autre. Dans ce cadre, la corrélation électronique repose sur deux phénomènes.

- Deux électrons se repoussent en tant que corpuscules chargés négativement.
- Deux électrons de même spin se repoussent en tant que fermions.

Ainsi la présence d'un électron en un point diminue-t-elle la probabilité de présence d'un second électron à proximité, a fortiori s'il est de même spin. L'introduction de la fonction de distribution de paire $g(r_1, r_2)$ qui se définit comme la probabilité de trouver un électron à la position r_1 si un autre électron est en position r_2 permet de mieux comprendre la représentation imagée de ce phénomène : "trou de Coulomb" et "trou de Fermi". Ils annihilent plus ou moins, respectivement, l'apparition dans le voisinage immédiat d'un électron donné, d'une particule négative et d'une particule de même spin. Par exemple, le tracé de la fonction de distribution de paire [10] dans le cas d'un gaz homogène d'électrons (voir figure 4) montre que la probabilité de présence des deux électrons en un même point ($g(r)=0$) est égale à 1/2 au niveau Hartree-Fock, ce qui constitue une conséquence directe de l'application du principe de Pauli. L'ajout de la corrélation électronique permet de réduire cette valeur, en améliorant la prise en compte de la répulsion électronique entre les deux électrons qui devient importante quand les électrons se rapprochent.

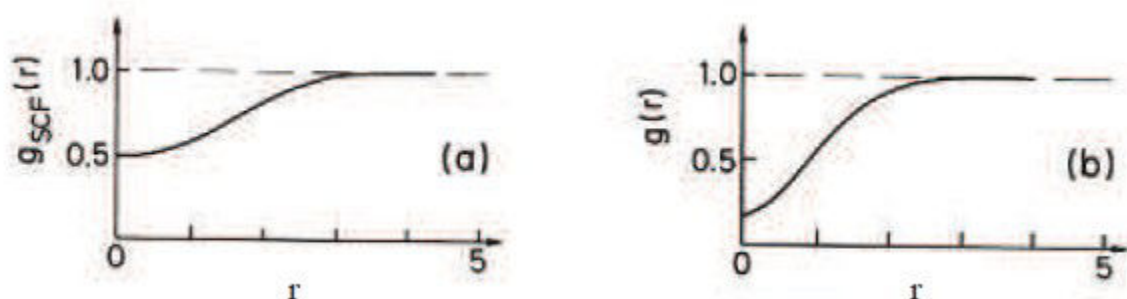


Figure 8: Fonction de distribution de paire dans le cas d'un gaz homogène d'électrons : (a) dans l'approximation des électrons indépendants ; (b) en incluant la corrélation électronique

Les méthodes post-Hartree-Fock mises en oeuvre pour pallier les déficiences de la méthode HF reposent sur une expression multiconfigurationnelle de la fonction d'onde multiélectronique à partir d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater ΔI correspondant à différentes configurations électroniques. Elles reposent sur la détermination des coefficients CI du développement de la fonction d'onde dans la base des déterminants de Slater ΔI construits à partir de la base des fonctions d'onde monoélectroniques, déduites du calcul Hartree-Fock initial :

$$\Psi_L = \sum_I c_{1L} \Delta_I$$

Les méthodes post-Hartree-Fock peuvent être classées, de manière formelle, en trois grandes familles selon la démarche adoptée pour résoudre l'équation électronique :

- les méthodes perturbatives nécessitent la définition d'une base de qualité et le choix d'une partition (de type Moller-Plesset [11] (MPn), par exemple) de l'opérateur Hamiltonien qui influera sur la convergence de la série perturbative dans une approche de type Rayleigh-Schrödinger ;
- les méthodes d'interaction de configurations (IC) visent à résoudre variationnellement l'équation de Schrödinger aux états propres en utilisant une base de configurations qui peut être construite a priori (SDQCI) ou itérativement sur un critère perturbatif (MRSDCI [12]) ;
- les méthodes dites de paires, comme la méthode couplé cluster [13], [14], qui évaluent l'énergie de corrélation de paires d'électrons en interaction présentent l'avantage, considéré actuellement comme essentiel, d'assurer la n-dépendance de l'énergie (problème de la "size consistency").

Le problème essentiel posé par ces approches réside dans la dimensionnalité de la base des déterminants et donc dans la manière dont on sélectionne les configurations intervenant dans la base de développement, en théorie de dimension infinie. En effet, même pour une base de fonctions monoélectroniques de dimension modeste, le nombre de configurations à considérer dépasse très vite les possibilités des algorithmes de diagonalisation les plus performants. En conséquence, dans l'état actuel des moyens de calcul informatiques, ces méthodes ne peuvent être appliquées qu'à des systèmes moléculaires possédant un faible nombre d'atomes. Elles se révèlent donc inadaptées pour les systèmes de grande dimensionnalité auxquels nous nous sommes intéressés. Pour ces derniers, la prise en compte de la corrélation électronique repose essentiellement sur la mise en oeuvre des méthodes monodéterminantes de type Density Functional Theory : elles permettent de réduire nettement les temps de calcul, tout en donnant, généralement, compte tenu de la paramétrisation bien adaptée des potentiels d'échange et de corrélation disponibles, des résultats comparables à ceux des méthodes post-

Hartree Fock les plus performantes dans le cas des systèmes moléculaires. Néanmoins, notons que plusieurs équipes travaillent sur la mise en oeuvre de méthodes post-Hartree Fock adaptées au traitement des systèmes périodiques. Par exemple, le programme CRYSCOR [15] développé par l'équipe du professeur Dovesi repose sur une approche locale de la corrélation électronique au niveau MP2.

D) Les méthodes Density Functional Theory

Les méthodes de type DFT [16] (Density Functional Theory) présentent l'avantage d'introduire les effets de corrélation électronique dans une approche de type Hamiltonien monoélectronique. Le formalisme des méthodes DFT est basé sur les deux théorèmes fondateurs de Hohenberg et Kohn [17] selon lesquels la densité électronique $\rho(r)$ contient toutes les caractéristiques physiques du système dans l'état fondamental. En particulier, l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ qui a pour expression :

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{NCT}[\rho] + V_{ext}[\rho]$$

dans laquelle :

- l'énergie cinétique $T[\rho]$ est une fonctionnelle inconnue que l'on décompose selon :

$$T[\rho] = T_{HF}[\rho] + T_C[\rho]$$

à partir de l'énergie cinétique obtenue dans l'approche orbitale HF. La fonctionnelle $T_C[\rho]$ est toujours inconnue ;

- l'énergie potentielle $U[\rho]$ traduit l'interaction coulombienne classique entre deux densités de charges :

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int_{espace} \int_{espace} \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

- $E_{NCT}[\rho]$ contient tous les termes purement quantiques résultant de cette interaction (échange et corrélation électronique)

- $V_{\text{ext}}[\rho] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ se réfère à l'interaction entre la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ et l'ensemble des noyaux atomiques, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ étant le potentiel défini dans l'équation B.1.17.

En réalité, l'expression de la fonctionnelle énergie utilisée dans l'approche DFT regroupe tous les termes inconnus dans le terme d'échange-corrélation $E_{\text{xc}}[\rho]$:

$$E[\rho] = T_{\text{HF}}[\rho] + U[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho]$$

Par analogie avec le principe variationnel, Hohenberg et Kohn ont montré que la densité électronique exacte de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie :

$$E_0 = \min(E[\rho])$$

À partir de cette propriété variationnelle, Kohn et Sham [18], ont proposé d'exprimer la densité électronique à partir de fonctions monoélectroniques ou orbitales Kohn-Sham :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2$$

ce qui revient à considérer le système étudié comme un ensemble d'électrons sans interaction mais de même densité électronique que le système étudié. Cette densité électronique correspondrait à une fonction d'onde monodéterminantale construite sur les spin-orbitales $\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$. La réintroduction d'une telle fonction d'onde permet de calculer l'énergie cinétique du système de manière exacte. Dans ce cadre, la détermination de la densité électronique se ramène à la recherche des fonctions propres de l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham :

$$\hat{F}_1 = -\frac{\nabla_1^2}{2} + U(\mathbf{r}_1) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1)$$

dans lequel le potentiel d'échange corrélation $V_{\text{XC}}(\mathbf{r})$ s'écrit $V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$.

On se ramène alors à la résolution de l'équation intégral-différentielle suivante :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \sum_{j=1}^N \left(\frac{-z_j}{|r_1 - R_j|} \right) + \int_{\text{espace}} \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3r_2 + V_{XC}(r_1) \right] \varphi_i(r_1) = \epsilon_i \varphi(r_1)$$

A ce stade, le problème principal reste la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation pour laquelle il n'existe pas d'expression analytique. Deux approximations sont couramment utilisées pour calculer cette fonctionnelle universelle :

- l'approximation locale : Local Density Approximation (LDA)
- l'approximation non locale : Generalised Gradient Approximation (GGA).

Dans l'approximation locale (LDA) qui s'appuie sur les propriétés du gaz homogène d'électrons, la densité électronique est considérée comme étant localement constante et la fonctionnelle d'échange- corrélation $E_{XC}[\varphi(r)]$ s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int_{\text{espace}} V_{XC}[\rho(r)] dr$$

V_{XC} représente la densité d'énergie d'échange-corrélation, abusivement appelée « énergie d'échange corrélation monoélectronique ». La partition de $V_{XC}[\rho]$ en deux termes (d'échange V_X et de corrélation V_C) permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac pour le gaz homogène d'électrons.

$$V_X[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{3}{4}}$$

En revanche, l'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons n'est pas connue exactement mais des expressions approchées permettent de décrire les faibles et les hautes densités électroniques. Dans la pratique, cette approximation qui considère que, localement, la densité électronique se comporte comme dans le cas d'un système homogène donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Cependant, certaines grandeurs comme les énergies de cohésion sont fortement surestimées (de l'ordre de 15%) ; d'autres telles que les longueurs de liaisons et les gaps sont sous-estimées.

Au-delà des méthodes dites locales, la prise en compte de la non-uniformité de la densité électronique conduit à introduire le gradient de la densité électronique $\nabla r(\rho)$ dans les expressions de V_{XC} . Ces approches dites GGA (Generalized Gradient Approximation) améliorent la description de certains systèmes (comme les systèmes ioniques) par rapport à la LDA, mais conservent toujours un mauvais comportement asymptotique de la fonction de distribution.

La prise en compte du terme d'échange au travers d'un potentiel dans les méthodes DFT conduit à une surévaluation de l'interaction coulombienne entre les électrons due à la non compensation des termes de Coulomb et d'échange quand l'électron interagit avec lui-même. Cette surévaluation favorise la délocalisation des électrons qui tendent alors à minimiser leur répulsion, d'où l'erreur systématique, bien connue, de la DFT qui tend à sous-estimer les gaps (bande d'énergie interdite). Ce défaut peut s'avérer crucial dans le cas des systèmes fortement corrélés, en particulier pour les métaux de transition qui possèdent des électrons d ou f fortement localisés. Une manière d'améliorer le modèle consiste à séparer le traitement de la densité électronique délocalisée par l'hamiltonien Kohn-Sham et celui des électrons localisés par un terme correctif supplémentaire de type Hubbard qui nécessite la détermination d'un paramètre U traduisant la répulsion moyenne entre les électrons concernés. L'alternative des fonctionnels hybrides repose, quant à elle, sur l'introduction d'une partie de l'échange Hartree-Fock exact dans le potentiel d'échange, la paramétrisation intervenant au niveau du pourcentage de mélange

adapté.

L'objectif des méthodes utilisant des fonctionnelles hybrides est de mélanger les énergies d'échange calculées de manière exacte dans la méthode HF avec celles obtenues par des méthodes de la DFT afin d'obtenir le meilleur résultat dans la description du système. Parmi ces méthodes mixtes, la méthode B3LYP [19], dans laquelle l'énergie d'échange est calculée par la méthode de Becke [20] à trois paramètres et la corrélation par la méthode de Lee, Yang et Parr [21], est très utilisée par les chimistes.

E) Les bases de développement

Les deux types d'approches que nous venons de décrire, HF et DFT, s'inscrivent dans le cadre d'une description monodéterminante de la fonction d'onde pluriélectronique de l'état fondamental. Elles reposent sur la résolution d'une équation integro-différentielle du type :

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} + U(r) + V_{ext}(r) + V_{XC}(r) \right) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

La différence entre les deux méthodes intervient au niveau de terme $V_{XC}(r)$ qui ne contient que le terme d'échange dans l'approximation Hartree Fock.

En pratique, les orbitales moléculaires (ou cristallines) sont développées sur une base de fonctions $\chi_\mu(r)$ qui doit réaliser un pavage de l'espace moléculaire ou cristallin le plus complet possible. Le choix de la base de développement conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. Pour une mise en oeuvre efficace, une base de développement doit répondre à certaines caractéristiques :

- le nombre de fonctions nécessaires pour un pavage efficace de l'espace ne doit pas être trop élevé ;
- le calcul des représentations des différents opérateurs dans la base considérée doit être rapide et aisé d'un point de vue algorithmique ;
- la description de l'espace moléculaire ou cristallin doit pouvoir être améliorée par l'ajout de fonction de même nature ;
- elle doit garantir un pavage homogène de l'espace aussi bien autour des noyaux que dans l'espace internucléaire ;

Les fonctions de base utilisées peuvent être de nature très diverse, surtout pour traiter les systèmes cristallins.

- L'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) utilisée dans le cadre des calculs moléculaires repose sur l'utilisation de fonctions de base localisées de type orbitales atomiques, produits d'une fonction radiale et d'une fonction angulaire (généralement une harmonique sphérique), centrées sur les sites atomiques. Les différents types de bases

localisées s'identifient par le choix des fonctions qui traduisent les parties radiales des orbitales atomiques. L'utilisation de combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes (GTO) de la forme : $g(\alpha, r) = C e^{-\alpha r^2} x^{m_1} y^{m_2} z^{m_3}$ simplifie notablement le calcul des intégrales biélectroniques qui interviennent dans le calcul de la représentation de l'opérateur monoélectronique. Néanmoins les orbitales de Slater (STO) : $s(\xi, r) = C_r^{n-1} e^{-\xi r} x^{m_1} y^{m_2} z^{m_3}$ sont plus précises pour décrire la zone de l'espace autour des noyaux. Une autre possibilité est l'utilisation de fonctions purement numériques. Dans le cas des solides, malgré la nécessaire mise en oeuvre d'algorithmes de calcul d'intégrales plus sophistiqués, l'avantage de bases de fonctions atomiques, en plus de leur aptitude à traduire les densités électroniques fortement localisées, est de permettre de transposer, au niveau périodique, les analyses des propriétés électroniques en termes d'orbitales atomiques et d'environnements chimiques, très utilisées au niveau moléculaire par la communauté des chimistes théoriciens.

– Les ondes planes qui ne dépendent ni de la position, ni de la nature des atomes présents dans la maille apparaissent comme les fonctions idéales pour décrire les systèmes cristallins. De plus, comme, par essence, elles possèdent un caractère fortement délocalisé dans l'espace, elles semblent plus aptes à décrire la délocalisation électronique qui caractérise les matériaux conducteurs. Cependant, elles s'avèrent inaptes à décrire précisément l'évolution des propriétés électroniques à proximité des noyaux où l'évolution du potentiel se traduit par une fonction variant en $1/r$. L'utilisation de ces bases est alors, en général, couplée à la mise en oeuvre de pseudopotentiels visant à reproduire la variation du potentiel au voisinage des noyaux.

– Une alternative développée dans le cadre des approches PAW (Augmented Plane Wave) ou LAPW (Linear Augmented Plane Wave) consiste, pour les systèmes cristallins, à utiliser des bases mixtes constituées de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes.

L'introduction des fonctions de base $\chi_\mu(r)$, quelle que soit leur nature, permet de se ramener, à partir de l'équation (B.1.29) à la résolution d'un système d'équations du type :

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{i\nu} = 0$$

Dans lesquelles :

- $F_{\mu\nu} = \int_{espace} \chi_{\mu}(r) \hat{F} \chi_{\nu}(r) dr$ est un des éléments de la représentation de F de l'opérateur monoélectronique dans la base de développement
- $S_{\mu\nu} = \int_{espace} \chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}(r) dr$ est l'intégrale de recouvrement entre les deux fonctions χ_{μ} et χ_{ν}
- $C_{i\nu}$ est le coefficient du développement de la fonction monoélectronique φ_i sur la fonction χ_{ν}

$$\varphi_i = \sum_{\nu} C_{i\nu} \chi_{\nu}$$

En pratique, la résolution de ces équations nécessite la mise en oeuvre de l'algorithme itératif du champ autocohérent (Self Consistent Field). Comme le montre la figure 5, à chaque itération, on résout une équation matricielle du type :

$$FC = SCE$$

dans laquelle C est la matrice des coefficients $C_{i\nu}$, E la matrice diagonale des énergies orbitales ϵ_i et S la matrice des recouvrements $S_{\mu\nu}$.

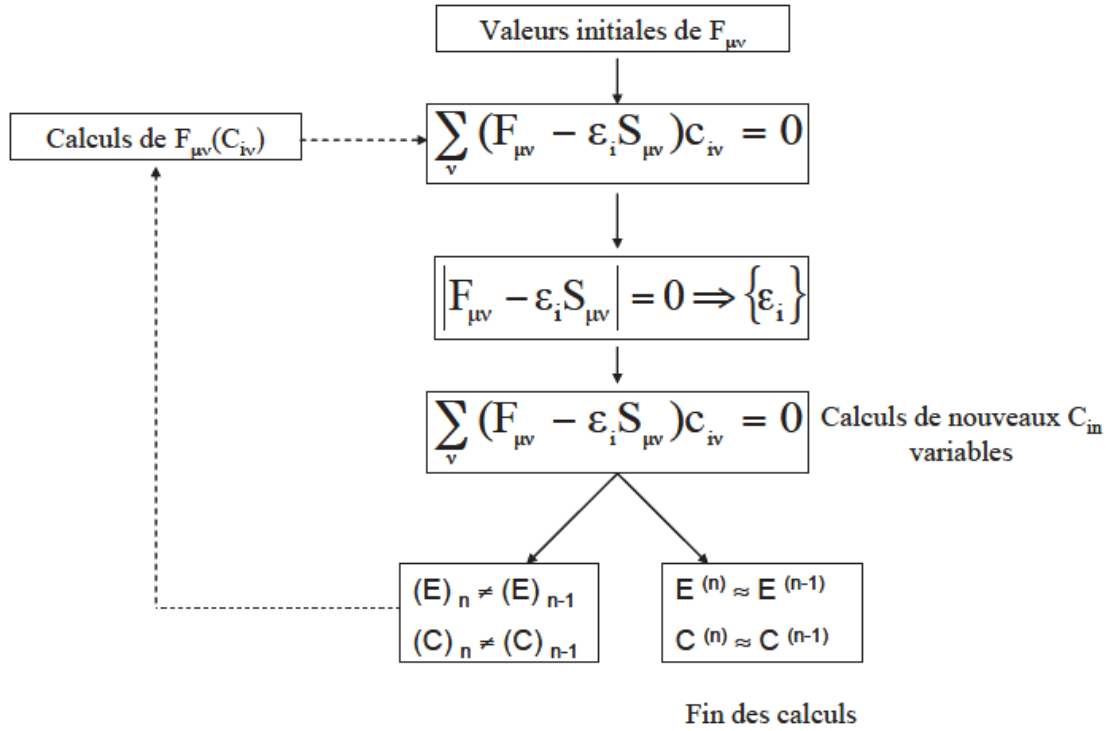


Figure 9: Description de l'algorithme du champ autocohérent

II) Application aux systèmes périodiques

B. Base du système périodique

Malgré des progrès techniques considérables au niveau des calculateurs informatiques, la limitation majeure des approches quantiques au niveau de leur mise en oeuvre est due à leur coût en taille mémoire et temps de calcul qui augmente très vite avec la taille de la base de développement et donc du nombre d'atomes présents dans le système.

Dans ce cadre, le traitement quantique des systèmes cristallins (bulk ou surface), en théorie de taille infinie, ne peut être envisagé qu'en exploitant leur périodicité, ce qui permet de se ramener à un nombre fini de particules, celles qui appartiennent à la maille élémentaire. Plusieurs logiciels de calcul de structures électroniques des systèmes périodiques existent à l'heure actuelle, parmi lesquels on peut citer ABINIT, ADF-BAND [22], [23], CRYSTAL [24], SIESTA [25], VASP [26], [27], WIEN2K [28], GAUSSIAN09 [29], Leur point commun réside dans la résolution variationnelle d'un Hamiltonien monoélectronique de type

Fock ou Kohn-Sham en exploitant les propriétés de symétrie de translation des systèmes considérés au travers de l'application du théorème de Bloch. Notons que cela suppose que l'opérateur monoélectronique de Fock défini dans le cadre de la méthode Hartree-Fock ou celui de Kohn-Sham dans la méthode de la fonctionnelle densité possède la périodicité de l'édifice cristallin (ce qui n'est pas nécessairement acquis compte tenu du comportement à longue distance de l'opérateur de Coulomb, par exemple). Ces programmes de calcul se différencient, comme le montre la figure 6, essentiellement par le choix de la base de développement qu'ils utilisent (bases localisées pour ADF-BAND [22], CRYSTAL [24] et SIESTA [25], bases d'ondes planes pour ABINIT , VASP [27] et bases mixtes pour WIEN2K [28]) et la forme du potentiel qui peut être prise en compte par des pseudopotentiels (VASP [27], ABINIT, SIESTA [25]) ou des potentiels de type Muffin-tin (WIEN2K [28]). Remarquons que dans certains codes, certains effets relativistes peuvent être introduits au niveau du terme énergie cinétique.

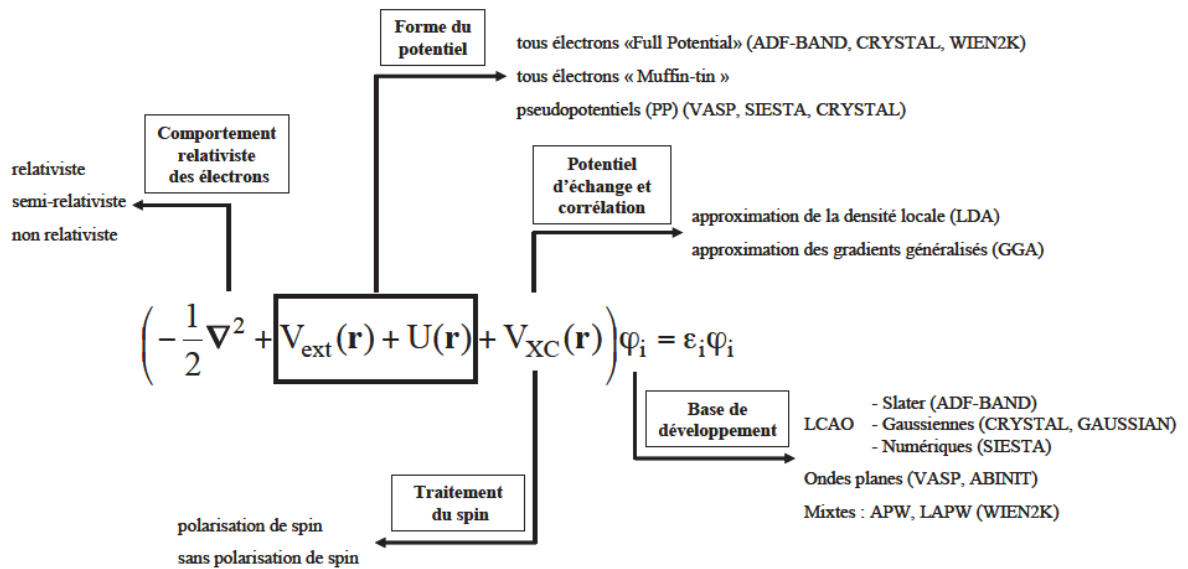


Figure 10: Schéma présentant les différentes options proposées par les logiciels de calculs de fonction d'onde électroniques périodiques.

C. Méthode de calcul à base de pseudopotentiels (utilisée dans VASP)

L'approche par pseudo-potentiels (PP) utilise une description quantique des interactions électroniques. Il s'agit d'un couplage d'onde plane et de PP, moyennant l'utilisation de la technique de transformée de Fourier. L'avantage d'une telle méthode est qu'elle est extrêmement précise et rapide pour la modélisation des matériaux. Dans la méthode PP, les forces agissant sur les atomes au sein de la maille peuvent être calculées lorsque la description des interactions électroniques est achevée. L'état fondamental du système est alors déterminé. Plusieurs méthodes ont été élaborées dans ce cadre et intégrées dans des codes tels que CASTEP, SIESTA, ABINIT ou VASP. Dans le cas de nos calculs, nous avons utilisé des PP standards.

Dans la plupart des systèmes, les électrons de coeur sont fortement liés au noyau et ne répondent pas au mouvement plus rapide des électrons de valence, une approximation serait alors de les considérer comme inertes. Cette approximation est appelée coeur gelé ("frozen core approximation"). Par ailleurs, la méthode à base de PP respecte les approximations suivantes :

- le potentiel de coeur est remplacé par un PP dont la fonction d'onde de l'état de base, appelée "PS, reproduit la fonction d'onde tous-électrons en dehors d'un rayon de coeur r_c choisi. Cela permet d'éliminer les états de coeur et autorise l'orthogonalisation des fonctions d'onde de valence.
- Les pseudo-fonctions d'ondes résultantes "PS sont suffisamment lisses pour de nombreux éléments, et peuvent être décrites en utilisant des ondes planes à faibles nombre de vecteurs du réseau réciproque K . Les ondes planes deviennent ainsi une base simple et efficace de "PS.
- Les PP nécessitent d'être générés, ce qui est la partie la plus délicate de la méthode. La durée de ce processus est plus longue que le calcul lui-même.

En 1990, David Vanderbilt a introduit une nouvelle approche dans laquelle les "PS doivent coïncider avec les fonctions d'onde tous-électrons au-delà de r_c . À cette fin, les grandes valeurs pour r_c sont retenues. Les pseudo-potentiels proposés par Vanderbilt sont destinés à des calculs à grande échelle où le coût de génération de PP est négligeable devant celui du calcul DFT proprement dit.

a) Théorème de Bloch et ondes planes

Dans un cristal parfait à 0 K, les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique. Les potentiels externes ainsi engendrés par les électrons ont une périodicité égale à la longueur l de la maille unitaire. Le potentiel d'un électron dans la position définie par le vecteur r peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$V(r + l) = V(r)$$

Cette expression est la condition requise pour l'utilisation du théorème de Bloch. Ce dernier permet d'exprimer la fonction d'onde Ψ_k d'une particule unique dans un cristal parfait en termes de fonctions de Bloch associées aux vecteurs k de la zone de Brillouin :

$$\Psi_k(r + R_L) = e^{ikR_L}\Psi_k(r)$$

k étant un vecteur de la zone de Brillouin et RL un vecteur de translation du réseau direct. Le terme $e^{ikRL}\Psi_k(r)$ représente la partie périodique de la fonction d'onde. Le deuxième terme peut être exprimé par le développement en un nombre fini d'ondes planes dont les vecteurs d'onde correspondent aux vecteurs de maille reciproques de cristal. Le théorème de Bloch permet de décrire les conditions aux limites pour les fonctions d'ondes d'une particule unique selon la formulation suivante :

$$\Psi_k = e^{ikr} \sum_K C_K(k) e^{iKr} = e^{ikr} w(k, r)$$

où K représente les vecteurs du réseau réciproque. Le traitement d'un nombre infini de mailles revient alors à exprimer la fonction d'onde en termes d'un nombre infini de vecteurs reciproques k dans la zone de Brillouin. Les fonctions d'onde des points k présents dans cette zone, s'expriment en termes d'une base d'ondes planes discrètes appartenant à une série infinie de Fourier. Chacun des coefficients

$CG(k)$ représente une énergie cinétique $\left(\frac{h^2}{2m}\right) |k + G|^2$. Un rayon de coupure ("cut-off") est introduit, permettant de réduire la base à une dimension finie. Ce cut-off des énergies cinétiques induit une erreur dans l'estimation de l'énergie totale du système. Une amélioration serait d'augmenter le rayon de coupure. Le cut-off est fonction du système étudié.

Références

- [1] T. E. Madey, C. D. Wagner, et A. Joshi, « Surface characterization of catalysts using electron spectroscopies: Results of a round-robin sponsored by ASTM committee D-32 on catalysts », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 10, n° 4, p. 359-388, janv. 1977.
- [2] Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani, et S. Nakamura, « Esca studies of Ga, As, GaAs, Ga₂O₃, As₂O₃ and As₂O₅ », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 14, n° 2, p. 129-141, janv. 1978.
- [3] R. T. Lewis et M. A. Kelly, « Binding-energy reference in X-ray photoelectron spectroscopy of insulators », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 20, n° 1, p. 105-115, janv. 1980.
- [4] T. L. Barr, « An XPS study of Si as it occurs in adsorbents, catalysts, and thin films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 15, n° 1, p. 1-35, avr. 1983.
- [5] D. A. Shirley, « Esca », in *Advances in Chemical Physics*, I. Prigogine et S. A. Rice, Éd. John Wiley & Sons, Inc., 1973, p. 85-159.
- [6] A. Schweig, « Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications. Vol. 1. Herausgegeben von C. R. Brundle und A. D. Baker. Academic Press, Inc., London—New York 1977. XV, 459 S., div. Abb. und Tab., geb. \$ 46.90 », *Angew. Chem.*, vol. 90, n° 4, p. 312-312, avr. 1978.
- [7] J. H. Scofield, « Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV », *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 8, n° 2, p. 129-137, janv. 1976.
- [8] T. N. Rhodin et C. F. Brucker, « Effect of surface deactivation on molecular chemisorption: Co on α -Fe(100) surfaces », *Solid State Commun.*, vol. 23, n° 5, p. 275-279, août 1977.
- [9] A. Boulineau, « Contribution à la compréhension de la structure de LiMnO_3 , de ses défauts et de phases dérivées », Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2008.
- [10] P. Fulde et G. Stollhoff, « Correlation energy calculations for infinite systems », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 42, n° 1, p. 103-134, avr. 1992.
- [11] C. Møller et M. S. Plesset, « Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems », *Phys. Rev.*, vol. 46, n° 7, p. 618-622, oct. 1934.
- [12] B. Huron, J. P. Malrieu, et P. Rancurel, « Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions », *J. Chem. Phys.*, vol. 58, n° 12, p. 5745-5759, juin 1973.
- [13] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, et J. S. Binkley, « Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 14, n° 5, p. 545-560, nov. 1978.
- [14] R. J. Bartlett et G. D. Purvis, « Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 14, n° 5, p. 561-581, nov. 1978.
- [15] C. Pisani *et al.*, « Local-MP2 electron correlation method for nonconducting crystals », *J. Chem. Phys.*, vol. 122, n° 9, p. 094113, mars 2005.
- [16] J.-L. Calais, « Density-functional theory of atoms and molecules. R.G. Parr and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, 1989. IX + 333 pp. Price £45.00 », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 47, n° 1, p. 101-101, juill. 1993.

- [17] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, nov. 1964.
- [18] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965.
- [19] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », *Phys. Rev. A*, vol. 38, n° 6, p. 3098-3100, sept. 1988.
- [20] A. D. Becke, « Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange », *J. Chem. Phys.*, vol. 98, n° 7, p. 5648–5652, 1993.
- [21] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density », *Phys. Rev. B*, vol. 37, n° 2, p. 785-789, janv. 1988.
- [22] G. te Velde et E. J. Baerends, « Precise density-functional method for periodic structures », *Phys. Rev. B*, vol. 44, n° 15, p. 7888-7903, oct. 1991.
- [23] G. te Velde et E. J. Baerends, « Numerical integration for polyatomic systems », *J. Comput. Phys.*, vol. 99, n° 1, p. 84-98, mars 1992.
- [24] R. Dovesi *et al.*, « CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 114, n° 19, p. 1287-1317, oct. 2014.
- [25] J. M. Soler *et al.*, « The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, n° 11, p. 2745, 2002.
- [26] G. Kresse et J. Furthmüller, « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 16, p. 11169-11186, oct. 1996.
- [27] G. Kresse et J. Furthmüller, « Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, n° 1, p. 15-50, juill. 1996.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, et S. B. Trickey, « Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 59, n° 2, p. 399-415, juin 1990.
- [29] M. Frisch *et al.*, « Gaussian 09, Revision B.01 », *Gaussian 09 Revis. B01 Gaussian Inc Wallingford CT*, 2009.

ECOLE DOCTORALE :
Sciences exactes et leurs applications

LABORATOIRE :
IPREM-ECP