

## **Chapitre IV**

### **Etude de la cinétique de dépôt et des paramètres électrophorétiques**

Dans la partie développant la théorie relative à la technique de dépôt électrophorétique, nous avons vu que la cinétique de dépôt peut être décrite par la relation de Hamaker (équation 1.6). Celle-ci n'est cependant valable que lorsque tous les paramètres restent constants durant la formation du dépôt, c'est-à-dire pour des temps courts. De manière plus générale, la cinétique selon Sarkar et Nicholson peut être appliquée (équation 1.16).

Chaque composé possède sa propre cinétique et après consultation de la littérature, il apparaît que très peu de travaux ont étudié de manière systématique et approfondie la cinétique de dépôt de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [Koura-1995, Ochsenkühn-1998, Soh-2000]. La recherche se limite à des essais empiriques sans dégager de réelles conclusions concernant les facteurs influents. C'est pourquoi dans le cadre de ce travail, nous avons été, sous plusieurs aspects, au-delà d'une simple expérimentation afin de comprendre les principes fondamentaux de l'EPD, en particulier pour l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Dans ce chapitre IV, trois conditions expérimentales essentielles de l'EPD sont étudiées : la concentration initiale de la suspension, le temps de dépôt et la tension électrique appliquée durant le dépôt. Comme cité précédemment, il est possible de travailler à tension électrique constante ou à courant électrique constant. Nous expérimentons ces deux possibilités.

De manière à rendre compte de la limitation de masse déposée par EPD, une seconde section de ce chapitre traite de la variation de la conductivité électrique de la suspension ainsi que de l'évolution du champ électrique durant le dépôt. Bien que le facteur « champ électrique » devrait influencer la formation du dépôt électrophorétique, ce paramètre n'est que rarement étudié et très peu pris en compte [Sarkar-1993, Sarkar-1996, Negishi-2005].

#### *Description expérimentale*

L'étude des facteurs agissant sur la cinétique de dépôt a nécessité de nombreuses manipulations et mises au point. Dans cette section, nous présentons les différentes techniques et méthodes qui nous serviront à discuter spécifiquement de la cinétique de dépôt appliquée à l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

#### Préparation des suspensions

Les suspensions ont été réalisées selon le mode opératoire suivant :

- Dissolution de 20 mg d'iode dans 100 ml d'acétone technique avec agitation manuelle.
- Dispersion de la poudre d'YBCO à l'aide d'une cuve à ultrasons durant 15 minutes.

La poudre utilisée est l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  commercialisée par Alfa-Aesar (voir chapitre II, description expérimentale). L'iode solide provient de la firme Alfa-Aesar (pureté de 99+%). La dispersion des particules a été réalisée durant 15 minutes à l'aide d'une cuve à ultrasons (Elma Transonic TS540, 25 kHz).

### Formation des dépôts

De manière générale, un dépôt se réalise selon les étapes suivantes :

1. Réalisation de la suspension dans la cellule électrophorétique.
2. Immersion des électrodes et application de la tension électrique.
3. Dépôt durant un temps déterminé.
4. Retrait des électrodes immédiatement après l'arrêt de l'application de la tension électrique.

En début de chaque section étudiant un paramètre expérimental, un tableau résumant les conditions de formation du dépôt est présenté. Les électrodes, cathode et anode, sont en Ni (Goodfellow, pureté de 99%) et de dimensions similaires (40×15×0.5 mm).

### Système électrophorétique

Un avantage considérable de la technique EPD est la simplicité du matériel nécessaire pour la réalisation de dépôts. La figure 4.1a montre les différents éléments utilisés lors de ce travail.

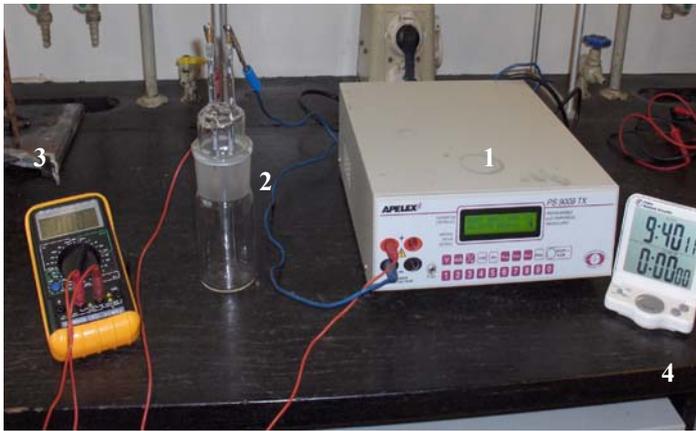


Fig. 4.1a : Eléments utilisés lors d'un dépôt par électrophorèse.



Fig.4.1b:Cellule électrophorétique.

Le premier instrument indispensable est une source de tension et/ou de courant électrique (élément 1 de la figure 4.1a). Une source de puissance DC Apelex PS9009TX (3000 V/300 mA) a été utilisée. Cet appareil permet de réguler soit la tension soit le courant.

Afin de réaliser des expérimentations reproductibles, une cellule électrophorétique a été conçue et réalisée (élément 2 de la figure 4.1a et figure 4.1b). Les électrodes sont placées verticalement dans la suspension à l'aide de pinces et sont immergées sur environ 30 mm de longueur. La distance inter-électrodes est maintenue constante à 10 mm. La tête de la cellule est emboîtée dans un berlin rôdé où est contenue la suspension. Un multimètre (élément 3 de la figure 4.1a) fonctionnant en ampèremètre est mis en série de manière à mesurer le courant électrophorétique durant le dépôt. Des câbles électriques ferment le circuit et un chronomètre digital permet de mesurer le temps (élément 4 de la figure 4.1a). Une agitation de la suspension est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique. La vitesse d'agitation est faible afin de ne pas provoquer de turbulences dans la suspension, ce qui pourrait produire des défauts dans le film.

### Système de mesure de la conductivité électrique

Comme pour la caractérisation des suspensions, un conductimètre Consort C533 avec une constante de cellule de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  a été employé.

### Système de mesure du champ électrique

Pour les mesures de distribution du champ électrique dans une suspension, nous avons réalisé une cellule permettant l'utilisation de trois électrodes (figure 4.2).

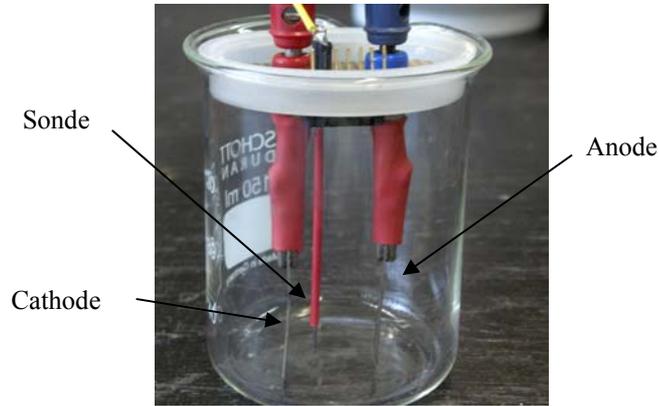


Fig. 4.2 : Système de mesure du champ électrique à trois électrodes.

Deux électrodes (plaques) sont maintenues verticalement dans la suspension et reliées à la source de tension électrique. Une troisième électrode sous forme de fil, appelée sonde, peut être déplacée entre la cathode et l'anode. Trois multimètres, utilisés comme voltmètres, sont mis en parallèle de manière à mesurer la tension entre les différents éléments.

### Mesure de la masse des dépôts

Deux manières de procéder ont été utilisées pour mesurer la masse des dépôts :

- par pesée multiple. Cette méthode est appelée pesée « multiple » suite au retrait hors de la suspension du dépôt après un temps déterminé. Une pesée est ensuite effectuée (balance électronique Mettler-Toledo AG204, précision de  $0.0001 \text{ g}$ ). Après mesure des dimensions exactes du dépôt, celui-ci n'est plus réintroduit dans la cellule. Il est donc nécessaire de réaliser plusieurs dépôts différents sur une nouvelle électrode afin d'évaluer l'influence d'un paramètre sur la cinétique de dépôt.
- par pesée in-situ. Cette technique nécessite une balance pouvant effectuer une pesée inverse (balance électronique Mettler-Toledo AG204, précision de  $0.0001 \text{ g}$ ). Nous avons conçu un système permettant d'immerger les deux électrodes dans le liquide et de connecter ces dernières à la source de tension. L'ensemble est alors pesé à l'aide d'un bras relié à la balance (figure 4.3).

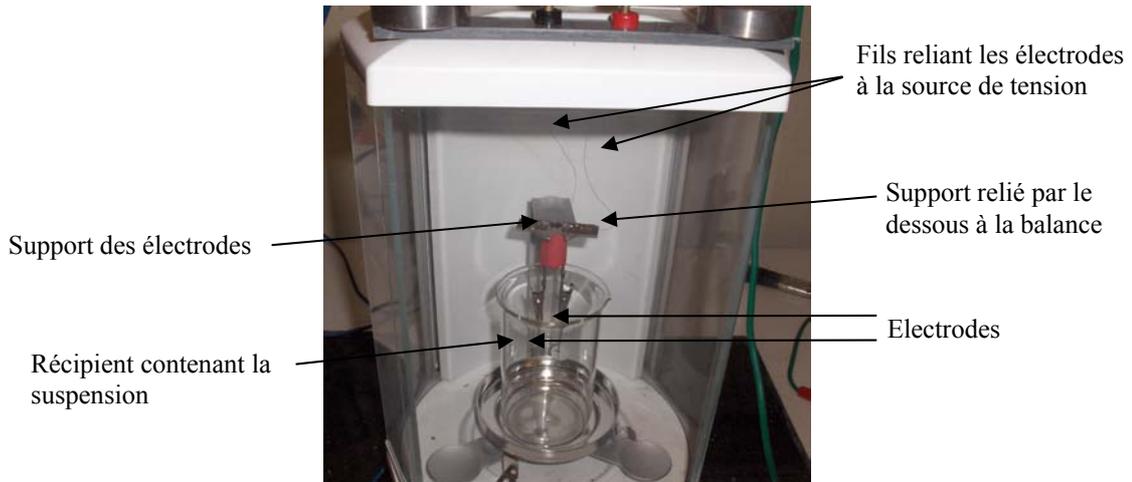


Fig. 4.3 : Système permettant la pesée in-situ.

De cette manière, la suspension n'est pas pesée et les deux électrodes sont suspendues dans le liquide. Un tarage de l'ensemble électrode-bras est réalisé après l'immersion des deux électrodes. Suite à la formation du dépôt sur la cathode, une augmentation de la masse des électrodes suspendues est observée. Le dépôt se forme sur les deux faces de la cathode (14 cm<sup>2</sup>). L'évolution de la masse du dépôt peut donc être mesurée tout au long du dépôt.

Il est à remarquer que la masse indiquée lorsque le dépôt est immergé est inférieure à celle mesurée hors du liquide (masse vraie). Cet effet est dû à la poussée d'Archimède qui se produit sur tout corps immergé.

#### Analyse de la microstructure et mesure de l'épaisseur des dépôts

Pour observer la microstructure et l'épaisseur des dépôts, un microscope électronique à balayage a été utilisé (annexe A). Cette analyse nécessite la réalisation préalable d'un traitement thermique de manière à consolider le dépôt. Un recuit à 930°C durant 12 heures (100°C/h) a donc été effectué. Nous montrons dans le chapitre V que ce traitement thermique ne modifie pas la microstructure du dépôt. L'observation de la microstructure des dépôts et la mesure de l'épaisseur nécessitent une analyse sur une section transversale. C'est pourquoi, après mise en résine de l'échantillon, un polissage de l'échantillon selon une séquence définie est accompli.

Lors des analyses électroniques, il est apparu que certains dépôts étaient décrochés ou arrachés, partiellement ou totalement. Dans certains cas, la microstructure et l'épaisseur sont alors difficilement évaluables. Ce phénomène est sans doute dû à l'étape de polissage. Malgré plusieurs essais, aucune solution n'a pu être trouvée à ce problème d'arrachement. Néanmoins, les analyses microstructurales peuvent être effectuées dans la majorité des cas.

#### *Observations expérimentales préalables*

Lors de nos premières expériences, nous avons remarqué la formation d'un dépôt sur les deux faces de la cathode. Il semble que le champ électrique appliqué soit suffisant pour que les particules atteignent les deux faces de la cathode. Cependant, le dépôt sur la face arrière est parfois moins homogène et moins épais que celui sur la face directement exposée à l'anode. Ce phénomène est accentué avec l'emploi d'une cathode épaisse. C'est pourquoi, nous avons décidé de « cacher » la face arrière lors des études de cinétiques. Pour cela, un simple papier collant est posé sur la cathode de manière à la rendre isolante sur la face arrière.

Lors du retrait d'un solide hors d'une suspension, la formation d'un dépôt peut se produire. C'est le phénomène de « dipping ». Dans le cas de suspensions à base d'acétone, ce phénomène n'est pas observé. De plus, le séchage est très rapide et quelques minutes sont suffisantes pour une évaporation totale du solvant. Par contre, dans le cas d'un solvant ayant une viscosité plus élevée comme le butanol, un retrait lent est nécessaire afin de ne pas former d'inhomogénéités en surface du dépôt. En outre, une trentaine de minutes sont nécessaires pour l'évaporation totale d'un tel solvant.

Dans le prochain chapitre V concernant la réalisation de dépôts, la densité et la qualité des dépôts sont significativement différentes d'une manipulation à l'autre et de nombreuses micrographies électroniques seront présentées. Par contre dans ce chapitre, la microstructure des dépôts obtenue est en générale très similaire, typiquement comme celle de la figure 4.4. Seule l'épaisseur varie lors de la modification des paramètres relatifs à la cinétique de dépôt.

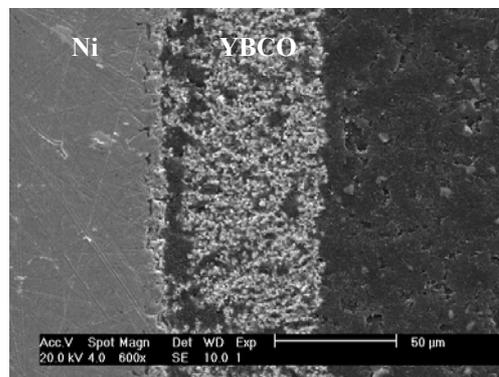


Fig. 4.4 : Microstructure typique d'un dépôt d'YBCO sur Ni après recuit (930°C/12h).

### 1. Concentration initiale, temps de dépôt et tension appliquée

Nous proposons dans un premier temps d'étudier le domaine de validité de la relation de Hamaker décrite par l'équation 4.1 [Hamaker-1940].

$$m = C \cdot \mu_e \cdot A \cdot E \cdot t \quad (4.1)$$

- $m$  : masse déposée (g)
- $C$  : concentration en solide de la suspension (g/cm<sup>3</sup>)
- $\mu_e$  : mobilité électrophorétique (cm<sup>2</sup>/(V.s))
- $A$  : surface des électrodes (cm<sup>2</sup>)
- $E$  : champ électrique (V/cm)
- $t$  : temps de dépôt (s)

La mesure de la masse déposée en fonction des différents paramètres de l'équation 4.1 permet de vérifier l'application de la relation. Comme cité dans le chapitre I, deux choix s'offrent à l'expérimentateur pour la formation du dépôt : soit imposer une tension électrique constante soit un courant électrique constant. La grande majorité des travaux rapportés ont été effectués à tension électrique constante, certainement dû à la plus grande disponibilité de ce type d'appareil.

Dans l'étude des facteurs de la loi de Hamaker, nous étudions la variation de la densité du dépôt en fonction de divers paramètres expérimentaux. La densité du dépôt

est exprimée en  $\text{mg}/\text{cm}^2$  (ou  $\text{g}/\text{cm}^2$ ) et représente donc la masse déposée par unité de surface. Il ne s'agit donc pas d'une densité volumique.

En premier lieu, nous devons évaluer l'influence de deux facteurs qui interviennent dans la relation de Hamaker :  $\mu_e$  et  $A$ .

#### *La mobilité électrophorétique $\mu_e$*

La mobilité électrophorétique  $\mu_e$  apparaît dans la relation de Hamaker et représente la vitesse de déplacement des particules dans un champ électrique ( $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ). Rappelons que ce paramètre est décrit par l'équation 1.8. Elle est fonction du potentiel  $\zeta$  des particules et dépend de la permittivité du solvant ainsi que de la viscosité de la suspension. La permittivité peut être considérée comme invariante durant le dépôt. La viscosité est très proche de celle de l'acétone à de faibles concentrations en particules solides et peut également être considérée comme constante durant le dépôt. Nous supposons que le potentiel  $\zeta$  ne varie pas lors de la formation du dépôt. Nous considérons dès lors que la mobilité électrophorétique  $\mu_e$  des particules reste constante durant la formation du dépôt.

#### *La surface des électrodes $A$*

Plus la surface de dépôt est grande, plus la masse finale pesée sera grande. Afin de comparer aisément les dépôts produits, les mêmes électrodes sont utilisées pour chaque expérimentation. Pour certaines relations relatives à l'EPD, certains indiquent  $A$  comme étant la surface des électrodes et d'autres comme étant la surface de dépôt. Comme les dépôts ne dépassent pas la centaine de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, nous ne ferons pas la différence dans le cadre de ce travail. Par contre, pour des dépôts très épais, quelques mm, il est possible que la différence soit significative. L'influence de la forme et de la surface des électrodes est discutée dans l'annexe B.

### 1.1 Concentration initiale

Comme la concentration initiale de particules intervient dans la relation de Hamaker (équation 4.1), nous avons fait varier la concentration de 0.1 à 2 g dans 100 ml d'acétone. Les autres conditions de préparation des suspensions et les paramètres électrophorétiques indiqués dans le tableau 4.1 ont été gardés constants.

Tableau 4.1 : Conditions expérimentales pour l'étude du facteur « concentration initiale »

Suspension	100 ml acétone <i>Concentration initiale d'YBCO : variable de 0.1 à 2 g</i> 20 mg $\text{I}_2$ 15 min d'ultrasons
Paramètres électrophorétiques	Tension : 200 V A : 4.5 $\text{cm}^2$ , une face Temps : 1 min

Sur le graphe de la figure 4.5, nous pouvons observer la variation de la masse déposée en fonction de la concentration initiale en YBCO dans la suspension.

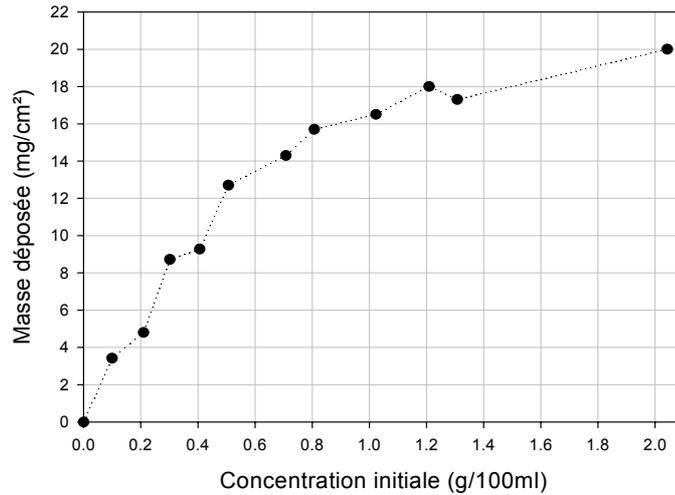


Fig. 4.5 : Evolution de la masse déposée en fonction de la concentration initiale (200 V, 1 min).

A faible concentration, un comportement quasi-linéaire apparaît sur la figure 4.5. A partir d'environ 0.6 g/100ml, l'augmentation de densité est plus faible et tend ensuite vers une limite aux alentours de 20 mg/cm<sup>2</sup>. Nous voyons donc qu'accroître la concentration de la suspension en particules solides au-delà d'une certaine valeur n'aura que très peu d'effets sur la densité finale du dépôt. Chen et al. ont observé en outre qu'une concentration initiale plus grande que 10 g/l en YSZ engendre des dépôts non-uniformes [Chen-2001]. La vitesse de dépôt élevée et l'agglomération des particules en seraient probablement la cause. Il apparaît donc nécessaire de ne pas partir d'une concentration trop élevée en particules solides dans la suspension.

Un calcul du rendement peut être fait selon l'équation 4.2 et l'évolution de ces valeurs en fonction de la concentration initiale est reprise sur la figure 4.6.

$$\text{Rendement} = \left( \frac{\text{masse} \cdot \text{déposée}}{\text{masse} \cdot \text{initiale}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

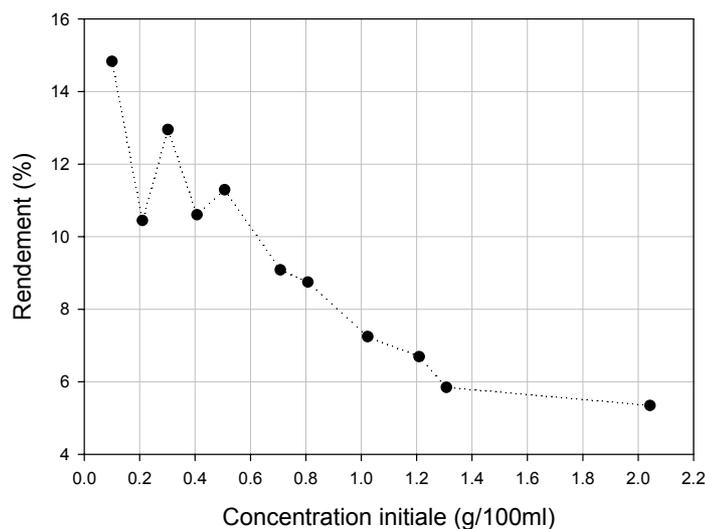


Fig. 4.6 : Evolution du rendement en fonction de la concentration initiale (200 V, 1 min).

Nous voyons sur la figure 4.6 que le rendement varie entre 15 et 10 % de 0.1 à 0.5 g. Ensuite une décroissance se produit pour atteindre 6 % à 2 g par 100 ml d'acétone.

Ceci signifie que lors de la mise en suspension de 1 g de poudre, 0.074 g sont récupérés sur une face de l'électrode (4.5 cm<sup>2</sup>). Augmenter la concentration initiale augmente la masse déposée mais le rendement du procédé diminue pour un temps de dépôt de 1 minute.

Le tableau 4.2 présente l'épaisseur des dépôts selon la concentration initiale. Comme la valeur de l'épaisseur peut varier légèrement d'un dépôt à l'autre, deux séries de dépôts sont présentées dans ce tableau.

Tableau 4.2 : Epaisseur des dépôts en fonction de la concentration initiale (200 V, 1 min).

Concentration initiale d'YBCO (g/100ml)	Epaisseur approximative (µm)
0.52/0.58	57/45
1.01/0.99	65/57
1.55/1.49	65/63
2.05/2.02	70/70

Une très légère augmentation de l'épaisseur est observée lorsque la concentration initiale en YBCO varie de 0.5 à 2 g/100 ml.

Dans la suite de ce travail, nous avons choisi une concentration initiale de 1 g d'YBCO par 100 ml d'acétone. Cette concentration est un compromis au niveau du rendement et permet d'obtenir un dépôt suffisamment épais.

### 1.2 Temps de dépôt

Le temps de dépôt est un paramètre essentiel pour le contrôle de l'épaisseur des dépôts. Dans le cas du supraconducteur YBCO, l'épaisseur ne doit pas être trop grande afin d'éviter une perte d'adhérence du film qui détruirait l'échantillon. Par ailleurs, un dépôt trop mince peut conduire à des inhomogénéités du dépôt et ainsi engendrer de mauvaises propriétés électriques.

Afin d'étudier le facteur « temps de dépôt », nous avons réalisé des suspensions selon les conditions expérimentales du tableau 4.3, en faisant varier le temps de formation de 30 à 300 s.

Tableau 4.3 : Conditions expérimentales pour l'étude du facteur « temps de dépôt ».

Suspension	100 ml acétone 1 g YBCO 20 mg I <sub>2</sub> 15 min d'ultrasons
Paramètres électrophorétiques	Tension : 200 V A : 4.5 cm <sup>2</sup> , une face Temps : variable de 30 à 300 s

Le graphe de la figure 4.7 montre l'évolution de la masse déposée en fonction du temps de dépôt.

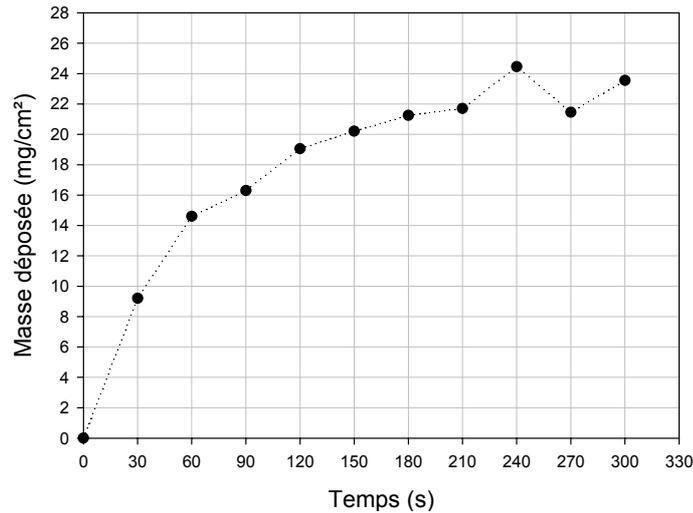


Fig. 4.7 : Evolution de la masse déposée en fonction du temps de dépôt (200 V).

A partir de la figure 4.7, nous voyons que plus la durée de l'application de la tension est longue, plus la masse de poudre déposée est élevée avec cependant un ralentissement de la vitesse de dépôt au cours du temps.

Si nous calculons le rendement selon l'équation 4.2, nous obtenons la courbe de la figure 4.8.

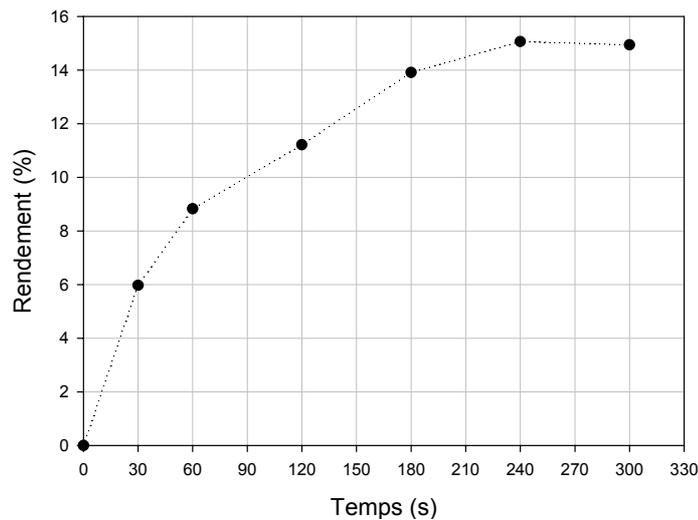


Fig. 4.8 : Evolution du rendement en fonction du temps de dépôt.

Une valeur limite d'environ 16 % est atteinte après 4 minutes de dépôt. Prolonger la durée du dépôt au-delà de 4 minutes n'est donc pas profitable en terme de rendement du procédé. Dans la partie relative à l'influence du champ électrique, nous expliquerons les phénomènes contribuant aux limitations observées sur les deux graphes précédents.

Concernant l'évolution de l'épaisseur, le tableau 4.4 indique une augmentation de l'épaisseur jusqu'à 5 minutes. Néanmoins, la vitesse de dépôt semble être de moins en moins rapide après 3 minutes. Les mesures de masse in-situ ultérieures confirmeront cette évolution.

Tableau 4.4 : Epaisseur et densité volumique des dépôts en fonction du temps de dépôt (200 V).

Temps de dépôt (min)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Densité ( $\text{g/cm}^3$ )
0.5	38	4.18
1	55	3.87
3	80	3.46
5	90	3.31

Dans le tableau 4.4, nous avons également calculé la densité volumique, exprimée en  $\text{g/cm}^3$ . Cette valeur est calculée par le rapport de la densité de surface ( $\text{g/cm}^2$ ) et de l'épaisseur (cm) du dépôt. Selon ces chiffres, la densité volumique diminue quand le temps de dépôt augmente. Après analyse des microstructures par microscopie électronique à balayage, il est très difficile d'évaluer la densité des dépôts d'un échantillon à l'autre. C'est pourquoi ces valeurs de densités volumiques doivent être considérées avec prudence. Connaissant la valeur théorique de la densité de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $6.34 \text{ g/cm}^3$ ), nous pouvons avancer une densité volumique globale des dépôts avant recuit comprise entre 42 et 65 % de la densité théorique. Ces valeurs sont typiques pour des dépôts formés par EPD [Ferrari-1998, VanderBiest-1999].

Notons que la majorité des travaux utilisant l'EPD traite des céramiques dites techniques. Leurs propriétés chimiques étant généralement simples, il est possible d'atteindre la fusion du composé et ainsi d'obtenir une densité élevée ( $> 95 \%$ ) après recuit. Dans notre cas, les valeurs calculées dans le tableau 4.4 sont atteintes pour des dépôts recuits à  $930^\circ\text{C}$  pendant 12 heures.

### 1.3 Tension électrique appliquée

#### 1.3.1 Tension électrique constante

La tension électrique appliquée intervient dans le terme  $E$ , le champ électrique, de l'équation 4.1. La tension électrique permet le déplacement des espèces chargées vers les électrodes. Comme des espèces chargées se déplacent dans le milieu, un courant électrique est alors enregistré. Nous avons réalisé des dépôts multiples (section a) et des pesées in-situ (section b) selon les conditions expérimentales du tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Conditions expérimentales pour l'étude du facteur « tension appliquée ».

Suspension	100 ml acétone 1 g YBCO 20 mg $\text{I}_2$ 15 min d'ultrasons
Paramètres électrophorétiques	<i>Tension : variable de 100 à 800 V</i> A : Dépôts multiples : $4.2 \text{ cm}^2$ , une face Dépôts in-situ : $14 \text{ cm}^2$ , deux faces Temps : 1 min

## a) Dépôts multiples

La figure 4.9 montre l'évolution de la masse déposée en fonction de la tension appliquée.

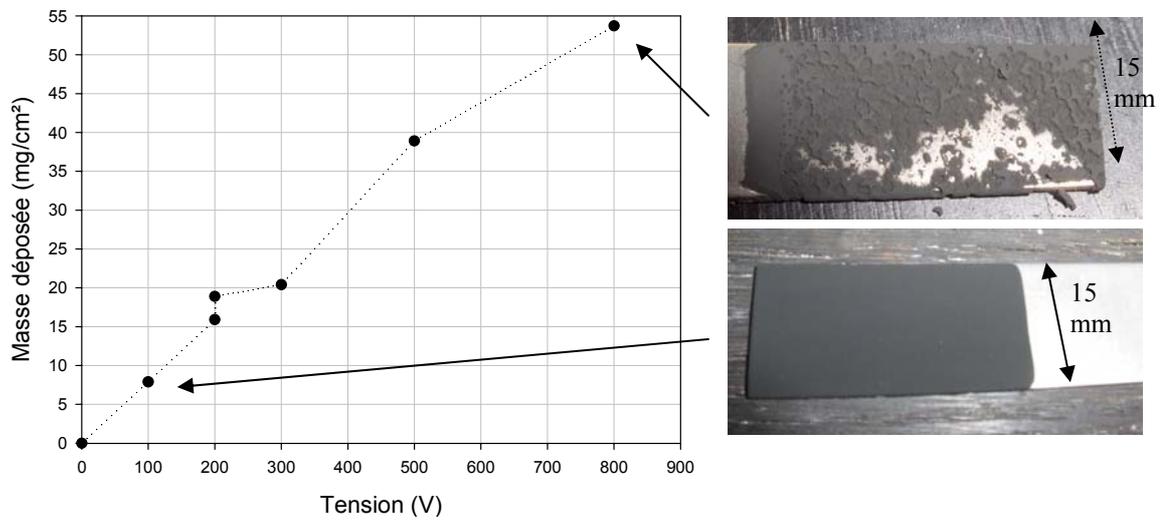


Fig. 4.9 : Evolution de la masse déposée en fonction de la tension appliquée (1 g YBCO/ 100ml, 1 min) avec une photographie d'un dépôt d'YBCO réalisé à 100 et 800 V.

La densité évolue de manière quasi-linéaire avec la tension appliquée de 0 à 800 V. Cependant, à partir de 300 V, des défauts apparaissent dans les dépôts. A 800V, la photographie couplée à la figure 4.9 met en évidence l'inhomogénéité du dépôt. La tension électrique élevée permettrait une électrolyse intense de l'eau contenue dans l'acétone, conduisant à la formation de bulles qui dégradent le dépôt. Un échauffement local par effet Joule pourrait être également à l'origine d'une hétérogénéisation de la suspension. Il est donc nécessaire de ne pas imposer une tension électrique supérieure à 300 V. Pour de plus faibles tensions, le dépôt est homogène comme le montre la photographie d'un dépôt à 100 V. Néanmoins, une tension électrique trop faible peut parfois mener à des dépôts présentant une épaisseur si faible que le substrat est partiellement visible.

Après recuit des différents dépôts (930°C/12h), nous avons mesuré l'épaisseur du film selon la tension appliquée. Les valeurs sont présentées dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Epaisseur des dépôts en fonction de la tension appliquée (1 min).

Tension appliquée (V)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
50	11
100	30
200	60
400	75

Une augmentation nette de l'épaisseur est remarquable en rapport avec la tension électrique appliquée. De 50 à 200 V, l'épaisseur croit fortement. A 400 V, la surface des dépôts est irrégulière et aucune exploitation ultérieure n'est envisageable. A 800 V, les dépôts sont très inhomogènes et la reproductibilité des dépôts est quasi nulle (pas de mesure d'épaisseur présentée).

Nous avons observé la surface des dépôts par microscopie électronique afin d'évaluer la porosité selon la tension appliquée. Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 montrent la surface des dépôts réalisés respectivement à 50, 100 et 200 V.

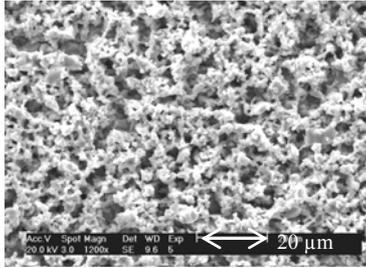


Fig. 4.10 : Micrographie de la surface d'un dépôt réalisé à 50 V.

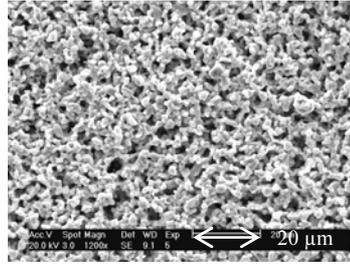


Fig. 4.11 : Micrographie de la surface d'un dépôt réalisé à 100V.

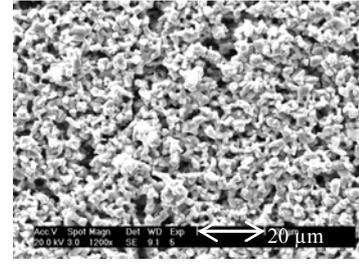


Fig. 4.12 : Micrographie de la surface d'un dépôt réalisé à 200V.

Aucune différence significative de porosité aux trois tensions employées n'est observée sur les figures 4.10, 4.11 et 4.12. Selon Ma et al., la densité serait la même quelle que soit la tension appliquée [Ma-2002]. Cependant, le dépôt deviendrait moins homogène pour une tension élevée. Nos observations vont également dans ce sens. En fait, la vitesse élevée d'accumulation des particules sur l'électrode ne permet probablement pas un arrangement optimal des grains et dégrade alors la compacité du dépôt.

Lorsque nous opérons à tension électrique constante, une chute de courant électrique est mesurée durant le dépôt. Nous avons étudié cette chute aux différentes tensions appliquées précédemment. La figure 4.13 montre la densité de courant ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) en fonction du temps pour des tensions de 100, 200, 300, 500 et 800 V.

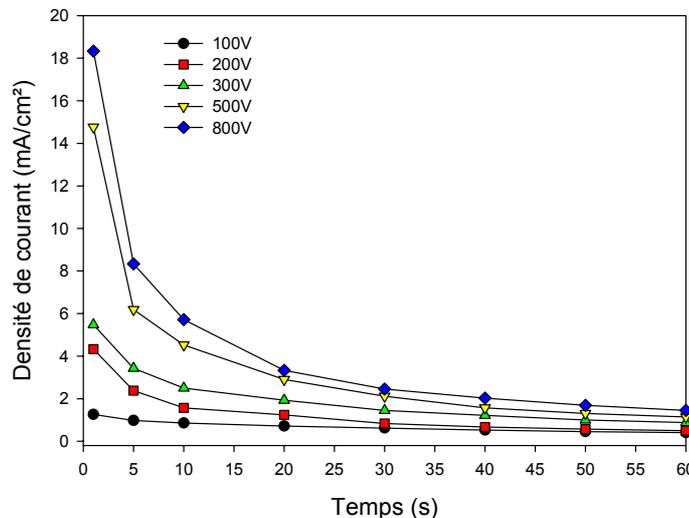


Fig. 4.13 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps de dépôt.

Au début, plus la tension est élevée, plus la densité de courant l'est également (figure 4.13). Par la suite, une décroissance rapide s'opère et la densité de courant tend vers une valeur de  $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$  pour des temps largement supérieurs à 1 minute. Dans la prochaine section 2, nous expliquons ce comportement par la décroissance du champ électrique dans la suspension.

Pour conclure ces différentes expériences relatives à la tension électrique appliquée, nous constatons qu'une valeur de 200 V semble être adéquate de manière à générer un déplacement rapide des particules et un dépôt final uniforme.

### b) Dépôt par pesée in-situ

Pour rappel, la méthode de pesée in-situ permet de s'affranchir de l'étape de séchage puisqu'une mesure de la masse du dépôt est réalisée en continu. A l'aide des courbes de la figure 4.14, nous pouvons observer la cinétique de dépôt (masse déposée en fonction du temps) à deux tensions constantes.

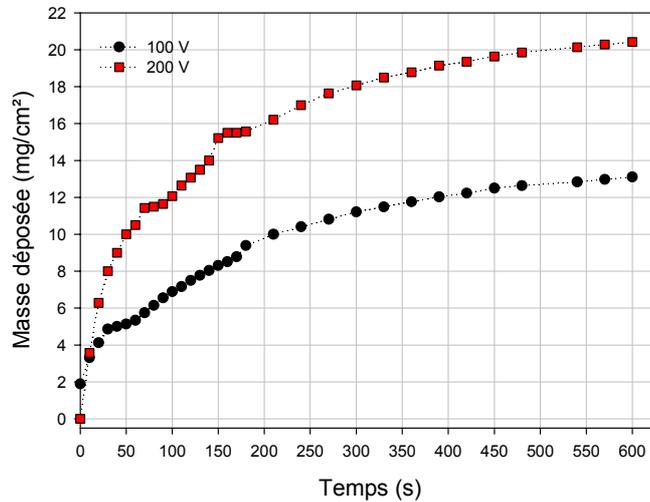


Fig. 4.14 : Evolution de la masse déposée en fonction du temps.

Nous remarquons sur la figure 4.14 que rapidement après l'application de la tension, la masse déposée à 200 V est supérieure à celle déposée à 100 V. Après 100 secondes, nous pouvons calculer que la masse déposée est 1.5 fois plus élevée à 200 V qu'à 100 V. Ce rapport reste identique jusqu'à 600 secondes. La loi de Sarkar et Nicholson (équation 1.16) décrit ce type d'évolution. En effet, les cas c et d de la figure 1.8 prédisent le comportement d'un dépôt sous tension constante et à concentration constante ou variable respectivement. En début de dépôt, l'augmentation de masse est rapide puis une décroissance est observée, ce que rapporte le tableau 4.4 à travers l'épaisseur mesurée.

#### 1.3.2 Courant électrique constant

Précédemment, pour observer l'effet d'une variation de concentration initiale, de temps de dépôt et de tension appliquée, nous avons gardé la tension électrique constante durant le processus de dépôt. Cette manière de procéder est de loin la plus répandue. Cependant, il est aussi intéressant d'imposer un courant électrique constant et d'étudier la cinétique de dépôt. Nous avons donc observé, selon la méthode de pesée in-situ, la formation du dépôt à différentes intensités de courant (2, 5 et 10 mA) (figure 4.15). Les conditions expérimentales de la préparation des suspensions sont celles du tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Conditions expérimentales des dépôts réalisés à courant constant.

Suspension	100 ml acétone 1 g YBCO 20 mg I <sub>2</sub> 15 min d'ultrasons
Paramètres électrophorétiques	Courant : 2, 5 et 10 mA A : 14 cm <sup>2</sup> , deux faces Temps : 1 min

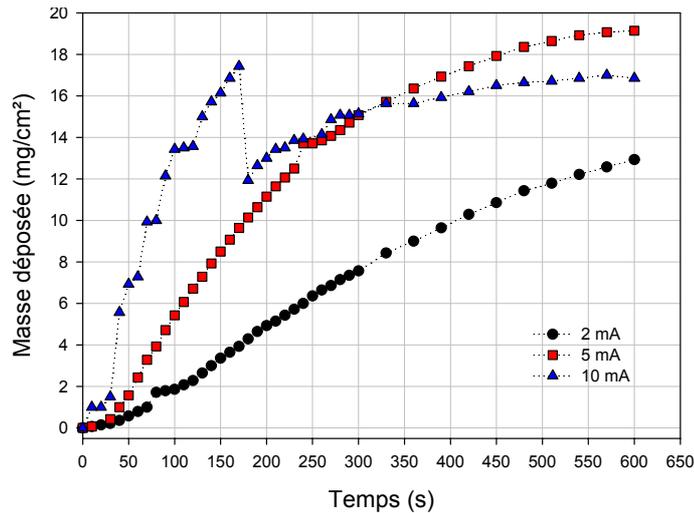


Fig. 4.15 : Evolution de la masse déposée en fonction du temps à courant constant.

Lorsque 2 mA sont imposés au système, une croissance régulière de la densité est observée sur la figure 4.15. En fait, l'évolution correspondrait au cas a (courant constant et concentration constante) de la figure 1.7 de la cinétique de Sarkar et Nicholson.

Pour 5 mA, un comportement de type du cas b (courant constant et concentration variable) est mis en évidence : la diminution progressive du nombre de particules en suspension est à l'origine d'un début de limitation de la masse déposée après environ 300 secondes.

Pour la troisième valeur de courant, 10 mA, il a été observé à plusieurs reprises un phénomène de brusque diminution de la masse déposée sur la cathode. Ceci peut s'expliquer par un décrochage du dépôt durant l'EPD. La rapide formation du dépôt à un tel courant ne permet pas une cohésion forte et certaines parties du dépôt se détachent. L'instabilité de la masse mesurée peut s'expliquer par la formation de bulles durant le dépôt [Lebrette-2002]. Cependant, comme dans les deux cas précédents, une augmentation de la densité quasi-linéaire est enregistrée en début de dépôt pour atteindre une limite.

Dans les trois cas, après arrêt de la différence de potentiel entre les électrodes, la masse reste constante indiquant que le dépôt reste accroché à l'électrode.

Une importante différence entre la figure 1.7 (Sarkar et Nicholson) et la figure 4.15 est la valeur de la déviation de la courbe. Selon Sarkar et Nicholson, la déviation se situerait vers 50 % de masse déposée par rapport à la masse initiale [Sarkar-1996]. Dans le cas de la figure 4.15 à 5 mA, nous obtenons une déviation vers une valeur de 20 % (300 s). La déviation aurait donc lieu plus tôt que les 50 % théoriques. Cette différence peut s'expliquer par la non-agitation de la suspension. En effet, pour des raisons techniques, il n'a pas été possible d'agiter la suspension durant la mesure de masse in-situ. Or, comme Zhitormisky, nous avons remarqué une sédimentation plus rapide lors de l'application d'une tension électrique entre les électrodes [Zhitomirsky-1997]. Ce phénomène peut être expliqué par une agglomération des particules suite au franchissement de la barrière de potentiel décrite par la théorie DLVO (chapitre I). L'application du champ électrique permet alors la coagulation des particules engendrant une sédimentation rapide. Comme la suspension sédimente rapidement, une diminution de concentration et donc un appauvrissement en particules produit une déviation plus rapide par rapport à la linéarité que ce que prévoit la théorie.

Lorsque la différence de potentiel électrique est maintenue constante durant le dépôt, nous avons remarqué que le courant diminue rapidement (figure 4.13). Dans le cas d'un courant constant, nous avons mesuré l'évolution de la tension électrique appliquée durant l'EPD comme le montre la figure 4.16.

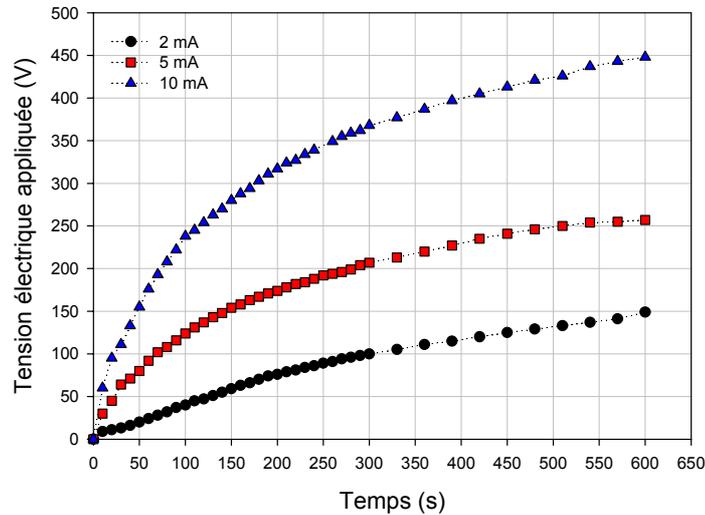


Fig. 4.16 : Evolution de la tension électrique entre les électrodes en fonction du temps à courant constant.

Nous observons une croissance continue de la tension fournie pour maintenir le courant électrique constant. Ces évolutions sont le signe que le système électrode-dépôt-suspension devient plus résistif. Deux causes sont envisageables : soit le dépôt crée une résistance soit la suspension devient de moins en moins conductrice. De même, lors des expériences à tension électrique constante, la diminution du courant électrique (figure 4.13) peut être due à l'un de ces deux phénomènes. La prochaine section 2 évalue l'influence de ces deux facteurs.

#### 1.4 Calcul du paramètre cinétique

La cinétique de dépôt a été décrite en tenant compte de différentes contraintes par Sarkar et Nicholson (chapitre I). La relation générale à courant constant est alors égale à l'équation 4.3.

$$m(t) = m_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (4.3)$$

$m$  : masse déposée (g)

$t$  : temps (s)

$m_0$  : masse initiale (g)

Un paramètre cinétique  $k$  a été défini selon l'équation 4.4.

$$k = \frac{\mu_e \cdot A \cdot E}{V} \quad (4.4)$$

$k$  : paramètre cinétique ( $s^{-1}$ )

$\mu_e$  : mobilité électrophorétique ( $cm^2/V \cdot s$ )

$A$  : surface du dépôt ( $cm^2$ )

$E$  : champ électrique ( $V/cm$ )

$V$  : volume de la suspension ( $cm^3$ )

La figure 4.17 reprend l'évolution de la masse déposée en fonction du temps pour un dépôt à courant constant de 5 mA.

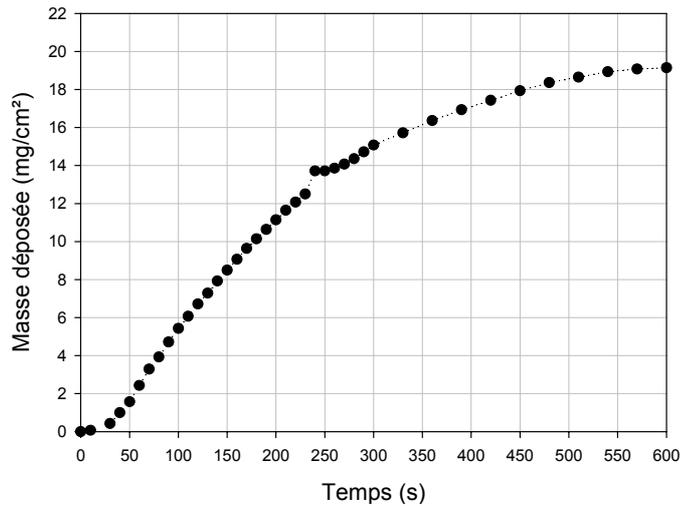


Fig. 4.17 : Evolution de la masse déposée en fonction du temps à courant constant (5 mA).

A partir d'une régression non-linéaire, de type  $y = a.(1 - \exp(-b.x))$ , de la courbe expérimentale de la figure 4.17, nous obtenons une valeur de  $k$  égale à  $\sim 3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$  pour 5 mA.

Sur la figure 4.18, nous avons tracé la courbe calculée selon l'équation 4.3 avec  $k = 3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Ensuite, la courbe expérimentale pour une tension électrique constante de 200 V a été ajoutée.

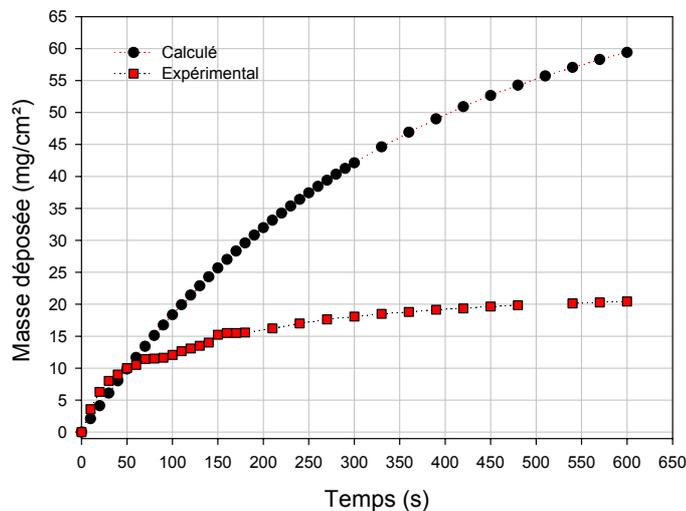


Fig. 4.18 : Evolution de la masse déposée en fonction du temps, courbe calculée et expérimentale à tension constante (200 V).

Une différence importante entre les deux courbes est constatée sur la figure 4.18. Au début, durant les 60 premières secondes, la courbe théorique et la courbe expérimentale se superposent, impliquant un paramètre cinétique  $k$  identique à courant constant et tension constante. Par la suite, la courbe expérimentale dévie et la masse déposée est inférieure à la masse théorique. Ceci montre que le paramètre cinétique  $k$  varie lors du dépôt à tension constante contrairement au dépôt à courant constant (et concentration constante).

Nous confirmons donc la dépendance du paramètre cinétique  $k$  en fonction du temps à tension constante. Lorsque la concentration peut être considérée comme constante, ce phénomène ne peut s'expliquer que par une variation du champ électrique.

### 1.5 Vérification de l'équation de Cottrell

L'équation de Cottrell (équation 4.5) est une relation qui permet de vérifier si la réaction à une électrode est contrôlée par la diffusion d'une espèce.

$$i_d(t) = n \cdot F \cdot C_{a,0} \sqrt{\frac{D_a}{\pi \cdot t}} \quad (4.5)$$

$i_d$  : courant de diffusion  
 $t$  : temps de dépôt  
 $n$  : nombre d'électrons  
 $F$  : nombre de Faraday (96490 C)  
 $C_{a,0}$  : concentration initiale  
 $D_a$  : coefficient de diffusion

Suite aux observations de l'évolution de la densité de courant en fonction du temps (figure 4.13), nous avons porté en graphique sur la figure 4.19, l'évolution de la densité de courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps pour 4 tensions appliquées (100, 200, 300 et 500 V).

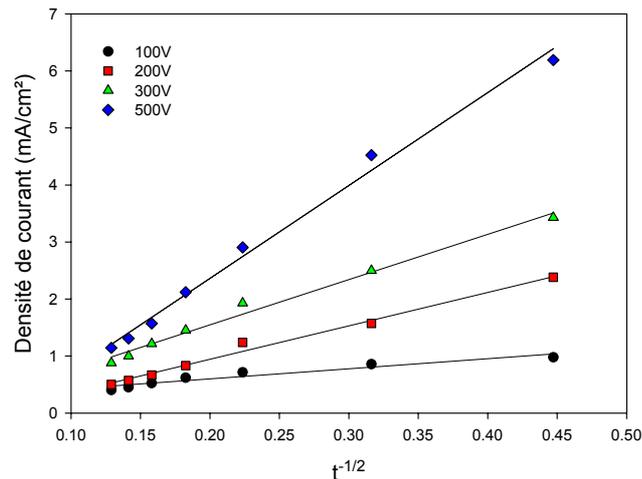


Fig. 4.19 : Evolution de la densité de courant en fonction de  $t^{-1/2}$ .

La relation quasi-linéaire sur la figure 4.19 entre la densité de courant et  $t^{-1/2}$  indique que le courant électrophorétique est bien contrôlé par un phénomène de diffusion. Dans l'interprétation que Koura propose pour expliquer le phénomène de déposition, il a été avancé que les protons sont adsorbés sur les particules [Koura-1995]. Ensuite lorsque la particule touche le dépôt, le proton migre à travers les pores vers l'électrode pour former  $H_2$ . Le respect de l'équation de Cottrell confirmerait l'hypothèse d'une diffusion. Néanmoins, nous avons vu dans le chapitre III qu'un autre mécanisme que l'adsorption des  $H^+$  devrait être à l'origine des charges dans un milieu non-aqueux. Une diffusion de ces espèces tel que  $(\text{acétone-I})^+$  est également possible.

Au vu de l'équation 4.5 de Cottrell, l'évolution de la pente des différentes droites représente l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la tension appliquée (tableau 4.8).

Tableau 4.8 : Valeur de la pente des régressions linéaires selon la tension électrique.

Tension appliquée (V)	Pente de la régression linéaire
100	1.76
200	5.85
300	7.92
500	16.29

A l'aide des valeurs du tableau 4.8, nous voyons que le coefficient de diffusion augmente d'un facteur plus élevé que la tension. Ceci signifie que la diffusion des espèces participant au courant augmente plus que proportionnellement à la tension appliquée. D'autres phénomènes que la diffusion d'espèces pourraient dès lors être à l'origine du courant électrophorétique.

## 2. Conductivité et champ électrique

Dans le cadre de nos expériences à tension électrique constante, nous avons observé une diminution de la masse déposée en fonction du temps ainsi qu'une diminution rapide du courant lors de la formation du dépôt. Une question légitime se pose quant à la raison de cette limitation de masse de dépôt. Reprenons l'équation de Hamaker et transformons-la légèrement.

$$m = \mu_e \cdot A \cdot t \cdot C \cdot E$$

$$\text{avec } E = \frac{I}{A \cdot \sigma}$$

$$\rightarrow m = \mu_e \cdot A \cdot t \cdot C \cdot \frac{I}{A \cdot \sigma}$$

$m$  : masse déposée (g)

$\mu_e$  : mobilité électrophorétique (cm<sup>2</sup>/(V.s))

$A$  : surface des électrodes (cm<sup>2</sup>)

$t$  : temps de dépôt (s)

$C$  : concentration en solide de la suspension (g/cm<sup>3</sup>)

$E$  : champ électrique (V/cm)

$I$  : courant électrique (A)

$\sigma$  : conductivité électrique (S/cm)

(4.6)

Considérant les autres facteurs constants ( $\mu_e$  et  $A$ ), une modification de la concentration en particules et du champ électrique sont les seuls facteurs pouvant expliquer le comportement de saturation à tension appliquée constante après un temps déterminé. Une diminution de la conductivité électrique signifie une diminution de la concentration en particules dans la suspension. Dans le cas d'une variation du champ électrique, une diminution du courant électrique (à tension électrique constante) est la conséquence de la formation d'un élément résistif dans la cellule.

Il semble nécessaire d'investiguer ces deux phénomènes, variation de la conductivité électrique de la suspension et variation du champ électrique dans la suspension, afin d'évaluer l'influence de chacun sur la cinétique de dépôt.

### 2.1 Etude de la conductivité électrique de la suspension

Lors du dépôt, les particules chargées passent de la suspension au dépôt solide de manière irréversible. La conductivité électrique de la suspension devrait donc diminuer au fur et à mesure du dépôt. Cependant, à 200 V et après 1 minute de dépôt, seuls ~10 % des particules (figure 4.8) sont « retirés » de la suspension. Après un temps de 4 minutes, ~16 % des particules initiales sont hors de la suspension. Il est peu vraisemblable que la brusque diminution du courant électrique (figure 4.13) soit due à un facteur d'épuisement de la suspension. Nous avons mesuré sur la figure 4.20 l'évolution de la conductivité spécifique en fonction du temps de dépôt ainsi que la densité de courant lors d'un dépôt à 200 V.

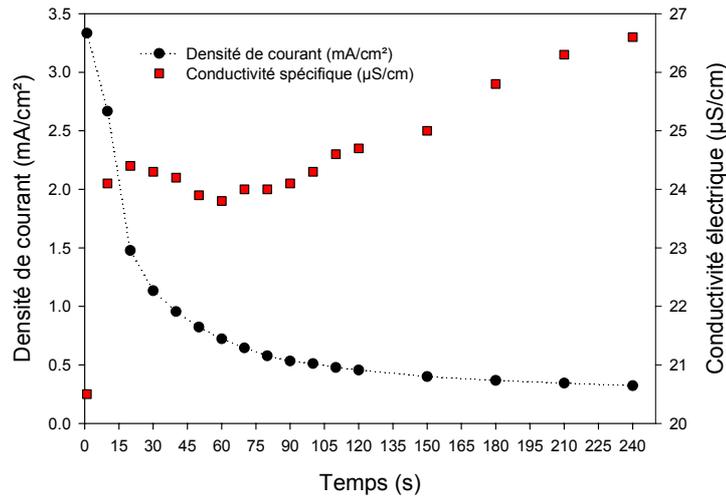


Fig. 4.20 : Evolution de la conductivité électrique de la suspension et de la densité de courant en fonction du temps de dépôt.

Au tout début du dépôt, une augmentation de la valeur de la conductivité, de 20 à 24  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , est observée sur la figure 4.20. Nous expliquons ce fait par une influence du conductimètre suite au champ électrique produit lorsque la tension est appliquée. Une fois le dépôt en formation, la conductivité reste ensuite plus ou moins constante vers 24  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Une légère augmentation est ensuite mesurée après environ 2 minutes. En comparant le comportement des deux courbes de la figure 4.20, nous voyons que la forte diminution de densité de courant au début ne peut être imputable à la diminution de concentration, la conductivité restant presque constante. Ces observations diffèrent de celles de Anné et al. qui rapportent une décroissance linéaire de la conductivité en fonction du temps pour des suspensions d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec certains additifs [Anné-2004]. Le temps de dépôt est cependant beaucoup plus long (2000 s) et la fraction de poudre déposée plus élevée ( $> 3.3$  g) que dans nos expériences.

Dans le cadre de réalisations pratiques de dépôts, nous avons évalué le nombre de dépôts possibles dans une même suspension sans diminution de la masse déposée sur la cathode. Parallèlement, la conductivité de la suspension a été mesurée après 60 secondes de dépôt pour chaque film. Avant chaque nouveau dépôt, la cathode est nettoyée et la suspension est agitée durant 5 minutes. Le tableau 4.9 reprend les conditions expérimentales et la figure 4.21 porte en graphique les résultats.

Tableau 4.9 : Conditions expérimentales pour l'étude de la variation de conductivité spécifique en fonction du nombre de dépôts.

Suspension	100 ml acétone 1 g YBCO, 20 mg $\text{I}_2$ 15 minutes d'ultrasons 5 minutes d'agitation entre chaque dépôt Légère agitation durant l'EPD
Paramètres électrophorétiques	Tension : 200 V A : 4.5 $\text{cm}^2$ , une face Temps : 1 min 12 dépôts dans la même suspension

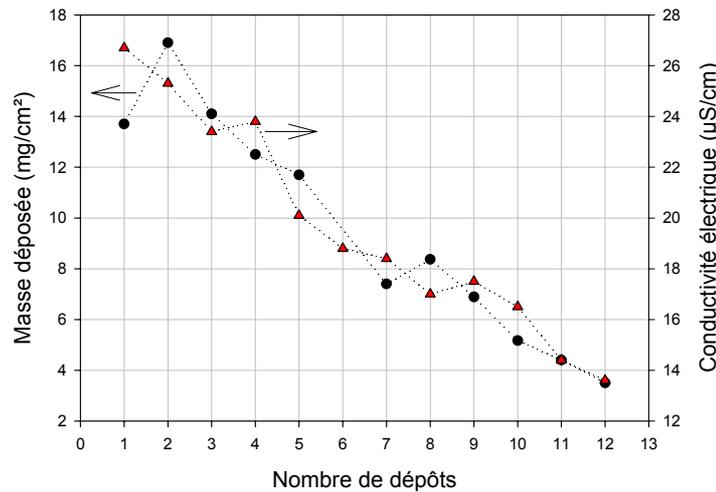


Fig. 4.21 : Evolution de la masse déposée et de la conductivité spécifique de la suspension en fonction du nombre de dépôts.

Après 3 à 4 dépôts, une diminution significative de la masse déposée sur la cathode est remarquée sur la figure 4.21. Parallèlement, la conductivité électrique diminue. Après 12 dépôts, la conductivité passe de 27 à 14  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Pour cette dernière valeur, la masse totale déposée est la moitié de la masse dispersée dans l'acétone. Il existe donc une relation entre le nombre de particules déposées et la conductivité électrique de la suspension. Cette diminution est-elle due à la disparition de particules chargées suite à la formation des dépôts ? Ceci impliquerait alors que la conductivité est due aux particules chargées. Cependant, nous avons vu également que l'ajout croissant d'iode augmente la conductivité électrique et diminue la masse déposée (figure 3.21). Nous savons donc que les espèces ioniques libres participent également à la conductivité électrique de la suspension. Il est en fait difficile de conclure sur l'importance relative de la participation des particules et des ions libres à la conductivité de la suspension. Nous pouvons néanmoins affirmer que lors d'un seul dépôt sur la cathode, la conductivité électrique de la suspension change peu et que le phénomène de limitation de la masse du dépôt ne peut être imputé à une diminution de la conductivité électrique de la suspension.

A propos d'une résistivité accrue de la suspension durant le dépôt, une autre hypothèse avancée est la formation d'une polarisation de concentration à la cathode [Gutierrez-1962, Vandeperre-1998, VanderBiest-1999]. Si durant l'EPD, le transport des espèces conductrices vers l'électrode est plus lent que la consommation de celles-ci, une surtension peut apparaître suite à une polarisation de concentration. Comme la résistance électrique du système est alors plus grande, une diminution de la cinétique de dépôt se ferait sentir. Selon Van der Biest et al., ce phénomène pourrait être à l'origine de l'augmentation de la tension (à courant constant) observée par Sarkar et al. pour des dépôts d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Sarkar-1993]. Alors que ces derniers affirmaient que c'était la plus grande résistivité du dépôt qui était à l'origine de l'augmentation de tension.

Afin d'étudier cette hypothèse dans notre système, nous avons effectué des cycles de dépôt-arrêts sans agitation :

- Un courant constant de 2 mA est appliqué durant 30 secondes. Un dépôt se forme.
- Durant 30 secondes, le courant électrique imposé est interrompu. L'éventuelle polarisation de concentration devrait alors être éliminée.

- Un courant de 2 mA est à nouveau imposé durant 30 secondes et le dépôt recommence à croître.... Et ainsi de suite.

Nous obtenons alors le graphique de la figure 4.22 présentant la tension entre les électrodes en fonction du cycle décrit ci-dessus.

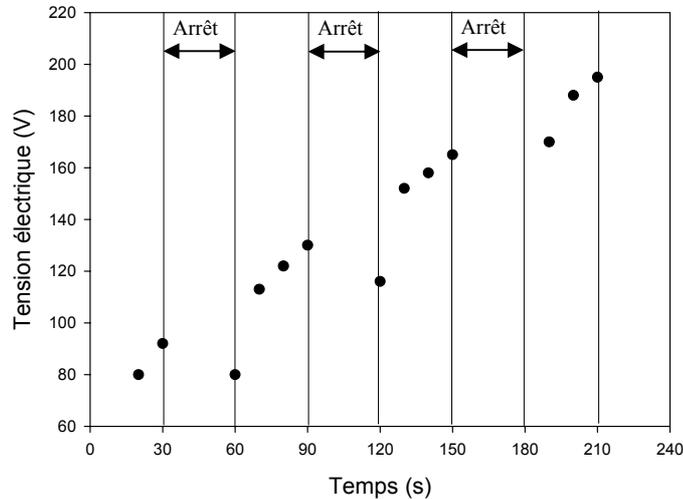


Fig. 4.22 : Observation de la tension électrique en fonction du temps après arrêt (30 s) du champ électrique.

Lorsque le courant de 2 mA est imposé à nouveau après l'arrêt de 30 s, nous observons sur la figure 4.22 que la tension appliquée est inférieure à la valeur obtenue juste avant l'interruption. Ensuite, après quelques secondes d'application de la tension, cette valeur redevient égale à la précédente et progresse à nouveau. Ceci signifie que durant quelques secondes, la résistance électrique du système est plus faible qu'avant l'arrêt. Il est possible que les particules proches de l'électrode soient rapidement attirées vers la cathode et permettent donc un courant électrique de 2 mA pour une plus faible tension. Ensuite, une polarisation de concentration se formerait à nouveau et introduirait une résistivité électrique, augmentant la tension nécessaire pour fournir le courant électrique demandé.

Au vu de cette expérience, il existerait un phénomène de surtension lors de l'EPD dans le cas de suspension d'YBCO non agitée. Cependant, nos suspensions sont toujours agitées et ce phénomène de polarisation de concentration devrait être fortement diminué.

Pour conclure cette section, nous avançons que le facteur de conductivité électrique de la suspension, que ce soit par appauvrissement de la suspension ou en raison d'une polarisation de concentration, n'est pas le principal responsable de la diminution de masse déposée en fonction du temps dans nos conditions expérimentales.

## 2.2 Etude du champ électrique dans la suspension.

En gardant les autres paramètres de l'équation de Hamaker constants (équation 4.6), la diminution du courant électrique lors de la formation du dépôt peut être expliquée par la diminution du champ électrique dans la suspension. Le champ électrique est souvent évalué par le rapport de la différence de potentiel appliquée avec la distance inter-électrodes. L'équation 4.7 permet de calculer ce que nous nommerons le champ électrique théorique  $E_{\text{théorique}}$ .

$$E_{théorique} = \frac{V_a}{d} \tag{4.7}$$

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

L'application de la formule pour  $E_{théorique}$  est valable sous certaines conditions. En effet, selon Van der Biest et al., la tension appliquée peut se répartir en quatre termes, repris sur la figure 4.23 et formulés par l'équation 4.8 [VanderBiest-1999].

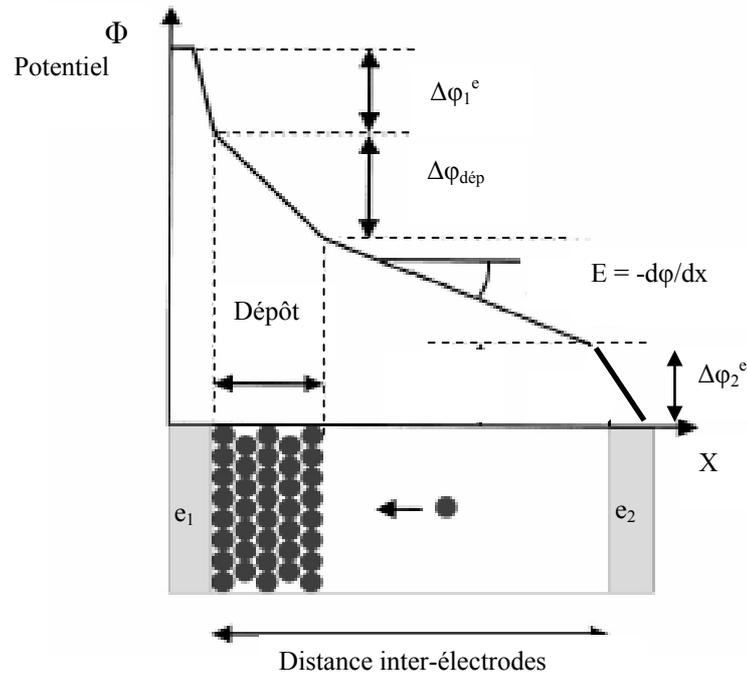


Fig. 4.23 : Schéma de la répartition du potentiel électrique ( $\Phi$ ) entre les électrodes ( $e$ ) lors du dépôt d'après Van der Biest et al. [VanderBiest-1999].

$$V_a = \Delta\phi_1 + I \cdot R_d \cdot d_1 + I \cdot R_s \cdot (d - d_1) + \Delta\phi_2 \tag{4.8}$$

$V_a$  : tension appliquée (V)  
 $\Delta\phi_i$  : chute de potentiel à une électrode (V)  
 $I$  : courant électrique (A)  
 $R_d$  et  $R_s$  : résistance électrique par unité de longueur (ohm/m) du dépôt et la suspension respectivement  
 $d_1$  : épaisseur du dépôt (m)  
 $d$  : séparation des électrodes (m)

Les conditions pour que le champ électrique dans la suspension soit le même que celui désiré (équation 4.7) sont donc :

- une chute de potentiel négligeable aux électrodes :  $\Delta\phi_1 = \Delta\phi_2 \ll V_a$ .
- une résistance spécifique du dépôt du même ordre que celui de la suspension :  $R_d \approx R_s$ .

Or nous avons vu que le courant diminue à tension constante ou que la tension augmente à courant constant, impliquant une variation des paramètres dans la cellule électrophorétique. Après consultation de la littérature, il semble qu'aucune étude précise n'ait été réalisée sur la répartition du champ électrique dans l'acétone pure ou contenant

de l'iode. Nous avons donc entrepris d'évaluer ce phénomène à l'aide d'une cellule à trois électrodes. Le schéma de la cellule est représenté à la figure 4.24.

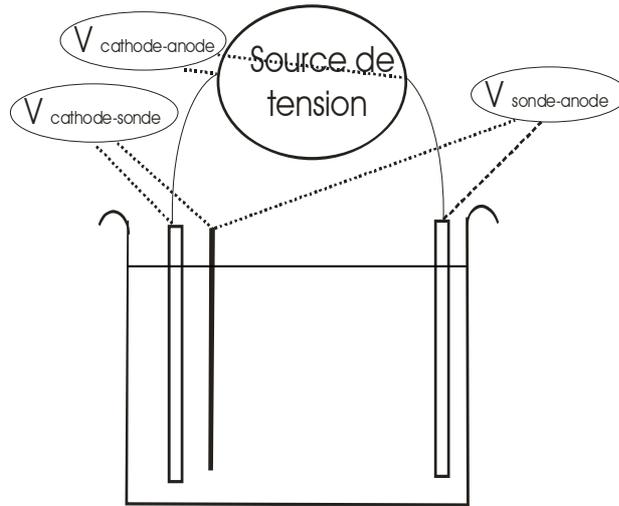


Fig. 4.24 : Schéma des mesures avec la cellule à trois électrodes.

La cathode et l'anode sont des plaques rectangulaires ( $30 \times 7 \times 0.5$  mm) de Ni alors que la sonde est un fil de Ni (diamètre 0.5 mm). La distance entre les électrodes est fixée à 20 mm tandis que la sonde peut être déplacée entre les deux électrodes. Pour des raisons pratiques, aucune agitation n'a été réalisée durant les mesures. Le solvant est de l'acétone technique.

Nous avons scindé en trois parties ce développement : répartition du champ électrique dans l'acétone pure (2.2.1), dans l'acétone avec iode (2.2.2) et puis dans la suspension utilisée pour les dépôts (acétone +  $I_2$  + YBCO) (2.2.3).

### 2.2.1 Répartition de la tension électrique dans l'acétone

L'application d'une tension électrique entre des électrodes plongées dans un solvant pur devrait créer un gradient de potentiel linéaire à travers la suspension. Le graphe de la figure 4.25 présente les mesures de gradient de potentiel à travers la cellule à différentes tensions appliquées.

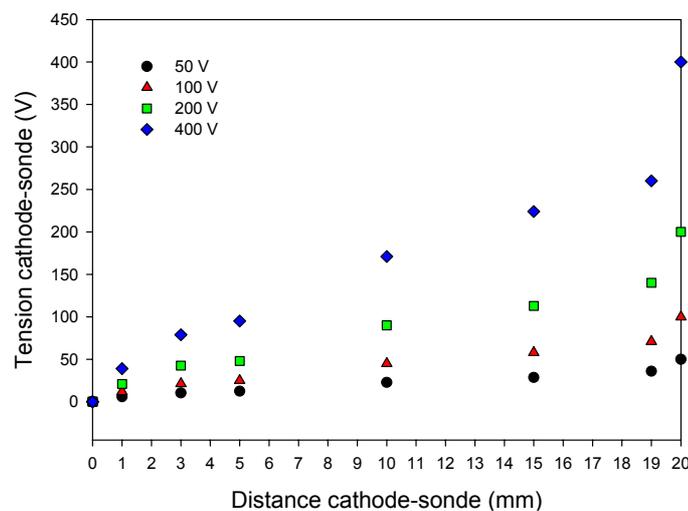


Fig. 4.25 : Distribution de potentiel électrique pour différentes tensions électriques appliquées dans l'acétone.

Nous avons déplacé systématiquement la sonde par rapport à la cathode et mesuré la tension cathode-sonde à plusieurs distances : 1, 3, 5, 10, 15 et 19 mm. Nous avons ensuite porté ces valeurs et celle de la tension théorique à 0 et 20 mm sur la graphe de la figure 4.25. Entre 1 et 19 mm, le gradient de potentiel est linéaire comme attendu dans un tel milieu. Par contre, nous remarquons qu'entre 0 et 1 mm ainsi qu'entre 19 et 20 mm, le gradient de potentiel est plus élevé. Ceci est le signe d'une surtension cathodique et anodique, la seconde étant plus importante que la première. De plus, cette surtension augmente lors de l'élévation de la tension appliquée. Le tableau 4.10 reprend les valeurs mesurées.

Tableau 4.10 : Valeurs de surtensions cathodiques et anodiques pour différentes tensions appliquées.

Tension appliquée (V)	Surtension cathodique (V)	Surtension anodique (V)	Tension entre les électrodes (1-19 mm) (V)
50	6	14	30
100	12	29	59
200	21	60	119
400	39	140	221

A 200 V, tension de travail utilisée habituellement, la différence de potentiel se répartit donc selon le schéma de la figure 4.26.

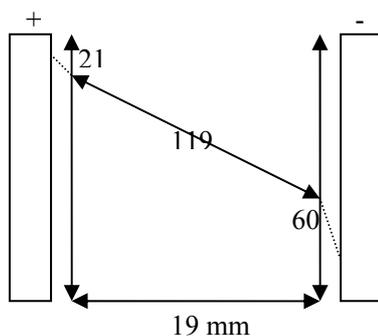


Fig. 4.26 : Représentation schématique de la distribution de la tension électrique (V) entre les électrodes à 200 V dans l'acétone.

Nous pouvons donc avancer que le champ électrique appliqué dans la suspension n'est pas le même que celui qui serait calculé en théorie par l'équation 4.7. Une surtension aux électrodes apparaît diminuant la différence de potentiel dans la suspension. Ce type de comportement a été également remarqué dans le n-propanol pur [Negishi-2005].

Pourquoi cette surtension apparaît-elle ? Nous atteignons des potentiels électriques élevés et les études électrochimiques réalisées dans des solvants organiques ont été produites à de plus faibles tensions (maximum 10 V). Il est donc difficile de s'appuyer sur la littérature pour expliquer les phénomènes électrochimiques possibles. Nous pouvons avancer les remarques suivantes pour tenter d'expliquer l'observation de ces surtensions :

- Lorsque des ions sont dissous dans un solvant pur, l'application d'une différence de potentiel modifie le champ électrique dans la cellule. Si aucune réaction électrochimique ne se produit, les ions vont migrer vers l'électrode de signe opposé et s'y accumuler. Cette couche chargée forme un « bouclier » et le champ électrique diminue dans la suspension [VanTassel-2006].

- Lors de l'application d'un champ électrique dans un solvant, les molécules proches de l'électrode peuvent s'orienter selon leurs dipôles et ainsi créer une surtension à l'interface solide-liquide [Bockris-1970].
- L'acétone contenant un faible pourcentage d'eau, une électrolyse de l'eau est possible dès 4 V et peut ainsi créer des surtensions suite aux dégagements gazeux.
- La plus grande surtension de l'anode pourrait s'expliquer par une dissolution du Ni en  $\text{Ni}^{2+}$ . D'ailleurs, nous avons remarqué une légère altération de l'anode suite aux expérimentations. Nous confirmerons ce phénomène dans le chapitre VII consacrée aux réactions des électrodes avec la suspension.

Le paramètre intéressant pour la migration des particules est le champ électrique. Le tableau 4.11 reprend le champ électrique  $E$  pour différentes tensions. La troisième colonne du tableau 4.11 est calculée à partir du potentiel appliqué, indiqué en première colonne, divisé par la distance entre les électrodes (2 cm). La deuxième colonne représente le potentiel mesuré entre 1 et 19 mm divisé par l'espace entre les électrodes (1.8 cm).

Tableau 4.11 : Champ électrique calculé pour différentes tensions appliquées.

Tension appliquée (V)	$E_{1-19 \text{ mm}}$ (V/cm)	$E_{\text{théorique}}$ (V/cm)
50	15	25
100	31	50
200	62	100
400	116	200

La valeur théorique du champ électrique est valable uniquement si le champ électrique est homogène partout. Or nous avons vu que des surtensions existaient dans la cellule. A l'aide du tableau 4.11, nous pouvons remarquer que l'application d'une différence de potentiel de 200 V entre deux électrodes de Ni produit un champ électrique de 62 V/cm au centre de la cellule. Cette valeur est inférieure à la valeur théorique de 100 V/cm. Comme la vitesse électrophorétique dépend du champ électrique, le déplacement de particules sera plus lent qu'escompté.

### 2.2.2 Répartition de la tension dans l'acétone/iode

Comme dans le cas de l'acétone pure, nous avons mesuré la tension entre la cathode et la sonde à différentes distances. Le graphe de la figure 4.27 présente le gradient de potentiel selon différentes tensions et les valeurs de surtension sont reprises dans le tableau 4.12. Le milieu acétone/iode a été préparé par dissolution de 20 mg d'iode dans 100 ml d'acétone technique.

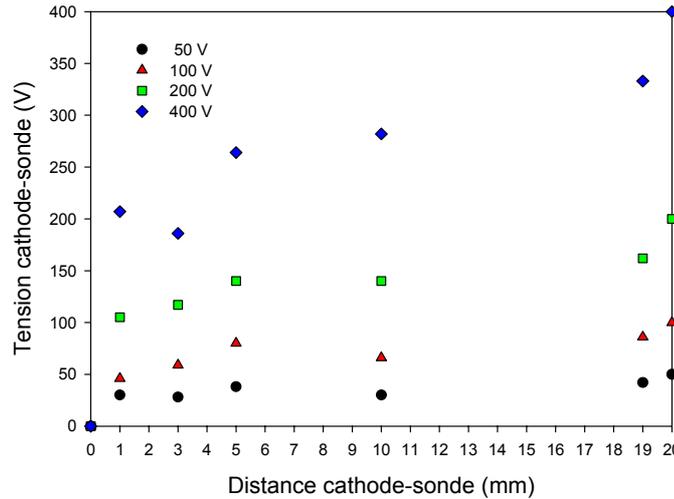


Fig. 4.27 : Distribution de potentiel pour différentes tensions électriques appliquées dans le milieu acétone/iode.

Tableau 4.12 : Valeurs des surtensions cathodiques et anodiques pour différentes tensions appliquées.

Tension appliquée (V)	Surtension cathodique (V)	Surtension anodique (V)	Tension entre les électrodes (1-19mm) (V)
50	30	8	12
100	46	14	21
200	105	38	57
400	207	77	126

Nous remarquons sur la figure 4.27 que le gradient de potentiel est faible à travers la suspension, comparativement au graphe de la figure 4.25 dans l'acétone pure. Si nous schématisons à 200 V, la figure 4.28 est obtenue.

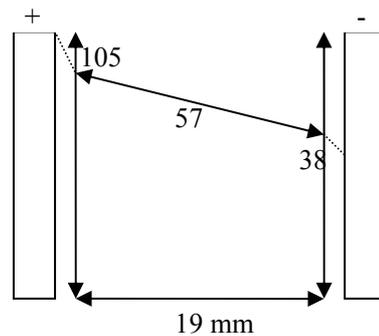
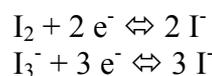


Fig. 4.28 : Représentation schématique à 200 V dans l'acétone/iode de la distribution de la tension (V) entre les électrodes.

Contrairement au cas de l'acétone pure, la surtension cathodique dans l'acétone avec iode est plus élevée que la surtension anodique. La surtension cathodique plus importante dans le second cas peut s'expliquer par des réactions réalisées à la cathode :



Comme précédemment, nous pouvons calculer les valeurs de champs électriques théoriques et mesurées (tableau 4.13).

Tableau 4.13 : Champ électrique calculé pour différentes tensions appliquées.

Tension appliquée (V)	$E_{1-19 \text{ mm}}$ (V)	$E_{\text{théorique}}$ (V)
50	6	25
100	10	50
200	30	100
400	66	200

D'une manière encore plus forte, le champ électrique réel dans l'acétone avec iode est bien plus faible, 30 V/cm, que celui prédit théoriquement, 100 V/cm. La cinétique en sera donc considérablement affectée.

### 2.2.3 Evolution de la tension électrique lors du dépôt

Lorsque nous appliquons une différence de potentiel dans une suspension d'YBCO, un dépôt se forme sur la cathode. Nous avons vu qu'à tension constante le courant diminue et que ceci n'est pas à imputer à une diminution de concentration. L'hypothèse de la formation d'un dépôt plus résistif que la suspension semble être la plus plausible [Sarkar-1993, Sarkar-1995, Zhang-1995, Kawai-1996]. Bien que souvent citée, cette conclusion est peu prouvée expérimentalement. Une plus grande résistivité du dépôt doit engendrer une diminution du champ électrique entre les électrodes à tension constante. Nous avons dès lors entrepris d'étudier l'évolution du champ électrique à travers la cellule à courant électrique constant et tension constante. Le tableau 4.14 présente les paramètres expérimentaux utilisés lors de cette étude.

Tableau 4.14 : Conditions expérimentales lors de l'étude de la répartition du champ électrique dans une suspension d'YBCO.

Suspension	100 ml acétone 1 g YBCO 20 mg I <sub>2</sub> 15 min ultrasons
Paramètres électrophorétiques	Tension/courant électrique : 200 V/2 mA A : 4.5 cm <sup>2</sup> , une face

#### a) Courant constant

Nous présentons d'abord les mesures à courant électrique constant car celles-ci s'expliquent plus aisément. Trois mesures de tensions ont été réalisées pour un courant électrique de 2 mA : la tension cathode-anode, la tension cathode-sonde et la tension sonde-anode. La figure 4.29 porte en graphique l'évolution de ces différentes tensions, la sonde étant située à 1 mm de la cathode et donc à 19 mm de l'anode.

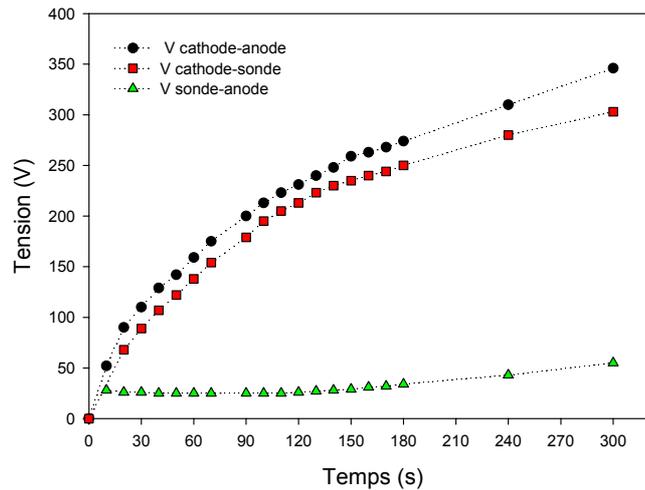


Fig. 4.29 : Evolution de la tension entre les éléments cathode/anode, cathode/sonde et sonde/anode à courant constant (2 mA).

Lors de l'application d'un courant de 2 mA dans la cellule, nous observons sur la figure 4.29 une augmentation de la tension aux bornes du générateur par l'élévation de la tension cathode-anode. Le signe de la formation d'un dépôt résistif est visible grâce à l'augmentation de la tension totale cathode-anode. Cette évolution est nécessaire afin de permettre les 2 mA imposés. Le dépôt résistif se forme sur la cathode comme l'indique l'augmentation de potentiel entre la cathode et la sonde. La résistance de la suspension, représentée par la tension sonde-anode, augmente légèrement après 3 minutes. Ces évolutions sont identiques quelle que soit la distance entre la sonde et les électrodes (1 et 10 mm). Ce type de comportement a été observé par Sarkar dans des suspensions d'éthanol et d'alumine [Sarkar-1993]. Il est à remarquer que la somme des tensions cathode-sonde et sonde-anode est bien égale à la tension totale cathode-anode (loi de Kirchhoff).

Nous avons ensuite calculé, durant plusieurs expériences, le champ électrique dans la suspension après 60 et 180 s de dépôt. Le tableau 4.15 reprend les valeurs de la tension dans la suspension (de 1 à 19 mm).

Tableau 4.15 : Valeurs de tension mesurée et de champ électrique après 60 et 180 s (plusieurs dépôts).

	Tension électrique mesurée (V)	Champ électrique (V/cm)
Après 60 s	25 (1-19mm)	13
	20 (1-19mm)	10,5
	19 (1-19mm)	10
	12 (10 mm)	12
Après 180 s	34 (1-19mm)	17
	33 (1-19mm)	17

Après 60 s de dépôt, la valeur du champ électrique moyen dans la suspension est de l'ordre de 12 V/cm. Après 180 s, le champ électrique imposé dans la suspension est de 17 V/cm. La formation du dépôt isole l'électrode et un accroissement du potentiel entre les électrodes est nécessaire afin de permettre les 2 mA demandés.

Connaissant la valeur du champ électrique dans la suspension ainsi que la valeur de la mobilité électrophorétique, il est possible de calculer la vitesse électrophorétique des particules à l'aide de l'équation 4.9.

$$v_e = \mu_e \cdot E \quad (4.9)$$

$v_e$  : vitesse électrophorétique ( $\mu\text{m/s}$ )  
 $\mu_e$  : mobilité électrophorétique ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )  
 $E$  : champ électrique ( $\text{V/cm}$ )

Avec une valeur de mobilité électrophorétique à  $2 \text{ (cm}^2\text{)/(V.s)}$  (mesurée par potentiel  $\zeta$ ) et un champ électrique de  $12 \text{ V/cm}$ , nous obtenons une valeur de vitesse électrophorétique de  $24 \mu\text{m/s}$ . Sarkar et Nicholson [Sarkar-1996] ont calculé une vitesse de  $64,3 \mu\text{m/s}$  pour une suspension d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,78 % vol) dans de l'éthanol avec  $E= 54 \text{ V/cm}$ . La faible valeur de déplacement calculée pour l'YBCO s'explique par un champ électrique plus faible dans la solution d'acétone/iode.

### b) Tension constante

Pour les mesures rapportées sur la figure 4.30, nous avons appliqué une tension électrique de  $200 \text{ V}$  entre la cathode et l'anode avec une distance cathode-sonde de  $7 \text{ mm}$ .

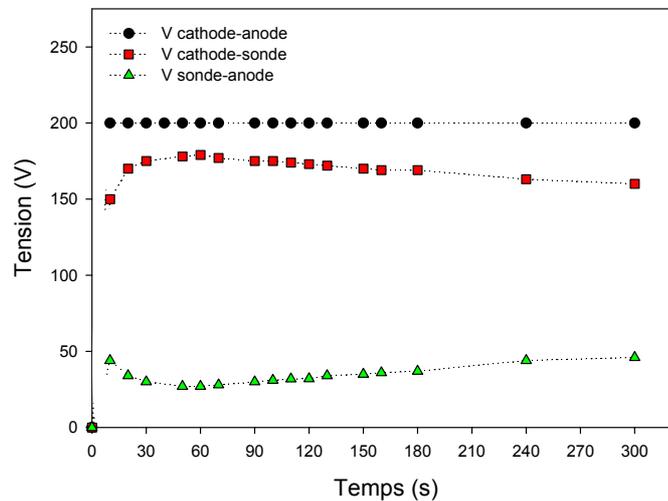


Fig. 4.30 : Evolution de la tension entre les éléments cathode/anode, cathode/sonde et sonde/anode à tension appliquée constante ( $200 \text{ V}$ ).

Nous remarquons l'augmentation rapide de la tension entre la cathode et la sonde. Ceci est le signe d'une résistance électrique plus grande au niveau soit de la cathode soit de la sonde. Or un dépôt se forme uniquement sur la cathode. La formation d'un dépôt d'YBCO conduit donc à ajouter un élément résistif dans le système. La résistivité de la suspension, représentée par la tension sonde-anode, ne varie que très peu.

Si nous calculons les valeurs de champ électrique après  $60 \text{ s}$  et à  $200 \text{ V}$ , nous obtenons les valeurs reprises dans tableau 4.16.

Tableau 4.16 : Valeurs de champ électrique calculées à partir des mesures de tension.

Tension appliquée	Tension mesurée (sonde-anode) (V)	Champ électrique (V/cm)
200 V durant 60 s	27 (13 mm)	20
	36 (15mm)	24
	42 (18 mm)	23

Les valeurs sont assez semblables quelle que soit la distance sonde-anode. Un champ électrique d'environ  $23 \text{ V/cm}$  existe dans la suspension à  $200 \text{ V}$  après  $60 \text{ s}$  de

dépôt. Si nous assimilons le potentiel dans le dépôt à la zone entre la cathode et la sonde à 1 mm, nous pouvons calculer la résistance in-situ du dépôt formé à l'aide de l'équation 4.10.

$$V_{mesurée} = \left( \frac{R_d}{R_d + R_s} \right) \cdot V_{totale} \quad (4.10)$$

$V_{mesurée}$  : tension cathode-sonde (1 mm)

$R_d$  : résistance électrique du dépôt

$R_s$  : résistance électrique de la suspension

$V_{totale}$  : tension totale appliquée

Les mesures de conductivité électrique dans les suspensions indiquent des valeurs d'environ 25  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (figure 4.23). Une conductance de 250  $\mu\text{S}$  (électrode de constante 0,1  $\text{cm}^{-1}$ ) peut être calculée. La résistance électrique étant l'inverse de la conductance, une valeur de 40  $\text{k}\Omega$  est déterminée. Cette dernière valeur représente donc la résistance électrique de la suspension. Connaissant  $V_{totale}$  (200 V),  $V_{mesurée}$  (158 V) et  $R_s$  ( $4 \cdot 10^4 \Omega$ ), nous calculons une valeur de résistance électrique du dépôt  $R_d$  de 150  $\text{k}\Omega$  après 60 s. Cette valeur est bien supérieure à celle de la suspension, 40  $\text{k}\Omega$ . Cependant, de manière générale, une porosité du dépôt entre 40 et 60 % est observée sur les dépôts non-recuits. Une certaine conduction est encore possible à travers les pores baignés dans la suspension ce qui explique que la résistance électrique du dépôt ne soit que faiblement supérieure à celle de la suspension [VanderBiest-1999].

## Conclusions

De nombreuses conclusions peuvent être tirées de ce chapitre. En voici les principales.

Concernant les facteurs expérimentaux intervenant dans la cinétique de dépôt :

- La masse déposée d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  par EPD dépend de la concentration de la suspension, du temps de dépôt et de la tension appliquée entre les électrodes.
- Une concentration initiale de  $\sim 6$  g/l, 1 minute de dépôt et une tension électrique de 200 V sont des conditions respectant la loi de Hamaker.
- Augmenter la concentration initiale, le temps de dépôt et la tension électrique n'améliore pas la densité des dépôts obtenus.
- Une concentration supérieure à 10 g/l et/ou une tension supérieure à 300 V provoquent des inhomogénéités dans le dépôt.
- Pour une même suspension, 3 à 4 dépôts ne modifient pas les qualités des dépôts. Au-delà, une diminution de la masse déposée est observée.
- La densité volumique globale des dépôts avant recuit est située entre 40 et 60 % de la densité théorique.
- Nous avons montré la modification du paramètre cinétique  $k$  lors d'un dépôt sous tension constante.

A propos de la limitation de masse déposée observée lors de la formation du dépôt électrophorétique :

- La décroissance de la cinétique de dépôt n'est pas due à la diminution de concentration dans la suspension pour des durées de dépôt inférieures à 5 min.
- La chute de potentiel au voisinage des électrodes dans l'acétone avec et sans iode est importante.
- A tension électrique constante, la diminution de la cinétique de dépôt est due à la diminution du champ électrique dans la suspension suite à la formation d'un dépôt résistif sur la cathode.
- Après 60 secondes de dépôt, la résistance électrique du dépôt est supérieure,  $\sim 150$  k $\Omega$ , à celle de la suspension,  $\sim 40$  k $\Omega$ .

**Références**

- [Anné-2004] Anné G., Vanmeensel K., Vleugels J., Van der Biest O., *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 245, 35-39 (2004)
- [Bockris-1970] Bockris J.O'M., Reddy A.K.N., « *Modern Electrochemistry* », Plenum Press, New-York, USA, 1970
- [Chen-2001] Chen F., Liu M., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 127-134 (2001)
- [Gutierrez-1962] Gutierrez C.P., Wallace T.C., Mosley J.R., *J. Electrochem Soc.*, 109, 923-927 (1962)
- [Hamaker-1940] Hamaker H.C., Verwey E.J.W., *Trans. Faraday Soc.*, 36, 180-185 (1940)
- [Kawai-1996] Kawai C., Wakamatsu S., *J. Mater. Sci.*, 31, 2165-2170 (1996)
- [Koura-1995] Koura N., Tsukamoto T., Shoji H., Hotta T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 1643-1647 (1995)
- [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
- [Ma-2002] Ma J., Cheng W., *Mat. Lett.*, 56, 721-727 (2002)
- [Negishi-2005] Negishi H., Yamaji K., Imura T., Kitamoto D., Ikegami T., Yanagishita H., *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2), J16-J22 (2005)
- [Ochsenkühn-1998] Ochsenkühn-Petropoulou M.T., Tarantilis P., Tsarouchis J., Ochsenkühn K., Parissakis G., *Mikrochim. Acta*, 129, 233-238 (1998)
- [Pérez-2001] Pérez A.T., Saville D., Soria C., *Europhys. Lett.*, 55 (3), 425-431 (2001)
- [Sarkar-1993] Sarkar P., Haung X., Nicholson P.S., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 14, 707-717 (1993)
- [Sarkar-1995] Sarkar P., Nicholson P.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (11), 3165-3166 (1995)
- [Sarkar-1996] Sarkar P., Nicholson P.S., *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (8), 1987-2002 (1996)
- [Soh-2000] Soh D., Shan Y., Park J., Li Y., Cho Y., *Phys. C*, 337, 44-48 (2000)
- [Vandeperre-1998] Vandeperre L., PhD thesis, « *Electrophoretic shaping for ceramic laminated composites* », Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium, 1998
- [VanTassel-2006] Van Tassel J.J., Randall C.A., *Key Eng. Mat.*, 314, 167-174 (2006)
- [Zhang-1995] Zhang Z., *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (11), 3167-3168 (1995)
- [Zhitomirsky-1997] Zhitomirsky I., Gal-Or L., *J. Mater. Sci., Mater. In Medecine*, 8, 213-219 (1997)