

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Faculté des Sciences et de l'Ingénierie  
Département des Sciences Exactes  
Université 08 mai 1945

## Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

*Option: Physique de la Matière Condensée*

Présenté par : **Berrouk Gamra**

---

---

### **Les propriétés électroniques des électrodes de batteries rechargeables.**

---

---

Sous la direction de : **Prof. A. BOUFELFEL**

Devant le jury:

Président	: <b>B. BENNECER</b>	Prof.	Université de Guelma
Rapporteur	: <b>A. BOUFELFEL</b>	Prof.	Université de Guelma
Examineurs	: <b>S. DJEROUD</b>	M.C.	Université de Guelma
	: <b>R. LAHIOUEL</b>	M.C.	Université de Guelma
Invités	: <b>R. MAIZI</b>	C.C.	Université de Guelma

2007

## *Dédicace :*

*Je dédie ce mémoire  
A mon père.  
A mon époux.  
A ma fille «Ritedj».  
A ma famille.  
A mes amies.*

## *Remerciements*

Avant d'aborder ce mémoire, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à l'accomplissement de ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique (LPG) à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, sous la direction de Monsieur le Professeur **A. Boufelfel**, directeur du Laboratoire. Je tiens à le remercier surtout pour l'aide précieuse qu'il a apporté à mon travail.

Je remercie vivement Monsieur **B. Bennecer**, professeur à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie Madame **S. Djeroud**, Maître de conférence à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, pour avoir accepté d'être également membre du Jury et je lui exprime ma gratitude d'avoir accepté d'examiner mon travail. Et je remercie également Monsieur **R. Lahiouel**, Maître de conférence à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie aussi Monsieur **R. Maizi** chargé de cours à l'Université 8 mai 1945 de Guelma, pour avoir accepté d'être également membre du Jury comme invité.

Je tiens également à témoigner toute mon amitié à tous les membres des Laboratoires LPG ; **S. Bendhafer, W. Benamara, A. Maghnaoui, H. Belghit, S. Brahmia**, pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée et pour le plaisir que j'ai travaillé en leur compagnie pendant ces trois années, j'exprime toute ma sympathie et mon amitié, et je n'oublie pas de remercier **K. Zanat**.

## **Résumé :**

Dans ce travail; nous avons utilisé un thermocouple de type K pour la mesure de hautes températures dans une gamme large (- 270 C° → 1370 C°). Pour commander la température du four en utilisant un contrôleur de type SA 200.

Les composés  $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  pour ( $y=0.2$ ,  $y=0.5$ ,  $y=0.8$  et  $y=0.9$ ), utilisés comme matériaux cathodiques dans ce modèle de batteries Lithium-ion, ont été synthétisés par réaction chimique à haute température à partir d'un mélange d'oxydes métalliques :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et d'hydroxyde de lithium  $\text{LiOH}$  avec l'ajout du  $\text{NiO}$ . Nous avons caractérisé nos échantillons par la méthode de diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes X de toutes les phases ont été analysés par le programme DICVOL04 afin de déterminer les paramètres structuraux. Les quatre échantillons se cristallisent dans le système monoclinique.

Nous avons mesuré leurs résistivités électriques en fonction de la température, en utilisant la méthode des quatre pointes.

**Mots clés :** thermocouple, contrôleur de température, résistivité électrique, diffraction des rayons X, méthode des quatre pointes.

**Abstract:**

In this work; we used a thermocouple of the type K for the high temperature measurement in a broad range of ( $-270\text{ C}^{\circ} \rightarrow 1370\text{ C}^{\circ}$ ). To control the temperature of the oven I used the controller SA 200.

Compounds with chemical formula  $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  whose ( $y=0.2, y=0.5, y=0.8$  and  $y=0.9$ ) used as cathode materials in of batteries lithium-ion; have been synthesized using the reaction method at high temperature starting from a mixture of metallic oxides:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and of hydroxide of lithium  $\text{LiOH}$  with the addition of  $\text{NiO}$ . We characterized our samples by the method of diffraction of X-rays.

Diffractionograms X of all the samples were analysed by given program DICVOL04 in order to find the structural parameters. The four samples are crystallised in the monoclinic cell.

We measured the electric resistivity versus to the temperature using the method of four points.

**Key words:** thermocouple, controller the temperature, electric resistivity, diffraction of x-rays, method of four points.

!!:!! ! !!

(-!!!!!!!!!!!!f! !!!!Š! !!!!!!!!Y!!!!!! !!!!! !Š! !!! !!!!!K!!!!!!f! !!! !!!!!!!Š! Y!!!!!!,,Š! Y!!!!!! !! ž!

!!SA200!!!!!! !! Š! Y!!!!!! !!!!! !! !! Š! !!! ž!!!!!! !!270 C°→1370 C°)

! !!! !!!!!!!! !! ž!!!!!!(y = 0.9, y = 0.8, y = 0.5, y = 0.2)! !! LiFe<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> !!!!!!! Y!!!!!!

! Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>!!!!!! Y!!!!!! !! !! !!!!!!!! !!!!! !! !! Š! !!! ž! de!!!!!! Š! !!!!!!!(Lithium-ion)

!!!X! Y!!!!!! !! !! !! Y!!!!!! Š! Y!!!!!! NiO! ž! !!LiOH !!!!!!! !!!!!!!

!!!!!,monoclinique!!!! !! ž!!!!!! !! Y!!!!!! !!!!!!! !! !! !!!!!!!! ž! Y!!!!!! DIGVOL04!!!!!! Š! Y!!!!!!

!!!!R. Alcantara!et al!! de!!!!ž!!!!!! ! de!!

!! !! Š! !!!!!!! de !!!!!!! !!!!!!! !! !! !! Š! !!!!!!! de !!!!!!! !!!!!!! !! !! !!!!!!!

!! !!!!!!! !!!!!!! !! !! !!!!!!! Š! Y!!!!!!

,! !! !!!!!!! ,X! Y!!!!!! !! !! !! ,de !!!!!!! !!!!!!! ,(SA 200)!!!!!! !!!!!!! !! Š! ,Š! !!!!!!! !! :!! ož! OE de!

!!! !!!!!!! Y!!!!!! !!!!!!!

## Listes des tableaux :

<b>Tableaux</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>2.1</b>	Comparaison de différents types de batterie et de leurs propriétés	<b>10</b>
<b>3.1</b>	Exemple de coefficients pour les thermocouples de type K	<b>20</b>
<b>3.2</b>	Type de thermocouples	<b>22</b>
<b>3.3</b>	Sensibilité du moyen de mesure	<b>23</b>
<b>4.1</b>	Petite sélection de fonctions de profils	<b>44</b>
<b>4.2</b>	Critères de minimisation et d'ajustement utilisés par la méthode de Rietveld	<b>44</b>
<b>6.1</b>	Les résultats de l'affinement par le programme DICVOL04 du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$	<b>58</b>
<b>6.2</b>	Comparaison des résultats obtenus [*] avec ceux de littérature de l'échantillon ech_1 [**]	<b>59</b>
<b>6.3</b>	Comparaisons des résultats obtenus [*] pour l'échantillon ech_2 par rapport à nos échantillons ech_1	<b>60</b>
<b>6.4</b>	Comparaisons des résultats obtenus [*] pour l'échantillon ech_3 par rapport à nos échantillons ech_1 et ech_2	<b>61</b>
<b>6.5</b>	Paramètre de maille de l'échantillon ech_4 ( $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ )	<b>62</b>
<b>6.6</b>	Paramètres de mailles des échantillons $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ( $y=0.2$ , $y=0.5$ , $y=0.8$ et $y=0.9$ )	<b>64</b>

## Listes des figures :

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>1.1</b>	Principe des processus électrochimiques mis en jeu au cours de la décharge et de la charge d'un générateur Li/Matériau d'intercalation	<b>3</b>
<b>2.1</b>	Principe de la pile Daniell	<b>8</b>
<b>3.1</b>	L'effet Seebeck	<b>12</b>
<b>3.2</b>	$e_{AB}$ tension Seebeck	<b>12</b>
<b>3.3</b>	Le thermocouple	<b>13</b>
<b>3.4</b>	Mesure la tension de jonction à l'aide d'un voltmètre	<b>14</b>
<b>3.5</b>	Mesure la tension de jonction	<b>14</b>
<b>3.6</b>	Jonction externe de référence	<b>15</b>
<b>3.7</b>	Annulation de tension de jonction	<b>16</b>
<b>3.8</b>	Enlèvement la jonction des bornes du voltmètre	<b>16</b>
<b>3.9</b>	Elimination du bain de glace	<b>17</b>
<b>3.10</b>	Joindre les blocks isothermes	<b>17</b>
<b>3.11</b>	Loi des métaux intermédiaires	<b>18</b>
<b>3.12</b>	Tension des thermocouples en fonction de température	<b>18</b>
<b>3.13</b>	Coefficient de Seebeck ( $\alpha$ ) en fonction de température	<b>19</b>
<b>3.14</b>	La courbe s'est divisée en secteurs	<b>21</b>
<b>3.15</b>	Filtre analogue	<b>23</b>
<b>3.16</b>	Entrées isolées	<b>24</b>
<b>3.17</b>	Entrées non isolées	<b>24</b>
<b>3.18</b>	L'isolement réduit au minimum le courant de mode	<b>24</b>
<b>3.19</b>	Le gradient produit la tension	<b>25</b>
<b>3.20</b>	Résistance de fuite	<b>26</b>
<b>3.21</b>	Jonction virtuelle	<b>26</b>
<b>3.22</b>	Loi du métal intermédiaire	<b>26</b>
<b>3.23</b>	Loi de la température interne	<b>27</b>



3.24	Loi du métal inséré	27
3.25	Four prêt an utilisé	30
4.1	Photos de diffraction des rayons X.	33
4.2	Principe de la chambre de Debye-Scherrer	35
4.3	Interférence des ondes diffusées phénomène de diffraction	36
4.4	Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices	37
4.5	Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer	37
4.6	Cônes de diffraction et signal détecté dans un diffractomètre de Bragg-Brentano	38
4.7	Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)	38
4.8	Divergence du faisceau à section rectangulaire	39
4.9	Divergence du faisceau : tous les cônes de diffraction passent par un même point, en l'occurrence le détecteur	40
4.10	Cercles de focalisation de Rowland : le cercle est différent pour chaque déviation $2\theta$	40
4.11	Cristallites diffractant dans le cas d'une incidence fixe (chambre de Debye-Scherrer) - les plans (hkl) en condition de Bragg sont surlignés par des traits noirs	42
4.12	Cristallites diffractant dans le cas d'une incidence et d'une détection symétriques (diffractomètre de Bragg-Brentano) - les plans (hkl) en condition de Bragg sont surlignés par des traits noirs	42
5.1	Mesure de la résistance à potentiel constant	48
5.2	Résistivité de volume longitudinale	49
5.3	Résistivité de volume transversal	49
5.4	Résistivité de surface	50
5.5	Méthode à courant constant	50
5.6	Mesure la résistance pour la méthode des quatre pointes	51
5.7	Régulateur de température (type SA200)	52
5.8	Relais statique	53
5.9	Mesure de la résistance en fonction de la température	55
6.1	Spectre de diffraction pour ech_1	58
6.2	Spectre de diffraction pour ech_2	59
6.3	Spectre de diffraction pour ech_3	61
6.4	Spectre de diffraction pour ech_4	62
6.5	Les spectres des différents échantillons assemblés.	65

# *Sommaire*

	Page
Dédicace	
Remerciement	
Résumé.....	i
Listes des figures.....	ii
Listes des tableaux.....	iii
Sommaire.....	iv
<b>Chapitre1: Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
1-1.Introduction.....	2
1-2. Généralités sur l’intercalation ionique .....	3
<b>Chapitre2 : Historique.....</b>	<b>6</b>
2-1.Introduction.....	7
2-2. Historique du développement des batteries.....	7
<b>Chapitre 3 : Partie thermique.....</b>	<b>11</b>
3-1. Les thermocouples.....	12
3-1-1. Introduction.....	12
3-1-2. Mesure la tension produite par un thermocouple.....	13
a) connections sur un voltmètre.....	13
b) S’affranchir du problème des bornes des voltmètres.....	16
3-1-3. Convertir la tension en température.....	18
3-1-4. Caractéristique de thermocouple type K.....	21
3-1-5. Différents types de thermocouple.....	22
3-1-6. Précautions d’emploi.....	23
a) Précision de la mesure.....	23
b) Réjection du bruit, filtrage et techniques de “ garde”.....	23
c) Qualité du raccordement des deux métaux.....	25

d) Décalibration.....	25
3-1-7. lois empiriques.....	26
a) Loi du métal intermédiaire.....	26
b) Loi des températures internes.....	27
c) Loi du métal inséré.....	27
3-1-8. Quelques considérations sur les thermocouples.....	28
a) Métal « noble » .....	28
b) Les thermocouples de métal nom « précieux » .....	28
3-2. Technique de fabrication de four.....	30
<b>Chapitre 4 : Diffraction des rayons X.....</b>	<b>32</b>
4-1. Introduction.....	33
4-2. Historique.....	33
4-3. Principe.....	34
4-4. Les différentes méthodes de diffraction des rayon .....	34
4-5. Interférences des rayons X .....	35
4-6. Loi de Bragg.....	36
4-7. Cristallites diffractant.....	41
4-8. Logiciels pour résolution et affinement des structure.....	43
4-8-1. Introduction.....	43
4-8-2. La méthode de Rietveld.....	43
a) Introduction.....	43
b) Description de la méthode.....	43
c) Critères d'ajustement.....	44
d) Applications de la méthode de Reitveld.....	45
<b>Chapitre 5 : Mesures des propriétés électriques.....</b>	<b>46</b>
5-1. Théorie.....	47
5-2. Introduction.....	49
5-2-1. Méthodes de mesures de résistivité.....	48
a) Méthode à potentiel constant.....	48
a-1) Résistivité de volume.....	49
a-2) Résistivité de surface.....	50
b) Méthode à courant constant.....	50
b-1) Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes.....	51
b-1-1. Introduction .....	51
b-1-2. Mesure de la résistivité .....	51
5-2-2. Dispositifs expérimentales.....	51
5-2-3. Montage expérimentale.....	54
<b>Chapitre 6 : Résultats et discussions.....</b>	<b>56</b>
6-1. Introduction.....	57
6-2. Préparation de $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ .....	57
6-3. Résultats obtenus.....	57
6-3-1. L'échantillon ech_1.....	57
6-3-2. L'échantillon ech_2.....	59
6-3-3. L'échantillon ech_3.....	60
6-3-4. L'échantillon ech_4.....	62

6-4. Discussion des résultats.....	63
6-4-1. Étude par diffraction des rayons X .....	63
a) La phase $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ .....	63
b) La phase $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ .....	63
c) La phase $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ .....	63
d) La phase $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ .....	64
6-4-2. Discussion générale <conclusion>.....	65
6-5. Techniques expérimentales.....	66
6-5-1. Stratégies des déterminations structurales sur poudre.....	66
6-5-2. Conclusion.....	69
<b>Conclusion générale</b> .....	70
<b>Bibliographie</b> .....	72

# **Chapitre 1:**

## **Introduction générale**

## ***Introduction générale :***

### **1.1. Introduction :**

Les batteries rechargeables, également connues sous le nom de batteries de stockage ou cellules secondaires, sont des batteries qui peuvent être reconstituées à la pleine charge par l'application de l'énergie électrique. Elles viennent dans beaucoup de différentes conceptions en utilisant différents produits chimiques. Essayer de recharger les batteries non-rechargeables n'est pas conseillé car il a une petite chance de causer une explosion de batterie. Quelques types de batterie rechargeable sont susceptibles des dommages dus au [remplissage d'inversion](#) s'ils sont entièrement déchargés ; d'autres types doivent être entièrement déchargés de temps en temps afin de maintenir la capacité pour la décharge profonde. Les chargeurs de batteries entièrement intégrés qui optimisent le courant de remplissage sont disponibles [1].

Les batteries rechargeables qui utilisent du métal lithium comme électrodes négatives (anode) fournir une tension élevée et une excellente capacité énergétique, résultant ainsi en une densité énergétique extraordinairement élevée [2].

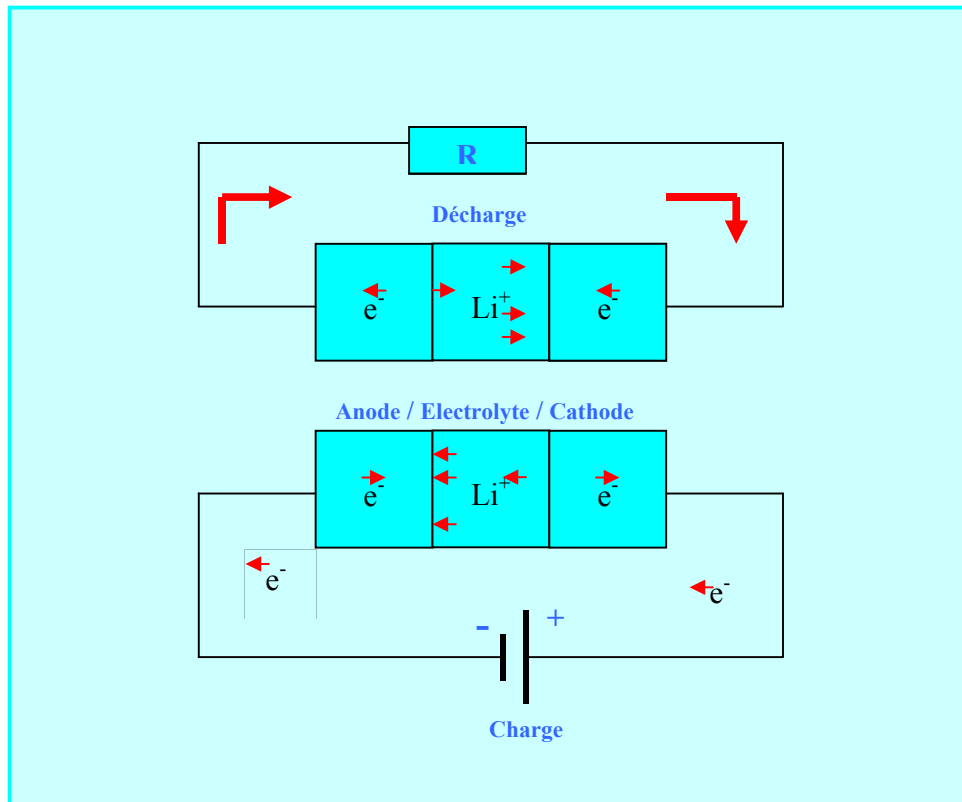
Les batteries Li-ion ont créé une véritable révolution ; permettant une amélioration des performances en terme de densité d'énergie et de durée de vie par rapport aux accumulateurs Ni-Cd et Ni-MH [3-4].

Les batteries lithium ion présentent les énergies massiques et volumiques le plus élevées [4]. Elles utilisent des matériaux d'insertions pouvant intercaler du lithium de façon réversible aux électrodes positives et négatives. C'est en 1980 le concept d'une électrode négative de carbone a été proposé par **M.Armand, R.Yazami** étant le premier à intercaler du lithium dans le carbone électrochimiquement [5-6].

Des batteries rechargeables actuellement sont utilisées pour les applications inférieures de puissance telles que des démarreurs d'automobile, des dispositifs portatifs du consommateur, des outils, et des alimentations d'énergie non interruptibles. Les applications naissantes dans les véhicules et des véhicules électriques hybrides conduisent la technologie pour améliorer le coût, pour réduire le poids, et pour augmenter la vie. On propose de futures applications pour utiliser les batteries rechargeables pour la mise à niveau de charge, ou elles stockeraient l'énergie électrique de ligne de base pour l'usage pendant des périodes maximales de charge, et pour des usages d'énergie renouvelable, tels que stocker la puissance développée des rangées photovoltaïques pendant le jour à employer la nuit [1].

## **1.2. Généralités sur l'intercalation ionique :**

Un accumulateur (Li / composé d'insertion) se compose de deux types différents anode et cathode et existe entre les deux l'électrolyte. L'anode constituée de lithium métal, la cathode qui comprend principalement le composé d'insertion. Et l'électrolyte qui assure le transport de matière aux électrodes. Le principe de fonctionnement de ces accumulateurs est analogue à ce lui de la batterie au lithium est illustré par le schéma ci-dessous.



**Figure 1.1** Principe des processus électrochimiques mis en jeu au cours de la décharge et de la charge d'un générateur Li/Matériau d'intercalation [7].

Au cours de la décharge, l'oxydation de l'anode métallique crée des ions  $Li^+$  migre à l'électrolyte, que doit présenter la conduction ionique. La réduction de la cathode permet l'injection simultanée des électrons et des ions intercalent, et une quantité d'électrons est imposée dans le circuit extérieur, la rechargeabilité du système nécessite la réversibilité de la réaction (désinsertion de l'électrode positive et réduction de l'anode). Les phénomènes inverses s'opèrent spontanément lors de la décharge de la batterie. L'intérêt du système est donc lié à la possibilité de stockage d'une énergie électrique lors de la charge, qui peut être restituée à tout moment lors de la décharge de l'accumulateur.

La densité d'énergie massique libérée par ces réactions est à la quantité de lithium qui sera intercalée dans le matériau d'insertions. Elle est également inversement proportionnelle à la masse total du système Or le lithium est le plus léger des solides et le plus dur des métaux alcalins, sa masse atomique est égale à 6.941g.

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium est le même que est utilisé une électrode négative du graphite à la base carbone à la place du lithium métallique conduit à des

tensions (les systèmes électrochimiques qui l'emploient peuvent atteindre des tensions de 4V contre 1,5 pour les autres systèmes), des énergies volumiques plus faibles que celles obtenues pour les batteries Li-métal, elle permet d'augmenter très significativement la durée de fonctionnement des batteries. En effet, le graphite étant un composé d'intercalation du lithium, son utilisation permet de s'affranchir des problèmes de faible rendement anodique (consommation du lithium).

D'autre part, le graphite, ainsi que diverses formes de carbone plus ou moins graphitées, présentent un très faible potentiel par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , qui fait d'eux des matériaux de choix pour les applications comme électrode négative.

Les performances d'un accumulateur sont quantifiées par plusieurs grandeurs notamment :

- **La capacité électrique** : les performances d'un accumulateur sont quantifiées par plusieurs grandeurs, dont sa capacité  $Q$  (Ah) donnée par la formule :

$$Q = It = \frac{F\Delta X}{3600M} m \quad (1.1)$$

$I$  (A) : courant traversant le générateur.

$t$  (h) : durée de passage du courant.

$M$  (g/mol) : masse molaire du matériau actif

$F$  (C) : nombre de faraday (96500C).

$\Delta X$  : nombre de moles d'ions lithium intercalés dans le matériau hôte pendant la durée  $t$ .

- **Energie massique théorique** : les performances d'un accumulateur sont également quantifiées par son énergie massique  $W$  (Wh/Kg) ; donnée par la formule :

$$W = \frac{1}{m} \int VI dt = \frac{F}{3600} M \int_{\Delta x} V dx \quad (1.2)$$

$V$  (volt) : tension du générateur [8].

Dans ce travail de mémoire nous avons étudié les propriétés électroniques des électrodes de batteries rechargeables.

Ce mémoire est composé comme suit :

- dans le premier chapitre de ce mémoire nous présentons des généralités sur l'intercalation ionique. Nous exposons aussi le principe des processus électrochimiques au cours de la décharge et de la charge d'un générateur Li/Matériau d'intercalation. Ensuite nous rappellerons les performances d'un accumulateur.
- dans la seconde partie, nous allons exposer l'histoire des batteries rechargeables.



- dans la troisième partie de ce mémoire nous allons rappeler en détail la partie thermique.
- dans une quatrième partie ; nous avons étudié la structure cristalline de nos échantillons par diffraction des rayons X.
- la cinquième partie nous avons réalisé une étude approfondie des propriétés électriques en fonction de la température.
- dans le dernier chapitre de ce manuscrit est réservé à l'explication des résultats obtenus lors de la diffraction rayons X. nous présentons aussi les principales techniques expérimentales utilisées pour les analyses quantitatives des spectres de diffraction.

# Chapitre 2:

## *Historique :*

*Historique :*

**2.1. Introduction :**

L'électricité devint existé par des races humaines depuis beaucoup plus longtemps. En 1600, Le physicien anglais william Gilbert publia une première analyse méthodique, proposant le terme "électrique" pour décrire la force engendrée par ces corps vitreux. On sait aujourd'hui que le frottement d'une baguette d'ambre ou verre sur étoffe arraches électrons aux atomes de cette dernière pour les transférer sur baguette : celle-ci est alors chargée négativement et peut donc exercer une force électrostatique sur son environnement.

La première évidence des batteries connue par l'archéologie à Bagdad. L'hypothèse faisant de ces objets des piles électriques bien que plausible, reste cependant non prouvée et est donc controversée [5-9].

Les batteries ont été redécouvertes en 1791 par **Luigi Galvani**, qui observèrent lorsque les muscles d'une cuise de grenouille se contractent quand elle est mise en contact avec des morceaux de fer et de laiton, de la même manière que lorsqu'on la branche sur une machine électrostatique . Il découvre que la réaction est plus forte quand on utilisé un instrument composé de deux métaux différents [5].

## 2.2. Historique du développement des batteries :

- En 1799, **Alessandro Volta** présenta la première dispositif pour produire du flux continu de l'électricité, Volta découvrit de la façon convertir l'énergie chimique en énergie électrique a formé la base pour les batteries modernes.
- La première production en série d'une batterie électrique fut découvert par **William Cruikshank** et l'électricité produite par magnétisme commença dans les années 1802 crée la pile à ange en déplaçant verticalement les lames de zinc et de cuivre dans un bac à parois plus simple à produire que la pile de volta.
- Entre 1813 et 1815 **William Hid Wollaston** développe la pille Wollaston dans laquelle l'électrode de cuivre entoure l'électrode de zinc. Cela permet de doubler la surface de l'électrode et de prolonger le fonctionnement de la pile. Ces premières piles souffrent en effet d'un défaut de fonctionnement : la polarisation.

La réaction d'oxydoréduction provoque une accumulation de sous produits qui perturbe le fonctionnement de la pile. Dans ces piles zinc-cuivre, c'est la réduction de l'acide de l'électrolyte qui produit un dégagement de bulles hydrogène sur le cuivre qui empêche le passage du courant. Au bout d'un certain temps. Il est donc nécessaire de nettoyer la pile de ces dépôt pour qu'elle continue de fonctionner.

- En 1813 Napoléon fournit à l'école polytechnique une voltaïque de 600 couples de cuivre et de zinc, occupant 54 mètres de surface. **Humphry Davy** fait construire une pile Cruikshank constitué de 200 auges et 2000 couples à l'institut Royal de Londres. Avec ces piles

monumentales il était possible d'obtenir des intensités de 10 ampères, soit des puissances de l'ordre de la dizaine de KW.

Dans ces piles les produits de la réaction d'oxydoréduction utilisée n'altèrent pas les propriétés électrochimiques de l'ensemble.

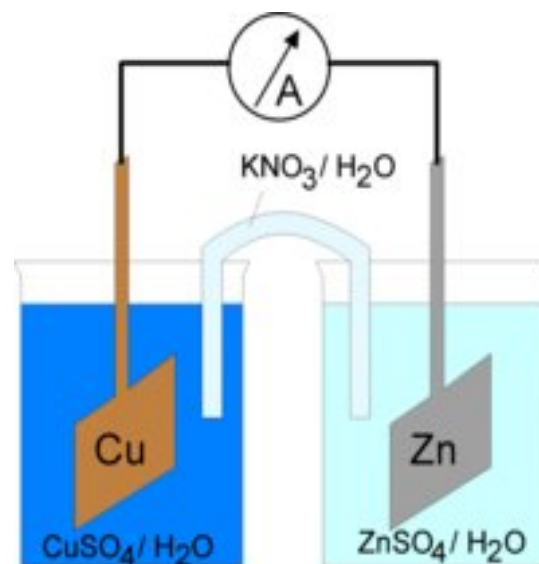


Figure 2.1 Principe de la pile Daniell [9].

- En 1820, **André-Marie Ampère**, annonça de la loi de Faraday.
- En 1830, **Faraday** inventa de la pile Danielle, Faraday et son équipe de recherche réussies à produire une force électrique permanente tant que le mouvement entre une bobine et un aimant continuait.
- En 1842, **Johann Christian**, inventa de la pile à bichromate, elle dégage de l'oxygène qui se recombine avec l'hydrogène responsable de la polarisation. Créée en 1850, la pile Grenet est une pile à un seul liquide, avec des électrodes en charbon et en zinc amalgamé (plongé dans le mercure) dans un électrolyte d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.
- La première pile à dépolariation est inventée en 1838 par **William Robert Grove**. Il remplace le cuivre par du platine et utilise de l'acide nitrique (nommé acide azotique à cette époque). Il obtient une pile puissante mais chère car le platine est un métal rare. En 1843 **Robert Wilhelm Bunsen** remplace le platine par du charbon ce qui réduit notablement les coûts. Mais la dépolariation nitrique entraîne un dégagement de vapeurs toxiques qui rend l'emploi de ces piles malcommode.

- En 1859, le physicien français **Gaston planté** inventa la première batterie rechargeable, la batterie selon donné était basé sur un couple chimique acide plomb.
- **George Leclanché** (1867-1877) inventa la première batterie employée couramment du mande, qui était basée sur un couple chimique zinc carbone.
- En 1890, **thomas Edison** inventa à la première cellule rechargeable de nickel fer.
- La cellule commun nickel cadmium (Ni-Cd) inventa par, **Waldemar jungner** en 1899. En 1947, Neumann réussit à étanchéifier complètement l'accumulateur. Ces progrès conduisirent à la batterie étanche au nickel cadmium.
- En 1970, la recherche sur les batterie au Ni -MH, mais elle devint disponible commercialement dans les années 1990.
- En 1912, le travail avant-gardiste sur la batterie au lithium débuta en 1912 avec G.N Lewis, cependant il fallut attendre jusqu'au des années 1970 avant la mise sur le marché des premières batteries non-rechargeable au lithium, des tentatives de développement très rapide des batteries rechargeables au lithium permettant une amélioration des performances en terme de densité d'énergie et duré de vie, les batteries Li-ion présentent les énergies massiques les plus élevées, d'abord fut proposés par Armand en 1980, ces matériaux associés à des composés d'intercalation du lithium offrent des avantages importants tels que la grande densité d'énergie stockée, la tension d'utilisation élevée  $\approx 3.7$  volts (tab2.1), le gain de masse des matériaux actifs, la haute réversibilité des systèmes, etc.,...
- Les batteries alcalines sont revenues au premier plan en 1991, quand Sony annonça la commercialisation de batterie et la batterie Li-ion polymère en 1999[5-9-10].

Type de batterie	Tension d'opération	Densité d'énergie spécifique (w/kg)	Remarques
Plombe acide	1.9	30	Batterie de voiture, lourd avec densité d'énergie réduite
Ni-Cd	1.2	40	Effet de mémoire, pollution environnementale.
Ni-MH	1.3	50	Effet de mémoire.
Alcaline rechargeable	1.4	80	Pas effet de mémoire, grande capacité pour le dispositif de basse puissance.
Li-ion	3.7	130-150	Mince, chère, bonne charge de conservation.

**Tableau 2.1** : Comparaison de différents types de batterie et de leurs propriétés [5].

L'accroissement des performances des batteries constitue un objectif majeur des fabricants pour atteindre ce but, nombreuses études ont été réalisées sur les matériaux d'intercalation pour leur utilisation. Les batteries sont maintenant une partie essentielle de vie ont été acclamés comme une source d'énergie qui utilisées pour les médicaux, business, capable de fournir la puissance d'appareils du consommateur.

# ***Chapitre 3:***

## ***Partie thermique :***

## Partie thermique :

### 3.1. Les thermocouples :

#### 3.1.1. Introduction :

En physique, les thermocouples sont utilisés pour la mesure de température, ils sont bon marché et permettent la mesure dans une grande gamme de température.

Lorsque deux fils composés de métaux différents sont raccordés à leurs extrémités et que l'une d'elles est chauffée, il se produit une circulation de courant continu dans le circuit, c'est l'effet thermoélectrique (Thomas Seebeck qui était le premier à l'observer en 1821 voir figure 3.1).

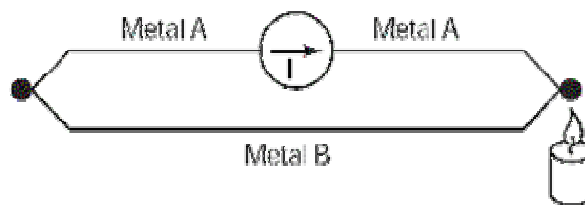


Figure 3.1 L'effet Seebeck [11].

Circuit coupé et en chauffant la jonction des deux métaux différents A et B, une tension  $e_{AB}$  apparaît (voir figure 3.2); elle est fonction de la température de la jonction et de composition des deux métaux (tous les métaux dissemblables présentent cet effet).



Figure 3.2  $e_{AB}$  tension Seebeck [11].

Pour de petits changements de température, la variation de tension est proportionnelle à la variation de température :

$$e_{AB} = \alpha \Delta T \quad (3-1)$$

$\alpha$  : est appelé coefficient Seebeck.



Les deux fils (de deux métaux différents) associés à la jonction.



**Figure 3.3** Le thermocouple [12].

La jonction de deux métaux différents produit une tension de personne à charge de la température.

### **Pourquoi utiliser les thermocouples pour mesurer la température?**

- Ils sont peu coûteux.
- Ils sont dignes de confiance.
- Ils peuvent être employés sur une température ambiante large.

#### **3.1.2. Mesure la tension produite par un thermocouple :**

Maintenant que nous savons qu'un thermocouple génère une tension dont la valeur est en fonction de la température et du coefficient de Seebeck ( $\alpha$ ) de la jonction des deux métaux dissemblables, il ne reste plus qu'à mesurer celle-ci à l'aide d'un voltmètre puis d'exprimer, par calcul, la tension mesurée en température.

##### **a- Connexion sur un voltmètre :**

Connectons un thermocouple Cuivre/Constantan (Type T) sur les bornes d'un voltmètre et, après calcul d'après  $\alpha = 38,75\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ , nous trouvons une valeur de température.

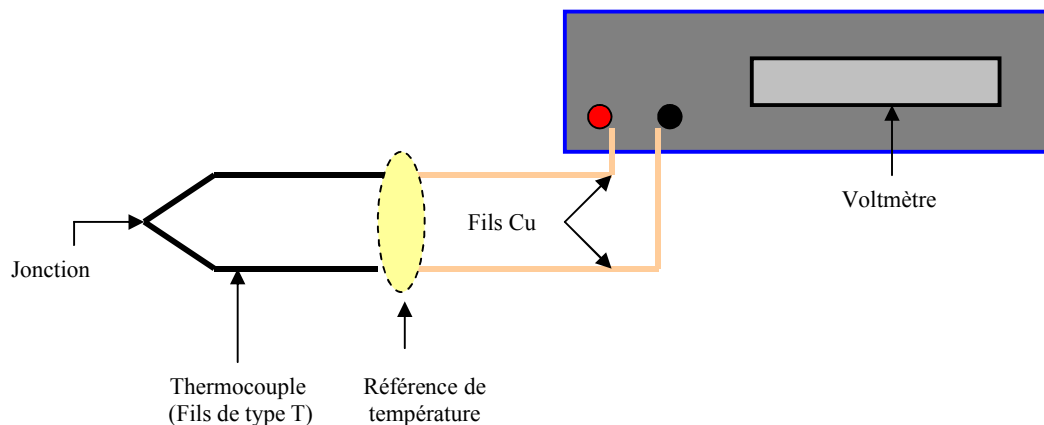
##### **• Choses que vous devez connaître des thermocouples :**

- Une jonction entre deux métaux différents produit une tension.
- Dans le thermocouple, la jonction de sensation produit une tension qui dépend de la température.

Où le thermocouple se relie à l'instrumentation- fils de cuivre?

Vous avez

deux jonctions supplémentaires et elles produisent également une tension de personne à charge de la température. Ces jonctions sont montrées à l'intérieur de l'ovale jaune (voir figure 3.4).



**Figure 3.4** Mesure la tension de jonction à l'aide d'un voltmètre.

- quand vous utilisez un thermocouple, vous devez s'assurer que les raccordements sont à une certaine température standard, ou vous devez employer un système électroniquement compensé qui tient compte de ces tensions, si votre thermocouple est relié à un système d'acquisition de données, alors les chances sont bonnes que vous ayez un système électroniquement compensé.

- Une fois que nous obtenons une lecture d'un voltmètre, la tension mesurée doit être convertie en température. La température est habituellement exprimée comme une fonction polynôme de la tension mesurée. Parfois il est possible d'obtenir une approximation linéaire décente sur une gamme de température limite.

En connectant le thermocouple Cuivre/Constantan sur les bornes en cuivre du voltmètre, nous avons créé deux nouvelles jonctions métalliques :  $J_3$ , jonction cuivre sur cuivre qui ne crée pas de tension thermoélectrique et  $J_2$  qui, étant constituée de deux métaux différents (Cuivre/Constantan) génère une tension thermoélectrique ( $V_2$ ) qui vient en opposition avec la tension  $V_1$  que nous voulions mesurer (voir figure 3.5).

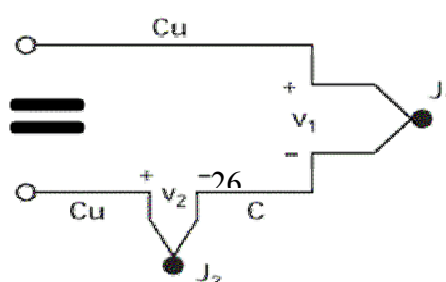


Figure 3.5 Mesure la tension de jonction [11].

En fin de compte, en se référant au schéma équivalent (=), la tension résultante mesurée par le voltmètre est égale à  $V_1 - V_2$ , c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à la différence de température entre  $J_1$  et  $J_2$ .

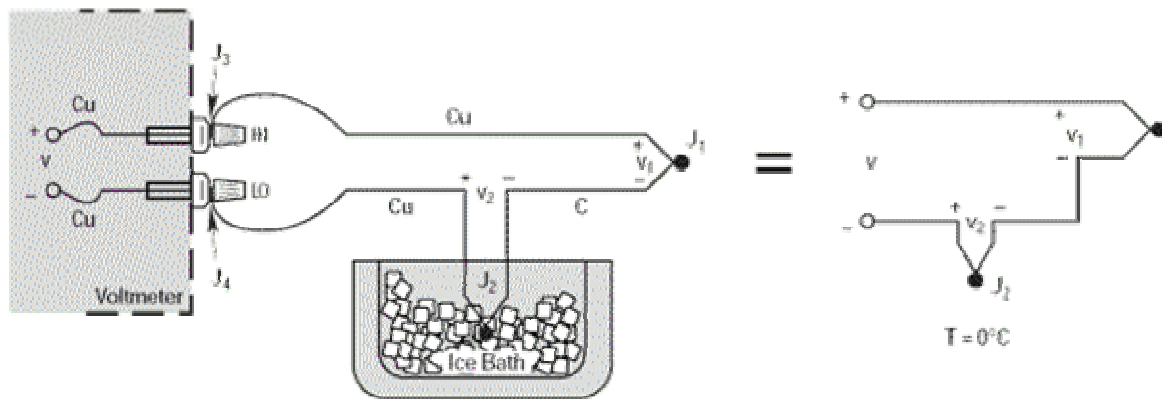


Figure 3.6 Jonction externe de référence [11].

Une manière simple de déterminer exactement et facilement la température de la jonction  $J_2$  sont de la plonger dans un bain de glace fondante, ce qui force sa température à  $0^\circ\text{C}$  ( $273,15\text{K}$ ). On pourra alors considérer  $J_2$  comme étant la jonction de référence.

Le schéma a donc maintenant une référence  $0^\circ\text{C}$  sur  $J_2$ .

La lecture du voltmètre devient:  $V = (V_1 - V_2)$  équivalent à  $\alpha (t_{J_1} - t_{J_2})$ .

Écrivons la formule avec des degrés Celsius :  $T_{J_1} (^\circ\text{C}) + 273,15 = t_{J_1} (\text{K})$ .

Et la tension  $V$  devient :

$$V = V_1 - V_2 = \alpha [(t_{J_1} + 273,15) - (t_{J_2} + 273,15)] = \alpha (T_{J_1} - T_{J_2}) = \alpha (T_{J_1} - 0) = \alpha T_{J_1}$$

Nous avons utilisé ce raisonnement pour souligner que la tension  $V_2$  de la jonction  $J_2$ , dans le bain de glace, n'est pas zéro Volt. C'est une fonction de la température absolue. Cette méthode est très précise car la température  $0^\circ\text{C}$  (Point de fusion de la glace), peut être facilement et précisément contrôlée.

Le point de fusion de la glace est utilisé par les organismes de normalisation comme point de référence fondamental pour leurs tables de tension de thermocouple. Ainsi, à la lecture de ces tables, nous pourrions convertir directement la tension  $V_1$  en température  $T_{J_1}$ .

Les exemples précédents ont été présentés avec un thermocouple Cuivre/Constantan (Type T), qui peut sembler d'une utilisation facile pour les démonstrations car le cuivre est également le métal des bornes du voltmètre et cela n'induit qu'une seule jonction parasite.

Effectuons le même exemple avec un thermocouple Fer/Constantan (Type J) à la place du Cuivre/Constantan.

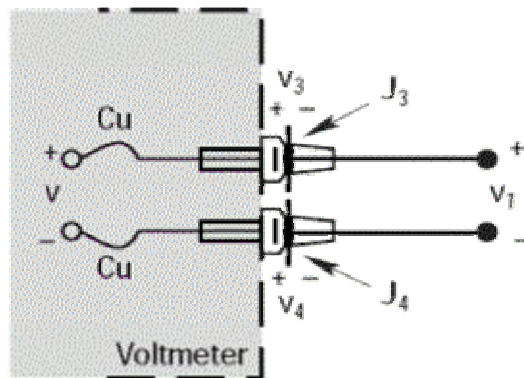


Figure 3.7 Annulation de tension de jonction [11].

Le nombre de jonctions métalliques dissemblables augmente car les deux bornes du voltmètre sont maintenant composées de jonctions thermoélectriques Fer/Cuivre.

Le voltmètre indiquera une tension  $V$  égale à  $V_1$  seulement si les tensions thermoélectriques  $V_3$  et  $V_4$  sont identiques, puisqu'elles sont en opposition ; c'est-à-dire si les jonctions parasites  $J_3$  et  $J_4$  sont à la même température.

*b- S'affranchir du problème des bornes du voltmètre :*

Pour éviter toute dérive de mesure, il est indispensable que les bornes de connexion du voltmètre soient à la même température voir (voir figure 3.8).

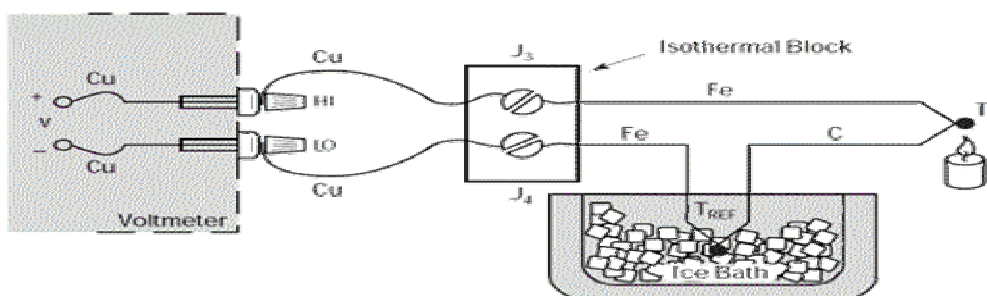


Figure 3.8 Enlèvement la jonction des bornes du voltmètre [11].

On peut éliminer ce problème en rallongeant les fils de cuivre pour ne les raccorder qu'au plus près du thermocouple avec un bloc de jonction iso thermique.

Un bloc de ce type est un isolant électrique mais un bon conducteur de la chaleur de manière à maintenir, en permanence, les jonctions  $J_3$  et  $J_4$  à une température identique.

En procédant ainsi, nous pourrons, très facilement et sans problèmes, éloigner le thermocouple du moyen de mesure. La température du bloc iso thermique n'a aucune importance puisque les tensions thermoélectriques des deux jonctions Cu-Fe sont en opposition.

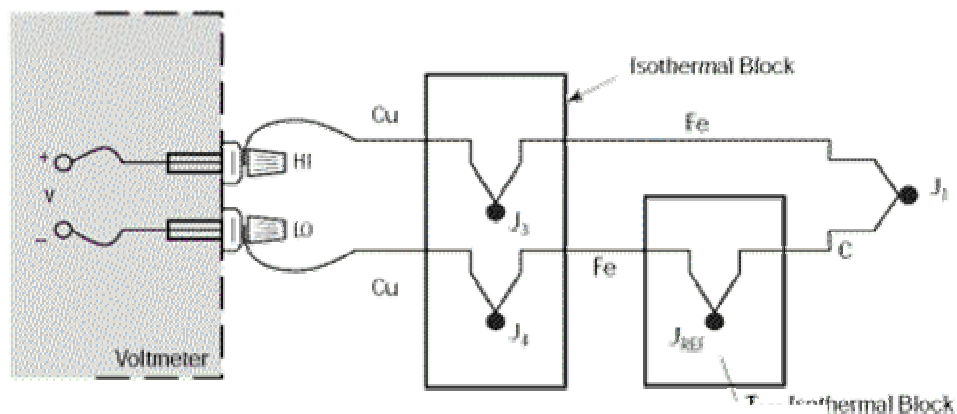


Figure 3.9 Elimination du bain de glace [11].

Le circuit précédent nous permet d'effectuer des mesures précises et fiables loin du thermocouple, mais quelle riche idée ce serait d'éliminer la nécessité du bain de glace fondante.

Commençons par remplacer le bain de glace fondante par un autre bloc isothermique que l'on maintiendra à la température  $T_{REF}$ .

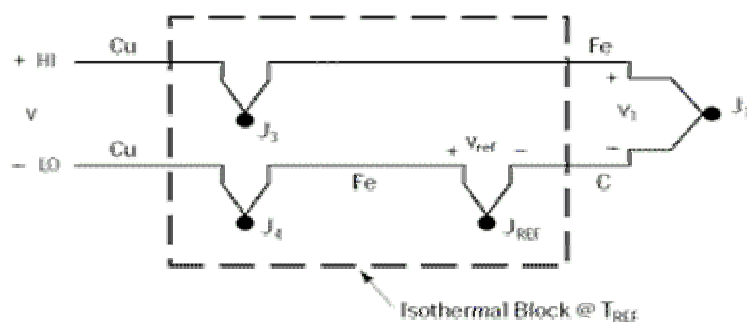
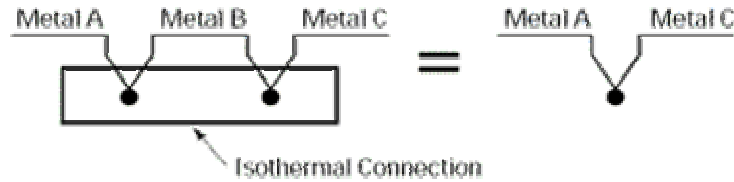


Figure 3.10 Joindre les blocks isothermes [11].

Puisque nous avons vu précédemment que la température du bloc iso thermique supportant les jonctions  $J_3$  et  $J_4$  n'avait aucune importance, à condition que ces deux jonctions soient à la même

température, rien ne nous empêche de réunir les deux blocs en un seul qui sera maintenu à la température  $T_{REF}$

Ce nouveau circuit présente, quand même, l'inconvénient de demander la connexion de deux thermocouples.



**Figure 3.11** Loi des métaux intermédiaires [11].

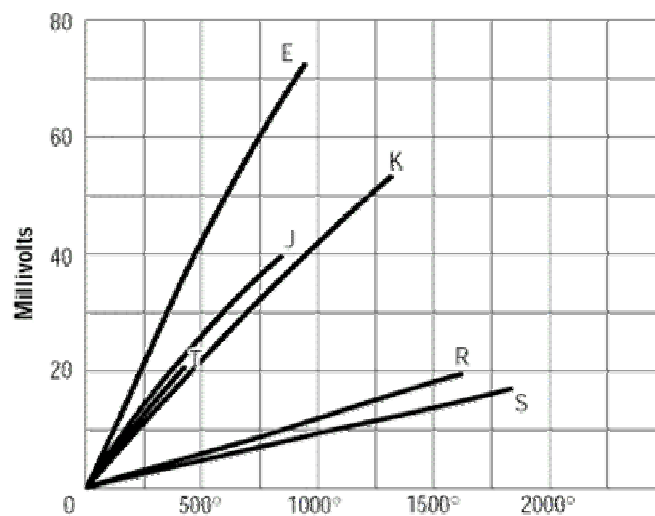
Nous pouvons très bien éliminer le thermocouple supplémentaire en combinant les jonctions Cu-Fe ( $J_4$ ) et Fe-C ( $J_{REF}$ ). Ceci est possible grâce à la loi des métaux intermédiaires.

Cette loi empirique stipule qu'un troisième métal (en l'occurrence du Fer) inséré entre les deux métaux différents d'un thermocouple n'a aucune influence sur la tension générée à condition que les deux jonctions formées par le métal additionnel soient à la même température.

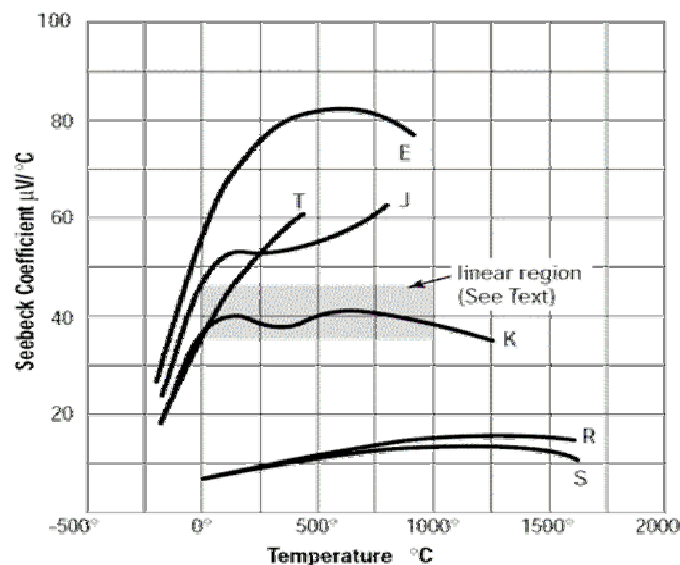
Nous en arrivons donc au circuit équivalent ci-dessous dans lequel nos deux jonctions  $J_3$  et  $J_4$  deviennent la Jonction de Référence et, pour lequel, la relation :  $V = \alpha (T_{J1} - T_{REF})$  est toujours vérifiée.

### 3.1.3. Convertir la tension en température :

Il y a deux manières de convertir la tension mesurée en lecture de la température :



**Figure 3.12** Tension des thermocouples en fonction de température [11].



**Figure 3.13** Coefficient de Seebeck ( $\alpha$ ) en fonction de température [11].

Notons que le thermocouple de type K présente une partie presque linéaire entre 0 °C et 1000 °C avec un coefficient de Seebeck  $\alpha$  fluctuant autour de 40  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . Ainsi, ce type de thermocouple peut être directement exploité avec un voltmètre multiplicateur et une référence 0 °C pour afficher la température avec une précision moyenne.

**Calcul par équation polynomiale :**

Il est possible de calculer la température à partir de la tension thermoélectrique en ayant recours à une équation polynomiale :

$$T_{90} = c_0 + c_1x + c_2x^2 + c_3x^3 + c_4x^4 + \dots + c_nx^n \quad (3-2)$$

$T_{90}$  : température en °C

$x$  : tension thermoélectrique en mV

$c$  : coefficients polynomiaux

$n$  : ordre maximum de l'équation polynomiale

L'exemple de coefficients pour les thermocouples de type K dans le tableau suivant :

Type de thermocouple	Type K	
Range de température	-200 C° à 0 C°	0 C° à 500 0 C°
Range erreur	± 0.04 C°	± 0.05 C°
Ordre polynomiale	9 <sup>eme</sup> ordre	9 <sup>eme</sup> ordre
C <sub>0</sub>	0	0
C <sub>2</sub>	2.5173462 × 10 <sup>-2</sup>	2.508355 × 10 <sup>-2</sup>
C <sub>3</sub>	-1.1662878 × 10 <sup>-6</sup>	7.860106 × 10 <sup>-8</sup>
C <sub>1</sub>	-1.0833638 × 10 <sup>-9</sup>	-2.503131 × 10 <sup>10</sup>
C <sub>4</sub>	-8.9773540 × 10 <sup>-9</sup>	8.315270 × 10 <sup>-14</sup>
C <sub>5</sub>	-3.7342377 × 10 <sup>-16</sup>	-1.228034 × 10 <sup>-17</sup>
C <sub>6</sub>	-8.6632643 × 10 <sup>-20</sup>	9.804036 × 10 <sup>-22</sup>
C <sub>7</sub>		-4.413030 × 10 <sup>-26</sup>
C <sub>8</sub>	-1.0450598 × 10 <sup>-23</sup>	1.057734 × 10 <sup>-30</sup>
C <sub>9</sub>	-5.1920577 × 10 <sup>-28</sup>	-1.052755 × 10 <sup>-35</sup>

**Tableau 3.1** : Exemple de coefficients pour les thermocouples de type K [13].

Au lieu d'utiliser l'équation polynomiale et ainsi éviter les exponentielles, on peut recourir à une transposition par la méthode de Horner sous forme d'imbrication des coefficients.

Comme l'exemple de quatrième ordre ci-dessous :

$$T_{90} = c_0 + x(c_1 + x(c_2 + x(c_3 + c_4 x))) \quad (3-3)$$

Il est possible de réduire le quatrième d'ordre des équations en découpant la courbe tension température en un plus grand nombre de segments et en effectuant une mesure de tension pré



able au choix du segment idoine. De ce fait, les équations de chaque segment sont limitées au deuxième ou troisième ordre (voir figure 3.14).

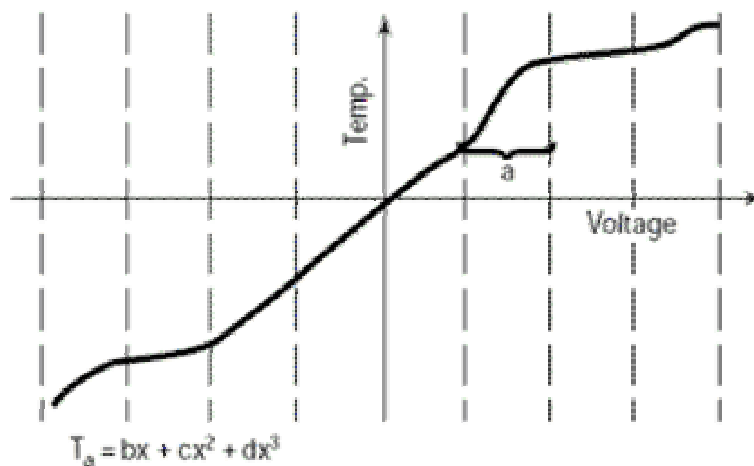


Figure 3.14 La courbe s'est divisée en secteurs [11].

Il existe différents types de thermocouples (K, E, N, J, T, R, S, B), correspondant chacun à une plus ou moins grande précision. Leurs propriétés peuvent également dépendre du type d'isolation (gaine) utilisée pour les fils métalliques.

Un des thermocouples le plus utilisé est le Nickel - Chromel (Ni-Cr), il possède une plage de mesure étendue ( $-270\text{ C}^\circ \rightarrow 1370\text{ C}^\circ$ ).

#### 3.1.4. Caractéristique de thermocouple type K :

- alliage avec résistance électrique indépendante de la température.
- TC très courant.
- domaine de température plus grandes ( $-270\text{ C}^\circ \rightarrow 1370\text{ C}^\circ$ ).
- possède des caractéristiques thermoélectriques (les phénomènes de transport de chaleur et d'électricité dans les conducteurs), bien adapté aux milieux oxydants.

- sensibilités à 0°C [ $39\mu\text{V} / \text{C}^\circ$ ].

### 3.1.5. Différents types de thermocouples :

Types de thermocouples les plus courants						
Type	Métal A (+)	Métal B (-)	Limites théoriques	Coef. Seebeck $\alpha$ ( $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) à $T^\circ\text{C}$	Erreur standard	Erreur Mini
B	Platine 30% Rhodium	Platine 6% Rhodium	0 à 1820°C	5,96 $\mu\text{V}$ à 600°C	0,5%	0,25%
E	Nickel 10% Chrome	Constantan	-270 à 1000°C	58,67 $\mu\text{V}$ à 0°C	1,7% à 0,5%	1% à 0,4%
J	Fer	Constantan	-210 à 1200°C	50,38 $\mu\text{V}$ à 0°C	2,2% à 0,75%	1,1% à 0,4%
K	Chromel	Alumel	-270 à 1372°C	39,45 $\mu\text{V}$ à 0°C	2,2% à 0,75%	1,1% à 0,2%
N	Nicrosil	Nisil	-270 à 1300°C	25,93 $\mu\text{V}$ à 0°C	2,2% à 0,75%	1,1% à 0,4%
R	Platine 13% Rhodium	Platine	-50 à 1768°C	11,36 $\mu\text{V}$ à 600°C	1,5% à 0,25%	0,6% à 0,1%
S	Platine 10% Rhodium	Platine	-50 à 1768°C	10,21 $\mu\text{V}$ à 600°C	1,5% à 0,25%	0,6% à 0,1%
T	Cuivre	Constantan	-270 à 400°C	38,75 $\mu\text{V}$ à 0°C	1% à 0,75%	0,5% à 0,4%

**Tableau 3.2** : Type de thermocouples [11].

**Si la température ambiante dépasse des limites :**

- Il n'y a vraiment aucun thermocouple qui peut résister aux atmosphères d'oxydation pour les températures au-dessus de la limite supérieure du type thermocouple de platine-rhodium. Nous ne pouvons pas, donc, mesurer la température en de telles conditions à hautes températures.
- Le choix des types de thermocouple utilisés pour la sensation de basse température est principalement basé sur des matériaux d'un thermocouple.

**3.1.6. Précautions d'emploi :**

*a- Précision de la mesure :*

Il est indispensable d'utiliser des moyens de mesure de tension sensibles et de grande précision.

Sensibilité du moyen de mesure		
Type de Thermocouple	Coefficient de Seebeck à 25 °C ( $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ )	Sensibilité pour 0.1°C ( $\mu\text{V}$ )
E	61	6.1
J	52	5.2
K	40	4.0
R	6	0.6
S	6	0.6
T	41	4.1

**Tableau 3.3** : Sensibilité du moyen de mesure [11].

Pour un thermocouple très utilisé, comme le type K, le voltmètre doit avoir une précision de

4  $\mu\text{V}$  pour détecter une variation de 0,1  $^{\circ}\text{C}$ . Ce qui veut dire que le voltmètre doit avoir une résolution d'au moins 0,4  $\mu\text{V}$  (dix fois plus faible que la précision demandée) pour pouvoir garantir, avec justesse et récurrence, la précision nécessaire.

C'est encore plus nécessaire pour les voltmètres utilisés avec les thermocouples de type R ou S qui, pour détecter une variation de 0,1  $^{\circ}\text{C}$ , doivent avoir une résolution d'au moins 0,06  $\mu\text{V}$ .

**b- Réjection du bruit, filtrage et techniques de "garde" :**

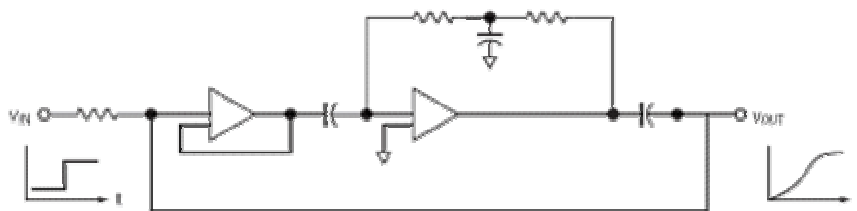


Figure 3.15 Filtre analogue [11].

Ces grandes résolutions demandent à ce que les moyens de mesures employés soient équipés de systèmes de réjection de bruits électriques perfectionnés et efficaces. On peut utiliser un système de filtrage analogique qui réduit énormément les interférences et les bruits parasites mais induit un temps de réponse plus important. En principe, les variations de températures étant lentes, ceci n'a que très peu d'inconvénients.

Les convertisseurs analogiques numériques utilisent la technique de l'intégration avec une période plus petite que celle de la tension alternative d'alimentation, ce qui permet d'éliminer pratiquement tous les bruits dus à l'alimentation.

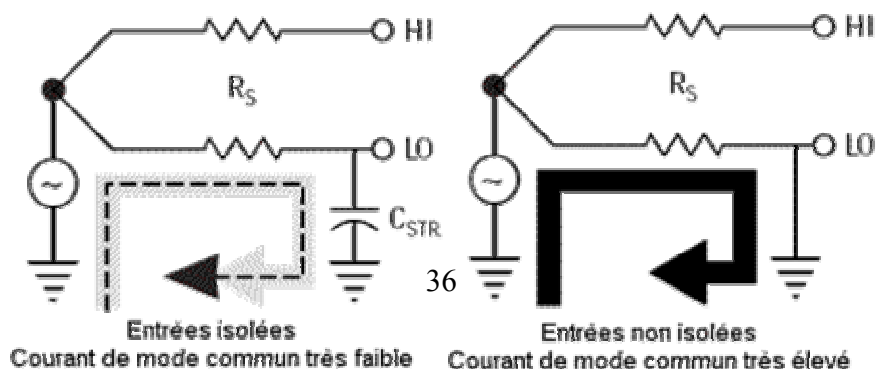


Figure 3.16 Entrées isolées [11].

Figure 3.17 Entrées non isolées [11].

Pour éviter le bruit de mode commun il est recommandé d'utiliser un voltmètre avec des entrées isolées qui, par la haute impédance entre les entrées, permet la réjection du bruit de mode commun.

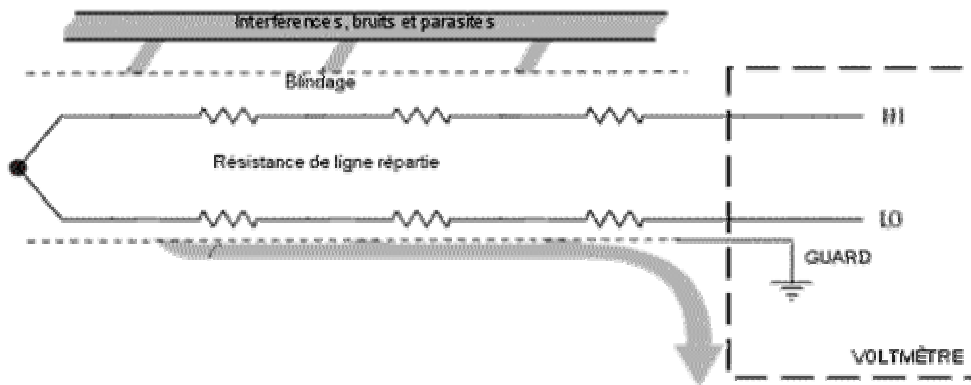


Figure 3.18 L'isolement réduit au minimum le courant de mode [11].

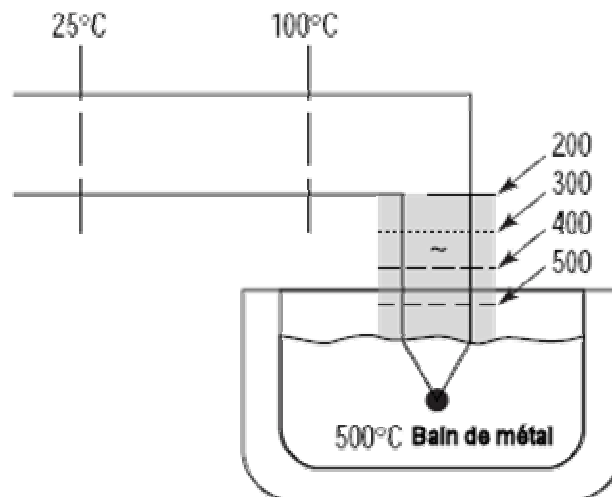
Un meilleur moyen d'isolement et de réjection du bruit est d'utiliser un voltmètre qui, en plus des entrées isolées, comporte un point de garde (Guard), d'utiliser des câbles de liaison thermocouple blindés et de relier le blindage à la garde du voltmètre. Les interférences et les bruits seront captés par le blindage et évacués par la garde du voltmètre.

### c- Qualité du raccordement des deux métaux :

La jonction entre les deux fils d'un thermocouple peut être effectuée de plusieurs façons : soudure à l'étain, brasure à l'argent, soudure, soudure électrique, etc. Ces différents procédés limitent la température maximum admissible par la jonction. Une soudure, effectuée avec une température élevée, peut dégrader la qualité des matériaux et permettre la diffusion de gaz dans les métaux ; ce qui

change les caractéristiques du thermocouple. Les thermocouples de bonne qualité sont soudés électriquement par décharge capacitive, ce qui, vu le coût de telles machines, n'est pas à la portée de l'amateur.

**d - Décalibration :**

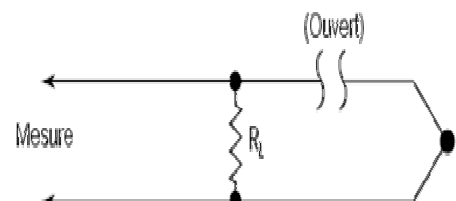


**Figure 3.19** Le gradient produit la tension [11].

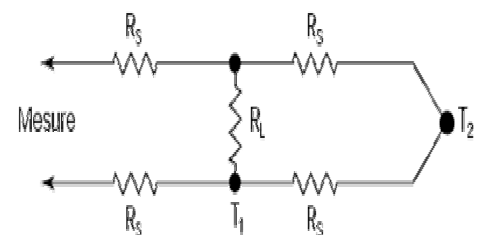
La « décalibration » est un phénomène critique, la lecture de la température semblant correcte. La décalibration est, entre autres, le résultat de la diffusion de particules atmosphériques ou métalliques dans les métaux des thermocouples, principalement causé par de hautes températures.

Une autre cause de décalibration provient d'un défaut d'isolement des fils du thermocouple entre-eux ou par rapport au milieu dans lequel il est plongé. En fonction de l'endroit où se situe le ou les défauts d'isolement, la température indiquée ne sera pas celle du bain de métal (500 °C) mais soit celle de l'endroit du défaut, soit une « moyenne » entre gradients de température des défauts.

**Figure 3.20** Résistance de fuite [11].



**Figure 3.21** Jonction virtuelle [11].



Les isollements entre fils peuvent être dégradés par usure ou par la température, provoquant des « jonctions virtuelles ». Dans certains cas il est difficile de détecter de tels défauts car la jonction

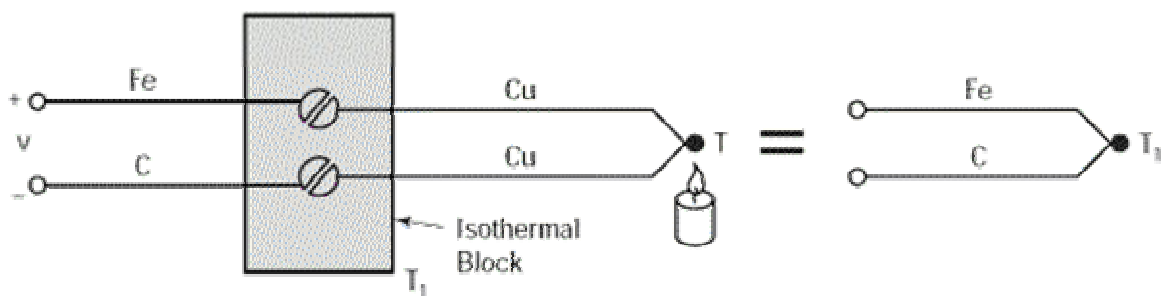
virtuelle est suffisante pour créer une continuité du circuit. Ces jonctions virtuelles provoquent des mesures erronées.

**Précautions à prendre :**

- Utiliser le « bon » calibre de fils pour ne pas « pomper » la chaleur de la zone à mesurer.
- Utiliser des fils fins uniquement dans la zone à mesurer et les prolonger par des fils de plus gros calibre en dehors de la zone à gradient de température.
- Éviter les contraintes et les vibrations.
- Utiliser des liaisons torsadées blindées.
- Éviter les gradients de température.
- Utiliser le bon type de thermocouple en fonction des plages de températures à mesurer.

**3.1.7. Lois empiriques :**

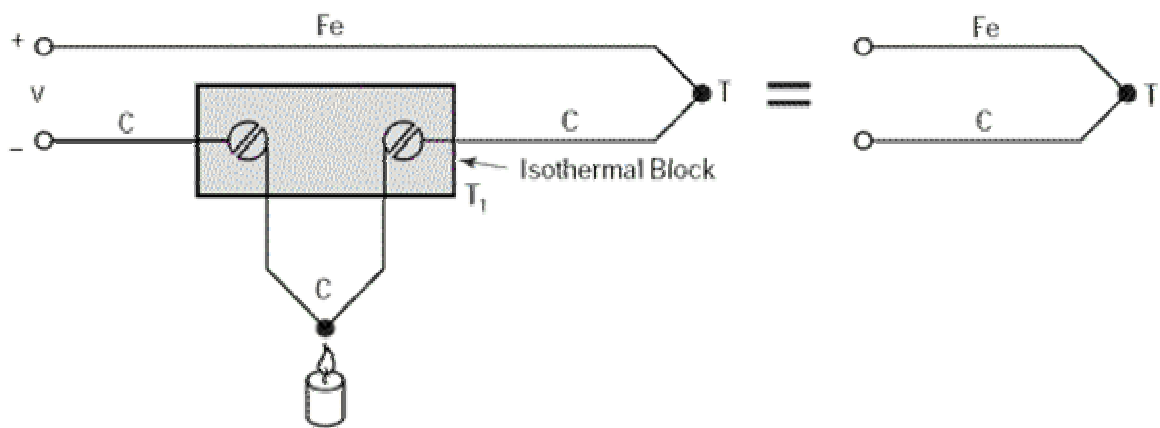
*a- Loi du métal intermédiaire :*



**Figure 3.22** Loi du métal intermédiaire [11].

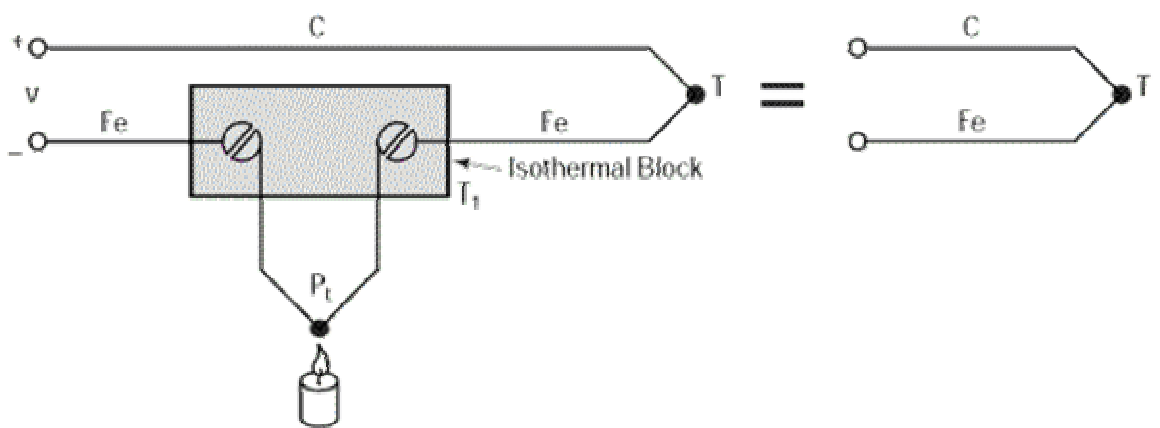
L'insertion d'un métal intermédiaire entre les deux métaux d'un thermocouple ne modifie pas la tension  $V$ , quelle que soit la température de ce métal intermédiaire. Dans le circuit montré ci-dessus, la tension  $V$  est celle d'un thermocouple Fer/Constantan à la température  $T_1$ .

*b - Loi des températures internes :*



Quelle que soit la température appliquée sur un des fils de mesure du thermocouple, la tension  $V$  ne sera pas modifiée. Dans le circuit montré ci-dessus, la tension  $V$  est celle d'un thermocouple Fer/Constantan à la température  $T$

*c- Loi du métal inséré :*



Quel que soit le métal inséré dans un des fils de mesure du thermocouple et quelle que soit la température de ce métal, la tension  $V$  ne sera pas modifiée. Dans le circuit montré ci-dessus, la tension  $V$  est celle d'un thermocouple Fer/Constantan à la température  $T$ .

Pour que les trois lois empiriques ci-dessus soient applicables, il est impératif que les deux jonctions du métal inséré dans le circuit du thermocouple originel soient à la même température.



### 3.1.8. Quelques considérations sur les thermocouples :

Au fil des années, de nombreux types de thermocouples ont été développés pour résoudre des problèmes de mesure.

#### *a- Métal « noble » :*

Les thermocouples en métal « noble », types B, R, et S, à base de platine ou les thermocouples platine/platine-rhodium partagent des caractéristiques similaires.

- **Diffusion**

La diffusion de vapeur métallique à températures élevées peut changer le calibrage des fils de platine, par conséquent, ils ne devraient être employés qu'à l'intérieur d'une gaine non métallique telle que la céramique de grande pureté. Une exception à cette règle est une gaine elle-même en platine, mais cette option est prohibitivement coûteuse.

- **Stabilité**

Les couples à base de platine sont, de loin, les plus stables de tous. Le type S est si stable qu'on l'emploie comme « étalon » pour le calibrage de la température entre le point de solidification de l'antimoine (630,74°C) et celui de l'or (1064,43°C).

- **Type B**

Le thermocouple B est le seul thermocouple commun qui montre une ambiguïté de double évaluation.

#### *b- Les thermocouples de métal non « précieux » :*

À la différence des thermocouples en métal noble, les couples de métal non précieux n'ont aucune composition chimique bien précisée. On peut employer n'importe quelle combinaison des métaux qui fait que les résultats de la courbe de température sont dans les limites des erreurs standard. Ceci mène à quelques combinaisons plutôt intéressantes.

Le Constantan, par exemple, comme vu précédemment, n'est pas un alliage avec des proportions bien définies, mais un nom générique pour des alliages de cuivre-nickel.

- **Type E**

Le thermocouple du type E est approprié aux mesures de basses températures en raison de son coefficient de Seebeck élevé ( $58 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ), de sa basse conductivité thermique et de sa résistance à la corrosion. Le coefficient de Seebeck pour le type E est le plus grand de tous les thermocouples standard, qui le rend utile pour détecter de petits changements de température.

- **Type J**

Le fer, l'élément positif dans un thermocouple J est un métal peu coûteux, mais rarement très pur. Les thermocouples J sont sujets à des dispersions de caractéristiques en raison des impuretés dans le fer. Néanmoins, le thermocouple J est populaire en raison de son coefficient de Seebeck élevé et son bas prix. Le thermocouple de J devrait jamais être utilisé au-dessus de  $760^\circ\text{C}$  à cause d'une transformation magnétique brusque qui peut causer la recalibration même lors du retour à de plus basses températures.

- **Type T**

Le type T a la particularité d'avoir un fil de cuivre. Avantage important qui permet, dans des cas de surveillance de différence de température, de s'affranchir de la compensation de soudure froide en montant deux thermocouples de type T en série.

- **Types K et N**

Le type K a toujours été un thermocouple très employé. Il convient à des mesures de température élevée grâce à sa résistance à l'oxydation. Le thermocouple du type N gagne en popularité en remplacement du type K. Il a un résultat légèrement inférieur (coefficient de Seebeck plus faible) que le type K, mais une résistance encore plus élevée à l'oxydation. La courbe de rendement de thermocouple du type N dépend de la taille de fil, et il y a deux courbes caractéristiques distinctes de Nicrosil-Nisil suivant la taille du fil.

### **3.2. Technique de fabrication de four :**

Un four tubulaire avec résistance a été fabriqué dans notre laboratoire : en suivant les étapes suivantes :

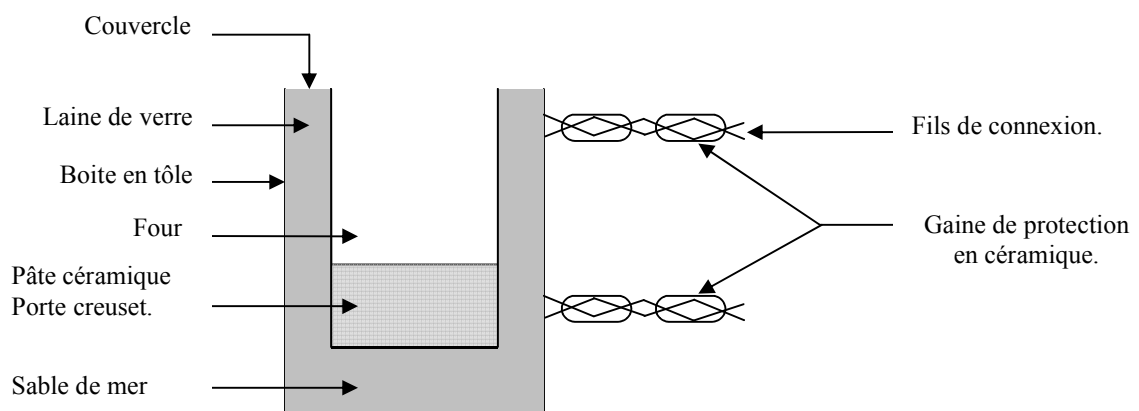
- Nous avons pris un cylindre creux fermé d'un côté et ouvert de l'autre afin d'éliminer les courants de convection.

- On le fait entourer par un bobinage de fils résistifs comprenant environ 30 spires, séparées par une distance d'environ 2 mm.
- On fait isoler ces spires par une couche légère en ciment réfractaire d'épaisseur égale à 4 cm environ, en suite on laisse le four sécher pendant deux ou trois jours.

L'espace entre le four et les parois de la boîte est comblé par la laine de verre pour assurer une bonne isolation thermique.

Après le séchage de dernier, on le place dans un boîtier cylindrique en tôle, fermé par un couvercle percé à la surface du four.

Cette boîte est pleine de sable de mer utilisé comme isolant thermique.



**Figure 3.25** Four prêt an utilisé [14].

Les deux fils d'alimentations du four sont enrobés par des perles en céramique pour éviter le court circuit (voir figure 3.25).

On utilise le thermocouple type (Ni /Cr) pour mesurer la température au sein du four, le thermocouple est lié à un contrôle (instrument de mesure électrique) permettant de connaître la température au sein du four.

Généralement, les creusets jouent un rôle important dans la croissance des monocristaux à partir d'un bain fondu, le choix de ces derniers dépend de plusieurs facteurs, ils doivent :

- Présenter une bonne résistance au choc thermique.
- Etre facile à nettoyer.
- Etre insoluble à la fusion.
- Inerte chimiquement.

# Chapitre 4:

## Diffraction des rayons X :

### *Diffraction des rayons X :*

#### **4.1. Introduction :**

La découverte au début du siècle, la diffraction cristalline de rayons X révolutionna les débuts de la physique du solide. D'énormes progrès ont été réalisés depuis ces premières tentatives qui permettent maintenant d'étudier des matériaux à structures très complexes, non seulement dans des conditions de température et pression ambiantes, mais aussi jusqu'à des pressions de plusieurs millions d'atmosphères à des températures variant de quelques Kelvin jusqu'à plusieurs milliers de degrés [15].

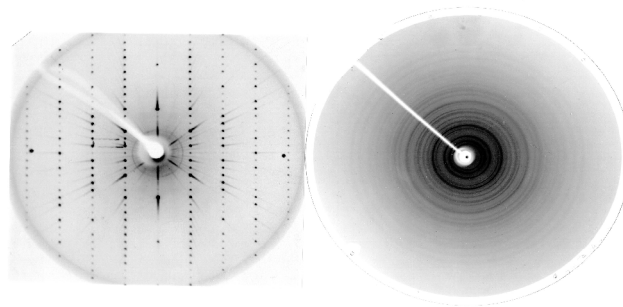
#### **4.2. Historique :**

A la suite de la découverte des rayons X par **Röntgen** en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre ainsi la justesse du nombre d'Avogadro.

En 1912 le physicien Laue détermina grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés [16].

Il existe au moins deux techniques : la diffraction X sur monocristal et la diffraction X sur poudre.

- Un monocristal est constitué d'un seul bloc et possède une seule orientation.
- Cristaux en poudre qui sont un ensemble de petits cristaux orientés dans toutes les directions [14].



**Figure 4.1** Photos de diffraction des rayons X [17].

### 4.3. Principe :

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques ( $d$ ) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes

d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

Pour effectuer les mesures, l'appareil de base est un goniomètre. Il diffère peu des goniomètres classiques qui servent à mesurer les angles entre les plans des faces cristallines (les angles dièdres) si ce n'est la présence d'une source de rayons X (les rayons utilisés ont généralement une longueur d'onde de l'ordre de 0,5 à 2 Å) et d'un détecteur ou d'un film photographique [16].

#### **4.4. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X :**

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir-identification minéralogique simple ou structure cristalline et selon la nature du matériau, différentes analyses sont possibles. Les méthodes différentes selon qu'elles utilisent des rayons X polychromatiques ou monochromatiques.

- La méthode de Laue.
- La méthode de cristal tournant.
- La méthode des poudres ou Debye-Scherrer.

##### **La méthode des poudres ou Debye-Scherrer :**

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0.01 mm), ce qui presque toujours possible.

On fait tomber le faisceau de rayons X qui est ici monochromatique sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur une lame mince spéciale.

L'hypothèse de base est que parmi tous les petits cristaux présents (en principe non orientés) il s'en trouvera suffisamment pour présenter des faces cristallines telles que des diffractions pourront se faire selon l'angle  $2\theta$  de Bragg.

Selon les appareils, on enregistrera donc les rayons diffractés sur un film photographique avec une chambre cylindrique ou on obtiendra un diffractogramme par l'intermédiaire d'un compteur de rayons X qui détectera les rayons diffractés et leur différente intensité.

Avec une chambre circulaire de Debye-Scherrer, on obtiendra les rayons diffractés et leur différente intensité.

Sur le diffractogramme, on obtient une succession de «pics » correspondant à des angles précis : chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire [16].

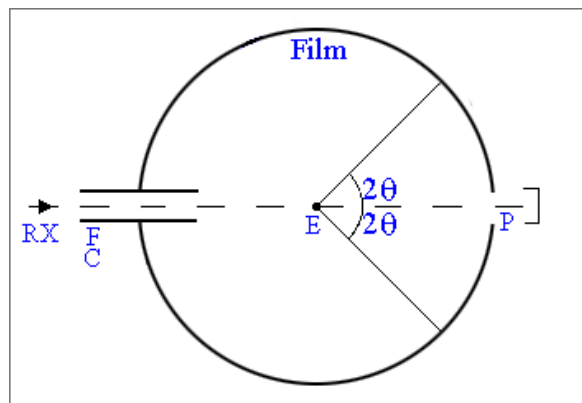


Figure 4.2 Principe de la chambre de Debye-Scherrer [16].

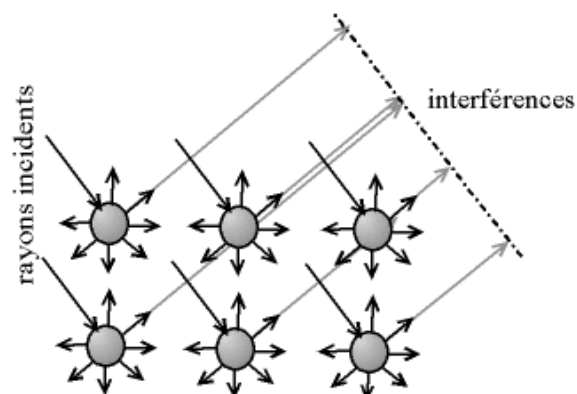
F.C : fente, collimateur du rayonnement du rayonnement X.

E : place de l'échantillon.

P : puits d'absorption des rayons X.

#### 4.5. Interférences des rayons X :

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c.-à-d. Placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), alors ces interférences vont être constructrices dans certaines directions (c.-à-d. les ondes s'additionnent), destructrices dans d'autres (c.-à-d. les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction (voir figure 4.3)





**Figure 4.3** Interférence des ondes diffusées phénomène de diffraction [18].

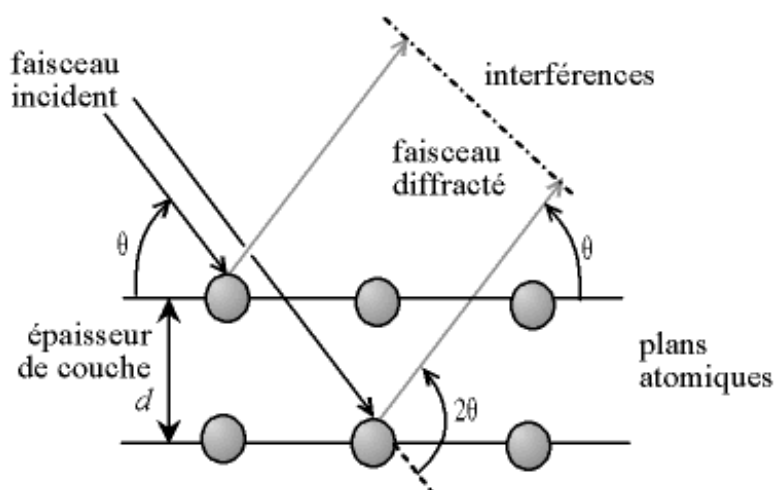
Donc, pour certains angles de déviation  $2\theta$  du faisceau, on détecte des rayons X (interférences constructives), ce sont les pics du diffractogramme ; ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Dans les autres directions, on ne détecte pas de rayon X, c'est la ligne de fond du signal.

#### 4.6. Loi de Bragg

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle  $d$  la distance entre ces plans (ou «distance interréticulaire»), alors les interférences sont constructives si.

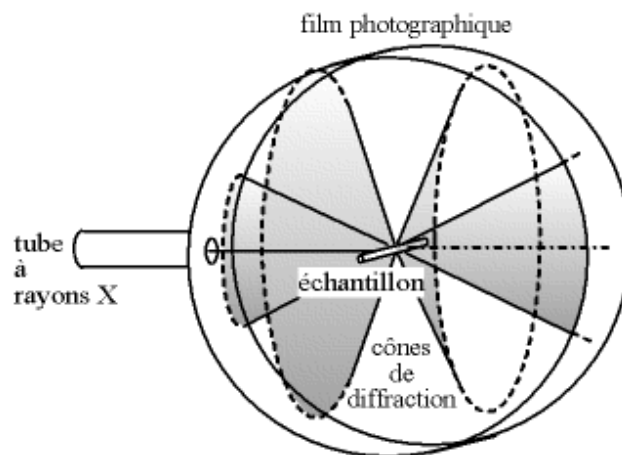
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4-1)$$

Où  $\theta$  est la moitié de la déviation,  $n$  est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X (souvenez-vous que l'on travaille en monochromatique). C'est la loi de Bragg.



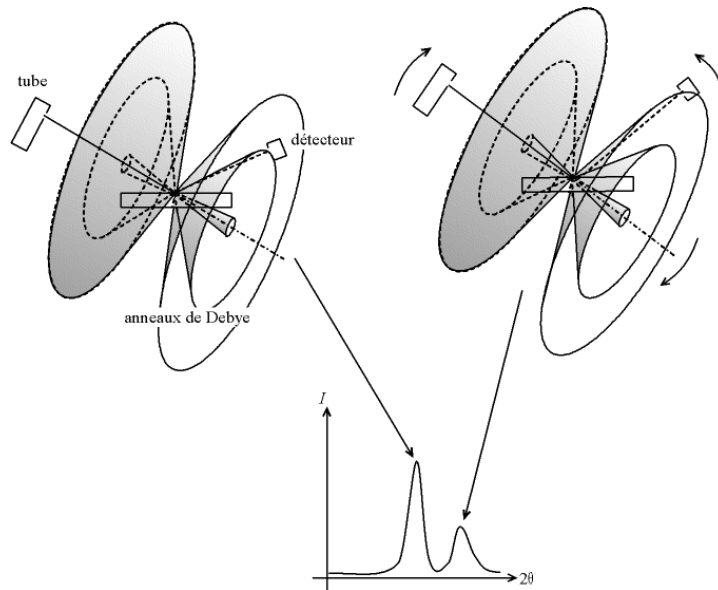
**Figure 4.4** Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [18].

Si le faisceau de rayons X qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un fin cylindre), il y a alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident. Dans le cas d'une chambre de Debye-Scherrer, les anneaux de Debye qui impressionnent le film sont les traces de ces cônes.



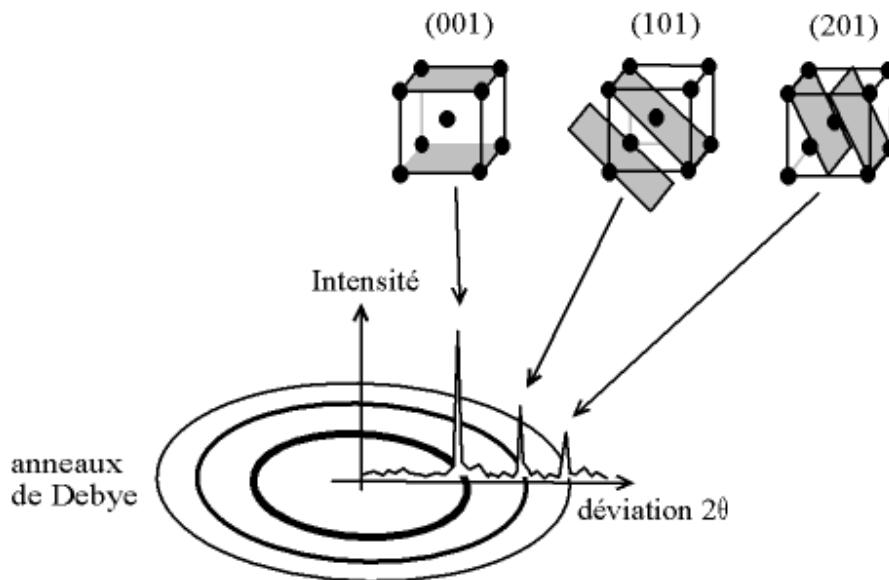
**Figure 4.5** Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer [18].

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le détecteur de rayons X enregistre un maximum lorsqu'il se trouve sur un cône. (Sur l'image ci-dessous, les cônes devraient bien sûr être tronqué sous l'échantillon, car les rayons X sont absorbés par l'échantillon et le porte-échantillon. J'ai volontairement négligé ce point pour des raisons de clarté).



**Figure 4.6** Cônes de diffraction et signal détecté dans un diffractomètre de Bragg-Brentano [18].

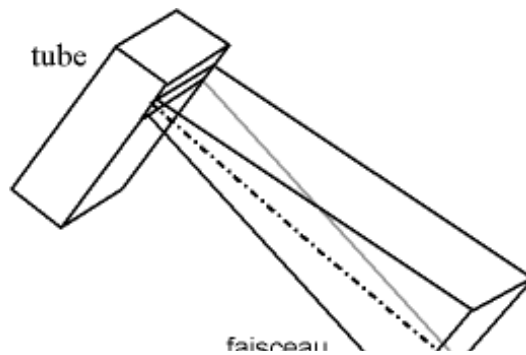
Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miler ( $hkl$ ). On peut donc de même associer ces indices ( $hkl$ ) aux pics de diffraction. On parle «d'indexation des pics».



**Figure 4.7** Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan ( $hkl$ ) [18].

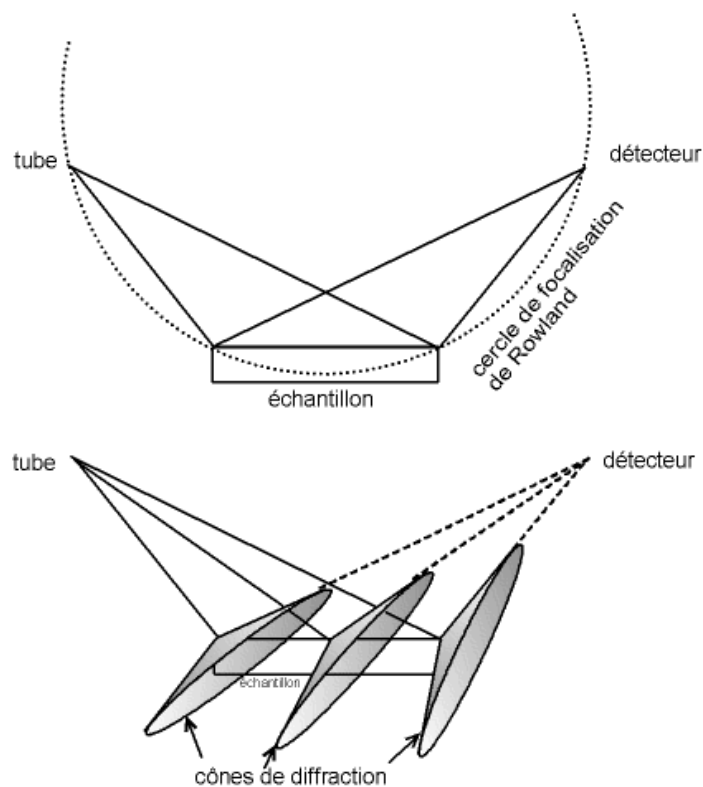
Dans le cas d'une chambre de Debye-Scherrer, le faisceau incident est un fin cylindre, le trait qui sert à le représenter dans ce document est donc pertinent.

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le faisceau est divergent et à une section rectangulaire (la fenêtre de sortie du tube est un rectangle d'environ 1 cm de large pour 1 mm de haut).



**Figure 4.8** Divergence du faisceau à section rectangulaire [18].

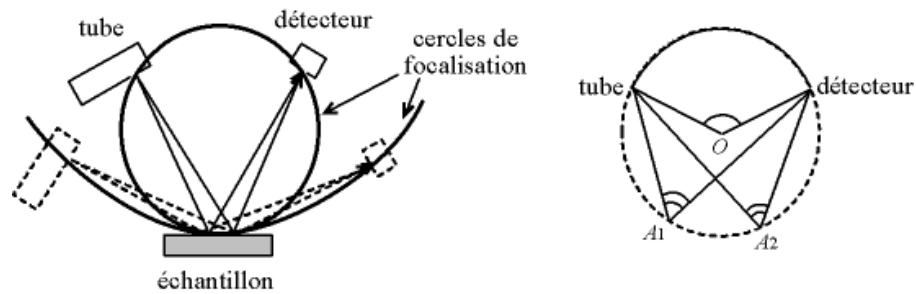
Si l'on regarde le dispositif de profil, on considère par approximation que l'échantillon, le tube et le détecteur se trouvent sur un cercle, appelé «cercle de focalisation de Rowland», donc si le cône d'un des rayons incidents passe par le détecteur, les cônes des autres rayons aussi. On peut donc assimiler tous ces rayons au rayons central, et donc représenter le faisceau entier par un trait unique passant par le centre de l'échantillon.



**Figure 4.9** Divergence du faisceau : tous les cônes de diffraction passent par un même point, en l'occurrence le détecteur [18].

Notons que le cercle de focalisation est le cercle imaginaire passant par l'échantillon, le tube et le détecteur. Il est donc différent pour chaque position angulaire. Ce cercle possède une propriété géométrique : si l'on prend n'importe quel point  $A$  de ce cercle, l'angle tube- $A$ -détecteur est toujours le même (et si  $O$  est le centre du cercle, il vaut la moitié de l'angle tube- $O$ -détecteur, car les deux secteurs angulaires interceptent le même arc - propriété classique de la géométrie du cercle). Ceci explique pourquoi, en faisant

l'approximation que la surface de l'échantillon épouse le cercle de Rowland, si un des points de l'échantillon est en condition de Bragg, tous les points le sont puisque les faisceaux ont la même déviation.



**Figure 4.10** Cercles de focalisation de Rowland : le cercle est différent pour chaque déviation  $2\theta$  [18].

L'effet de la largeur du faisceau est étudié plus loin, mais il peut être négligé dans un premier temps. La fenêtre du détecteur est elle aussi rectangulaire.

D'après la loi de Bragg énoncée ci-dessus, on voit qu'il y a une relation unique entre la déviation  $2\theta$  et la distance interréticulaire  $d$  (si l'on ne considère que le premier ordre de diffraction,  $n = 1$ ). Un pic est présent en  $2\theta$  s'il existe, dans le cristal, des plans atomiques parallèles espacés d'une distance.

$$d = \lambda / (2 \cdot \sin \theta) \tag{4-2}$$

On peut donc dire que le pic représente une distance  $d$ . Ceci présente l'avantage d'être indépendant de la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X utilisés. En effet, si l'on mesure un même échantillon avec deux longueurs d'ondes différentes, les positions en  $2\theta$  des pics seront différentes, par contre, les  $d$  seront les mêmes.

Pour cette raison, de nombreux utilisateurs affichent les diffractogrammes en  $(d, I)$ . Par ailleurs, les listes de pics des signatures des produits sont toujours indiquées en  $(d, I)$ .

#### 4.7. Cristallites diffractant :

Les rayons X d'un cône de diffraction donné (c.-à-d. pour une déviation  $2\theta$  donnée) proviennent de la diffraction de certains cristallites.

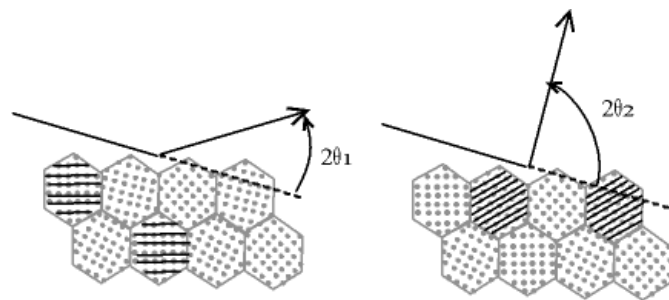
Rappelons qu'une poudre ou un échantillon massif polycristallin contiennent des domaines semblables en tous points à un monocristal ; ces domaines de cohérence sont nommés «cristallites» (dans certains domaines de la science des matériaux, on parle de «grains», mais il y a une ambiguïté avec les grains de poudre, un grain de poudre peut être constitué de plusieurs cristallites).

Pour une incidence donnée, seules certaines cristallites contribuent à un cône donné, ce sont les cristallites dont les plans  $(hkl)$  correspondant à l'angle de déviation  $2\theta$  vérifient les conditions de Bragg.

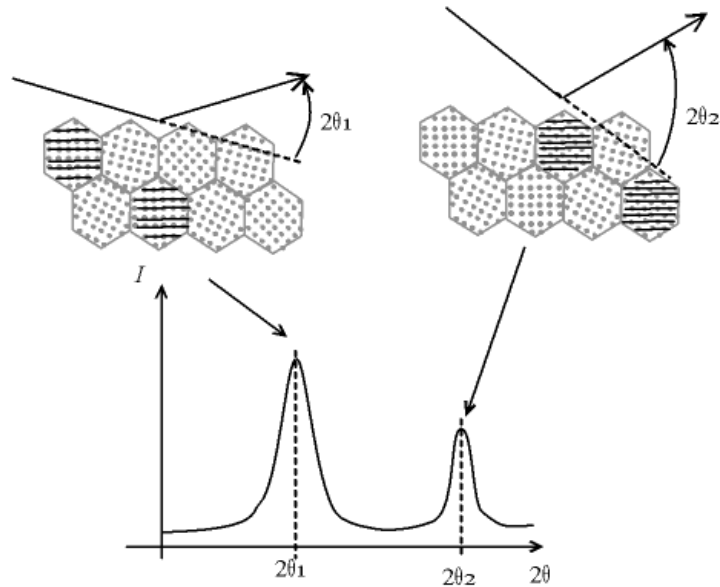
Donc, chaque cône provient de cristallites orientées de manière différente. Pour que le diffractogramme soit caractéristique des phases en présence et d'aucun autre paramètre, il faut donc que toutes les orientations cristallines soient représentées, et que les grains sous le faisceau soient suffisamment

une analyse statistique

nombreux pour avoir (voir figure 4.11).



**Figure 4.11** Cristallites diffractant dans le cas d'une incidence fixe (chambre de Debye-Scherrer) - les plans  $(hkl)$  en condition de Bragg sont surlignés par des traits noirs [18].



**Figure 4.12** Cristallites diffractant dans le cas d'une incidence et d'une détection symétriques (diffractomètre de Bragg-Brentano) - les plans  $(hkl)$  en condition de Bragg sont surlignés par des traits noirs [18].

Notons que les plans  $(hkl)$  contribuant au signal sont nécessairement orthogonaux à la bissectrice entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (bissectrice que l'on appelle aussi «vecteur de diffraction»). Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, les plans diffractants sont donc parallèles à la surface de l'échantillon [18].

## 4.8. Logiciels pour résolution et affinement des structures :

### 4.8.1. Introduction :

Le programme est le plus utilisé avec succès pour détermination de structure sur poudre actuellement est DICVOL04 ; méthode d'épreuve et d'erreur pour l'indexation automatique des diagramme diffraction de poudre. Mais ce programme ne sort pas la solution exacte. Sachant que la correction finale sera prise en charge à l'affinement global du spectre par la méthode de Rietveld. La méthode de Rietveld est une méthode sans étalon, mais elle nécessite d'acquérir un diffractogramme sur une grande plage angulaire avec une bonne précision, alors que la méthode de



l'intensité intégrale permet de ne mesurer que des plages de quelques degrés autour de pics intéressants. Mais la méthode de Rietveld est la seule exploitable si l'on ne peut pas utiliser de pics isolés (problèmes de superposition de pics).

#### 4.8.2. La méthode de Rietveld :

##### a- Introduction :

Les structures étudiées sont déterminées par l'affinement structural des diagrammes de diffraction des neutrons ou des RX par la méthode de Rietveld (programme Full prof). Des diagrammes de très bonne qualité sont nécessaires pour que cette méthode donne des résultats fiables (acquisition lente et préparation minutieuse de la surface des échantillons).

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X sur poudre. Elle fut développée en 1969 par le cristallographe néerlandais **Hugo Rietveld**.

Cette méthode repose sur une minimisation par la méthode des moindres carrées de la différence entre les intensités observées et calculées pour une hypothèse structural, affectées de leurs poids statistique.

##### b- Description de la méthode :

Divers types de paramètres sont à affiner :

- Les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation de chaque site par les atomes, facteurs de déplacements atomiques isotropes).
- Les paramètres de profil des raies ( $\eta_0$ , x, u, v et w définis ci-dessous), de nombreuses fonctions de profils ont été proposées. Elle sont en général dérivées des fonctions Gaussienne (G) et Lorentzienne (L), le tableau énumère quelques unes d'entre elles.

$\frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp \left( - c_0 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 H_k^2 \right)$	Gaussienne (G)
$\frac{c_1^{1/2}}{H_K \pi} \frac{1}{\left[ 1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]}$	Lorentzienne (L)
$\eta L + (1 - \eta) G$ $\eta = A + B (2\theta)$	Pseudo-voigt (pv)

**Tableau 4.1:** Petite sélection de fonctions de profils [19].

$H_K$  est la largeur à demi hauteur de la réflexion de Bragg k

$$c_0 = 4 \ln 2$$

$\theta_i$  : Intensité observé.

$$c_1 = 4$$

$\theta_k$  : Intensité calculé.

La dépendance angulaire de la largeur des raies est habituellement décrite par une relation de type caglioti :

$$H^2 = u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w \quad (4-3)$$

Où  $u$ , et  $w$  sont les coefficients de caglioti.

- Le fond continu : il est estimé par interpolation linéaire entre les points pour les quels aucune contribution de pics n'existe.

### c- Critères d'ajustement :

En utilise en général plusieurs critères d'ajustement qui indique si l'affinement se déroule d'une manière satisfaisante et analogue aux critères utilisés pour l'affinement de structures par diffraction sur monocristaux, différents critères sont en général utilisés pour la méthode de Rietveld. Ces critères sont indiqués dans le tableau suivant.

$R_F = \frac{\sum  (I_K(obs))^{1/2} - (I_K(cal))^{1/2} }{\sum (I_K(obs))^{1/2}}$	R-facteur de structure
$R_B = \frac{\sum  I_K(obs) - I_K(cal) }{\sum I_K(obs)}$	R-Bragg
$R_P = \frac{\sum  y_i(obs) - y_i(cal) }{\sum y_i(obs)}$	R-profil
$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}$	R-profil pondéré
$S = [S_Y / (N - P)]^{1/2} = R_{WP} / R$	GoF

**Tableau 4.2:** Critères de minimisation et d'ajustement utilisés par la méthode Rietveld [19].

### d- Applications de la méthode de Rietveld :

La complexité des structures résolues par la méthode de Rietveld s'accroît en performance. Actuellement (1999) des structures avec 200 paramètres ajustés ne sont pas rares. Cette méthode a été à l'origine de la plupart des structures de supraconducteurs à haute température. Il existe actuellement un bon nombre d'excellents programmes d'affinement basés sur la méthode de Rietveld. Avec cette méthode, on peut simuler un mélange de plusieurs phases. La proportion de chaque phase étant un des paramètres à affiner, la méthode de Rietveld permet donc de faire de la quantification. Cette méthode est dite "sans étalon" car, contrairement aux méthodes quantitatives classiques, il est inutile d'étalonner l'appareil en passant des échantillons de composition connue.

Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque les phases ont des pics proches avec de nombreuses superpositions. Par contre, contrairement à une méthode quantitative classique (basé sur la surface ou la hauteur de quelques pics par phase), la méthode de Rietveld impose une mesure sur une grande plage angulaire (typiquement de 20 à 90 °) et avec un bon rapport signal sur bruit, donc un temps d'acquisition relativement long.

On peut utiliser la méthode de Rietveld pour déterminer la structure d'un cristal. La première étape consiste à déterminer la symétrie du cristal à partir de la position des pics : le réseau de Bravais puis le groupe d'espace. Il existe des programmes dédiés qui procèdent en générale par essai erreur : le programme passe en revue les différents groupes d'espace possible et détermine le groupe d'espace qui correspond le milieu. On détermine également les paramètres de la maille. Cette étape est appelée indexation, chaque pic du diffractogramme étant alors associé à un plan cristallographique d'indice de Miller (hkl).

La méthode de Rietveld est ensuite utilisée pour déterminer la position de chaque atome au sein de la maille [19-20-21].

# ***Chapitre 5:***

***Mesures des propriétés électriques :***

## ***Mesures des propriétés électriques :***

### **5.1. Théorie :**

#### **-Définition de la résistivité électrique :**

La résistance électrique R est définie par la loi d'ohm en mesurant la différence de potentiel  $\Delta V$  induite entre deux points d'un conducteur par la circulation d'un courant électrique d'intensité I entre ces deux points :

$$R = \frac{\Delta V}{I} \quad (5-1)$$

En effet, d'après la loi d'ohm, la différence de potentiel  $\Delta V$  induite dans un conducteur est proportionnelle au courant électrique I qui traverse ce conducteur. La résistance R est la constante de proportionnalité entre ces deux paramètres. La résistance R est exprimée en ohm ( $\Omega$ ), l'intensité du courant électrique I en ampères (A) et la différence de potentiel en  $\Delta V$  en volts (V).

La résistivité électrique est définie comme étant la mesure de la difficulté qu'a un courant électrique à passer au travers d'un conducteur. La résistivité électrique vraie d'un volume cubique d'un matériau conducteur isotrope et homogène mesuré entre deux plaques conductrices et parallèles est donné par :

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (5.2)$$

Où  $\rho$  est la résistivité électrique du matériau exprimée en ohm-m de la section transversale des plaques conductrices (m) et L est la distance de séparation entre les deux plaques conductrices (m).

La résistivité électrique est une propriété intrinsèque du matériau conducteur et elle ne dépend donc pas des dimensions des plaques conductrices et de leur distance de séparation.

La résistivité électrique d'un métal croît avec la température de même la résistance des métaux croît aussi avec la température est donné par l'équation.

$$R(T) = R(1 + \alpha T) \quad (5-3)$$

Où  $R$  et  $\alpha$  sont des constantes.

Pour le semi conducteur, la résistivité varie avec la température mais la résistance décroît rapidement quand la température augmente.

Pour un métal type porteur de charge électrons. La conductivité électrique est donnée par l'équation (5-4) :

$$\sigma = qn\mu \quad (5-4)$$

$\sigma$  est exprimée en Siemens par mètre (S/m).

Où  $q$  : la charge d'un électron

$n$  : Nombre d'électrons libres (électrons de valence) par unité de volume

$\mu$  : Mobilité des électrons

La réciproque de la conductivité  $\sigma$  électrique est la résistivité électrique  $\rho$  :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (5-5)$$

Le nombre d'électrons de valence ne change pas avec la température ; ainsi  $n$  est indépendant de la température. D'une part, à mesure que la température augmente la mobilité d'électrons diminue. C'est parce que l'agitation thermique est responsable du mouvement des électrons, alors ce fait en diminuant leur mobilité.

Lorsque  $n$  est fixe et  $\mu$  diminue légèrement avec l'augmentation de la température, la conductivité électrique d'un métal diminue. En d'autres termes, la résistivité électrique avec la température est linéaire. Le taux d'augmentation de la résistivité électrique avec la température est généralement décrit par le coefficient de la température ( $\alpha$ ) qui définit par l'équation :

$$\Delta\rho / \rho = \alpha\Delta T \quad (5-6)$$

Qui est le changement partiel de la résistivité, et est l'augmentation dans la température. La valeur de  $\alpha$  est  $\sim 0.004 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour le plus part des métaux purs.

## 5.2. Introduction :

Dans le présent chapitre, on rappelle brièvement les méthodes de mesures de résistivité. Ensuite, on décrit le montage expérimental utilisé pour la mesure de la résistivité.

### 5.2.1. Méthodes de mesures de résistivité :

#### a- Méthode à potentiel constant :

Cette technique est utilisée surtout pour la détermination des résistances de certaines composantes qui sont les isolants.

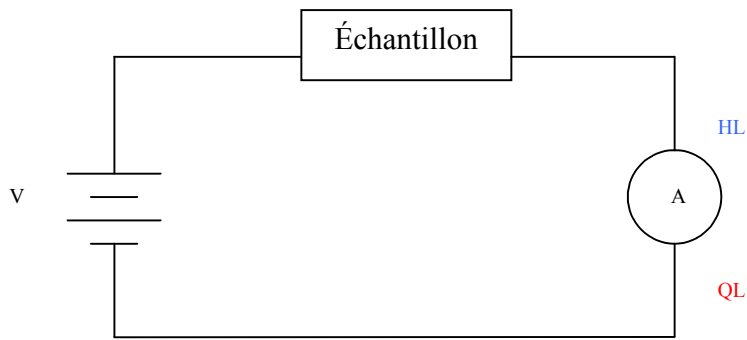


Figure 5.1 Mesure de la résistance à potentiel constant.

Les résistivités de volume et de surface sont obtenues des valeurs des résistances et des formes géométriques.

**a-1- Résistivité de volume :**

La résistivité de volume est mesuré en appliquant une différence de potentiel qui à travers l'échantillon et on mesuré le courant qui en résulte (à partir de loi d'ohm  $R = V/I$ ), la résistivité de volume est donné par l'équation suivante :

$$R = \frac{K_V}{t} \frac{V}{I} [\Omega/cm] \tag{5-7}$$

La résistivité est déduite de la forme géométrique de électrode et de l'épaisseur de l'échantillon.

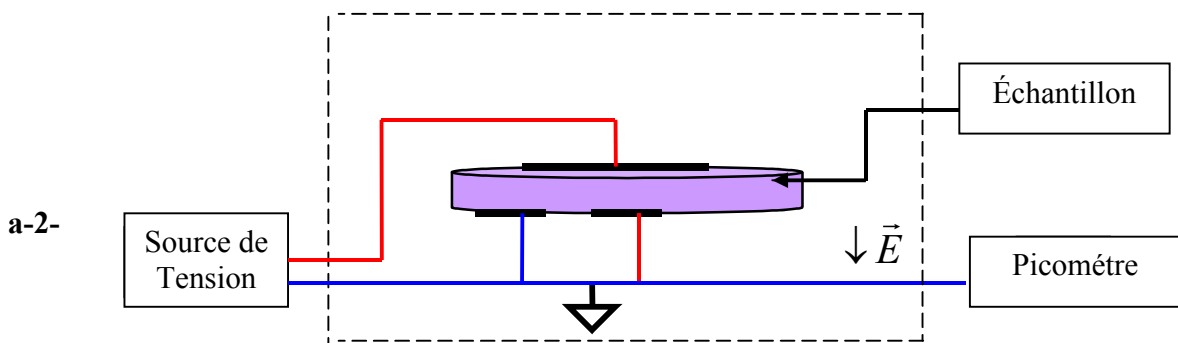


Figure 5.2 Résistivité de volume longitudinale.

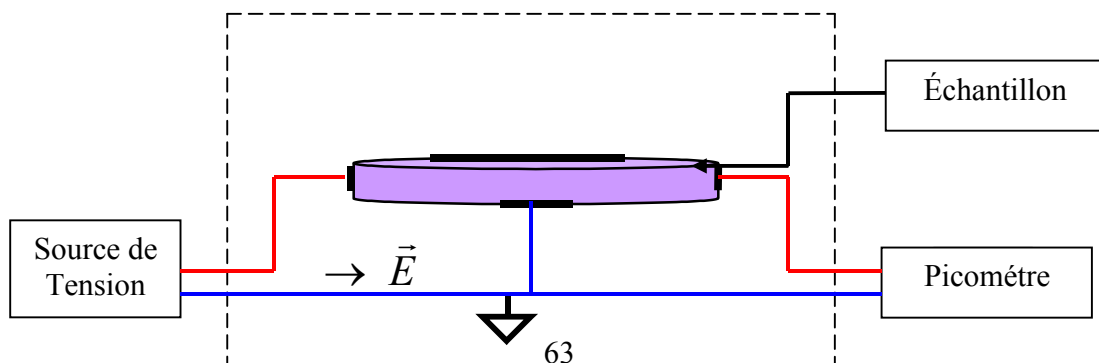


Figure 5.3 Résistivité de volume transversal.

### Résistivité de surface :

La résistivité de surface est la résistance électrique entre deux électrodes sur la surface d'un matériau isolant et elle exprime en ohms par un carré, la résistivité de surface est donnée par l'équation suivante :

$$R = K_s \frac{V}{I} (\Omega) \quad (5-8)$$

La résistivité de la surface est mesurée en appliquant un voltage à travers la surface de l'échantillon, le courant résultant est mesuré et la résistivité est calculé en fonction de la forme des électrode et on mesure le courant qui est résulte.

- Les résistances de volume et de surface sont dépendantes du voltage appliqué sur les résultats des résistances de surface.

b-

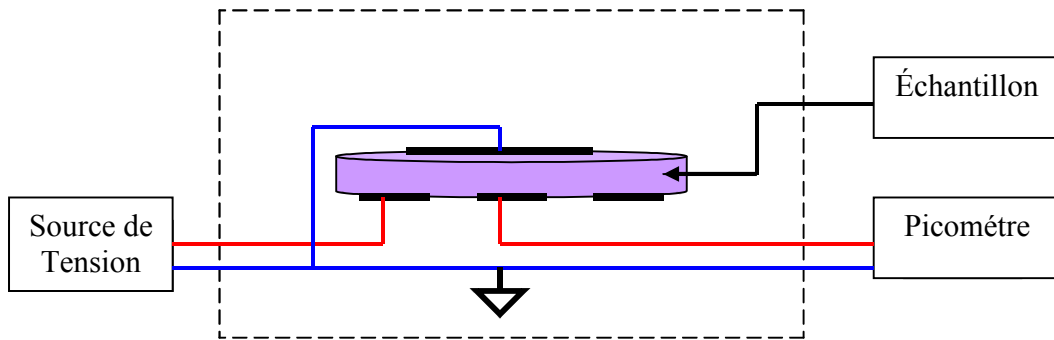


Figure 5.4 Résistivité de surface.

### Méthode à courant constant :

Cette méthode est utilisée surtout pour la détermination des résistivités et on utilise la technique des quatre pointes.

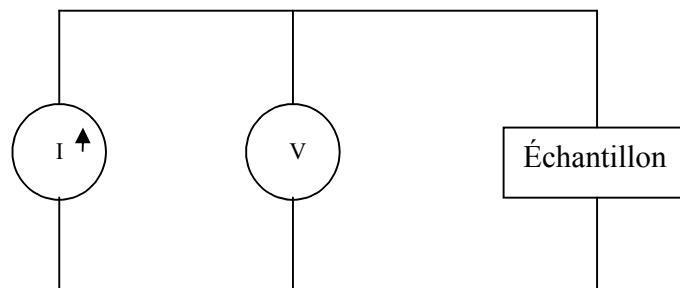


Figure 5.5 Méthode à courant constant.



## b- 1. Mesure de résistivité par la méthode des quatre pointes :

### b-1-1. Introduction et but de l'expérience :

C'est une technique de mesure de résistivité. Sa méthode avait l'avantage de permettre la détermination de résistivité d'échantillons en fonction de la température.

### b-1-2. Mesure de la résistivité :

On applique alors un courant I entre les deux points les plus éloignées. Un gradient de potentiel est alors généré dans l'échantillon et on mesure la tension V entre les deux bornes voir la figure.

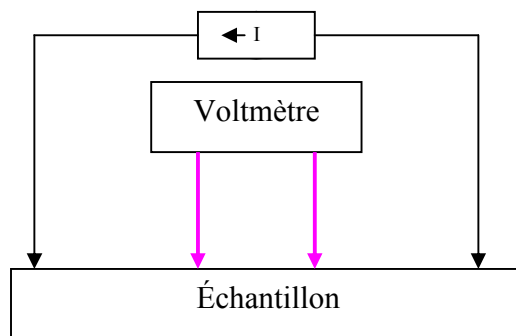


Figure 5.6 Mesure la résistivité pour la méthode des quatre pointes

La résistivité électrique est donnée par la formule suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I} \times t \times K \quad (5-9)$$

Où V : le potentiel en volt

I : le courant de source en ampères

t : le temps

K : facteur de forme qui dépend de la géométrie de l'échantillon (distance entre les Pointe, épaisseur...) [13].

### 5.2.2. Dispositif expérimental :

L'appareillage est le suivant:

- **Four tubulaire** : pour chauffer l'échantillon à une certaine température.
- **Thermocouple** : pour mesurer la température de l'échantillon au sein de l'enceinte.
- **Picoampmètre (Kietly 486)** : lecture des courant.
- **Voltmètre digital (Kietly 182)** : l'alimentation par une différence potentielle.
- **Pompe** : pour l'évacuation de l'enceinte.
- **Source de tension** : pour appliquer une tension à l'échantillon.

- **Radiateur** : pour éviter que la température de relais de puissance monter.
- **Régulateur (type SA200)** : pour commander la température.



Figure 5.7 Régulateur de température (type SA200) [22].

#### - Régulateur de température, double afficheur :

Régulateur de température puissant parfaitement adapté à une multitude d'applications.

Equippé de deux afficheurs type d'entrée configurable par l'utilisateur.

- deux afficheurs (4digit) : température processus (en vert) et consigne (en rouge).
  - alimentation 100 →240 VAC.
  - Versions 24 VAC ou 24 VDC demande.
  - entrée reconfiguration thermocouple K.
  - sortie régulatrice (commande de relais statique).
  - les deux alarmes sortent sur le même relais sec.
  - mémoire non volatile.
  - alarmes absolues, de déviation, de consigne ou de défaut sur circuit Chauffage [23].
- **Relais statique (SSR)** : relais statique standard pour montage en fond d'armoire. Entrée : tension de commande 4 à 30VdC. Sortie : commutation de circuits 230VAc et 40A (voir figure 5.8).

#### - Définition :

Le relais statique est un composant électronique réalisant une fonction d'interface entre un circuit de commande, généralement bas niveau, et un circuit de puissance alternatif ou continu connecté à des charges pouvant être de forte puissance (résistances, moteurs, pompes, électrovannes,...).

De plus cette fonction s'effectue de manière totalement statique, sans pièce en mouvement, conférant au composant une durée de vie quasi illimitée.

#### **- Caractéristiques thermiques des SSR :**

Le relais statique, également appelé SSR (Solide State Relay), Si l'on veut atteindre la performance nominale d'un semi-conducteur, il est essentiel que la température de fonctionnement ne dépasse pas une valeur maximum définie par le constructeur.

Dans la plupart des semi-conducteurs, cette température maximale n'est jamais atteinte dans des conditions nominales d'utilisation. A partir d'une certaine puissance d'utilisation, il est nécessaire de refroidir le semi-conducteur au moyen d'un dissipateur.

Le SSR est un élément de puissance fortement sujet aux échauffements thermiques et il convient de le refroidir suffisamment pour éviter que la température de jonction de l'élément semi-conducteur de puissance monté dans le relais ne dépasse une température de l'ordre de 120, 125°C.

#### **-Théorie générale de la conduction thermique :**

Dans un SSR, la puissance électrique appliquée à l'entrée de contrôle est généralement très faible, et la dissipation de puissance du relais est alors essentiellement liée au courant dans l'élément de puissance et donc dans la charge selon la formule :

$$p_d = v_0 I_C \quad (5.10)$$

Où :  $v_0$  est la chute de tension aux bornes du SSR

$I_C$  est le courant traversant le relais

Les relations thermiques suivent une loi similaire à la loi d'Ohm et la résistance thermique se définit par la relation :

$$R = \Delta T / p_d \quad (5.11)$$

Où :  $p_d$  la puissance dissipée

$\Delta T$  la différence de température entre les 2 points de mesure.



Figure 5.8 Relais statique [24].

**- Avantages :**

- Faible de commande (10 à 50 mw typiques).
- Temps de réponse faible.
- Pas de pièces mécaniques en mouvement.
- Résistances aux chocs.
- Pas de bruits acoustiques.

**- Inconvénients :**

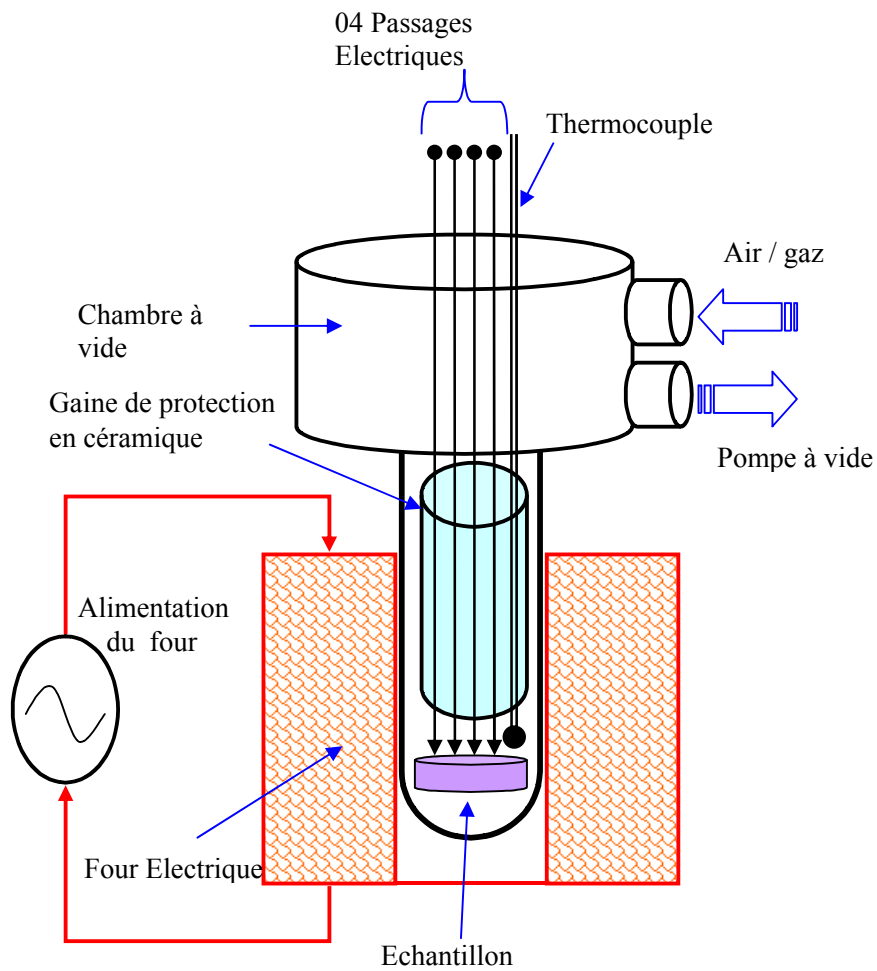
- Tension résiduelle de sortie (1 à 1.6 v).
- Sortie Ac seulement ou Dc seulement.
- Radiateur fréquemment requis.
- Utilisation avec petits signaux en sortie.
- Courant de fuite non nul.
- Contact simple [25].

**5.2.3. Montage expérimentale :**

Pour les mesures des propriétés électriques on suivants les étapes suivantes :

- une tête a vide disposée d'un tube en quartz dans lequel, l'échantillon est introduit. La tête est liée à un système de pompage servant pour l'évacuation de l'enceinte, et disposé d'une vanne supplémentaire servant pour la ventilation de l'enceinte et l'introduction d'un gaz inerte.
- L'enceinte est introduite dans un four tubulaire lies a un régulateur programmeur de température.
- Mesure la température de l'échantillon au sein de l'enceinte par un thermocouple.
- Après évacuation de l'enceinte et obtention d'une pression. On applique une tension a l'échantillon (mesure par un voltmètre) et on mesure l'intensité de courant qui traverse l'échantillon pour le bais d'un picoampéromètre sont lies à l'ordinateur.

Le montage utilisé est montré dans la figure suivant:



**Figure 5.9** Mesure de la résistivité en fonction de la température.

# ***Chapitre 6:***

***Résultats et discussions :***

## ***Résultats et discussions :***

### **6.1. Introduction :**

Dans ce chapitre ; nous présentons les résultats expérimentaux des diagrammes de diffraction des rayons X de nos échantillons:  $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $y=0.2$ ,  $y=0.5$ ,  $y=0.8$  et  $y=0.9$ ) afin d'identifier la structure de chaque échantillon.

Les composées  $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  utilisés comme matériaux cathodiques dans ce modèle de batteries Lithium-ion. Au-delà caractérisation structurale « moyenne » obtenue par la méthode de diffraction des rayons X, la connaissance de la structure de tels matériaux à l'échelle locale revêt une importance particulière pour la compréhension de leur comportement électrochimique [2].

Comme les mesures expérimentales ne sont pas suffisantes, alors on a besoin d'effectuer un programme pour comparer les résultats calculés aux résultats mesurés. On a appris un programme DICVOL04; est une méthode d'essais et d'erreurs pour l'indexation automatique du diagramme de diffraction de poudres [26]. A l'aide de ce programme on a fait les calculs avec quatre échantillons pour déterminer la structure cristalline.

Ensuite nous présentons les principales techniques expérimentales utilisées pour les analyses quantitatives des spectres de diffraction.

### **6.2. Préparation de $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ :**

L'oxyde  $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  a été synthétisé directe a partir d'un mélange des oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et d'hydroxyde de lithium  $\text{LiOH}$  avec l'ajout du  $\text{NiO}$ . Pour obtenir des échantillons en faisant appel à une matrice conçue spécialement pour produire des pastilles, Puis les fritter à une température élevée ( $800^\circ\text{C}$ ) pendant 24 heures sous un vide atmosphérique [27].

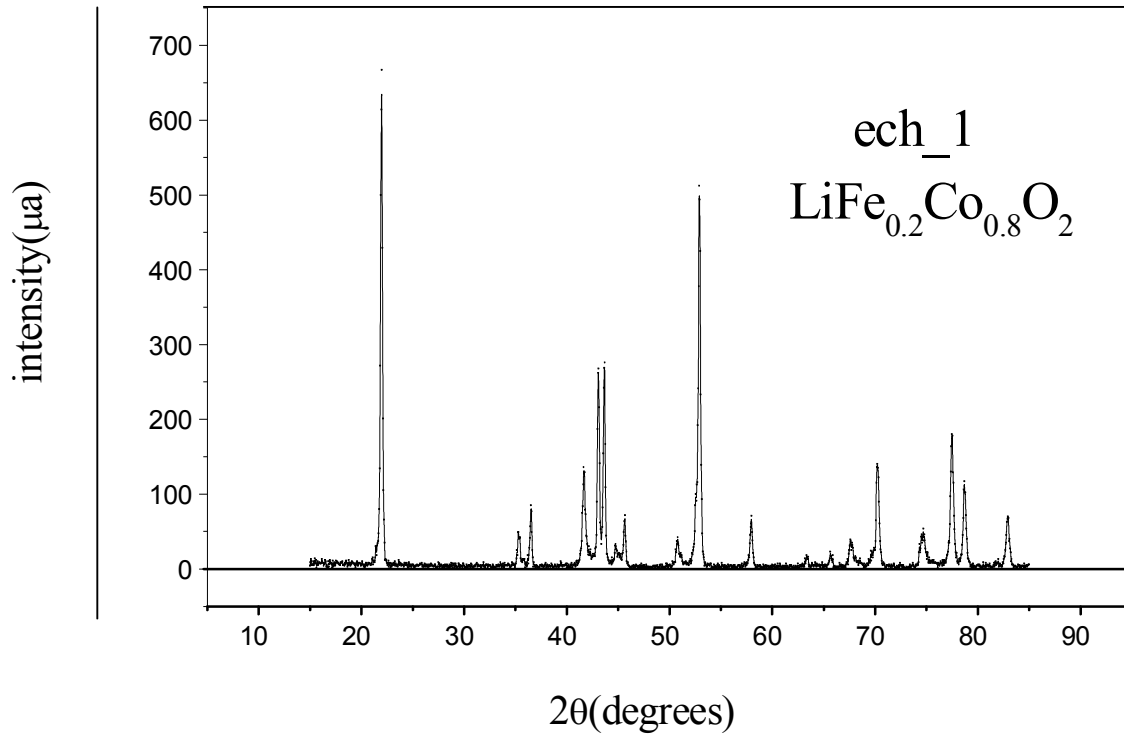
### **6.3. Résultats obtenus:**

#### **6.3.1. L'échantillon ech\_1 :**

L'échantillon d'électrode positive  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$  a été synthétisé à haute température présente des raies plus fines. Les spectres de diffraction par les rayons X ont été utilisés la radiation  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ). Dans ce cas les diffractogrammes sont tracés en fonction  $2\theta_{\text{Cu}}$ .

De cette façon, le diffractogramme obtenus est de qualité suffisante pour effectuer un affinement des paramètres structuraux par le programme DICVOL04. Cette phase présente un diffractogramme caractéristique d'une structure monoclinique.

La figure 6.1 présente les diffractogrammes des rayons X expérimentaux de l'échantillon  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ . Une comparaison des résultats obtenue de l'échantillon  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$  [\*] avec de ceux



de littérature [\*\*] est donnée dans le tableau (6.2).

$\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$		Structure
a = 4.291 Å		Monoclinique
b = 2.644 Å		
c = 4.212 Å		
$\beta$ (Degré) = 109.141		
$2\theta$ (ech_1)	d [Å] (ech_1)	(h k l)
21.990	4.041	(1 0 0)
36.500	2.461	(1 0 1)
43.060	2.100	(1-1 1)
43.660	2.073	(1 0 -2)
44.730	2.025	(2 0 0)
45.630	1.988	(0 0 2)
52.920	1.730	(2 0 -2)
57.970	1.590	(1 0 2)

Figure 6.1 Spectre de diffraction pour ech\_1.



70.230	1.340	(3 0 -2)
77.510	1.231	(2 0 2)
82.900	1.164	(1 2 1)

**Tableau 6.1 :** Les résultats de l'affinement par le programme DICVOL04 du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de la phase  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ .

	$\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ [*]	$\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ [**]
a (Å)	4.291	2.839
b (Å)	2.644	/
c (Å)	4.212	14.195
$\beta$ (Degré)	109.141	/
Structure	Monoclinique	Hexagonal
Méthode	DICVOL04	Rietveld

[\*] : Pour les résultats obtenus de l'échantillon ech\_1.

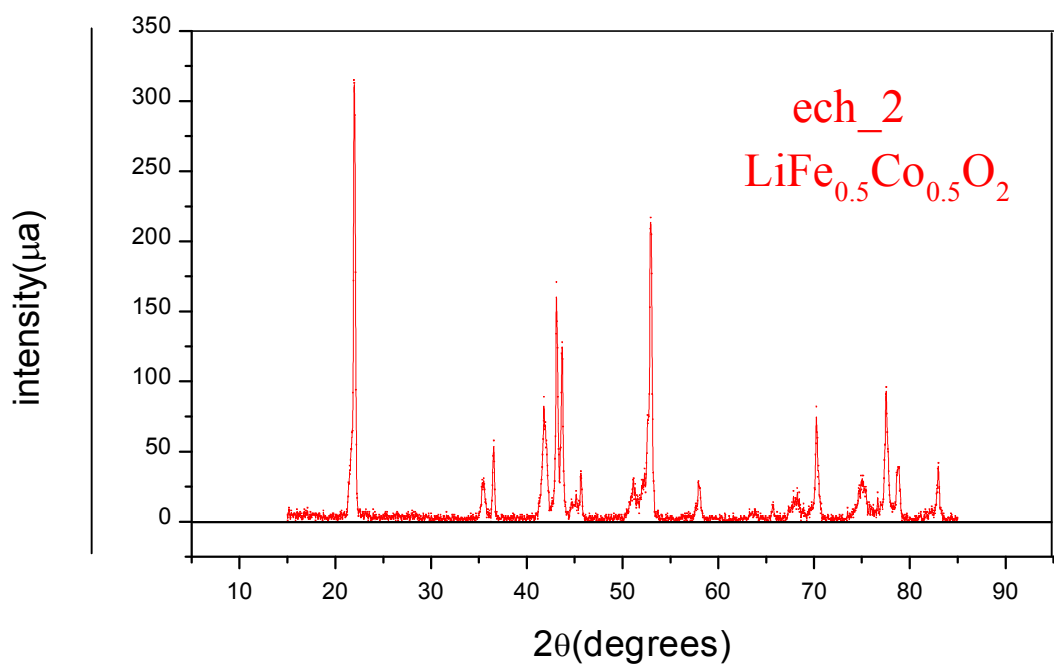
[\*\*] : Pour les résultats de la référence.

**Tableau 6.2 :** Comparaison des résultats obtenus [\*] avec ceux de littérature de l'échantillon ech\_1 [\*\*].

### 6.3.2. L'échantillon ech\_2:

L'échantillon d'électrode positive  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  a été synthétisé dans les mêmes conditions expérimentales de l'échantillon  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ . Le diffractogramme obtenu est de qualité suffisante pour effectuer un affinement des paramètres structuraux par le programme DICVOL04. Cette phase présente un diffractogramme caractéristique d'une structure monoclinique.

La figure 6.2 présente les diffractogrammes des rayons x expérimentaux de l'échantillon  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ . Une comparaison des résultats de l'affinement des paramètres structuraux par le programme DICVOL04 de l'échantillon  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  [\*] par rapport à nos échantillons  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ .



**Figure 6.2** Spectre de diffraction pour ech\_2.

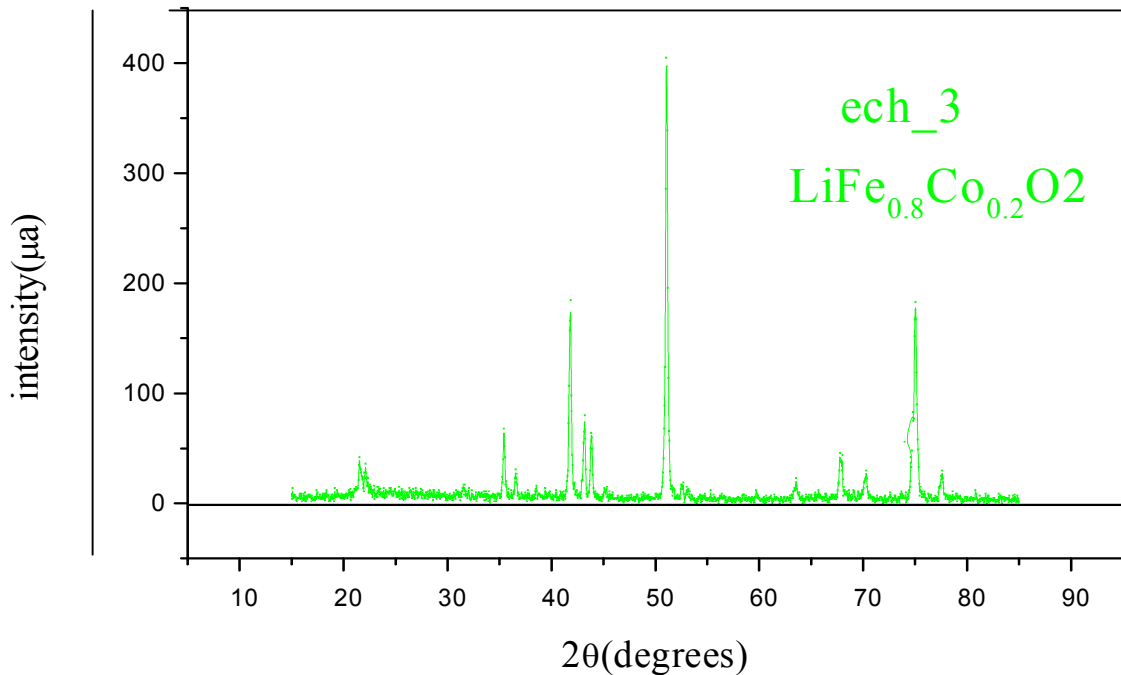
LiFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>		LiFe <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	
a = 6.368 Å°		a = 4.291 Å°	
Structure Monoclinique		Structure Monoclinique	
b = 2.558 Å°		b = 2.644 Å°	
c = 4.748 Å°		c = 4.212 Å°	
β (Degré) = 98.11		β (Degré) = 109.141	
2θ [°]	d [Å] <sup>[*]</sup>	2θ (ech_1)	d [Å] <sup>[*]</sup> (ech_1)
21.940	4.051	21.990	4.041
36.540	2.459	36.000	2.461
41.790	2.161	/	/
43.090	2.099	43.060	2.100
43.690	2.071	43.660	2.073
/	/	44.730	2.025
45.640	1.987	45.630	1.988
52.940	1.729	52.920	1.730
/	/	57.970	1.590
70.240	1.340	70.130	1.340
77.540	1.231	77.510	1.231
82.990	1.163	82.900	1.164

[\*] : Pour les résultats obtenus de l'échantillon ech\_1.

**Tableau 6.3 :** Comparaisons des résultats obtenus [\*] pour l'échantillon ech\_2 par rapport à nos échantillons ech\_1.

### 6.3.3. L'échantillon ech\_3 :

L'échantillon d'électrode positive  $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  a été synthétisé dans les mêmes conditions expérimentales de l'échantillon  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$  et  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ . Cette phase présente un diffractogramme caractéristique d'une structure monoclinique par le programme DICVOL04. La figure 6.3 présente les diffractogrammes des rayons x expérimental de l'échantillon  $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ . Une comparaison des résultats de l'affinement des paramètres structuraux par le programme DICVOL04 de l'échantillon  $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  [\*] par rapport à nos échantillons  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$  et  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ .



LiFe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>		LiFe <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>		LiFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	
Structure		Structure		Structure	
a = 4.214 Å° b = 3.207 Å° c = 2.457 Å° β (Degré) = 92.922		a = 4.291 Å° b = 2.644 Å° c = 4.212 Å° β (Degré) = 109.141		a = 6.368 Å° b = 2.558 Å° c = 4.748 Å° β (Degré) = 98.110	
2θ [°]	d [Å] [°]	2θ (ech_1)	d [Å] (ech_1)	2θ (ech_2)	d [Å] (ech_2)
/	/	21.990	4.041	21.940	4.051
35.39	2.536	36.000	2.461	36.540	2.459
41.84	2.159	/	/	41.790	2.161
43.84	2.094	43.06	2.100	43.09	2.099
/	/	43.66	2.073	43.69	2.071
/	/	44.73	2.025	/	/
/	<b>Figure 6.3</b> Spectre de diffraction pour ech_3.				1.987
51.05					1.729
/	/	57.97	1.590	/	/
/	/	70.13	1.340	70.24	1.340
70.29	1.339	77.51	1.231	77.54	1.231
75.04	1.265	77.51	1.231	77.54	1.231
/	/	82.900	1.164	82.99	1.163

[\*] : Pour les résultats obtenus de l'échantillon ech\_1.

**Tableau 6. 4 :** Comparaisons des résultats obtenus [\*] pour l'échantillon ech\_3 par rapport à nos échantillons ech\_1 et ech\_2.

#### 6.3.4. L'échantillon ech\_4 :

L'échantillon d'électrode positive LiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> a été synthétisé dans les mêmes conditions expérimentales de l'échantillon LiFe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> et LiFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> et LiFe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>. Cette phase présente un diffractogramme caractéristique d'une structure monoclinique par le programme DICVOL04.

La figure 6.4 présente les diffractogrammes des rayons x expérimentaux de l'échantillon LiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>. Les résultats de l'affinement des paramètres structuraux par le programme DICVOL04 sont reportés dans le tableau (6.4).

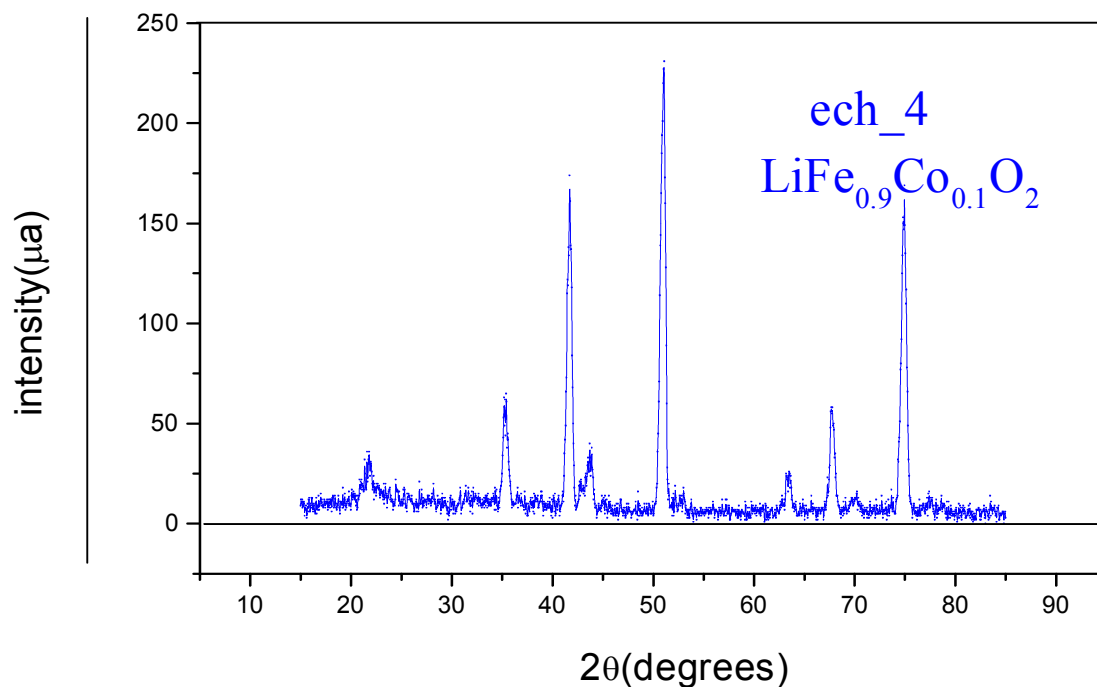


Figure 6.4 Spectre de diffraction pour ech\_4.

paramètre	LiFe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>
a <sub>max</sub> (Å°)	4.835
b <sub>max</sub> (Å°)	4.835
c <sub>max</sub> (Å°)	4.835
B <sub>min</sub> (Degré)	90.000
B <sub>max</sub> (Degré)	95.000

Tableau 6.5 : Paramètre de maille de l'échantillon ech\_4 (LiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>).

## 6.4. Discussion des résultats :

Dans ce travail, les quatre échantillons (LiFe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, LiFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, LiFe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> et LiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>) ont été synthétisés dans une conditions sont presque semblables comparés à ceux de la littérature [27]. Les spectres de diffraction par les rayons X ont été utilisés la radiation K<sub>α</sub> du cuivre ( $\lambda=1.5418\text{Å}$ ) et dans tous les cas les diffractogrammes sont traces en fonction  $2\theta_{\text{Cu}}$ .

### 6.4.1. Étude par diffraction des rayons X :

#### a- la phase LiFe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>:

Le diffractogramme X de l'échantillon ech\_1 (LiFe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>) obtenu a été synthétisée à haute température. Ce composé cristallise dans le système monoclinique par le programme DICVOL04, les

paramètres de la maille sont ( $a = 4.291 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.644 \text{ \AA}$  et  $c = 4.212 \text{ \AA}$ ). Les résultats obtenus de l'échantillon (ech\_1) sont contraires par la littérature, pour la phase  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$  hexagonal par la méthode de Rietveld, les paramètres de la maille sont

( $a_{\text{hex}} = 2.839 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{hex}} = 14.195 \text{ \AA}$ ) [28].

Afin de suivre les évolutions structurales intervenant au cours de la charge électrochimique, nous avons enregistré les diffractogrammes X de phases  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$  ( $y=0.2$ ) partiellement désintercalées.

#### **b- La phase $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ :**

Les diffractogrammes X des l'échantillons ech\_2 ( $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ) obtenus a été synthétisé dans des conditions sont presque semblables comparés à ceux de l'échantillon ech\_1. Ces composées cristallisent dans le système monoclinique, les paramètres sont

( $a = 6.368 \text{ \AA}$ ,  $b = 2.558 \text{ \AA}$  et  $c = 4.748 \text{ \AA}$ ).

Tous les matériaux présentent des raies de diffraction fines, attestant de la conservation de la cristallinité au cours de la charge.

#### **C- La phase $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ :**

Les diffractogrammes X des l'échantillons ech\_3 ( $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ) obtenus a été synthétisé dans des conditions presque semblables comparés à ceux des échantillons ech\_1 et ech\_2. Ces composées cristallisent dans le système monoclinique. Les paramètres sont

( $a = 4.214 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.207 \text{ \AA}$  et  $c = 2.457 \text{ \AA}$ ), Ce qui présent des raies de diffraction fines, attestant de la conservation de la cristallinité au cours de la charge.

#### **d- La phase $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ :**

Les diffractogrammes X des l'échantillons ech\_4 ( $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ) obtenus a été synthétisé dans une conditions sont presque semblables comparés à ceux de Les échantillons ech\_1, ech\_2 et ech\_3. Ces composées cristallisent dans le système monoclinique.

Les paramètres sont ( $a_{\text{max}} = 4.835 \text{ \AA}$ ,  $b_{\text{max}} = 4.835 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{max}} = 4.835 \text{ \AA}$ ), Ce qui présent des raies de diffraction fines, attestant de la conservation de la cristallinité au cours de la charge.

- Ils ont étudié plusieurs phases  $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  en faisant varier le taux de fer de 0.2 à 0.9. Plus le taux de cobalt diminué dans ces phases.

D'après les résultats obtenue dans le tableau 6.4, on remarque que la diffraction de l'échantillon (ech\_1) présente 11 pics et l'autres sont atténués. On peut faire les mêmes remarques pour les autres échantillons (ech\_2), (ech\_3) et (ech\_4). C'est-à-dire quelques pics sont présents et très proches des ceux dans l'échantillon ech\_1, les autres sont eux aussi un peu décalés.

-Nous avons utilisé le programme DIGVOL04 pour déterminer la structure des différents échantillons. Alors les paramètres structuraux sont reportés dans le tableau au suivant.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (Degré)	$\beta_{\min}$ (Degré)	$\beta_{\max}$ (Degré)
LiFe <sub>0.2</sub> Co <sub>0.8</sub> O <sub>2</sub>	4.291	2.644	4.212	109.141	/	/
LiFe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	6.368	2.558	4.748	98.110	/	/
LiFe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	4.214	3.207	2.457	92.922	/	/
LiFe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	4.835	4.835	4.835	/	90.000	95.000

**Tableau 6.6** : Paramètres de mailles des échantillons LiFe<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> (y = 0.2, y = 0.5, y = 0.8 et y = 0.9).

- Le tableau 6.5 démontrent que les paramètres de maille changent lors de la désintercalation électrochimique du lithium qui induit des changements de symétrie du cristal. Cette transformation structurale de les échantillons LiFe<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> (y = 0.2, y = 0.5, y = 0.8 et y = 0.9) pour l'existence des déformations sur la structure lorsque les processus du traitement thermique. Dans ce cas les composés ne sont pas stables.

# LiFe<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>

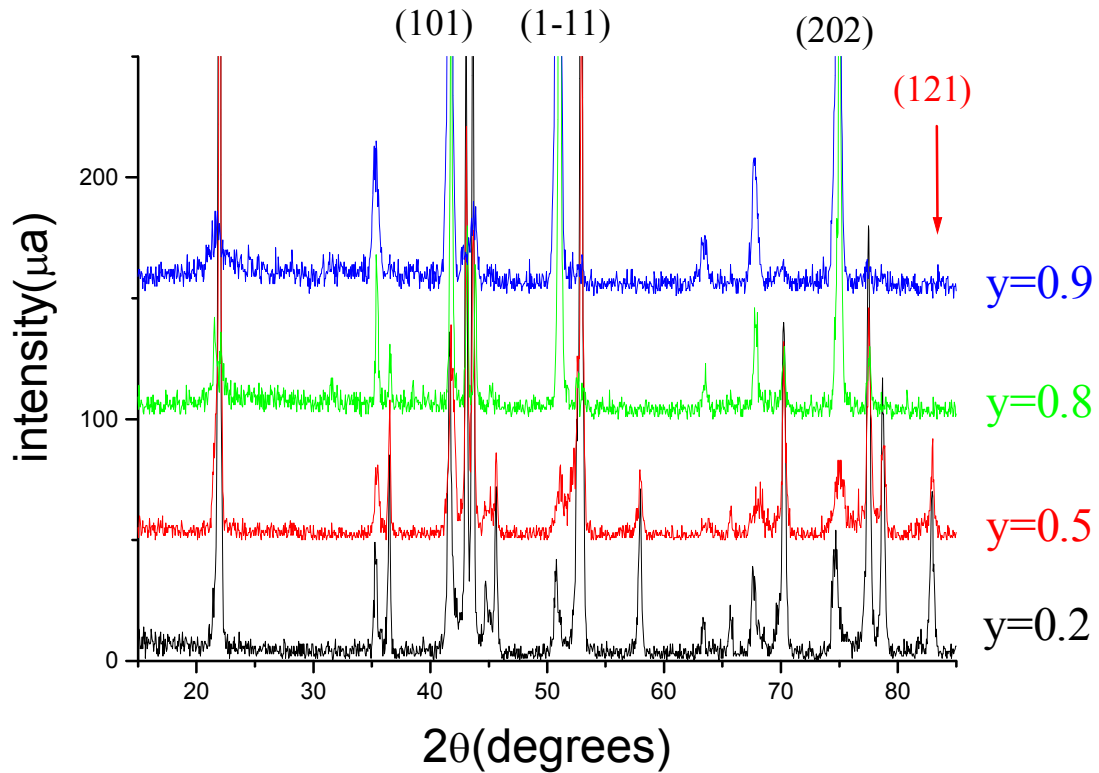


Figure 6.5 Les spectres des différents échantillons assemblés.

On peut expliquer la figure présentée ci-dessus par le changement du paramètre  $y$ . Et d'autre terme et par conséquent que le taux du fer augmente et celui du cobalt diminue il a une phase qui se crée riche en cobalt pour ( $y=0.2$  et  $y=0.5$ ) et une autre moins riche pour ( $y=0.8$  et  $y=0.9$ ). On remarque aussi que quelques pics sont présents dans les mêmes positions et les autres ont disparu. D'après le tableau 6.2 et par comparaison entre les quatre échantillons on remarque 3 plans de réflexion qui sont (101), (1-11) et (202). On peut apercevoir qu'il y a un pic du plan (121) pour l'échantillon (ech\_1), (ech\_2) et une disparition pour les autres échantillons (ech\_3), (ech\_4).

## 6.4.2. Discussion générale <conclusion> :

On a utilisé un programme DICVOL04 pour faire nos calculs. À l'aide de ce programme on a fait les calculs avec quatre échantillons pour déterminer la structure cristalline.

Les résultats déduits de notre étude, les quatre échantillons ( $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ ,  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{LiFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  et  $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ) ont été synthétisés dans des conditions presque semblables. Les



spectres de diffraction par les rayons X ont été utilisés la radiation  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ). Ces composés cristallisent dans le système monoclinique.

Tous les matériaux présentent des raies de diffraction fines, attestant de la conservation de la cristallinité au cours de la charge, ils ont étudié plusieurs phases  $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  en faisant varier le taux de fer de 0.2 à 0.9.

Et d'autre terme et par conséquent que le taux du fer augmente et celui du cobalt diminue dans ces phases. Les transformations structurales de les échantillons  $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $y=0.2$ ,  $y=0.5$ ,  $y=0.8$  et  $y=0.9$ ) lors de la désintercalation électrochimique du lithium qui induit des changements de symétrie du cristal. Dans ce cas les composés ne sont pas stables pour l'existence des déformations sur la structure lorsque les processus du traitement thermique.

Dans ce chapitre, nous utilisons le programme DICVOL04 pour des déterminations de structure sur poudre. Si ce programme ne vous sort pas la solution et que vous comprenez pourquoi, vous aurez acquis ce que l'on appelle "de l'expérience". Pourquoi tous ces conseils ? Cette étape est l'une des plus difficiles à franchir ! Sachant que la correction finale sera prise en charge à l'affinement global du spectre par la méthode de Rietveld; cette méthode donne des résultats fiables avec une bonne précision [26]. Dans ce cas, nous présentons les principales techniques expérimentales utilisées pour les analyses quantitatives des spectres de diffraction.

## 6.5. Techniques expérimentales :

### 6.5.1. Stratégies des déterminations structurales sur poudre :

Pour les analyses quantitatives des spectres de diffraction, nous avons utilisé le logiciel Full Prof (LLB Saclay). Ce logiciel a été développé pour l'affinement des données de diffraction de rayons X ou des neutrons par la méthode Rietveld et consiste à comparer un spectre théorique corrigé qui tient compte des données expérimentales avec un spectre expérimental. Autrement dit, il fait une correction du spectre expérimental tout en tenant compte des différents facteurs : facteur de forme, facteur de polarisation de Lorentz, de l'angle de diffraction, de l'intensité diffractée, de la largeur à mi-hauteur, etc.

L'affinement par la méthode de Rietveld est basé sur le principe statistique des **moindres carrés** en minimisant la fonction suivante :

$$M = \sum_i w_i (y_{obs} - y_{cal})^2 \quad (6-1)$$

Dans laquelle  $w_i$  représente le poids statistique affecté à chaque point de mesure avec :

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_{obs})} \quad (6-2)$$

Où  $\sigma^2(y_{obs})$ : la variance

$y_{obs}$  : L'intensité mesurée pour un angle de diffraction  $2\theta_i$

$y_{cal}$  : L'intensité calculée pour l'angle  $2\theta_i$

$$y_{cal} = y_{iBF} + S \sum_h L_k F_k^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) A_k P_k \quad (6-3)$$

Avec :

- $y_{iBF}$  intensité du fond continu.
- $P_k$  fonction décrivant éventuellement l'orientation préférentielle des grains.
- $A_k$  fonction d'asymétrie.
- $2\theta_k$  angle de diffraction pour la réflexion h.
- $2\theta_i$  angle de diffraction pour l'abscisse i.
- $\Omega(x)$  fonction de profil pour la réflexion h tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux.
- $F_k$  facteur de structure.
- $L_k$  correction de Lorentz - Polarisation et multiplicité de la réflexion.
- S facteur d'échelle.

Les principaux paramètres qui peuvent être affinés sont:

✚ Les paramètres structuraux.

- Paramètres de maille.
- Positions atomiques.
- Taux d'occupation.
- Facteurs de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.

✚ Les paramètres de profil des raies:

- $\eta_0$  est une fonction de type pseudo-Voigt. Dans ce cas  $\eta_0$  représente la proportion de Gaussienne et Lorentzienne

$$\Omega = \eta L + (1 - \eta_0) G \quad (6-4)$$

- U, V, et W paramètres de variation, de la largeur à mi-hauteur LMH (FWHM),

dépendants de la résolution instrumentale.

$$FWHM^2 = U \tan 2\theta + V \tan \theta + W \quad (6-5)$$

Où

$$U = \frac{4(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \beta^2 + \alpha_2^2 \beta^2)}{\tan 2\theta_M (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + 4\beta^2)}$$

$$V = \frac{-4\beta^2 (\alpha_1^2 + 2\beta^2)}{\tan 2\theta_M (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)}$$

$$W = \frac{\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 4\beta^2 (\alpha_3^2 + \alpha_3^2)}{(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + 4\beta^2)}$$

- Paramètres d'asymétrie des raies intervenant dans la fonction  $A_k$ .

✚ Les paramètres du fond continu :

- Le fond continu peut être décrit par un polynôme de degré 5 en  $2\theta$ .

Des facteurs de confiance permettent de suivre la qualité de l'affinement après chaque cycle.

Néanmoins, l'examen visuel du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental reste le meilleur moyen de détection d'anomalies et d'indication sur les corrections à apporter. Les facteurs d'accord de profil sont:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs}}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}}$$

$$CR_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{ical} - y_{iBF}}$$

$$CR_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{iBF})^2}}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_I w_i y_{iobs}^2}} ; Ch_{i2} = \left( \frac{R_{WP}}{R_{exp}} \right)^2$$

Et le facteur d'accord de structure est :  $R_B = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcal}|}{\sum_k I_{kobs}}$  ; avec

$I_{kobs}$  : L'intensité intégrée de la raie k.

Dans les notations ci-dessus,  $N$  est le nombre de points utilisés dans l'affinement,  $P$  est le nombre de paramètre variable,  $C$  est le nombre de contraintes et  $N - P + C$  représente donc le nombre de degrés de liberté du système [29].

### **6.5.2. Conclusion :**

Nous avons utilisé le logiciel Full Prof (LLB Saclay) pour l'affinement des données de diffraction de rayons X par La méthode de Rietveld, permet de comparer du spectre théorique corrigé qui tient compte des données expérimentales avec un spectre expérimental. Cette méthode repose sur une minimisation par la méthode des moindre carré de la différence entre les intensités observées et calculées pour une hypothèse structurale, affectées de leurs poids statistique [29]. Cette méthode permet alors de minimiser l'impact des erreurs expérimentales en ajoutant de l'information dans le processus de mesure.

La diffraction des rayons X par les poudres permet d'identifier des phases connues par comparaison des diagrammes obtenus avec des bases de données, de déceler la présence d'impureté ou de tester la cristallinité du matériau. Quantitativement, elle permet la détermination des structures cristallines [30].

Le travail n'a pas été achevé pour des contraintes de temps.

# ***Conclusion générale :***

## ***Conclusion générale :***

Ce travail fait partie d'une meilleure compréhension du fonctionnement des batteries rechargeables lithium-ion et l'amélioration de leurs performances.

La première partie de ce travail est consacrée à la technique de fabrication de thermocouple de type K pour la mesure de températures hautes ( $-270\text{ C}^\circ \rightarrow 1370\text{ C}^\circ$ ) et technique de fabrication de four. Pour commander la température du four en utilisant un contrôleur de type SA 200.

La seconde partie a été consacrée pour mesurer la résistivité électrique en fonction de température par la technique de deux pointes et la technique des quatre pointes et on a discuté les résultats à partir de loi d'ohm.

Dans une troisième partie de ce travail nous avons caractérisé nos échantillons par la méthode de diffraction des rayons X dans des conditions presque semblables comparés à ceux de la littérature [27].

Les spectres de diffraction par les rayons X ont été utilisés, la radiation  $K_\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1.5418\text{ \AA}$ ), la connaissance de la structure de tels matériaux à l'échelle locale revêt une importance particulière pour la compréhension de leur comportement électrochimique.

Les diffractogrammes X de toutes les phases  $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  ( $y = 0.2, y = 0.5, y = 0.8$  et  $y = 0.9$ ) ont été analysés par le programme DICVOL04 afin de déterminer les paramètres structuraux pour les quatre échantillons. Nos résultats nous ont informés que nos échantillons présentent une structure monoclinique quel que soit le taux de cobalt.

Et finalement, on fait une comparaison entre les résultats obtenus des quatre échantillons avec ceux de littérature. Nos résultats nous ont informés que nos échantillons présentent une structure monoclinique tout est contraire avec ceux de littérature [28]. Cette transformation structurale des échantillons lors de la désintercalation électrochimique du lithium qui induit des changements de symétrie du cristal. Dans ce cas les composés ne sont pas stables pour l'existence des déformations sur la structure lorsque les processus du traitement thermique.

## Bibliographie :

- [1] [http : //fr. wikipedia. Org / wiki / Accumulateur\\_ c3 % A9 Lectrique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Accumulateur_c3_A9_Lectrique)
- [2] M. Stéphane LEUASSUR, contribution à l'étude des phases  $\text{Li}_x(\text{Co}; \text{M}) \text{O}_2$  entant que matériaux d'électrode positive des batteries Li-ion. Effets combinés de la surstoéchiométrie en lithium et de la substitution (M=Ni, Mg), thèse de doctorat, Bordeaux (2001).
- [3] M. B. Armand, Intercalation electrodes, plenum press, Materials for advanced Batteries (1980).
- [4] A. De Guibert; L'actualité chimique, 1998, 3, 15.
- [5] Pdf, cooperative Lithium – ion Insertion Mechanisms in cathode Materials for Battery Applications, By HELEN BJÖRK, Acta UNIVERSITATIS UPSALIENSIS UPPSALA 2002.
- [6] H.Takeshita, in 8 Th international seminars & Exhibition on primary & Secondary Batteries, Fort Lauderdale, Florida (USA), 2001.
- [7] Y.BOUZIANE, thèse de doctorat, université de marie curie paris UI France (1997).
- [8] D.Carlier-Larregaray, contribution à la caractérisation de matériaux d'électrode positive  $\text{O}_3\text{-LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$  et  $\text{O}_2\text{-LiCoO}_2$  RMN et calculs abinitio, thèse de doctorat, Bordeaux.
- [9] [http: // en. Wikipedia. Org / wiki / Battery- \(electricity\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_(electricity))
- [10] I.Buchman, Quand la batterie a-t-elle été inventée? , Electronics Inc. (2002).
- [11] [http: // aviatechno.free.fr/thermo/ thermo 00.php](http://aviatechno.free.fr/thermo/thermo_00.php)
- [12] <http://www.facstaff.bucknell.edu/mastascu/elessoushtml/sensors/thermcpl.html>
- [13] Practical Temperature Measurements, Application Note 290.
- [14] I.Ouarts, Préparation et caractérisation par la diffraction des rayons X des composé  $\text{LiFe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ , Mémoire de magister, (2003)
- [15] [http : // www.ens-lyon.fr/lst/WEBHP/diffraction X.html](http://www.ens-lyon.fr/lst/WEBHP/diffraction_X.html)
- [16] [http:// www. Culture. Gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/diffr\\_1.htm](http://www.Culture.Gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/diffr_1.htm)
- [17] <http://www.sgk-sscr.ch/w3cerny/Methodes-diffraction-poudres-IE-fichiers/Frame.htm>
- [18] [http:// www .chez.com/deuns/Sciences/drx/drxl.html](http://www.chez.com/deuns/Sciences/drx/drxl.html)
- [19] [Cristallo.epfl.ch/3cycle/cours-bloch07/Rietveld\\_F.pdf](http://Cristallo.epfl.ch/3cycle/cours-bloch07/Rietveld_F.pdf)
- [20] The Rietveld Method. Ed. by R. A. Young. Oxford University Press, 1993.

- [21] Rietveld refinement guidelines. L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E.Cox, D. Louër & P. Scardi. *Journal of Applied Crystallography*, (1999) 32, 36-50.
- [22] [www.directindustry.fr/Fabricant-industriel/regulateur-temperature-60923.html](http://www.directindustry.fr/Fabricant-industriel/regulateur-temperature-60923.html)
- [23] TC on line, *Mesure et Régulation de Température*, 2003.
- [24] <http://en.wikipedia.org/wiki/solid-state-Relay>
- [25] <http://www.yeint.vu/Supliers/celduc/pdf/Guide> GB.pdf
- [26] <http://pcb.4122.univ-lemans.fr/iniref/progmeth>
- [27] R. Alcantara, P. Lavela, C. P. Vicente J.L. Tirado, J. Olivier-Fourcade et J. C. Jumas, *Solid State Com.* 115, 1-6 (2000).
- [28] R. Alcantara, P. Lavela, C. Pérez Vicente, J.L. Tirado, J.Olivier-Fourcade, J.C.Jumas, *Solide State Communication* 115 (2000) 1-6.
- [29] <http://Scdurca.univ-reims.fr/exl-doc/GED> 0000004.pdf
- [30] [http:// www.oboulo.com/determination+affinement+structures+crystallines](http://www.oboulo.com/determination+affinement+structures+crystallines)