

028

Mémoire de Magister

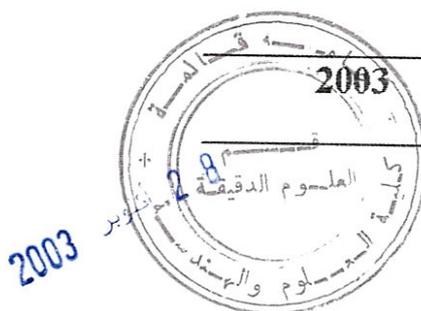
Présenté à l'Université de Guelma
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie

Département de : Sciences Exactes
Spécialité : Physique de la matière condensée

Présenté par : OUARTSI Ibticem

Préparation et caractérisation par la diffraction des rayons X des composés $\text{LiFe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$

Sous la Direction du : Professeur BOUFELFEL Ahmed



Soutenu le: 30/09/2003



Devant Le Jury :

PRESIDENT : Bennecer Badis

M.C. Université de Guelma

Rapporteur : Ahmed Boufelfel

Prof. Université de Guelma

Examineurs : Djeroud Sacia

M.C. Université de Guelma

Belfarhi Ibrahim

C.C. Université de Guelma

INVITE Douakha Nouredine

C.C. Université de Guelma

Remerciements :

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique à l'université du 8 mai 1945 à Guelma, sous la direction et l'orientation du pr. Ahmed Boufelfel que je voudrais remercier sincèrement d'avoir accepté de diriger ce travail avec beaucoup d'enthousiasme, d'attention et de disponibilité. J'ai pu apprécier durant ces trois années ses larges compétences, son esprit critique et sa culture scientifique.

Bien au-delà de mes remerciements je lui adresse toute ma reconnaissance.

Je remercie très sincèrement Dr. B. Bennecer, maître de conférence à l'université de Guelma, d'avoir accepté de présider le jury.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à M^{me} S. Djeroud, maître de conférence à l'université de Guelma de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Dr. B. Belfarhi, chargé de cours à l'université de Guelma de participer à ce jury de thèse.

Je voudrais remercier aussi Dr. N. Douakha chargé de cours à l'université de Guelma pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi aux responsables de l'atelier du mécanique et en particulier Mimed et Aziz. Et je ne peu manquer de remercier M A.

Jemouchi pour son aide précieuse.

Tous mes remerciements les plus sincères vont aussi à M^{me} L. Boufelfel pour son aide et ces conseils précieux.

Je n'oublierais Jamais ce que mes collègues ont fait pour m'aider et me soutenir, grâce à eux j'ai pu aboutir à ce travail. Je remercie de tout mon cœur :

C. Zanat pour sa patience. B. Mustapha pour sa disponibilité et sa gentillesse, A.

Hamza pour m'avoir aidé à construire les fours. Et je ne peux oublier de

remercier les fameux A. Larfi, et F. Azzouzi pour l'ambiance qu'ils ont créée. Je remercie vivement aussi K. Mezghiche et F. Kahlarasse.

Je tiens aussi à remercier mes deux autres collègues

N b

: F. Guenfoud et L. Mezhoudi.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents dont je ne trouve pas les mots afin de leurs exprimer à quel point je suis reconnaissante.

A mon mari Mohamed que je remercie énormément pour son aide et son soutien et surtout pour sa compréhension.

A mon fils adoré ISKANDAR, je le remercie pour sa patience et pour avoir supporter les nuits passées loin de moi.

A mes frères : Fateh, Amir et Chiheb eddine.

A mes amies : Mouna, Sabrina et ~~Abir~~.

SOMMAIRE

Chapitre 1 : introduction générale	1
Chapitre 2 : historique	5
Chapitre 3 : principe de frittage	8
3.1. Introduction	8
3.2. Description générale du phénomène	8
3.3. Formation de ponts	9
3.4. Densification et croissance des grains	9
3.5. formation de porosités fermées	10
3.6. force motrice du processus	10
3.7. énergie superficielle	10
3.8. effet de surfaces courbes	11
3.9. mécanisme de frittage	12
3.9.1. frittage en phase solide	12
3.9.2. frittage à l'état solide dans les systèmes à plusieurs composants	14
3.9.3. frittage en présence d'une phase liquide	16
3.9.3.1. mécanisme de densification d'une phase vitreuse	17
3.9.3.2. frittage d'une phase solide en présence d'une phase liquide	18
3.9.4. théorie électronique appliquée au frittage	18
3.9.5. influence de l'application d'une pression extérieure pendant le frittage	19
3.9.6. influence du pressage	20
Chapitre 4 : conception du système de pressage	21
4.1. partie mécanique	21
4.1.1. description générale	21
4.2. partie thermique	23
4.2.1. étalonnage du four	26
Chapitre 5 : élaboration des échantillons	30
5.1. introduction	30
5.2. mode opératoire	30
5.3. matériels utilisés	30
Chapitre 6 : diffraction des rayons X	34
6.1. introduction	34
6.2. définition de monocristal et poudre	34
6.3. intérêt de la diffraction X sur poudre et sur monocristal	34
6.4. la préparation	34
6.5. le déroulement de l'expérience	35
6.6. théorie géométrique de la diffraction	35
6.7. L'analyse des résultats	36
6.8. diffractomètre de Bragg Brentano	38
Chapitre 7 : Résultats et discussions	41
7.1. introduction	41
7.2. résultats obtenus	41
7.2.1. L'échantillon E ₁	41

7.2.2. L'échantillon E ₂	43
7.2.3. L'échantillon E ₃	43
7.2.4. L'échantillon E ₅	44
7.3. Discussion des résultats	45
conclusions et perspectives	48
références	49

Liste des figures

Figure 1. 1	Principe de fonctionnement d'une batterie rechargeable au lithium	2
Figure 3. 1	Formation de pont a partir de deux particules sphériques	9
Figure 3. 2	Modèle simplifié de deux sphères en voie de frittage (d'après Cizeron)	12
Figure 3. 3	Mécanisme d'évaporation condensation (d'après Cizeron)	13
Figure 3. 4	Mécanisme de diffusion superficielle (d'après Cizeron)	13
Figure 3. 5	Mécanisme de fluage visqueux (d'après Cizeron)	14
Figure 3. 6	Consolidation de sphère de la part d'un fuseau inerte (d'après Jouenne)	17
Figure 4. 1	Matrice Métallique	21
Figure 4. 2	Vue de face de la partie mécanique du système de pressage démonté	22
Figure 4. 3	Vue de face de la partie mécanique du système de pressage monté	22
Figure 4. 4	Four prêt à être utilisé	24
Figure 4. 5	Vue générale du modèle du chauffage pour nos pastilles	25
Figure 4. 6	Variation de la température en fonction du temps pour V= 25 volts	27
Figure 4. 7	Variation de la température en fonction du temps pour V= 50 volts	27
Figure 4. 8	Variation de la température en fonction du temps pour V= 75 volts	28
Figure 4. 9	Variation de la température en fonction du temps pour V= 100 volts	28
Figure 4. 10	Variation de la température en fonction du temps pour V= 125 volts	29
Figure 4. 11	Variation de la température en fonction du temps pour V= 150 volts	29
Figure 5. 1	Forme générale des pastilles élaborées	33
Figure 6. 1	Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un diffractomètre	35
Figure 6. 2	Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano	38
Figure 6. 3	Montage θ - θ et θ -2 θ	39
Figure. 6. 4	Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8	41
Figure 7. 1	Spectre de diffraction pour E ₁	41

Figure 7. 2 Spectre de diffraction pour E_2	42
Figure 7. 3 Spectre de diffraction pour E_3	43
Figure 7. 4 Spectre de diffraction pour E_5	44
Figure 7. 5 les spectres des différents échantillons assemblés	46

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Historique du développement d'une batterie	6
Tableau 5. 1 Les masses des oxydes métalliques pour chaque échantillon	32
Tableau 7. 1 Comparaison des résultats obtenus [*] avec ceux de la littérature de l'échantillon E ₁	42
Tableau 7. 2 Comparaison des résultats obtenus [*] avec ceux de la littérature de l'échantillon E ₂	43
Tableau 7. 3 Comparaison des résultats obtenus pour l'échantillon E ₃ par rapport à nos échantillons E ₁ et E ₂	44
Tableau 7. 4 Comparaison des résultats obtenus pour l'échantillon E ₅ par rapport à nos échantillons E ₁ et E ₂	45
Tableau 7. 5 Le paramètre de réseau c pour tous les échantillons	47
Tableau 7. 6 Le paramètre de réseau a pour tous les échantillons.....	47

Résumé :

Dans ce travail ; nous avons élaboré des échantillons formés à partir d'un mélange d'oxydes métalliques : Fe_2O_3 , Co_3O_4 et d'hydroxyde de lithium $LiOH$ par l'utilisation de la technique du frittage. Ces poudres sont mises sous forme de pastilles en utilisant une matrice pressée par une force de pression égale à 4 kN. La caractérisation structurale des échantillons élaborés est faite par la diffraction des rayons X dans la géométrie de Bragg Brentano. Ces résultats sont en accord avec ceux de R. Alcantara, et al. Où ces structure en multicouches avec les formules chimiques $LiFe_yCo_{(1-y)}O_2$ dont $0 \leq y \leq 0.9$ sont parfaitement identifiées.

Abstract :

In this work; The samples were prepared starting from a mixture of metallic oxides: Fe_2O_3 , Co_3O_4 and of hydroxide of lithium $LiOH$ by the use of the technique of sintering. . These powders were put in the form of pastilles using a matrix pressed by a compressive force equal to 4 kN. The structural characterization of the elaborate samples were made by the diffraction of x-rays in the geometry of Bragg Brentano. These results are in agreement with those of R. Alcantara et al. Where these multilayered structures with the chemical formulas $LiFe_yCo_{(1-y)}O_2$ whose $0 \leq y \leq 0.9$ are identified perfectly.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بإنتاج عينات مكونة انطلاقاً من الأكسيدات المعدنية التالية: Co_3O_4 , Fe_2O_3 و هيدروكسيد الليثيوم $LiOH$ نوضع هذه المساحيق على شكل أقراص مضغوطة باستعمال آلة مخصصة نطبق عليها قوة ضغط قدرها 4 ك.ن. المعالجة السينية في هندسة Bragg Brentano. هذه النتائج موافقة لنتائج R. Alcantara et al. أين تكون بنية متعدد الطبقات ذو الصيغة الكيميائية $LiFe_yCo_{(1-y)}O_2$ حيث $0.9 \geq y \geq 0$ معرفة جيداً.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

L'énergie, le soucis écologique sont devenus les domaines les plus pesants pour le 21^{ème} siècle comme ils sont étroitement liés au développement technologique.

La recherche pour que les sources d'énergie fournissent un style de vie meilleur a eu lieu depuis le début de la civilisation et les sources d'énergie ont employé ainsi une énergie nucléaire, solaire, etc.

Actuellement, la batterie Li- ion, la batterie hydrure métallique ont été acclamées comme des sources d'énergie avancées. De tous les systèmes possibles, la batterie Li-ion est considérée comme un chef dans le marché avec sa densité d'énergie élevée et son poids et volume miniatures [1].

La source d'énergie rechargeable et stable de plus de 500 cycles est un véritable contrat. Cette source d'énergie peut être fabriquée dans la taille s'étendant de quelques microns à une batterie à grande échelle, capable de fournir la puissance pour les mémoires d'ordinateurs, le matériel de transmission, les films cinématographiques de couleur et les véhicules électriques [1].

Les batteries au lithium utilisent des matériaux d'insertion pouvant accepter des ions Li^+ et des électrons de façon réversible aux électrodes positives et négatives. L'utilisation de matériaux carbonés comme matériau d'électrode négative fut proposée par Armand en 1980 [2], [3]. Ces matériaux, associés à des matériaux d'électrodes positive à haut potentiel de fonctionnement permettent d'obtenir des batteries présentant des tensions de fonctionnement jusqu'à 4 volts et des valeurs d'énergies massique et volumique élevées (100-130 Wh/Kg et 200-300 Wh/L) [4].

-Comment fonctionnent de telles batteries ?

Principe de fonctionnement d'une batterie rechargeable au lithium :

Lors de la décharge de l'accumulateur, le lithium relâché par l'électrode négative sous forme ionique Li^+ migre à travers l'électrolyte conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique). Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La densité d'énergie massique libérée par ces réactions est à la fois proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et à la quantité de lithium qui se sera intercalée dans le matériau d'insertion. Elle est également inversement

proportionnelle à la masse totale du système. Or le lithium est en même temps le plus léger (avec une masse molaire atomique de 6,94 g) et le plus réducteur des métaux.

Les systèmes électrochimiques qui l'emploient peuvent atteindre des tensions de 4 V, contre 1,5 V pour les autres systèmes. Il permet ainsi aux batteries au lithium d'offrir les plus importantes densités d'énergie massique et volumique (typiquement 140 Wh/kg et 260 Wh/l), supérieures en moyenne de plus de 50 % à celles des batteries conventionnelles.

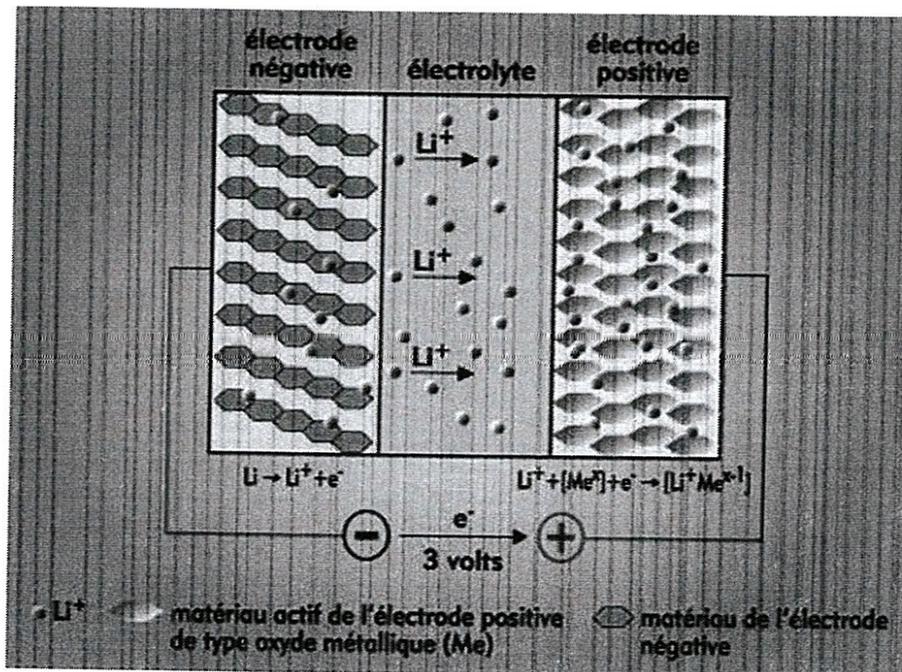


Figure 1. 1 Principe de fonctionnement d'une batterie rechargeable au lithium [5]

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium est le même selon qu'est utilisée une électrode négative de lithium métallique ou à base de carbone. Dans ce deuxième cas, la filière technologique est appelée lithium-ion, car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur.

Une autre question d'autant plus importante se pose aussi sur l'intercalation des ions du lithium dans le réseau cristallin du matériau actif de la cathode. En d'autres termes que faut-il entendre par structure intercalaire ?

On a depuis longtemps observé et étudié certains solides qui se présentent sous forme de feuillets : dans la nature, les micas sont un bon exemple de telles structures organisées en couches homogènes et stables dans un plan, mais faiblement liées entre elles dans la direction perpendiculaire. Des milles feuilles en quelques sortes.

Or on peut très bien concevoir qu'une espèce différente puisse venir s'insérer entre ces couches, quitte à les écarter un peu et créer ainsi une nouvelle structure. Si l'on arrive à

combiner cette opération de nature mécanique avec une réaction électrochimique libérant des électrons, on s'approche d'une solution élégante pour réaliser des générateurs primaires ou encore mieux secondaires si la réaction d'insertion se révèle réversible (on parlera alors d'intercalation) et peut être répétée sur un certain nombre de cycles.

Dans les accumulateurs à chimie d'intercalation, le métal qui constitue l'anode est le lithium (Li), intéressant à cause de la petite taille de ses atomes : les ions du lithium, atomes qui ont perdu des électrons lors de la réaction chimique avec l'électrolyte, peuvent aller s'intercaler dans une cathode aux feuillets très serrés, d'où une miniaturisation plus poussée de l'accumulateur.

Plus encore que cette anode au lithium, c'est la cathode où intervient l'intercalation, qui passionne les chercheurs. Si l'image des feuillets plans parfaitement empilés est commode pour la représentation imagée, ces chercheurs ont également exploré d'autres types de structures-hôte. Celles-ci peuvent en effet posséder une structure d'organisation préférentielle dans une dimension unique (fibres), dans deux dimensions (feuillets) et même dans trois dimensions (structures cristallines) [5].

La capacité de la batterie

Les performances d'un accumulateur sont quantifiées par plusieurs grandeurs, dont sa capacité Q (Ah) donnée par la formule :

$$Q = It = (F\Delta x / 3600)m$$

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 (96500 C),

Δx : 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 :

$$W = 1/m \int VI dt = FM / 3600 \int_{\Delta x} V dx$$

V (Volts) : tension du générateur [2].

Ce modeste travail a pour objectif d'élaborer et d'étudier les échantillons suivants : $\text{LiFe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ utilisés comme matériaux cathodiques dans ce modèle de batteries.

Le principe est de presser le mélange des oxydes à partir des quels notre échantillon est formé en faisons appel à une matrice conçue spécialement pour produire des pastilles, Puis les fritter à une température élevée (800°C) pendant 24 heures sous un vide primaire égal à 10^{-3} Torr, à l'aide de ce système nous procédons donc à l'élaboration de nos échantillons.

Dans une deuxième partie de ce mémoire, nous allons exposer l'historique des batteries rechargeables.

Dans la troisième partie nous allons rappeler en détail la technique suivie pour l'élaboration de nos échantillons qui est le frittage.

Nous avons consacré la quatrième partie à l'aspect pratique de ce travail qui consiste à la conception et la fabrication du système de pressage ainsi que la réalisation du four.

Dans la cinquième partie, nous avons évoqué l'obtention des échantillon $\text{LiFe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$.

Le sixième chapitre est consacré à l'étude de la structure cristalline de nos échantillons par le biais du rayon X en utilisant le diffractomètre de Bragg Brentano suivie.

Le septième chapitre est réservé à l'interprétation des résultats obtenus lors de la diffraction par les rayons X.

CHAPITRE 2 : HISTORIQUE

L'une des découvertes les plus importantes dans les 400 dernières années fut l'électricité. Vous pouvez vous poser la question: « Est-ce que l'électricité existe depuis si longtemps ? » La réponse est « oui » et peut-être même depuis beaucoup plus longtemps. Mais l'électricité ne devint utile qu'à la fin des années 1800.

Les premières méthodes de production d'électricité consistèrent à créer une charge statique. Alessandro Volta (1745-1827) inventa un dispositif connu sous le nom de « pistolet électrique » qui consistait en un fil électrique placé dans un bocal rempli de méthane sous forme gazeuse. En envoyant une étincelle électrique à travers le fil, le bocal se mettait à exploser. Par la suite Volta pensa utiliser cette invention pour essayer de fournir des communications interurbaines, mais vu le résultat obtenu il ne réussit bien sûr à envoyer qu'un seul bit... (explosif!) Un fil de fer supporté par des poteaux en bois devait être posé entre Como et Milan en Italie. Le fil à l'autre extrémité, devait aboutir dans un bocal rempli de méthane sous forme gazeuse. Au signal donné, une étincelle électrique devait être envoyée par le fil et provoquer une détonation signifiant un événement codé. Cette liaison de télécommunications ne fut jamais ée construite.

L'étape suivante de production d'électricité apparut grâce à l'électrolyse. Volta découvrit en 1800 qu'un flux continu de force électrique était possible lorsqu'on utilisait certains fluides conducteurs pour engendrer une réaction chimique entre des métaux. De plus Volta s'aperçut que la tension augmentait lorsque les piles voltaïques étaient empilées. Ceci conduisit à l'invention de la batterie.

Dès lors les expériences conduites ne se limitèrent plus à une brève démonstration d'étincelles ne durant qu'une fraction de seconde. Un écoulement apparemment continu de courant électrique était désormais disponible.

À l'époque, la France approchait un point culminant au niveau des progrès scientifiques et les idées nouvelles étaient accueillies à bras ouverts pour supporter le programme politique. Sur invitation,

Des nouvelles découvertes furent effectuées lorsque Sir Humphry Davy installa la plus grosse et la plus puissante batterie électrique dans les chambres fortes de la 'Royal Institution' de Londres. Il raccorda la batterie à des électrodes en charbon et produisit la première lumière

électrique. Comme il le fut rapporté par des témoins, sa lampe voltaïque à arc produisit « l'arc ascendant de lumière d'une brillance encore jamais vue ».

En 1802, le Docteur William Cruickshank conçut la première batterie électrique capable d'être produite en série. Cruickshank arrangea des feuilles carrées de cuivre soudées à leurs extrémités et intercalées avec des feuilles de zinc de même taille. Ces feuilles étaient placées dans une longue boîte en bois rectangulaire qui était ensuite refermée étanchement à l'aide de ciment. Des encoches à l'intérieur de la boîte permettaient de maintenir les plaques métalliques bien en place. La boîte était remplie d'une solution aqueuse salée (saumure) ou d'acide dilué. Jusqu'à une certaine époque toutes les batteries comportaient des éléments/accumulateurs primaires, ce qui voulait dire qu'elles n'étaient pas rechargeables. En 1859, Le physicien français Gaston Planté inventa la première batterie rechargeable. La batterie secondaire était basée sur un couple chimique acide plomb, qui est toujours utilisée de nos jours.

Historique du développement des batteries		
1600	Gilbert (Angleterre)	Etablissement des premières études sur l'électrochimie
1791	Galvani (Italie)	Découverte de « l'électricité animale »
1800	Volta (Italie)	Invention de la pile voltaïque
1802	Cruikshank (Angleterre)	Première production en série d'une batterie électrique Électricité produite par magnétisme
1820	Ampère (France)	Annonce de la Loi de Faraday
1833	Faraday (Angleterre)	Invention de la pile Daniell
1836	Daniell (Angleterre)	Invention de la batterie acide-plomb
1859	Planté (France)	Invention de la pile Leclanché
1868	Leclanché (France)	Élaboration de l'élément de pile sèche
1888	Gassner (É-U)	Invention de la batterie au nickel-cadmium
1899	Jungner (Suède)	Invention de la batterie au nickel-fer
1901	Edison (É-U)	Invention de l'électrode frittée (<i>sintered</i>)
1932	Shlecht & Ackermann (Allemagne)	Étanchéification réussie de la batterie NiCd
1947	Neumann (France)	Développement de la batterie alcaline primaire
Milieu années 60	Union Carbide (É-U)	Développement de la batterie acide-plomb à valve
Milieu années 70		Régulée
1990		Commercialisation de la batterie NiMH
1992	Kordesch (Canada)	Commercialisation de la batterie alcaline réutilisable
1999		Commercialisation de la batterie Li-ion polymère
2002		Production limitée d'une pile à combustible avec membrane à échange de protons (<i>PEM</i>)

Tableau 2.1 : Historique du développement d'une batterie.

Il est possible que la batterie date d'encore plus longtemps. On pense que les Parthes qui régnaient sur Bagdad (vers les années 250 avant J-C) utilisaient les batteries pour plaquer l'argent. On dit aussi que les Égyptiens réussirent à effectuer un dépôt électrolytique d'antimoine sur du cuivre il y a plus de 4300 ans.

La troisième méthode d'obtention d'électricité fut découverte relativement tard — l'électricité produite par magnétisme. En 1820, André-Marie Ampère (1775-1836) s'aperçut que des fils transportant un courant électrique étaient de temps en temps attirés l'un vers l'autre mais que parfois ils se repoussaient. En 1831, Michael Faraday (1791-1867) démontra comment un disque de cuivre pouvait produire le passage d'un courant électrique en permanence quand il était en rotation à l'intérieur d'un fort champ magnétique. Faraday et son équipe de recherche réussirent à produire une force électrique permanente tant que le mouvement entre une bobine et un aimant continuait.

En 1899, Waldmar Jungner, un Suédois, inventa la batterie au nickel-cadmium. En 1947, Neumann réussit à étanchéifier complètement l'accumulateur. Ces progrès conduisirent à la batterie moderne étanche au nickel-cadmium.

La recherche sur les batteries au NiMH commença dans les années 1970 mais les alliages d'hydrures métalliques étaient instables dans le contexte d'un accumulateur. Des nouveaux alliages d'hydrures furent développés dans les années 1980 qui améliorèrent leur stabilité. Le NiMH devint disponible commercialement dans les années 1990.

Les premières batteries primaires au lithium apparurent au début des années 1970. Des tentatives de développement de batteries rechargeables au lithium suivirent dans les années 1980 mais échouèrent à cause de problèmes de sécurité. Du fait que le lithium sous forme métallique est par nature très instable, particulièrement lors de la charge, la recherche donc s'est orientée vers des batteries à lithium non métallique utilisant des ions de lithium. Bien que légèrement inférieur en densité d'énergie que son homologue à lithium métallique, le Lithium-ion (Li-ion) ne présente pas de danger si certaines précautions lors de la charge et de la décharge sont prises. En 1991, Sony Corporation a commercialisé la première batterie au Li-ion.

Aussi « bizarres » et peu fiables que les premières batteries aient pu apparaître, nos descendants regarderont peut-être un jour la technologie d'aujourd'hui avec le même oeil critique que nous avons lorsque nous jugeons les expériences « primitives » conduites il y a 200 ans par nos prédécesseurs [6].

CHAPITRE 3 : PRINCIPE DE FRITTAGE

3.1. Introduction :

Avant de définir le processus de frittage, il est opportun de considérer le fait qu'aucune formule n'est à même de résumer tous les aspects théoriques et pratiques d'un phénomène si complexe et d'en délimiter le domaine d'existence, il est toute fois possible de définir par terme de frittage : « le processus de traitement thermique avec, ou sans application de pressions extérieures au moyen duquel un système de particules individuelles ou un corps poreux modifie quelques unes de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état de compacité maximale, c'est à dire vers un état de porosité nulle.

Mais cette définition n'est pas suffisante du fait qu'elle ne tient pas compte de la première phase du frittage à froid dans laquelle commence à se manifester, même si ce n'est que dans une faible mesure, quelques mécanismes qui contribuent à la densification du matériau à haute température. En outre, on peut remarquer que l'on a récemment essayé de nouvelles techniques pour la production de matériaux à base d'oxydes hautement réfractaires qui donnent un compactage comparable à celui qu'on peut obtenir par frittage, par exemple au moyen d'un choc mécanique à vitesse élevée et à des pressions spécifiques de façonnage à température ambiante.

Parmi les différentes caractéristiques physico-chimiques on choisit la porosité comme paramètre pour la description du processus de frittage des corps céramiques car les variations géométriques du matériau peuvent être interprétées par les variations de dimensions et de forme des pores.

Pour que les variations géométriques puissent se produire dans le matériau pendant le frittage plusieurs facteurs sont importants : la nature du matériau fritté ; oxydes simples ou mixtes ; présence de phase liquide ; ...etc. et les conditions de frittage : température ; temps ; atmosphère ; application de la pression et la difficulté d'en étudier directement le mécanisme obligent à fonder la description des phénomènes sur des modèles définis et particulièrement simples.

3.2. Description générale du phénomène :

lorsque deux ou plusieurs grains d'une substance à fritter sont mis en contact à une température choisie en fonction du type particulier du matériau on constate un ensemble de transformation que l'on peut habituellement schématiser par trois étapes

ceux ci ne représentent pas de points de séparation nets , le frittage étant un processus continu , mais il peut être assez utile de considérer cette simplification pour comprendre , au moins en première approximation , les différents mécanismes cinétiques du processus .

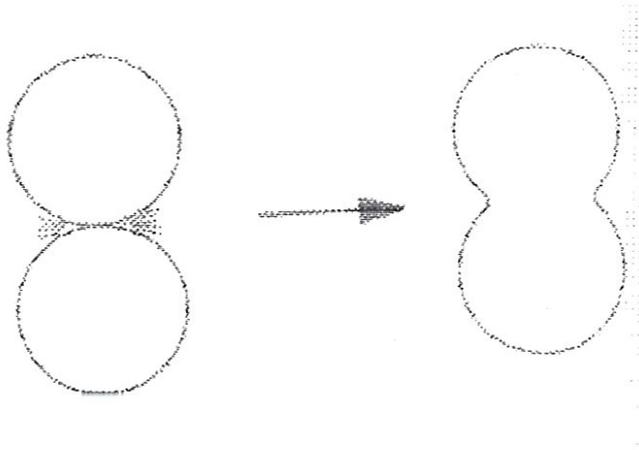


Figure 3. 1 formation de pont a partir de deux particules sphériques [7].

3.3. Formation de ponts (necking stage):

Ce stade a lieu lorsque les particules commencent à s'unir pour la formation de ponts, jusqu'à ce moment on n'a pas de croissance des grains ni de retrait macroscopique de l'échantillon, au point de vue expérimental il est possible de suivre cette première phase par l'intermédiaire de surface spécifique de l'échantillon.

3.4. Densification et croissance des grains :

Au fur et à mesure que le frittage se poursuit, on peut observer une croissance des grains, tandis que les particules commencent à perdre leurs identité, la formation des ponts progresse de telle façon qu'elle produit une structure tridimensionnelle dans laquelle les particules ont tendance à arrondir les arêtes et à former une structure poreuse. À ce stade, il s'agit d'une porosité continue ouverte et les joints des grains croisent pratiquement tous les pores. On atteint ainsi 80 à 90% environ de la densité théorique, au delà de cette valeur débute la formation de pores fermés qui mènent au stade final du frittage.

3.5. Formation de porosité fermée :

Les pores ont tendance à prendre des formes sphériques et à cause de la croissance des grains, à rester isolés dans la masse du produit, à ce moment, la vitesse de densification subit un ralentissement et le retrait de l'échantillon devient beaucoup moins marqué, de sorte qu'il est difficile de déterminer avec exactitude le moment où le processus de frittage peut être considéré comme terminé. S'il on atteint pas une densification complète, il arrivera un certain moment à partir duquel la continuation du traitement devient pratiquement inutile.

3.6. Force motrice du processus :

Afin que le matériau puisse donner lieu à un produit fritté, il est nécessaire qu'il y ait une force motrice, capable de conduire le système vers un état de stabilité thermodynamique maximale. Même si cette force est différente pour les différents états du processus. Pratiquement, toute fois, une condition de ce genre ne se vérifie jamais et l'on obtient une structure polycristalline qui dans des conditions particulières de frittage peut aussi avoir une porosité nulle. La tendance théorique actuelle pour la compréhension du mécanisme de frittage est de considérer comme force motrice du processus l'exés d'énergie libre superficielle présente dans un système finement dispersé, mais, au fur et à mesure que le frittage avance et que les ponts se forment, il faut considérer aussi le rôle joué par l'apparition de surface arrondies dans le système.

3.7. Energie superficielle :

Par définition, l'énergie superficielle spécifique σ_s est donné par :

$$\sigma_s = dE_{tot}/dA \quad (3-1)$$

Si le solide est homogène, l'énergie superficielle totale E_{tot} vaut :

$$E_{tot} = \sigma_s \int dA \quad (3-2)$$

A : la superficie totale.

Sur la base de cette définition, on peut alors déduire comment, en passant d'un corps de très grande dimensions (dont l'énergie superficielle peut être comme négligeable)

au même corps dans un état finement subdivisé, on doit obtenir un excès d'énergie superficielle considérable.

-les valeurs d'excès énergétique sont, naturellement $1/a$ aux dimensions des particules et deviennent sensibles pour des grosseurs de grains de $1 \mu\text{m}$ environ.

Si maintenant on réduit un matériau en particules de cet ordre de grandeur, il se pose le problème de disposer le système de telle façon qu'avec la diminution d'énergie superficielle pendant le frittage, il soit possible d'obtenir un corps avec porosité = 0, même si ce n'est pas toujours pratiquement réalisable. En effet, une poudre non tassée remplit seulement 10/12% du volume qu'elle occupe et si elle est chauffée, elle a tendance à diminuer son énergie superficielle en s'agrégeant en agglomérats séparés plutôt qu'en morceau unique.

En conséquence, pour obtenir un frittage convenable il est nécessaire de faire précéder le traitement thermique d'un compactage de la poudre par pressage.

3.8. Effet de surfaces courbées :

La courbure d'une surface peut être maintenue en équilibre en exerçant une certaine pression. Ainsi pour une goutte sphérique, l'énergie superficielle diminue en réduisant le rayon et doit être compensée à l'équilibre par l'énergie mécanique demandée pour comprimer la goutte. Si la différence de pression à travers la surface d'une goutte sphérique de rayon r est ΔP et l'énergie superficielle est σ_s , nous avons :

$$\Delta P dV = \sigma_s dA \quad (2-3)$$

V étant le volume et A la surface de la goutte. En substituant les valeurs géométriques relatives à une sphère, nous avons :

$$\Delta P = \frac{2\sigma_s}{r} \quad (2-4)$$

La tension d'une surface courbe est différente de celle d'une surface plane du même matériau.

Si l'interface solide-vapeur est plane, on peut définir la tension de vapeur P_0 en équilibre avec le solide à une température donnée.

Si l'interface est courbée, la tension de vapeur P_0 en équilibre avec le solide, varie en fonction de la courbure moyenne de la surface et elle est donnée par :

$$P_1 = P_0 + \Delta P \quad (2-5)$$

Avec :

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{-\sigma_s V_m}{RT r} \quad (2-6)$$

Où V_m = Volume moléculaire (volume atomique \times le nombre d'Avogadro) ;

σ_s = énergie spécifique superficielle ;

r = rayon de courbure.

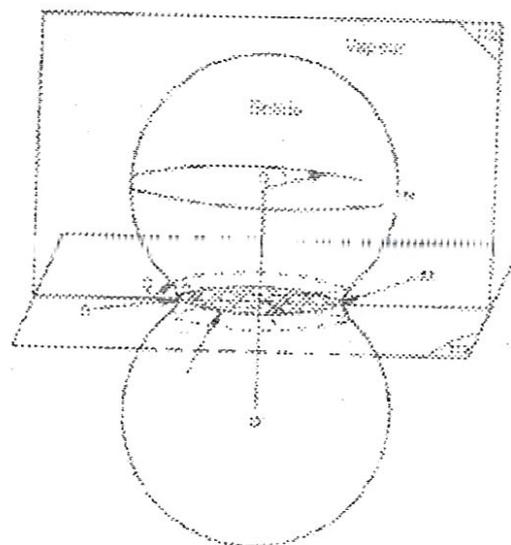


Figure 3. 2 Modèle simplifié de deux sphères en voie de frittage (d'après Cizeron) [7].

3.9. Mécanisme de Frittage :

Après avoir considéré les trois types principaux de force motrice, nous examinons maintenant les différents mécanismes proposés pour expliquer le processus de frittage, en traitant séparément les cas :

- a) frittage en phase solide ;
- b) frittage en présence d'une phase liquide ;
- c) frittage avec application d'une pression extérieure.

3.9.1. Frittage en phase solide :

Afin de déterminer les mécanismes qui gouvernent le transfert de matériau pendant le processus de frittage, et donc pour obtenir des données sur sa cinétique, on doit nécessairement avoir recours à l'étude de modèles très simplifiés, comme deux

sphères sur un plan, des fils, etc. permettant de réduire les difficultés de caractère géométrique liées à l'étude d'une poudre réelle. Pour simplifier, l'analyse sera limitée au cas d'un modèle de deux sphères ayant même rayon, au début tangentes entre elles. Au fur et à mesure que le frittage se produit et que le pont entre les deux sphères s'accroît celles-ci tendent à devenir sécantes avec les mécanismes suivants :

A). **Modèle des sphères tangentes :**

- a) évaporation condensation. Se réfèrent à l'équation (2. 5) et examinant la figure (3.2).

On constate que :

- à proximité de la surface des sphères (très éloignée de la zone de raccord ou « pont ») il y a un excès de tension de vapeur :

$$\Delta P_0 = \frac{2\sigma_s V_m}{RT_r} P_0 \quad (2-7)$$

- près de la surface de raccord, ou « pont », il y a un défaut de tension de vapeur :

$$\Delta P_2 = \frac{-\sigma_s V_m}{RT_r} P_0 \quad (2-8)$$

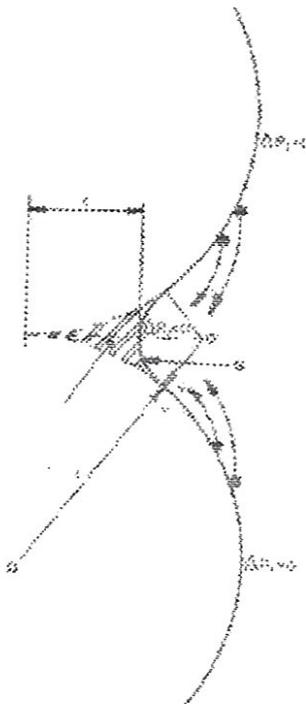


Figure 3. 3 Mécanisme d'évaporation condensation (d'après Cizeron) [7].

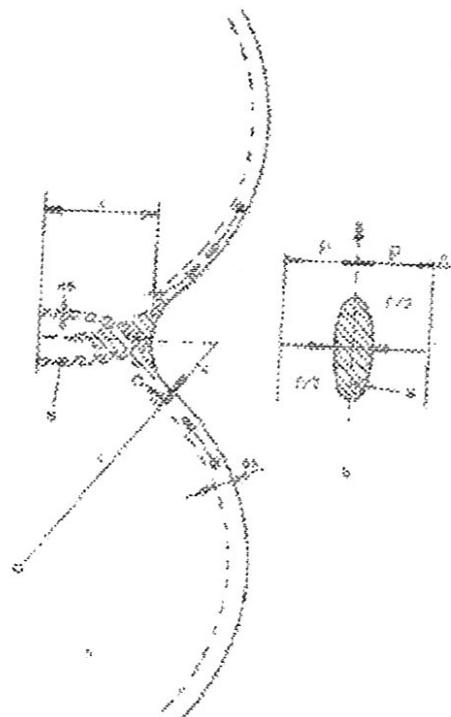


Figure 3. 4 Mécanisme de diffusion superficielle (d'après Cizeron) [7].

On a donc une tendance au déplacement d'atomes en phase gazeuse de la surface des sphères vers la surface latérale du pont qui la contribuera à son grossissement.

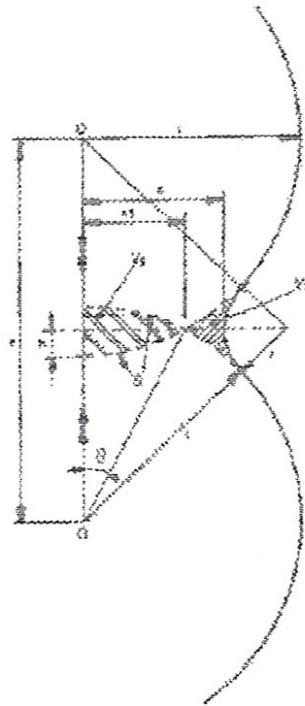


Figure 3. 5 Mécanisme de fluage visqueux (d'après Cizeron) [7].

b) Modèle des sphères sécantes :

Au fur et à mesure que les dimensions du pont augmentent entre les sphères il se produit un recouvrement et, évidemment, la forme et le volume du pore central changent.

3.9.2. Frittage à l'état solide dans des systèmes à plusieurs composants :

Comme on l'a dit dans les paragraphes précédents, la force motrice du processus de frittage peut être identifiée à la diminution d'énergie libre superficielle. Dans le cas de systèmes à multi composants il faudra toute fois considérer la diminution d'énergie inter faciale, c'est-à-dire, dans le cas simple de deux composants ;

$$\sigma_{iAB} < \sigma_{iA} + \sigma_{iB} \quad (2-9)$$

Si le signe de l'inégalité est inversé, on n'observera pas de frittage entre A et B bien qu'il puisse exister un frittage des composants purs. Cette condition, tout au moins du point de vue théorique, ne suffit pas pour prédire s'il peut se produire ou non un frittage complet du système. Dans ce but, il faut considérer si σ_{iAB} est supérieur ou

inférieur à la valeur absolue de la différence $\sigma_{iA} - \sigma_{iB}$. C'est seulement dans ce dernier cas qu'il est possible d'obtenir une densification complète, après une période donnée, car le composant à plus basse valeur de σ_i enrobe l'autre composant par diffusion superficielle.

De nombreuses études ont été faites sur le frittage de mélange d'oxydes surtout dans le but d'atteindre ou d'améliorer, au moyen de l'emploi d'additifs appropriés, la densification des oxydes dont le frittage à l'état pur se produit avec une vitesse très basse ou bien lorsque les composés frittés présentent des propriétés mécaniques de mauvaise qualité. Pour examiner les effets des substances ajoutées, qui sont généralement constituées par des oxydes, il est nécessaire de distinguer entre les additifs insolubles et les additifs solubles dans l'oxyde à fritter.

a) cas des additifs insolubles :

D'après des prévisions théoriques, basées sur l'étude des processus de diffusion, on doit s'attendre à ce que l'emploi d'additifs insolubles n'ait pas d'effet cinétique favorable au frittage dans les premiers instants de la réaction, étant donné que, pour des motifs géométriques, ils auront tendance à réduire les zones de diffusion et à « rendre passifs » les contacts entre des matériaux différents. Par contre, l'ajout d'oxydes insolubles est bénéfique à la phase finale du processus, même si cela ne se vérifie au point de vue cinétique, par un mécanisme d'inhibition du grossissement discontinu ou exagéré des grains. En effet, on a observé que, dans le cas du frittage, un pore ne peut pas être éliminé que lorsqu'il est situé le long des bords des grains, tandis que lorsqu'il se trouve isolé dans le grain il ne peut réduire ses dimensions même si le traitement thermique se poursuit.

L'explication de ce phénomène est simple si l'on considère la diffusion de masse comme un mécanisme de densification. Les joints de grains agissent comme des « puits » de vacances. Il s'ensuit donc que, dans le cas du processus de frittage, il faudra chercher à empêcher le grossissement exagéré des grains. L'élimination des pores du bord des grains aura lieu d'autant plus facilement que la structure de ceux-ci ne sera pas uniforme.

L'ajout d'additifs insolubles dans le composé à fritter a pour effet d'« ancrer » les joints de grains en rendant ainsi possible la densification totale d'un comprimé. Des exemples de ce genre sont constitués par l'ajout de Mg O dans Al_2 , de Th O₂ dans

Y_2O_3 , etc....En réduisant la vitesse de déplacement des joints des grains, ils rendent possible l'élimination de la porosité du comprimé.

b) cas des additifs solubles :

Lorsque deux composants sont à même de donner des solution solides, il faut considérer de quelle façon leur formation en « in situ » modifie les condition de diffusion.

La première observation est que, en introduisant dans le système des ions de valence différents de ceux de la matrice, il devrait se produire une variation de la concentration des défauts, mais cet effet peut être noté aussi en employant des ions de même valence, raison pour laquelle ce comportement ne peut pas être expliqué seulement sur la base de l'hétéro valence des composants étrangers, comme d'après les hypothèses des premières théories. Il faut alors tenir compte d'autres facteurs concomitants, qui compliquent l'explication des phénomènes observés et qui, jusqu'à maintenant, ne sont pas encore complètement éclairés, par exemple : deux types de liaison , paramètres réticulaires , solubilité mutuelle , etc.

3.9.3. Frittage en présence d'une phase liquide :

Parmi les produits dont le frittage a lieu sans l'intervention d'une phase liquide aux températures élevées, figurent les oxydes et les sulfures super réfractaires, les carbures, les borures, les nitrures, les siliciures, les cermets, les céramiques ferromagnétiques et semi-conductrices.

La plupart des produits céramiques usuels et en particulier, les produits traditionnels, contiennent même, à température ambiante et en quantité plus au moins considérable, une phase vitreuse qui joue essentiellement le rôle de liant parmi les différents éléments cristallins : dans ce cas, le frittage prend le nom de « vitrification » . Cette consolidation de grains solides par de petites quantités de phase vitreuse confère aux produits poreux leurs propriétés et donne la translucidité aux produits vérifiés, où elle peut atteindre 65-85% comme dans les porcelaines.

En pratique, on part d'un mélange intime de matières solides, dont l'une ou plusieurs atteignent l'état pâteux, sinon fluide par apport de chaleur. En général, dans le cas des produits céramiques traditionnels, cette phase liquide prend son origine à partir de minéraux que l'on désigne sous le nom générique de « fondant ». Ce ci ne signifie pas que le fondant doit être un matériau qui, par fusion, donne un liquide plus au

moins favorable aux phénomènes de frittage : en effet deux des principaux fondants de la céramique traditionnelle, la chaux et la magnésie, sont des oxydes réfractaires. C'est-à-dire qu'ils ne sont pas des fondants en eux même mais par le fait, qu'en réagissant à l'état solide, ils donnent lieu à des composés qui, étant fusibles à une température relativement basse, jouent le rôle de véritables fondants.

Après avoir considéré le mécanisme de densification d'une phase vitreuse, nous examinerons les deux cas relatifs à la consolidation d'une phase solide par une phase liquide, c'est-à-dire :

- a) la phase liquide agit seulement comme liant ;
- b) la phase liquide réagit avec la phase solide.

3.9.3.1 Mécanisme de densification d'une phase vitreuse

Si nous réchauffons une poudre constituée par des grains de matière vitrifiée, la viscosité diminue et chaque grain a tendance à devenir sphérique sous l'action des forces de surface.

La tension de vapeur de petites gouttelettes est supérieure à celle des grosses et ont donc tendance à se condenser sur celle-ci. La porosité de ce matériau diminue lentement et progressivement en fonction du temps si l'on maintient une température suffisante pour assurer au liquide une viscosité faible. Même dans ce cas, en considérant les deux sphères tangentes, un pont de raccord s'établit, ayant la forme circulaire de rayon r et x (fig6.3).

La tension de vapeur P_2 dans le pont est inférieure à P_0 tandis que la tension de

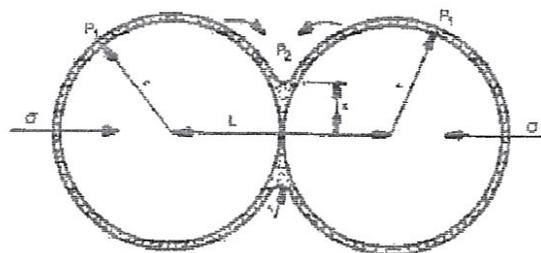


Figure 3. 6 Consolidation de sphère de la part d'un fuseau inerte (d'après Jouenne) [7].

vapeur P_1 près de la surface des sphères (courbes) est supérieure.

Cette différence de pression provoque une condensation du liquide dans le pont et un rapprochement des sphères par fluage visqueux sous l'action de la tension

superficielle qui agit comme une membrane élastique tendue enveloppant l'ensemble des deux sphères. Ce rapprochement est freiné par la viscosité du liquide.

Par l'augmentation de la densité due à un rapprochement toujours croissant des sphères, les pores diminuent de grosseur jusqu'à ce que la pression des gaz occlus atteigne une valeur-limite d'équilibre : la densification ne peut alors continuer à moins que les pores montent à la surface .

3.9.3.2 Frittage d'une phase solide en présence d'une phase liquide.

A). La phase liquide n'a qu'une fonction de liant. Supposons des particules solides, en présence d'une quantité de phase fondue insuffisante pour remplir les cavités qui les séparent. Si le liquide est suffisamment « mouillant » chaque sphère est recouverte par une mince pellicule de ce liquide et les phénomènes qu'on a précédemment vus se produiront. Si le liquide garde l'état vitreux après le refroidissement, la consolidation est assurée par l'adhérence des deux phases : le liquide a joué le rôle de liant en fonctionnant comme une colle

Il est alors important que le liquide mouille le solide à chaud et qu'il possède une forte tension superficielle et une viscosité faible. Même la forme et les dimensions des grains de la phase solide sont importantes.

B). la phase liquide réagit avec la phase solide. On a déjà vu, la densification est due surtout au rapprochement purement mécanique à chaud des grains sous l'action des forces capillaires du flux vitreux. Au cas où les deux phases, solide et liquide réagissent entre elles, les phénomènes déjà examinés se compliquent de grossissement des grains par dissolution et précipitation avec ou sans apparition de nouvelles phases solides.

3.9.4. Théorie électronique appliquée au frittage :

Il est rare que les théories actuelles sur le phénomène du frittage affrontent le problème du point de vue de la nature chimique des matériaux. De nombreuses recherches ont été faites récemment dans ce but, envisageant une étude qui tienne compte de la configuration électronique des composés soumis à frittage. Au point de vue pratique, les résultats les plus importants ont été obtenus au moyen d'un modèle figurant la configuration du matériau et permettant une évaluation de la qualité et parfois de la quantité des mécanismes agissants sur le frittage. D'après ce système

deux sous systèmes électroniques s'établissent pendant le processus de formation de phase condensée :

- a) une fraction des électrons de valence se localise à l'intérieur de l'atome en créant des configurations stables à contenu énergétique minimum correspondant à la saturation des orbites les plus internes ;
- b) une autre fraction donne lieu à une répartition collective non localisée où il existe une interaction électron-électron, d'où il résulte des de répulsion entre les atomes.

Entre les deux sous-systèmes électroniques un échange électrique s'établit, qui est responsable des forces de liaison et de l'attraction inter-atomique. L'équilibre entre ces deux forces, de types attractifs et les répulsives à l'intérieur du sous système b), définit les distances inter-atomiques et détermine quelques caractéristiques de stabilité de matériau.

Sur la base de ces considérations, en tenant compte que pour les éléments de transition (orbite d et f) une augmentation de température implique une localisation en configuration plus stable, tandis que pour les autres éléments (orbites set p) le même effet est obtenu par un abaissement de température, il est possible d'utiliser ce modèle électronique pour décrire la structure des matériaux et pour en interpréter les caractéristiques, en particulier pour les oxydes. On a réussi de cette façon à donner, par exemple, une explication sur les différences de comportements des oxydes des métaux alcalino-terreux. L'emploi de ce modèle permet aussi de donner une théorie généralisée du processus du frittage. En effet, la fabrication de matériaux céramiques prévoit en général deux stades, celui du pressage et celui du frittage proprement dit. Or tout deux procèdent d'un même processus au point de vue électronique. Le premier stade peut être interprété sur la base d'un échange électronique qui entraîne le compactage des particules (adhésion). Dans le cas des oxydes, l'échange électronique devient plus sensible est plus intense lorsque le degré de localisation des électrons de valence autour du noyau de l'oxygène et du métal et plus faible, c'est-à-dire lorsque le pourcentage de caractère ionique de l'oxyde est plus élevé.

3.9.5. Influence de l'application d'une pression extérieure pendant le frittage :

Il n'est pas toujours possible d'obtenir une densification élevée d'un matériau par le seul traitement thermique à haute température d'un matériau céramique pressé à une température ambiante. Toute fois on peut obtenir des densités élevées par

pressage pendant le traitement thermique à haute température. Cette technique est aujourd'hui limitée à la fabrication de produits spéciaux pour technologie avancée.

3.9.6. Influence du pressage :

Les conditions du pressage ont un effet sensible sur :

- a) l'augmentation de la surface globale de contact par unité de volume se traduisant par une augmentation de la densité du comprimé de départ ;
- b) la production de déformation élastique et plastique ;
- c) la déformation ou la rupture des couches superficielles ;
- d) l'inclusion d'air ou de gaz.

En ce qui concerne ce dernier point en particulier, c'est à lui que les phénomènes de gonflement, qui se présentent parfois pendant le frittage, doivent être attribués. [7].

CHAPITRE 4 : CONCEPTION DU SYSTEME DE PRESSAGE

4.1. PARTIE MECANIQUE :

4.1.1. Description générale :

Cet appareil se compose de :

- 1- Une tige en acier de 90mm ; qui se termine par un disque métallique de 60mm de diamètre, c'est sur ce disque que s'applique directement la force de pression venant d'une presse hydraulique, cette force est d'une valeur égale à 4 kN.
- 2- Un ressort métallique de 90mm, permettant le contrôle de la force de pression.
- 3- Un cylindre en acier de 13 mm de diamètre et de longueur égale à 15mm, la force de pression trouve son champ d'application sur ce petit cylindre qui est en contact directe avec notre échantillon en poudre.
- 4- Une tige creuse de 30mm de longueur, constituée de deux tiges concentriques de diamètres : $\Phi_{ext}=58\text{mm}$ et $\Phi_{int}=36\text{mm}$, ce cylindre est muni d'une vanne à raccorder avec une pompe à vide primaire.
- 5- Un disque percé de diamètres : $\Phi_1=31.1\text{mm}$ et $\Phi_2=13\text{mm}$.

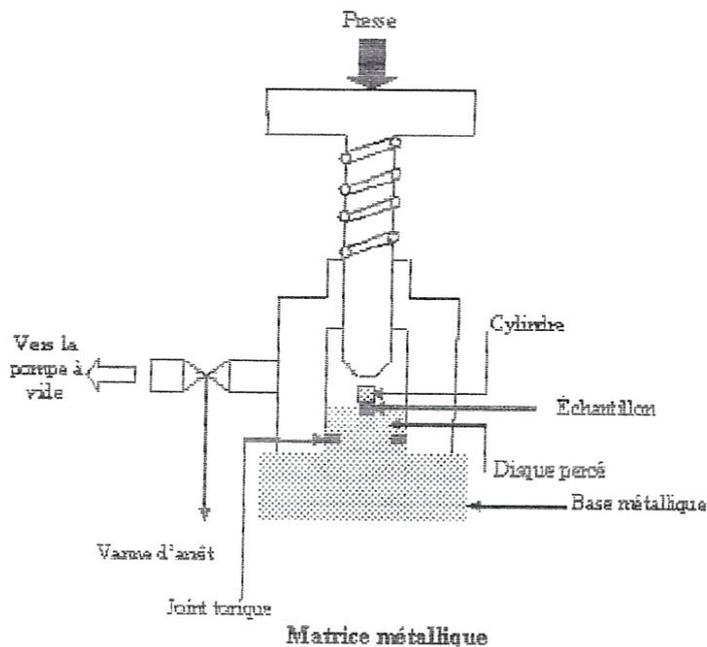


Figure 4. 1 Matrice Métallique.

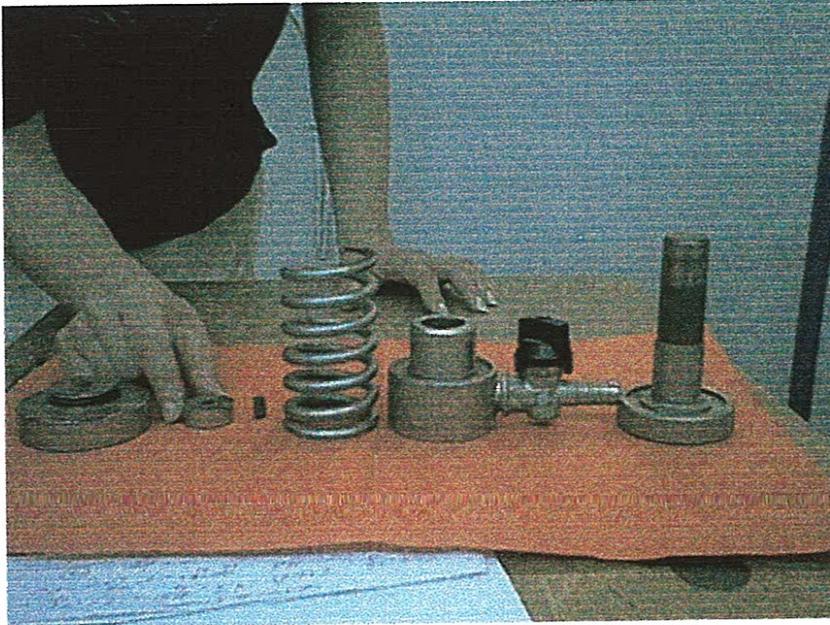


Figure 4. 2 Vue de face de la partie mécanique du système de pressage démonté

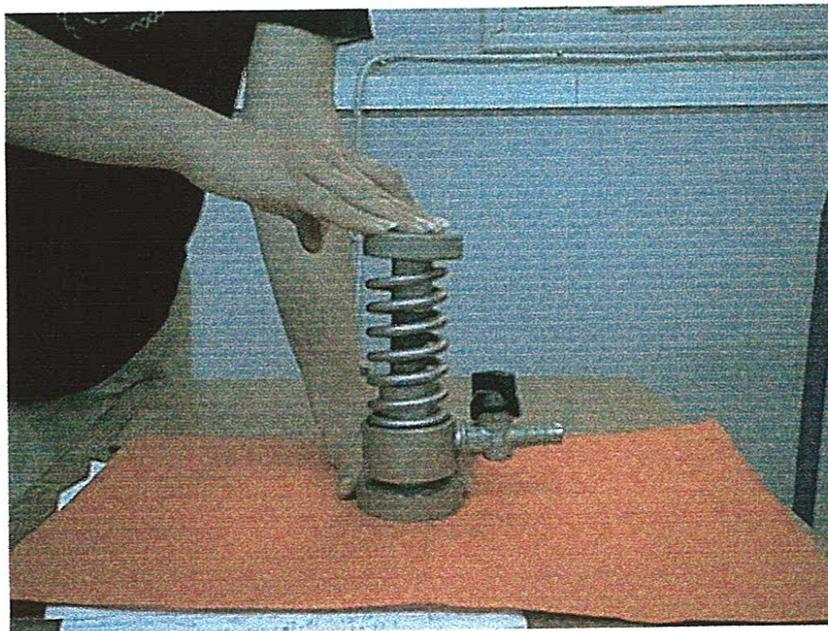


Figure 4. 3 Vue de face de la partie mécanique du système de pressage monté.

6-Enfin, une base également en acier, en forme de disque de diamètre $\Phi=68\text{mm}$ sur le bout est fixé un autre disque de diamètre $\Phi=68\text{mm}$ avec une gorge épousant un joint torique permettant l'étanchéité de la pièce durant l'opération de pompage, sur bout de ce dernier disque se fixe un tout petit disque de diamètre $\Phi=13\text{mm}$ sur le quel se pose notre échantillon en poudre. L'opération de pressage se déroule sous vide afin de supprimer toute impureté pouvant exister et ce pour ne pas contaminer notre échantillon, en plus l'appareil doit être strictement nettoyé par le chloroforme avant chaque opération de pressage.

Il faut noter aussi que cette opération de nettoyage est d'autant plus importante, car la moindre molécule existante dans la matrice spécialement dans la pièce ou on met la poudre lors du pressage précédent, a tendance à perturber les proportions de nos oxydes ce qui s'influe naturellement sur la qualité de nos échantillons.

4.2. PARTIE THERMIQUE :

Elle est constitué de :

- a) un petit four tubulaire avec résistance à froid de 34 ohms.

Ce four tubulaire a été fabriqué dans notre laboratoire ; selon les étapes suivantes :

-Nous avons pris un cylindre creux, fermé d'un coté 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.

-On fait enrober le bobinage par revêtement en ciment réfractaire d'épaisseur égale à 4cm 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 ce 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.

Les deux fils d'alimentation du four sont enrobés par des perles en céramique pour éviter le court circuit (voir figure.4.4).

Le four est alimenté par le biais d'un rhéostat du type phywe (89777 .06, 0 à250 V a.c. max. 3A) (variateur de tension a.c), qui est utilisé aussi comme régulateur de température, par ajustement de V et le contrôle de I par un ampèremètre.

Pour régler la température au sein du four, on a utilisé le rhéostat lui même comme régulateur de température, par ajustement de V et la mesure de I appliquée ainsi que la mesure et le contrôle de T par le thermocouple ; jusqu'à obtention d'une température stable. Généralement, la température se stabilise dans une seule zone après environ une heure de l'allumage du four (voir courbe d'étalonnages).

Deux types de thermocouples sont utilisés pour mesurer la température au sein du four : Nickel/Chromel. Le thermocouple est lié à un contrôle (instrument de mesure électrique) permettant de connaître la température au sein du four.

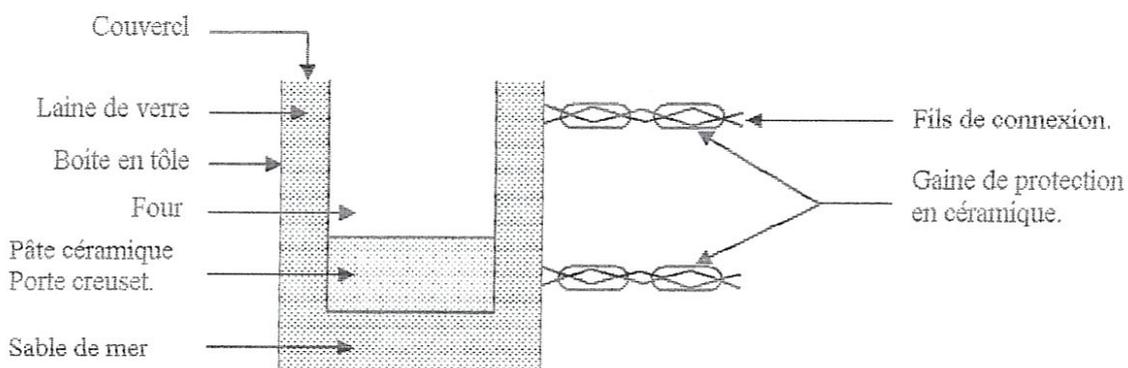


Figure 4. 4 Four prêt à être utilisé.



Figure 4. 5 Vue générale du modèle du chauffage pour nos pastilles.

4.2 ETALONNAGE DU FOUR :

Dans le but de garder fixe la température au sein du four, on a fait appel à une méthode qui consiste à faire alimenter le four par différentes tensions, et on enregistre le domaine où se stabilise la température pour chaque valeur de V . Pour cela, on a placé le thermocouple à une position fixe, dans la partie la plus chaude du four, et on a relevé les valeurs de la température en fonction du temps (voir les figures 4.6-11). Il faut noter que les valeurs de V sont prises en millivolts par le voltmètre (ITT). D'après les courbes $T=f(t)$, on constate que chaque valeur de V correspond à une température maximale et constante.

En général, les portes échantillons sont indispensables pour fixer et par la suite étudier les échantillons, le choix de ces portes échantillons dépend de plusieurs facteurs, ils doivent :

- être faciles à nettoyer.
- être insolubles à la fusion.
- inerte chimiquement.
- être isolants.

Les portes échantillons en céramique sont les meilleurs qu'ils soient, car des testes appliqués sur d'autres en pyrex, ont montré que ces derniers ne résistent pas et se sont cassés dès la montée de la température [8].

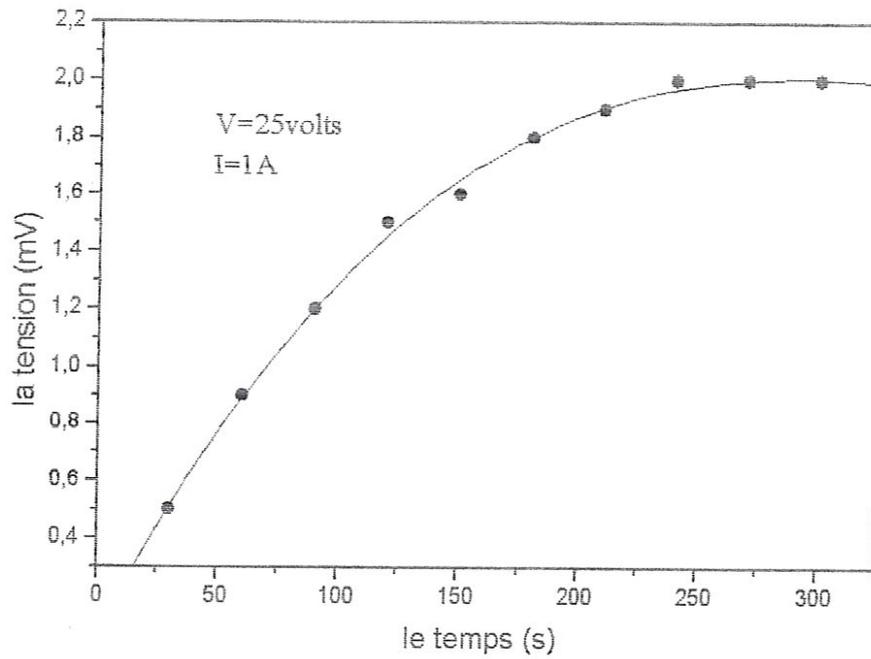


Figure 4. 6 Variation de la température en fonction du temps pour V= 25 volts.

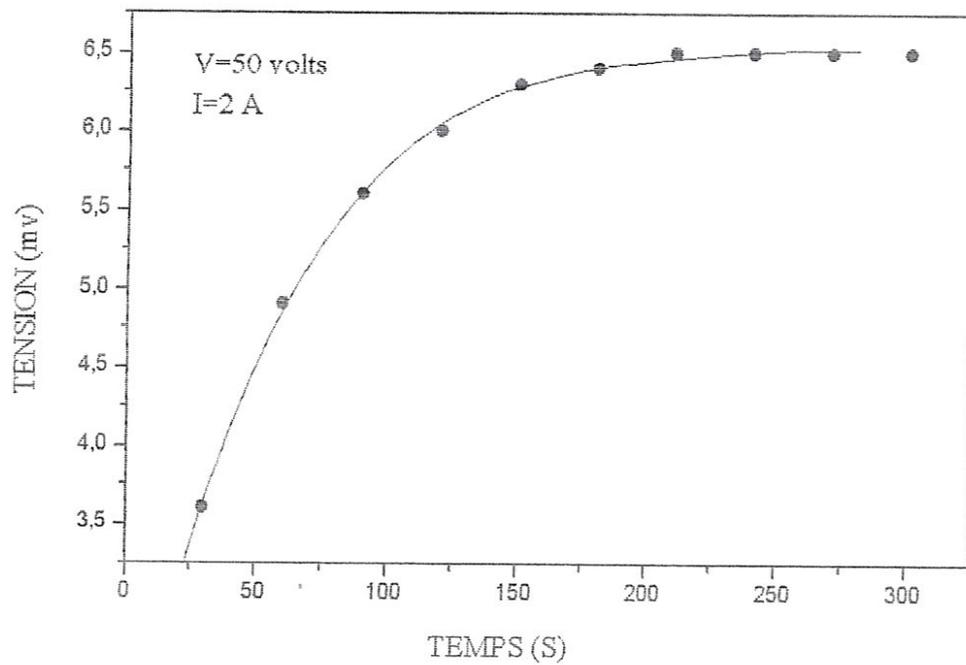


Figure 4. 7 Variation de la température en fonction du temps pour V= 50 volts

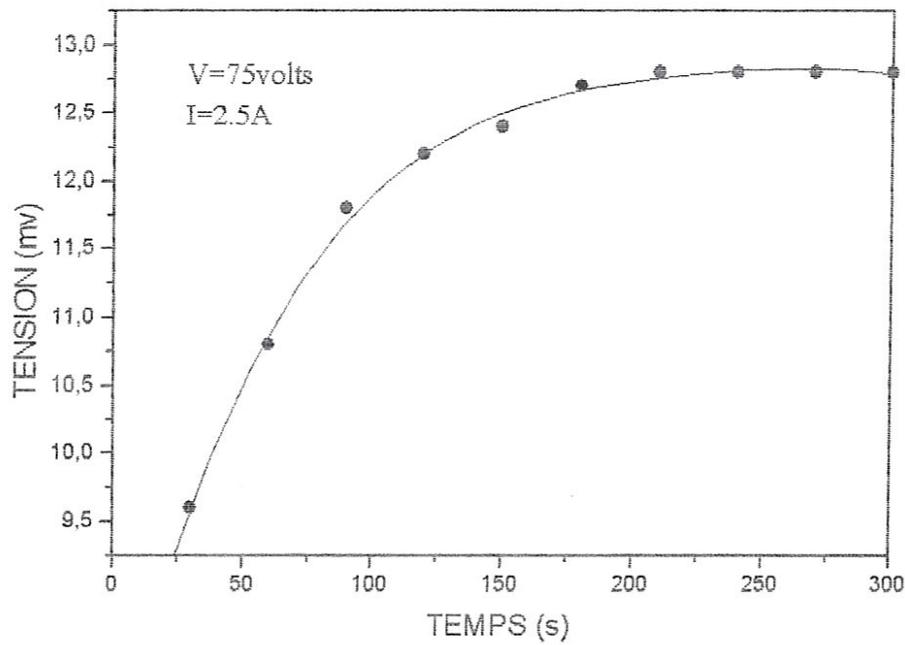


Figure 4. 8 Variation de la température en fonction du temps pour $V= 75$ volts.

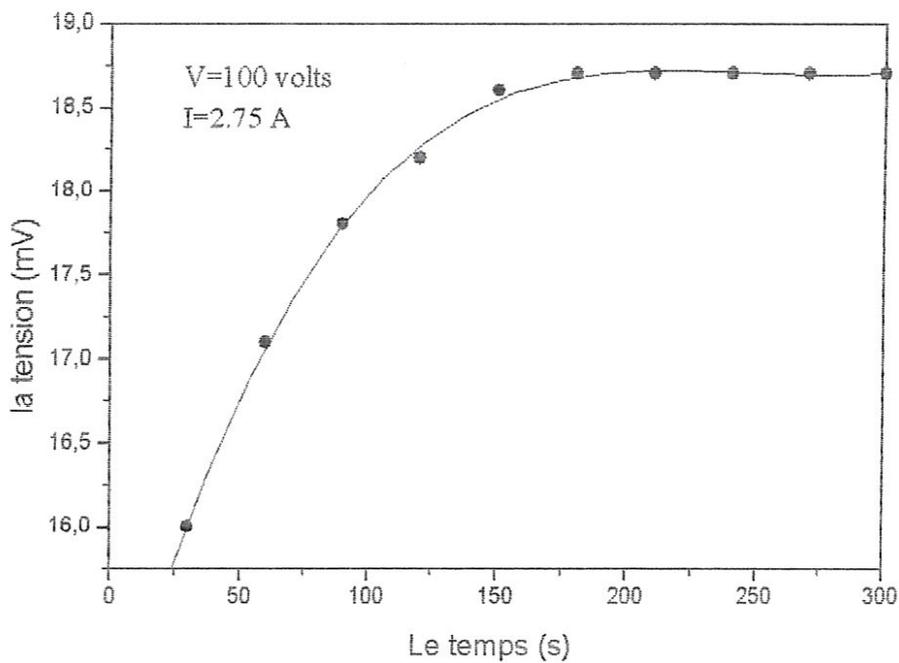


Figure 4. 9 Variation de la température en fonction du temps pour $V= 100$ volts

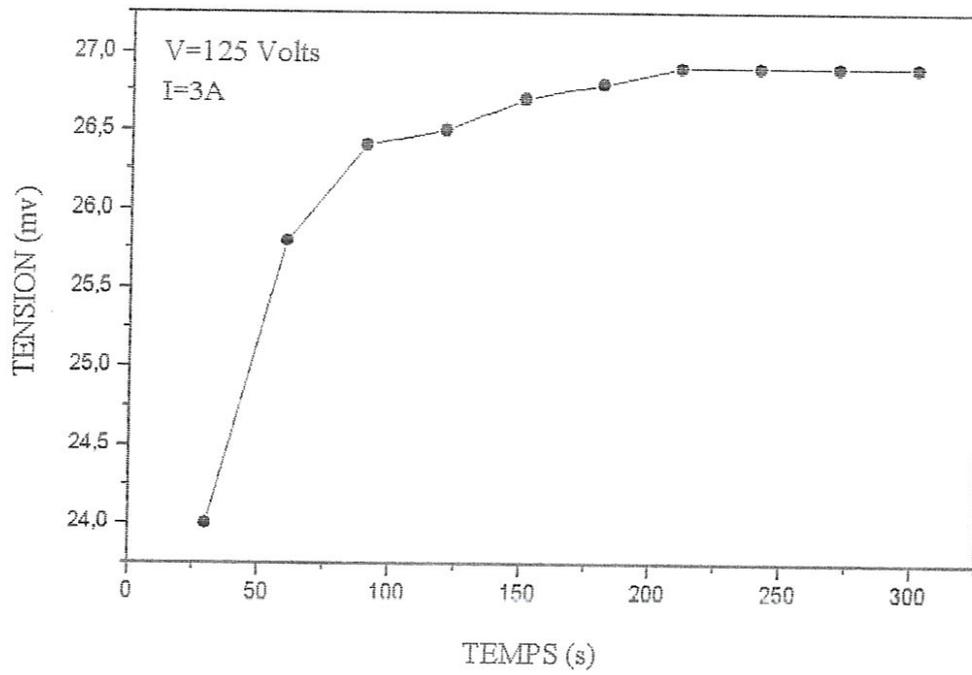


Figure 4. 10 Variation de la température en fonction du temps pour V= 125 volts

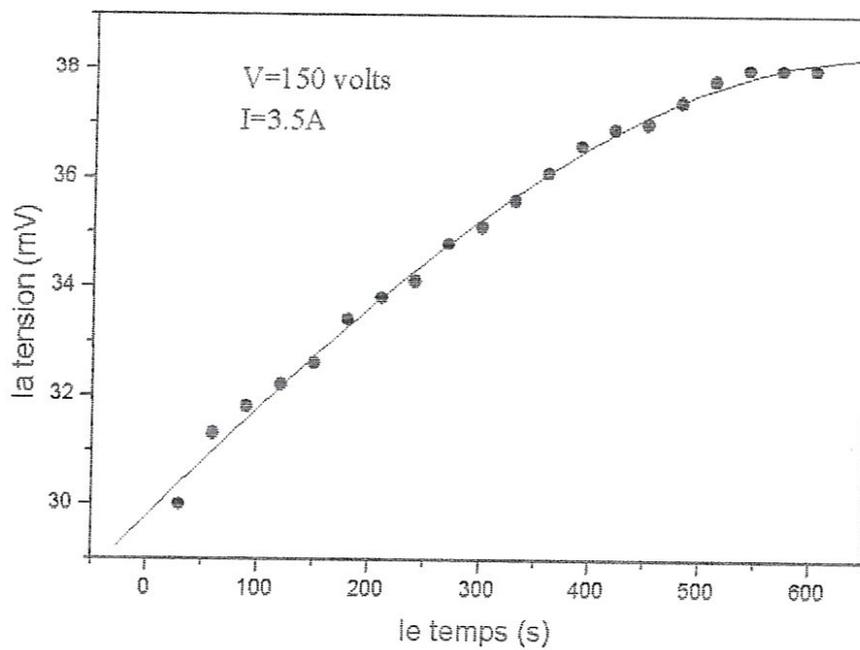


Figure 4. 11 Variation de la température en fonction du temps pour V= 150 volts

CHAPITRE 5 : ELABORATION DES ECHANTILLONS

5.1. Introduction :

L'élaboration des échantillons passe par plusieurs étapes, chacune d'elles a son rôle et son importance. Elle est basée donc sur :

- 1- le broyage
- 2- le pressage
- 3- le maintien à une température de 800°C pendant 24 heures sous vide atmosphérique.

5.2. Mode opératoire :

Le principe de pressage suivi dans notre manipulation est représenté dans la figure (4.1). Les matériaux de départ utilisés dans cette opération sont les oxydes : Fe_2O_3 , Co_3O_4 , LiOH .

5.3. Matériels utilisés :

Les outils utilisés dans les expériences sont :

Feuille en aluminium, spatule, balance, matrice, presse.

Avant de lancer le travail, j'ai veillé à ce que tous les outils soient le mieux possible nettoyés, dans ce but j'ai utilisé de l'eau distillée et du chloroforme.

-manipulation :

Une fois le matériel est préparé, j'ai suivi ces étapes :

-Nous avons employé les différents oxydes : Fe_2O_3 , LiOH , Co_3O_4 .

Pour obtenir des échantillons par la technique de préparation des céramiques, les oxydes qui vont se fritter sont d'abord broyés dans un mortier et puis pesés à l'aide d'une balance de 1/10000 de précision.

Nous avons mis la quantité du premier oxyde que nous voulions peser sur une feuille dont le poids est ignoré par l'appareil de mesure et nous avons lu le résultat sur l'afficheur numérique, nous pouvons ajouter ou réduire pour avoir le poids voulu.

De la même façon nous avons pesé le deuxième et le troisième oxyde, après nous sommes passés à l'opération du broyage à l'aide d'un mortier en agate et nous les avons préservé dans des boîtiers puis conservé dans un dessiccateur, ensuite nous avons continué à produire les autres mélanges.

La deuxième opération consiste à presser chaque mélange sous forme de pastilles de poids égal à 1.5g.

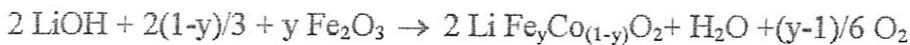
Mais il faut noter que le choix des masses est basé sur les rapports stoechiométriques comme suit :

-Le composé qu'on veut obtenir et qui constitue même notre échantillon est le $\text{Li Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ avec $0 \leq y \leq 1$ [9].

-J'ai élaboré donc : 9 échantillons avec y prenant les valeurs : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9.

-les rapports stoechiométriques des : Fe_2O_3 , Co_3O_4 , LiOH . sont successivement :

$y/2$, $(1-y)/3$, 1 ce qui veut dire : $y/2$ moles de Fe_2O_3 se mélange avec $(1-y)/3$ moles de Co_3O_4 et 1 mole de LiOH . Et cela à partir de la réaction chimique suivante :



-Afin de produire une pastille de 1.5g, on doit trouver les masses de ces oxydes et dans ce but, on effectue les calculs suivants :

1)-on commence par $y=0.2$, donc on aura : 0.1 mole de Fe_2O_3 se mélange avec 0.266 moles de Co_3O_4 et 1 mole de LiOH .

On multiplie par 10/2.66 et on trouve :

0.376 moles de Fe_2O_3 , 1 mole de Co_3O_4 et 3.759 moles de LiOH .

2)- on calcule la masse molaire de chaque oxyde :

-M (Fe_2O_3) = $2 \times 55.847 + 3 \times 16 = 159.694 \text{ g/mol}$.

-M (Co_3O_4) = $3 \times 58.9332 + 4 \times 16 = 240.7996 \text{ g/mol}$.

-M (LiOH) = $6.941 + 19 + 1 = 23.941 \text{ g/mol}$.

3)-pour former une pastille de 1.5g il faudrait trouver les masses en gramme :

- $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159.694 \times 0.376 \text{ g} = 60,0449 \text{ g} = m_1$.

- $m(\text{Co}_3\text{O}_4) = 240.7996 \times 1 \text{ g} = 240.7996 \text{ g} = m_2$.

- $m(\text{LiOH}) = 23.941 \times 3.759 \text{ g} = 89.9942 \text{ g} = m_3$.

$$\sum m_i = m_1 + m_2 + m_3 = 60.0449 + 240.7996 + 89.9942 = 390.8387 \text{ g.}$$

Les résultats des calculs sont illustrés dans le tableau suivant:

y	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Fe ₂ O ₃	0.115	0.307	0.345	0.460	0.580	0.690	0.806	0.927	1.038
Co ₃ O ₄	1.040	1.232	0.800	0.694	0.565	0.460	0.347	0.231	0.105
LiOH	0.345	0.461	0.345	0.345	0.345	0.345	0.345	0.345	0.345

Tableau 5-1 : Les masses des oxydes métalliques pour chaque échantillon.

- Les pastilles déjà formées doivent être traitées à une température élevée égale à 800°C, [9] et sous un vide moyen pour cela on les introduit d'abord dans un creuset en céramique selon leur ordre, puis on les introduit dans le four tubulaire à l'aide d'une pince en prenant nos précautions pour éviter toute sorte de contamination c'est-à-dire veiller à ce que le tube, le creuset et la pince soient bien nettoyés avant toute opération. Le creuset se trouve dans la zone la plus chaude afin de faciliter le traitement et d'atteindre la température voulue.

Avant de lancer l'opération du chauffage, nous avons placé un thermocouple à côté de la paroi du creuset pour contrôler la température atteinte pendant le traitement. L'augmentation de la température s'effectue progressivement jusqu'à la température voulue.

L'opération du chauffage se fait sous un vide absolu pour encore éliminer toute impureté et contamination.

Il faut noter aussi que pour les échantillons on remarque qu'on a un dégradé de couleur.



Figure 5. 1 Forme générale des pastilles élaborées

CHAPITRE 6 : DIFFRACTION DES RAYONS X

6-1. Introduction :

Depuis la découverte des rayons X par William Konrad Roentgen en 1895, beaucoup de connaissances sur la structure de la matière ont été acquies grâce à l'étude des interactions entre rayonnement et la matière, Les phénomènes de diffraction peuvent être observés lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est comparable ou inférieur au paramètre du réseau. Dans ce cas, on peut trouver plusieurs faisceaux diffractés dans des directions toutes à fait différentes de celles du faisceaux incident [10]. Il existe au moins deux techniques : la diffraction X sur monocristal et la diffraction X sur poudre.

6-2. Définition de monocristal et poudre :

Un composé cristallin est un amas de matière dont la structure est organisée. En effet, elle est formée d'un motif périodique. Un monocristal est constitué d'un seul bloc et possède une seule orientation, contrairement aux cristaux en poudre qui sont un ensemble de petits cristaux orientés dans toutes les directions.

6-3. Intérêt de la diffraction X sur poudre et sur monocristal :

La diffraction X sur poudre permet l'identification des phases en présence dans le matériau étudié, c'est-à-dire qu'elle peut nous renseigner sur le type d'arrangement des atomes en présence. Les paramètres de maille sont les distances caractéristiques du composé cristallin. D'une part, la diffraction X sur poudre fournit des "informations de structure" sur le cristal étudié.

6-4. La préparation :

La qualité de l'expérience dépend essentiellement de la préparation. En effet, il ne faut pas introduire d'impuretés ni modifier la structure des cristaux lors de la préparation. Aussi cette partie de la manipulation demande beaucoup de temps.

Pour information, il faut savoir que les réglages des machines sont d'une grande précision. En effet, l'angle θ peut être réglé au millième de degrés près.

:

6-5. Le déroulement de l'expérience :

On a utilisé un diffractomètre dont voici le schémas de principe :

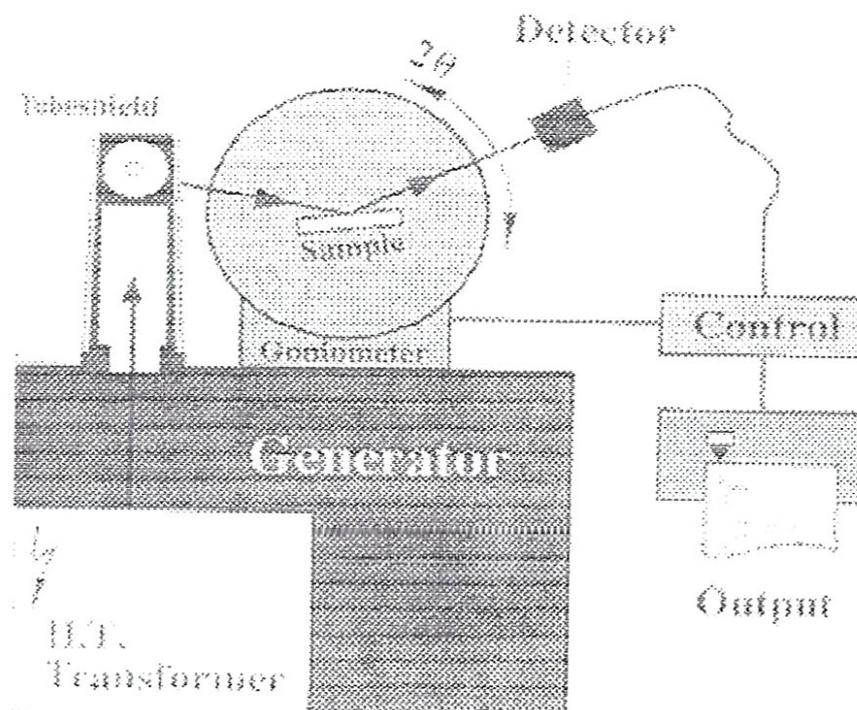


Figure 6. 1 schéma représentant le principe de fonctionnement d'un diffractomètre

La mise en place de l'échantillon à la position de référence est très précise : à 20 microns près que ce soit pour la diffraction X sur poudre ou sur monocristal. La précision de la manipulation implique un temps de réglage de la machine important. La précision angulaire à laquelle on travaille doit être de l'ordre du millidegrès ce qui est cohérent avec les résultats de mesures déduits qui sont de l'ordre de l'Angström.

Les machines permettant de réaliser la diffraction par rayons X sont entièrement pilotées par ordinateur. Pour l'expérience, on définit un pas et un temps de comptage. Le "rendement énergétique" des machines pour la production des rayons X est extrêmement faible, il est de l'ordre de 2%. Les 98% restant sont évacués sous forme de chaleur grâce à un système de refroidissement à eau. Afin d'éviter des dilatations dommageables du tube à rayon X, la machine doit monter progressivement en puissance [11].

6-6. Théorie géométrique de la diffraction :

W.L. Bragg proposa une explication simple des angles observés pour les faisceaux diffractés par un cristal. Il a imaginé que les atomes forment une série de plans partiellement

réfléchissants qui sont les plans réticulaires, de sorte que les rayons X se trouvent réfléchis au niveau de chacun de ces plans.

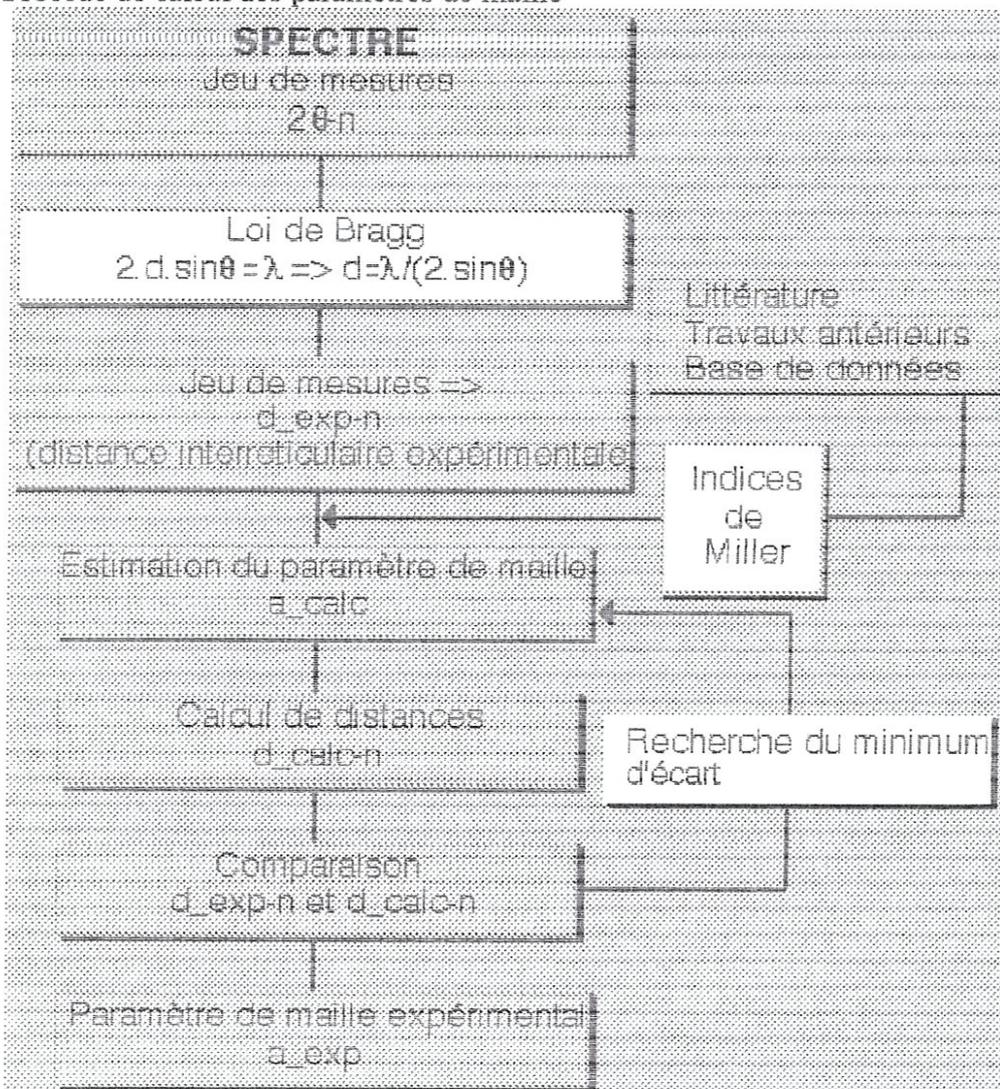
Une interférence additive apparaît lorsque la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde λ . Ainsi la condition d'interférence additive pour un rayonnement incident est

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{6.1}$$

Ceci est la loi de Bragg. Il faut noter que bien que l'on suppose que chaque plan agisse comme un miroir, il n'y a que pour quelques valeurs de valeurs de θ que la réflexion pour tout les plans parallèles s'ajoutent pour donner un faisceau réfléchi (diffracté) puissant [12].

6-7. L'analyse des résultats :

Procédé de calcul des paramètres de maille



Lorsqu'on analyse les résultats d'un spectre de diffraction aux rayons X, on ne part jamais de zéro. En effet, à partir des constituants en présence et des conditions d'élaboration, on peut

faire des hypothèses qu'on validera ou infirmera par l'expérience.

Pour cela, on utilise des bases de données internationales remises à jour chaque année et contenant plus de 170 000 échantillons. Ces bases de données sont d'une très grande utilité aux chercheurs et leur contenu ne cesse de croître chaque année. On y recherche un composé voisin de l'échantillon afin de connaître un maximum d'information sur le cristal étudié.

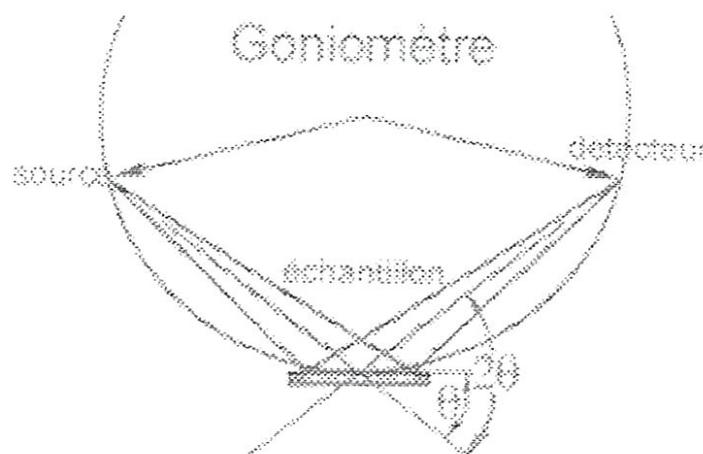
Ensuite, on compare les spectres des bases de données avec celui qu'on a trouvé.

En effet, le spectre d'un échantillon est une véritable signature car l'intensité et le positionnement des raies sont uniques.

On superpose les informations des bases de données avec ce qu'on a trouvé. Si l'expérience a une qualité suffisante, on aura alors un grand nombre de raies, et les paramètres de maille seront d'autant plus précis.

En observant le graphe d'un spectre, on peut remarquer qu'il existe un niveau de bruit de fond qui peut être causé par le porte échantillon, par le bruit électronique ...etc.

Par ailleurs, le signal est parasité entre chaque raie par les erreurs dues aux statistiques de comptage.



Le graphe du spectre a pour abscisse l'angle 2θ et pour ordonnée l'intensité reçue par le détecteur. L'intensité a pour unité un nombre de coups par seconde, c'est-à-dire que l'on compte des photons (un événement discret).

Soit N le nombre d'événements discrets.

On connaît N à $\pm\sqrt{N}$ (gaussienne)

$$\Delta I / I = 1 / \sqrt{N}$$

Par conséquent, si on veut améliorer la précision soit on fait des manipulations qui durent longtemps (N grand) soit on utilise une source beaucoup plus intense comme un synchrotron

par exemple. Afin de décrire le maillage du cristal, on cherche les angles pour lesquels on a diffraction. Ceux-ci satisfont la loi de Bragg. Ensuite, on déduit pour chaque angle les distances inter réticulaires d .

On dépouille le spectre avec un algorithme de calcul dans le but de déterminer la position des pics, puis c'est ici qu'interviennent les compétences de l'expérimentateur pour éliminer les artefacts et les valeurs non significatives.

Avec la fiche de référence fournie par les bases de données, on récupère les indices de Miller qui nous permettent de calculer les paramètres de maille. (voir organigramme)

La diffraction par rayons X nous permet d'obtenir à partir d'un spectre, et donc de mesures à l'échelle macroscopique, un résultat à l'échelle nanométrique: les paramètres de maille du cristal [11].

6-8. Diffractomètre de Bragg Brentano :

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un

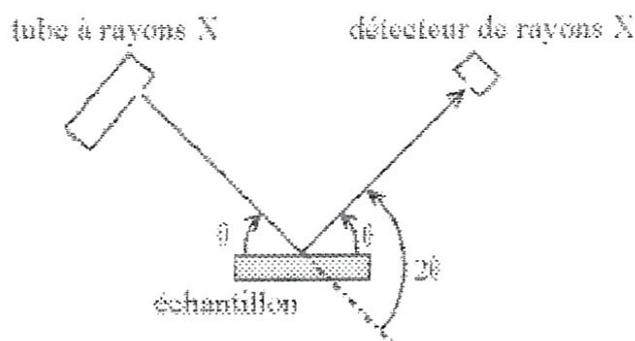


Figure 6.2 Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano. [13]

niveau bien plan.

Dans la configuration dite « θ - θ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit « θ - 2θ » ("thêta-deux-thêta"), puisque la plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau.

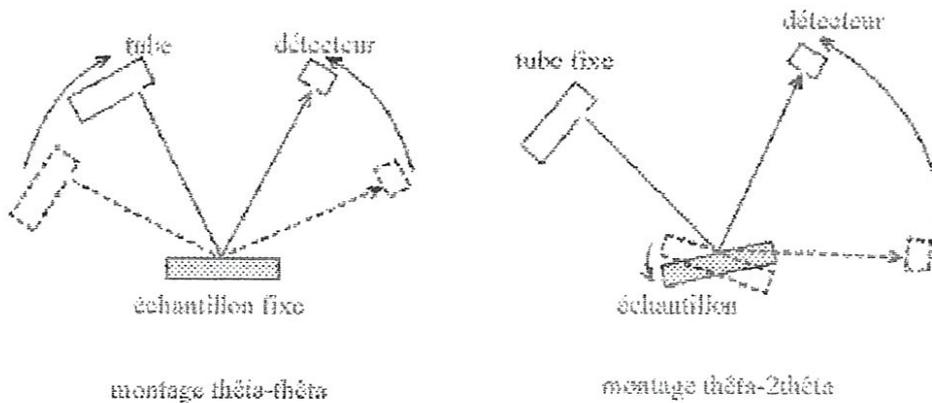


Figure 6. 3 Montage θ - θ et θ - 2θ [13]

Le montage de Bragg-Brentano présente l'avantage de récolter le plus d'intensité ; en effet, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il reconverge sur le détecteur. En fait, la convergence n'est pas parfaite (il faudrait un échantillon courbe et non pas plan), on parle donc de focalisation approchée (*parafocussing*).

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon (θ - 2θ) ou pour le tube à rayons X (θ - θ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre», puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction [13].

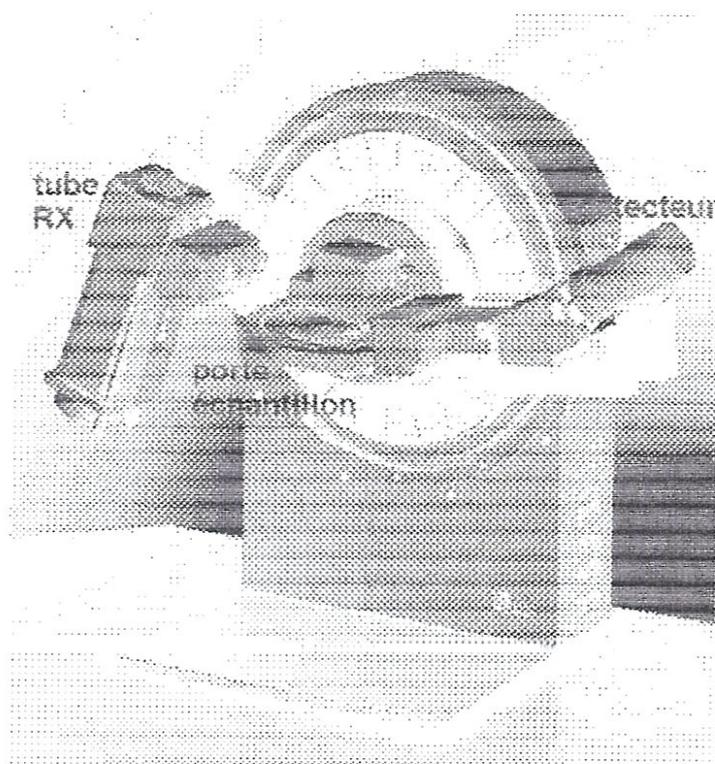


Figure. 6. 4 Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8 [13]

Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer des cancers) [13].

CHAPITRE 7 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

7.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation de nos échantillons élaborés par la méthode de préparation des céramiques afin d'identifier la structure de chaque échantillon.

La diffraction des rayons X par la méthode de Bragg Brentano ($\theta - 2\theta$) a été le moyen par lequel nos échantillons ont été caractérisés.

7.2. Résultats obtenus :

7.2.1. L'échantillon E_1 : La diffraction des rayons x de l'échantillon E_1 nous donne :

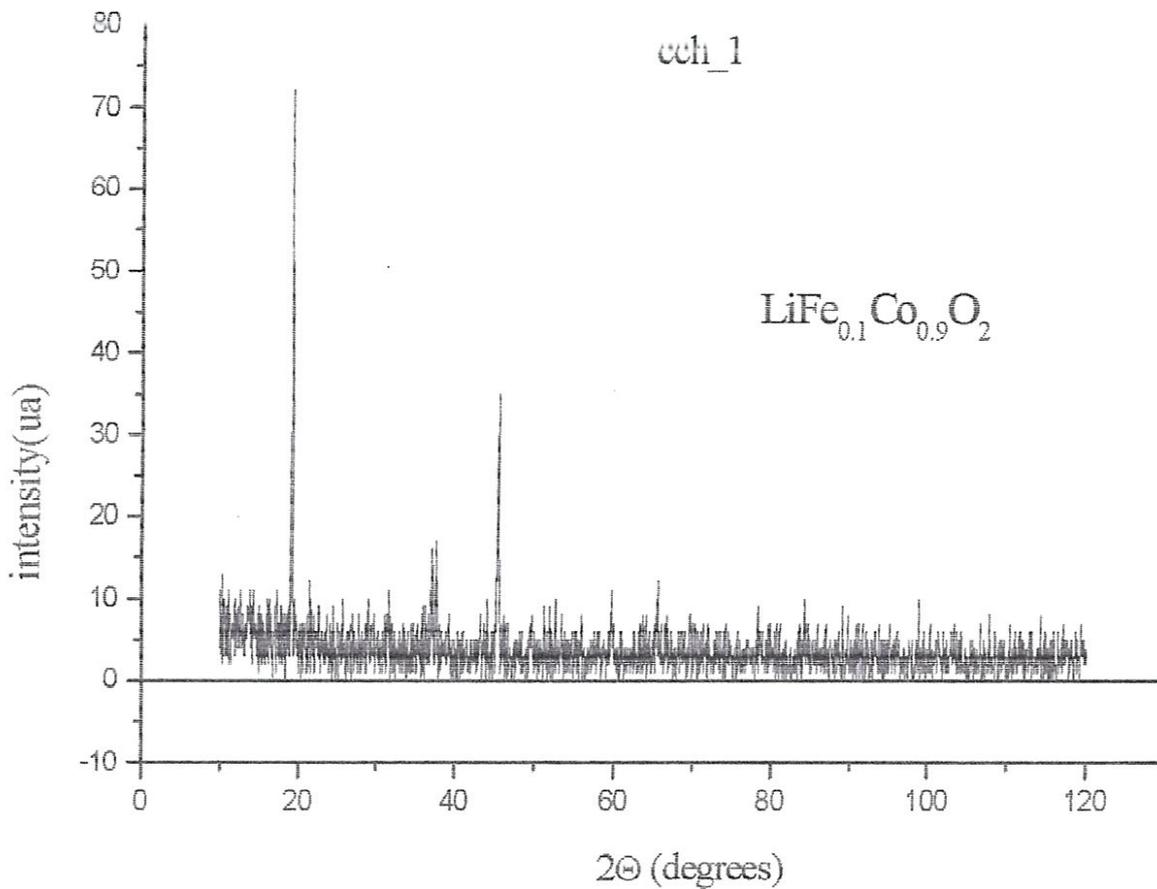


Figure 7. 1 Spectre de diffraction pour E_1

2θ [*]	d [Å] [*]	2θ [**]	d [Å] [**]
19.33	4.58	18.97	4.60
37.58	2.39	37.94	2.33
/	/	39.23	2.26
45.58	1.98	44.10	2.02
/	/	47.17	1.89
59.75	1.54	59.48	1.53
/	/	63.84	1.435
65.54	1.42	64.10	1.430
66.45	1.40	66.92	1.37

[*] : Pour les résultats concernant nos échantillons.

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

Tableau 7.1 comparaison des résultats obtenus [*] avec ceux de la littérature [9] de l'échantillon E_1

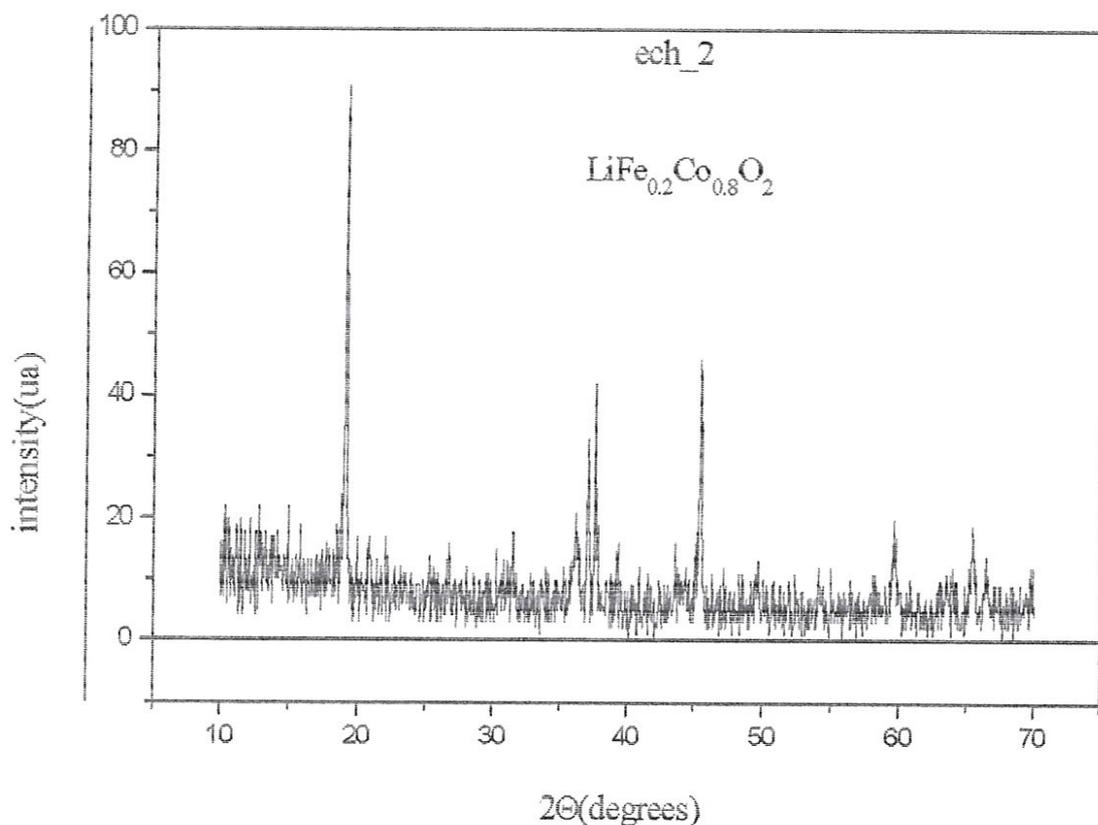


Figure 7. 2 Spectre de diffraction pour E_2

7.2.2. L'échantillon E_2 : La diffraction des rayons x de l'échantillon E_2 nous donne :

2θ [*]	d [Å] [*]	2θ [* *]	d [Å] [* *]
19.00	4.66	18.87	4.66
36.18	2.47	37.69	2.34
/	/	38.98	2.27
45.42	1.99	43.58	2.04
49.64	1.83	48.98	1.83
59.60	1.54	58.98	1.54
/	/	63.58	1.44
65.53	1.42	64.10	1.43
66.38	1.40	67.17	1.37

Tableau 7. 2 comparaison des résultats obtenus [*] avec. A ceux de la littérature [9] de l'échantillon E_2

7.2.3. L'échantillon E_3 : La diffraction des rayons x de l'échantillon E_3 nous donne :

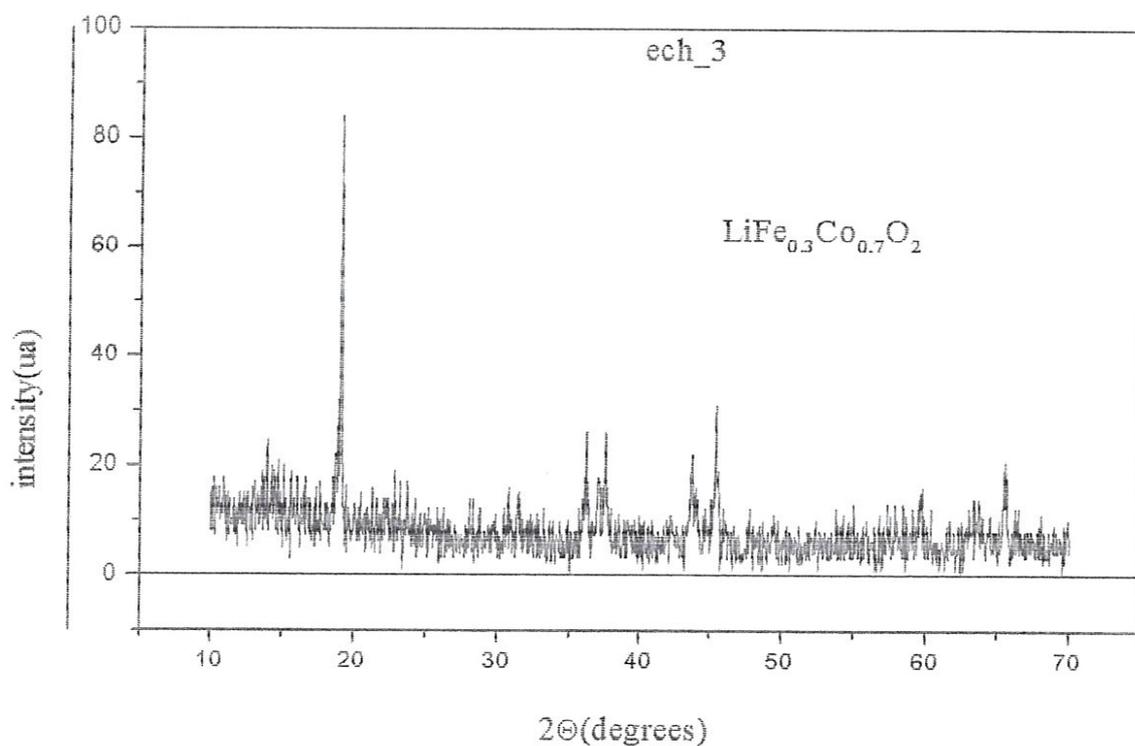


Figure 7. 3 Spectre de diffraction pour E_3

2θ [°]	$d[\text{Å}]^{[*]}$	$2\theta (E_1)$	$d[\text{Å}^\circ](E_1)$	$2\theta (E_2)$	$d[\text{Å}^\circ](E_2)$
19.31	4.59	19.33	4.58	19.00	4.66
36.18	2.47	/	/	36.18	2.47
37.66	2.38	37.58	2.39	/	/
43.58	2.07	/	/	/	/
45.42	1.99	45.58	1.98	45.42	1.99
/	/	/	/	49.64	1.83
/	/	59.74	1.54	59.60	1.54
65.42	1.42	65.54	1.42	65.53	1.42
66.38	1.41	66.45	1.40	66.38	1.41

Tableau 7. 3 comparaisons des résultats obtenus pour l'échantillon E3 par rapport à nos échantillons E₁ et E₂

7.2.4. L'échantillon E₅ : La diffraction des rayons x de l'échantillon E₅ nous donne :

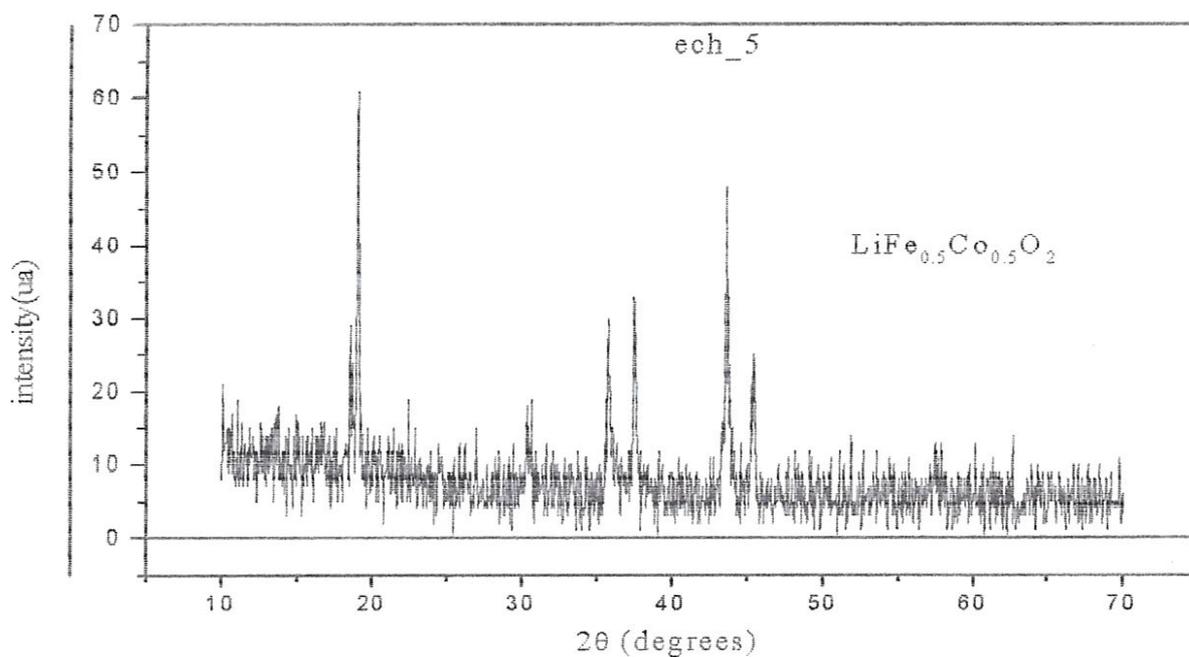


Figure 7. 4 Spectre de diffraction pour E₅

2θ [°]	$d[A^\circ]$ [°]	2θ (E ₁)	$d[A^\circ]$ (E ₁)	2θ (E ₂)	$d[A^\circ]$ (E ₂)
19.00	4.66	19.33	4.58	19.00	4.66
30.57	2.92	/	/	/	/
35.78	2.50	/	/	/	/
/	/	/	/	36.18	2.47
37.66	2.38	37.58	2.39	/	/
43.58	2.07	/	/	/	/
45.29	1.99	45.58	1.98	45.42	1.99
/	/	/	/	49.64	1.83
57.58	1.59	/	/	/	/
/	/	59.74	1.54	59.60	1.54
/	/	65.54	1.42	65.53	1.42
66.20	1.41	66.45	1.40	66.38	1.41

Tableau 7. 4. Comparaison des résultats obtenus pour l'échantillon E₅ par rapport à nos échantillons E₁ et E₂

7.3. Discussion des résultats :

Dans ce qui suit, nous allons discuter les résultats obtenus en se référant à la littérature [9] abordant la diffraction par les rayons X des échantillons $\text{LiFe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$ et $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$. Il faut noter ici que conformément à la littérature, nos échantillons ont été élaborés par la méthode de préparation des céramiques, De plus, ils ont été frittés sous vide moyen égal à 10^{-3} torr. Donc les conditions sous lesquelles nos échantillons ont été élaborés sont presque semblables, les spectres de diffraction par les rayons X présentent alors quelques pics très proches comparés à ceux de la littérature [9]. La structure de notre échantillon est hexagonale ceci est confirmée par la littérature [14].

D'après le tableau 1 on remarque que la diffraction de l'échantillon 1 présente 3 pics très proches de ceux dans la référence, les trois autres sont un peu décalés.

Pour le tableau 2, on remarque que deux pics sont très proches, les autres sont eux aussi un peu décalés par rapport aux pics présents dans la référence.

En comparant les résultats de la diffraction par les RX des échantillons E₃ et E₅ avec ceux de nos échantillons E₁ et E₂, on peut faire les mêmes remarques qu'auparavant c'est-à-dire que quelques pics sont présents et très proches, les autres sont décalés. Ce ci peut être expliqué

par le changement du paramètre y , en d'autres termes l'ajout progressif du Fe_2O_3 et la diminution du Co_3O_4 .

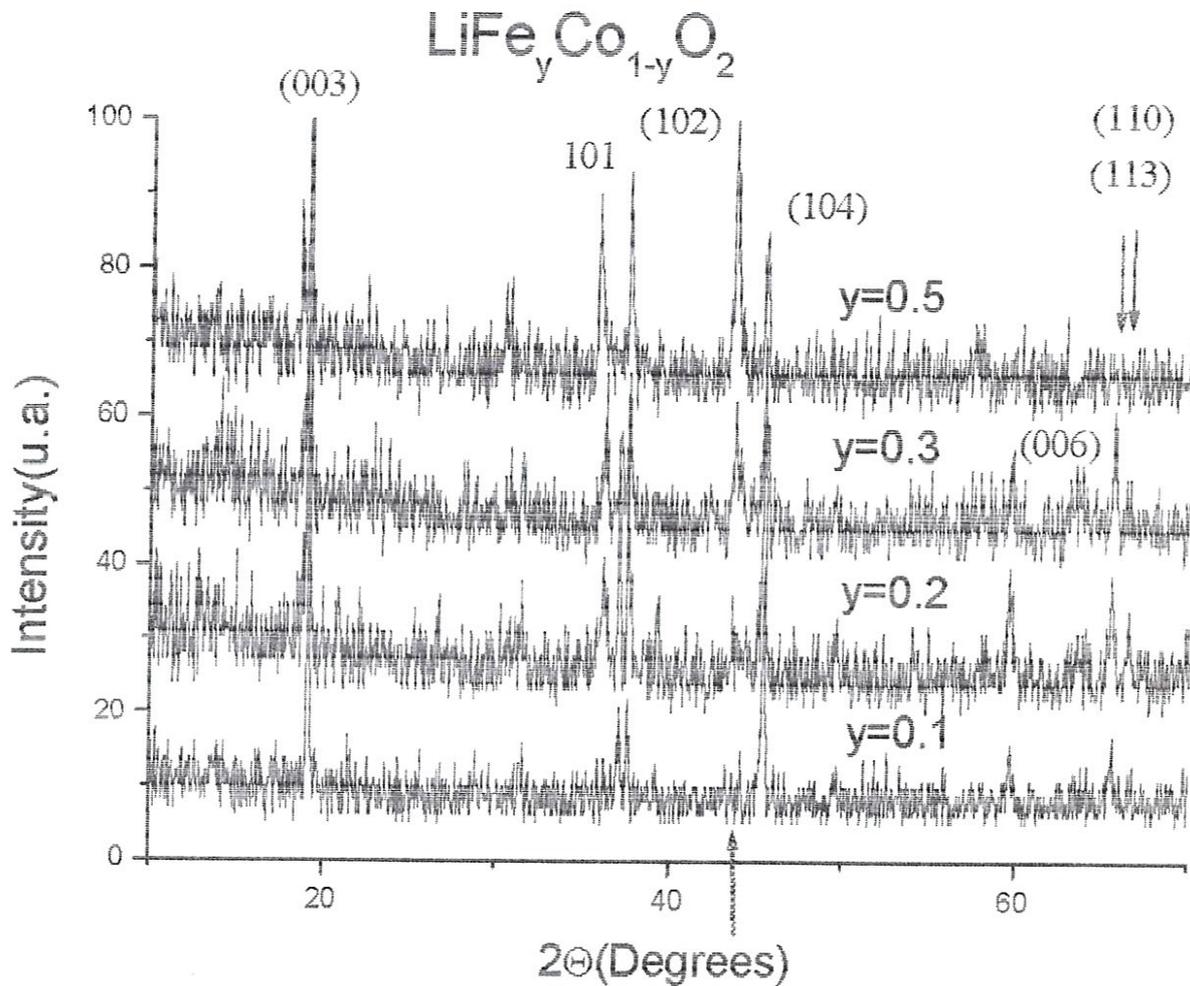


Figure 7. 5 les spectres des différents échantillons assemblés

Si on examine bien la figure présentée ci dessus on remarque directement qu'il y a création d'un pic pour $2\theta = 43.53^\circ$, aussi l'intensité de ce pic augmente au fur et à mesure que y augmente, c'est-à-dire que pour $y=0.1$ elle est presque atténuée, pour $y = 0.2$ ce pic commence à se montrer, pour $y = 0.3$ il est encore plus intense, pour $y = 0.5$ on peut le voir clairement. Autrement dit quand le taux du Fe_2O_3 dans le composé, il y a une phase qui se crée selon une direction que je n'ai pas pu identifier. Pour le moment, Des analyses de ces spectres par la méthode de Rietvelt par le logiciel full pro, est nécessaire pour la détermination des positions des sites des différents atomes au niveau de la maille du réseau.

D'après la figure 7.5, on peut apercevoir qu'il y a une disparition complète du plan (113) pour l'échantillon 5. Donc quand γ augmente et par conséquent quand le taux du fer augmente et celui du cobalt diminue il y a une phase qui se crée et une autre qui disparaît.

Les autres pics sont tous présents dans les mêmes positions.

D'après la littérature [9], et par comparaison avec les pics qu'on a trouvé pour nos échantillons presque confondus ou très proches on peut déterminer 5 plans de réflexion qui sont :

(003), (101), (104), (009), (110). Nous avons calculé les paramètres de réseau a et c et nous les avons comparé avec ceux de la littérature [9].

	d_{hkl}	c_{exp}	Δc	$\Delta c/c$
E_1	4.5864	13.76	0.36	2.5%
E_2	4.6653	14.00	0.12	0.8%
E_3	4.5911	13.77	0.35	2.5%
E_5	4.6653	14.00	0.12	0.8%

Tableau 7.5. Le paramètre de réseau c pour tous les échantillons.

	d_{hkl}	a_{exp}	Δa	$\Delta a/a$
E_1	1.4053	2.8106	0.0094	0.3%
E_2	1.4066	2.8132	0.0068	0.2%
E_3	1.4065	2.813	0.007	0.2%
E_5	1.41	2.82	0	0%

Tableau 7.6. Le paramètre de réseau a pour tous les échantillons.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.

Dans la première partie de ce travail, nous avons conçu un système de pressage pour produire des pastilles formées à partir des oxydes métalliques : LiOH , Fe_2O_3 , Co_3O_4 .

Dans une deuxième partie, nous avons élaboré nos échantillons suivant ces étapes :

- peser chaque oxyde selon sa masse calculée.
- broyer le mélange des oxydes pesés.
- presser ces mélanges sous forme de pastilles.

-traiter ces pastilles à une température égale à 800°C pendant 24 heures sous un vide moyen.

Dans une troisième partie, nous avons caractérisé nos échantillons par la diffraction des rayons X par la méthode de Bragg Brentano, nos résultats nous ont informé que nos échantillons présentent une structure hexagonale tout en se référant à la littérature. Mais il serait préférable de valider nos résultats avec d'autres techniques comme la diffraction par les neutrons et la spectroscopie de MOSSBAUER.

Comme perspective et afin d'enrichir ce travail nous comptons caractériser nos échantillons par la diffraction des neutrons et leurs appliquer la technique de MOSSBAUER ensuite produire d'autres pastilles avec l'ajout du NiO et faire une étude des propriétés électrique de ces composés aussi continuer l'étude pour les échantillons que j'ai élaboré pour $y = 0.4, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ et que je n'ai pas pu caractériser par les R X.

Références

- [1] M. Wakihara, Mat. Sci. eng. **R 33**, 109-134, (2001).
- [2] D. Carlier-Larregaray, contribution à la caractérisation de matériaux d'électrode positive $O_3-LiNi_{0.3}Co_{0.7}O_2$ et $O_2-LiCoO_2$ RMN et calculs ab initio, thèse de doctorat, Bordeaux (2001).
- [3] M. B. Armand, Intercalation electrodes, plenum Press, Materials for advanced Batteries (1980).
- [4] M. Brousseley- l'actualité chimique.
- [5] G. CHEVALIER, Science & vie batterie mille feuilles N° 879, 101(dec. 1990)
- [6] I. Buchman Quand la batterie a-t-elle été inventée ? , Electronics Inc. (2002).
- [7] G. Aliprandi, matériaux réfractaires et céramiques techniques. 7^{ième} édition, paris, 1989.
- [8] R. Maizi, croissance monocristalline de NaCl :Cx, Memoire de Majister, 1996.
- [9] R. Alcantara, P. Lavela, C. P. Vecente J. L. Tirado, J. Olivier-Fourcade et J. C. Jumas, Solid State Com. **115**, 1-6 (2000).
- [10] H. Yahi, caractérisation structurale et propriétés électroniques des fullerènes, Mémoire de magister, (1995).
- [11] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Troisième édition, dunod (1971).
- [12] <http://www.ujf-grenoble.fr/phy/UFR/HTML/experimentation/diaporama/DiffX>.
- [13] <http://www.chez.com/deuns/sciences/drx/drx.html>.
- [14] R. Alcantara, P. Lavela, C. P. Vecente J. L. Tirado, J. Olivier-Fourcade et J. C. Jumas, journal of power sources 81-82 (1999) 547-553