



POLYTECH[®]
ORLÉANS

École d'Ingénieurs de l'Université d'Orléans

Caractérisation de la Conductivité thermique

LEIRE DEL CAMPO

leire.del-campo@univ-orleans.fr



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

Equation de la chaleur

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\vec{q}^{cd} + \vec{q}^{cv} + \vec{q}^r) + p$$

$$\vec{q}^{cd} = -\lambda \vec{\nabla} T \rightarrow \text{Loi de Fourier}$$

$$\vec{q}^{cv} = \vec{v} h \text{ avec } h \text{ l'enthalpie}$$

$$\vec{q}^r = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \iint_{\Omega=4\pi} L'_\lambda(\vec{r}, \vec{u}) \cdot \vec{u} \cdot d\Omega \, d\lambda$$

Equation de la chaleur

Champs de vitesse nul (pas de convection en volume, $\vec{v} = \mathbf{0}$)

Corps opaque (pas de transfert de chaleur par rayonnement à l'intérieur du domaine, $\vec{q}^r = \mathbf{0}$)

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\vec{q}^{cd}) + p$$

Loi de Fourier ($\vec{q}^{cd} = -\lambda \vec{\nabla} T$)

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (-\lambda \vec{\nabla} T) + p$$

λ homogène, isotrope et constant

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \vec{\nabla}^2 T + p = \lambda \Delta T + p$$

pas de source de chaleur ($p=0$)

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \Delta T = D \Delta T \rightarrow \text{Equation de Poisson}$$

$$\text{avec } D = \frac{\lambda}{\rho c_p} \left[\frac{m^2}{s} \right] \text{ diffusivité thermique}$$

Si stationnaire ($\partial T / \partial t = 0$)

$$\Delta T = 0 \rightarrow \text{Equation de Laplace}$$

Caractérisation de λ

La détermination d'une grandeur thermo physique nécessite :

Le développement d'un **modèle thermocinétique** de l'expérience

La **mesure de grandeurs** fondamentales : températures, flux, dimensions, etc.

La mise en œuvre d'une **méthode d'identification** de paramètres (comparaison modèle-expérience)

Caractérisation de λ : classification

Type de régime

Régime permanent flux constant / 1D

Pour les isolants: **la méthode de la plaque chaude** (loi de Fourier) T-flux

Pour les conducteurs: **la méthode de la barre** (approximation de l'ailette) T

Régime quasi-établi: **la méthode du fil chaud** flux constant / puissance-T / 2D

Régime transitoire: **les méthodes Flash** (mesure de D) flux impulsionnel / T / 1D

Type de perturbation

les perturbations de type échelon (flux constant)

les perturbations de type Dirac (flux impulsionnel)

les perturbations périodiques

les perturbations de formes quelconques mais finies

Type de mesure (et lieux)

Température(s) à un ou plusieurs endroits

Flux de chaleur

Puissance fournie

Géométrie du problème

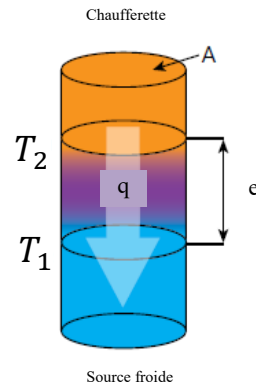
Le mur : 1D

Le cylindre : 2D

La sphère : 3D

Régime permanent : plaque chaude

Configuration:



Modèle thermocinétique: équation de Laplace en 1D avec conditions de Dirichlet

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \\ T(0) = T_1 \\ T(e) = T_2 \end{array} \right\} \rightarrow T = \frac{T_2 - T_1}{e} x + T_1$$

Mesure de: T_1 , T_2 , q , e

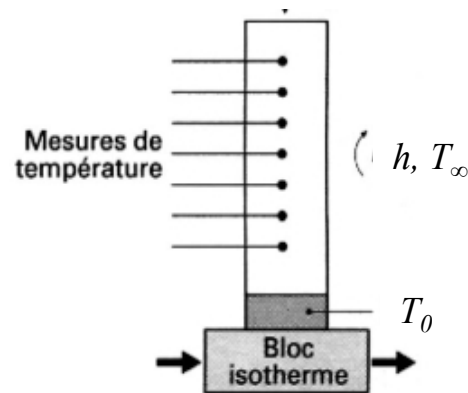
Identification des paramètres:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} = -\lambda \frac{T_2 - T_1}{e}$$

$$\lambda = \frac{qe}{T_1 - T_2}$$

Régime permanent: Méthode de la barre

Configuration:



Modèle thermocinétique : approximation de l'ailette infinie

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d^2\theta}{dz^2} - m^2\theta = 0 \\ T(L) = T_\infty \\ T(0) = T_0 \end{array} \right\} \rightarrow T(z) = T_\infty + (T_0 - T_\infty)e^{-mz} \quad \text{avec } m = \sqrt{\frac{2h}{R\lambda}} \quad \text{et } \theta(z) = T(z) - T_\infty$$

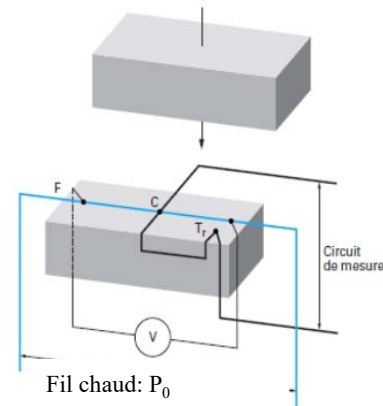
Mesure de: T_0 , T_∞ , $T(z)$ et R (rayon) pour obtenir m

Identification des paramètres:

$$m = \sqrt{\frac{2h}{R\lambda}}$$
$$\lambda = \frac{2h}{m^2 R}$$

Régime quasi établi : méthode du fil chaud

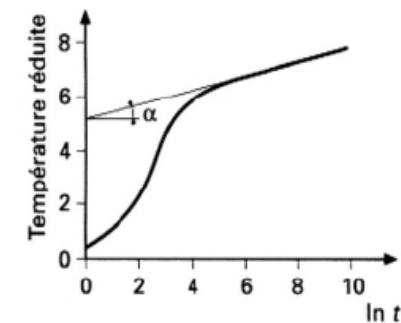
Configuration :



Modèle thermocinétique:

$$T(t) \approx \frac{P_0}{4\pi l \lambda} \ln t \rightarrow T \text{ sur la source de chaleur (} r=0 \text{)}$$

thermogramme



Mesure de: P_0 , T_1 à t_1 , T_2 à t_2 , l (longueur du fil)

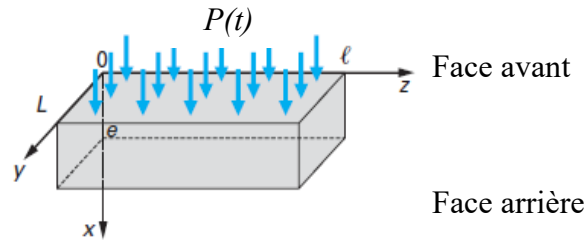
Identification des paramètres:

$$\frac{P_0}{4\pi l \lambda} = \frac{\Delta T}{\Delta \ln t} = \tan \alpha$$

$$\lambda = \frac{P_0}{4\pi l \tan \alpha}$$

Régime transitoire : méthode flash face arrière

Configuration:



Modèle thermocinétique: expérience adiabatique

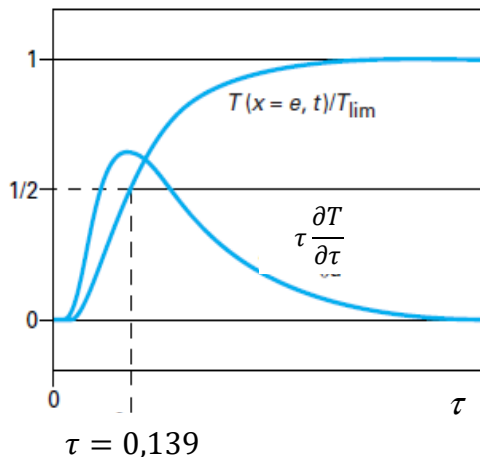
$$T(x, t) = \frac{P}{\rho_m c_p e} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi}{e} x\right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{e^2} Dt\right) \right)$$

$$T(e, t) = T_{lim} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \right)$$

avec $T_{lim} = \frac{P}{\rho_m c_p e}$ et $\tau = \frac{Dt}{e^2}$

Mesure de: $T(e, t)$, e

Identification des paramètres : méthode de Parker



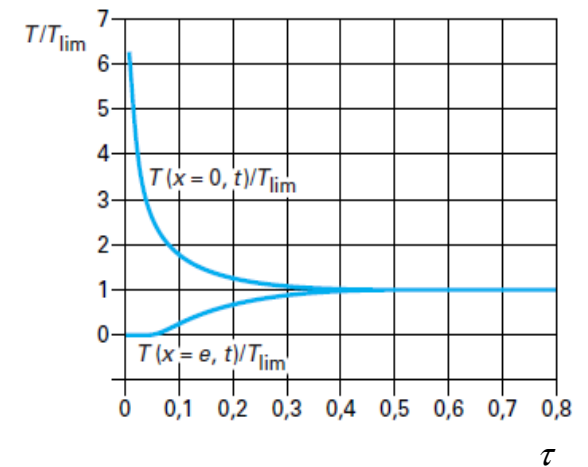
$$\frac{Dt_{1/2}}{e^2} = 0,139$$

avec $t_{1/2}$ tel que $\frac{T(x=e, T_{1/2})}{T_{lim}} = 1/2$

$$D = \frac{\lambda}{\rho_m c_p} = \frac{0,139 e^2}{t_{1/2}}$$

$$\lambda = \frac{0,139 e^2}{t_{1/2}} \rho_m c_p$$

thermogramme





POLYTECH[®]
ORLÉANS

École d'Ingénieurs de l'Université d'Orléans

Caractérisation de la conductivité électrique

LEIRE DEL CAMPO



Equation de continuité

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_e + p_e \rightarrow \text{Equation de continuité}$$

$$\vec{j}_e = -\sigma \vec{\nabla} V = \sigma \vec{E} \rightarrow \text{Loi d'Ohm}$$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} V \rightarrow \text{Champ électrique } \left[\frac{V}{m} \right]$$

$$\vec{j}_e \rightarrow \text{Densité de courant électrique } \left[\frac{A}{m^2} \right]$$

$$\sigma \rightarrow \text{Conductivité électrique } \left[\frac{S}{m} = \frac{1}{\Omega \cdot m} \right]$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \rightarrow \text{Résistivité électrique } [\Omega \cdot m]$$

Type de matériaux

Isolant électriques: Charges liées

$$\sigma \sim 10^{-6} \text{ S/m}$$

Conducteurs électriques: Charges libres

Conducteur l'électronique:

$$\sigma \sim 10^7 - 10^8 \text{ S/m}$$

Conducteur ionique:

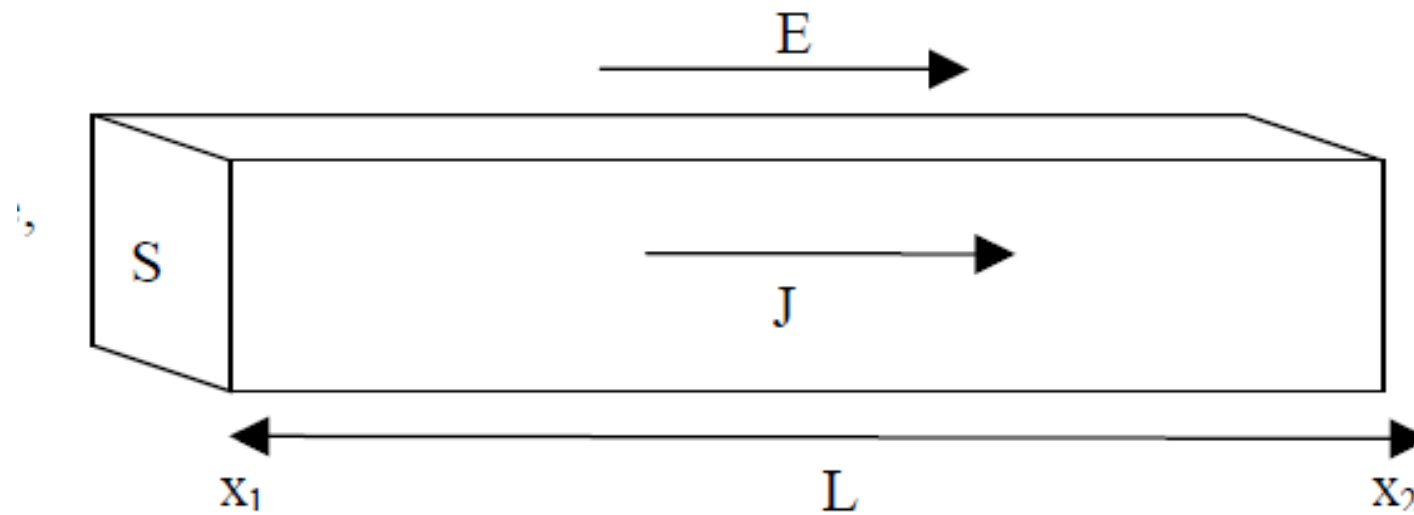
$$\sigma \sim 10^{-10} - 10 \text{ S/m}$$

semi-conducteurs:

Charges semi-libres: électrons ou trous

$$\sigma \sim 10^{-4} - 10^2 \text{ S/m}$$

Conducteurs électroniques : méthode classique



$$\rho = \frac{SV}{LI}$$

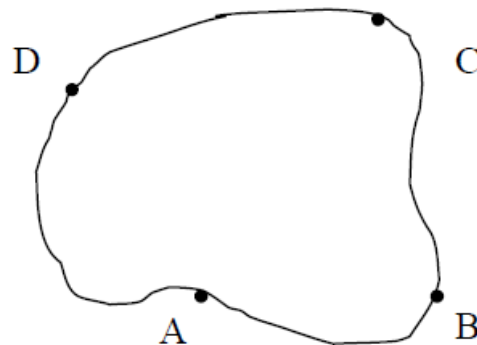
Conducteurs électroniques : méthode de Van der Pauw

Cette méthode permet de mesurer la résistivité d'un échantillon plan à face parallèles de forme quelconque:

On a besoin de quatre contacts électriques (A, B, C et D) sur le bord de l'échantillon.

Les contacts doivent être arbitrairement petits.

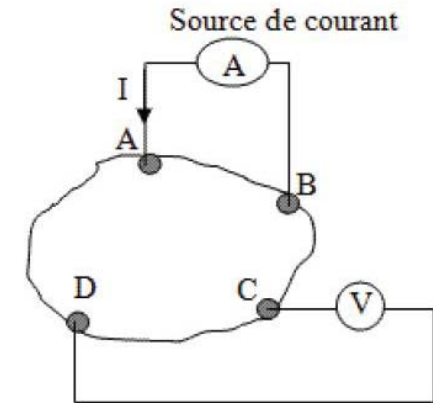
L'échantillon doit être d'épaisseur d homogène.



Conducteurs électroniques : méthode de Van der Pauw

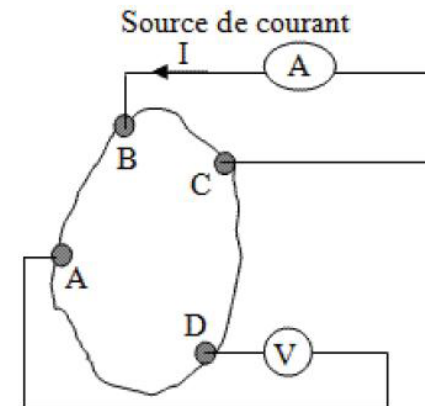
$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}$: résistance mesurée pour une injection de courant aux bornes AB et une tension mesurée aux bornes CD

$$R_{AB,CD} = R_{CD,AB} \rightarrow R_{verticale} = \frac{R_{AB,CD} + R_{CD,AB}}{2}$$



$R_{DA,BC} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}}$: résistance mesurée pour une injection de courant aux bornes BC et une tension mesurée aux bornes DA

$$R_{DA,BC} = R_{BC,DA} \rightarrow R_{horizontale} = \frac{R_{BC,DA} + R_{DA,BC}}{2}$$



Conducteurs électroniques : méthode de Van der Pauw

Equation de Van der Pauw:

$$\exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{\text{verticale}}\right) + \exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{\text{horizontale}}\right) = 1$$

Avec :

- d : épaisseur de l'échantillon (m)
- ρ : résistivité de l'échantillon ($\Omega.m$)

Conducteurs électroniques : méthode de Van der Pauw

On fait les opérations suivantes:

$$R_{horizontale} = \frac{R_{horizontale}}{R_{verticale}} R_{verticale}$$

$$\exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{verticale}\right) + \exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} \frac{R_{horizontale}}{R_{verticale}} R_{verticale}\right) = 1$$

$$x = -\pi \frac{d}{\rho} R_{verticale}$$

$$y = \frac{R_{horizontale}}{R_{verticale}}$$

$$\exp(x) + \exp(xy) = 1$$

$$\exp(x) + \exp(x)^y = 1$$

$$z + z^y = 1$$

$$\text{avec } z = \exp\left(-\pi \frac{d}{\rho} R_{verticale}\right) \rightarrow \rho = \frac{-\pi d R_{verticale}}{\ln(z)}$$

Conducteur ionique: spectroscopie d'impédance électrique

$$Z^* = R + jX$$

Z: impédance complexe [Ω]

R: résistance

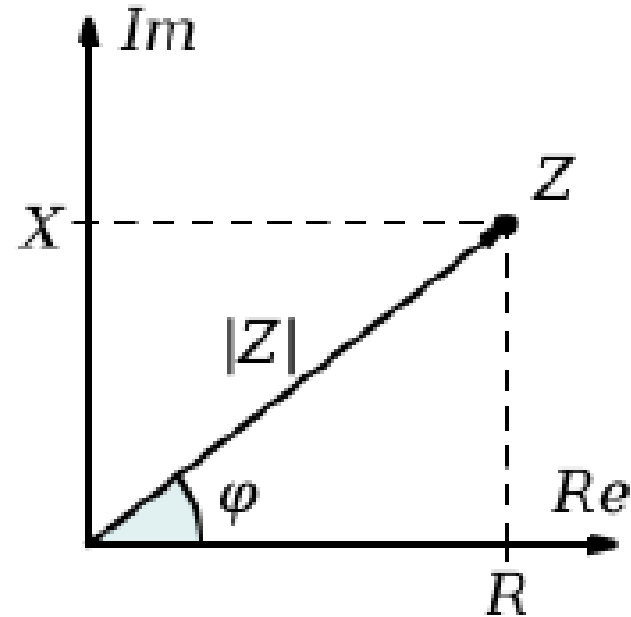
X: réactance

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = G + jB$$

Y: admittance complexe [S]

G: conductance

B: susceptance



$$G = \frac{R}{R^2 + X^2}$$

$$B = -\frac{X}{R^2 + X^2}$$

Conducteur ionique: spectroscopie d'impédance électrique

$$\sigma^* = fY^* = f \frac{1}{Z^*} = \sigma' + j\sigma''$$

σ^* : conductivité complexe

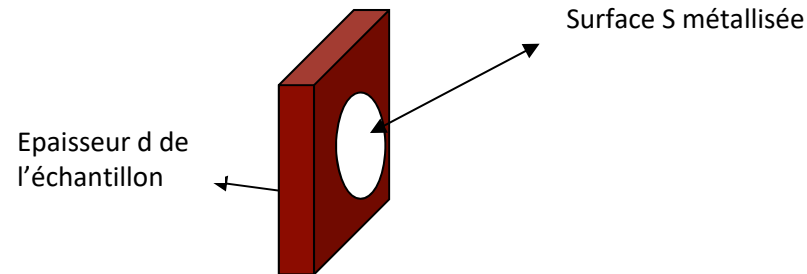
f : facteur géométrique

$$\sigma' = f \frac{R}{R^2 + X^2} \rightarrow \text{Partie réelle de la conductivité électrique}$$

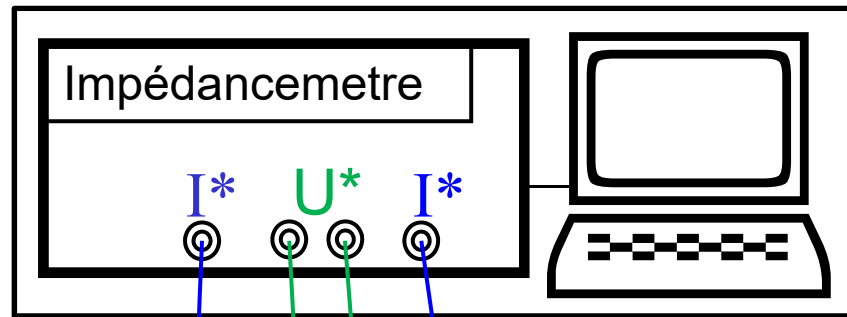
$$\sigma'' = -f \frac{X}{R^2 + X^2} \rightarrow \text{Partie imaginaire de la conductivité électrique}$$

Pour un échantillon plan à faces parallèles d'épaisseur e et section S :

$$f = \frac{e}{S}$$

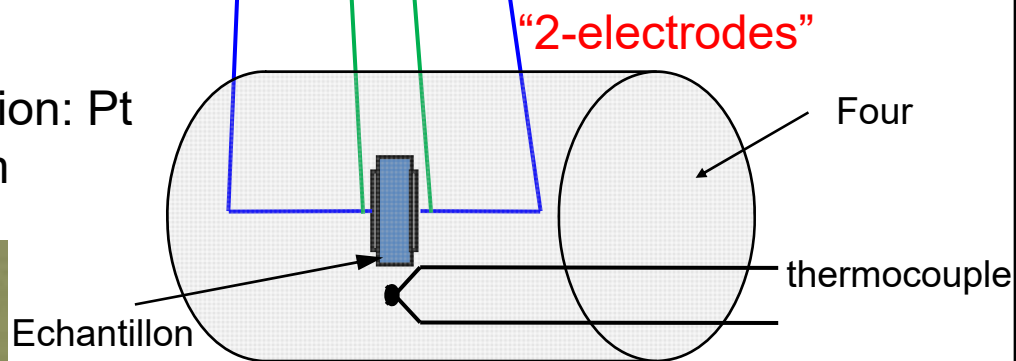


Dispositif expérimental



Fréquence:
1Hz -1MHz

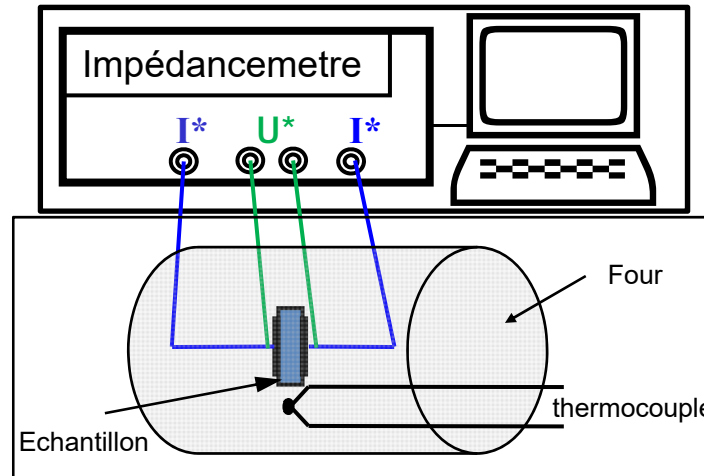
- Ech plan a face parallèles
- $e \approx 1\text{mm}$
- métallisation: Pt
- $\phi = 4\text{-}8\text{mm}$



Température:
 $20^{\circ}\text{C} \rightarrow \sim T_g$



Mesure d'impédance complexe



Impédance complexe ←

$$Z^*(T, \omega) = \frac{U^*}{I^*} = R(T, \omega) + jX(T, \omega)$$

U^* : Tension sinusoïdal
 I^* : Intensité sinusoïdal

→ Partie réelle de l'impédance complexe
 → Partie imaginaire de l'impédance complexe

Conductivité complexe ←

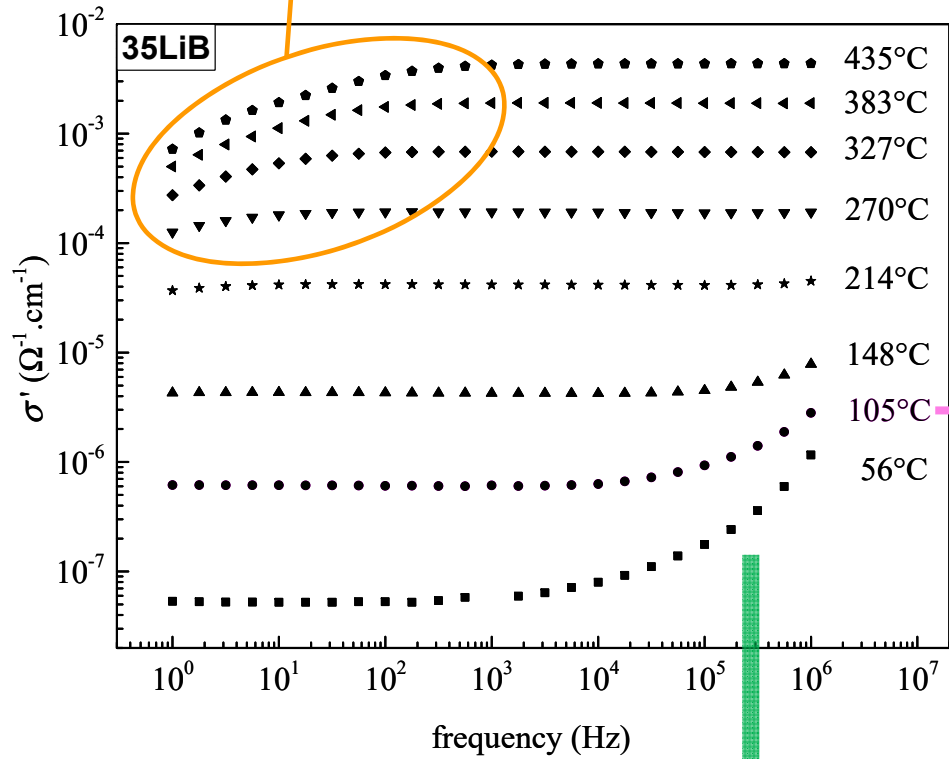
$$\sigma^* = f_{geo} \cdot \frac{1}{Z^*} = \sigma' + j\sigma''$$

→ Partie réelle de la conductivité complexe
 → Partie imaginaire de la conductivité complexe

facteur géométrique: $f_{geo} = \frac{e}{S}$, e: épaisseur; S: section métallisée

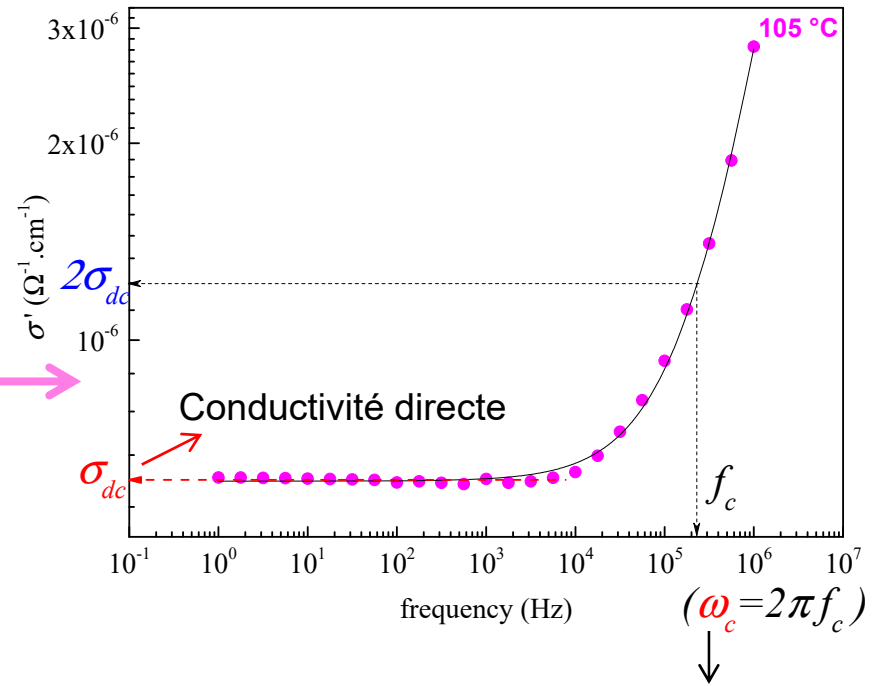
Dépendance en fréquence de la conductivité

Polarisation d'électrodes



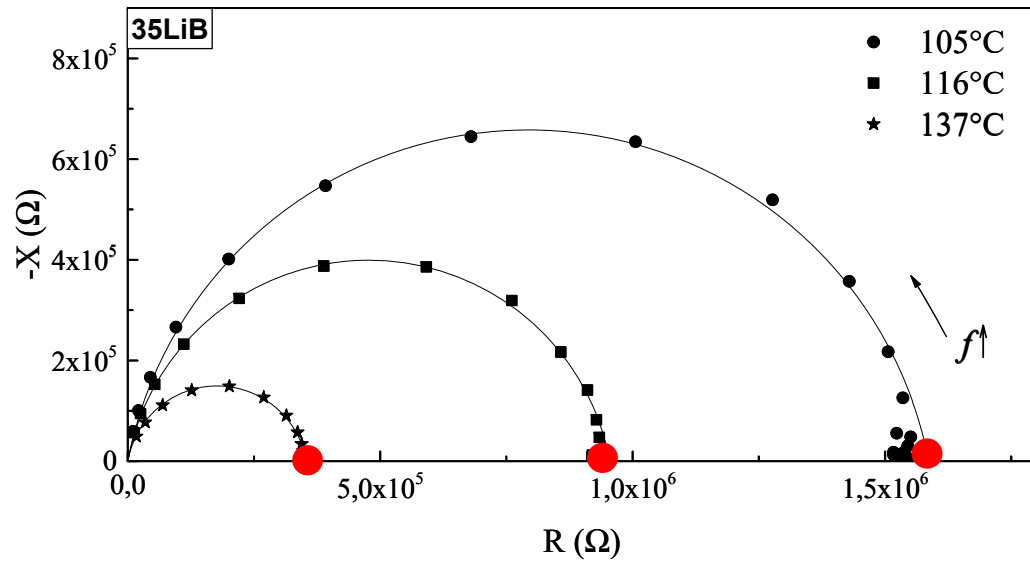
ω_c augmente avec T

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A \cdot \omega^n = \sigma_{dc} \left(1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^n \right)$$

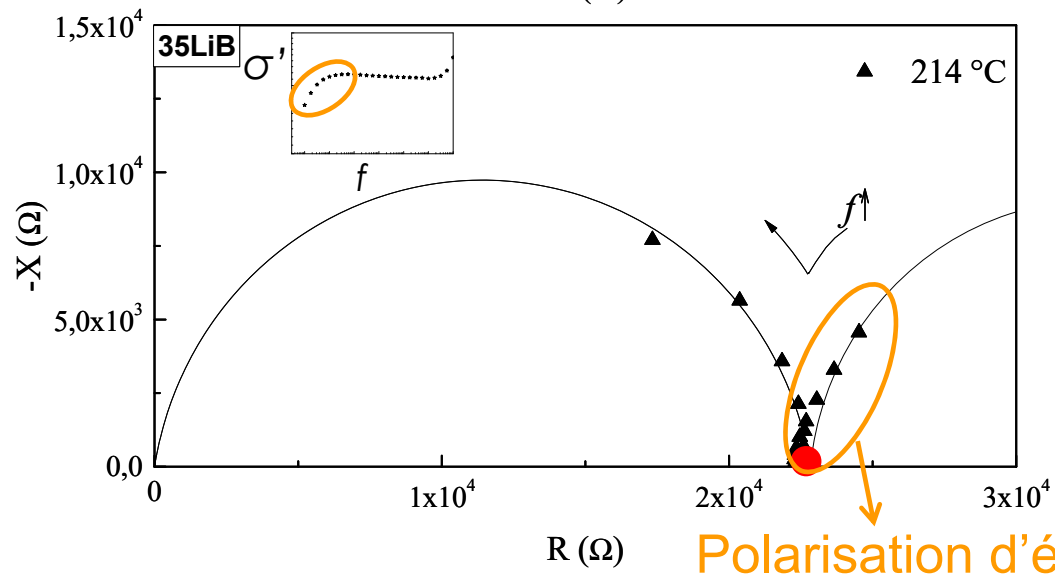


Temps de relaxation $\tau = \frac{2\pi}{\omega_c}$

Diagramme de Nyquist (Cole-Cole)



$$\sigma_{dc} = \frac{e}{S} \cdot \frac{1}{R_{dc}}$$



Conducteur ionique: spectroscopie d'impédance électrique

La conductivité statique suit la loi d'Arrhenius dans l'état solide

$$\sigma_{dc} \cdot T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

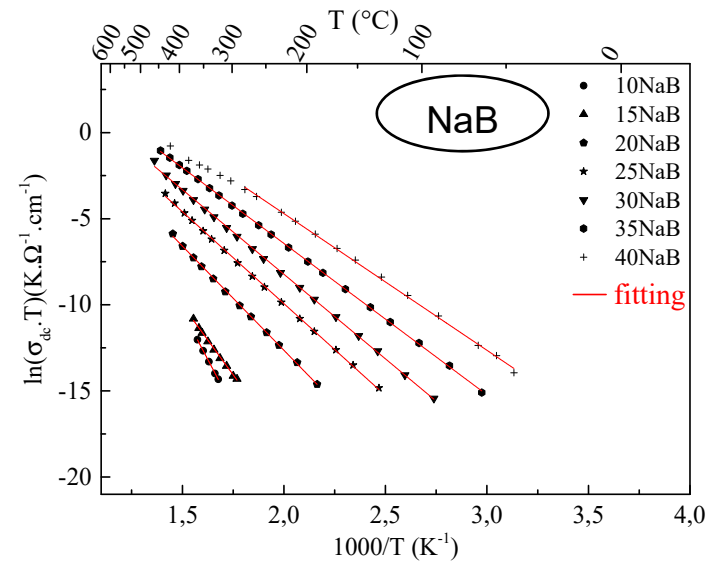
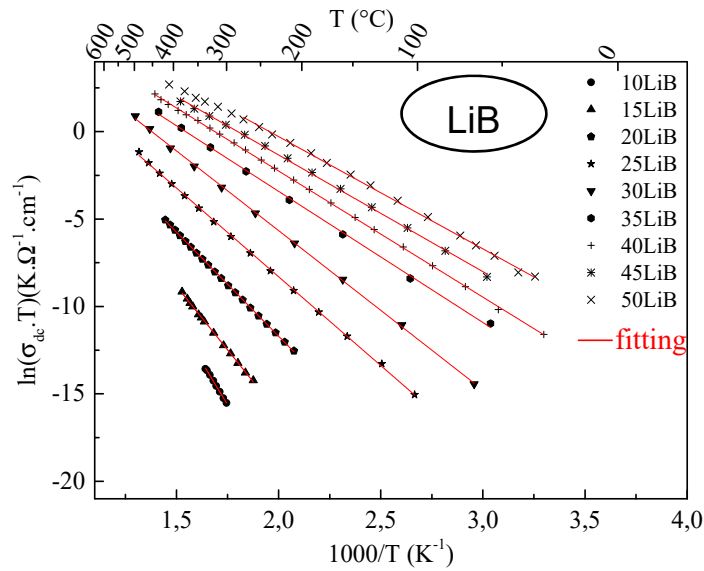
σ_{dc} : conductivité statique ou directe

σ_0 : facteur pre-exponentiel

E_a : énergie d'activation

k_B : constante Stephan-Boltzmann

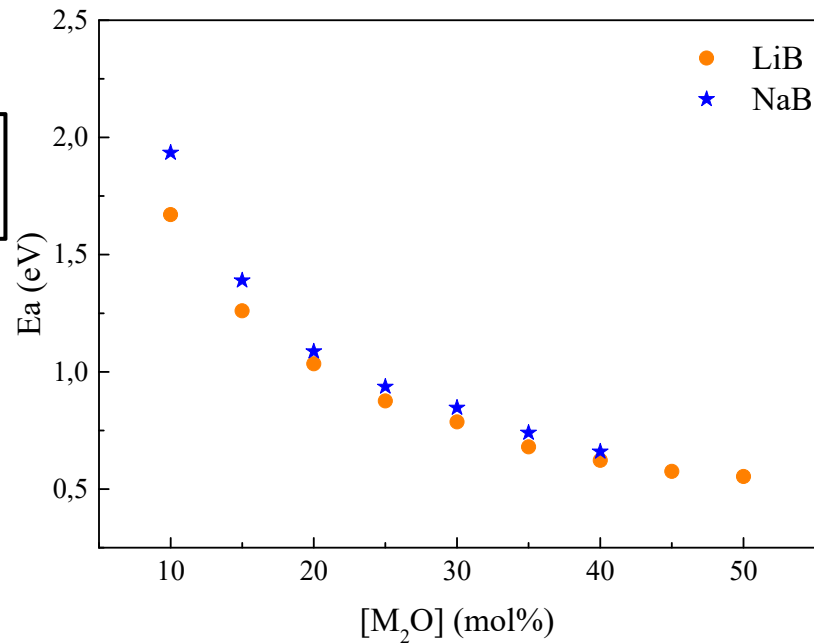
Dépendance en température de σ_{dc}



Loi d'Arrhenius

$$\sigma_{dc} \cdot T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

(E_a : énergie d'activation)



➤ E_a diminue avec $[\text{M}_2\text{O}]$

➤ $[\text{M}_2\text{O}] < 20\text{mol}\%$:
 $E_a(\text{LiB}) < E_a(\text{NaB})$