



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 32521 B1** (51) Cl. internationale : **H01M 10/0525; C01B 25/37; C01B 25/45**
- (43) Date de publication : **01.08.2011**

-
- (21) N° Dépôt : **32468**
- (22) Date de Dépôt : **31.12.2009**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL, AVENUE DES NATIONS UNIES, AGDAL, B.P 554 RABAT-CHELLAH (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **AICHA GUESSOUS ; SAHAR BOUOUD ; ABDERRAHIM ELHOURCH ; KACEM ELKACEMI**
- (74) Mandataire : **MOULOUD EL MOUDANE**

-
- (54) Titre : **ELABORATION DE MATERIAUX CATHODIQUES MnPO₄, nH₂O EN FILM MINCE**
- (57) Abrégé : LE FILM MINCE DE MNPO₄,H₂O EST ÉLECTRODÉPOSÉ À PARTIR D'UNE SOLUTION AQUEUSE CONTENANT 0,2M DE SULFATE DE MANGANÈSE; 5M D'ACIDE PHOSPHORIQUE. L'ÉLECTRODÉPOSITION A ÉTÉ EFFECTUÉE PAR OXYDATION GALVANOSTATIQUE. LA RÉACTION D'ÉLECTRODÉPOSITION SE DÉROULE EN DEUX ÉTAPES L'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DE MN(II) EN MN (III) SUIVIE D'UNE PRÉCIPITATION EN MILIEU PHOSPHORIQUE (5M). L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE SYNTHÈSE SUR LA PRÉPARATION DU FILM MINCE DE MNPO₄, H₂O EST ÉTUDIÉE. LA STRUCTURE CRISTALLINE DES DÉPÔTS ÉTUDIÉE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X A ÉTÉ CORRECTEMENT INDEXÉE À LA STRUCTURE MONOCLINIQUE DE MNPO₄, H₂O. L'ÉTUDE MORPHOLOGIQUE EST RÉALISÉE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE ET RÉVÈLE UNE SURFACE POREUSE. LA TAILLE DES CRISTALLITES EST CALCULÉE PAR L'ÉQUATION DE SHERRER. MOTS-CLÉS : MNPO₄, H₂O; NANOMATÉRIAU; COUCHES MINCES ; ÉLECTRODÉPOSITION ANODIQUE;DIFFRACTION DES RAYONS X; MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE; SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

32521

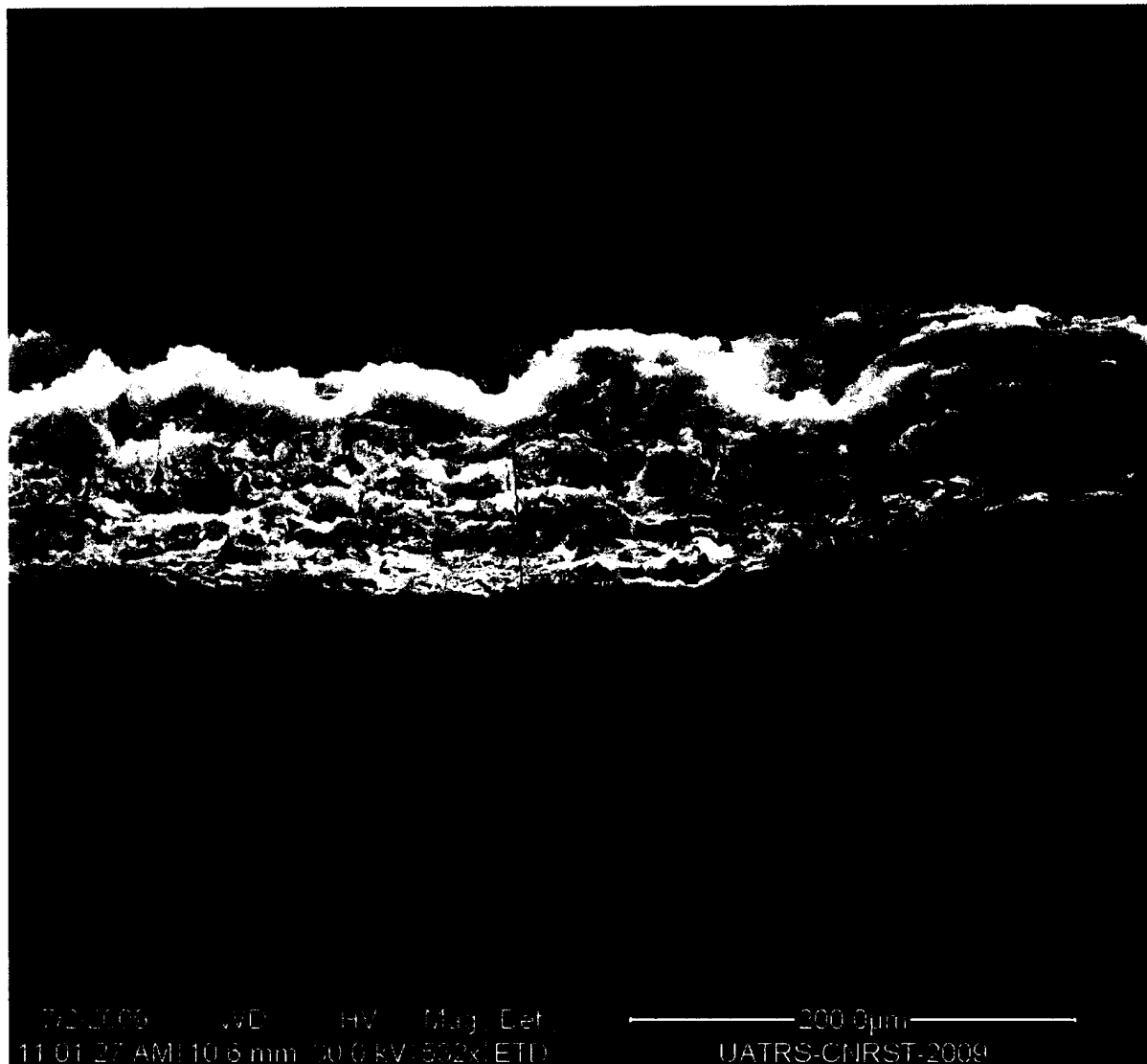
01 AOUT 2011

Résumé

Le film mince de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est électrodéposé à partir d'une solution aqueuse contenant 0,2M de sulfate de manganèse ; 5M d'acide phosphorique. L'électrodéposition a été effectuée par oxydation galvanostatique. La réaction d'électrodéposition se déroule en deux étapes l'oxydation électrochimique de Mn(II) en Mn(III) suivie d'une précipitation en milieu phosphorique (5 M). L'influence des paramètres de synthèse sur la préparation du film mince de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est étudiée. La structure cristalline des dépôts étudiée par diffraction des rayons X a été correctement indexée à la structure monoclinique de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

L'étude morphologique est réalisée par microscopie électronique à balayage et révèle une surface poreuse. La taille des cristallites est calculée par l'équation de Sherrer.

Mots-clés: $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; nanomatériau; couches minces; électrodéposition anodique; diffraction des rayons X; microscopie électronique à balayage; spectroscopie infrarouge.



Domaine technique

L'invention décrit la méthode d'élaboration de $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et celle de LiMnPO_4 en couche mince. Ces matériaux sont destinés notamment à être utilisés dans le domaine des accumulateurs au Lithium.

Etat de la technique

Le matériau MnPO_4 est connu pour ses diverses applications, diélectrique et magnétique essentiellement. Ce matériau, peut être élaboré par synthèse chimique à partir de différents précurseurs et en utilisant une température appropriée. Son élaboration en film mince n'a jamais été réalisée jusqu'à présent, du fait de l'instabilité du degré III du manganèse. En effet le diagramme de pourbaix (figure 1) montre que ce degré n'est stable qu'en solution acide très concentré.

L'intérêt de ce matériau pour l'élaboration du matériau de cathode LiMnPO_4 est très étudié récemment. En effet, depuis les travaux de Padhi (A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), 1188), ce sont les matériaux à charpente poly-anionique qui sont les plus étudiés et utilisés comme cathode pour les batteries lithium et lithium ion. Dans ce type de matériaux à structure tridimensionnelle constitués d'octaèdres MO_6 et de tétraèdre XO_4 liés par les sommets, l'enchaînement X-O-M existe, (M= métal de transition) et la nature de l'élément X ont une influence sur le potentiel via la covalence de la liaison X-O (A. Manthiram, J. B. Goodenough, *Journal of Power Sources*, 26 (1989), 403), et (A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), 2581).

Lorsque la covalence de la liaison X-O augmente, celle de la liaison M-O diminue, entraînant une diminution de la densité électronique autour du métal de transition et donc une plus grande affinité pour les électrons. Cela a pour conséquence une augmentation du potentiel du couple redox du métal de transition. Une classification a pu être établie par J. B. Goodenough (J. B. Goodenough, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 311 (1998), 1) qui a montré un décalage de 0.8 V par rapport à Li^+/Li entre le potentiel du couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Depuis 1997 et les travaux de Goodenough et coll. (S. Franger, C. Bourbon, F. Le Cras, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004), A1024-A1027) un nouveau matériau d'électrode positive à charpente poly-anionique a montré de très bonnes performances électrochimiques, il s'agit du composé de structure olivine LiFePO_4 qui a été finalement commercialisé. Ce matériau optimisé peut délivrer une capacité réversible proche de la capacité théorique (~ 170 mAh/g) même à des régimes de cyclage élevé à température ambiante (A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001), A224). Pour obtenir de telles performances, différentes études ont été entreprises et ont permis une amélioration simultanée du transport ionique et électronique. L'amélioration des propriétés de conduction est obtenue en partie en diminuant la taille des particules primaires (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) et en assurant une distribution homogène de taille de particules (C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Electrochemical And Solid State Letters*, 9 (7) (2006), A352-A355); (G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Strobele, C. Vogler, A. Wohlfahrt Mehrens *Journal of Power Sources*, 119 Special Iss. SI (2003), 247-251); (S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Journal of Power Sources*, 119 Special Iss. SI (2003), 252-257) et (K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (2000), 178).

Le contact entre les particules est donc optimisé et il y a ainsi une diminution du libre parcours moyen du lithium. L'extraction du lithium mais également la circulation des électrons sont alors facilitées.

Dans la lignée de LiFePO_4 , le matériau LiMnPO_4 est intensément étudié, l'intérêt étant d'augmenter le potentiel moyen du système qui serait de l'ordre de 4,1 par rapport à Li^+/Li . Mais malgré un potentiel intéressant pour une utilisation comme électrode positive pour batteries lithium-ion, LiMnPO_4 présente de fortes différences avec LiFePO_4 qui lui sont à ce jour très préjudiciables (N. H. Kwon, T. Drezen, I. Exnar, I. Teerlinck, M. Isono, M. Graetzel, *Electrochemical and Solid State Letters*, 9 (6) (2006), A277-A280) et (M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, *Journal Of The Electrochemical Society*, 151 (9) (2004), A1352-A1356). En effet, LiMnPO_4 est un isolant électrique alors que LiFePO_4 est un semi-conducteur.

De plus, ce composé au manganèse présente une cinétique de réaction très lente mais aussi une forte déformation du site octaédrique des ions manganèse due à l'effet Jahn-Teller ainsi qu'une plus forte variation de volume entre les phases extrêmes (lithiée et non lithiée) par rapport à celle observée pour le composé au Fer. Néanmoins, des conditions de synthèse optimisées (particules de 140 - 160 nm) permettent d'atteindre une capacité proche de la valeur théorique à régime lent. Les différentes études et brevets sur ce matériau sont axés sur l'amélioration de sa conductivité; pour ceci des voies de synthèse par voie sol gel ou par précipitation permettant de diminuer la taille de particules ont été réalisées. Une autre voie a consisté à élaborer le matériau dans des solvants organiques permettant ainsi l'enrobage du carbone autour des nano-grains du matériau, l'étude brevetée par S.Levasseur et collaborateurs (WO2008/077447 A1) et celle brevetée par I.Exnar et collaborateurs (WO2009010895A1) montrent bien ceci.

Aucune étude publiée ou brevetée n'a été réalisée sur le matériau de type MnPO_4 en film mince ou de son utilisation pour l'élaboration de LiMnPO_4 en film mince. En effet cette voie de synthèse permet de diminuer les problèmes de résistivité du matériau, sachant qu'une épaisseur faible permettra d'augmenter la conductivité du matériau par rapport au massif correspondant.

C'est dans ce contexte que cette invention paraît intéressante. En effet le matériau de type MnPO_4 est électrodéposé sous forme de film mince; le fait de l'élaborer sous forme de film mince n'a jamais été réalisé jusqu'à présent vu sa grande résistivité. Le déposer sous forme de film mince permettra d'augmenter la conductivité du matériau qui à ce jour lui fait défaut. En plus le film mince électrodéposé se présente sous forme de nanoparticules.

Les nanomatériaux de MnPO_4 ainsi élaborés par électrodéposition permettront d'avoir un meilleur rapport surface/volume par rapport aux matériaux massifs correspondants tout en améliorant la conductivité du matériau. En utilisant des nano-particules, les contraintes mécaniques qui sont imposées par les cycles de charge et de décharge et qui sont observées sur les matériaux massifs se trouvent relaxées sur les nano-grains qui présentent une meilleure capacité d'expansion.

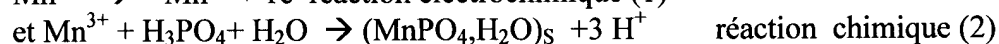
Cette technique d'élaboration est simple, pas coûteuse et permet de concevoir les nanomatériaux directement sur le collecteur de courant facilitant ainsi la préparation de la batterie qui est généralement conçue par : un collecteur de courant /cathode /séparateur électrolyte/anode de Li ou de Lithium ion /collecteur de courant et minimisant les chutes

ohmiques qui sont généralement observées sur les massifs et qui sont dues aux interfaces collecteur de courant /matériau actif.

Description de l'invention

La procédure d'élaboration du film mince de MnPO_4 est réalisée par électrodéposition en milieu acide phosphorique concentré 5M.

L'électrodéposition est régie par deux réactions, une réaction d'oxydation à l'électrode (1) des ions Mn^{2+} en Mn^{3+} (figure 2) suivie par la réaction de précipitation (2) sur l'électrode de travail menant au dépôt du matériau $(\text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O})_s$.



La figure 2 présente le voltamogramme associé à une solution MnSO_4 (0,2M) dans un milieu phosphorique concentré (5 M). La vitesse de balayages est $v = 100 \text{ mV/s}$, la température étant fixée à 25°C . La surface de l'électrode de travail est de 1 cm^2 . On remarque que l'oxydation des ions Mn^{2+} en Mn^{3+} est irréversible, aucun pic cathodique n'est observé au cours du balayage retour. A cet effet un matériau $\text{MnPO}_4\text{H}_2\text{O}$ stable est électrodéposé sous forme de grains nanométriques à la surface de l'électrode.

Les essais ont été effectués à différents potentiels tout en fixant la température à 60°C et la concentration en acide phosphorique à 5 M. La figure 3 présente l'évolution de la densité du courant au cours du temps, pour la valeur du potentiel $1,7 \text{ V/ECS}$. La diminution du courant est due à la croissance de l'épaisseur du matériau électrodéposé sur l'électrode de platine. A cet effet, on obtient au niveau de l'électrode de travail un matériau électrolytique hydraté noté $(e - \text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O})$. L'aspect du film mince obtenu a été analysé par microscopie électronique à balayage et a montré un aspect poreux, la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X nous a permis d'analyser la composition du film mince. Ainsi, on a montré que tous les éléments sont dans des proportions convenables pour le film mince obtenu (figure 4).

L'électrodéposition du matériau est générée par l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} d'une part et d'autre part par la précipitation du Mn^{3+} en milieu phosphorique concentré, selon les réactions (1) et (2).

La réaction globale étant :



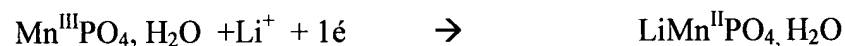
L'élaboration de ce matériau n'a jamais été réalisée en film mince. Une électrolyse pendant cinq heures a permis d'avoir une bonne quantité de matière pour réaliser les différentes caractérisations structurales du matériau. L'analyse par diffraction aux rayons X sur poudre a été réalisée. Le spectre obtenu (figure 5) montre que le matériau obtenu est bien $\text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O}$. Le matériau cristallise dans le système monoclinique, les paramètres de maille calculés sont $a=6.916\text{\AA}$; $b=7.467\text{\AA}$ et $c=7.368\text{\AA}$. Ils sont proches de ceux donnés par la fiche correspondante au matériau $a=6.912 \text{ \AA}$; $b=7.470 \text{ \AA}$ et $c=7.357 \text{ \AA}$. La taille nanométrique des cristallites obtenues a été calculée par l'équation de Sherrer en utilisant les raies de réflexions (110) ; (111) ; (202) et (022). La taille est de l'ordre de 35nm .

Le matériau obtenu a été analysé par spectroscopie infrarouge. Les bandes observées ont été attribuées aux ions PO_4^{3-} , aux molécules d'eau et aux modes de déformation δ (Mn-OH) et

δ (P-O-Mn) (figure 6). Les bandes observées vers 3115 cm^{-1} ; 1718 cm^{-1} et 1494 cm^{-1} sont attribuées aux molécules d'eau. Les bandes d'absorption de PO_4^{3-} sont à 1000 cm^{-1} ; 972 cm^{-1} et 548 cm^{-1} . Les bandes situées à 669 cm^{-1} et 615 cm^{-1} sont attribuées à δ (Mn-OH); δ (P-O-Mn) respectivement. Ceci est confirmé par la littérature (M.A.G. Aranda, S. Bruque, Inorg. Chem. 29 (1990) 1334). Ce matériau ainsi élaboré et objet de l'invention a été utilisé pour l'électrosynthèse de LiMnPO_4 en film mince. L'élaboration de LiMnPO_4 en film mince est réalisée en réduisant le film mine de $\text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ par voie électrochimique.

Le milieu de la réduction électrochimique est différent de celui permettant l'électrosynthèse de $(\text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O})$ qui est réalisé en milieu phosphorique concentré 5M. En effet, sur le voltamogramme correspondant on ne remarque pas de pics de réduction. L'oxydation de l'élément est irréversible permettant de réaliser un matériau très stable à la surface de l'électrode (figure 2).

La réduction électrochimique de l'électrolytique ($e - \text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O}$) est réalisée dans une solution aqueuse contenant LiOH à la concentration de $C = 6.10^{-1} \text{ M}$ ajusté avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) à $\text{pH}=1,3$. Une vitesse de balayage très faible est utilisée. L'électroréduction est réalisée en prenant un potentiel initial $E_1 = 1500 \text{ mV}$ et en allant vers 400 mV avec une vitesse de balayage de $100 \mu\text{V/s}$. La réduction de Mn^{3+} s'accompagne par l'intercalation du lithium au sein du matériau.



Le diagramme de diffraction aux rayons X présente les raies de l'électrode de travail et celles du film mince électrolytique LiMnPO_4 (voir figure 8).

Exemple 1: Acide Phosphorique 5 M E = 1,7 V, T = 70 °C

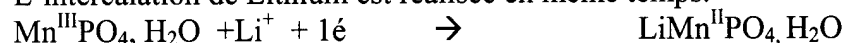
Dans une cellule électrochimique à trois électrodes : électrode de travail en platine, contre électrode (grille de platine) et la référence pouvant être une électrode au calomel saturée, une solution de sulfate de Manganèse (MnSO_4) précurseur en Mn^{2+} est oxydé en Mn^{3+} (Figure 2) en présence d'acide phosphorique de concentration 5 M. Le potentiel d'électrolyse appliqué est compris entre 1,7 et 2,2 V. Une agitation de 500 tours/mn de la solution est utilisée. Une température comprise entre 25°C et 70°C pouvant être utilisée. A cet effet, la précipitation de $\text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ est obtenue sur la surface de l'électrode.

Le diagramme de diffraction aux rayons X (Figure 5) montre que le matériau électrodéposé cristallise dans le système monoclinique. Le spectre infrarouge du matériau est donné à la figure 6. Les bandes situées à 3115 cm^{-1} ; 1718 cm^{-1} et 1494 cm^{-1} correspondent aux molécules d'eau. Les bandes d'absorption de PO_4^{3-} sont à 1000 cm^{-1} ; 972 cm^{-1} et 548 cm^{-1} . Les bandes situées à 669 cm^{-1} et 615 cm^{-1} sont attribuées à δ (Mn-OH) et δ (P-O-Mn) respectivement. Ceci confirme que le matériau électrodéposé est bien $\text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O}$.

Exemple 2 :

Dans une cellule électrochimique à trois électrodes, l'électrode de travail étant le matériau électrodéposé en film mince ($e - \text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O}$), la contre électrode étant la grille de platine et la référence pouvant être une électrode au calomel saturée. Une solution de $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ à la concentration $C = 6.10^{-1} \text{ M}$ est utilisée. Le pH de la solution basique est ramené à un pH acide égale à 1,3 en ajoutant l'acide phosphorique. Le voltamogramme du film mince obtenu dans

la solution précitée est représenté à la figure 7. Dans ce milieu, une réduction a été appliquée sur le matériau préalablement déposé. La réduction du matériau a été réalisée en utilisant la voltamétrie cyclique. Le potentiel de départ E_1 pris étant 1500 mV, E_2 égal à 400mV et E_3 égal à 400mV. La vitesse de balayage pouvant être prise entre 10 $\mu\text{V/s}$ et 100 $\mu\text{V/s}$. L'oxydation du retour n'est pas réalisée afin d'éviter le retour au degré d'oxydation élevé du manganèse. Dans ce cas, le film mince de $\text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ se trouvant dans une solution acide en présence de Li^+ (libre) subit la réduction imposée par la voltamétrie cyclique. L'intercalation de Lithium est réalisée en même temps.



Le diagramme de diffraction aux rayons X présente les raies de l'électrode de travail et celles du film mince électrolytique LiMnPO_4 (voir figure 8).

Descriptif des figures.

Figure 1 : Diagramme de Pourbaix du manganèse.

Figure 2 : Voltamogramme d'une solution Mn(II) (0,2M) dans l'acide phosphorique 5M $T=70^\circ\text{C}$, $V=100\text{mV/s}$; Surface = 1cm^2

Figure 3 : Courbe chronoampérométrique (a) : 1,7V (b) : 1,8V dans une solution d'acide phosphorique concentré 5M à $T=60^\circ\text{C}$.

Figure 4 : Aspect morphologique et épaisseur du film mince électrodéposé.

Figure 5 : Diagramme de diffraction aux rayons X du matériau électrolytique $\text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ obtenu.

Figure 6 : Spectre infrarouge du matériau électrolytique $\text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ obtenu.

Figure 7 : Voltamogramme du matériau électrolytique $\text{MnPO}_4, \text{H}_2\text{O}$ dans une solution aqueuse contenant $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ à la concentration $C=6.10^{-1}\text{M}$ ajusté avec l'acide phosphorique H_3PO_4 à $\text{pH} = 1,3$ avec une vitesse de balayage de $100\mu\text{V/s}$.

Figure 8 : Diagramme de diffraction aux rayons X du matériau électroréduit à $100\mu\text{V/s}$ dans une solution aqueuse contenant $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ à la concentration $C=6.10^{-1}\text{M}$ ajusté avec l'acide phosphorique H_3PO_4 à $\text{pH} = 1,3$. Les raies avec * correspondent au platine utilisé comme électrode de travail.

Liste des raies de diffraction

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. [%]	Int. Tip width [°2Th.]	Matched by
18.2600	472.95	0.1978	4.85860	30.24	0.2373	01-078-1082
19.1350	702.48	0.1978	4.63834	44.91	0.2373	01-078-1082
25.3932	1564.24	0.2637	3.50763	100.00	0.3165	01-078-1082
27.2770	640.69	0.2637	3.26952	40.96	0.3165	01-078-1082
30.2037	617.86	0.1978	2.95905	39.50	0.2373	01-078-1082
35.6841	724.88	0.2637	2.51616	46.34	0.3165	01-078-1082
39.2834	92.94	0.2637	2.29352	5.94	0.3165	01-078-1082
41.0346	184.09	0.1978	2.19960	11.77	0.2373	01-078-1082
42.9371	300.52	0.2637	2.10644	19.21	0.3165	01-078-1082
44.1253	60.49	0.3956	2.05244	3.87	0.4747	01-078-1082
45.6327	92.53	0.2637	1.98808	5.92	0.3165	01-078-1082
47.6562	155.40	0.2637	1.90829	9.93	0.3165	01-078-1082
48.8425	133.15	0.2637	1.86468	8.51	0.3165	01-078-1082
52.1659	53.78	0.3956	1.75344	3.44	0.4747	01-078-1082
56.2614	214.54	0.3296	1.63513	13.72	0.3956	01-078-1082
59.8330	68.23	0.3296	1.54578	4.36	0.3956	01-078-1082
60.8164	112.19	0.2637	1.52312	7.17	0.3165	01-078-1082
62.7594	47.73	0.3956	1.48056	3.05	0.4747	01-078-1082
64.3801	36.45	0.7911	1.44715	2.33	0.9494	01-078-1082
67.0439	57.90	0.6432	1.39482	3.70	0.7718	01-078-1082

Fiche ASTM du matériau MnPO₄, H₂O massif

Système cristallin: Monoclinic
 Groupe d'espace: C2/c

a (Å): 6.9120
 b (Å): 7.4700
 c (Å): 7.3570
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 112.3000
 Gamma (°): 90.0000

References

Structure: *Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)*
 Lightfoot, P., Cheetham, A.K., Sleight, A.W., *Inorg. Chem.*, **26**, 3544, (1987)

Liste des raies de diffraction

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	0	4.85799	18.247	36.4
2	-1	1	1	4.63631	19.128	54.9
3	0	2	0	3.73500	23.804	5.5
4	1	1	1	3.50520	25.390	100.0
5	0	0	2	3.40338	26.163	0.5
6	0	2	1	3.27444	27.212	23.2
7	-1	1	2	3.26447	27.297	28.4
8	2	0	0	3.19752	27.880	0.4
9	-2	0	2	2.95652	30.205	31.4
10	-2	2	1	2.53018	35.450	12.4
11	0	2	2	2.51564	35.661	44.4
12	1	1	2	2.47253	36.305	1.2
13	2	2	0	2.42900	36.978	4.1
14	-1	1	3	2.32924	38.624	2.3
15	1	3	0	2.32032	38.778	1.5
16	-1	3	1	2.29483	39.226	7.2
17	-3	1	1	2.19651	41.059	11.5
18	-3	1	2	2.13339	42.332	0.9
19	1	3	1	2.10932	42.838	7.4
20	2	2	1	2.10378	42.957	16.2
21	-1	3	2	2.05324	44.069	4.3
22	2	0	2	1.98466	45.676	6.6
23	-2	2	3	1.96443	46.173	0.4
24	0	2	3	1.93916	46.811	1.4
25	-3	1	3	1.90579	47.681	9.4
26	0	4	0	1.86750	48.721	3.0
27	1	1	3	1.86040	48.919	7.6
28	-2	0	4	1.81469	50.236	0.1
29	1	3	2	1.80498	50.525	0.3
30	0	4	1	1.80095	50.646	0.2
31	3	1	1	1.79065	50.958	0.5
32	-1	1	4	1.77341	51.489	0.5
33	2	2	2	1.75260	52.146	4.8

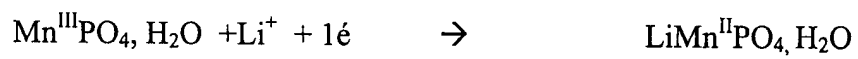
34	-1	3	3	1.74691	52.329	3.4
35	-4	0	2	1.71983	53.217	2.6
36	0	0	4	1.70169	53.830	1.7
37	-3	3	1	1.68878	54.275	0.4
38	-3	3	2	1.65958	55.311	0.1
39	-2	4	1	1.64121	55.984	2.0
40	0	4	2	1.63722	56.133	7.0
41	-2	2	4	1.63223	56.319	13.7
42	3	3	0	1.61933	56.809	1.3
43	2	4	0	1.61261	57.067	6.6
44	4	0	0	1.59876	57.607	5.9
45	-2	4	2	1.57890	58.402	0.7
46	-4	2	2	1.56217	59.089	4.2
47	-4	2	1	1.55275	59.483	1.4
48	0	2	4	1.54854	59.661	2.1
49	-3	3	3	1.54544	59.793	6.8
50	3	1	2	1.52689	60.595	0.5
51	1	3	3	1.52094	60.857	7.7
52	2	4	1	1.50586	61.532	0.9
53	-4	2	3	1.49412	62.069	1.1
54	3	3	1	1.48211	62.629	2.6
55	1	1	4	1.47826	62.810	3.5
56	-1	3	4	1.47228	63.095	0.7
57	4	2	0	1.46977	63.215	1.3
58	2	2	3	1.46122	63.628	0.8
59	1	5	0	1.45483	63.940	0.3
60	-2	4	3	1.45220	64.070	1.3
61	-1	5	1	1.44848	64.254	2.5
62	0	4	3	1.44190	64.583	2.6
63	-1	1	5	1.42165	65.617	0.9
64	1	5	1	1.39824	66.859	2.9
65	-3	1	5	1.39204	67.196	2.9
66	-1	5	2	1.38153	67.776	0.2
67	-4	2	4	1.37452	68.169	1.4
68	-2	2	5	1.36752	68.566	0.7
69	2	4	2	1.36006	68.995	0.2
70	4	2	1	1.34324	69.984	0.9
71	-5	1	3	1.33398	70.542	1.2
72	-5	1	1	1.33200	70.663	1.8
73	2	0	4	1.31011	72.026	0.2
74	-2	4	4	1.30145	72.581	1.8
75	1	5	2	1.29785	72.814	1.1
76	1	3	4	1.29012	73.322	0.1
77	0	2	5	1.27904	74.062	0.9
78	-1	5	3	1.27576	74.285	1.3
79	4	0	2	1.27305	74.470	0.7
80	-4	4	2	1.26509	75.018	3.3
81	5	1	0	1.26007	75.369	1.6
82	0	4	4	1.25782	75.528	0.9
83	-3	5	1	1.25258	75.900	3.5
84	0	6	0	1.24500	76.445	1.1
85	-3	5	2	1.24052	76.771	0.8
86	-4	2	5	1.23627	77.083	3.6
87	-3	3	5	1.23145	77.441	1.3
88	-4	4	3	1.22813	77.690	2.1
89	-2	0	6	1.22573	77.871	3.0
90	3	5	0	1.22249	78.116	2.3
91	4	4	0	1.21450	78.729	0.4
92	2	4	3	1.20966	79.106	1.1
93	4	2	2	1.20498	79.474	1.8
94	-3	1	6	1.19423	80.334	0.7

95	-5	3	3	1.19062	80.628	0.7
96	-5	3	1	1.18930	80.736	1.3
97	1	5	3	1.17931	81.563	0.1
98	3	3	3	1.16840	82.490	0.4
99	-2	2	6	1.16407	82.864	1.7
100	3	5	1	1.16093	83.138	1.0
101	-1	5	4	1.15619	83.555	0.2
102	-2	4	5	1.15485	83.674	0.2
103	-6	0	2	1.14905	84.193	1.1
104	-2	6	2	1.14742	84.340	2.2
105	-5	3	4	1.14018	85.001	0.1
106	5	3	0	1.13770	85.230	0.1
107	0	0	6	1.13446	85.531	0.1
108	3	1	4	1.12329	86.590	0.2
109	2	6	1	1.11845	87.058	0.3
110	-3	5	4	1.11510	87.385	0.2
111	-6	0	4	1.11305	87.587	0.1
112	1	3	5	1.10940	87.949	0.1
113	-4	2	6	1.10332	88.560	0.8
114	0	4	5	1.10009	88.889	0.8
115	-6	2	3	1.09593	89.316	0.6
116	0	6	3	1.09148	89.779	0.1

Revendications

- 1- Matériau électrolytique élaboré en film mince par électrodéposition en milieu phosphorique concentré sur électrode conductrice. L'électrodéposition est régie par deux réactions, l'une électrochimique et l'autre chimique, caractérisé en ce que le milieu phosphorique concentré régit l'électro-dépôt.
- 2- Electrodéposition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la réaction électrochimique est dans un milieu phosphorique 5M mettant en jeu l'oxydation des ions Mn^{2+} en ion Mn^{3+} selon la réaction
$$Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + 1e^{-}$$
- 3- Electrodéposition selon les revendications 1 et 2 caractérisée en ce que la précipitation de l'élément soluble Mn^{3+} se fait en milieu phosphorique concentré selon la réaction
$$Mn^{3+} + H_3PO_4 + H_2O \rightarrow (MnPO_4, H_2O) + 3H^{+}$$
- 4- Electrodéposition selon les revendications 1,2 et 3 caractérisée en ce que le milieu est l'acide phosphorique concentré 5M
- 5- Matériau électrolytique $MnPO_4, H_2O$ selon la revendication 1 caractérisée en ce que la température varie entre 25°C et 70°C
- 6-Matériau électrolytique selon les revendications 1 et 5 caractérisée en ce que l'électrode peut être en platine, en or ou en carbone vitreux.
- 7- Matériau électrolytique $MnPO_4, H_2O$ selon la revendication 1, caractérisé en ce que le potentiel d'électrolyse peut être compris entre 1,7 V et 2,2V
- 8- Matériau électrolytique selon la revendication 1 caractérisé en ce que le matériau électrodéposé en film mince est $MnPO_4, H_2O$
- 9- Matériau électrolytique selon les revendications 1, 2, 3, 4, caractérisé en ce que le matériau électrodéposé en film mince présente une structure monoclinique.
- 10- Matériau électrolytique selon les revendications 1, 2, 3, 4 et 9 caractérisé en ce que le matériau électrodéposé en film mince se présente sous forme de particules nanométriques.
- 11- Matériau électrolytique selon les revendications 1, 2, 3, 4,9 et 10 caractérisé en ce que le matériau électrodéposé en film mince est utilisé comme précurseur d'élaboration du film mince $LiMnPO_4$.
- 12- Matériau électrolytique selon les revendications 1, 2, 3, 4, 9,10 et 11 caractérisé en ce que ledit matériau est électroréduit dans une solution aqueuse contenant $LiOH, H_2O$ ajusté à pH=1, 3 par H_3PO_4 .
- 13- Matériau électrolytique selon les revendications 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11 et 12 caractérisé en ce que le dit matériau est électroréduit entre les potentiels 1500mV et 400 mV avec une vitesse de balayage pouvant être comprise entre 10 μ V/s à 100 μ V/s.

14- Matériau électrolytique selon les revendications 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11, 12 et 13 caractérisé en ce que le dit matériau électroréduit est $\text{LiMn}^{\text{II}}\text{PO}_4$ selon la réaction suivante :



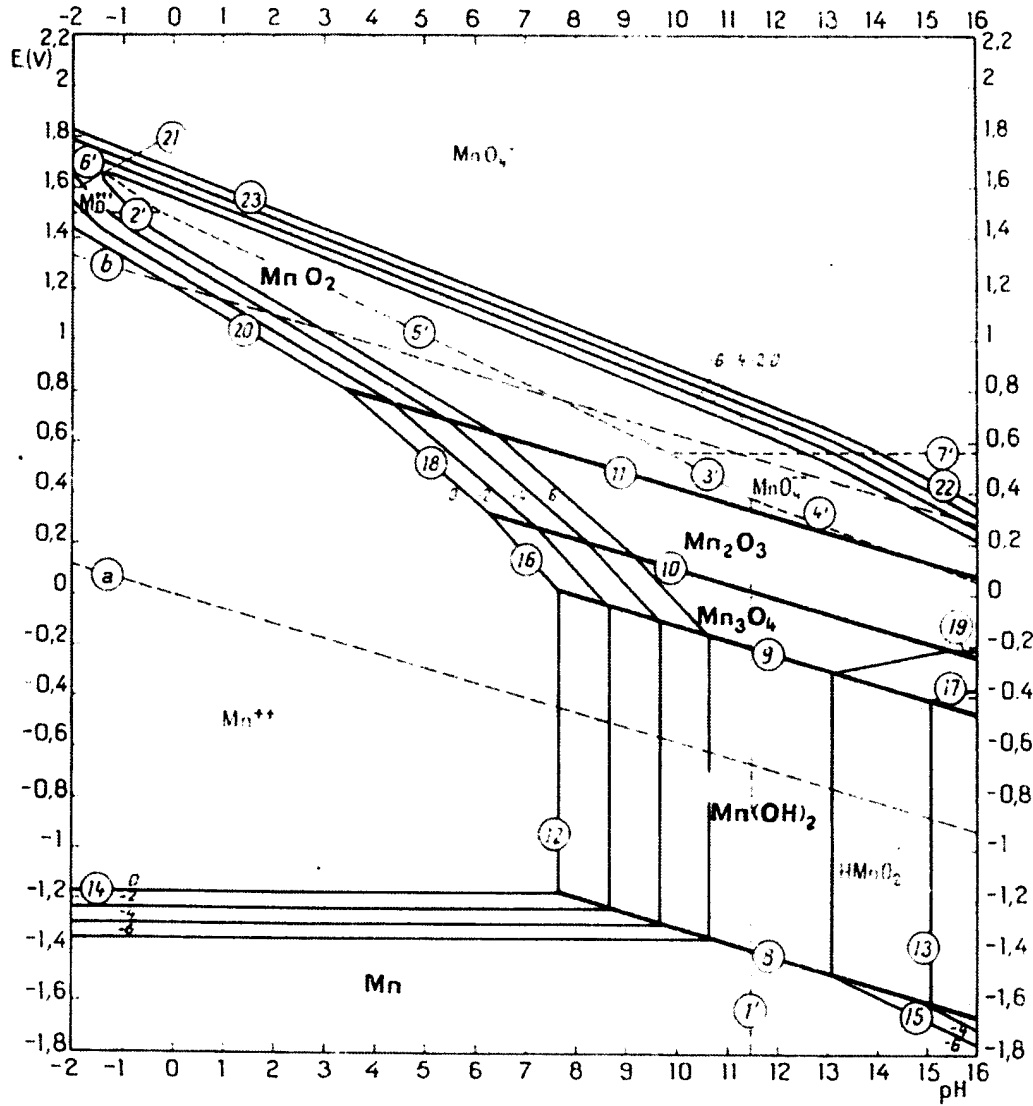


Figure 1

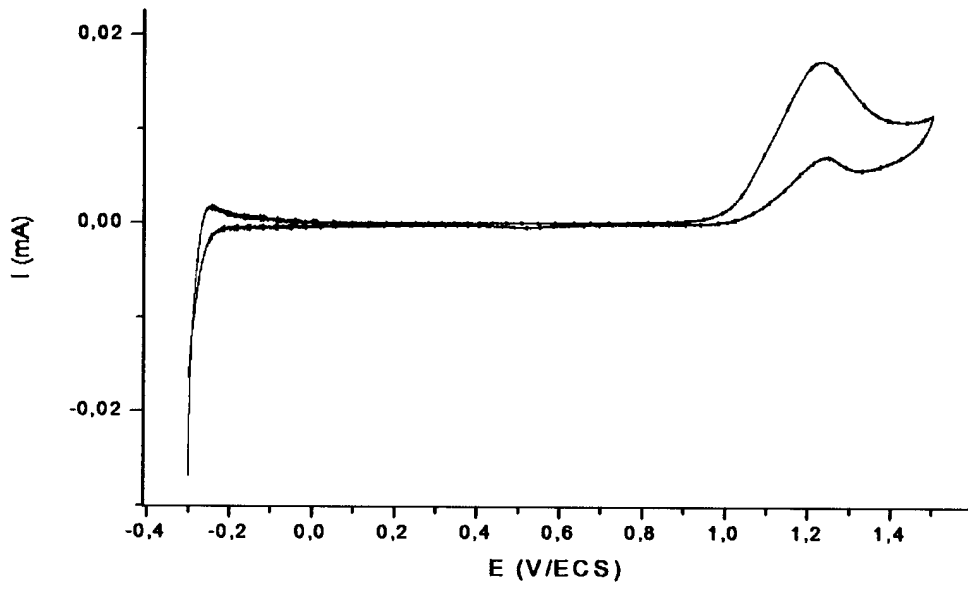


Figure 2

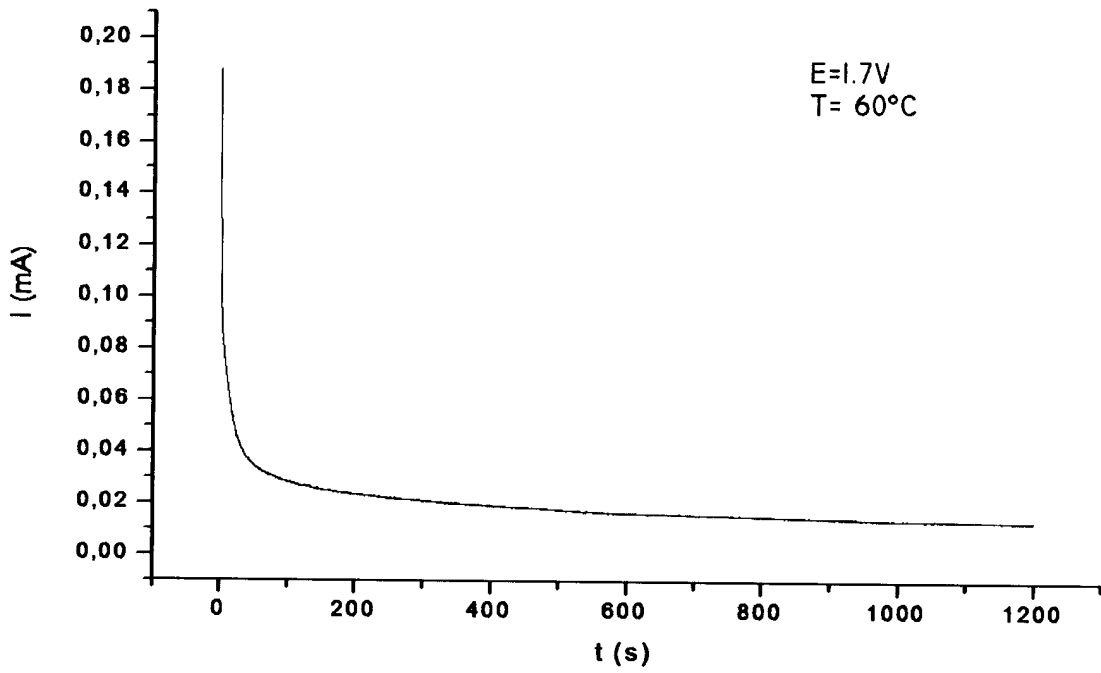


Figure 3

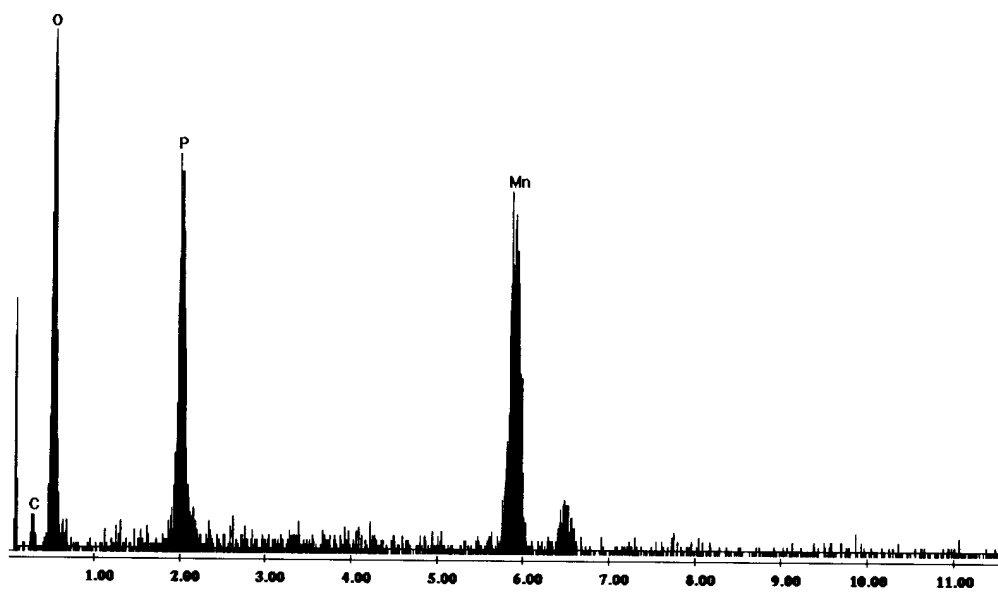
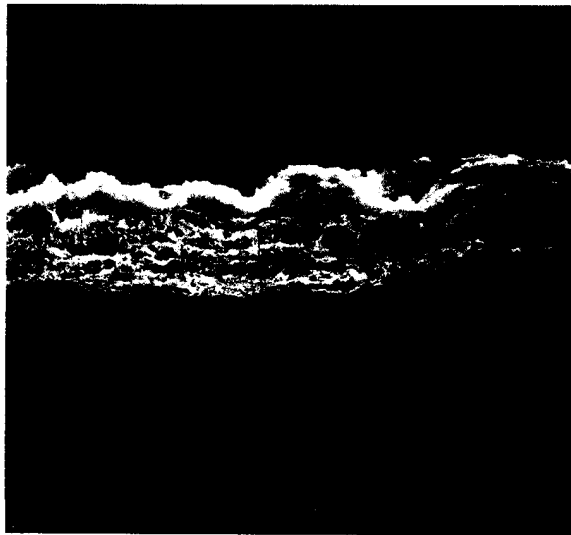
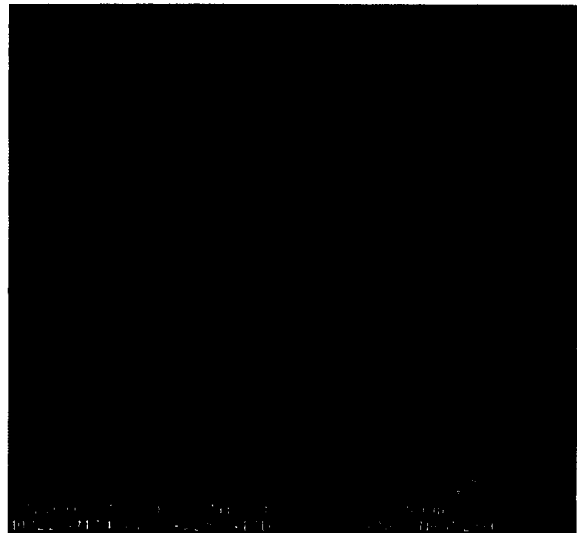
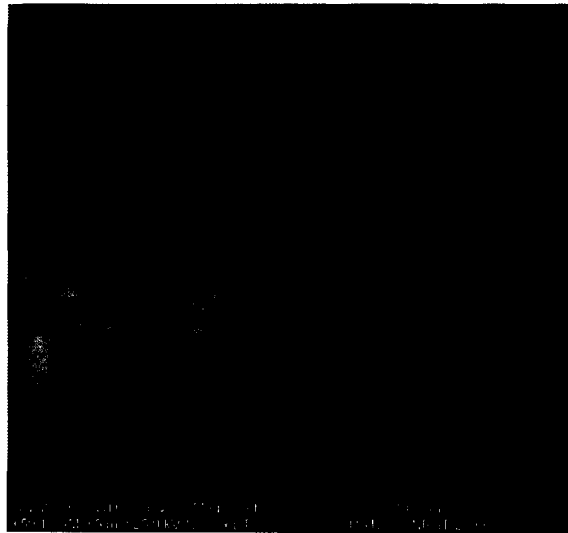


Figure 4

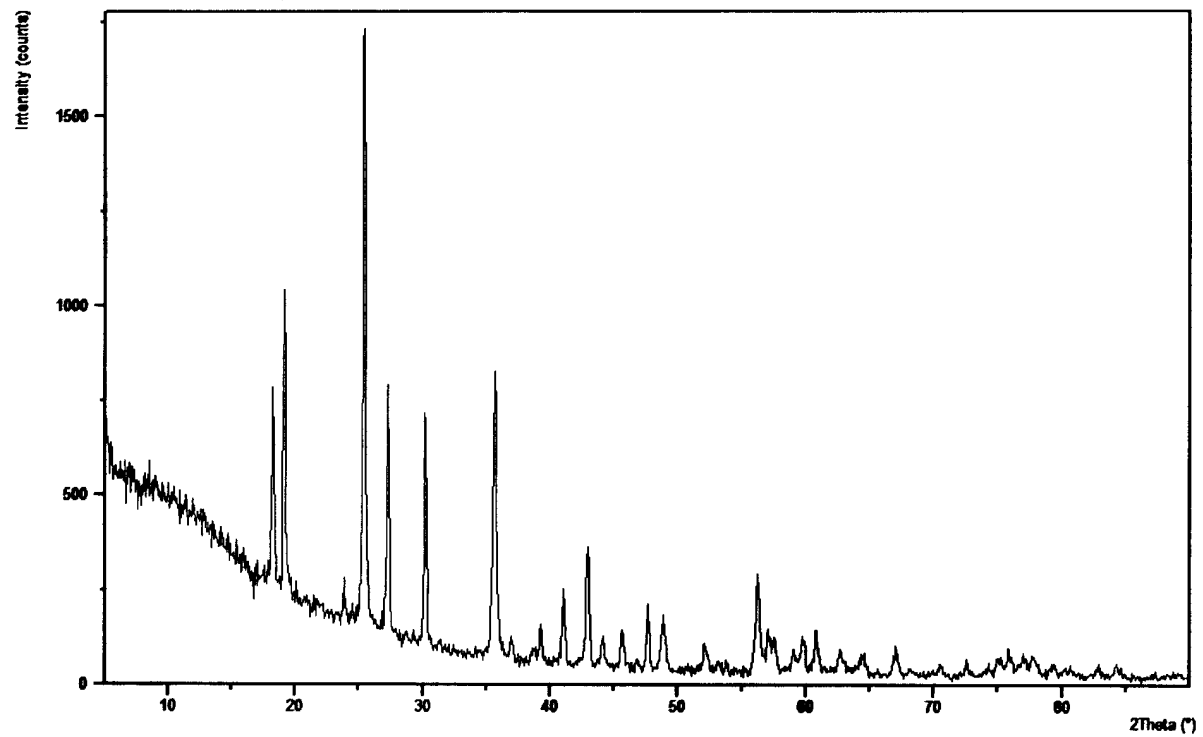


Figure 5

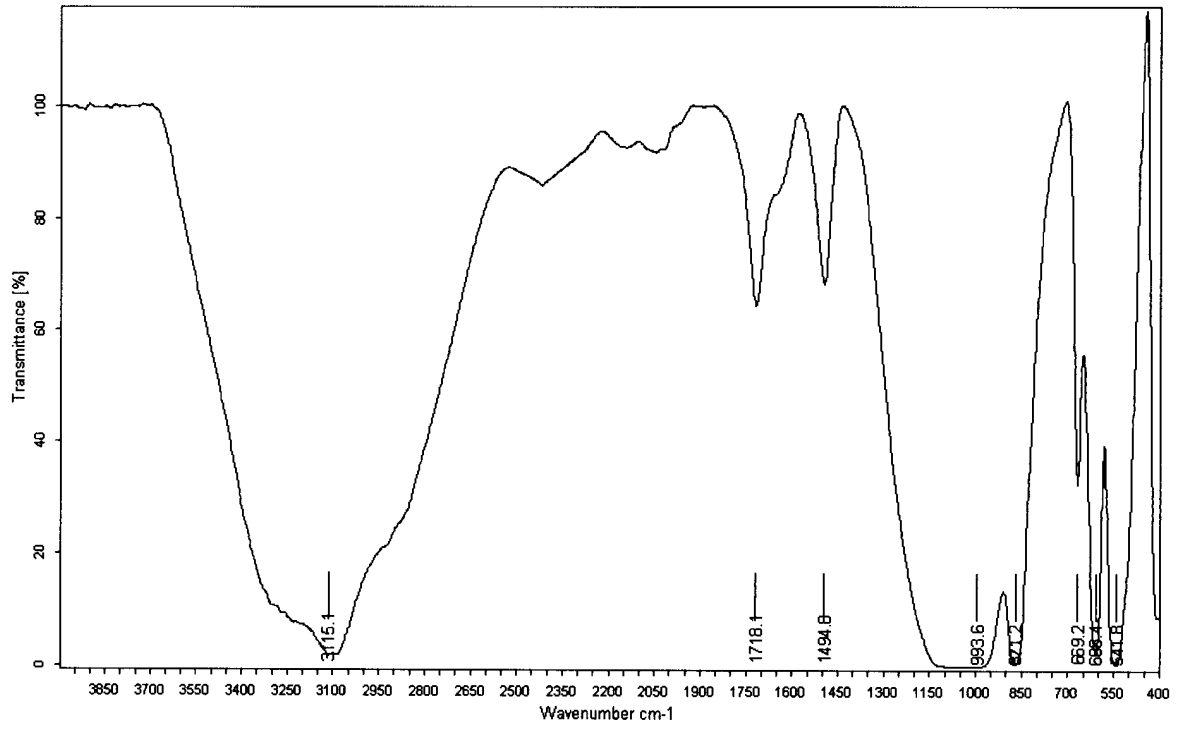


Figure 6

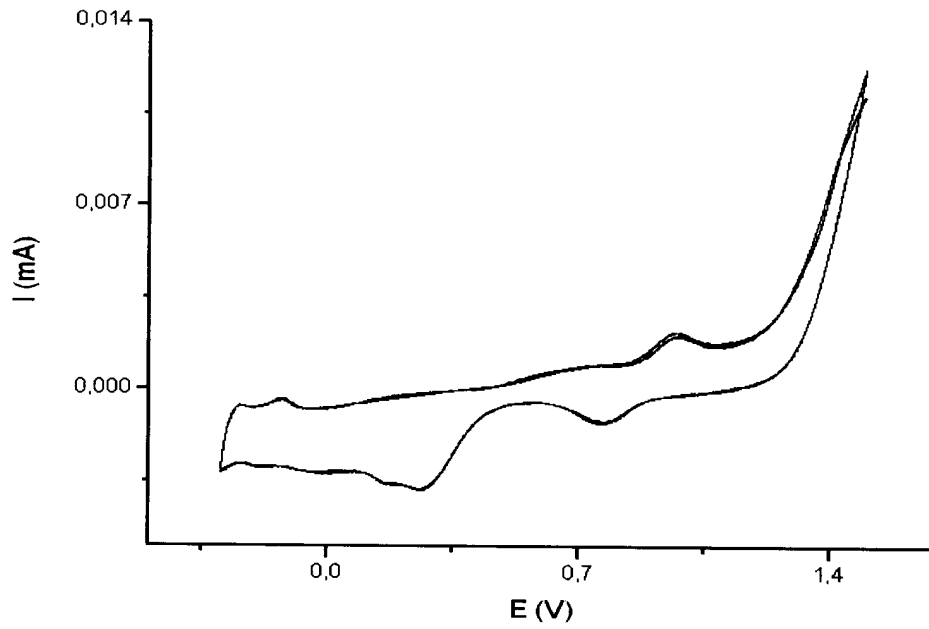


Figure 7

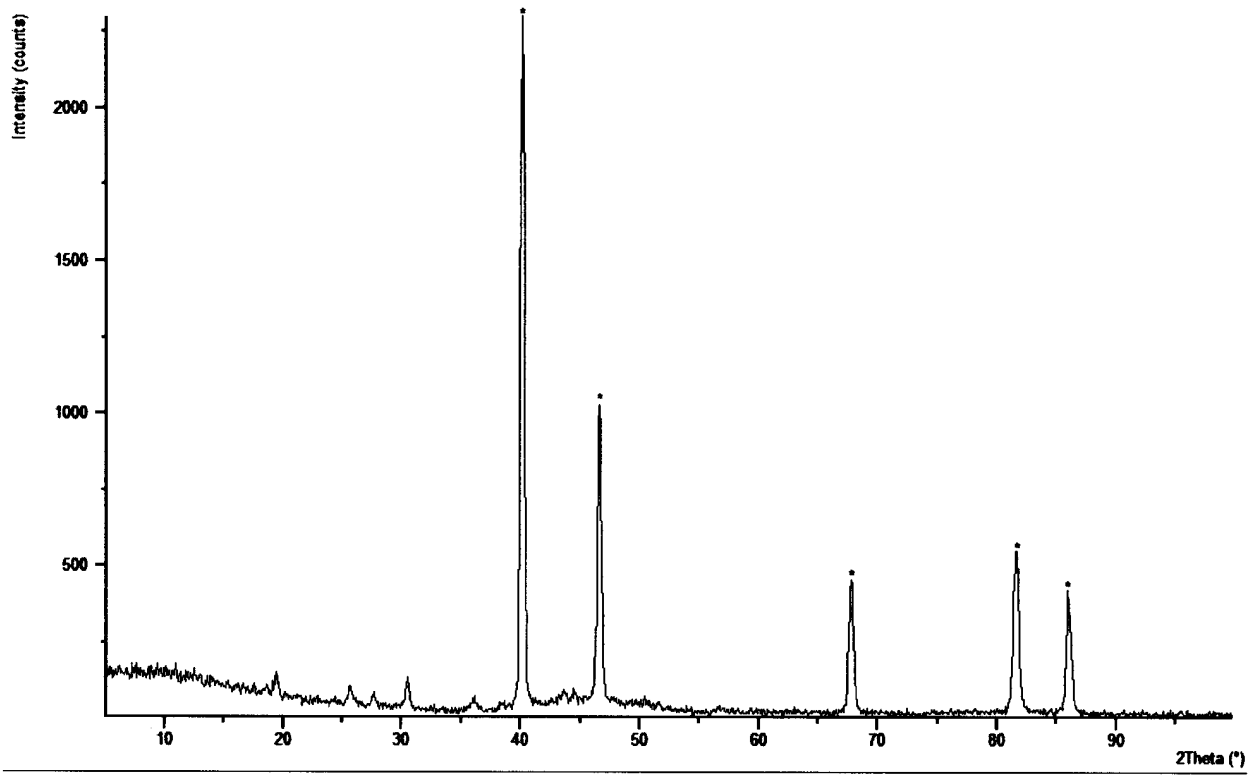


Figure 8