

Chapitre I

La technique de dépôt par électrophorèse

La technique de dépôt par électrophorèse s'appuie sur un phénomène rapporté au début du 19^{ième} siècle par le scientifique russe Ruess. Celui-ci remarqua la migration de particules d'argile en suspension suite à l'application d'un champ électrique [Ruess-1809]. Il fallu cependant attendre 1933 pour qu'une application concrète de l'électrophorèse soit réalisée : un brevet est alors déposé pour le recouvrement de cathode de platine par du tungstène et de la thorine (ThO_2) [Harsanyi-1933]. Quant à la première étude systématique du phénomène de dépôt électrophorétique, elle date de 1940 et fut rapportée par Hamaker et Verwey [Hamaker-1940].

Le principe de la technique de dépôt par électrophorèse se base sur la migration de particules chargées en suspension. Le déplacement des particules est généré par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes. Un dépôt se forme alors sur une électrode comme l'illustre le schéma de la figure 1.1.

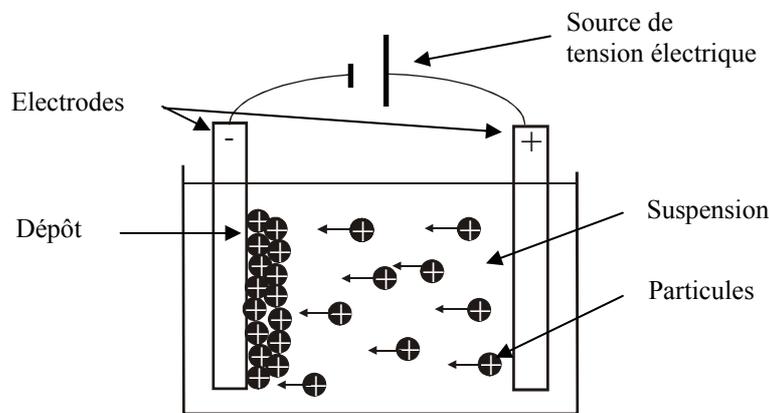


Fig. 1.1 : Représentation schématique de la technique de dépôt par électrophorèse.

Cette méthode est grandement appréciée dans le milieu académique pour sa capacité à réaliser des microstructures uniques avec de multiples composés. Comme en témoignent les nombreux travaux publiés aux cours de ces dix dernières années, l'exploitation expérimentale de ce procédé ne cesse de se développer. Cependant, cette technique reste encore peu connue de la plupart des scientifiques et nécessite une explication préalable du processus électrophorétique. Le chapitre I, relatif à la description globale de la méthode de dépôt par électrophorèse, a été rédigé dans ce sens.

Au niveau technique, la grande flexibilité de la méthode électrophorétique (« Electrophoretic Deposition », en abrégé EPD) permet de produire une multitude d'objets dans de nombreux matériaux (céramiques, métaux, polymères). Des dépôts de matériaux céramiques aux propriétés diverses ont ainsi été élaborés : piézoélectriques, ferroélectriques, matériaux magnétiques et semi-conducteurs. Les applications biomédicales du procédé sont aussi de plus en plus développées. En effet, le recouvrement de prothèses métalliques aux formes compliquées est aisé et la biocompatibilité peut être assurée avec le matériau adéquat. Les piles à combustible, les panneaux solaires, les appareils électrochromiques, la microélectronique, les batteries sont autant de domaines où la technique de dépôt par électrophorèse présente de nombreux avantages. Comme nous le verrons en détails, l'EPD de matériaux supraconducteurs à haute température critique a également été étudiée et fait l'objet d'une grande partie de ce travail.

D'un point de vue industriel, la productivité élevée, le faible coût et l'automatisation aisée sont des avantages exploités notamment pour la fabrication de sanitaires et d'émaux vitreux [Basoul-1971, Hughes-1971, Ryan-1979, Hughes-1988, Mihailescu-1991]. De même, l'application de peinture anti-corrosive peut être réalisée par recouvrement cathodique d'éléments métalliques, comme dans le secteur automobile [Calmes-1995].

Afin de bien comprendre les différents aspects du travail effectué dans la partie expérimentale relative aux suspensions, il est indispensable d'introduire deux notions essentielles dans la science des colloïdes : d'une part, la nature de l'interface solide-liquide et le mécanisme d'apparition des charges superficielles, et d'autre part, l'ensemble des phénomènes qui assurent la stabilité des particules solides dans un milieu liquide. En effet, il est important de comprendre et de maîtriser les facteurs influençant l'apparition de charges car la formation d'un dépôt dense et homogène n'est possible qu'à partir d'une suspension stable.

Dans la seconde partie de cette introduction, nous décrivons les différentes étapes fondamentales du procédé électrophorétique : dispersion de la poudre, migration des particules et formation du dépôt. Nous verrons que le mécanisme de dépôt se base essentiellement sur les développements théoriques relatifs à la stabilité des suspensions. La cinétique de dépôt est également discutée.

Pour terminer, nous exposons l'état de l'art de la méthode EPD tel que décrit dans la littérature scientifique. Différentes formes et types de dépôts (films, massifs, infiltration...) peuvent être produits par cette technique et l'exploitation de nombreux composés aux propriétés chimiques et physiques différentes est rendue possible. En particulier, nous détaillons les antécédents rapportés dans le domaine des supraconducteurs à haute température critique.

1. Description des suspensions pour la technique électrophorétique

La technique électrophorétique exploite le phénomène de migration de particules chargées dans une suspension soumise à l'effet d'un champ électrique. L'apparente simplicité du procédé cache pourtant de nombreux développements scientifiques. En effet, les suspensions utilisées pour l'EPD ainsi que les mécanismes de dépôt se basent sur la science des colloïdes. Ce domaine fournit aux chercheurs de nombreuses voies à explorer et à maîtriser sous de nombreux aspects. Afin d'expliquer le comportement d'une suspension ou solution, une multitude d'expériences a été réalisée et plusieurs théories ont été formulées. Le pionnier dans ce domaine fut M. Faraday qui en 1857 réalisa une étude systématique sur l'or colloïdal et dégaga les premières conclusions cohérentes [Faraday-1857].

De manière générale, les systèmes colloïdaux sont définis comme un mélange d'une phase dispersée uniformément et finement divisée (de 1 nm à 1 µm ou plus) dans un milieu dispersant. Aujourd'hui, les implications de ce domaine sont énormes pour de nombreuses applications industrielles : émulsions (produits pharmaceutiques et cosmétiques, produits laitiers,...), traitement des eaux, gels, produits de nettoyage, plastiques, céramiques, cristaux liquides... Mais ils jouent également un rôle majeur dans la compréhension des processus biologiques : le sang (dispersion de corpuscules dans du sérum), l'os (dispersion de phosphate de calcium dans du collagène), la structure des protéines...

1.1 Mécanisme de création de charges sur un oxyde et nature de l'interface solide-liquide en milieu aqueux

1.1.1 Création de charges

La dispersion de particules solides dans un liquide crée l'apparition d'une interface solide-liquide. Dans le cas des oxydes, les atomes en surface ont une coordination insuffisante. Une chimisorption des molécules d'eau permet de stabiliser la surface des particules d'oxydes comme indiqué sur le schéma de la figure 1.2. L'eau chimisorbée va ensuite se dissocier pour former des groupes hydroxyles en surface de l'oxyde.

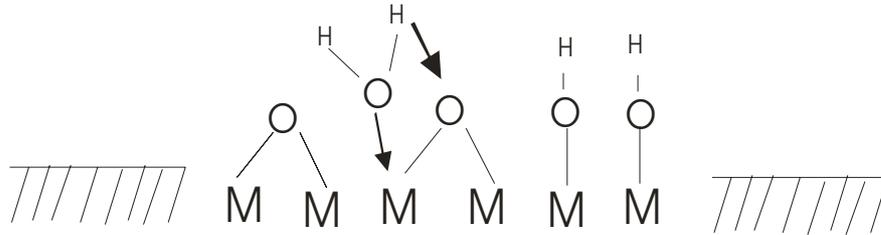


Fig. 1.2 : Schéma de la chimisorption de l'eau et hydroxylation à la surface d'un oxyde métallique (M= métal, O= oxygène, H= hydrogène).

Comme les groupes hydroxyles ont un caractère amphotère, deux réactions d'ionisation en surface sont alors possibles dans l'eau :



Ces réactions de protonation-déprotonation entre la surface du solide et la solution sont caractérisées par les constantes d'équilibre K_1 et K_2 . Suivant le pH, la charge de surface des particules peut donc être positive ou négative. La valeur de pH à laquelle les charges négatives et positives se compensent exactement s'appelle le point isoélectrique, noté PIE. Si le pH a une valeur inférieure au PIE, les particules seront chargées positivement et inversement :

Charges positives lorsque $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PIE}}$
Charges négatives lorsque $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PIE}}$

La valeur et le signe de la charge d'une particule solide dépendent également des phénomènes d'adsorption d'ions ou de molécules à sa surface. En effet, les groupes hydroxylés peuvent aussi constituer des sites de coordination pour des cations en solution ou être substitués par des anions. L'adsorption d'ions ou molécules est donc un phénomène essentiel dans la connaissance du mécanisme de formation des charges superficielles sur des particules solides. Ces différents effets seront étudiés au chapitre II et III.

1.1.2 Modélisation de l'interface solide-liquide

Les phénomènes d'ionisation à la surface des particules d'oxydes solides peuvent entraîner une modification de la distribution des ions dans le liquide. Le modèle généralement accepté pour décrire l'interface solide-liquide est le modèle de la triple couche dont les trois éléments essentiels sont repris sur la figure 1.3 :

- Les groupements $M-OH_2^+$ et $M-O^-$ sont localisés dans un plan moyen noté O, assimilé à la surface de la particule qui porte ainsi une charge moyenne, notée σ_O , associé à un potentiel électrostatique ψ_O .
- La couche compacte de Stern représente la zone où les ions sont spécifiquement adsorbés et où le solvant est fortement structuré. Il lui est assigné un plan moyen, de charge σ_β , identifié par le plan interne de Helmholtz (IHP). Ce plan est séparé de la surface de la particule par une distance de l'ordre du rayon ionique des ions adsorbés. La limite de cette zone structurée est le plan externe de Helmholtz (OHP), de charge moyenne σ_d . Le plan interne (IHP) et le plan externe (OHP) de Helmholtz déterminent également un potentiel ψ_β et ψ_d respectivement. De la surface de la particule au plan externe de Helmholtz (OHP), la variation du potentiel est linéaire par morceau. Au-delà, dans la couche diffuse, le potentiel décroît exponentiellement (figure 1.3).
- La couche diffuse de Gouy-Chapman est la zone de transition entre les couches ordonnées du solvant et l'eau « désordonnée ». Les molécules d'eau sont sous l'influence de forces compétitives : celles des autres molécules voisines dans la solution et celles dues à l'orientation imposée par la surface de la particule et l'agitation thermique [Jolivet-1994]. Cette couche mobile est constituée d'une densité variable d'ions de charge opposée à celle de la particule assurant l'électroneutralité de l'ensemble ($\sigma_O + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$).

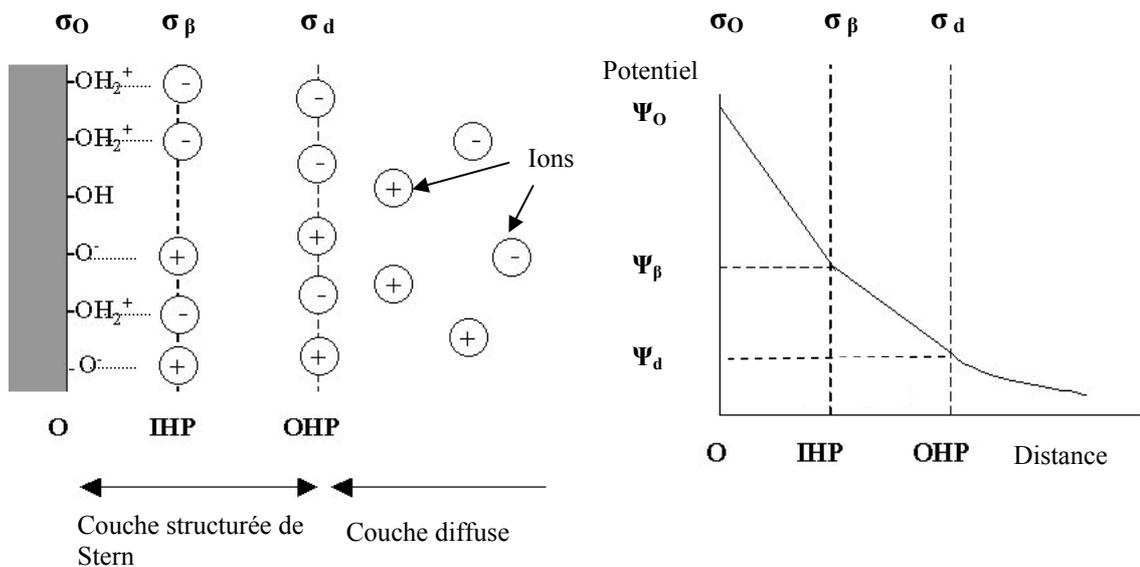


Fig. 1.3 : Schéma représentant l'interface solide-liquide et la variation du potentiel selon le modèle de la triple couche (IHP et OHP = plan interne et externe de Helmholtz respectivement, σ = charge moyenne du plan considéré, ψ = potentiel électrique du plan considéré) [Davis-1978].

La zone électriquement perturbée, c'est-à-dire la couche compacte et diffuse, constitue la double couche électrique. L'épaisseur de la double couche électrique est décrite par la longueur de Debye-Hückel (κ^{-1}). Son expression est donnée par l'équation 1.1 :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon \cdot k \cdot T}{2 \cdot e^2 \cdot N_a \cdot I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

κ^{-1} : longueur de Debye-Hückel
 ε : permittivité du solvant
 k : constante de Boltzman
 T : température absolue
 e : charge de l'électron
 N_a : nombre d'Avogadro
 I : force ionique ($1/2 \sum Z_i^2 \cdot C_i$)
 où Z_i = charge de l'espèce i (valence)
 C_i = concentration de l'espèce i

La longueur de Debye-Hückel s'étend sur une dizaine de nanomètres mais, au vu de l'équation 1.1, elle dépend de la concentration et de la charge des ions en suspension c'est-à-dire de la force ionique du milieu. Ainsi, plus la concentration en électrolytes est grande, plus la double couche est comprimée conduisant à une faible stabilité de la suspension. Le même phénomène se produit lorsque la charge des ions augmente.

Pour déterminer la valeur et le signe de la charge d'une particule solide, il est nécessaire de se référer au potentiel ψ_d situé à la limite de la couche compacte et diffuse. Ce potentiel peut être déterminé en mesurant la mobilité électrophorétique par le phénomène d'électrophorèse. La valeur mesurée, en mV, est alors appelée le potentiel ζ . Plus la valeur de ce potentiel est élevée, plus la répulsion entre les particules sera grande. Il est généralement considéré qu'une suspension est stable à partir de 30 mV (en valeur absolue). Le tableau 1.1 présente une échelle qualitative de stabilité d'une suspension sans additifs en fonction du potentiel ζ [Hasthrope-1995].

Tableau 1.1 : Caractérisation approximative de stabilité d'une suspension en fonction du potentiel ζ .

Etat de la suspension	Potentiel ζ (mV)
Forte agglomération et précipitation	1-4
Agglomération modérée	5-10
Seuil d'agglomération	11-20
Seuil de dispersion	21-30
Stabilité modérée	31-40
Bonne stabilité	41-60
Très bonne stabilité	61-80

1.2 Stabilité des particules en suspension

Une suspension est composée de particules chargées dans un liquide. Des phénomènes d'agglomération, de coagulation ou de floculation peuvent apparaître après un certain temps. Afin de réaliser des suspensions stables, il est essentiel d'identifier les différents facteurs intervenant dans ce système physicochimique.

Deux types de forces sont en général considérées dans la description d'un système colloïdal : les forces de répulsion électrostatique et les forces d'attraction de Van der Waals. La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) permet de décrire le système à partir de ces deux interactions [Derjaguin-1941, Verwey-1948].

1.2.1 Forces électrostatiques

Lorsque deux particules de charges identiques s'approchent, les parties diffuses des doubles couches électriques vont se repousser. L'énergie potentielle de répulsion V_R peut être exprimée par l'équation approchée 1.2 :

$$V_R = 2 \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot a \cdot \psi_d^2 \cdot \ln[1 + e^{(-\kappa \cdot D)}] \quad (1.2)$$

V_R : énergie potentielle de répulsion
 ε : permittivité du milieu
 a : rayon des particules
 ψ_d : potentiel entre la couche fixe et la couche diffuse
 κ : inverse de la longueur de Debye-Hückel
 D : distance entre particules

Les paramètres influençant l'énergie potentielle de répulsion sont le potentiel au plan externe de Helmholtz (OHP) assimilable au potentiel ζ , la permittivité ε du solvant (ou constante diélectrique) et la longueur de Debye-Hückel κ^{-1} (donc la charge et la concentration de l'électrolyte).

1.2.2 Forces de Van der Waals

Une attraction entre les particules est ressentie suite aux forces de Van der Waals. Ces forces résultent d'interactions atomiques et moléculaires de nature dipolaire. Les forces de Van der Waals regroupent l'interaction de Keesom (orientation de dipôles permanents sous l'effet d'un champ électrique provoqué par un dipôle permanent), l'interaction de Debye (orientation des dipôles induits au sein d'atomes ou de molécules polarisables par un dipôle permanent) et l'interaction de London (orientation de dipôles dans le voisinage d'un dipôle instantané provoqué par une fluctuation dans la distribution de charges électriques). La résultante de ces forces est une attraction entre les deux particules. L'énergie potentielle d'attraction V_A s'exprime par la relation 1.3.

$$V_A = -\frac{A}{6} \cdot \left[\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln\left(\frac{R^2 - 4a^2}{R^2}\right) \right] \quad (1.3)$$

V_A : énergie potentielle d'attraction
 A : constante de Hamaker
 a : rayon des particules
 R : distance centre à centre des particules
 $R = D + 2a$ où D est la distance interparticules

La constante de Hamaker A^1 dépend des particules et de la nature du solvant. Pour de faibles distances entre particules, $(R-2a)/a \ll 1$, l'équation 1.3 se réduit à l'équation 1.4 :

$$V_A = \frac{-A \cdot a}{12 \cdot (R - 2a)} \quad (1.4)$$

Les forces attractives dépendent donc de la nature du matériau et du milieu de dispersion (par la constante de Hamaker A), de la taille des particules et de la distance entre particules.

¹La constante de Hamaker A est définie par : $A = \pi^2 \cdot C \cdot \rho_1 \cdot \rho_2$ où C est le coefficient de l'interaction de paires d'atomes et ρ_1 et ρ_2 sont les nombres d'atomes par unité de volume [Jolivet-1994].

1.2.3 Energie potentielle totale d'interaction

L'énergie potentielle totale d'interaction V_T est la somme de deux termes antagonistes : l'énergie potentielle d'attraction V_A et l'énergie potentielle de répulsion V_R .

$$V_T = V_A + V_R \quad (1.5)$$

V_T : énergie potentielle totale d'interaction

V_A : énergie potentielle d'attraction

V_R : énergie potentielle de répulsion

L'énergie potentielle totale d'interaction présente de manière générale un maximum et deux minima comme sur la figure 1.4.

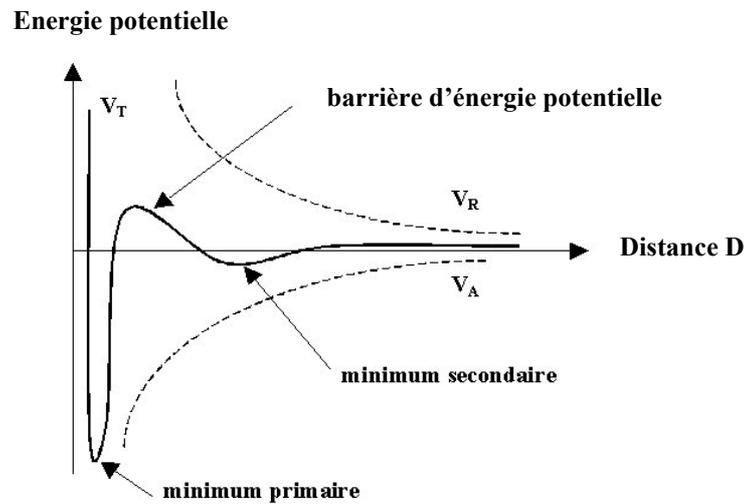


Fig. 1.4 : Diagramme de l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules en fonction de la distance [Lebrette-2002].

La courbe d'énergie potentielle totale V_T (trait plein) résulte de la sommation des énergies potentielles de répulsion V_R et d'attraction V_A (traits pointillés). Lorsque deux particules éloignées se rapprochent, il s'exerce d'abord une interaction attractive, responsable de l'apparition d'un premier minimum dans la courbe d'énergie potentielle totale (minimum secondaire); celui-ci correspond à une faible coagulation réversible, nommée floculation. Si le système possède suffisamment d'énergie pour franchir la barrière énergétique, les particules peuvent alors atteindre la distance d'équilibre correspondant au minimum primaire. Une attraction forte entre les particules se développe et une coagulation irréversible se produit. Les forces répulsives provoquent une augmentation rapide de l'énergie potentielle totale lorsque la distance interparticulaire devient très petite. Des amas de particules, nommés agrégats, peuvent ainsi se former.

La hauteur de la barrière d'énergie potentielle totale est importante pour obtenir une suspension stable. Pour une taille donnée de particules, elle dépend principalement des facteurs suivants [Jolivet-1994] :

- La concentration et la charge des ions de l'électrolyte via la longueur de Debye-Hückel : une compression de la double couche se produit avec l'augmentation de la concentration et la charge de l'électrolyte.

- La nature du solvant : une diminution de la permittivité du milieu augmente la constante de Hamaker et donc diminue la valeur du maximum. L'utilisation d'un solvant organique diminue donc la barrière de potentiel par rapport à l'eau.
- Le potentiel électrique ψ_d et donc la charge de surface : le pH, la concentration et la charge des ions adsorbés influencent la valeur de la charge des particules.

Dans certains cas, il est nécessaire de compléter la théorie DLVO. En effet, ce modèle se base sur une stabilisation dite électrostatique. Mais il est parfois nécessaire de tenir compte de l'adsorption de polymères non-ioniques. Ces derniers peuvent créer un effet d'empêchement stérique lors de l'approche des particules qui peut se manifester dans la zone d'attraction de Van der Waals. Un nouveau terme d'énergie potentielle de répulsion V_S doit donc être introduit dans l'expression de l'énergie potentielle totale d'interaction. Il ne subsiste plus alors que le minimum secondaire. Ce type de stabilisation est appelé stérique (polymères non-chargés adsorbés) ou électrostérique (polymères chargés adsorbés) [Jolivet-1994].

2. Théorie fondamentale de la technique de dépôt électrophorétique

2.1 Formation du dépôt

Bien que la technique de dépôt électrophorétique soit connue depuis environ deux siècles, la compréhension globale des mécanismes intervenant dans le processus de formation d'un dépôt n'est pas encore claire. Nous pouvons distinguer deux étapes successives dans la technique EPD : la migration des particules chargées et la formation du dépôt. Cependant, une étape préliminaire est indispensable : la mise en suspension des particules solides accompagnée de la formation des charges en surface des particules. Cette étape de dispersion de la poudre est essentielle afin d'obtenir un dépôt dense et homogène. En effet, les procédés classiques (slip-casting, tape-casting...)² de mise en forme à partir de suspensions ont bien établi la nécessité de partir d'un milieu stable et homogène. La densité du dépôt ne peut être maximale que si les particules sont individualisées et non sous forme d'agrégats.

2.1.1 Mise en suspension et formation de particules chargées

Les techniques de mise en forme à partir de suspensions colloïdales peuvent servir de point de départ pour la réalisation d'une suspension appropriée à la technique électrophorétique. Comme expliqué dans la première partie consacrée aux systèmes colloïdaux, certains facteurs expérimentaux peuvent être modifiés afin d'augmenter la stabilité des suspensions. Dans le cas de suspensions aqueuses, il s'agit du pH, de la présence d'additifs, de la température, de la concentration en électrolytes (sels)... Dans le cas de suspensions non-aqueuses, le nombre de paramètres est plus restreint. Néanmoins la réalisation de suspensions stables est souvent obtenue à l'aide de stabilisant (surtout stérique).

La différence majeure avec les techniques classiques de mise en forme est la concentration de la suspension. Il est courant de travailler en EPD avec une concentration de l'ordre de 1 %_{massique} (% en masse : 1 g de poudre pour 99 g de solvant). Par contre, des pourcentages bien plus élevés, 40-60 %_{massique}, sont utilisés pour le slip-casting.

² Slip-casting : succion d'une suspension contenue un moule de forme désirée.

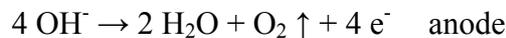
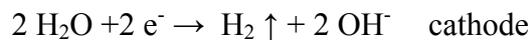
Tape-casting : formation d'un film de céramique suite à l'évaporation du solvant d'une suspension.

En général, on considère que la taille des particules utilisables expérimentalement pour l'EPD est comprise entre 1 et 30 μm . La taille maximale est surtout limitée par la sédimentation due à la gravité [VanderBiest-1999]. Il est également difficile de spécifier une taille minimale de particules car cela dépend principalement de la stabilité de la suspension. Notons que le développement des nanotechnologies est un moteur pour la préparation de suspensions stables de particules nanométriques qui peuvent ainsi former des dépôts très fins [Washburn-2006].

En modifiant certains facteurs (pH, ajout de surfactants...), il est possible de changer le signe de la charge qui apparaît naturellement à la surface de la particule en contact avec le solvant. Un dépôt de particules solides sur la cathode, électrophorèse cathodique, ou sur l'anode, électrophorèse anodique est donc envisageable.

La grande majorité des dépôts électrophorétiques est réalisée dans des solvants organiques. Les principaux milieux organiques utilisés sont à base de cétones et d'alcools, seuls ou combinés afin de modifier la permittivité diélectrique du milieu. Des additifs sont souvent ajoutés pour obtenir une suspension plus stable (dispersants classiques tels que le polyéthylène imine (PEI), l'acide polyacrylique (PAA),...) ou un dépôt plus cohérent (liants tels que la nitrocellulose [Mizugushi-1983], le polyvinyl butyral [Vandeperre-1997a], une résine alkyl [Andrews-1969]...). Il faut cependant veiller à ce que ces additifs soient bien solubles dans le solvant organique utilisé.

L'utilisation de l'eau, bien que plus économique et moins toxique, est en général évitée. Le problème majeur vient de l'électrolyse de l'eau qui se produit vers 5 V selon les deux réactions suivantes:



La production de gaz aux électrodes rend le dépôt poreux ce qui engendre souvent une perte d'adhérence et des inhomogénéités au niveau microstructural. De plus, des réactions galvaniques (formation de cations $\text{Me}^{\text{n}+}$) lors de l'utilisation d'électrodes métalliques peuvent se produire, contaminant ainsi le dépôt et créant des défauts [Ferrari-1998, Moreno-2000]. Cependant, certaines solutions expérimentales sont applicables : utilisation d'électrodes en graphite ou passivation de l'électrode [Mihailescu-1991], contrôle de la densité de courant [Ferrari-1997], modification de la composition chimique de la suspension [Ferrari-2001]. Ces solutions pratiques sont développées afin de pouvoir exploiter les avantages de l'eau par rapport aux solvants organiques en milieu industriel.

Nous attirons l'attention sur une confusion répandue. L'« Electrophoretic Deposition » est différente de l'« Electrolytic Deposition », avec EPD et ELD comme acronymes respectifs. L'EPD part d'une suspension de particules solides dans un liquide. C'est la technique développée dans ce travail. L'ELD part d'une solution, c'est-à-dire de sels dissous dans un milieu liquide. Dans ce cas, le dépôt est produit par réduction/oxydation des ions ou complexes sur les électrodes, suite à la formation d'une espèce insoluble. Cette méthode permet de former des films minces nanostructurés de céramiques. Le tableau 1.2 résume les principales différences entre ces deux techniques d'électrodéposition [Zhitomirsky-2000].

Tableau 1.2 : Comparaison de l'« Electrophoretic Deposition » (EPD) et l'« Electrolytic Deposition » (ELD).

	EPD	ELD
Milieu	Suspension	Solution
Espèces	Particules (garnulaires)	Ions ou complexes
Liquide préféré	Solvants organiques	Mélange eau-organique
Conductivité électrique requise	Faible	Elevée
Vitesse de dépôt	$1-10^3 \mu\text{m}/\text{min}$	$10^{-3}-1 \mu\text{m}/\text{min}$
Epaisseur de dépôt	$1-10^3 \mu\text{m}$	$10^{-3}-10 \mu\text{m}$
Homogénéité du dépôt	Limité à la taille des particules	Sur quelques nanomètres

2.1.2 Migration des particules chargées

Une particule chargée positivement dans la suspension peut être schématisée par la figure 1.5.

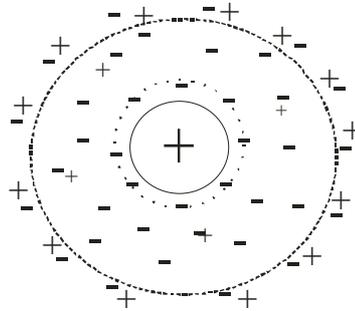


Fig. 1.5 : Représentation schématique d'une particule chargée dans un milieu liquide.

Considérons cette particule chargée positivement en surface avec les ions négatifs du milieu contrebalançant la charge positive. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, la particule chargée positivement avec les ions fortement adsorbés se déplace vers l'électrode chargée négativement. Les ions négatifs dans la couche diffuse sont par contre attirés vers l'électrode opposée (+). Néanmoins, ils subissent toujours l'attraction induite par la charge positive toute proche. La lyosphère ou double couche est alors déformée comme l'illustre la figure 1.6.

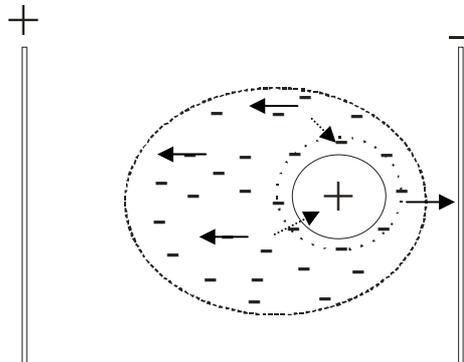


Fig. 1.6 : Représentation schématique du déplacement dans un champ électrique d'une particule chargée.

Quatre forces agissent sur la particule lors de son déplacement [Hiemenz-1986, VanderBiest-1999] :

- la force électrique qui accélère la particule vers l'électrode de signe opposé à la charge de surface de la particule,
- la force de viscosité du liquide qui ralentit la particule selon la loi de Stokes,
- la force électrique qui agit sur les contre-ions, freinant la particule,
- la distorsion de la double couche qui ralentit la particule suite au déplacement du centre de gravité des charges négatives et positives.

La vitesse de déplacement de la particule dépend donc des contributions de chacune de ces forces.

2.1.3 Mécanismes de dépôt

La compréhension du phénomène de formation et de cohésion du dépôt est toujours peu claire dans l'explication globale de la technique électrophorétique.

En 1940, deux pionniers dans l'expérimentation de l'EPD, Hamaker et Verwey, expliquèrent la formation d'un dépôt de manière analogue à la sédimentation : la pression exercée par les particules arrivantes surpasse l'énergie de répulsion et permet une attraction entre les particules [Hamaker-1940]. Une autre explication a été avancée par Koelmans et consiste en une augmentation de la force ionique près de l'électrode après un certain temps de fonctionnement [Koelmans-1955]. Une diminution de l'épaisseur de la double couche s'ensuit et il se produit alors une coagulation des particules. Grillon suggéra une neutralisation des particules lors du contact avec l'électrode [Grillon-1992]. Cependant, Sarkar et Nicholson montrèrent la possibilité de créer un dépôt sur une membrane placée entre les deux électrodes, excluant un phénomène purement faradique (comme pour l'ELD) [Sarkar-1996]. D'autres auteurs imaginèrent des réactions secondaires créant des hydroxydes adsorbés permettant une polymérisation des particules [Shimbo-1985, Sluzky-1989]. Il a été également suggéré qu'une variation du pH près des électrodes engendrerait une modification en surface des particules et serait ainsi à l'origine de la formation du dépôt [Sheppard-1927, Pierce-1981].

Une explication méritant une attention particulière est celle développée par Sarkar et Nicholson [Sarkar-1996]. L'hypothèse avancée est construite sur les éléments suivants, schématisés sur la figure 1.7.

- L'application du champ électrique déforme la double couche et crée un déplacement des espèces chargées dans la suspension (figure 1.7 a).
- Les contre-ions (X^-) de la double couche se déplacent avec la particule, augmentant ainsi leur concentration dans le dépôt par rapport à la suspension.
- Une recombinaison avec les co-ions (Y^+) pour former un sel (X^-Y^+) est alors possible dans le dépôt (figure 1.7 b).
- L'épaisseur de la double couche diminue suite à cette diminution locale de la concentration en ions (figure 1.7 c).
- Du fait de la faible épaisseur de la double couche de la particule fixée au substrat et de la déformation de la double couche de la particule en mouvement attirée vers l'électrode, la répulsion électrostatique entre particules chargées est réduite (figure 1.7d).
- Suite à cette diminution de l'énergie potentielle de répulsion, une coagulation entre les particules est possible (figure 1.7 e).

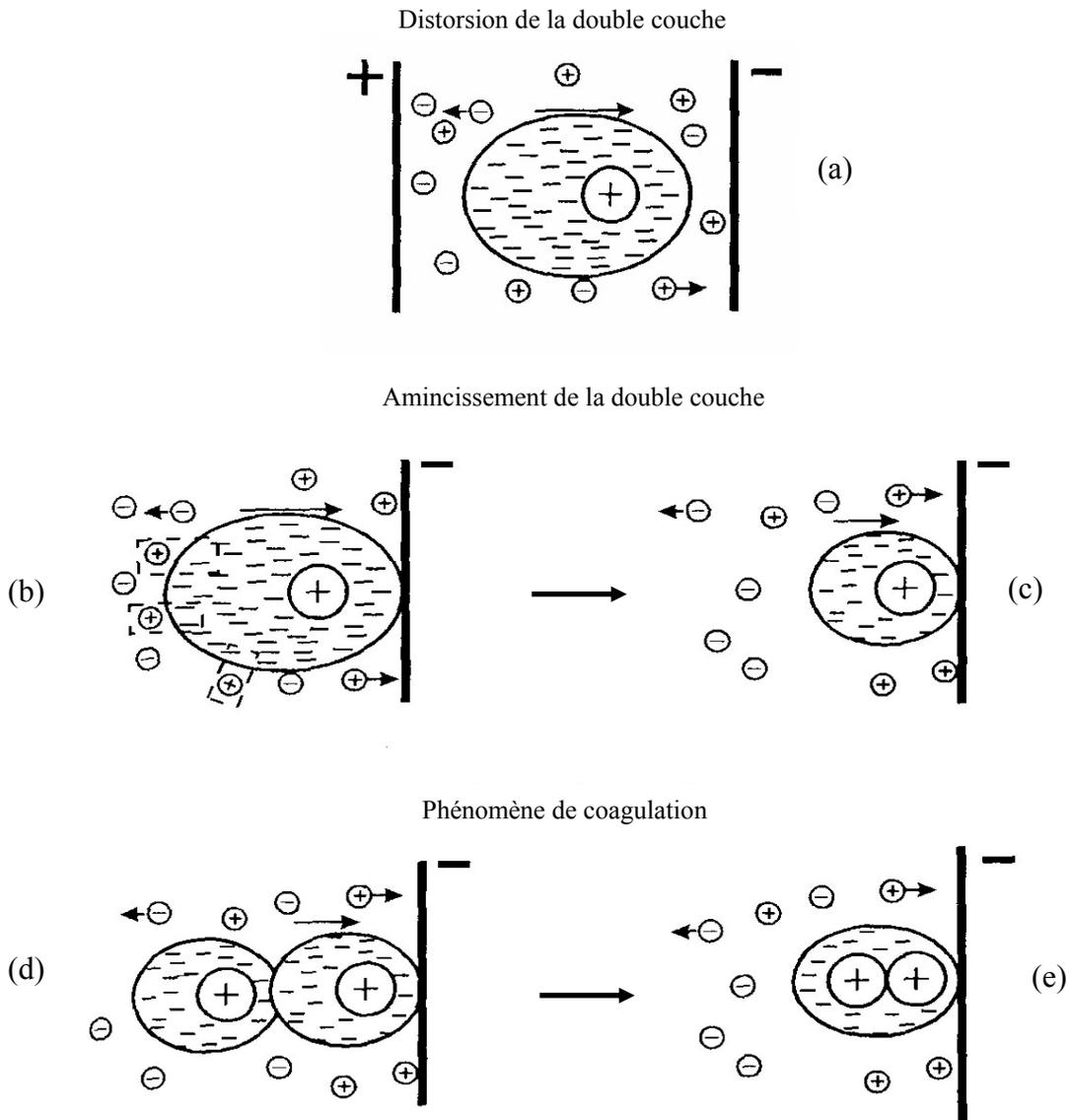


Fig. 1.7 : Représentation schématique du mécanisme de migration et coagulation sur une électrode (-) d'après Sarkar et Nicholson [Sarkar-1996].

La plupart des hypothèses avancées dans la littérature répondent à certaines observations expérimentales mais ne satisfont pas complètement d'autres. En fait, il existe tellement de composés pouvant être déposés qu'il est difficile de conclure à un phénomène physicochimique unique couvrant toutes les expériences réalisées. Une diminution de l'épaisseur de la double couche et donc de la répulsion inter-particulaire devrait cependant être à la base du mécanisme de dépôt. Néanmoins, les causes de cette diminution de l'épaisseur de la double couche peuvent être multiples : pH, concentration ionique, désorption de polyélectrolytes... Van Tassel reprend une liste de mécanismes de stabilisation de particules en suspension et explique la formation des dépôts par des changements de conditions du milieu et donc de la stabilité de la suspension à proximité de l'électrode [VanTassel-2006].

La majorité des manipulations par EPD sont produites de manière empirique et l'on se soucie peu des phénomènes mis en jeu lors du dépôt. Il est cependant nécessaire de continuer à investiguer les mécanismes de dépôt afin de déterminer les paramètres expérimentaux influençant l'EPD.

2.2 Cinétique de dépôt

L'étude de la cinétique de dépôt par électrophorèse est à l'origine de nombreuses publications. Une première loi a été formulée par Hamaker [Hamaker-1940]. Cette description reste la base des expériences par EPD. Cependant, une nouvelle expression a été formulée dernièrement par Sarkar et Nicholson et rend compte des déviations rencontrées dans la première loi de cinétique [Sarkar-1996]. Des raffinements basés sur d'autres considérations (forme des électrodes, variation de la résistivité électrique de la suspension, variation du champ électrique...) sont toujours développés à l'heure actuelle [Biesheuvel-1999, Anné-2005, Ferrari-2006].

2.2.1 Relation de Hamaker

Le premier à décrire une loi répondant aux observations expérimentales est Hamaker en 1940 [Hamaker-1940]. Il observa que la masse déposée varie linéairement avec la quantité de charge au-travers du circuit électrique. En conclusion de ces expériences, Hamaker proposa que la masse déposée par EPD est proportionnelle à la concentration de la suspension, au temps de dépôt, à la surface de dépôt et au champ électrique dans la suspension. L'expression de cette relation est l'équation 1.6, communément admise.

$$m = C \cdot \mu_e \cdot A \cdot E \cdot t \quad (1.6)$$

m : masse déposée (g)
 C : concentration en solide de la suspension (g/cm³)
 μ_e : mobilité électrophorétique (cm²/(V.s))
 A : surface de dépôt (cm²)
 E : champ électrique (V/cm)
 t : temps de dépôt (s)

Deux composantes expérimentales sont liées dans cette équation. La première est relative aux propriétés de la suspension : concentration C et mobilité électrophorétique μ_e . La seconde repose sur des paramètres électriques expérimentaux : le champ électrique E dans la suspension, la surface des électrodes A et le temps de dépôt t . Deux facteurs méritent des précisions : la mobilité électrophorétique et le champ électrique.

La mobilité électrophorétique

La mobilité électrophorétique est définie par l'équation 1.7 :

$$\mu_e = \frac{\sigma}{n_i \cdot Z_i \cdot e} \quad (1.7)$$

μ_e : mobilité électrophorétique
 σ : conductivité électrique de la suspension
 n_i : nombre de particules par unité de volume
 $Z_i \cdot e$: charge par particule (valeur absolue)

Il est possible de connaître ce paramètre par l'intermédiaire de la mesure du potentiel ζ , via l'équation 1.8 de Henry.

$$\mu_e = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot f(\kappa a)}{3 \cdot \eta} \quad (1.8)$$

μ_e : mobilité électrophorétique
 ε : permittivité du milieu
 ζ : potentiel zêta
 $f(\kappa a)$: fonction de Henry
 η : viscosité

La fonction de Henry f dépend du rapport du rayon de la particule (a) et de l'épaisseur de la double couche (κ^{-1}). Lorsque l'épaisseur de la double couche est grande par rapport au rayon de la particule, la particule peut être considérée comme une charge ponctuelle et la fonction de Henry prend la valeur 1 (approximation de Hückel). Dans le cas contraire, la charge n'est plus considérée comme ponctuelle et la fonction de Henry prend la valeur de 1.5 (approximation de Smoluchowski). La mobilité électrophorétique, c'est-à-dire la vitesse de déplacement des particules dans la suspension, dépend aussi de la permittivité et de la viscosité du solvant. Le choix du solvant a donc une influence sur la masse déposée. Nous remarquons que plus le potentiel ζ est élevé, plus la charge en surface est importante, plus la vitesse de déplacement des particules sera grande.

Le champ électrique

Le champ électrique est un paramètre important et nous l'étudierons au chapitre IV. L'intensité du champ électrique E est reliée au courant électrique I , à la conductivité électrique σ et à la surface des électrodes A selon l'équation 1.9.

$$E = \frac{I}{(\sigma \cdot A)} \quad (1.9)$$

E : champ électrique (V/cm)
 I : courant électrique (A)
 σ : conductivité électrique de la suspension (S/cm)
 A : surface de dépôt (cm²)

L'équation 1.6 peut donc se réécrire selon l'expression 1.10.

$$m = C \cdot \mu_e \cdot A \cdot \frac{I}{(\sigma \cdot A)} \cdot t \quad (1.10)$$

Deux possibilités s'offrent à l'expérimentateur : une tension appliquée constante ou un courant électrique constant pendant le dépôt. La très grande majorité des travaux rapportés dans la littérature sont cependant réalisés à tension constante.

Le champ électrique est créé par un générateur de tension. La valeur indiquée sur l'appareil est divisée par la distance d entre les électrodes pour obtenir la valeur du champ électrique E (équation 1.11).

$$E = \frac{V}{d} \quad (1.11)$$

E : champ électrique (V/cm)
 V : tension appliquée (V)
 d : distance inter-électrodes (cm)

La valeur du champ électrique calculée n'est pas nécessairement égale à la valeur du champ électrique réelle dans la suspension. En effet, la différence de potentiel entre les électrodes peut se répartir selon différentes composantes. Nous en discuterons dans le chapitre IV.

2.2.2 Relation de Sarkar et Nicholson

L'équation de Hamaker est communément admise dans le domaine d'application de l'EPD. Grâce à cette équation linéaire, il est aisé d'estimer l'épaisseur du dépôt produit. Cette relation est valide lorsque tous les paramètres expérimentaux restent constants : une concentration et une mobilité électrophorétique invariantes lors du dépôt ainsi qu'une surface d'électrode et un champ électrique indépendants du temps. Ces conditions sont applicables pour des temps courts et beaucoup d'auteurs n'ont pas remarqué une perte de linéarité entre la masse déposée et le temps de dépôt.

En 1996, Sarkar et Nicholson discutèrent du domaine de validité de l'équation 1.6 et formulèrent une équation plus générale de la cinétique par EPD [Sarkar-1996]. Un comportement différent est alors mis en évidence selon que le champ électrique et/ou la concentration sont variables au cours de la formation du dépôt.

Sachant que la concentration en particules peut varier en fonction du temps de dépôt, l'équation de Hamaker peut se réécrire sous la forme suivante (équation. 1.12) :

$$\frac{dm}{dt} = \mu_e \cdot A \cdot E \cdot C(t) \quad (1.12)$$

Si l'on considère que la variation de concentration de solide dans la suspension n'est due qu'au phénomène de l'EPD (pas de sédimentation), nous pouvons avancer les égalités suivantes :

- Au temps $t=0$, la concentration initiale C_0 est le rapport de la masse initiale m_0 sur le volume V de la suspension.

$$C_0 = \frac{m_0}{V} \quad (1.13)$$

- Au temps t , la concentration C_t est égale au rapport de la masse restant en suspension ($m_0 - m_t$) sur le volume V de la suspension.

$$C_t = \frac{(m_0 - m_t)}{V} \quad (1.14)$$

Définissons k , un paramètre cinétique, comme étant égal à l'équation 1.15.

$$k = \frac{\mu_e \cdot A \cdot E \cdot C_0}{m_0} = \frac{\mu_e \cdot A \cdot E}{V} \quad (1.15)$$

Après combinaison des équations 1.13, 1.14 et 1.15 avec l'équation 1.12, nous obtenons la relation 1.16 valable lorsque la densité de courant à travers la solution reste constante :

$$m(t) = m_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (1.16)$$

m : masse déposée
 m_0 : masse initiale
 t : temps

Cette équation 1.16 est plus générale que l'équation de Hamaker qui n'est valable que pour de faibles temps de dépôt. Dans le cas d'un courant électrique constant, cette relation indique que la masse déposée augmente jusqu'à atteindre un maximum correspondant à la masse initiale de particules dans la suspension. Il en résulte une

diminution progressive de la concentration en particules dans la suspension. Par contre, si la concentration de la suspension reste constante, l'augmentation de la masse déposée croît de manière linéaire et l'équation 1.17 est applicable.

$$m(t) = m_0 \cdot k \cdot t \quad (1.17)$$

La majorité des expériences de dépôt électrophorétique sont réalisées sous tension électrique constante. Or le développement précédent supposait un courant électrique constant et donc un champ électrique constant. Cependant, dans certains cas, la formation d'un dépôt augmente la résistance électrique du système électrophorétique et dès lors le champ électrique varie avec le temps. Une nouvelle équation différentielle peut s'écrire comme l'équation 1.18 :

$$\frac{dm}{dt} = A \cdot \mu_e \cdot E(t) \cdot C(t) \quad (1.18)$$

Sarkar et Nicholson [Sarkar-1996] obtiennent l'équation 1.19 pour une tension constante et une concentration variable :

$$R' \cdot m(t) + (R' \cdot m_0 + L) \cdot \ln\left(\frac{m_0 - m(t)}{m_0}\right) + k' \cdot V \cdot t = 0 \quad (1.19)$$

$$\text{où } R' = \frac{R_r - 1}{\sigma \cdot S}$$

$$k' = \frac{S \cdot \mu_e}{V}$$

L : distance entre les électrodes
 V : tension appliquée
 R_r : rapport de la résistivité du dépôt et de la suspension

Le paramètre R' exprime la différence de masse déposée entre les dépôts à courant et tension constants (si $R_r = 1$ il n'existe aucune différence entre les dépôts à courant et tension constants). Cette équation est dès lors une équation cinétique générale pouvant être utilisée aussi bien à courant constant qu'à tension constante.

Si nous considérons que la concentration reste constante durant le dépôt sous tension constante, l'équation 1.20 permet de rendre compte de la cinétique.

$$R' \cdot m^2 + L \cdot m(t) - k' \cdot m_0 \cdot V \cdot t = 0 \quad (1.20)$$

En conclusion des équations 1.16, 1.17, 1.19 et 1.20, deux causes se dégagent pour expliquer la déviation par rapport à la linéarité de la relation cinétique de dépôt : la diminution de la concentration en particules solides dans la suspension à courant constant ou tension constante ainsi que la diminution du champ électrique lors d'un dépôt sous tension constante. Le graphe de la figure 1.8 reprend les quatre cas cinétiques envisageables.

A) Courant électrique constant et concentration constante.

Lorsque le courant électrique est constant ainsi que la concentration en particules solides, une relation linéaire entre la masse déposée et le temps est observée indéfiniment, comme le montre la courbe A de la figure 1.8 (équation 1.7).

B) Courant électrique constant et concentration variable.

Dans le cas d'un courant électrique constant mais avec une concentration en particules solides variable, on observe un écart par rapport à la linéarité lorsqu'il n'y a plus assez de particules en suspension, comme représenté par la courbe B sur la figure 1.8 (équation 1.6).

C) Tension électrique constante et concentration constante

Si une tension électrique constante est appliquée, le champ électrique dans la suspension diminue au fur et à mesure de la formation du dépôt ce qui produit une diminution de la vitesse de dépôt des particules. Il s'ensuit un comportement illustré par la courbe C de la figure 1.8 (équation 1.20).

D) Tension électrique constante et concentration variable

Comme dans le cas précédent, une tension électrique constante lors du dépôt implique une diminution du champ électrique dans la suspension. De plus, si la concentration en particules solides diminue suite à la formation du dépôt, on observe un comportement comme celui indiqué par la courbe D de la figure 1.8 (équation 1.19).

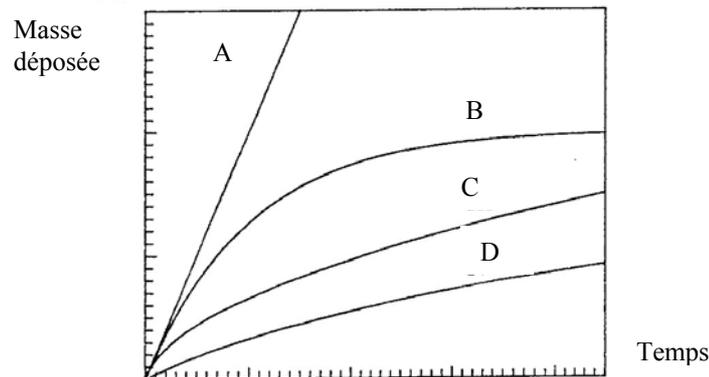


Fig. 1.8 : Représentation schématique de la masse déposée en fonction de 4 conditions de dépôt (A = courant électrique constant et concentration constante, B = courant électrique constant et concentration variable, C = tension électrique constante et concentration constante, D = tension électrique constante et concentration variable).

A l'aide des développements précédents, nous analyserons dans le chapitre IV la cinétique de dépôt de l'YBCO dans l'acétone/iode.

3. Applications de la technique de dépôt électrophorétique

3.1 Applications générales

L'exploitation de la technique de dépôt électrophorétique couvre un large domaine et s'applique à de nombreux composés. Le tableau 1.3 reprend une multitude de composés avec leurs références bibliographiques. Pour le lecteur plus intéressé, certaines références [Gani-1994, Sharkar-1996, VanderBiest-1999, Boccaccini-2002] reprennent toutes les familles de composés étudiées par EPD. Les matériaux céramiques concentrent néanmoins la plupart des efforts.

Parmi les nombreuses applications, la réalisation de films par électrophorèse est certainement la plus répandue. Avec une suspension et des paramètres électriques adéquats, l'épaisseur des films peut varier d'une centaine de nanomètres jusqu'à quelques millimètres. Toutefois, l'essentiel des travaux porte sur des dépôts ayant des épaisseurs allant de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres.

Le dépôt de nombreux métaux ainsi que de polymères a également été produit par EPD élargissant l'étendue des matériaux déposables par cette technique.

La mise en forme de pièces massives est une autre possibilité développée par l'EPD. Le temps de dépôt est néanmoins augmenté par rapport à la réalisation de films. Des tuiles, des cylindres creux ou pleins, des hémisphères, des cônes sont des exemples du potentiel de mise en forme de l'électrophorèse. Les composés utilisés sont généralement des céramiques techniques comme l' Al_2O_3 , le SiC ou l'AlN. Le principal avantage par rapport à la technique classique de slip-casting est le temps de réalisation (10 fois plus rapide dans certains cas).

Les contraintes du procédé sont peu nombreuses et des applications originales de l'EPD sont de plus en plus rapportées dans la littérature.

- Les dépôts lamellaires consistent en une alternance de couches de différentes compositions chimiques. Par exemple l'alternance des bains d'électrodéposition permet d'obtenir une couche d' Al_2O_3 puis de SiC et ainsi de suite jusqu'à des centaines de μm , permettant une augmentation de la résistance mécanique.
- Le changement progressif de la composition de la suspension durant le dépôt permet la réalisation de dépôts ayant un gradient de composition. Un dépôt d' Al_2O_3 peut être progressivement changé en ZrO_2 . Des dépôts en gradient d' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ ont été produits de la même façon.
- Il est possible de former une suspension contenant plusieurs composés différents. En ajustant les paramètres de dépôt, un recouvrement simultané par plusieurs composés est alors produit (codéposition).
- Le recouvrement de fibres, de substrats poreux et de membranes est aisément réalisable. Des cylindres creux microscopiques, des porteurs bioactifs, des filtres... peuvent ainsi être créés.
- La formation de pièces composites est un sujet de recherche croissant. L'infiltration d'une structure poreuse préformée par un matériau matriciel produit un composite à matrice céramique. Des composites à matrice céramique renforcée aux fibres sont également un sujet de recherche en cours de développement.

Tableau 1.3 : Différentes exploitations du procédé électrophorétique.

	Propriétés	Composés et références
Films	Piézoélectrique	(Pb-Zr)TiO ₃ [Zhitomirsky-1995, Bhattacharya-1996, Ma-2002]
	Ferroélectrique Magnétique Semiconducteur	BaTiO ₃ [Okamura-1993, Nagai1993, Okutomi-1997,] F ₂ O ₃ [Zotti-1998], (MnZn)Fe ₂ O ₄ [Washburn-2006] InCl ₃ + NH ₄ PF ₆ [Sahu-1989] Zn ₂ NiMn _{2-z} O ₄ +SnO ₂ [Lindner-1993]
	Isolants électriques	verre [Shimbo-1985] MgO [Ferrari-2000, Hossein-2000]
	Biomédical	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ [Zhitomirsky-1997, Wang-2002] Bioglass [Boccaccini-2006] wollastonite [Rodriguez-2006]
	SOFC	Y-ZrO ₂ [Kuwabara-1991, Ishihara-1996, ChenF-2001] (CeGd)O ₂ [Argirusis-2006]
	Electrochromique Phosphorescence Anti-corrosion Effet catalytique DéTECTEURS gazeux Batteries Métaux	CoO [Yoshino-1995] Zn ₂ SiO ₄ , ZnS-Ag... [Siracuse-1990, Shane-1994] Al ₂ O ₃ [Muziguchi-1983] TiO ₂ [Hamagami-2002, Lebrette-2002] ZnO, SnO ₂ , BaSnO ₃ ... [Hossein-2000b, Park-2004] LiCoO ₂ [Kanamura-2001] Al [Pearlstein-1963, Brown-1965], Ti, Zr, W [Pearlstein-1963], Fe, Cu [Brown-1965]
	Polymères	Latex [Pierce-1981, Sheppard-1927] Résines epoxy [Pierce-1981] Polyamides et polyuréthanes [Pierce-1981] Nanoparticules de polystyrène [Hamagami-2006]
Massifs		Al ₂ O ₃ [Andrews-1969, Jean-1995] SiC [Vandepierre-1997a, Vandepierre-1998] AlN [Moritz-1993]
Divers	Dépôts lamellaires	Al ₂ O ₃ /YSZ [Nicholson-1993, Sarkar-1993] SiC/C [Vandepierre-1997b, Vandepierre-1998]
	Dépôts en gradient	Al ₂ O ₃ /MoSi ₂ et Al ₂ O ₃ /Ni [Sarkar-1997] Al ₂ O ₃ /CeSZ [Zhao-1998]
	Nanotubes	C [Thomas-2006]
	Utilisation de substrats poreux	Zéolite [Ahlers-2000, Ke-2001, Seike-2006, Sweet-2006] Al ₂ O ₃ [ChenC-1999]
	Utilisation de fibres	Fibres de carbone ou d'acier recouvertes d'Al ₂ O ₃ , TiO ₂ ZrO ₂ , Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ hydroxyapatite [Zhitomirsky-1998, Boccaccini-2001]
	Composites	Wiskers de ZrO ₂ et SiC [ChenC-1999] matrices en verre, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC... avec des fibres de C, SiC, oxides... [Boccaccini-2001, Boccaccini-2002]
	Codépositions	SiC+C+BC [Vandepierre-1997a]

3.2 Applications aux supraconducteurs

Parmi les céramiques avancées, les matériaux supraconducteurs ont suscité un grand intérêt quant à la mise en forme par dépôt électrophorétique. La possibilité de déposer sur divers substrats métalliques, sur de longues distances et en continu a incité les chercheurs à développer la technique pour les supraconducteurs HTS.

3.2.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Deux ans après la découverte de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [Wu-1987], Chu et Dunn réalisèrent des dépôts (200-500 μm) sur des substrats de Cu, Ag, Al_2O_3 ainsi que sur des monocristaux de MgO et Y-ZrO₂ (les substrats non-métalliques ayant été recouverts préalablement d'une couche d'Ag) [Chu-1989]. Des réactions interfaciales ont été observées pour tous les substrats sauf pour l'Ag et le MgO. La même année, Hein et al. appliquèrent un champ magnétique $\mu_0 H$ de 8 T durant l'électrophorèse [Hein-1989a, Hein-1989b]. Une orientation préférentielle selon l'axe c fut alors observée dans le dépôt mais aucune mesure de courant critique ne fut rapportée. Maiti produisit des dépôts sur des câbles d'Ag avec une densité de courant critique de 85 A/cm² (77 K, H=0) [Maiti-1989].

En 1991, Woolf et al. élaborèrent un système de dépôt par électrophorèse en continu sur des fils en alliage de Ni [Woolf-1991]. La première étape consiste à déposer par EPD l'YBCO et à lui faire subir un premier traitement thermique vers 900°C. Ensuite, le dépôt (75 μm d'épaisseur) est recouvert d'Ag (20 μm d'épaisseur), également par EPD. Une oxygénation de l'ensemble permet d'obtenir la phase supraconductrice. Une douzaine de ces fils introduits dans une gaine de Cu et soudés forment finalement un câble multifilamentaire. Les valeurs de J_c (77 K, H=0) varièrent entre 1000 et 2000 A/cm². Des fils jusqu'à 1000 mètres de long et des câbles multifilamentaires de 70 mètres ont ainsi été produits. La même année, Nojima codéposa sur un substrat d'YSZ (ZrO₂ stabilisé à l'Y), recouvert de Cu, de l'YBCO et de l'Ag₂O (épaisseur de 20 à 50 μm) [Nojima-1991]. Une résistance électrique nulle à 88 K et une densité de courant critique de 10 A/cm² (77 K, H=0) furent mesurées. Niu réalisa le traitement thermique du dépôt d'YBCO (sur Ag/MgO) sous atmosphère d'hélium [Niu-1991]. Une température (880°C) et un temps de recuit (1 heure) plus faible par rapport à une atmosphère d'air furent rapportés pour une température critique de 83 K et une densité de courant critique de 6 A/cm² (77 K, H=0).

En 1992, Sarkar et Nicholson déposèrent une poudre de précurseurs sur Ag puis ont recuit le dépôt sous champ magnétique [Sarkar-1992]. L'apparition d'une phase liquide sous champ magnétique ($\mu_0 H=1$ T) permit de favoriser une orientation préférentielle des particules constituant le dépôt. Minami réalisa des dépôts sur un acier (austénite) [Minami-1992]. Sans couche tampon, des éléments de Ni, Cr et Fe ont diffusé dans le dépôt, détruisant la supraconductivité. La prédéposition d'une couche tampon de ZrO₂ (par EPD) ou d'Ag (par « electroless plating ») permit d'augmenter T_c vers 83 K dans les deux cas.

A partir de 1993, un progrès significatif dans les valeurs de J_c a été fait par Bhattacharya et al. [Bhattacharya-1993]. Sur des substrats d'Ag flexibles, l'épaisseur fut diminuée de 65 μm à 3 μm et ainsi augmenta J_c de 450 à 4000 A/cm² respectivement (77 K, H=0). Le bienfait de dépôts multiple, c'est-à-dire le dépôt de plusieurs couches avec un recuit intermédiaire, fut également avancé mais la difficulté d'établir une relation entre microstructure et J_c conclut les travaux rapportés.

En 1996, Ondoño-Castillo et Casañ-Pastor réalisèrent un travail approfondi en étudiant plusieurs substrats (Ag, Ni, alliages) sous forme de câbles ou de plaques [Ondoño-1996]. Un maximum de 4500 A/cm² (77 K, H=0) a été mesuré sur fils d'Ag et 58 A/cm² (77 K, H=0) sur fils de Ni.

L'objectif principal des recherches en supraconductivité porte sur la réalisation de câbles pouvant transporter une grande quantité de courant électrique. Constatant la difficulté d'augmenter fortement la densité de courant critique J_c au-delà de 10^3 à 10^4 A/cm² à 77 K sans champ magnétique, il semble que certaines équipes arrêterent l'investigation de la technique de dépôt électrophorétique dans ce but précis. Cependant, d'autres applications moins connues peuvent exploiter les HTS avec des J_c obtenus par EPD. Le blindage magnétique en est un exemple comme nous en discuterons dans le chapitre IX.

Depuis une dizaine d'années, aucune avancée majeure concernant les propriétés supraconductrices n'a eu lieu dans la production de dépôts supraconducteurs d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ par la technique électrophorétique. La plupart des travaux portent sur des améliorations (diminution des fissures, limitation de la diffusion du substrat,...) ou des applications suite à la réalisation des dépôts supraconducteurs de faible courant critique.

3.2.2 Autres supraconducteurs

Dans une moindre mesure que l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, d'autres céramiques supraconductrices ont été déposées par EPD. Bien que la réalisation de câbles multifilamentaires de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (BiSrCaCuO) par la technique « Powder-In-Tube » (PIT) était au point, plusieurs travaux ont porté sur le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212) [Sarkar-1991, Yang-1994, Cheng-1999] et le $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (2223) [Kao-1993, Yau-1997, Yau-2000], avec un relatif succès. Cheng inséra notamment un champ électrique alternatif en plus du champ électrique continu afin d'orienter les particules dans la suspension [Cheng-1999]. Un système semi-continu avec une texturation « melt-texturing » fut réalisé par Yang [Yang-1994]. Malgré la facilité de l'EPD, la technique PIT continue à être privilégiée.

Une autre phase supraconductrice dans le système Y-Ba-Cu-O est l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Cette phase, plus difficile à synthétiser que le Y-123, a été déposée sur Ag [Kawachi-2001]. Cependant, la température critique T_c du composé est limitée à 80 K.

La formation d'un dépôt supraconducteur de MgB_2 par électrophorèse a été étudiée également après la découverte de celui-ci en 2001 [Ochsenkühn-2004, Dellarocca-2005]. Néanmoins, la température critique intrinsèque du MgB_2 est limitée à 39 K.

Références

- [Ahlers-2000] Ahlers C.B., Talbot J.B., *Electrochim. Acta*, 45, 3379-3387 (2000)
- [Andrews-1969] Andrews J.M., Dracass J., Collins A.H., Cornish D.C., *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 12, 211-229 (1969)
- [Anné-2005] Anné G., Vanmeensel K., Vleugels J., Van der Biest O., *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (8), 2036-2039 (2005)
- [Argirusis-2006] Argirusis C., Damjanovic T., Borchardt G., *Key Eng. Mat.*, 314, 101-106 (2006)
- [Basoul-1971] Basoul P., Stricher G., *L'industrie chimique*, 646, 895-899 (1971)
- [Bhattacharya-1993] Bhattacharya D., Roy S.N., Basu R.N., Das Sharma A., Maiti H.S., *Mat. Lett.*, 16, 337-341 (1993)
- [Bhattacharya-1996] Bhattacharya R.N., Ginley D.S., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 97-99 (1996)
- [Biesheuvel-1999] Biesheuvel P.M., Verweij H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1451 (1999)
- [Boccaccini-2001a] Boccaccini A.R., Schindler U., Krüger H.G., *Mat. Lett.*, 51, 225-230 (2001)
- [Boccaccini-2001b] Boccaccini A.R., Kaya C., Chawla K.K., *Composites A*, 32, 997-1006 (2001)
- [Boccaccini-2002] Boccaccini A.R., Zhitomirsky I, *Curr. Opin Solid State Mat. Sci*, 6, 251-260 (2002)
- [Boccaccini2006] Boccaccini A.R., Minay E.J., Krause D., *Key Eng. Mat.*, 314, 219-224 (2006)
- [Boschini-2006] Boschini F., Thèse de doctorat, « *Synthèse et mise en forme d'une nouvelle céramique réfractaire BaZrO₃* », Université de Liège, Liège, Belgique, 2006
- [Brown-1965] Brown D.R., Salt F.W., *J. Appl. Chem.*, 15 (1), 40-48 (1965)
- [Calmes-1995] De Calmes N., Thèse de doctorat, « *Comportement de l'oxyde de titane dans la cataphorèse* », Université de Lille, Lille, France, 1995
- [ChenC-1999] Chen C.Y., Chen S.Y., Liu D.M., *Acta Mater.*, 47, 2717-2626 (1999)
- [ChenF-2001] Chen F., Liu M., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 127-134 (2001)
- [Cheng-1999] Cheng-Feng J.Y., Kumar D., Singh R., *Phys. C*, 314, 291-298 (1999)
- [Chu-1989] Chu C.T., Dunn B., *Appl. Phys. Lett.*, 55 (5), 492-494 (1989)
- [Davis-1978] Davis J.A., James R.O., Leckie J.O., *J. Colloid. Interf. Sci.*, 63, 480 (1978)
- [Dellarocca-2005] Dellarocca V., Gonnelli R. S., Bodoardo S., Penazzi N., Greci G., Chiara P., Rajteri M., Morawski A., Lada T., *Phys Status Solidi (c)*, 2 (5), 1662-1667 (2005)
- [Derjaguin-1941] Derjaguin B.V., Landau L.D., *Acta Physicochem. URSS*, 14, 633-652 (1941)
- [Faraday-1857] Faraday M., *Proc. Roy. Soc.*, 145-181 (1857)
- [Ferrari-1997] Ferrari B., Moreno R., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 549-556 (1997)

- [Ferrari-1998] Ferrari-Fernandez B., Tesis doctoral, « *Conformado de materiales cerámicos por deposición electrophoretica* », Universidad Politécnica de Madrid, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, Spain, 1998
- [Ferrari-2000] Ferrari B., Moreno R., Sarkar P., Nicholson P.S., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 99-106 (2000)
- [Ferrari-2001] Ferrari B., Farinas J.C., Moreno R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (4), 733-739 (2001)
- [Ferrari-2006] Ferrari B., Moreno R., Cuesta J.A., *Key Eng. Mat.*, 314, 175-180 (2006)
- [Gani-1994] Gani M.S.J., *Indus. Ceram.*, 14 (4), 163-173 (1994)
- [Grillon-1992] Grillon F., Fayeulle D., Jeandin M., *J. Mater. Sci. Lett.*, 11, 272-275 (1992)
- [Hamagami-2002] Hamagami J., Nakajima T., Kanamura K., Umegaki T., *Key Eng. Mat.*, 216, 53-56 (2002)
- [Hamagami-2006] Hamagami J., Hasegawa K., Kanamura K., *Key Eng. Mat.*, 314, 7-12 (2006)
- [Hamaker-1940] Hamaker H.C., Verwey E.J.W., *Trans. Faraday Soc.*, 36, 180-185 (1940)
- [Harsanyi-1933] Harsanyi E., U.S. Patent N°1897, 902 (1933)
- [Hasthrope-1995] Hasthrope V., « *Rhéologie des suspensions céramiques* », cours, Faculté Polytechnique de Mons, Belgique, 1995
- [Hein-1989a] Hein M., Mahner E., Müller G., Piel H., Ponto L., Becks M., Klein U., Peiniger M., *Phys. C*, 162-164, 111-112 (1989)
- [Hein-1989b] Hein M., Müller G., Piel H., Ponto L., Becks M., Klein U., Peiniger M., *J. Appl. Phys.*, 66 (2), 5940-5943 (1989)
- [Hiemenz-1986] Hiemenz P.C., « *Principles of Colloid and Surface Chemistry* », New York: Deker 815, 2nd ed., 1986
- [Hossein-2000a] Hossein-Babaei F., Raissidehkordi B., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2165-2168 (2000)
- [Hossein-2000b] Hossein-Babaei F., Taghibakhsh F., *Electron. Lett.*, 36, 1815-1816 (2000)
- [Hughes-1971] Hughes E.W., Patent N°3575838 EEUU, 1971
- [Hughes-1988] Hughes E.W., Thomas D.F., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9, 391-393 (1988)
- [Ishihara-1996] Ishihara T., Sato K., Takita Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (4), 913-919 (1996)
- [Jean-1995] Jean J.H., *Mater. Chem. Phys.*, 40, 285-290 (1995)
- [Jolivet-1994] Jolivet J.P., « *De la solution à l'oxyde* », Savoirs Actuels, CNRS Edition, France, 1994
- [Kanamura-2001] Kanamura K., Goto A., Rho Y.O., Umagaki T., *J. Power Sources*, 97-98, 294-297 (2001)
- [Kao-1993] Kao C.H., Tang H.Y., Shiue Y.S., Sheen S.R., Wu M.K., *J. Mater. Sci. Lett.*, 12, 1793-1794 (1993)
- [Kawachi-2001] Kawachi M., Sato N., Suzuki E., Ogawa S., Noto K., Yoshizawa M., *Phys. C*, 357-360, 1023-1026 (2001)
- [Ke-2001] Ke C., Yang W.L., Ni Z., Wang Y.J., Tang Y., Gu Y., Gao Z., *Chem. Comm.*, 8, 783-784 (2001)
- [Koelmans-1955] Koelmans H., *Philips Res. Rep.*, 10, 161-193 (1955)

- [Kuwabara-1991] Kuwabara K., Sugiyama K., Ohno M., *Solid State Ionics*, 44, 313-318 (1991)
- [Lebrette-2002] Lebrette S., Thèse de doctorat, « *Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux, élaboration de couches céramiques par électrophorèse* », Université de Limoges, Limoges, France, 2002
- [Lindner-1993] Lindner F., Feltz A., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 11, 269-274 (1993)
- [Ma-2002] Ma J., Cheng W., *Mat. Lett.*, 56, 721-727 (2002)
- [Maiti-1989] Maiti H.S., Datta S., Basu R.N., *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (9), 1733-1735 (1989)
- [Mihailescu-1991] Mihailescu M., Emandi M., Vancea V., Marcu M., *Interceram.*, 40 (3), 165-170 (1991)
- [Minami-1992] Minami N., Koura N., Shoji H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 (2), L784-L786 (1992)
- [Mizuguchi-1983] Mizuguchi J., Muchi T., Sumi K., *J. Electrochem. Soc.*, 130 (9), 1819-1825 (1983)
- [Moreno-2000] Moreno R., Ferrari B., *Mat. Res. Bull.*, 35, 887-897 (2000)
- [Moritz-1993] Moritz K., Reetz T., *Ber DKG*, 70 (7), 348-350 (1993)
- [Nagai-1993] Nagai M., Yamashita K., Umegaki T., Takuma Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1), 253-255 (1993)
- [Nicholson-1993] Nicholson P.S., Sarkar P., Haung X., *J. Mater. Sci.*, 28, 6274-6278 (1993)
- [Niu-1991] Niu H., Shinkawata H., Hagiwara Y., Kishino S., *Supercon. Sci. Technol.*, 4, 229-231 (1991)
- [Nojima-1991] Nojima H., Shintaku H., Nagata M., Koba M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (7a), L1166-L1168 (1991)
- [Ochsenkühn-2004] Ochsenkühn-Petropoulou M.T., Altzoumailis A.F., Argyropoulou R., Ochsenkühn K.M., *Anal. Bioanal. Chem.*, 379, 792-795 (2004)
- [Okutomi-1997] Okutomi M., *Surface Engineering*, 13, 6375-6381 (1997)
- [Ondoño-1996] Ondoño-Castillo S., Casañ-Pastor N., *Phys. C*, 268, 317-333 (1996)
- [Park-2004] Park K., Seo D.J., *Mater. Chem. Phys.*, 85, 47-51 (2004)
- [Pearlstein-1963] Pearlstein F., Gallacio A., Wick R., *J. Electrochem. Soc.*, 110 (7), 843-846 (1963)
- [Pierce-1981] Pierce P.E., *J. Coat. Techn.*, 53 (672), 52-67 (1981)
- [Rodriguez-2006] Rodriguez H.H., Vargas G., Cortés D.A., *Key Eng. Mat.*, 314, 231-236 (2006)
- [Ruess-1809] Ruess F.F., *Mem. Soc. Imp. Natur. Moscou*, 2, 327 (1809)
- [Ryan-1979] Ryan W., Massoud E., *Interceram*, 2, 117-119 (1979)
- [Sahu-1989] Sahu S.N., *J. Mater. Sci. Lett.*, 8 (5), 533-534 (1989)
- [Sharkar-1991] Sarkar P., Mathur S., Nicholson P.S., Stager C.V., *J. Appl. Phys.*, 69, 1775-1777 (1991)
- [Sarkar-1992] Sarkar P., Nicholson P.S., *Appl. Phys. Lett.*, 61 (4), 492-494 (1992)
- [Sarkar-1993] Sarkar P., Haung X., Nicholson P.S., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 14, 707-717 (1993)
- [Sarkar-1996] Sarkar P., Nicholson P.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (8), 1987-2002 (1996)

- [Sarkar-1997] Sarkar P., Datta S., Nicholson P.S., *Composites Part B*, 28, 49-56 (1997)
- [Seike-2006] Seike T., Matsuda M., Miyake M., *J. Mater. Chem.*, 12, 366-368 (2002)
- [Shimbo-1985] Shimbo M., Tanzawa K., Miyakawa M., Emoto T., *J. Electrochem. Soc.*, 132, 393-398 (1985)
- [Siracuse-1990] Siracuse J.A., Talbot J.B., Sluzky E., Avalos T., Hesse K., *J. Electrochem. Soc.*, 137, 346-348 (1990)
- [Sluzky-1989] Sluzky E., Hesse K., *J. Electrochem Soc.*, 136, 2724-2727 (1989)
- [Sweet-2006] Sweet W.S., Talbot J.B., Higgins R., *Key Eng. Mat.*, 314, 39-44 (2006)
- [Thomas-2006] Thomas B.J.C., Shaffer M.S.P., Freeman S., Koopman M., Chawla K.K., Boccaccini A.R., *Key Eng. Mat.*, 314, 141-146 (2006)
- [VanderBiest-1999] Van der Biest O., Vandeperre L.J., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29, 327-352 (1999)
- [Vandeperre-1997a] Vandeperre L., Van der Biest O., Bouyer F., Persello J., Foissy A., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (2), 373-376 (1997)
- [Vandeperre-1997b] Vandeperre L., Van der Biest O., Clegg W.J., *Key Eng. Mat.*, 127, 567-574 (1997)
- [Vandeperre-1998] Vandeperre L., Van der Biest O., Bouyer F., Foissy A., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 77 (1), 53-58 (1998)
- [VanTassel-2006] Van Tassel J.J., Randall C.A., *Key Eng. Mat.*, 314, 167-174 (2006)
- [Verwey-1948] Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G., “*Theory of the stability of lyophobic colloids*”, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1948
- [Wang-2002] Wang C., Ma J., Cheng W., Zhang R., *Mat. Lett.*, 57, 99-105 (2002)
- [Washburn-2006] Washburn C., Jorne J., Kurinec S., *Key Eng. Mat.*, 314, 127-132 (2006)
- [Woolf-1991] Woolf L.D., Raggio W.A., Elsner F.E., Fisher M.V., Stephens R.B., Figueroa T.L., Shearer C.H., Rose J.D., Schaubel K.M., Olstad R.A., Ohkawa T., Duggan D.M., DiMartino M., Fagaly R.L., *Appl. Phys. Lett.*, 58 (5), 534-536 (1991)
- [Wu-1987] Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W., *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908-910 (1987)
- [Yang-1994] Yang M., Goringe M.J., Grovenor C.R.M., Jenkins R., Jones H., *Supercond. Sci. Technol.*, 7, 378-388 (1994)
- [Yau-1997] Yau J.K.F., Sorrell C.C., *Phys. C*, 282-287, 2563-2564 (1997)
- [Yau-2000] Yau J.K.F., Wong Y.L., *Phys. C*, 339, 79-87 (2000)
- [Zhang-1994] Zhang Z., Huang Y., Jiang Z., *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (7), 1946-1949 (1994)
- [Zhao-1998] Zhao C., Vandeperre L., Vleugels J., Van der Biest O., *J. Mater Sci. Lett.*, 17, 1453-1455 (1998)
- [Zhitomirsky-1995] Zhitomirsky I., Kohn A., Gal-Or L., *Mater. Lett.*, 25, 223-227 (1995)

- [Zhitomirsky-1997] Zhitomirsky I., Gal-Or L., *J. Mater. Sci., Mater. In Medecine*, 8, 213-219 (1997)
- [Zhitomirsky-1998] Zhitomirsky I., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 849-856 (1998)
- [Zhitomirsky-2000] Zhitomirsky I., *JOM-e (The Minerals, Metals and Materials Society)*, 52 (1), 2000
- [Zhitomirsky-2002] Zhitomirsky I., *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 97, 279-317 (2002)
- [Zotti-1998] Zotti G., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 385-389 (1998)