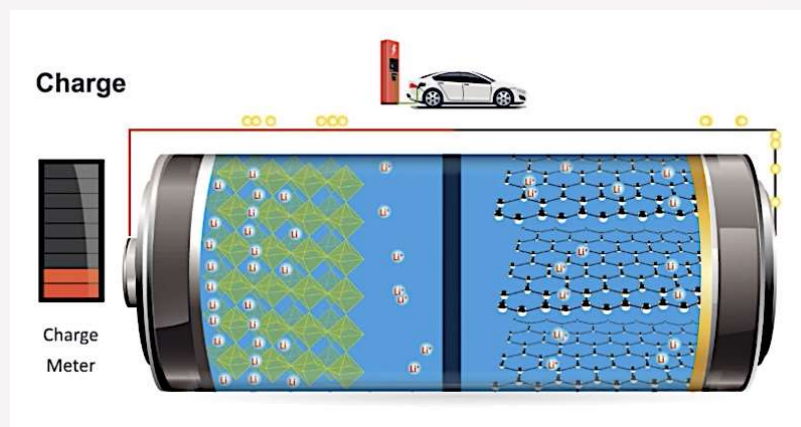
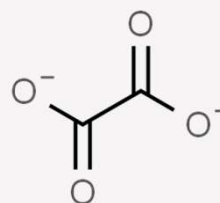
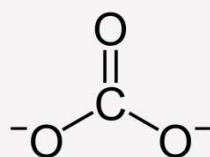


Préparation d'un matériau type LiMn_2O_4



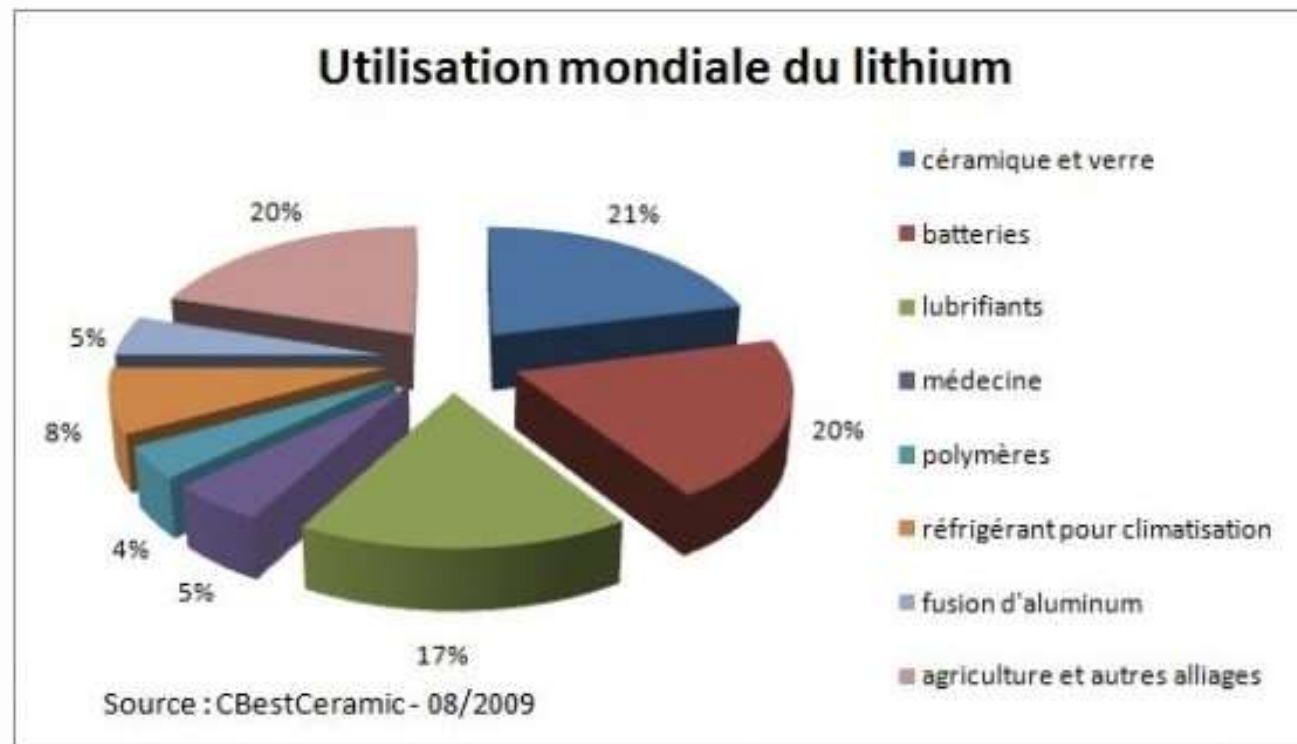
Présenté par
Noushrina CHEETAMAN, Sophea DUONG,
Laura UBERSCHLAG et Solène VILLEMAGNE

Sommaire



- **Introduction**
- **Définitions et Généralités**
- **Méthode de synthèse**
- **Caractérisations**
- **Électrochimie**
- **Conclusion**
- **Bibliographie**

Introduction



Qu'est-ce qu'une spinelle ?



- **Bragg et Nishikawa en 1915**
- **Formule générale : AB_2X_4**
- **Spinelle directe/indirecte**
- **Les oxydes de départ**
- **Caractéristiques des cations**



A^{1+} = monovalent
 A^{2+} = divalent
 B^{3+} = trivalent
 B^{4+} = quadrivalent

Structure spatiale



➤ Réseau cubique faces centrées

- ❖ Sites cationiques Tétraédriques
- ❖ Sites cationiques Octaédriques

➤ Arrangement des atomes dans la maille

- ❖ Spinelle directe
- ❖ Spinelle indirecte

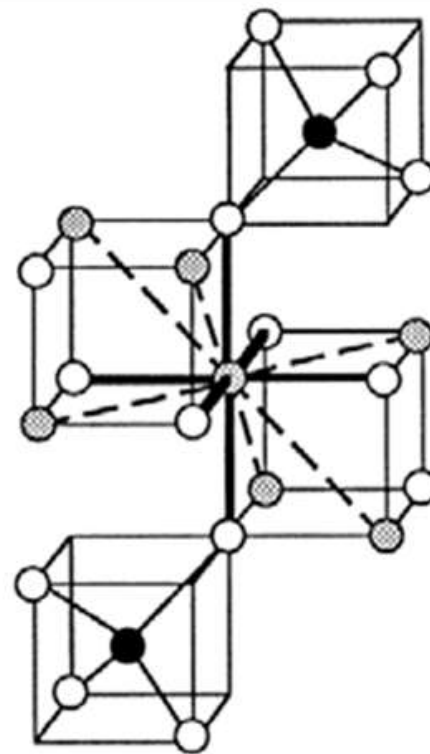
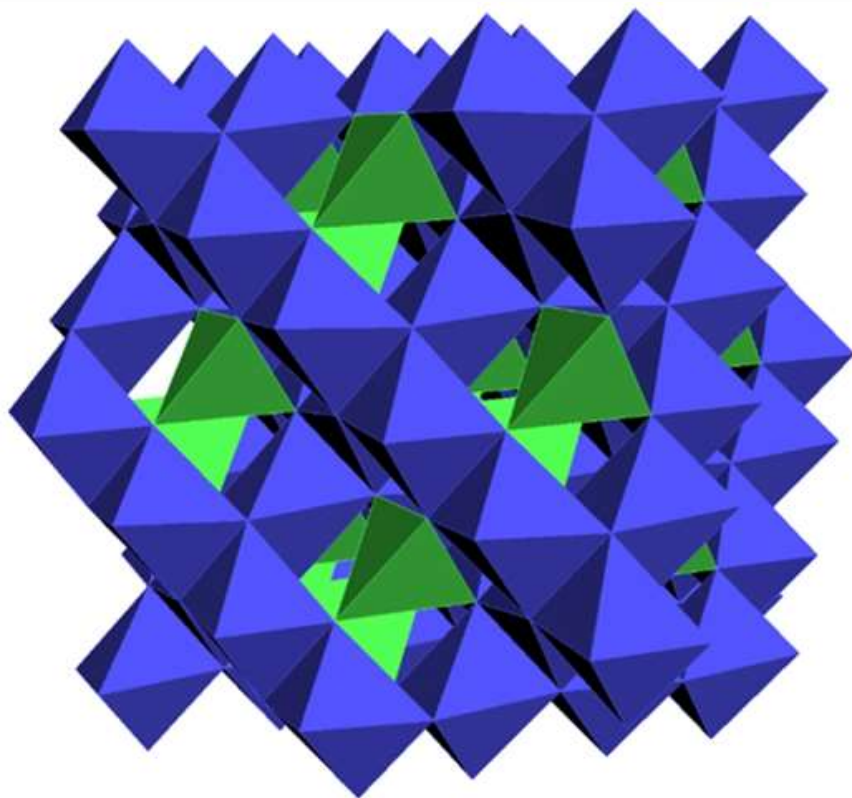


Structure spatiale



- **L'oxygène : $8/8 + 6/2 = 1 + 3 = 4$ atomes/maille**
 - ❖ 32 atomes par grand cube
- **Le Manganèse : $12/4 + 1 = 3 + 1 = 4$ atomes/maille**
 - ❖ 32 atomes par grand cube
- **Le Lithium : 8 atomes/maille**
 - ❖ 64 atomes par grand cube

Structure LiMn_2O_4

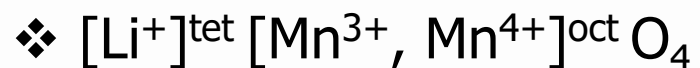


- oxygen (32e)
- manganese (16d)
- lithium (8a)

Structure LiMn_2O_4



➤ **Formule structurelle :**



➤ **Composé à intercalation**

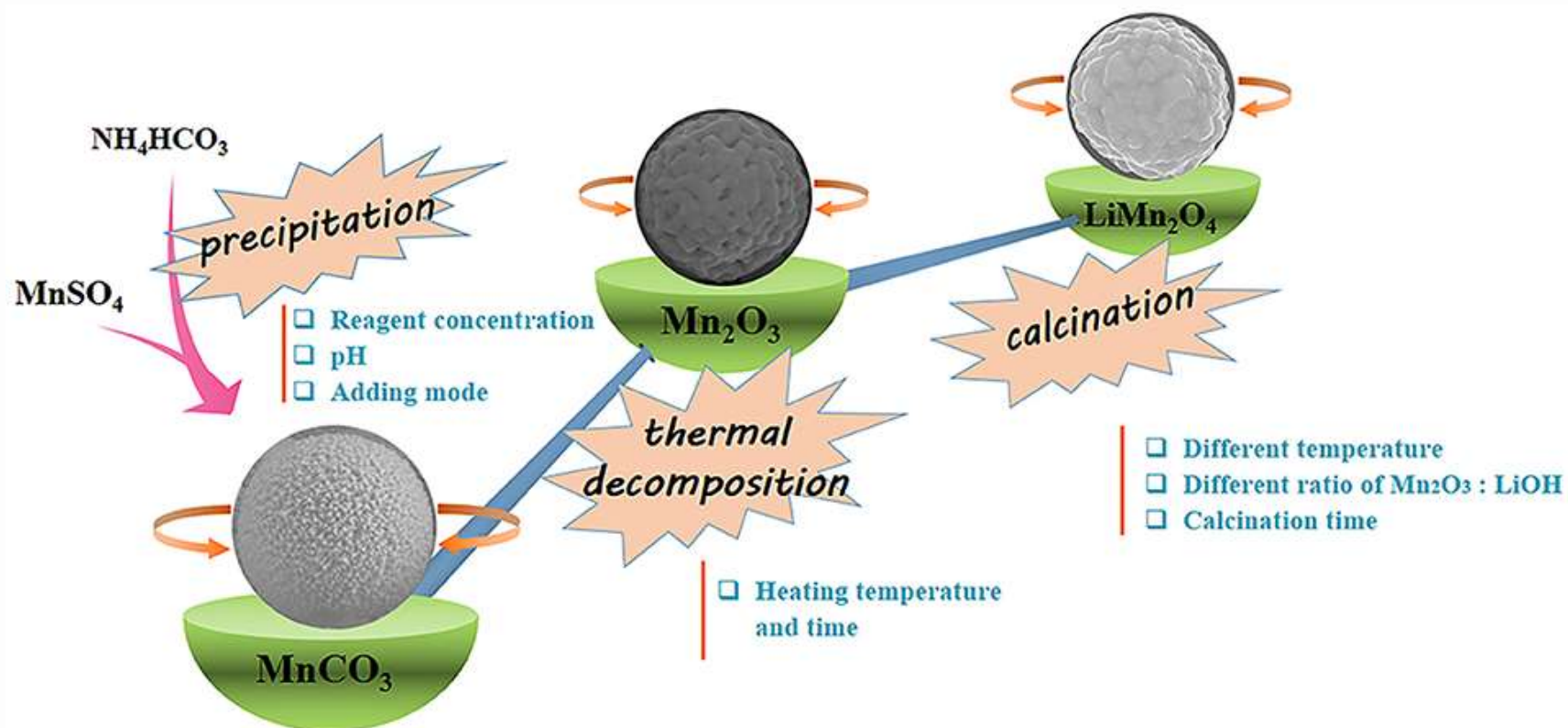
❖ bon conducteur électronique-ionique

➤ **Spinelle stœchiométrique**

➤ **Réaction électrochimique**



Méthode de synthèse



Caractérisation du solide – ATG



➤ **ATG = Analyse Thermogravimétrique**

- ❖ $\Delta m = f(T)$ avec $T_{\text{ambient}} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$
- ❖ Gain/perte de masse, évalue la masse en %, ...

❖ La perte de masse

- Réaction chimique (Décomposition, élimination H_2O , combustion...)
- Transformation Physique (évaporation, sublimation, dessiccation...)

❖ Le gain de masse

- Réaction chimique (composé/gaz de balayage)
- Transformation Physique (échantillon absorbant le gaz, ex: carbone actif)

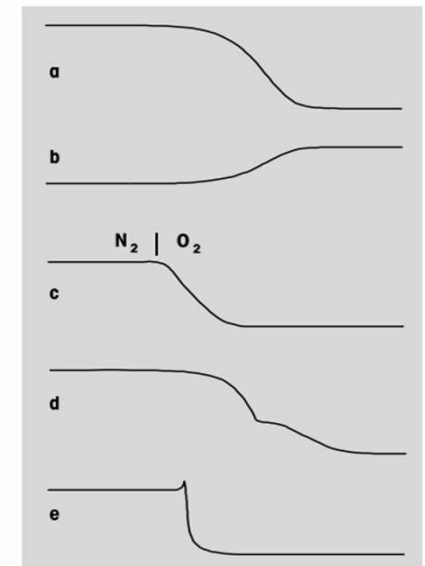


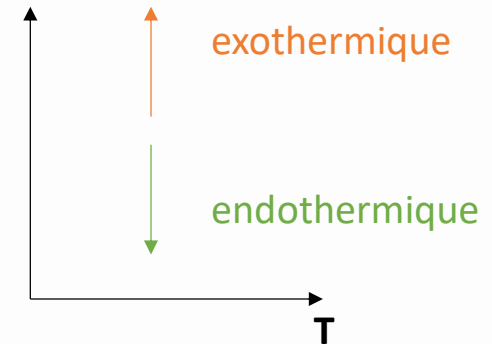
Figure 1: TGA de réactions chimiques
a: Décomposition thermique avec formations de produits de réaction volatiles;
b: Corrosion, oxydation de métaux (formation d'oxydes non volatiles);
c: Combustion du noir de carbone lors du changement de gaz;
d: Décomposition en plusieurs paliers;
e: Décomposition du type explosif avec effet de retour.

Caractérisation du solide – DSC



➤ **DSC = Differential Scanning Calorimetry**

- ❖ Les flux de chaleur échantillons/matériau de référence inerte
- ❖ Détecte les effets endothermique/exothermique
- ❖ Détermine T caractérisant un pic ou d'autres effets



Caractérisation du solide – TG/DSC



➤ Analyse thermogravimétrique (ATG)

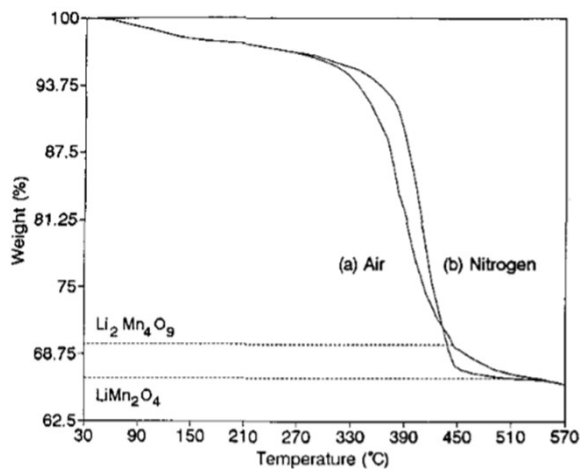


FIG. 1. Thermogravimetric data for the decomposition reaction $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{MnCO}_3$ (a) in air and (b) under nitrogen.

• Analyse thermodifférentielle (DSC)

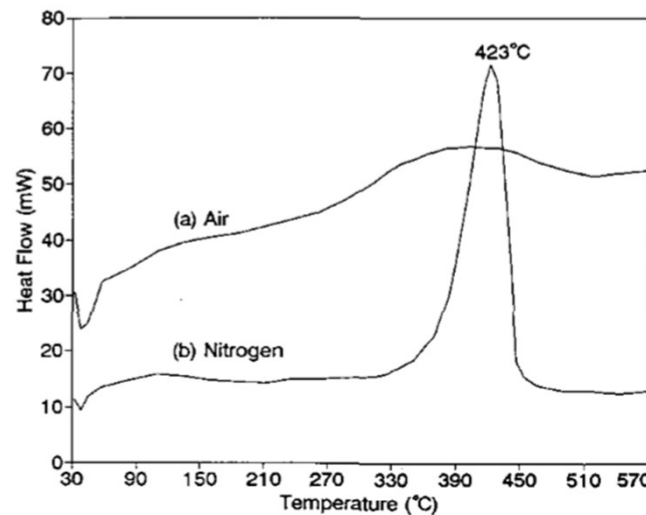


FIG. 2. Differential scanning calorimetry data for the decomposition reaction $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{MnCO}_3$ (a) in air and (b) under nitrogen.

- **Déshydratation du composé $\approx 1\%$**
 - Pic endothermique à $T < 100^\circ\text{C}$
- **Réaction dans l'air (O_2)**
 - $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{MnCO}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9 + 5\text{CO}_2$
 - Décomposition simultanée des carbonates + oxydation de Mn
 - Début de la décomposition de $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ à $\approx 270^\circ\text{C}$ (ATG)
 - Perte de 29,2% de masse (ATG)
 - Fin de la décomposition de $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ à $\approx 450^\circ\text{C}$ (ATG)
 - $T > 450^\circ\text{C}$: $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9 \rightarrow 2\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (ATG)
 - Perte de masse $\approx 3\%$
 - Obtention LiMn_2O_4 à $T = 550^\circ\text{C}$ (ATG)
 - Patatoïde entre 260°C et 520°C Transition de phase

Caractérisation du solide – TG/DSC



➤ Analyse thermogravimétrique (ATG)

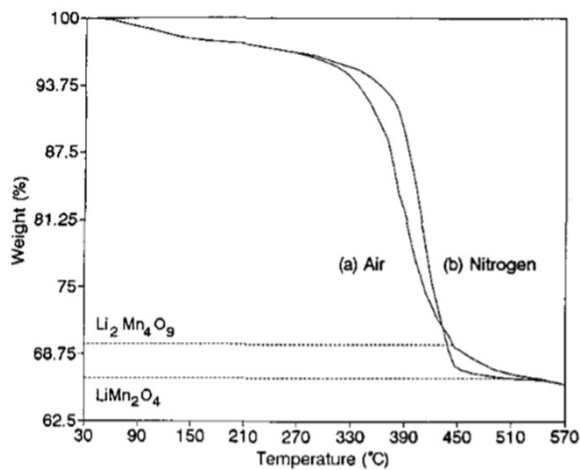


FIG. 1. Thermogravimetric data for the decomposition reaction $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{MnCO}_3$ (a) in air and (b) under nitrogen.

• Analyse thermodifférentielle (DSC)

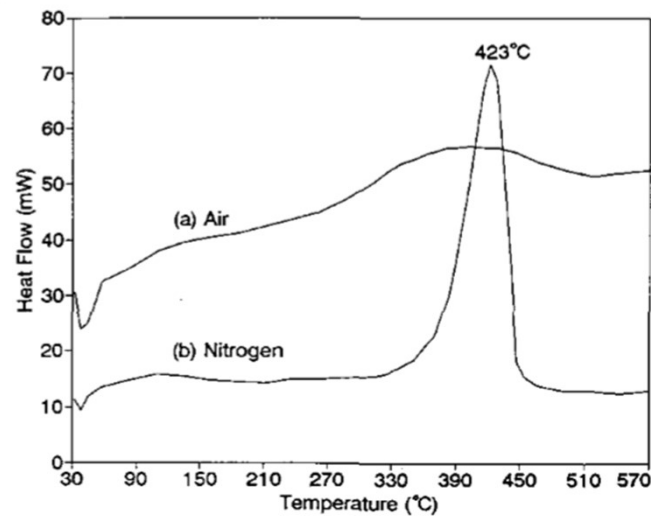


FIG. 2. Differential scanning calorimetry data for the decomposition reaction $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{MnCO}_3$ (a) in air and (b) under nitrogen.

• Réaction sous azote

- Pas d'oxygène environnant
 - $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 4\text{MnCO}_3 \rightarrow 2\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2 + 3\text{CO}$
 - Un pic intense exothermique à $T \approx 423^\circ\text{C}$ (DSC)

• Pente abrupte (ATG)

- $450^\circ\text{C (DSC)} \leq T_{\text{formation}}(\text{LiMn}_2\text{O}_4) \leq 500^\circ\text{C (ATG)}$

Powder X-Ray Diffraction (PXRD)

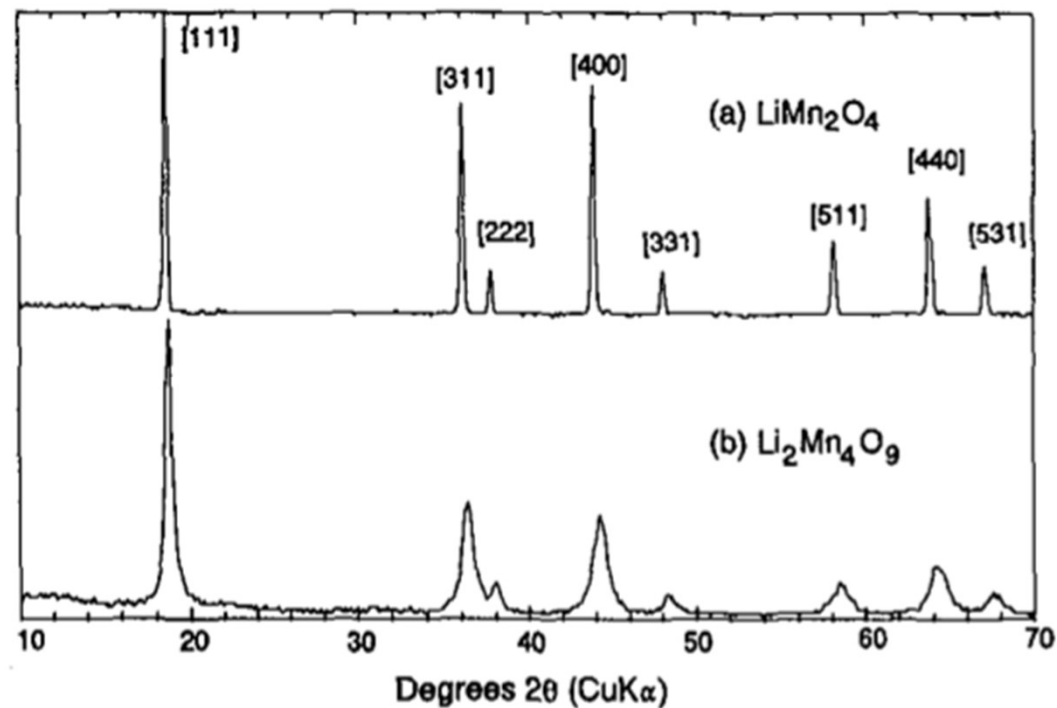


FIG. 3. Powder X-ray diffraction patterns of (a) LiMn_2O_4 and (b) $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$.

ATTENTION

Ce PDF n'a pas été publié entièrement
pour éviter les risques de plagiat et/ou de
non-respect de clauses de
confidentialité