



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
PRÉPARÉE AU LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE

ÉCOLE DOCTORALE N° 553
ÉCOLE DOCTORALE CARNOT-PASTEUR

DOCTORAT DE PHYSIQUE-CHEMIE

Par

Alan Zerrouki

Compréhension et Optimisation du Procédé de Dépôt par Électrophorèse en Mode Pulsé en Milieu Aqueux de Nanoparticules Modèles et d'Intérêt Industriel

Thèse présentée et soutenue à **Dijon**, le **9 février 2024**

Composition du Jury :

F. Chaput	DR, Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon	Président
B. Ferrari	PR, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid	Rapporteuse
C. Pagnoux	PR, Laboratoire IRCER, Université de Limoges	Rapporteuse
M-L. Doche	MCF HDR, Institut Utinam, UBFC, Besançon	Examinatrice
B. Malki	Docteur, SIMORG Computing, Grenoble	Examinateur
B. Vuillemin	PR, Laboratoire ICB, UBFC, Dijon	Directeur de thèse
F. Bouyer	MCF, Laboratoire ICB, UBFC, Dijon	Co-directeur de thèse
A-C. Faure	Docteure, ITEN, Dardilly	Responsable entreprise
F. Gaben	Docteur/CEO, ITEN, Dardilly	Invité

“ *Dimidium facti, qui cœpit,
habet : **sapere aude** ;
Incipe. ”*

— Horace, *Épîtres*, I, 2, 40

Remerciements

Quiconque eût osé emprunter le chemin prestigieux du doctorat eût constaté avec stupeur l’ambivalence d’une expérience enrichissante et aliénante, rythmée d’espoirs et de désespoirs, d’excitations et de remises en question...

Il est bien entendu évident que ces travaux ont nécessité bien plus que mes propres efforts personnels, et je tiens à exprimer, en ces quelques lignes, mes remerciements les plus sincères aux personnes et aux instances qui m’ont soutenu durant cette étape, tant sur le point institutionnel que personnel.

J’en profite avant toute chose pour remercier **John McManigle**, **Sam Evans** et **Keith Gillow** pour avoir développé le modèle $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ sur lequel je me suis inspiré pour mettre en forme ce mémoire de thèse.

Institutionnel

Je tiens tout d’abord à remercier mon établissement d’accueil principal durant ces trois dernières années, à savoir le laboratoire **ICB**, et son directeur **M. Stéphane Guerin**, pour m’avoir permis de travailler dans de bonnes conditions matérielles afin de réaliser mes travaux de thèse. Je remercie évidemment l’entreprise **ITEN** pour m’avoir fait confiance et m’avoir permis d’être au cœur de cette collaboration de recherche. Je tiens également à souligner ma gratitude envers le soutien financier continu dont j’ai bénéficié durant ces trois années de thèse. En particulier, je remercie l’**ANRT** et plus particulièrement le dispositif **CIFRE** qui a permis de subventionner cette thèse. Enfin, je remercie la SATT **Sayens** pour l’accompagnement de la thèse avec ITEN.

Avec du recul sur ces trois années et faisant suite à ma soutenance, une profonde reconnaissance revient au jury de qualité qui m’a fait l’honneur d’évaluer mes travaux de thèse. Je remercie pour commencer le Directeur de Recherches **M. Frédéric Chaput** du Laboratoire de Chimie de l’ENS de Lyon pour avoir accepté de présider ce jury de thèse et pour avoir animer les échanges avec brio lors de la soutenance.

Une profonde gratitude revient ensuite à mes deux rapporteuses de thèse qui ont accepté de rapporter mes travaux et qui sont venues de loin pour assister à ma soutenance.

Un grand merci tout d’abord à **Mme. Cécile Pagnoux**, professeure à l’Université de Limoges et également une de mes anciennes professeures d’école d’ingénieur. Vous revoir quelques années plus tard non plus en tant que professeur à l’ENSCI mais bien en tant que membre du jury de ma thèse m’a fait prendre conscience du chemin parcouru. Grâce à vos remarques constructives et vos questions pertinentes, nous avons

pu avoir une discussion très intéressante lors de la soutenance. Merci également pour votre bienveillance et au plaisir de vous revoir à Limoges ou bien dans d'éventuels congrès futurs. Seguidamente, muchas gracias a **Begoña Ferrari**, Científica Titular del Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid. Gracias por venir desde Madrid a Dijon para asistir a mi defensa y, sobre todo, gracias por aquel debate tan interesante y por los comentarios constructivos de, en mi opinión, la reina del EPD. Durante la defensa no trataste de hacerme preguntas rebuscadas con el objetivo de desestabilizarme, sino que más bien mantuvimos una auténtica discusión entre científicos. Espero volver a verte en futuros congresos o ¿quién sabe?, tal vez en Madrid.

Venant compléter ce jury, je remercie également mes deux examinateurs. Merci tout d'abord à **Mme. Marie-Laure Doche**, Maîtresse de conférences HDR à l'Institut Utinam de Besançon. Merci d'avoir mis en évidence les flous/loups qui demeuraient dans le manuscrit, ce qui a permis de l'améliorer davantage. Merci également d'avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi individuel de thèse aux côtés de **Mme. Anne Aimable**, que je remercie par la même occasion. Merci à **M. Brahim Malki**, ingénieur de recherche à l'entreprise Simorg Computing, pour son expertise en simulation numérique et pour les modèles qu'il a développé auparavant qui ont servi de point de départ à l'approche modélisatrice développée dans ces travaux. Je te remercie pour ta franchise et tes remarques constructives lors de la soutenance. Merci à vous deux et au plaisir de vous revoir.

Je tiens ensuite à remercier les membres de l'entreprise ITEN présents lors de ma soutenance. Tout d'abord, **M. Fabien Gaben**, fondateur d'ITEN, en tant que membre invité, pour avoir pris le temps de venir à ma soutenance, pour ses questions fort intéressantes lors de la soutenance et pour avoir apporté le contexte historique supplémentaire nécessaire à satisfaire la curiosité des membres du jury. Merci également à **Mme. Anne-Charlotte Faure** pour avoir accepté d'être ma référente entreprise au cours de la thèse. Merci d'avoir assuré le relai entre ITEN et mes travaux et pour ta présence et tes suggestions lors des réunions de suivi.

Je tiens ensuite à remercier les nombreuses personnes que j'ai côtoyé au laboratoire ICB. Merci tout d'abord à l'équipe administrative de choc de l'ICB : **Karine Bernaud**, **Virginie Bourg**, **Nathalie Dufour**, **Coralie Fèvre** et **Claudine Jonon**. Merci pour votre bonne humeur, votre aide et votre disponibilité au quotidien. Merci également aux nombreux permanents du laboratoire : **Karen Alloncle** (merci pour ta bonne humeur toulousaine caractéristique, cela a été un vrai plaisir de faire toutes ces analyses TOC avec toi), **Florence Barras** (merci pour tes anecdotes toujours plus intéressantes les unes que les autres aux pauses café et j'espère que mes buches de Noël te marqueront à vie), **Julien Boudon** (merci pour ta bienveillance et merci d'avoir incarné avec **Sophie** ce point fixe qui m'a maintenu à l'aise tout au long de ma soutenance), **Rémi Chassagnon** (merci pour les magnifiques micrographies que tu as prises de mes nanoparticules et pour

ta formation au MET, sans oublier les nombreux café que tu m'as offert et nos discussions très intéressantes sur les voyages, la musique, etc.), **Sophie Le Gallet** (merci pour ta gentillesse et, comme je le disais pour Julien, ta présence à ma soutenance et ton choix de place a été très rassurant), **Lionel Maurizi** (merci pour ton humour décalé, pour ta générosité et tes petits chocolats suisse), **Lucien Saviot** (merci pour tes analyses Raman et nos discussions intéressantes notamment autour du cinéma, merci également pour avoir concrétisé ce projet d'article avec **Eduardo**), **Guy Weber** (merci pour ta gentillesse, ton humour, ton vécu et ces précieuses discussions au cours des analyses InfraRouge). Enfin, j'en oublie sûrement mais je remercie également **Michaële Herbst**, **Nadine Millot**, **Roland Oltra**, **Régis Parvaud** ou encore **Raminfar Al Rafrain**.

Personnel

Sans leurs précieux conseils et leur encadrement tout au long de ces trois années, ma thèse aurait sans doute pris une tout autre tournure, je veux évidemment parler de mes directeurs de thèse à savoir **M. Bruno Vuillemin** et **M. Frédéric Bouyer**.

Bruno, derrière ton franc parler jurassien qui te caractérise bien, j'ai découvert quelqu'un de droit, toujours de bons conseils et sur qui j'ai toujours pu compter. J'apprécie chez toi que tu ne passes pas par quatre chemins pour exprimer ce que tu penses, tu n'hésites pas à dire quand les choses ne vont pas mais aussi quand elles vont bien, et cela m'a été très profitable pour toujours m'aider à m'améliorer. Tu as toujours eu une vision juste et critique de mes travaux qui nous ont permis d'avancer et de rebondir au mieux. Sur toute la partie physico-chimie, qui n'est pourtant pas ton domaine d'expertise, tu as su poser les bonnes questions, parfois naïves, mais qui ont permis de présenter nos résultats de manière plus pertinente. Je tiens à souligner que tu as toujours fait en sorte de me pousser vers le haut et, même si cela n'a pas toujours été facile pour moi, tu m'as toujours incité à sortir de ma zone de confort... et je te remercie pour cela. **Frédéric**, sans parler seulement de nos points communs tels que nos origines bordelaises, notre même école d'ingénieurs ou encore nos thèses communes sur l'électrophorèse, et en plus de tes qualités humaines, ce qui m'a frappé chez toi c'est ta curiosité sans fin et ta force de proposition, parfois excessive certes, mais toujours bénéfique. J'ai toujours su en toquant à ta porte et en entendant ce « ouuuui » caractéristique, que je ressortirai de ton bureau avec une vision neuve qui me remplirait à nouveau d'espoir et de motivation. Je tiens également à mentionner la chance que j'ai eu d'avoir un encadrant toujours disponible (tout comme **Bruno**). Tu n'hésitais pas à me recevoir un mercredi ou un vendredi soir à 19 h pour discuter des manips ou même à revenir à l'ICB après tes enseignements en fac de pharma. Je te remercie également pour tes anecdotes toujours intéressantes aux pauses café et ta bonne humeur au quotidien. Je tiens à ajouter que malgré vos tempéraments différents, vous incarnez très bien selon moi ce qu'on peut espérer d'un directeur de thèse et d'un

enseignant-chercheur. Vous êtes à la fois disponibles pour vos étudiants en thèse, tout en continuant à faire de la recherche et à donner des enseignements. Cela paraît peut-être anodin en y pensant mais contrairement à beaucoup de directeurs de thèse qui peuvent délaïsser leurs étudiants et qui ont pu s'abandonner à des rôles politiques, ce n'est pas du tout votre cas, vous continuez à mettre vos blouses, à mettre les pieds dans vos laboratoires respectifs et à faire de la science ! Merci à vous deux pour ces trois années, merci pour votre complémentarité et j'espère que l'on continuera à travailler ensemble et que vos qualités respectives déteindront sur moi dans ma vie professionnelle future.

Un grand merci revient ensuite aux jeunes ou futurs docteurs que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces années : **Nicole Abou Hamad**, **Dorra Ben-Elkadhi**, **Quentin Bizot**, **Laura Convert**, **Claire Coutier**, **Pierre-Louis Descours**, **Adrien Fourmont** (hello brother), **Mélanie François**, **Damien Goulley**, **Eduardo Hernando Abad**, **Victoire Lescure**, **Leya Liu**, **Amira Mahmoud** (j'adooooore), **Célia Marets**, **Marie Ollivier**, **Clément Poulain**, **Bastien Ravry**, **Christine Régent**, **Mélanie Romain** (continue d'être d'accord avec toi-même, c'est important), **Adrien Saviot** (à toi de jouer le niño), **Nimisha Singh** et **Corentin Siri**. Merci pour tous ces bons moments partagés au labo ou en dehors, pour le soutien que l'on a eu les uns envers les autres, pour nos nombreuses sorties et soirées et encore félicitations aux jeunes docteurs (ça y est je fais partie des vôtres) et courage aux futurs docteurs en devenir.

Merci aussi aux stagiaires de qualité qui ont été de passage au laboratoire : **Sullivan Guy**, **Aïcha Hamidi**, **Léa Pageard** et **Mohammad Siddiqui**. Vous avez été bien plus que de simples stagiaires à mes yeux et je vous remercie pour les très bons moments passés ensemble et les discussions très intéressantes que nous avons eu que ce soit en salle de manip ou bien en dehors du labo.

Je ne saurais tous les citer mais merci également à tous mes collègues d'ITEN.

Une pensée également pour mes élèves **Dorian** et **Noah** et leurs parents **Sabine** et **Elie**. Une belle famille que j'ai eu le plaisir de rencontrer qui a été d'un grand soutien durant la période de confinement.

À présent quelques remerciements particuliers pour des personnes particulières. Merci à **ma première voisine de bureau**, « la petite ». Merci pour ton doux parfum qui a envahi le bureau dès ton arrivée. Merci pour m'avoir inculqué qu'il faut savoir rester positif quand les résultats sont négatifs. Merci pour tous ces bons souvenirs (Beaune, nos aventures au ski, la Starbucks cup, ton nez, etc.). Les « Meilleurs Amis et Edu » ne sont plus mais les « Drs. To be » sont bien présents. Merci **Nini**, je te souhaite plein de bonheur et de réussite pour la suite et j'espère qu'on gardera cette forte amitié que l'on a créé. Merci à **ma seconde voisine de bureau**, arrivée plus tardivement, mais qui a laissé une empreinte indélébile au deuxième étage. Tu es venue apporter ce manque de vitalité et de légèreté qui manquait cruellement au deuxième étage. Ta bonne humeur, tes programmes, tes prises de décisions, tes abandons, tes

programmes, ton rire communicatif, et j'oubliais, tes programmes... une chose est sûre je ne me suis pas ennuyé depuis ton arrivée. Tu m'as beaucoup changé les idées pendant cette étape difficile de rédaction et je t'en remercie. Je te souhaite plein de réussite et de courage pour la suite et surtout garde confiance en toi ma **Christine. Edu.**... lorsque **Frédéric** nous a présenté l'un à l'autre sur la passerelle entre l'ICB et l'ESIREM, je n'imaginai pas la place importante que tu occuperais pendant cette étape de ma vie. Je ne saurais exprimer tout ce que tu m'as apporté pendant ces trois années tant il y a d'exemples. Pour n'en citer qu'un, tu as tout simplement été mon pilier, mon oreille attentive me permettant de me plaindre sans jugement et de me prodiguer des conseils pour retrouver la motivation nécessaire lorsque je perdais espoir. De nos pauses café vanille à la cafète à parler d'art à tous ces moments que nous avons partagé : les « à la recherche du voyage perdu », les nombreux restos, les voyages, les « soirées chez Edu »... tous ces moments précieux resteront gravés à jamais dans ma mémoire. Muchas gracias por todo *Apollon*.

Enfin, comme il est coutume de dire, le meilleur pour la fin... Je remercie pour terminer mes amis et ma famille. Merci d'abord à mes amis du lycée, en commençant par ma chanteuse adorée, **Alicia**. Je suis ravi que l'on ait gardé contact et qu'on arrive à prendre le temps de se voir chaque année, tout en gardant cette même amitié. Merci à toi mon **Berni** pour être un si bon ami depuis toutes ces années. Désolé quand même que tu n'aies pas pu regarder la soutenance... pour résumé en un mot, c'était $F\Delta H$. Au plaisir de t'affronter en Asie du Sud-Est bro'. Merci au khey **Fava** et merci de me laisser taxer ton compte Netflix qui soit dit en passant m'a beaucoup aidé à surmonter l'étape difficile de rédaction (*#DriveToSurvive*). Une petite pensée pour mes amis du caillou : mas' mas' **Jenny** et monf' monf' **Waren**, alias les Dumbos et monf' monf' **Marvin**, le Tixe. Au plaisir de refaire les quatre cents coups avec vous ; un jour je vous inviterai dans ma villa sur l'Anse Vata. Merci à ma jumelle d'anniversaire ma chère **Anna Pujo**, à son p'tit vieux, **Monsieur Portuguez**, et à leurs trois petits : **Reese**, **Rune** et **Skuma**. Merci d'être de si bons amis et encore merci d'avoir fait le déplacement pour ma soutenance, cela m'a fait très plaisir. Merci à mon ancien colloc', le Berlinois, le **Chouquet**, et à **Maureen & Ieuan**. C'est toujours un plaisir de fêter la nouvelle année avec vous cinq chaque année. Merci à **Tokyo** de la part de Berlin. Merci le breton, le boring **Peter**, à plus sur la colline des frères. Merci **3JeanneLeBarbarre**, à bientôt sur Toulouse ou sur Montpellier.

Enfin, je remercie toute ma famille. Merci **maman** pour ton soutien et ton amour inconditionnel. J'espère toujours rester ton fils préféré. Merci ma **sist'**, on a réussi, nous voilà tous les deux docteurs mashallah. Merci **papa**. Merci ma **mamie malade** et ma **Kheiratoun**. Merci ma **tatie préférée** de la part de ton neveu préféré. Merci à tous mes **cousins/cousines**, **tonton/taties**.

À toi mon compagnon d'enfance, mon ange parti trop tôt, mon **Bilal**...

À toi ma **Dehloul**...

Table des Matières

Remerciements	iii
Liste des Abréviations	xv
Liste des Figures	xix
Liste des Tableaux	xxix
Avant-Propos	1
Introduction Générale	3
1 Contexte de l'Étude, État de l'Art et Positionnement du Sujet	7
1.1 Introduction	8
1.2 Contexte du micro-stockage d'énergie chez ITEN	9
1.3 Description d'une suspension colloïdale	11
1.3.1 Charge électrique de surface d'oxydes en milieu aqueux	12
1.3.2 Interface oxyde/solution : modèle de la triple-couche	14
1.3.3 Nature des interactions au sein d'une suspension : stabilité colloïdale	16
1.3.4 Phénomènes électrocinétiques	19
1.4 Le procédé de dépôt par électrophorèse (EPD)	19
1.4.1 Chronologie et applications	19
1.4.2 Définitions et fondamentaux	21
1.4.3 Mécanismes proposés	22
1.4.4 Modélisation de la cinétique de dépôt	25
1.4.4.1 Modèles semi-empiriques	25
1.4.4.2 Modèles électriques	27
1.4.4.3 Modèles numériques	28
1.5 Vers l'utilisation du procédé EPD en milieu aqueux	30
1.5.1 Problèmes intervenants en milieux aqueux	30
1.5.2 Stratégies pour limiter les phénomènes d'électrolyse	31
1.5.3 EPD sous champs électriques modulés	32
1.5.4 Le cas du mode pulsé	35
1.6 Positionnement du sujet	42
1.7 Conclusion du premier chapitre	44

2	Techniques Expérimentales et Description des Modèles Numériques	45
2.1	Introduction	46
2.2	Lavage des nanoparticules de SiO ₂	47
2.2.1	Les méthodes de lavage envisagées	47
2.2.1.1	Évaporation et redispersion	47
2.2.1.2	Centrifugation et redispersion	47
2.2.1.3	Ultrafiltration sous pression	48
2.2.1.4	Dialyse	49
2.2.2	Discussion sur les différentes méthodes de lavage	49
2.3	Caractérisation des suspensions	51
2.3.1	Mesure de la taille des particules et analyse morphologique . . .	51
2.3.2	Détermination du potentiel zêta des nanoparticules	53
2.3.3	Détermination de la concentration massique et de la conductivité des suspensions	54
2.4	Procédure du dépôt par électrophorèse	54
2.4.1	Cellule de dépôt	56
2.4.1.1	Géométrie de la cellule de dépôt	56
2.4.1.2	Composants de la cellule de dépôt	56
2.4.1.3	Préparation des électrodes	56
2.4.2	Alimentation électrique et dispositif de mesure du courant . . .	57
2.4.3	Mode opératoire du dépôt par électrophorèse	57
2.5	Caractérisation des dépôts	58
2.5.1	Estimation du grammage expérimental des dépôts	58
2.5.2	Analyse morphologique des dépôts	59
2.5.3	Détermination de l'épaisseur des dépôts	59
2.6	Description des modèles numériques	59
2.6.1	Introduction	59
2.6.2	Modèle M1 de l'électrocinétique des particules	60
2.6.2.1	Équation pilote et physiques constitutives du modèle .	60
2.6.2.2	Résolution numérique par éléments finis	62
2.6.2.3	Discussion sur les conditions de résolution	64
2.6.3	Modèle M2 de transport-réaction électrochimique en solution . .	66
2.6.3.1	Détermination des paramètres électriques et électrochimiques de la cellule EPD par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique	66
2.6.3.2	Ajustement des spectres d'impédance par un schéma électrique équivalent	67
2.6.3.3	Description du Modèle M2	69
2.7	Conclusion du deuxième chapitre	70

3	Matériaux d'Étude : Système Modèle et Systèmes d'Intérêt Industriel	71
3.1	Introduction	72
3.2	La silice : système modèle	73
3.2.1	Généralités	73
3.2.2	Synthèse de nanoparticules monodisperses de SiO ₂ par voie sol-gel	75
3.2.2.1	Réactifs de synthèse	75
3.2.2.2	Conditions de synthèse	76
3.2.2.3	Protocole de référence issu de la méthode de <i>Stöber et al.</i>	76
3.2.3	Caractérisation des nanoparticules de SiO ₂ après synthèse . . .	78
3.2.4	<i>Scale-up</i> de la synthèse de nanoparticules monodisperses de SiO ₂ par voie sol-gel	81
3.2.5	Étude cinétique de la taille des particules de SiO ₂ au cours de la synthèse	82
3.2.6	Lavage et purification des suspensions de SiO ₂ : passage en milieu aqueux	84
3.2.7	Caractérisation des suspensions de SiO ₂ dans l'eau	86
3.2.7.1	Mesure de la taille des particules et analyse morphologique	87
3.2.7.2	Propriétés électrocinétiques des nanoparticules de SiO ₂ dans l'eau	88
3.2.7.3	Tests de sédimentation en fonction du temps et du pH	89
3.2.7.4	Caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules de SiO ₂ dans l'eau	90
3.3	Les matériaux d'électrodes : systèmes d'intérêt industriel	91
3.3.1	Généralités	91
3.3.2	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (LTO) : matériau d'électrode négative	92
3.3.3	LiMn ₂ O ₄ (LMO) : matériau d'électrode positive	95
3.4	Conclusion du troisième chapitre	101
4	Dépôt Électrophorétique des Matériaux d'Étude en Milieu Aqueux	103
4.1	Introduction	104
4.2	Dépôt électrophorétique de LTO en mode pulsé	105
4.2.1	Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de LTO . .	105
4.2.2	Étude paramétrique sur LTO en mode pulsé	105
4.2.2.1	Conditions de dépôts	105
4.2.2.2	Introduction aux plans d'expériences	107
4.2.2.3	Choix des paramètres étudiés pour le dépôt de LTO en mode pulsé	109
4.2.2.4	Résultats du plan d'expériences pour le dépôt de LTO en mode pulsé	110

4.2.3	Interprétation des résultats obtenus pour le dépôt de LTO en mode pulsé	114
4.3	Dépôt électrophorétique de SiO ₂ en modes dc et pulsé	115
4.3.1	Étude paramétrique sur SiO ₂ en mode dc	116
4.3.1.1	Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de SiO ₂	116
4.3.1.2	Influence de la tension appliquée sur les propriétés des dépôts de SiO ₂	116
4.3.1.3	Influence de la durée de dépôt sur les propriétés des dépôts de SiO ₂	118
4.3.1.4	Influence de la concentration en nanoparticules sur les propriétés des dépôts de SiO ₂	119
4.3.1.5	Discussion sur les rendements de dépôt de SiO ₂ en fonction des paramètres EPD	122
4.3.2	Étude paramétrique sur SiO ₂ en mode pulsé	125
4.3.2.1	Influence de la fréquence et du rapport cyclique sur les propriétés des dépôts de SiO ₂	125
4.3.2.2	Réponse électrique de la cellule EPD en modes ac et pulsé	127
4.3.3	Interprétation des résultats obtenus pour les dépôts de SiO ₂ en modes dc et pulsé	128
4.4	Dépôt électrophorétique de LMO en modes dc et pulsé	132
4.4.1	Caractéristiques physico-chimiques des suspensions de LMO et SiO ₂	133
4.4.2	Étude comparative entre LMO et SiO ₂ en mode dc	133
4.4.2.1	Influence de la tension appliquée sur les propriétés des dépôts de LMO et de SiO ₂	133
4.4.2.2	Influence de la durée de dépôt sur les propriétés des dépôts de LMO et de SiO ₂	136
4.4.2.3	Discussion sur les rendements de dépôt de LMO et de SiO ₂ en fonction des paramètres EPD	138
4.4.3	Étude paramétrique sur LMO en mode pulsé	139
4.4.4	Interprétation des résultats obtenus pour les dépôts de LMO en mode pulsé	140
4.5	Conclusion du quatrième chapitre	140
5	Séchage et Fissuration des Dépôts Post-Électrophorèse	143
5.1	Introduction	144
5.2	Fissuration de couches minces céramiques issues de procédés colloïdaux	145
5.2.1	Théorie du séchage	145

5.2.2	Stratégies pour limiter la fissuration de couches céramiques au cours du séchage	145
5.3	Influence des conditions de séchage	147
5.3.1	Protocole de contrôle de l'humidité relative de l'air de séchage .	147
5.3.2	Interprétation des résultats sur l'influence de l'humidité relative de l'air de séchage sur la cohésion des dépôts	148
5.4	Influence de la polydispersité des nanoparticules	149
5.4.1	État de l'art sur l'empilement de particules multimodales	149
5.4.2	Protocole de préparation des mélanges bimodaux	151
5.4.3	Protocole de dépôt des mélanges bimodaux	152
5.4.4	Caractérisation de la distribution en taille de mélanges bimodaux par DLS	153
5.4.5	Observation des dépôts obtenus à partir de mélanges bimodaux	155
5.4.6	Interprétation des résultats sur l'influence de la polydispersité des nanoparticules sur la cohésion des dépôts	157
5.5	Influence de l'utilisation d'additifs organiques	160
5.5.1	Influence d'un polymère anionique : la gomme xanthane (GX) .	161
5.5.1.1	Caractéristiques de la GX	161
5.5.1.2	Protocole de préparation de la solution de GX	163
5.5.1.3	Adsorption de GX à la surface de SiO ₂	163
5.5.1.4	Résultats de l'influence de GX sur la fissuration des dépôts de SiO ₂	164
5.5.2	Influence d'un polymère neutre : le polyéthylène glycol (PEG) .	165
5.5.2.1	Caractéristiques du PEG	165
5.5.2.2	Protocole de préparation de la solution de PEG	166
5.5.2.3	Protocole d'adsorption du PEG à la surface de SiO ₂ .	166
5.5.2.4	Résultats de l'adsorption du PEG à la surface de SiO ₂	167
5.5.2.5	Résultats de l'influence du PEG sur la fissuration des dépôts de SiO ₂	168
5.5.3	Interprétation des résultats sur l'influence de l'utilisation d'additifs organiques sur la cohésion des dépôts	169
5.6	Conclusion du cinquième chapitre	169
	Conclusion Générale	171
	Annexes	

A	Théorie DLVO et Techniques de Caractérisation	177
A.1	Théorie DLVO	177
A.1.1	Interactions répulsives	177
A.1.2	Interactions attractives	178
A.2	Techniques de caractérisation	178
A.2.1	Résumé des techniques utilisées	178
A.2.2	Précisions	179
B	État de l'Art sur le Séchage et la Fissuration	181
B.1	Théorie du séchage	181
B.2	Stratégies pour limiter la fissuration	187
B.2.1	Influence des caractéristiques de la suspension	189
B.2.1.1	Les particules	189
B.2.1.2	Le solvant	192
B.2.1.3	La présence d'additifs	193
B.2.2	Influence des caractéristiques du dépôt	194
B.2.2.1	Homogénéité du dépôt	194
B.2.2.2	Structure du dépôt	194
B.2.3	Influence du séchage	195
B.2.3.1	Les conditions de séchage	195
B.2.3.2	La méthode de séchage	196
B.2.4	Influence de la consolidation	196
B.2.4.1	Le substrat	196
B.2.4.2	La méthode de consolidation	197
C	Valorisation des Travaux de Thèse	199
C.1	Publications dans des journaux scientifiques	199
C.2	Participation à des congrès scientifiques	200
	Bibliographie	201

Liste des Abréviations

Liste des Acronymes

AA	Aluminium Alloy (Alliage d'Aluminium)
AAO (OAA)	Anodic Aluminium Oxide (Oxyde d'Aluminium Anodisé)
AIE	Agence Internationale de l'Énergie
ANRT	Agence Nationale de la Recherche et de la Technologie
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	Brunauer, Emmett et Teller
CAO	Conception Assistée par Ordinateur
CCT	Critical Cracking Thickness (Épaisseur Critique de Fissuration)
CE	Contre-Électrode
CIFRE	Conventions Industrielles de Formation par la REcherche
CMS	Composant Monté en Surface
CPE	Constant Phase Element (Élément à Phase Constante)
CTE	Coefficient of Thermal Expansion (Coefficient de Dilatation Thermique)
DLS (DDL)	Dynamic Light Scattering (Diffusion Dynamique de la Lumière)
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
DRX	Diffraction des Rayons X
ECS	Électrode au Calomel Saturée
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Énergie)
ELD	ElectroLytic Deposition (Dépôt Electrolytique)
ELS	Electrophoretic Light Scattering (Diffusion Electrophorétique de la Lumière)
EPD	ElectroPhoretic Deposition (Dépôt Electrophorétique)
ET	Électrode de Travail
FEM	Finite Element Method (Méthode des Éléments Finis)

GX	Gomme Xanthane
ICB	Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
IHP	Inner Helmholtz Plane (Plan Interne de Helmholtz)
IRTF	Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier
MB	MicroBatterie
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique en Transmission
NNLS	Non-Negative Least Squares (Moindres Carrés Non-Linéaires)
ocp	Open Circuit Potential (Potentiel d'Abandon)
OFAT	One Factor at A Time (Un Facteur à La Fois)
OHP	Outer Helmholtz Plane (Plan Externe de Helmholtz)
PALS	Phase Analysis Light Scattering
PCN	Point de Charge Nulle
PDI	PolyDispersity Index (Indice de PolyDispersité)
PEG	PolyÉthylène Glycol
PIE	Point IsoÉlectrique
RFID	Radio Frequency IDentification (Radio Fréquence IDentification)
SATT	Société d'Accélération du Transfert de Technologie
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
STEP	Station de Transfert d'Énergie par Pompage
TEOS	TétraEthOxySilane
TOC	Total Organic Carbon (Carbone Organique Total)
UHQ	Ultra High Quality (Ultra Haute Qualité)

Liste des Symboles

↪ *Lettres grecques*

β_a	Pente de Tafel anodique (en mV)
β_c	Pente de Tafel cathodique (en mV)
ε_m	Permittivité du solvant (en F.cm ⁻¹)
ε_p	Permittivité de la phase solide (en F.cm ⁻¹)
ε_S	Permittivité de la suspension (en F.cm ⁻¹)

η_0	Viscosité dynamique du solvant pur (en Pa.s)
η	Viscosité dynamique de la suspension (en Pa.s)
ϕ	Fraction volumique en particules dans la suspension
ϕ_d	Fraction volumique en particules dans le dépôt
ϕ_{max}	Fraction volumique en particules dans la suspension
ψ	Potentiel électrique (en V)
μ	Mobilité électrophorétique moyenne des particules (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)
ρ_d	Résistivité du matériau déposé (en $\Omega \cdot \text{m}$)
ρ_S	Résistivité de la suspension (en $\Omega \cdot \text{m}$)
σ_m	Conductivité du solvant (surnageant) (en $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
σ_p	Conductivité de la phase solide (en $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
σ_S	Conductivité de la suspension (en $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
ζ	Potentiel zêta des particules (en mV)

↪ **Lettres latines**

C_{dl}	Capacité de double couche (en $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
C_S	Concentration en particules dans la suspension (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
$C_{S,0}$	Concentration initiale en particules dans la suspension (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
d_{inter}	Distance inter-électrode (en cm)
d_r	Densité relative en cru (%)
D	Coefficient de diffusion (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Δm_{exp}	Grammage du dépôt obtenu expérimentalement (en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Δm_{Ham}	Grammage du dépôt prédit par la loi de Hamaker (en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Δm_{num}	Grammage du dépôt prédit par notre modèle numérique (en $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)
E	Champ électrique (en $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)
e_d	Épaisseur de dépôt (en μm)
ES	Extrait sec (en %)
I	Courant (en A)
i	Densité de courant (en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
i_0	Densité de courant de référence (en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
i_a^0	Densité de courant d'échange anodique (en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

i_c^0	Densité de courant d'échange cathodique (en A.cm^{-2})
m	Masse déposée (en g)
m_0	Masse initiale de particules solides dans la suspension (en g)
m_p	Masse de particules solides dans la suspension (en g)
R_A	Rapport d'aspect des nanoparticules
R_{ct}	Résistance de transfert de charge (en Ω)
R_S	Résistance de la suspension (en Ω)
S	Surface de dépôt (en cm^2)
t	Temps (en s)
t_p	Durée de polarisation ON (en s)
t_{off}	Durée de polarisation OFF (à $U = 0 \text{ V}$) (en s)
t_{pol}	Durée totale de polarisation (en s)
u	Vitesse moyenne des particules (en cm.s^{-1})
V	Volume de la suspension (en cm^3)
V_d	Volume du dépôt (en cm^3)
V_p	Volume de la phase solide (en cm^3)
Z_{Ave}	Diamètre hydrodynamique moyen en intensité des particules par l'analyse des cumulants (en nm)

Liste des Figures

1	Résumé graphique de l'organisation des chapitres du mémoire.	5
1.1	Résumé graphique des points abordés dans le premier chapitre.	8
1.2	a Prototypes de microbatteries (MB) ITEN ; b Micrographie en microscopie électronique à balayage (MEB) vue en coupe de l'architecture d'un prototype de MB ITEN.	9
1.3	Représentation schématique de la chimisorption de molécules d'eau sur une surface d'oxyde. <i>D'après [3]</i>	12
1.4	Représentation schématique de la chimie de surface d'un oxyde en fonction du pH. <i>D'après [3]</i>	13
1.5	Représentation schématique de l'interface oxyde/solution indiquant (à gauche) la localisation des espèces chargées sur des plans idéalisés et (à droite) la décroissance du potentiel en fonction de la distance à la surface. <i>Les plans d'importance (IHP et OHP), les charges de surface et les potentiels électrostatiques correspondants sont indiqués. D'après [3]</i>	14
1.6	Diagramme schématique de l'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire prévu par la théorie DLVO avec V_R , V_A , V_{RP} et V_T respectivement les énergies répulsive, attractive, répulsive polymérique et totale, <i>d'après [6]</i> . Zoom sur V_T en fonction des conditions physico-chimiques de la suspension (pH, force ionique) et donc de l'épaisseur de la longueur de Debye κ^{-1} : (a) Les surfaces se repoussent fortement ; (b) les surfaces sont en équilibre stable dans le minimum secondaire s'il est assez prononcé ; (c, d) les surfaces, en équilibre instable, donnent lieu à une agrégation limitée et une floculation lente des particules et (e) les surfaces s'attirent fortement et les particules floculent rapidement, <i>d'après [3]</i>	17
1.7	Représentation schématique des voies de stabilisation polymérique : i stérique, ii électrostérique et iii déplétion. <i>Inspiré de [8]</i>	19
1.8	a Évolution du nombre de publications relatives au dépôt par électrophorèse de 1940 à 2023. <i>D'après SciFinder (mot clé : Electrophoretic deposition)</i> . b Domaines de recherche dans lesquels le procédé EPD est utilisé. <i>D'après Web of Science (mot clé : Electrophoretic deposition)</i>	20

- 1.9 Représentation schématique du processus de dépôt par électrophorèse illustrant : **i** la migration électrophorétique des particules vers l'électrode de dépôt de charge opposée, **ii** l'adhésion des particules sur l'électrode de dépôt et **iii** l'accumulation de particules sur le dépôt de particules déjà existant. *Dans les schémas, les électrodes sont désignées par CE pour la contre-électrode et ET pour l'électrode de travail. Inspiré de [8].* 22
- 1.10 Schéma du mécanisme de dépôt par électrophorèse proposé par **Sarkar** et **Nicholson** [23]. 24
- 1.11 Évolution de la fraction massique de dépôt en fonction du temps en conditions de : **I** courant constant et concentration constante, **II** courant constant et concentration variable, **III** tension constante et concentration constante et **IV** tension constante et concentration variable. *D'après [23].* 26
- 1.12 Représentation schématique de la cellule EPD sous la forme d'un circuit électrique équivalent. *D'après a [32], b [35], c [33] et d [34].* . . . 29
- 1.13 **a** Montage expérimental du procédé EPD à partir de suspensions aqueuses en utilisant deux compartiments séparées par un composé poreux. *D'après [40].* **b** Micrographies de la surface de dépôts d'alumine/zircone par EPD sur différents substrats. *L'absence de piqûres est constatée pour le substrat en palladium. D'après [43].* 32
- 1.14 Représentation des signaux sous champs électriques modulés : **A** mode *dc*, **B** mode pulsé, **C** mode *ac* symétrique avec résultante globale de polarisation nulle, **D** mode *ac* symétrique avec résultante globale de polarisation non nulle et **E** mode *ac* asymétrique avec résultante globale de polarisation nulle. *D'après [45].* 33
- 1.15 Exemples de signaux en mode *ac*. *D'après a [49], b [50], et c [51].* 34
- 1.16 Morphologie de la surface de dépôts d' Al_2O_3 obtenus par EPD en milieu aqueux en **a** tension pulsée ($U = 20 \text{ V}$) et **b** courant pulsé ($i = 4 \text{ mA}$ avec $S = 4 \text{ cm}^2$) en fonction de la durée de pulse. *D'après [58].* 37
- 1.17 Zone de durées de pulse et de **a** tensions et **b** courants ($S = 4 \text{ cm}^2$) permettant d'obtenir des dépôts d' Al_2O_3 sans piqûres par EPD en milieu aqueux. *D'après [58].* 37
- 1.18 Évolution du courant en fonction du temps sur une période en mode *ac* en fonction de la fréquence : **a** $f = 10 \text{ Hz}$, **b** $f = 100 \text{ Hz}$, **c** $f = 500 \text{ Hz}$, **d** $f = 1 \text{ kHz}$, **e** $f = 2 \text{ kHz}$ et **f** $f = 10 \text{ kHz}$. *D'après [51].* 38
- 1.19 Évolution du pH de surface mesuré lors de l'électrolyse de l'eau en modes *dc* et pulsé à l'interface **a** cathode/solution et **b** anode/solution. *D'après [59].* 39

1.20	Micrographies MEB de dépôts de particules de latex par EPD en a mode <i>dc</i> , b mode pulsé et c phénomènes électrocinétiques intervenant en mode pulsé : mécanisme proposé par les auteurs. <i>D'après [63]</i>	40
1.21	Représentation schématique de la compétition entre la formation de bulles et l'insertion des particules à l'intérieur des pores à différentes tensions appliquées. <i>D'après [68]</i>	41
2.1	Résumé graphique des points abordés dans le deuxième chapitre.	46
2.2	Distribution en taille par DLS de la suspension de SiO ₂ avant évaporation et après évaporation et redispersion de la poudre dans de l'eau.	50
2.3	Montage utilisé pour les expériences d'EPD : 1 une suspension aqueuse stable ; 2 une cellule de dépôt. <i>Un cylindre en acier inoxydable 316L de 10 mm d'épaisseur joue le rôle de contre-électrode (CE) et une feuille d'acier inoxydable de 10 μm d'épaisseur est utilisée comme électrode de travail (ET) ; 3 des éléments auxiliaires : (i) un oscilloscope numérique contrôlant la tension d'entrée (continue ou pulsée) délivrée par un générateur de tension et le courant résultant en mesurant la différence de potentiel à travers une résistance standard de 100 Ω (ii) un interrupteur.</i>	55
2.4	Micrographies MEB de a la surface et b la tranche d'un dépôt de nanoparticules de SiO ₂ illustrant l'empilement compact aléatoire de sphères dures et justifiant le taux de compactage maximum de 0,64 considéré dans le modèle M1.	61
2.5	Géométrie et maillage du modèle M1. <i>Les deux électrodes sont assimilées à des points distants de $d_{inter} = 2$ cm (similaire au dispositif expérimental). Le maillage est irrégulier et affiné aux frontières (rectangle bleu : illustration du maillage affiné près de l'électrode de travail).</i>	63
2.6	Résultats typiques de simulation obtenus à partir du modèle M1 : a Évolution des profils de fraction volumique au voisinage de l'électrode de travail (ET) (échelle logarithmique) et b Évolution du grammage de dépôt en fonction du temps en utilisant l'équation (2.7).	64
2.7	a Caractérisation électrochimique des électrodes de la cellule EPD. <i>Exemple de la caractérisation de l'électrode de travail : la cellule électrochimique à trois électrodes est constituée d'une feuille mince d'inox qui joue le rôle d'électrode de travail (ET), une grille de platine qui joue le rôle de contre-électrode (CE) et d'une électrode de référence (ECS).</i> b Schéma électrique équivalent utilisé pour simuler les diagrammes d'impédance. c Allure du diagramme de Nyquist correspondant.	67
2.8	Résultats des diagrammes d'impédance expérimentaux en a régime de polarisation anodique sur une feuille mince d'inox (i.e. électrode de travail de la cellule EPD) et b régime de polarisation cathodique sur inox massif (i.e. contre électrode de la cellule EPD).	68

3.1	Résumé graphique des points abordés dans le troisième chapitre.	72
3.2	a Polymérisation des silicates aqueux [81] b Courbes d'hydrolyse (H), de condensation (C) et de dissolution (D) de la silice en fonction du pH [82]. <i>Les taux de condensation sont évalués en fonction de l'inverse des temps de gélification.</i>	74
3.3	Schéma du montage initial utilisé pour la synthèse de nanoparticules de SiO ₂ par voie sol-gel.	77
3.4	Schéma du montage simplifié utilisé pour la synthèse des nanoparticules de SiO ₂ par voie sol-gel.	78
3.5	a Abaque de la taille moyenne en intensité des particules (Z_{Ave}) ■ et de l'indice de polydispersité (PDI) ◇ en fonction de la concentration molaire en eau (mesures effectuées par analyse DLS). <i>Les concentrations molaires en ammoniacque et en TEOS sont respectivement de 0,28 et 0,20 mol.L⁻¹.</i> b Aspect des suspensions en fonction de la concentration molaire en eau. <i>La concentration molaire en eau et donc la taille des nanoparticules augmente de gauche à droite.</i>	80
3.6	Micrographies MET des nanoparticules de SiO ₂ : a AZ1 : $d_{MET} \approx 15$ nm et $R_A = 1,275$; b AZ3 : $d_{MET} \approx 60$ nm et $R_A = 1,040$; c AZ5 : $d_{MET} \approx 200$ nm et $R_A = 1,024$ et d AZ9 : $d_{MET} \approx 400$ nm et $R_A = 1,017$.	80
3.7	Photo du montage expérimental utilisé pour la synthèse de nanoparticules de SiO ₂ à grande échelle (1 L). <i>La synthèse est réalisée dans un ballon de 2 L. La vitesse d'agitation est maintenue à 500 rpm.</i>	82
3.8	Évolution de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) ■ et de l'indice de polydispersité (PDI) ◇ en fonction du temps de synthèse (mesures effectuées par DLS au cours de la synthèse) et morphologie des particules (MET, échelle 200 nm). <i>Les prélèvements ont été effectués à t = 30 min ; 2 h ; 24 h et 72 h.</i>	83
3.9	a Spectres Raman du suivi de la présence d'éthanol dans les surnageants de suspension après un (S1), deux (S2) ou trois (S3) cycles de centrifugation/redispersion d'une suspension de SiO ₂ et b Spectres Raman de solutions aqueuses d'éthanol à différentes concentrations volumiques exprimées en % v/v. <i>Longueur d'onde d'excitation du laser $\lambda = 532$ nm. D'après [82].</i>	85
3.10	Évolution de la quantité d'éthanol dans le surnageant après lavage par centrifugation et par ultrafiltration sous pression . <i>Les mesures ont été effectuées par analyse TOC en ppm de carbone et converties en pourcentage d'éthanol.</i>	86
3.11	Micrographies MET à différents grandissements a 10k ; b 20k et c 80k, d'une suspension typique de nanoparticules de SiO ₂ dans l'eau après lavage par centrifugation et cartographie EDS de d l'oxygène (O) et du silicium (Si).	87

3.12	Distribution en taille des nanoparticules de SiO ₂ par MET (distribution en nombre, histogramme) et par DLS (distribution en nombre, carrés vides).	88
3.13	Évolution du potentiel zêta \diamond et de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) \blacksquare de SiO ₂ en fonction du pH. <i>Titration effectuée de pH 10 à pH 2 par ajout de HNO₃. Les courbes noire et violette sont des guides pour les yeux.</i>	89
3.14	Tests de sédimentation en fonction du temps (à t = 0, 1, 6 et 24 h) pour différentes valeurs de pH (pH = 3 ; 4,5 ; 7 et 9,5) de la suspension de SiO ₂ dans l'eau (la concentration en nanoparticules est $C_{S,0} = 10,7$ g/L).	90
3.15	Représentation schématique de la structure cristallographique des composés d'intercalation du lithium étudiés : à gauche Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (LTO) et à droite LiMn ₂ O ₄ (LMO). <i>D'après [88, 89].</i>	91
3.16	Micrographies MET à différents grossissements a 10k ; b 20k et c 80k, d'une suspension typique de particules de LTO.	92
3.17	Distribution en taille par DLS de LTO et comparaison avec SiO ₂	94
3.18	Diffraction de la poudre de LTO (\blacklozenge Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ : JCPDS 49-0207 ; \ast TiO ₂ anatase : JCPDS 21-1272).	95
3.19	Distribution en taille par DLS de la suspension de LMO avant et après le protocole de centrifugation et redispersion par ultrasons.	96
3.20	Micrographies MET à différents grossissements a 10k ; b 20k et c 80k, d'une suspension typique de nanoparticules de LMO.	96
3.21	Distribution en taille par DLS de LMO et comparaison avec SiO ₂	98
3.22	Micrographie MET de LMO et comparaison avec SiO ₂	98
3.23	Évolution du potentiel zêta \diamond et de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) \blacksquare de LMO en fonction du pH. <i>Titration effectuée de pH 10 à pH 1,5 par ajout de HNO₃. Les courbes noire et violette sont des guides pour les yeux.</i>	99
3.24	Tests de sédimentation en fonction du temps (à t = 0, 1, 6 et 24 h) pour différentes valeurs de pH (pH = 3 ; 4,5 ; 7 et 10) de la suspension de LMO.	99
3.25	Diffraction de la poudre de LMO (\blacklozenge LiMn ₂ O ₄ : JCPDS 88-1030).	100
4.1	Résumé graphique des points abordés dans le quatrième chapitre.	104
4.2	Représentation géométrique du domaine expérimental par l'approche OFAT (One Factor at A Time) face à l'approche par un plan d'expériences. <i>D'après [94].</i>	108
4.3	Tracé des effets principaux sur la vitesse moyenne de dépôt (v_d) de LTO selon le plan d'expériences. <i>Les carrés correspondent aux valeurs moyennes des différents niveaux de chaque facteur et les barres d'erreur à leurs écarts-type standards.</i>	110

4.4	Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de LTO ($C_{S,0} = 10,2$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) pour les 9 essais du plan d'expérience après quelques minutes et une nuit de séchage à l'air ambiant (échelle : $\varnothing = 11$ mm).	111
4.5	Tracé des effets principaux sur la note moyenne de dépôt de LTO selon le plan d'expériences.	114
4.6	Observation de la surface de dépôts de SiO ₂ par microscopie optique pour différentes tensions appliquées (U varie de 5 à 25 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) sur des substrats en inox après séchage à l'étuve à 100 °C.	118
4.7	Observation de la surface de dépôts de SiO ₂ par microscopie optique pour différentes durées de dépôts (U = 15 V ; Δt varie de 10 à 300 s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) sur des substrats en inox après séchage à l'étuve à 100 °C.	119
4.8	Observation de la surface de dépôts de SiO ₂ par microscopie optique pour différentes concentrations (U = 15 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0}$ varie de 10 à 50 g/L et $d_{inter} = 2$ cm) sur des substrats en inox après séchage à l'étuve à 100 °C.	121
4.9	Rendements expérimentaux ▲ des dépôts de SiO ₂ en fonction de la [a] tension appliquée, [b] durée de dépôt, et [c] concentration de la suspension, sur des substrats en inox ($d_{inter} = 2$ cm) et comparaison avec les rendements théoriques prédits par le modèle de Hamaker ■ et le modèle numérique développé ▼ (Modèle M1).	122
4.10	[a] Rappel des conditions où $\Delta m_{Ham} > \Delta m_{exp}$ (rectangle bleu) et [b] Expérience supplémentaire à U = 5 V en fonction de la durée de polarisation (Δt varie de 10 à 300 s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm).	124
4.11	[a] Représentation schématique des signaux en modes <i>dc</i> et pulsé pour trois valeurs de rapports cycliques R = ■ 20 ; ■ 50 et ■ 80 % et [b] Rendements expérimentaux des dépôts de SiO ₂ en fonction de la fréquence (f varie de 50 à 1000 Hz) pour trois valeurs de rapports cycliques (R = ■ 20 ; ■ 50 et ■ 80 %) et comparaison avec un mode <i>dc</i> ▲ (U = 20 V, $\Delta t = 60$ s) et le rendement théorique prédit par le modèle analytique de Hamaker (ligne pointillée rouge), pour une même durée de polarisation effective ($t_{pol} = 60$ s) sur des substrats en inox (U = 20 V, $C_{S,0} = 10,2$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm).	127
4.12	Représentation des transitoires de courants en présence et en l'absence de particules de SiO ₂ pour E01 ($f = 50$ Hz ; R = 20 %) à gauche et E05 ($f = 50$ Hz ; R = 50 %) à droite.	128

4.13 Simulation du pH en surface de l'électrode de dépôt : à gauche en mode *dc* pour différentes tensions $U = 2, 5, 10$ et 20 V et à droite en mode pulsé à basse fréquence ($f = 50$ Hz) et à haute fréquence ($f = 500$ Hz) pour deux valeurs de rapports cycliques ($R = 20$ et 80 %). *Les simulations ont été réalisées en utilisant le Modèle M2.* 130

4.14 Observation de la surface de dépôts de SiO_2 par microscopie optique pour différentes tensions appliquées (U varie de 5 à 25 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} \approx 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) sur des substrats en inox après séchage à l'étuve à 100 °C. 135

4.15 Observation de la surface de dépôts de SiO_2 par microscopie optique pour différentes durées de dépôts ($U = 10$ V, $\Delta t =$ varie de 10 à 300 s, $C_{S,0} \approx 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) sur des substrats en inox après séchage à l'étuve à 100 °C. 137

4.16 Rendements expérimentaux ▲ en fonction de [a] la tension appliquée et [b] la durée de dépôt, des dépôts de SiO_2 et de LMO sur des substrats en inox ($d_{inter} = 2$ cm) et comparaison avec les rendements théoriques prédits par le modèle de Hamaker ■ et le modèle numérique développé ▼ (Modèle M1). 138

4.17 [a] Rappel des signaux en modes *dc* et pulsé et [b] Rendements expérimentaux des dépôts de LMO en fonction de la fréquence (f varie de 50 à 1000 Hz) pour trois valeurs de rapports cycliques ($R =$ ■ 20 ; ■ 50 et ■ 80 %) et comparaison avec un mode *dc* ▲ ($U = 10$ V, $\Delta t = 60$ s) et le rendement théorique prédit par le modèle de Hamaker (ligne pointillée rouge), pour une même durée de polarisation effective ($t_{pol} = 60$ s) sur des substrats en inox ($U = 10$ V, $C_{S,0} = 11,2$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm). 139

5.1 Résumé graphique des points abordés dans le cinquième chapitre. 144

5.2 Photo du montage utilisé pour contrôler l'humidité relative de l'air de séchage. *Un capteur d'humidité relative et de température est placé dans l'enceinte étanche afin de suivre l'évolution de ces paramètres au cours de l'expérience.* 148

5.3 Évolution de la densité d'empilement (d_r) en fonction [a] du rapport de taille $r(g/p)$ entre les grosses et les petites particules, *d'après [104]* et [b] de la fraction volumique $\phi(g/p)$ de grosses particules par rapport aux petites. *Cinq structures possibles sont schématisées dont la troisième correspond à la densité maximale théorique pour un mélange homogène se produisant pour une composition $\phi(g/p) = 0,73$, d'après [105].* 151

5.4 Photo illustrant la redispersion d'un dépôt de SiO_2 avant séchage. *De l'eau ultrapure est versée sur le dépôt encore humide et la suspension résultante est analysée par DLS.* 153

5.5	Distributions en taille par DLS des mélanges bimodaux de nanoparticules de SiO ₂ pour $r_1(g/p) = 4$ en fonction de la fraction volumique en grosses particules $\phi(g/p)$ avant et après EPD ($U = 20$ V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm). <i>Les analyses par DLS sont effectuées sur 2 mL de suspensions diluées à 0,2 mg/mL en utilisant le mode « Multiple Narrow ».</i>	154
5.6	Distributions en taille par DLS des mélanges bimodaux de nanoparticules de SiO ₂ pour $r_2(g/p) = 6,6$ en fonction de la fraction volumique en grosses particules $\phi(g/p)$ avant et après EPD ($U = 20$ V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm). <i>Les analyses par DLS sont effectuées sur 2 mL de suspensions diluées à 0,2 mg/mL en utilisant le mode « Multiple Narrow ».</i>	154
5.7	Densités relatives en cru (d_r) des dépôts de SiO ₂ en fonction de la fraction volumique en grosses particules $\phi(g/p)$ pour les deux rapports de taille ($r_1(g/p) = 4$ et $r_2(g/p) = 6,6$). <i>Les densités relatives ont été calculées à partir des épaisseurs de dépôt mesurées par MEB et en utilisant l'équation (5.3).</i>	160
5.8	Structure chimique de la gomme xanthane. <i>L'entité de base est le D-Glucose qui se répète n fois. Un glucose sur deux porte une chaîne latérale trisaccharidique composée de D-Mannose acétylé, d'acide D-Glucuronique et de D-Mannose pyruvé. D'après [107]</i>	161
5.9	Structure chimique du polyéthylène glycol (PEG). <i>L'entité de base est l'éthylène glycol qui comporte deux fonctions hydroxyles en bout de chaînes et qui se répète n fois.</i>	166
5.10	Isothermes d'adsorption du PEG à la surface de SiO ₂ . <i>La masse de PEG adsorbée par gramme de SiO₂ (en noir), le nombre de molécules de PEG adsorbées par nanomètres carrés de SiO₂ (en rouge) et le nombre de molécules de PEG adsorbées par site silanol Si-OH (en bleu) sont représentées en fonction de la concentration de PEG en solution à l'équilibre.</i>	168
A.1	Distributions en nombre, en volume et en intensité par DLS d'un échantillon contenant deux tailles de particules (5 nm et 50 nm), mais avec un nombre égal de particules de chaque taille. <i>D'après [76].</i>	179
B.1	Comportements typiques intervenant lors du séchage a Évolution de la masse en fonction du temps et b Évolution de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau base sèche avec $X = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse de produit sec}} \times 100$ [112].	182
B.2	Représentation schématique de l'avancement du séchage [113].	183
B.3	Illustration d'une contrainte uniforme σ_x appliquée à un corps contenant une fissure de longueur c et la contrainte à l'extrémité de la fissure notée σ_c [80].	184

B.4 Micrographies optiques de la surface de dépôts réalisés par EPD après séchage à température ambiante avec des particules de nitrure d'aluminium de **a** 2,9 μm et **b** 50 nm. *D'après [147]*. 189

B.5 Micrographies MEB de la surface de films YBCO réalisés par EPD de particules de taille **a** micrométrique et **b** nanométrique. *D'après [150]*. 190

B.6 Illustration du processus de dépôt par électrophorèse en deux étapes avec un premier dépôt de particules plus grosses suivi d'un deuxième dépôt de particules plus petites [98]. 191

B.7 Épaisseur critique de fissuration en fonction du module de cisaillement et des propriétés mécaniques des particules. *D'après [97]*. 192

B.8 Influence du pourcentage de liant PVA sur le CCT de dépôts d'alumine. *D'après [119]*. 193

B.9 Micrographies optiques de la surface de dépôts de nanoparticules de silice réalisés par spin-coating : a) 1 couche de 500 nm d'épaisseur ; b) 14 couches de 35 nm d'épaisseur. *D'après [100]*. 194

Liste des Tableaux

1.1	Caractéristiques de la gamme actuelle de MB ITEN.	10
1.2	Différences majeures entre les dépôts électrolytiques (ELD) et électrophorétiques (EPD) [21].	21
1.3	Revue des études par EPD en milieu aqueux en courant et en tension pulsé(e) et conditions utilisées par les auteurs. <i>Les symboles sont explicités dans la Liste des Abréviations. La revue des études qui concernent SiO₂ est traitée plus tard dans le Tableau 1.4.</i>	36
1.4	Revue des études par EPD de SiO ₂ en milieu aqueux en modes <i>dc</i> et pulsé et conditions utilisées par les auteurs. <i>Les symboles sont explicités dans la Liste des Abréviations.</i>	43
2.1	Comparaison des méthodes de lavage des suspensions de SiO ₂ : avantages et inconvénients.	51
2.2	Caractéristiques des éléments constitutifs de la cellule de dépôt, décrivant les matériaux et les dimensions de la contre-électrode (CE) et de l'électrode de travail (ET).	56
2.3	Signification des paramètres caractéristiques des signaux en mode pulsé (temps caractéristiques, fréquence et rapport cyclique).	57
2.4	Équations et relations utilisées pour la résolution du modèle M1.	62
2.5	Conditions de maillage optimisées pour la résolution du modèle M1.	63
3.1	Conditions de synthèse des nanoparticules de SiO ₂ : volumes et concentrations molaires des solvants et rapports molaires des réactifs utilisés ($V_{total} = 50$ mL). <i>Les concentrations molaires en ammoniaque et en TEOS sont maintenues constantes à 0,28 (7 mL) et 0,20 (11,15 mL) mol.L⁻¹ respectivement.</i>	76
3.2	Comparaison de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) et de l'indice de polydispersité (PDI) pour une même synthèse avec les deux montages.	77
3.3	Évolution de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) et de l'indice de polydispersité (PDI) en fonction de la concentration molaire en eau dans la synthèse. <i>Mesures effectuées par analyse DLS après synthèse. La taille indiquée résulte de la moyenne de trois mesures indépendantes.</i>	79
3.4	Comparaison de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) et de l'indice de polydispersité (PDI) pour une même synthèse avant et après le <i>scale-up</i>	81

3.5	Correspondance des bandes de vibration caractéristiques de l'éthanol par Spectroscopie Raman.	84
3.6	Caractéristiques en taille d'une suspension typique de nanoparticules de SiO ₂ dans l'eau.	87
3.7	Caractéristiques physico-chimiques d'une suspension typique de nanoparticules de SiO ₂ dans l'eau.	91
3.8	Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de LTO et comparaison avec une suspension de SiO ₂	93
3.9	Estimations de la taille des cristallites de LTO par MET (d_{MET}), BET (d_{BET}) et DRX (d_{DRX}).	94
3.10	Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de LMO et comparaison avec une suspension de SiO ₂	97
3.11	Estimations de la taille des cristallites de LMO par MET (d_{MET}), BET (d_{BET}) et DRX (d_{DRX}).	100
4.1	Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de LTO utilisée pour les expériences d'EPD.	105
4.2	Détail des facteurs et de leurs niveaux correspondants dans le plan d'expérience mené sur LTO.	109
4.3	Détail des valeurs des différents paramètres correspondants aux essais prévus par le plan d'expériences sur LTO.	109
4.4	Méthodologie du cahier des charges permettant d'évaluer les dépôts de LTO en attribuant une note comprise entre 0 et 5 à chacun des 4 critères de qualité.	113
4.5	Notes affectées aux dépôts de LTO d'après le cahier des charges.	113
4.6	Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de SiO ₂ utilisée pour les expériences d'EPD.	116
4.7	Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO ₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes tensions appliquées (U varie de 5 à 25 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) ; grammages des dépôts ; courants et chutes ohmiques en fin de dépôt (à $t = 55$ s).	117
4.8	Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO ₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes durées de dépôts (U = 15 V ; Δt varie de 10 à 300 s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) ; grammages des dépôts ; courants et chutes ohmiques en fin de dépôt (à $t = 5$; 25 ; 55 ; 115 ; 175 et 295 s).	118
4.9	Détails des volumes nécessaires pour la préparation des suspensions à différentes concentrations en nanoparticules de SiO ₂ ($C_{S,0}$ varie de 10 à 50 g/L).	120

4.10 Propriétés physico-chimiques des 5 suspensions à différentes concentrations en nanoparticules de SiO₂ préparées ($C_{S,0}$ varie de 10 à 50 g/L). 120

4.11 Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes concentrations ($U = 15$ V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0}$ varie de 10 à 50 g/L et $d_{inter} = 2$ cm) ; grammages des dépôts ; courants et chutes ohmiques en fin de dépôt (à $t = 55$ s). 121

4.12 Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes durées de dépôt ($U = 5$ V ; Δt varie de 30 à 300 s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm). 125

4.13 Détail des valeurs des paramètres correspondant aux essais réalisés en mode pulsé sur SiO₂ ($U = 20$ V et $t_{pol} = 60$ s). 125

4.14 Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) ($U = 20$ V, $t_{pol} = 60$ s, $C_{S,0} = 10,2$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) pour différentes fréquences (f varie de 50 à 1000 Hz) et pour trois valeurs de rapport cyclique ($R = 20$; 50 et 80 %). 126

4.15 Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de LMO utilisée pour les expériences d'EPD et comparaison avec celles de SiO₂. 133

4.16 Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de LMO et de SiO₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes tensions appliquées (U varie de 5 à 25 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2,26$ cm pour LMO et $d_{inter} = 2$ cm pour SiO₂) ; grammages des dépôts ; courants et chute ohmique en fin de dépôt (à $t = 55$ s). 134

4.17 Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de LMO (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes tensions appliquées (U varie de 5 à 25 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} \approx 11$ g/L et $d_{inter} = 2,26$ cm) après séchage à l'étuve à 100 °C. 135

4.18 Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de LMO et de SiO₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes durées de dépôt ($U = 10$ V ; Δt varie de 10 à 300 s, $C_{S,0} \approx 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) ; grammages des dépôts ; courants et chutes ohmiques en fin de dépôt (à $t = 5$; 25 ; 55 ; 115 ; 175 et 295 s). 136

4.19 Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de LMO (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes durées de dépôts ($U = 10$ V, $\Delta t =$ varie de 10 à 300 s, $C_{S,0} \approx 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) après séchage à l'étuve à 100 °C. 138

5.1 Bilan des stratégies permettant d'augmenter l'épaisseur critique de fissuration (CCT), liées d'une part à la ténacité du matériau et d'autre part aux contraintes capillaires (*légende : ↗ pour augmenter et ↘ pour diminuer*). 146

5.2	Caractéristiques des suspensions aqueuses de SiO ₂ de 50 nm (SiO ₂ @50), 200 nm (SiO ₂ @200) et 330 nm (SiO ₂ @330) après lavage.	152
5.3	Détails des volumes nécessaires pour la préparation des mélanges de suspensions de SiO ₂ à différentes fractions volumiques en grosses particules ($\phi(g/p) = 0 ; 0,3 ; 0,73 ; 0,9$ et 1) pour les rapports de taille $r_1(g/p) = 4$ et $r_2(g/p) = 6,6$. <i>L'ajout des volumes se fait dans l'ordre grosses particules puis petites particules.</i>	152
5.4	Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO ₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) par EPD (U = 20 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) pour différentes fractions volumiques en grosses particules ($\phi(g/p) = 0 ; 0,3 ; 0,73 ; 0,9$ et 1) pour les deux rapports de taille ($r_1(g/p) = 4$ et $r_2(g/p) = 6,6$).	156
5.5	Observation de la tranche des dépôts de SiO ₂ pour différentes fractions volumiques en grosses particules ($\phi(g/p) = 0,3 ; 0,73$ et 0,9) et pour le rapport de taille $r(g/p) = 4$. <i>Les images du haut correspondent aux dernières couches (c_d) déposées, c'est-à-dire à la surface du dépôt, celles du milieu aux couches intermédiaires (c_i) et celles du bas aux premières couches (c_p).</i>	157
5.6	Observation de la tranche des dépôts de SiO ₂ pour différentes fractions volumiques en grosses particules ($\phi(g/p) = 0,3 ; 0,73$ et 0,9) et pour le rapport de taille ($r(g/p) = 6,6$). <i>Les images du haut correspondent aux dernières couches (c_d) déposées, c'est-à-dire à la surface du dépôt, celles du milieu aux couches intermédiaires (c_i) et celles du bas aux premières couches (c_p).</i>	158
5.7	Caractéristiques de la gomme xanthane utilisée.	162
5.8	Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO ₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour des concentrations de 0 à 1000 ppm en GX (U = 20 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) avec et sans le protocole de centrifugation. <i>Les conductivités des suspensions et les grammages des dépôts sont également indiquées.</i>	164
5.9	Caractéristiques du polyéthylène glycol (PEG) utilisé.	166
5.10	Détails des volumes nécessaires pour la préparation des suspensions de SiO ₂ à différentes concentrations en PEG. <i>L'ajout des volumes se fait dans l'ordre : SiO₂, PEG et eau.</i>	167
5.11	Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO ₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour des concentrations de 0 à 10 % en PEG (U = 20 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) et grammages des dépôts.	168

A.1 Techniques de caractérisation, propriétés recherchées et grandeurs caractéristiques associées. 178

B.1 Revue des causes de fissuration et des solutions proposées des auteurs. . 188

B.2 Influence de la taille des particules sur l'épaisseur critique de fissuration (CCT). 198

Avant-Propos

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire ICB sous la direction du Pr. Bruno Vuillemin et du Dr. Frédéric Bouyer. Ils sont le fruit d'une collaboration avec la start-up industrielle française ITEN sous la supervision de la Dr. Anne-Charlotte Faure. Ils ont été rendus possibles grâce au dispositif CIFRE et la bourse accordée par l'ANRT sous le contrat N° 2020/0031.

Introduction Générale

SELON les derniers chiffres de l’AIE¹, les énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) représentent 82 % de la consommation mondiale d’énergie primaire et 61 % de la production mondiale d’électricité en 2021.

Pour faire face aux enjeux de la transition énergétique et répondre aux besoins grandissant en énergie d’un monde soumis à une forte croissance économique et démographique, une production d’électricité décarbonée est nécessaire. Celle-ci requiert une réduction massive du recours aux énergies fossiles (principales émettrices de gaz à effet de serre) au profit d’énergies décarbonées : nucléaire ou renouvelables (EnR : solaire, éolien).

Afin d’augmenter la rentabilité de ces dernières qualifiées d’énergies de flux, il est nécessaire de trouver des moyens de stocker l’énergie produite de manière stable. Les voies actuelles sont le stockage hydroélectrique (station de pompage/STEP), le stockage chimique (filère hydrogène/pile à combustible, biocarburants, etc.) ou encore le stockage électrochimique (batteries). En particulier, la technologie lithium-ion a marqué une révolution dans le domaine du stockage électrochimique de l’énergie. Récompensées par le prix Nobel de chimie en 2019, les batteries Li-ion sont désormais ancrées dans notre quotidien (voitures électriques, smartphones, etc.).

Parallèlement, les progrès technologiques des cinquante dernières années ont été accompagnés par une miniaturisation des composants électroniques et par une demande de micro-sources d’énergie adaptées. C’est ainsi que les recherches dans le domaine du micro-stockage d’énergie se sont peu à peu développées. Stocker de l’énergie dans un dispositif ultra-compact de quelques centaines de microns d’épaisseur, intégrer ce dispositif sur des circuits imprimés comme n’importe quel composant CMS (Composant Monté en Surface), fournir de fortes puissances sur une large gamme de températures,

¹Agence Internationale de l’Énergie

tels sont les défis et l'ambition qui ont porté la start-up française ITEN depuis sa création en 2011 en développant des microbatteries au lithium.

Dans ce contexte qui fait aujourd'hui d'ITEN l'un des leaders dans le domaine des microbatteries, une étroite collaboration avec le laboratoire ICB à Dijon a permis de développer des compétences dans le domaine des dépôts électrophorétiques de matériaux céramiques permettant de réaliser des dépôts multicouches d'électrodes (anodes et cathodes) et d'électrolytes utilisés dans ces microbatteries. Ces dépôts, réalisés initialement en régime de polarisation continu (en courant ou en tension) à partir de suspensions de nanoparticules en milieu organique ont fait l'objet de plusieurs brevets déposés par la société ITEN et d'études théoriques développées avec le laboratoire ICB non seulement pour comprendre les processus mis en jeu au voisinage de l'électrode lors du dépôt, mais aussi pour optimiser les conditions de dépôt en termes de vitesse de croissance et de densité des matériaux déposés.

En raison des contraintes liées à l'utilisation de solvants organiques dans des procédés industriels, une seconde voie, faisant appel à des suspensions aqueuses de nanoparticules a été développée par ITEN. Compte tenu du domaine limité de stabilité électrochimique de l'eau, une stratégie de dépôt en mode pulsé a été mise en œuvre. Si cette approche a montré son efficacité, elle reste insuffisamment optimisée, et seulement de façon empirique, compte tenu du nombre important de paramètres de dépôt à considérer tels que la fréquence du signal pulsé, son amplitude, etc. À ce jour, aucune étude théorique n'a pu relier ces paramètres de dépôt, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de la suspension utilisée (concentration, taille/potentiel zêta des nanoparticules, présence de stabilisant, nature et concentration des éventuels additifs...) aux propriétés des couches en termes d'épaisseur, d'adhérence et de porosité. Le développement d'une approche modélisatrice permettrait donc de comprendre et d'optimiser ces conditions de dépôts en mode pulsé. Cette approche doit aussi permettre d'accroître la robustesse de ce procédé de dépôt, notamment par la recherche des paramètres susceptibles d'en affecter la reproductibilité.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse qui porte sur la **compréhension et l'optimisation du procédé de dépôt par électrophorèse en mode pulsé en**

milieu aqueux de nanoparticules modèles et d'intérêt industriel. L'objectif visé à long terme est de développer par simulation numérique une approche multi-échelle du procédé de dépôt par électrophorèse en mode pulsé. Des modèles utilisant la méthode de simulation par éléments finis (FEM) sur le logiciel Comsol Multiphysics® seront développés sur la base de travaux antérieurs déjà réalisés par ITEN en collaboration avec le laboratoire ICB, sur des dépôts électrophorétiques réalisés en milieu organique et en mode continu.

Ainsi, pour répondre à cette problématique lancée par ITEN, les travaux de recherches qui ont été menés sont retranscrits dans ce mémoire autour de cinq chapitres comme illustré dans la **Figure 1** :

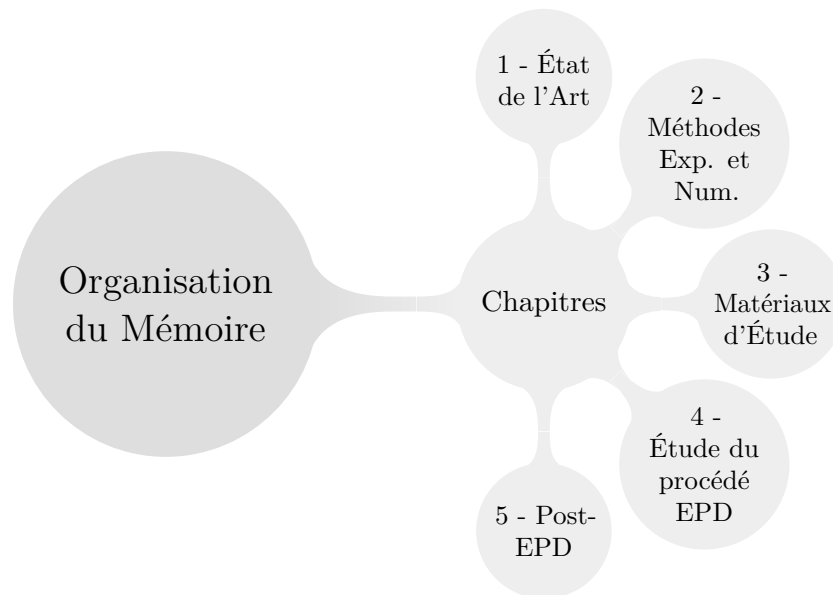


Figure 1 : Résumé graphique de l'organisation des chapitres du mémoire.

Après un rappel du contexte général d'étude, le **Chapitre 1** a pour objectif de définir les limites de l'étude. Des notions générales sur les suspensions colloïdales sont définies, puis un état de l'art exhaustif est proposé sur le procédé de dépôt par électrophorèse (EPD), en particulier en milieu aqueux et en mode pulsé. Les axes de recherche sont finalement définis dans le contexte et la problématique d'ITEN.

Dans un deuxième temps, les techniques expérimentales utilisées pour caractériser à la fois les suspensions et les dépôts ainsi que les modèles numériques développés pour

mieux comprendre le procédé EPD en régime pulsé sont présentés dans le **Chapitre 2**.

Puis, le **Chapitre 3** aborde la synthèse et la caractérisation des propriétés physico-chimiques des trois matériaux sélectionnés pour cette étude, à savoir SiO_2 en tant que système modèle, et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) et LiMn_2O_4 (LMO) respectivement comme matériau d'électrode négative et positive pour batterie en tant que systèmes d'intérêt industriel. La maîtrise de la synthèse de nanoparticules monodisperses de SiO_2 et le transfert des suspensions en milieu aqueux sont décrits. Les propriétés physico-chimiques utiles au contrôle du procédé EPD sont caractérisées pour les trois matériaux d'étude.

Le **Chapitre 4** est consacré au dépôt par électrophorèse des matériaux d'étude en milieu aqueux en mode pulsé. L'influence des paramètres de dépôt (tension, concentration en nanoparticules, fréquence du signal pulsé, etc.) sur les cinétiques de dépôt et sur les propriétés des dépôts sont explorées. Les résultats expérimentaux obtenus sont comparés aux résultats théoriques issus du modèle de Hamaker (modèle de référence de la littérature) et d'un modèle numérique développé par FEM.

Finalement, suite à des problèmes constatés de fissuration, d'adhérence ou encore de porosité des dépôts, le **Chapitre 5** s'intéresse au comportement des dépôts lors de l'étape de séchage. Trois stratégies d'amélioration de la qualité des dépôts sont explorées, à savoir les conditions de séchage (humidité relative), la polydispersité des nanoparticules et l'utilisation d'additifs organiques.

“ Seuls ceux qui les ont éprouvées peuvent concevoir les séductions de la science. Dans d’autres champs d’étude, vous allez jusqu’où d’autres sont parvenus avant vous, et où il ne reste rien à apprendre ; mais dans les recherches scientifiques il existe des chances continuelles de découvertes et d’émerveillement. ”

— Mary Shelley, *Frankenstein*

1

Contexte de l’Étude, État de l’Art et Positionnement du Sujet



FIN de définir les limites de l’étude, ce premier chapitre a pour but de répondre aux problématiques suivantes. Dans quel **contexte** s’inscrivent les travaux de recherche menés au cours de cette thèse ? Quelles sont les avancées et contributions jusqu’à présent développées dans la **littérature** ? Quelles en sont les limites ? Enfin, comment allons-nous **orienter nos recherches** ?

Après avoir introduit au lecteur le contexte général d’étude du micro-stockage d’énergie, les prérequis et notions nécessaires à la bonne compréhension de ces travaux de thèse sont présentés. Dans un premier temps, des notions générales relatives aux suspensions colloïdales sont abordées. Puis, le procédé de dépôt par électrophorèse (EPD), au cœur de cette étude, est mis en avant. Une attention particulière est portée à la stratégie en mode pulsé en milieu aqueux. Finalement, les connaissances acquises au travers de cet état de l’art permettent de positionner les futurs axes de recherche dans le contexte d’ITEN.

Sommaire

1.1	Introduction	8
1.2	Contexte du micro-stockage d’énergie chez ITEN	9
1.3	Description d’une suspension colloïdale	11
1.3.1	Charge électrique de surface d’oxydes en milieu aqueux	12
1.3.2	Interface oxyde/solution : modèle de la triple-couche	14
1.3.3	Nature des interactions au sein d’une suspension : stabilité colloïdale	16

1.3.4	Phénomènes électrocinétiques	19
1.4	Le procédé de dépôt par électrophorèse (EPD)	19
1.4.1	Chronologie et applications	19
1.4.2	Définitions et fondamentaux	21
1.4.3	Mécanismes proposés	22
1.4.4	Modélisation de la cinétique de dépôt	25
1.5	Vers l'utilisation du procédé EPD en milieu aqueux	30
1.5.1	Problèmes intervenants en milieux aqueux	30
1.5.2	Stratégies pour limiter les phénomènes d'électrolyse	31
1.5.3	EPD sous champs électriques modulés	32
1.5.4	Le cas du mode pulsé	35
1.6	Positionnement du sujet	42
1.7	Conclusion du premier chapitre	44

1.1 Introduction

Pour rappel, les travaux présentés dans ce manuscrit sont en collaboration avec la start-up française ITEN, spécialisée dans le micro-stockage d'énergie. Ce premier chapitre a pour objectif de définir les limites de l'étude. Les thématiques abordées dans ce chapitre bibliographique sont illustrées dans le résumé graphique présenté dans la **Figure 1.1**.

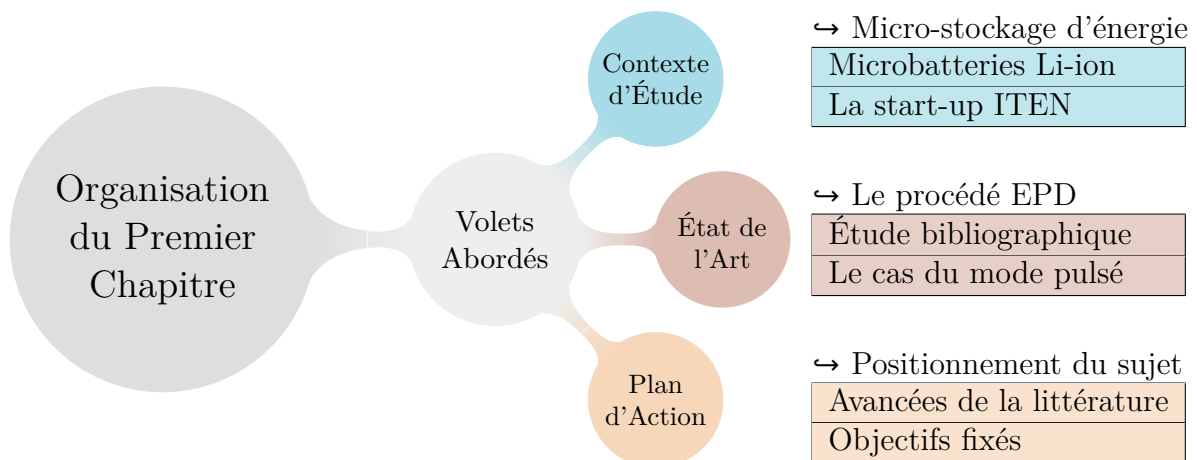


Figure 1.1 : Résumé graphique des points abordés dans le premier chapitre.

1.2 Contexte du micro-stockage d'énergie chez ITEN

La miniaturisation des dispositifs électroniques au cours des dernières années a entraîné une demande de dispositifs de micro-stockage d'énergie dans de nombreux domaines. Pour répondre à ces besoins, la start-up ITEN s'est lancée en 2011 dans la recherche et le développement de microbatteries¹ au lithium.

Tout comme une batterie, une microbatterie (MB) est un accumulateur électrochimique qui convertit réversiblement de l'énergie chimique en énergie électrique. De par son format extrêmement réduit (cf. **Figure 1.2 a**), elle peut être directement intégrée sur un circuit électronique sous forme de composant CMS (Composant Monté en Surface) sous réserve de pouvoir être soudée. Une MB présente en général une épaisseur de seulement quelques centaines de micromètres, une surface de quelques mm² à quelques cm² et se présente sous la forme d'un empilement de couches minces. Hormis les couches protectrices, isolantes ou les collecteurs de courant, trois couches sont considérées comme « actives » à savoir : **i** une électrode positive (anode en convention charge), **ii** un électrolyte (en général solide) et **iii** une électrode négative (cathode en convention charge) [1]. Une micrographie MEB vue en coupe de l'architecture d'un prototype de microbatteries ITEN est présentée dans la **Figure 1.2 b**.

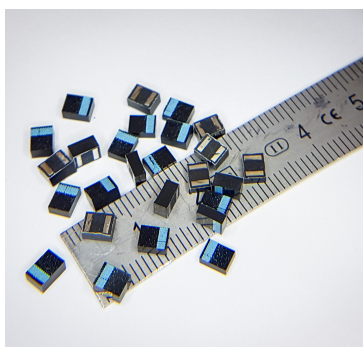
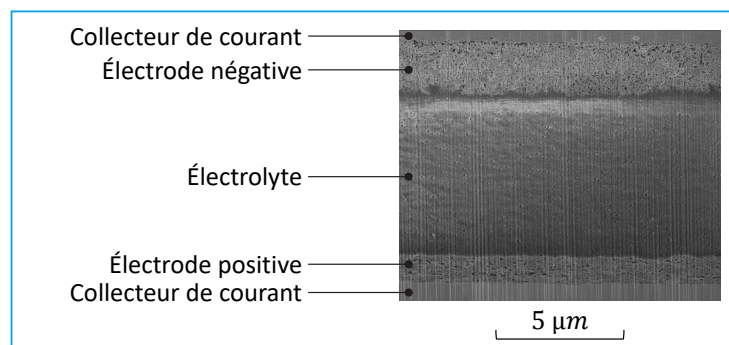
**a****b**

Figure 1.2 : **a** Prototypes de microbatteries (MB) ITEN ; **b** Micrographie en microscopie électronique à balayage (MEB) vue en coupe de l'architecture d'un prototype de MB ITEN.

¹**Remarque :** les termes « microbatterie » ou « batterie » désignent des accumulateurs électrochimiques, c'est-à-dire des dispositifs capables d'emmagasiner de l'énergie et de la restituer.

Ces MB constituent une nouvelle catégorie de composants, non seulement à mêmes de remplacer les condensateurs et piles « bouton », en proposant des gains en performance, en coût, et en terme d'éco-conception, mais également de permettre le développement de nouveaux objets électroniques en intégrant un composant unique de gestion de l'énergie qui peut stocker une grande quantité d'énergie, comme une batterie, et délivrer des courants forts, comme un condensateur. La gamme actuelle de produits ITEN s'illustre par des caractéristiques inédites résumées dans le **Tableau 1.1**.

Tableau 1.1 : Caractéristiques de la gamme actuelle de MB ITEN.

Critères	Caractéristiques
Performances	<ul style="list-style-type: none"> ↔ Forte densité énergétique : 70 Wh/L ↔ Forts courants délivrés : jusqu'à 150 mA ↔ Recharge ultra-rapide : 80 % en 5 minutes
Dimensions	↔ Format miniature : entre 8 et 14 mm ²
Sécurité	<ul style="list-style-type: none"> ↔ Pas de risque d'inflammation ↔ Pas de matériaux toxiques
Écologie	<ul style="list-style-type: none"> ↔ 1000× moins de matières premières que les piles boutons ↔ Se recycle comme n'importe quel composant électronique

À terme, ITEN a vocation à s'adresser au marché de l'électronique en général. Les premiers prospects commerciaux concernent des applications dans les domaines suivants : l'internet des objets et les capteurs connectés pour des applications de suivi logistique, de maisons et bâtiments intelligents, de métrologie et de maintenance prédictive d'équipements ; les cartes à puce biométriques ; l'électronique dite « *Wearable* » pour concevoir des accessoires intelligents et connectés et des produits de réalité augmentée ; les accessoires de *smartphone* et d'ordinateurs tels que des stylets connectés ; les dispositifs médicaux de type implants (DMIA), patches et gélules connectées, glucomètres ; ou encore l'automobile (notamment les capteurs de pression des pneumatiques).

Les MB développées par ITEN utilisent la technologie lithium-ion. Basée sur le principe dit « *Rocking-Chair* », les deux électrodes dans la configuration Li-ion constituent des matériaux hôtes des ions lithium qui peuvent être échangés de manière réversible en un mouvement de bascule entre les cycles de charge et de décharge. Ainsi,

en substituant le lithium métallique utilisé auparavant comme anode par un matériau d'insertion du lithium (technologie dite « lithium-métal »), cette technologie, lauréate du prix Nobel de chimie en 2019, a marqué un tournant en termes de durée de vie en cyclage et de sécurité des batteries conventionnelles (pas de formation de dendrites et d'emballement thermique) [2]. Dans le cas des MB, l'utilisation d'un électrolyte solide suffit à empêcher la formation de dendrites. Néanmoins, la configuration lithium-ion est tout de même privilégiée en raison d'une trop grande réactivité du lithium métallique pour des applications industrielles [1].

Finalemment, ITEN a opté pour des matériaux d'intercalations du lithium pour les électrodes constitutives des MB. Typiquement LiMn_2O_4 (LMO) en tant que matériau d'insertion cathodique (reconnu pour son potentiel élevé ainsi que pour l'abondance et la nature non toxique du manganèse) et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) en tant que matériau d'insertion anodique (réputé pour sa très faible variation volumique lors des cycles de charge et de décharge, qualifié de « zero-stain »).

De manière générale, la mise en forme d'électrodes céramiques sous forme de couches minces suit une progression en trois étapes : **i** la préparation d'une suspension colloïdale stable soit par dispersion d'une poudre dans un solvant à l'aide d'un dispersant ou directement par synthèse (ex. : sol-gel, solvothermale, etc.), **ii** la mise en forme du matériau selon un procédé défini et **iii** le séchage et la densification. Chaque étape est déterminante puisqu'elle va directement influencer sur les propriétés finales des électrodes et par conséquent sur les performances des MB. Dans le cas d'ITEN, des suspensions de nanoparticules de LMO et de LTO sont déposées sous la forme d'un film mince par un procédé d'électrophorèse (EPD). Les notions de suspensions et de dépôt par électrophorèse sont décrites plus en détails dans les sections suivantes.

1.3 Description d'une suspension colloïdale

Une suspension colloïdale est caractérisée par un mélange de deux phases : une phase solide (des colloïdes, i.e. des particules dont au moins une dimension présente une taille comprise entre 1 nm et 1 μm) dispersée dans une phase liquide appelée en général solvant. Un des exemples les plus anciens de suspension colloïdale industrielle

est l'encre de chine. Des particules de noir de carbone sont dispersées dans de l'eau et de la gomme arabique assure la stabilité colloïdale. De nombreux exemples du quotidien peuvent également être qualifiés de suspensions colloïdales comme par exemple le lait.

1.3.1 Charge électrique de surface d'oxydes en milieu aqueux

Les céramiques oxydes (ex. : Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , etc.) de formule générale M_xO_y , avec $\text{M}^{(\frac{2y}{x})+}$ le cation métallique, présentent à leurs surfaces des groupements $\text{M}-\text{O}$, qui, en milieu aqueux, vont avoir tendance à s'hydrater afin de compléter leur coordinence (cf. **Figure 1.3**) [3].

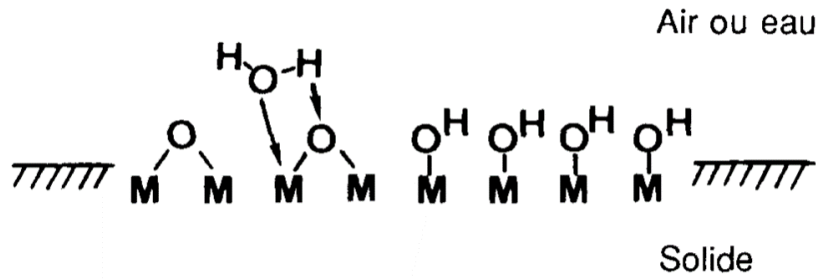


Figure 1.3 : Représentation schématique de la chimisorption de molécules d'eau sur une surface d'oxyde. *D'après [3].*

La surface de l'oxyde est alors constituée de groupements hydroxyles $\text{M}-\text{OH}$ dont le caractère amphotère confère des propriétés acido-basiques qui sont fonction du pH. Dans le cas de l'oxyde de silicium (SiO_2), qui sera étudié par la suite, ces propriétés acido-basiques sont gouvernées par les réactions (1.1) et (1.2) et leurs constantes d'équilibre associées.



avec $[\text{H}_\text{S}^+]$ la concentration locale de protons soumis au potentiel électrique ψ_0 à la surface, $[\text{H}_\text{S}^+] = [\text{H}^+] \exp(-e\psi_0/kT)$ avec $[\text{H}^+]$ la concentration de protons dans la solution.

La densité N_S totale des sites de surface peut alors s'écrire selon l'équation (1.3) :

$$N_S = [\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+] + [\equiv\text{Si}-\text{OH}] + [\equiv\text{Si}-\text{O}^-] \quad (1.3)$$

Les fortes interactions entre l'oxyde et les molécules d'eau induisent un effet structurant à l'interface oxyde/solution à l'origine d'une charge de surface σ_0 . Cette charge de surface dépend de la nature du matériau ainsi que du pH. En particulier, pour une valeur spécifique de pH, appelée point de charge nulle (PCN), les sites de surface sont sous la forme M-OH et la charge de surface $\sigma_0 = 0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Le PCN peut se calculer en utilisant l'équation (1.4). Il dépend de la nature du matériau et permet de caractériser l'acidité de la surface. En effet, la liaison O-H de l'ensemble M-OH sera d'autant plus faible que la liaison M-O sera forte, c'est-à-dire que M est petit et polarisant. Typiquement, le cation Si^{4+} est plus petit que le cation Al^{3+} , ce qui explique un PCN plus faible pour SiO_2 (compris entre 2 et 4) que pour Al_2O_3 (compris entre 6 et 9) par exemple.

$$\text{PCN} = \frac{1}{2} (pK_+^0 + pK_-^0) \quad (1.4)$$

Ainsi, selon le pH du milieu, la charge de surface pourra être positive (M-OH₂⁺ si pH < PCN) ou négative (M-O⁻ si pH > PCN). Plus le pH sera élevé, plus la surface de l'oxyde aura tendance à perdre des protons H⁺ et donc à être chargée négativement. Une représentation schématique est donnée dans la **Figure 1.4**.

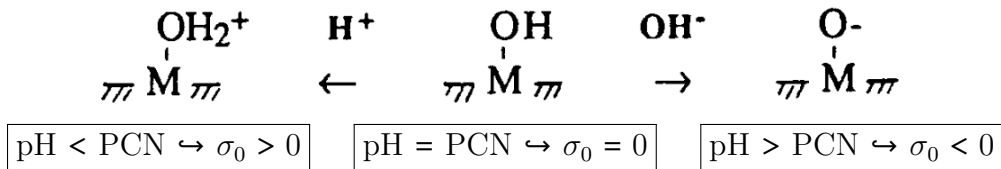


Figure 1.4 : Représentation schématique de la chimie de surface d'un oxyde en fonction du pH. D'après [3].

1.3.2 Interface oxyde/solution : modèle de la triple-couche

L'environnement ionique à l'interface oxyde/solution est décrit par le modèle dit de la triple-couche proposé par **Helmholtz**, **Gouy** et **Chapman** et complété par **Stern**. Une représentation schématique est présentée dans la **Figure 1.5** [3].

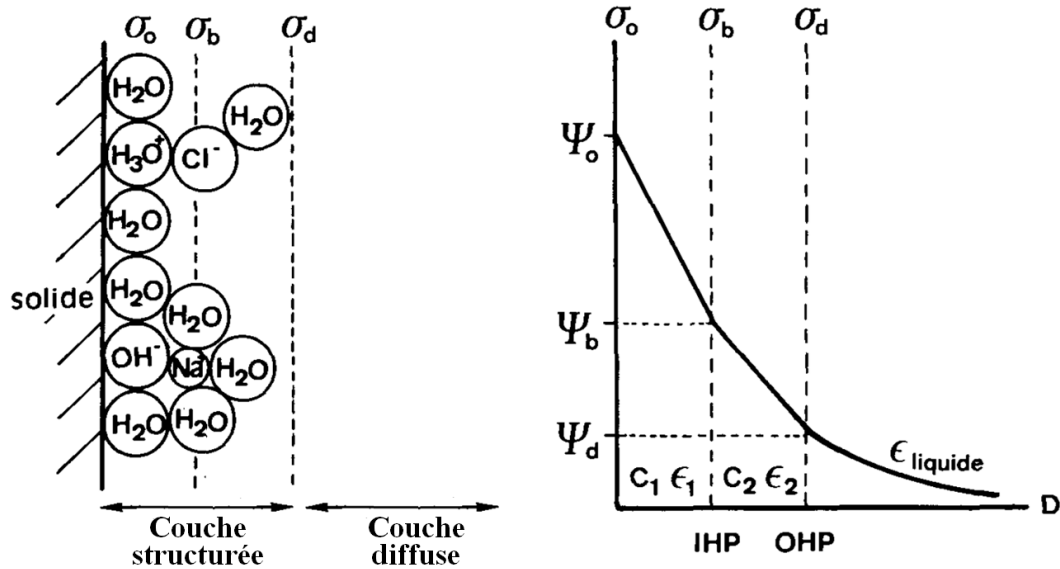


Figure 1.5 : Représentation schématique de l'interface oxyde/solution indiquant (à gauche) la localisation des espèces chargées sur des plans idéalisés et (à droite) la décroissance du potentiel en fonction de la distance à la surface. Les plans d'importance (IHP et OHP), les charges de surface et les potentiels électrostatiques correspondants sont indiqués. D'après [3].

L'effet structurant à l'interface oxyde/solution qui est à l'origine de la charge de surface σ_0 entraîne par la même occasion l'apparition d'un potentiel électrostatique ψ_0 à la surface de l'oxyde. À proximité de la surface, les contre-ions (ions de charge opposée à celle de la surface) vont partiellement écranter la charge dans un plan moyen, b , ou plan interne de Helmholtz (IHP). Ce plan, représenté par la charge de surface σ_b et le potentiel ψ_b , est situé à une distance de l'ordre du rayon ionique des ions adsorbés. Les co-ions (ions de même charge que celle de la surface) sont quant à eux situés dans un second plan, le plan externe de Helmholtz (OHP), selon un potentiel de couche diffuse ψ_d ou potentiel de Stern. Ces deux plans (IHP et OHP) constituent une zone compacte où le solvant est très fortement structuré appelée couche de Stern. Au-delà

de la couche de Stern, une troisième couche (couche diffuse de Gouy-Chapman) permet d'assurer la neutralité. Les contre-ions sont toujours attirés électrostatiquement pour compenser la charge de surface tandis que les co-ions sont repoussés.

Les densités de charge surfaciques σ_0 , σ_b et σ_d (en C.m^{-2}), toujours dans l'exemple de SiO_2 , s'expriment selon les équations (1.5), (1.6) et (1.7) :

$$\sigma_0 = \frac{F}{S}([\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+] + [\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+\text{A}^-] - [\equiv\text{Si}-\text{O}^-] - [\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{C}^+]) \quad (1.5)$$

$$\sigma_b = \frac{F}{S}[\equiv\text{Si}-\text{O}^-\text{C}^+] - [\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+\text{A}^-] \quad (1.6)$$

$$\sigma_d = \frac{F}{S}[\equiv\text{Si}-\text{O}^-] - [\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+] \quad (1.7)$$

Avec F la constante de Faraday $F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$, S l'aire totale des particules (en $\text{m}^2.\text{L}^{-1}$), [...] les concentrations en site chargées (en mol.L^{-1}) avec A^- celle des anions en solution et C^+ celle des cations en solution.

Au sein de la couche de Stern, en assimilant les différentes zones à l'association en série de condensateurs électriques, les charges σ_0 et σ_b peuvent être reliées aux potentiels électriques associés ψ_0 et ψ_b au moyen de capacités interfaciales selon les équations (1.8) et (1.9). Ces notions de capacités interfaciales seront utiles par la suite (cf. paragraphe **1.4.4.2**).

$$\psi_0 - \psi_b = \frac{\sigma_0}{C_1} \quad (1.8)$$

$$\psi_d - \psi_b = \frac{\sigma_d}{C_2} \quad (1.9)$$

avec C_1 la capacité de la zone située entre la surface et l'IHP et C_2 la capacité de la zone située entre l'IHP et l'OHP.

La couche diffuse peut également être assimilée à un condensateur de capacité $C_d = \varepsilon\kappa$ pour lequel les deux armatures sont distantes de κ^{-1} . Cette distance, appelée « longueur de Debye-Hückel » et notée $\lambda_D = \kappa^{-1}$, est assimilée à l'épaisseur de la couche diffuse (zone électriquement perturbée). Il s'agit en réalité de la distance à laquelle le potentiel décroît de $\frac{\psi_d}{\exp(1)} = \frac{\psi_d}{2,718}$, avec ψ_d le potentiel électrique au niveau

de l'OHP. Elle s'exprime par la relation (1.10) et dépend donc principalement des propriétés de la suspension (pH, force ionique...).

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_m RT}{2000 F^2 I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

avec ε_m la permittivité du milieu (en F.m⁻¹), R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température absolue (en K), F la constante de Faraday ($F = 96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$) et I la force ionique (en mol.L⁻¹), $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i$, avec z_i la valence de l'ion i et C_i sa concentration.

Le potentiel électrique au plan de cisaillement à l'interface entre la couche de Stern et la couche diffuse, qui marque la frontière entre eau structurée et eau liquide, est appelé le potentiel zêta ζ . La valeur du pH à laquelle le potentiel zêta s'annule est appelée point isoélectrique (PIE). Il est mesuré expérimentalement à travers la mobilité électrophorétique des particules (cf. **Chapitre 2**). Le PIE est à distinguer du PCN, le premier correspondant à un équilibre des charges positives et négatives, le deuxième à une charge de surface nulle ($\sigma_0 = 0 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$).

1.3.3 Nature des interactions au sein d'une suspension : stabilité colloïdale

Une suspension est considérée comme stable lorsque la phase solide reste dispersée de façon homogène dans la phase liquide. Dans le cas contraire, il y a une séparation des phases avec la phase solide qui sédimente et l'apparition d'un surnageant. La stabilité d'une suspension s'évalue en fonction du temps. Une suspension stable reste dispersée longtemps (plusieurs semaines ou mois) ; si un sédiment apparaît, sa hauteur est faible. À l'inverse, une suspension instable sédimente rapidement et la hauteur du sédiment est élevée. Typiquement, lorsque les particules ont des potentiels zêta supérieurs à +25 mV ou inférieurs à -25 mV, la suspension est considérée stable. La stabilité colloïdale dépend avant tout des interactions qui existent entre les particules.

Dans le cas idéal de particules sphériques, dures, monodisperses et de même nature, la stabilité colloïdale d'une suspension est expliquée par la théorie DLVO (**Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek**) [4, 5], illustrée dans la **Figure 1.6**.

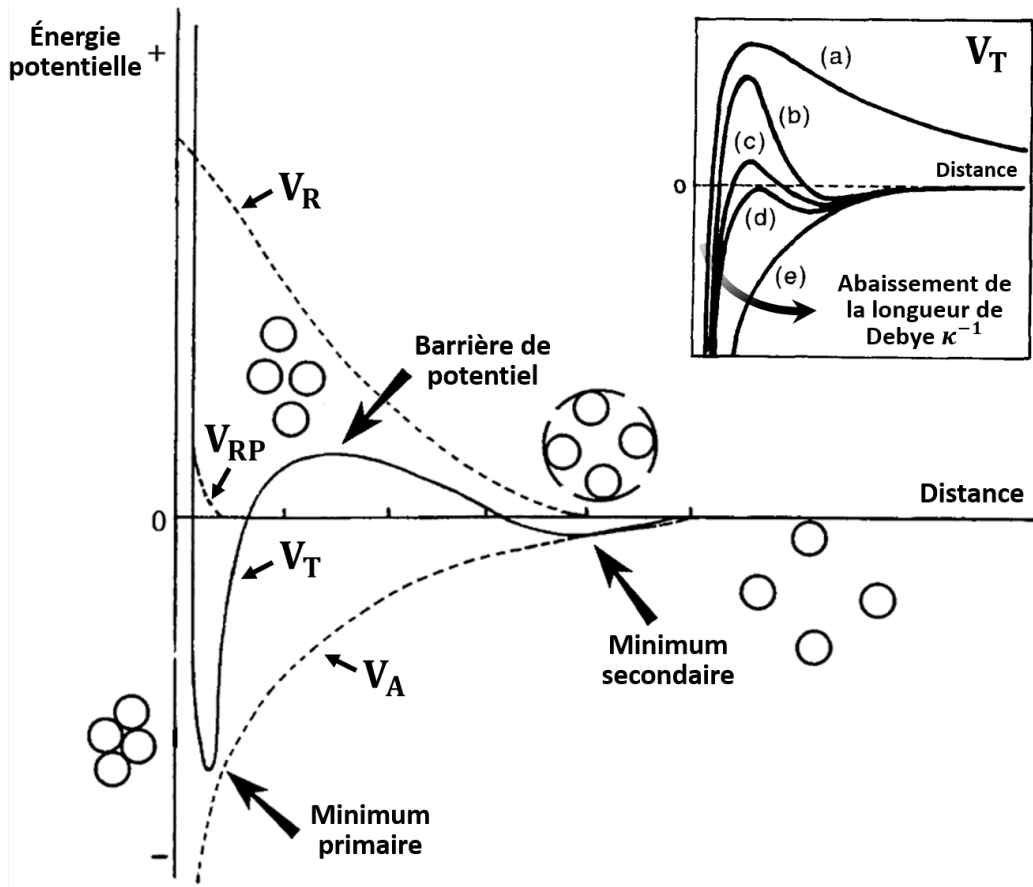


Figure 1.6 : Diagramme schématique de l'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire prévu par la théorie DLVO avec V_R , V_A , V_{RP} et V_T respectivement les énergies répulsive, attractive, répulsive polymérique et totale, d'après [6]. Zoom sur V_T en fonction des conditions physico-chimiques de la suspension (pH, force ionique) et donc de l'épaisseur de la longueur de Debye κ^{-1} : (a) Les surfaces se repoussent fortement ; (b) les surfaces sont en équilibre stable dans le minimum secondaire s'il est assez prononcé ; (c, d) les surfaces, en équilibre instable, donnent lieu à une aggrégation limitée et une floculation lente des particules et (e) les surfaces s'attirent fortement et les particules floculent rapidement, d'après [3].

La théorie DLVO considère que les interactions qui existent au sein d'une suspension sont dues à deux contributions : **i** répulsive, due aux interactions entre les doubles-couches électrostatiques et **ii** attractive, due aux fluctuations dipolaires à l'échelle moléculaire (forces de van der Waals). La stabilité colloïdale est alors déterminée par l'énergie totale du système V_T qui peut être vue comme la somme des énergies potentielles répulsives V_R et attractives V_A . Les expressions associées à ces énergies sont disponibles dans l'Annexe A. D'après la **Figure 1.6**, pour des distances élevées

(au-delà de 100 nm), les particules n'interagissent pas entre elles en raison des faibles valeurs de V_R et V_A . Les particules sont alors bien dispersées et la suspension est stable. Lorsque les particules s'approchent l'une de l'autre (distance interparticulaire autour de 60 nm) un minimum secondaire apparaît lié à des forces attractives qui l'emportent sur les forces répulsives. Les particules sont alors dans un état agrégé réversible. Pour une distance interparticulaire de l'ordre de 20 nm, ce sont les forces répulsives qui prédominent et une barrière de potentiel apparaît. Enfin, si cette barrière est franchie, les particules s'agrègent mais cette fois de manière irréversible [6].

Ainsi, la stabilité colloïdale de la suspension va être conditionnée par la hauteur de cette barrière de potentiel. Plus la charge nette (ou potentiel zêta) des particules sera élevée, plus la barrière de potentiel à franchir sera élevée. À l'inverse, un solvant de faible permittivité, une concentration en électrolyte élevée ou encore une force ionique élevée vont réduire cette barrière. En particulier, à partir d'une certaine concentration d'électrolyte appelée concentration critique de coagulation (ccc), la barrière énergétique devient nulle : il n'y a plus de répulsion de nature électrostatique entre les particules et la cinétique de coagulation des particules n'est plus contrôlée que par la diffusion des particules dans le milieu dispersif.

Toutefois, en pratique, la barrière de potentiel est souvent trop faible et il est donc nécessaire, notamment dans le cas de suspensions de matériaux céramiques, de faire appel à des polymères pour assurer la stabilité colloïdale de la suspension. Dans ce cas, l'énergie potentielle totale V_T représentée dans la **Figure 1.6** ne présente plus que le minimum secondaire. Le minimum primaire est empêché grâce à la répulsion polymérique qui évite le contact des particules à des courtes distances [7]. Ainsi, l'expression de l'énergie potentielle totale V_T s'écrit alors selon l'équation (1.11) avec V_{RP} l'énergie répulsive polymérique.

$$V_T = V_R + V_A + V_{RP} \quad (1.11)$$

En fonction du matériau et des propriétés recherchées, la stabilisation polymérique peut se faire de différentes façons : **i** le greffage de polymères neutres (ex. : PEG) en surface des particules empêche le contact des particules par encombrement **stérique** ;

ii le greffage de polymères chargés (ex. : polyélectrolytes) cumule les effets électrostatiques et stériques par effet dit **électrostérique** ; **iii** la présence de polymères libres en solution repoussent les particules par **déplétion**. Une représentation schématique de ces voies de répulsions polymériques est présentée dans la **Figure 1.7**.

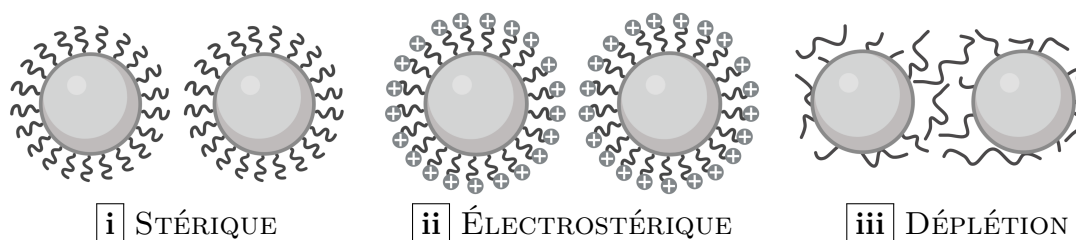


Figure 1.7 : Représentation schématique des voies de stabilisation polymérique : **i** stérique, **ii** électrostérique et **iii** déplétion. Inspiré de [8].

1.3.4 Phénomènes électrocinétiques

Une conséquence de l'existence de charges électriques à la surface des particules est que, sous l'effet d'un champ électrique extérieur, des phénomènes dits électrocinétiques peuvent intervenir. Les deux principaux sont **i** l'électroosmose qui correspond au mouvement du liquide par rapport au solide lors de l'application d'un champ électrique et **ii** l'électrophorèse résultant du déplacement du solide (particules chargées) par rapport au liquide sous l'effet d'un champ électrique. En pratique, ces effets peuvent intervenir de manière simultanée. Toutefois, le procédé EPD sur lequel nous allons nous focaliser par la suite fait principalement intervenir l'électrophorèse.

1.4 Le procédé de dépôt par électrophorèse (EPD)

1.4.1 Chronologie et applications

Le procédé de dépôt par électrophorèse (EPD) remonte à 1807 lorsque le scientifique allemand **Reuss** observe la migration de particules d'argile dans l'eau sous l'effet d'un champ électrique. C'est du moins ce qui semblait ressortir de la littérature, jusqu'à ce que **Biscombe** en 2017 examine de manière critique les contributions de plusieurs auteurs à la découverte de phénomènes électrocinétiques [9]. Les preuves suggèrent que **Reuss** aurait en fait découvert indirectement le phénomène d'électroosmose vu

précédemment. Toutefois, ce serait le chimiste français **Gautherot**, qui, en 1801, aurait observé un phénomène d'électrophorèse se produisant sur des particules d'oxyde de zinc migrant vers une plaque en argent [9].

Néanmoins, la première utilisation concrète du procédé EPD n'a lieu qu'en 1933 lorsque le dépôt de particules de tungstène et de thorine (ThO_2) sur une cathode en platine est breveté aux États-Unis par **Harsanyi** [10]. En 1940, l'EPD de matériaux céramiques se répand peu à peu notamment grâce aux travaux de **Hamaker** [11]. Depuis, le procédé reçoit une attention croissante et ne compte pas moins de 500 publications par an depuis 2012 (cf. **Figure 1.8 a**).

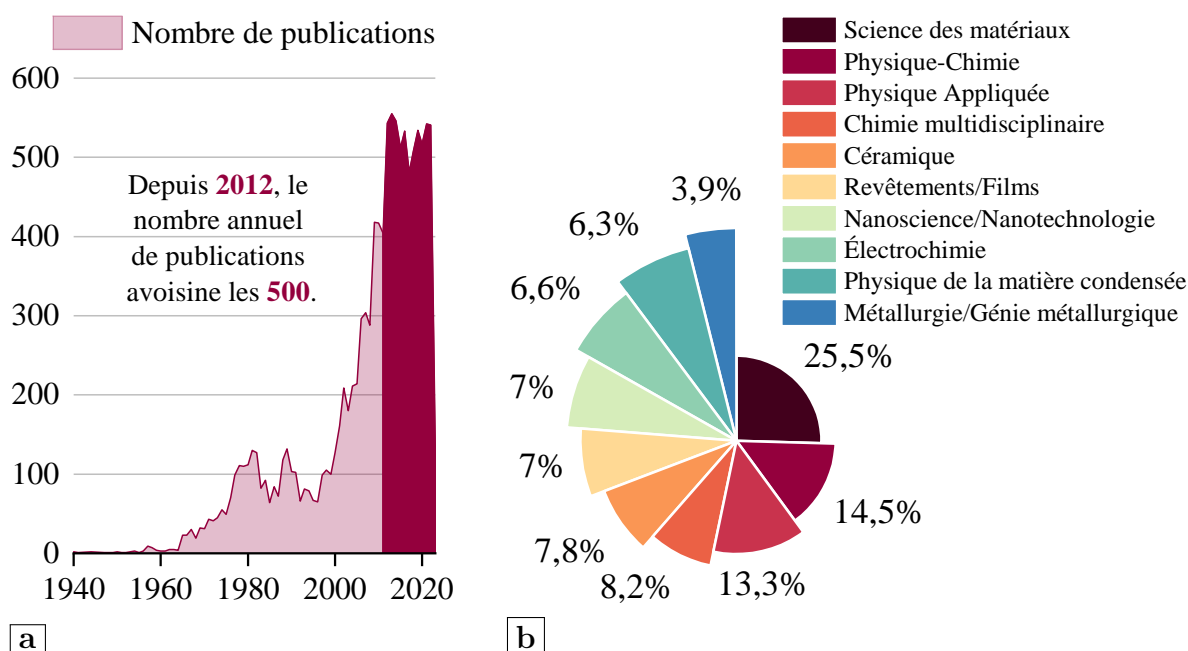


Figure 1.8 : **a** Évolution du nombre de publications relatives au dépôt par électrophorèse de 1940 à 2023. D'après SciFinder (mot clé : *Electrophoretic deposition*). **b** Domaines de recherche dans lesquels le procédé EPD est utilisé. D'après Web of Science (mot clé : *Electrophoretic deposition*).

Le procédé EPD est reconnu à la fois par les académiciens et les industriels et ce dans divers domaines de recherche (cf. **Figure 1.8 b**). L'EPD a été utilisé avec succès dans l'industrie automobile pour des peintures anticorrosives [12], en électronique pour des revêtements de filaments de tungstène par de l'alumine [13], pour créer des films protecteurs épais de silice [14, 15], pour des piles à combustibles [16] ou encore dans le domaine biomédical pour rendre des prothèses métalliques biocompatibles

grâce à des revêtements en hydroxyapatite [17]. Cette liste non exhaustive montre ce réel engouement pour ce procédé qui peut s'expliquer par sa facilité d'emploi, sa compatibilité avec divers matériaux (métaux, céramiques, polymères) ou encore son efficacité sans pareil sur des substrats de formes complexes.

1.4.2 Définitions et fondamentaux

Ces précédents litiges historiques sur l'origine de l'EPD auront permis de mettre en évidence que pour définir rigoureusement ce procédé, il convient à juste titre de distinguer tout d'abord ce qui est de l'électrophorèse et ce qui n'en est pas [18]. Hélas, le terme d'électrodéposition est souvent utilisé à tort pour englober à la fois les dépôts dits électrolytiques (ELD) et électrophorétiques (EPD) [19, 20]. Un examen des principales différences entre ces deux procédés dans le **Tableau 1.2** montre que ces deux techniques sont pourtant très différentes. Alors que l'ELD implique des espèces ioniques en solution pour former des dépôts de faibles épaisseurs, l'EPD concerne des particules en suspension permettant de réaliser des dépôts épais.

Tableau 1.2 : Différences majeures entre les dépôts électrolytiques (ELD) et électrophorétiques (EPD) [21].

Caractéristiques	ELD	EPD
Espèces considérées	Ions	Particules
Milieu considéré	Solution	Suspension
Solvant privilégié	Aqueux	Organiques
Conductivité requise	Élevée	Faible
Vitesse de dépôt	10^{-3} à $1 \mu\text{m}/\text{min}$	1 à $10^3 \mu\text{m}/\text{min}$
Épaisseur de dépôt	10^{-3} à $10 \mu\text{m}$	1 à $10^3 \mu\text{m}$

Le dépôt par électrophorèse désigne donc l'électromigration de particules chargées au sein d'une suspension stable sous l'effet d'un champ électrique. Selon la charge des particules, le terme cataphorèse (resp. anaphorèse) sera attribué à des particules chargées positivement (resp. négativement) migrants vers la cathode (resp. l'anode). Trois étapes fondamentales schématisées dans la **Figure 1.9** interviennent au cours du procédé EPD : **i** la migration électrophorétique des particules vers l'électrode de dépôt de charge opposée, **ii** l'adhésion des particules sur l'électrode de dépôt et enfin **iii** l'accumulation de particules sur le dépôt de particules déjà existant, c'est-à-dire la croissance du dépôt.

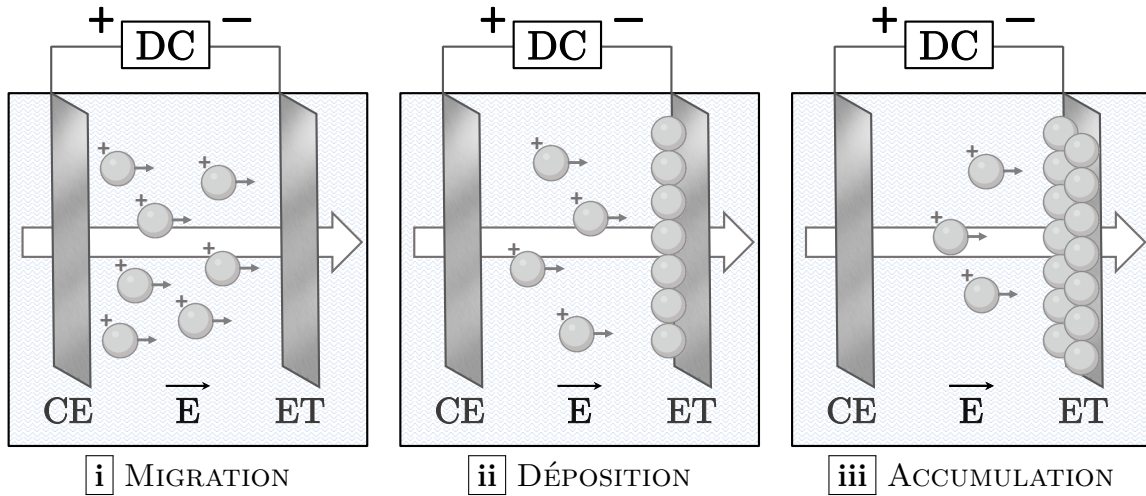


Figure 1.9 : Représentation schématique du processus de dépôt par électrophorèse illustrant : **i** la migration électrophorétique des particules vers l'électrode de dépôt de charge opposée, **ii** l'adhésion des particules sur l'électrode de dépôt et **iii** l'accumulation de particules sur le dépôt de particules déjà existant. *Dans les schémas, les électrodes sont désignées par CE pour la contre-électrode et ET pour l'électrode de travail. Inspiré de [8].*

1.4.3 Mécanismes proposés

Le procédé EPD a beau être relativement simple à mettre en œuvre en pratique, il n'en reste pas moins un procédé complexe dans sa phénoménologie. De tels articles intitulés « Electrophoretic deposition — mechanisms, myths and materials » suffisent pour comprendre que la communauté EPD n'a pas toujours été d'accord sur les mécanismes qui régissent ce procédé [22]. Peu surprenant lorsque d'une étude à une autre, le matériau déposé, le substrat, le milieu (organique ou aqueux) diffèrent ou encore que des additifs (liants, stabilisants) sont potentiellement utilisés.

Les mécanismes de dépôt par EPD ont été discutés dans de nombreuses publications [18, 22, 23]. Il en ressort que parmi les trois étapes du procédé EPD identifiées précédemment, l'étape **i** de migration électrophorétique est plutôt bien comprise. En revanche, les étapes **ii** et **iii** le sont moins et les questions suivantes subsistent. Pour commencer, pour quelle raison les particules se déposent sur l'électrode de dépôt ? Ensuite, pourquoi les particules suivantes vont adhérer à cette première couche et participer à la croissance du dépôt ?

Le premier mécanisme a été proposé par **Hamaker** et **Verwey** en 1940 [24]. Ils soutiennent que le dépôt par électrophorèse est comparable à un phénomène de sédimentation. Partant d'une suspension stable, le champ électrique permet aux particules de migrer jusqu'à l'électrode de charge opposée puis le dépôt se forme par l'accumulation de particules due à la pression exercée les unes sur les autres. **Koelmans** et **Overbeek** ajoutent cependant que le mécanisme de **Hamaker** et **Verwey** décrit uniquement l'accumulation de particules (interaction particule-particule) mais ignore l'effet ionique parallèle et les réactions aux électrodes [25]. Ces auteurs proposent alors un mécanisme électrochimique basé sur la théorie DLVO : un dépôt par électrophorèse se forme en raison d'une floculation des particules due tout d'abord à l'augmentation de la concentration en électrolyte puis à la coagulation des particules due à un abaissement du potentiel zêta. Néanmoins, il a été reporté dans la littérature que des dépôts de particules pouvaient être obtenus sur des membranes semi-perméables placées entre la cathode et l'anode, excluant ainsi l'hypothèse qu'une augmentation locale de la concentration en électrolyte était nécessaire à la formation des dépôts par EPD [26]. **Grillon et al.** proposent quant à eux une neutralisation de la charge des particules au contact de l'électrode de dépôt [27]. Toutefois, ce mécanisme à lui seul n'est pas suffisant pour expliquer toutes les étapes du dépôt. En effet, il pourrait expliquer l'étape de déposition, c'est-à-dire de formation de la première couche (interaction particule-électrode) mais il n'explique pas l'étape de croissance du dépôt (interaction particule-particule). De plus, il serait alors nécessaire que le dépôt formé soit conducteur pour qu'un transfert de charge s'effectue à l'interface dépôt/électrolyte. Par ailleurs, la formation de dépôts sur des membranes va également à l'encontre d'un mécanisme de neutralisation de la charge. Finalement, un mécanisme étendu de la théorie DLVO, illustré dans la **Figure 1.10**, a été proposé par **Sarkar** et **Nicholson** [23]. Lors de l'électromigration d'une particule vers l'électrode de charge opposée, le nuage ionique entourant cette même particule est le résultat d'une distorsion. Lorsque celle-ci se déplace vers l'électrode de dépôt, l'excès de co-ions réagit avec les contre-ions présents et la double couche se déforme. La particule suivante ayant subi le même processus se rapproche de la précédente par des forces de van der Waals plus attractives et conduit à la coagulation et au dépôt. Ce mécanisme

est pour l'instant le plus soutenu dans la littérature même si quelques corrections ont été apportées par la suite. **De** et **Nicholson** ont développé un modèle qui suggère qu'une déplétion ionique des protons à l'interface cathode/solution induit localement une augmentation du pH [28]. Cette augmentation du pH de surface, initialement égal à celui du *bulk*, vers le point isoélectrique (PIE) induit alors un abaissement du potentiel zêta et conduit ainsi à la coagulation des particules.

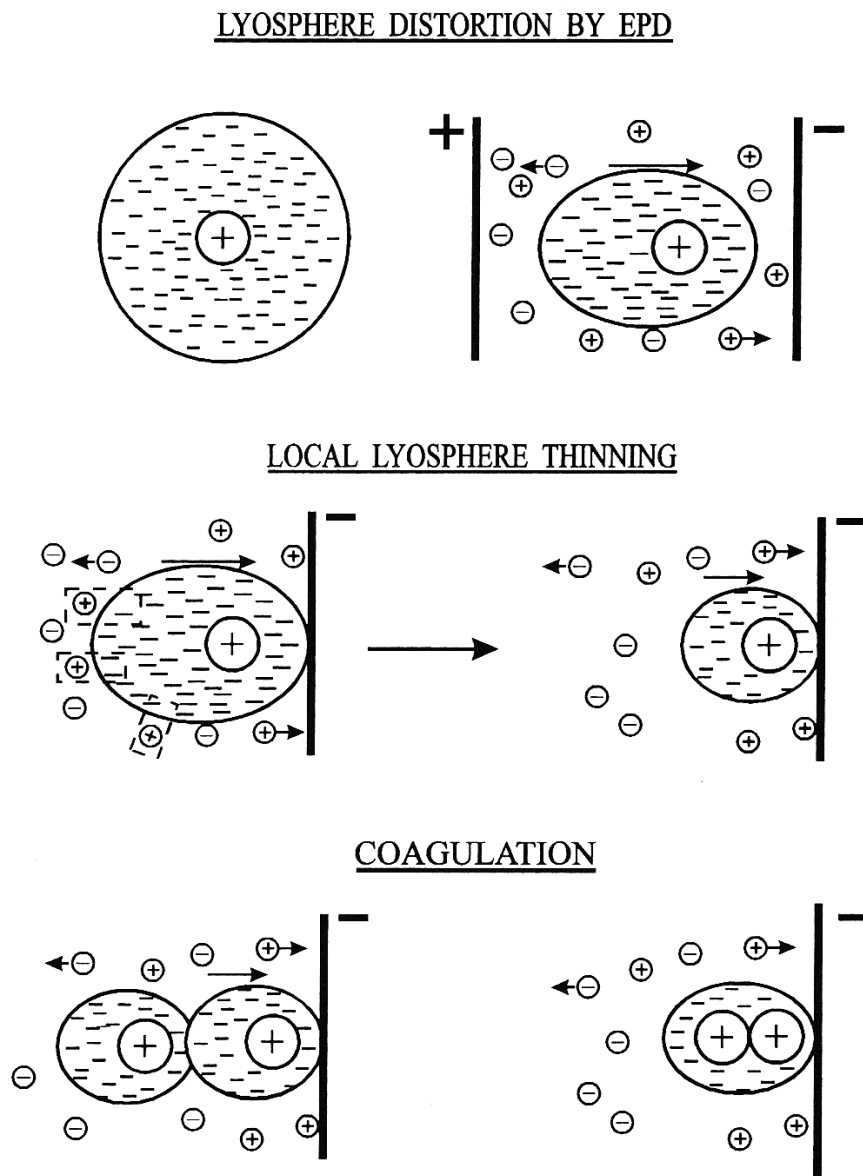


Figure 1.10 : Schéma du mécanisme de dépôt par électrophorèse proposé par **Sarkar** et **Nicholson** [23].

Enfin, il a été rapporté par **Bouyer** et **Foissy** [29] et **Shane et al.** [30] que l'effet de sels tels que les sels d'aluminium ou de magnésium peuvent induire une phase hydroxyde respectivement $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ au niveau de l'électrode de dépôt par cataphorèse. La création de ces phases due à une augmentation locale du pH a été confirmée par des mesures de courant [29]. Ces phases peuvent alors servir de ciment permettant aux particules d'adhérer plus facilement à l'électrode de dépôt.

1.4.4 Modélisation de la cinétique de dépôt

1.4.4.1 Modèles semi-empiriques

Afin de contrôler l'épaisseur des dépôts par électrophorèse, il est nécessaire de s'intéresser à la cinétique de dépôt. En règle générale, la cinétique de dépôt par électrophorèse est gouvernée par des lois semi-empiriques exprimant l'évolution temporelle du gain de masse (rendement) en fonction des paramètres du système [19, 31]. Ces approches bien que simplifiées arrivent néanmoins à capter l'essentiel de la phénoménologie de l'EPD. Ainsi, les cinétiques de déposition sont gouvernées par les paramètres physico-chimiques de la suspension (mobilité électrophorétique, potentiel zêta, conductivité...) et par l'intensité du champ électrique E imposé dans la cellule.

Le premier modèle cinétique par EPD a été proposé par **Hamaker** [11] en 1940. Il suppose que le rendement Δm_{Ham} (en g.cm^{-2}) déposé au terme d'un temps donné t (en s) s'exprime selon l'équation (1.12) suivante :

$$\Delta m_{Ham} = C_s \mu E t \quad (1.12)$$

avec C_s : la concentration de la suspension en (g.cm^{-3}), μ la mobilité électrophorétique des particules (en $\text{m}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) et E le champ électrique appliqué (en V.cm^{-1}).

Il faut bien préciser que cette loi, qui a pu être vérifiée expérimentalement à plusieurs reprises dans la littérature, n'est valable qu'à condition de considérer les différents paramètres de l'équation (1.12) constants au cours du processus de déposition. Plus particulièrement, la concentration de la suspension C_s doit être suffisamment grande au regard de la masse déposée, et le champ électrique E dans la suspension ne doit pas diminuer aux dépens du champ électrique au voisinage des deux électrodes.

Un modèle plus général, prenant en compte l'évolution de la concentration en particules dans la suspension a ensuite été proposé par **Sarkar** et **Nicholson** [23]. Ces auteurs intègrent aussi un facteur d'efficacité de déposition $f_e \leq 1$. Selon ces auteurs le cas particulier où $f_e = 1$, c'est-à-dire lorsque toutes les particules arrivant en surface du substrat adhèrent au dépôt, n'est atteint qu'avec des suspensions stables, c'est-à-dire pour des valeurs de potentiel zêta élevées. La masse dm de particules déposées sur un élément de surface dS pendant un temps dt est alors donnée par l'équation (1.13) :

$$\int dm = \iint f_e u dS C_S(t) dt \quad (1.13)$$

avec u la vitesse moyenne des particules. Cette vitesse moyenne correspond au produit de la mobilité électrophorétique moyenne des particules μ par le champ électrique $E(t)$. Les auteurs déclinent cette approche pour calculer l'évolution de la masse déposée au cours du processus EPD en modes galvanostatique (courant imposé) et potentiostatique (potentiel imposé), corrélant ainsi la diminution de la vitesse de dépôt au cours du temps (parfois observée expérimentalement) aux diminutions de la concentration en particules ou du champ électrique dans la suspension.

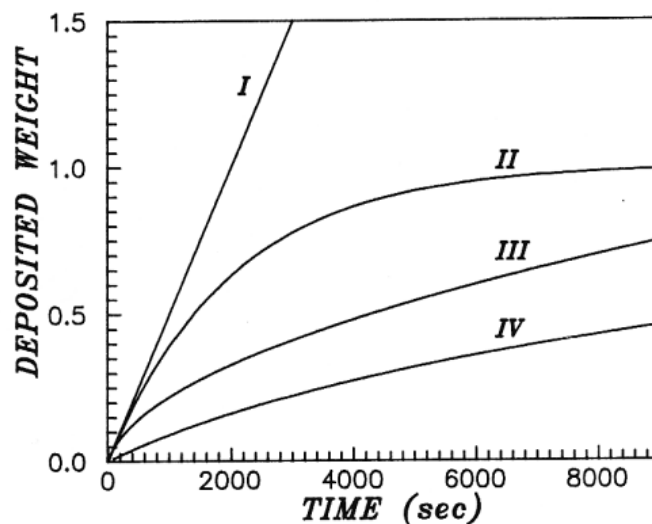


Figure 1.11 : Évolution de la fraction massique de dépôt en fonction du temps en conditions de : **I** courant constant et concentration constante, **II** courant constant et concentration variable, **III** tension constante et concentration constante et **IV** tension constante et concentration variable. D'après [23].

Comme on peut le voir **Figure 1.11**, en mode galvanostatique la masse déposée est une fonction linéaire du temps si la concentration en particules est constante (courbe **I**), alors qu'elle tend vers une valeur limite fonction de la concentration initiale en particules si cette concentration diminue (courbe **II**). En mode potentiostatique la diminution de la vitesse de dépôt peut quant à elle résulter de l'augmentation de la résistance supplémentaire induite par le dépôt si la concentration en particules est constante (courbe **III**) mais aussi des effets cumulés de la résistance de dépôt et de la baisse de la concentration si celle-ci diminue (courbe **IV**).

D'un point de vue pratique, on constate que la plupart des travaux sont réalisés dans des conditions où la masse déposée reste négligeable par rapport à la masse de particules présentes initialement dans la suspension (hypothèse d'une concentration constante), la tension étant maintenue constante aux bornes de la cellule. Dans ces conditions la connaissance de la composante résistive liée au dépôt est primordiale car son augmentation peut se traduire par une diminution du champ électrique dans la solution au cours du processus EPD, invalidant ainsi la loi de **Hamaker**. C'est la raison pour laquelle certains auteurs se sont appuyés aussi sur une modélisation électrique de la cellule de dépôt comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Notons enfin qu'une revue complète de ces modèles semi-empiriques dérivés de la loi de **Hamaker**, et des lois de vitesses de dépôts issues de ces modèles dans différentes conditions, a été réalisée en 2010 par **Ferrari et al.** [31].

1.4.4.2 Modèles électriques

La finalité de ces modèles électriques est de comprendre la réponse en courant (resp. en potentiel) d'une cellule EPD fonctionnant en mode potentiostatique (resp. galvanostatique). Ainsi, **van der Biest et Vandeperre** [32] et **Anné et al.** [33] ont représenté la cellule EPD (électrodes planes, parallèles et de surfaces identiques) par un circuit électrique équivalent (**Figure 1.12** **a**) à **d**) dans lequel la chute de potentiel peut s'écrire selon l'équation (1.14) :

$$U = \Delta U_{ET} + (e_d \rho_d + (d_{inter} - e_d) \rho_S) i + \Delta U_{CE} \quad (1.14)$$

avec e_d l'épaisseur de dépôt (en m), ρ_d la résistivité du dépôt (en $\Omega.m$), d_{inter} la distance interélectrodes, ρ_S la résistivité de la suspension (en $\Omega.m$), i la densité de courant (en $A.m^{-2}$) et enfin ΔU_1 et ΔU_2 respectivement les chutes de potentiel éventuelles au niveau de l'électrode de travail et de la contre-électrode (liées aux réactions électrochimiques).

Ainsi, l'approximation telle que le champ électrique dans la suspension est égal à la tension appliquée divisée par la distance inter-électrode n'est valable que dans le cas particulier où les chutes de potentiel aux voisinages des deux électrodes ainsi que celle liée au dépôt peuvent être négligées devant U . En réalité, la contribution n'est pas uniquement résistive mais également capacitive. **Baldisseri *et al.*** [34] ont proposé un modèle prenant en compte les réactions électrochimique aux interfaces, sous la forme d'une résistance de transfert de charge, ainsi que des effets capacitifs liées aux capacités de doubles couches aux électrodes (mais qui pourraient tout aussi bien décrire un comportement capacitif global prenant en compte la double couche ainsi que le dépôt) (**Figure 1.12 d**). Sans que les auteurs ne déterminent expérimentalement les valeurs de ces paramètres électrochimiques, ils démontrent tout de même que ce modèle est le plus cohérent avec l'allure de transitoires de courant obtenus en mode potentiostatique mais également en mode *ac* comme nous le verrons dans la **section 1.5.4**.

1.4.4.3 Modèles numériques

Les modèles présentés précédemment ne peuvent pas être appliqués lorsqu'il faut tenir compte de la non-uniformité du champ électrique au voisinage de l'électrode (effets de bord au niveau de l'électrode de dépôt), ou de son évolution au cours du dépôt du fait d'une chute de potentiel supplémentaire dans le dépôt. De plus, ils ne tiennent pas compte de facteurs géométriques comme les caractéristiques de la cellule de dépôt qui n'est pas systématiquement symétrique et constituée d'électrodes planes, parallèles et de mêmes surfaces. Par ailleurs, ces modèles ne sont pas adaptés en milieu aqueux où la contribution faradique à la surface de l'électrode peut jouer un rôle important si la tension imposée est grande par rapport à la tension thermodynamique de décomposition de l'eau. Ces problèmes peuvent alors limiter le développement de l'EPD pour des

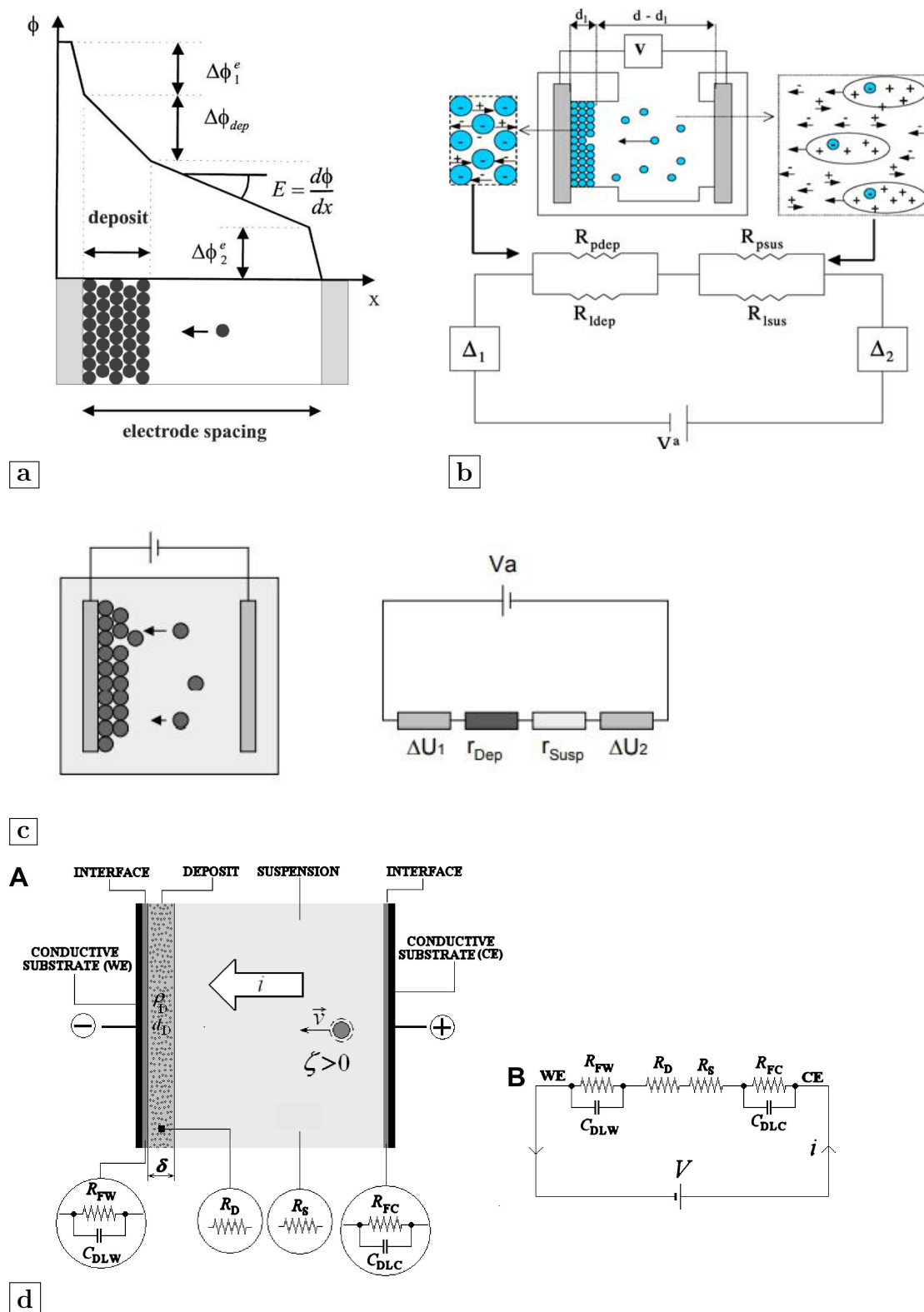


Figure 1.12 : Représentation schématique de la cellule EPD sous la forme d'un circuit électrique équivalent. D'après **a** [32], **b** [35], **c** [33] et **d** [34].

applications industrielles. Le recours à la modélisation mécanistique et à la simulation numérique, moins approximatives que les approches analytiques, peut s'avérer d'un apport précieux pour lever ces verrous techniques.

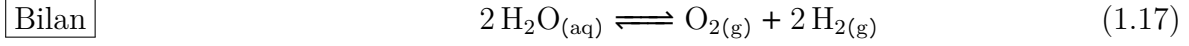
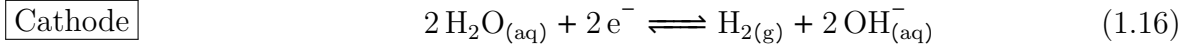
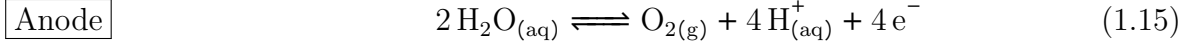
La plupart des approches mécanistiques mettent l'accent sur un aspect bien particulier des phénomènes physiques impliqués en EPD. Par exemple, la modélisation par la méthode des éléments discrets (DEM) s'intéresse aux conditions de coagulation des particules près de l'électrode [36], la simulation en dynamique brownienne s'intéresse à l'influence des interactions inter-particules type van der Waals sur la morphologie des dépôts [37], ou encore la méthode des éléments finis (FEM) permet de simuler le transport des particules [38]. En particulier, la méthode des éléments finis peut s'avérer très intéressante. En plus de pouvoir adapter le modèle à une géométrie de cellule spécifique, la possibilité de coupler le transport de masse à l'électrochimie dans une approche multiphysique ouvre la voie à une description phénoménologique complète et multi-échelle du processus EPD. Le modèle de **Pascall *et al.*** [38] sera repris plus en détails dans le **Chapitre 2**.

1.5 Vers l'utilisation du procédé EPD en milieu aqueux

Habituellement, les dépôts électrophorétiques sont réalisés sous un régime de polarisation en courant ou tension continu(e) dit(e) *dc* (pour direct current) dans un milieu colloïdal non aqueux. Cependant, pour des applications industrielles notamment pour ITEN, l'eau est préférée comme solvant en raison de sa faible toxicité, inflammabilité et impact sur l'environnement. Toutefois, l'utilisation de suspensions aqueuses est source de plusieurs problèmes.

1.5.1 Problèmes intervenants en milieux aqueux

Compte tenu du domaine limité de stabilité électrochimique de l'eau, fonction des surtensions d'électrode, le procédé EPD à partir de suspensions aqueuses est susceptible d'entraîner des dégagements gazeux à l'anode (oxygène) et à la cathode (hydrogène) selon les équations (1.15), (1.16) et (1.17) :



Il est nécessaire de noter également que ces réactions électrochimiques influencent fortement le pH à la surface de l'électrode, entraînant une acidification et une alcalinisation respectivement dans des conditions anodiques et cathodiques. Ces dégagements gazeux susceptibles d'intervenir en mode *dc* sont préjudiciables pour les propriétés des dépôts avec soit la présence de porosité non désirée, soit une adhérence partielle du dépôt sur le substrat. Nous verrons ici quelques méthodes mises au point dans la littérature pour lutter contre ces problèmes en milieu aqueux.

1.5.2 Stratégies pour limiter les phénomènes d'électrolyse

Différentes stratégies ont été proposées dans la littérature pour limiter voire éviter les phénomènes d'électrolyse. Elles peuvent être classées en deux catégories : une première pragmatique **[i]** éviter l'incorporation des bulles dans le dépôt et une deuxième plus drastique **[ii]** qui remonte à la source du problème, éviter la production des bulles, c'est-à-dire empêcher que les réactions électrochimiques (1.13) et (1.14) aient lieu.

Dans la catégorie **[i]**, une première stratégie consiste à placer une membrane [26] ou un moule [39, 40] poreux perméable aux ions entre l'anode et la cathode, divisant ainsi la cellule EPD en deux compartiments (cf. **Figure 1.13 a**). Les particules dont la taille est supérieure aux pores de la membrane se déposent sur celle-ci, tandis que les ions traversent les pores de la membrane pour se recombinaer au niveau des électrodes et former des bulles. La distance suffisante qui sépare la membrane des électrodes permet la formation de dépôts sans piqûres. Cependant, l'inconvénient majeur est que le matériau est déposé sur la membrane et non sur l'électrode de dépôt. Une deuxième stratégie consiste à ajouter des composés capables d'absorber les gaz formés, en l'occurrence des composés nitrés [41] pour l'hydrogène, ou de l'hydroquinone [42] pour l'oxygène. Enfin, l'utilisation de substrats en palladium (Pd) en tant qu'électrode de dépôt a

permis de produire des dépôts d'alumine/zircone sans piqûres (cf. **Figure 1.13 b**) en absorbant l'hydrogène atomique formé [43, 44].

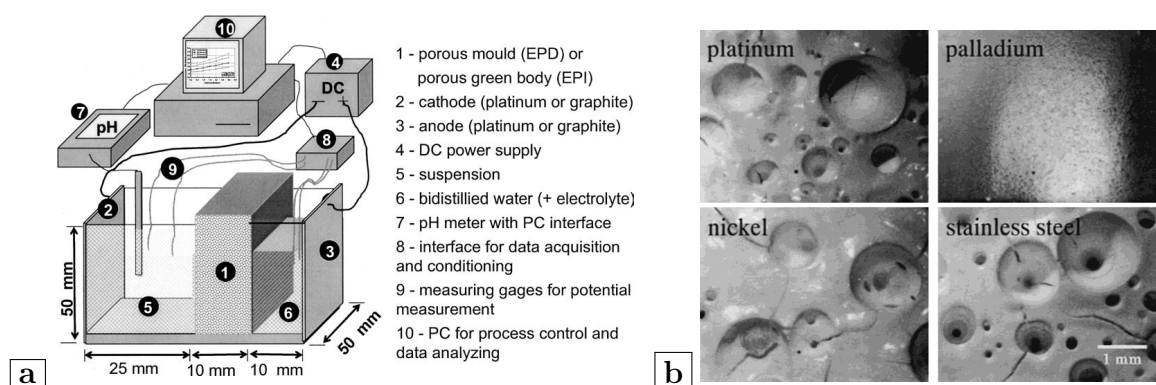


Figure 1.13 : **a** Montage expérimental du procédé EPD à partir de suspensions aqueuses en utilisant deux compartiments séparés par un composé poreux. *D'après [40].* **b** Micrographies de la surface de dépôts d'alumine/zircone par EPD sur différents substrats. *L'absence de piqûres est constatée pour le substrat en palladium. D'après [43].*

Dans la catégorie **ii**, une première approche consiste à opérer à des tensions inférieures à la tension thermodynamique d'électrolyse de l'eau ($U = 1,23 \text{ V}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Néanmoins, l'utilisation de faibles tensions conduit à de faibles cinétiques de dépôts et donc de faibles épaisseurs [40, 45]. Une autre approche consiste à utiliser des anodes solubles par exemple une électrode de dépôt en zinc (Zn) [46]. En exploitant le meilleur pouvoir réducteur de Zn par rapport à H_2O , l'oxydation du zinc en ions zinc limite l'oxydation de l'eau en oxygène. Toutefois, la contamination du dépôt par le zinc métallique peut restreindre cette approche. Une autre stratégie qui est plutôt un compromis est de travailler dans un solvant mixte (mélange eau/alcool) en essayant de minimiser le pourcentage d'alcool tout en limitant l'électrolyse [7]. Mais, une dernière stratégie qui semble la plus adaptée au regard des contraintes liées à la fabrication par EPD de matériaux ou de couches minces en milieu 100 % aqueux consiste à utiliser des champs électriques dits modulés, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

1.5.3 EPD sous champs électriques modulés

Passée en revue par Ammam [45] et Chávez-Valdez et Boccaccini [47], cette stratégie permettant de diminuer la contribution faradique (réduction ou oxydation

de l'eau) dans une plage de fréquences spécifique, est utilisée depuis de nombreuses années dans le domaine des dépôts électrolytiques par courants pulsés pour limiter la formation d'hydrogène gazeux durant le dépôt [48]. Ainsi pour le procédé EPD, un faible dégagement d'hydrogène (resp. d'oxygène) permet d'obtenir des dépôts cataphorétiques (resp. anaphorétiques) denses sans défauts (piqûres résultant de la formation de bulles de gaz) à partir de suspensions aqueuses de particules chargées positivement (resp. négativement). À l'inverse du mode *dc* pour lequel la polarisation est constante, sous un champ électrique modulé la polarisation varie en fonction du temps. Différents types de signaux peuvent être appliqués et sont illustrés schématiquement dans la **Figure 1.14**.

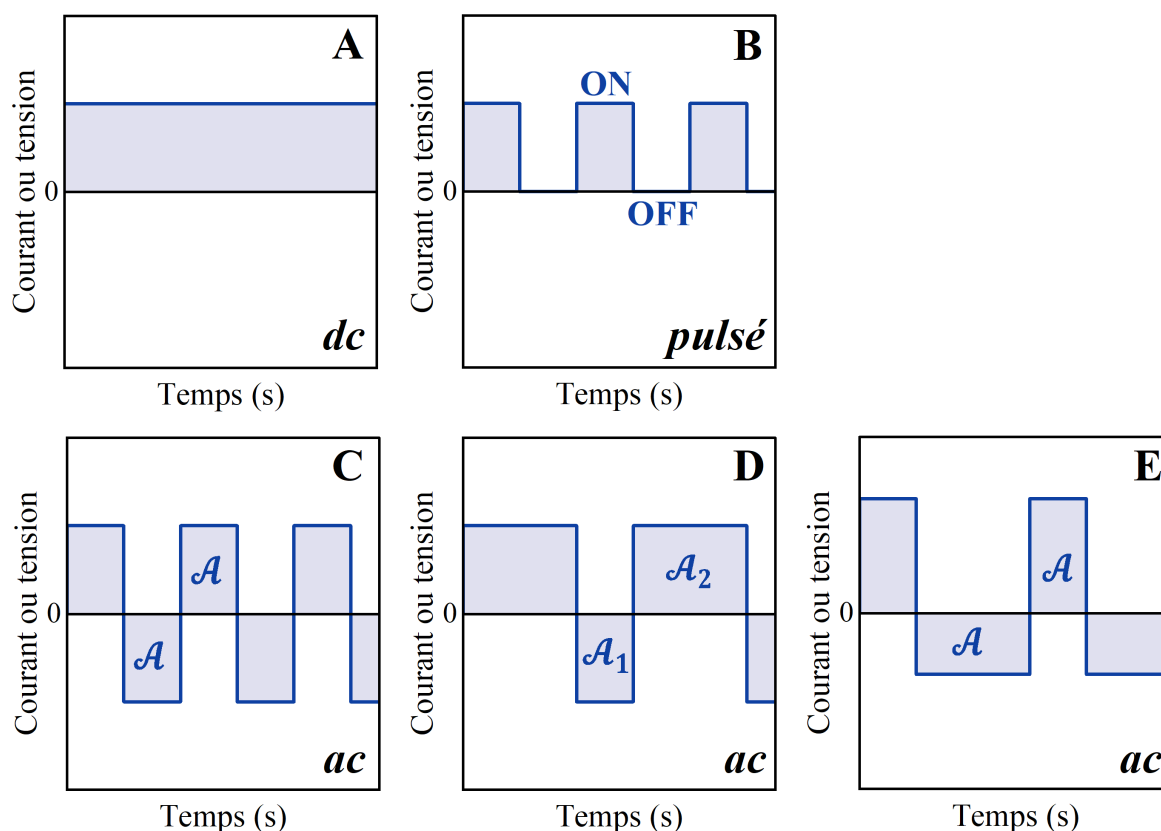


Figure 1.14 : Représentation des signaux sous champs électriques modulés : **A**) mode *dc*, **B**) mode pulsé, **C**) mode *ac* symétrique avec résultante globale de polarisation nulle, **D**) mode *ac* symétrique avec résultante globale de polarisation non nulle et **E**) mode *ac* asymétrique avec résultante globale de polarisation nulle. D'après [45].

La première catégorie de champs électriques modulés est le mode pulsé (**Figure 1.14 B**) qui est très proche du mode *dc* (**Figure 1.14 A**) à la seule différence que le signal

pulsé alterne des durées de polarisation ON et OFF de manière continue sans changer le signe de polarisation. Ainsi, en modifiant les durées de polarisation ON et OFF ou encore le rapport des durées ON et OFF (rapport cyclique), il est alors possible de limiter la formation de bulles ou bien la coalescence des bulles entre-elles. La seconde catégorie de champs électriques modulés concerne les modes *ac* qui consistent cette fois-ci à inverser la polarité des électrodes lors de l'expérience. Trois types de signaux *ac* sont répertoriés. Le premier (**Figure 1.14 C**) est un signal symétrique classique avec une durée ON égale à la durée OFF et avec une résultante globale de polarisation nulle (i.e. la somme des aires des parties positives et négatives est nulle). Les deux autres signaux sont asymétriques avec d'un côté une résultante globale de polarisation nulle (**Figure 1.14 E**) et de l'autre côté non nulle (**Figure 1.14 D**).

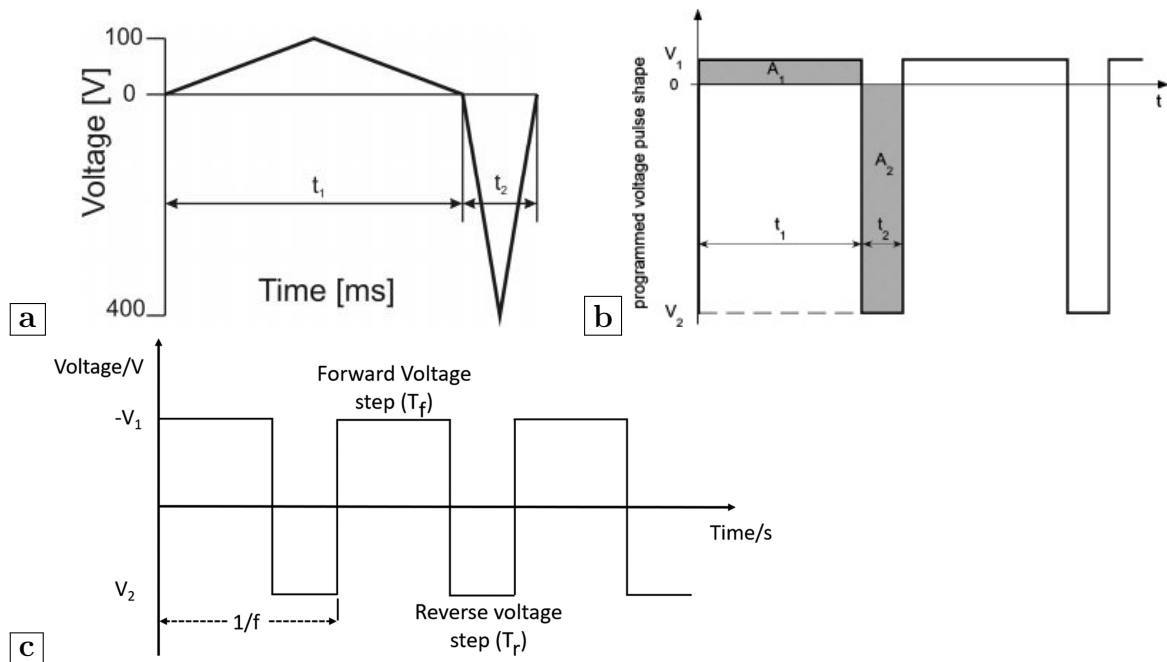


Figure 1.15 : Exemples de signaux en mode *ac*. D'après **a** [49], **b** [50], et **c** [51].

Grâce à une optimisation préalable (exclusivement empirique) du signal *ac* avec des signaux tels que ceux présentés dans la **Figure 1.15**, des dépôts d' Al_2O_3 [49, 50], de BaTiO_3 [52], de GDC ($\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{1,95}$) [51, 53], de SiC [54, 55] ou encore de TiO_2 [56] ont été rapportés dans la littérature. Néanmoins, les modes *ac* sont plus complexes à mettre en œuvre car ils nécessitent d'optimiser d'autres paramètres tels que la forme, la symétrie et la fréquence du signal. De plus, l'inversion de polarité au cours du dépôt

peut induire un détachement des particules de l'électrode de dépôt. C'est pourquoi par la suite nous nous limiterons au cas du mode pulsé.

1.5.4 Le cas du mode pulsé

La revue d'**Ammam** [45] en 2012 présente trois avantages majeurs de la stratégie en mode pulsé : **i** une diminution significative de la coalescence des bulles générées par électrolyse, **ii** une réduction de l'agrégation des particules et enfin **iii** une faible variation de pH près de l'électrode. Une revue des études rapportées dans la littérature en courant et en tension pulsé(e) est présentée dans le **Tableau 1.3** avec les conditions utilisées par les auteurs.

Le groupe de **Besra et al.** [57–60] est, à notre connaissance, le premier à avoir utilisé des régimes pulsés pour réaliser des dépôts denses sans piqûres par EPD en milieu aqueux. Ces auteurs ont largement contribué au développement de cette stratégie autant dans les expériences menées que dans la compréhension des mécanismes mis en jeu. À travers leurs différentes études en courant et en tension pulsé(e), ils ont tenté d'apporter des réponses à **i** la physique régissant la migration des particules vers l'électrode de dépôt pendant les durées de polarisation OFF et **ii** l'origine de la réduction des piqûres par l'application d'un régime pulsé.

À cette première question, les auteurs ont observé à l'aide d'un appareil de microélectrophorèse vidéo que les particules continuent à se déplacer pendant quelques secondes supplémentaires après avoir coupé l'alimentation avant de finalement se stabiliser. Ils en ont donc déduit que le transport des particules lors des temps OFF est dû à l'inertie de mobilité initiée par les temps ON. Concernant la deuxième interrogation, les auteurs ont obtenu au cours de leurs études les dépôts présentés dans la **Figure 1.16**. Que ce soit en courant ou en tension pulsé(e), ils ont observé qu'en diminuant la durée de pulse, le nombre de piqûres ainsi que leur diamètre diminue. En effet, pour des durées de pulses très courtes (typiquement $t_p < 1$ ms), la réaction électrochimique de formation de gaz en surface n'a pas le temps de se faire, ce qui empêche la coalescence des bulles micro et nanométriques produites et donc la formation de piqûres dans le dépôt.

Tableau 1.3 : Revue des études par EPD en milieu aqueux en courant et en tension pulsé(e) et conditions utilisées par les auteurs. *Les symboles sont explicités dans la Liste des Abréviations. La revue des études qui concernent SiO₂ est traitée plus tard dans le Tableau 1.4.*

Courant pulsé

Matériau déposé	Électrode de dépôt	d_{inter} (cm)	i (mA)	t_p (s)	Δt (min)	f (Hz)	R (%)	Date Réf.
Al ₂ O ₃ (200 nm)	Inox 316L ($S = 4 \text{ cm}^2$)	2	1 à 10	5×10^{-3} à 1	3	0,5 à 100 ^(*)	50 1 à 99	2009 [57]
Al ₂ O ₃ (200 nm)	Inox 316L ($S = 4 \text{ cm}^2$)	2	4 6	5×10^{-3} à 1	3	0,5 à 100 0,2 à 198 ^(*)	50 1 à 99	2009 [58]
Al ₂ O ₃ (200 nm)	Inox 316L ($S = 4 \text{ cm}^2$)	2	0,4	5×10^{-4} à 1	3	0,5 à 100 ^(*)	50	2010 [59]

Tension pulsée

Matériau déposé	Électrode de dépôt	d_{inter} (cm)	U (V)	t_p (s)	Δt (min)	f (Hz)	R (%)	Date Réf.
Al ₂ O ₃ (200 nm)	Inox 316L Nickel	2	20	1×10^{-2} à 1	3	0,5 à 50 ^(*)	50	2008 [60]
Al ₂ O ₃ (200 nm)	Inox 316L	2	10 à 60	5×10^{-3} 7×10^{-2}	à 3	7 à 100 ^(*)	50 1 à 99	2009 [57]
Collagène	Inox 316L	0,765 ^(*)	3 à 5	50×10^{-9} à 50×10^{-6}	5 ^(*)	1×10^4 à 1×10^7 ^(*)	20 à 50	2019 [61]
N-graphene Co ₃ O ₄ (35 nm)	(*)	(*)	25	5×10^{-3}	5	100	50	2019 [62]
Latex (50/300 nm)	Inox 316L	3	9,9 ^(*)	$6,25 \times 10^{-3}$ ^(*)	2	80	50	2010 [63]
Pt (10 nm)	Pt-Ir	(*)	5 (V/cm)	1×10^{-6}	10	(*)	50	2021 [64]
Sol hybride	AA2024	(*)	5 ^(*)	0,1 à 1×10^{-5}	40 ^(*)	1 à 1×10^4	10	2023 [65]
TiO ₂	Inox 316L	3	54	(*)	3	2,5 à 40	50	2009 [66]
TiO ₂	Inox 316L	2	4 22 40 58 76	(*)	2,5 5 7,5 10 12,5	(*)	10 30 50 70 90	2020 [67]

(*) Information non clairement mentionnée par les auteurs ou cherchée, déduite, calculée.

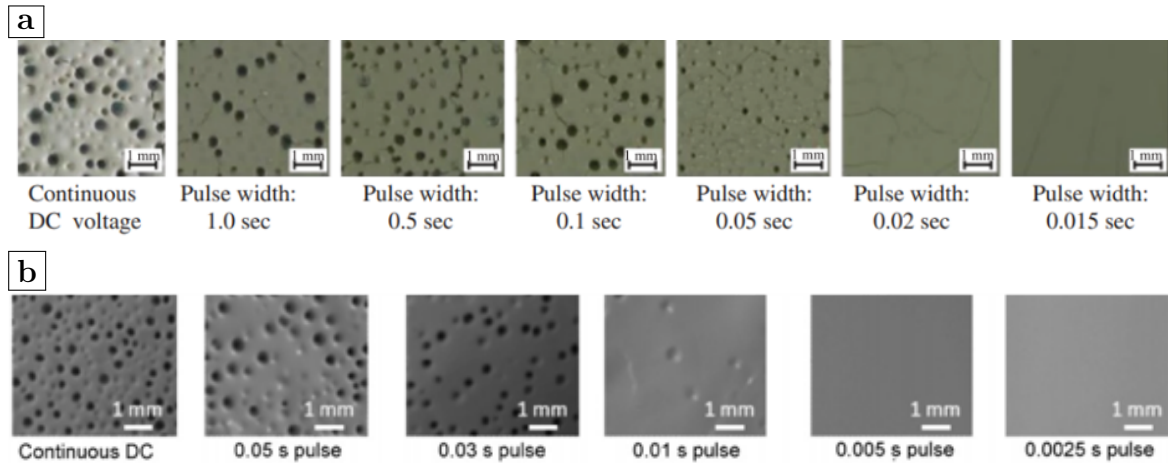


Figure 1.16 : Morphologie de la surface de dépôts d' Al_2O_3 obtenus par EPD en milieu aqueux en **a** tension pulsée ($U = 20 \text{ V}$) et **b** courant pulsé ($i = 4 \text{ mA}$ avec $S = 4 \text{ cm}^2$) en fonction de la durée de pulse. D'après [58].

Finalement, les auteurs ont identifié des zones de courants/tensions et de durées de pulse permettant d'obtenir des dépôts denses et sans piqûres d' Al_2O_3 par EPD en milieu aqueux (**Figure 1.17**).

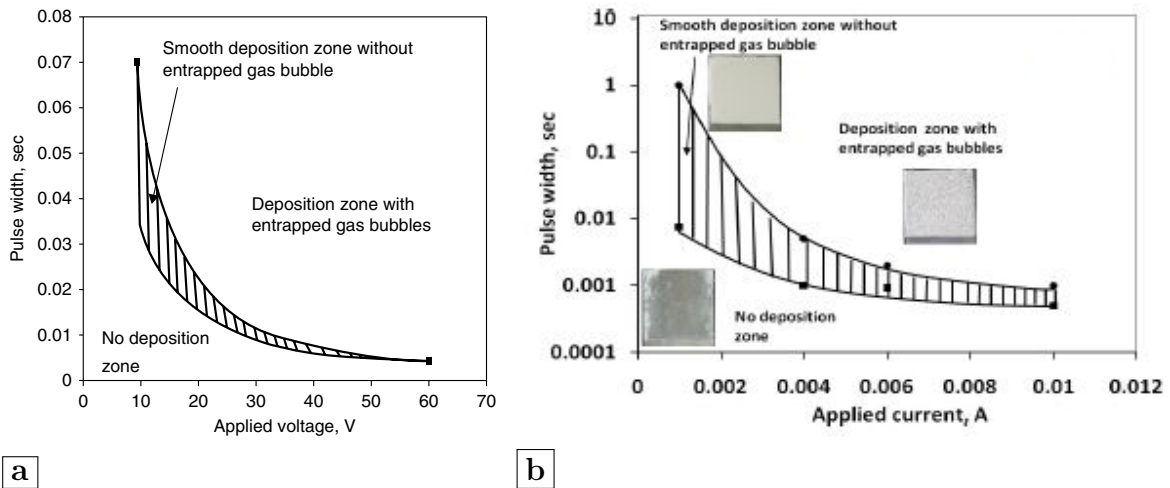


Figure 1.17 : Zone de durées de pulse et de **a** tensions et **b** courants ($S = 4 \text{ cm}^2$) permettant d'obtenir des dépôts d' Al_2O_3 sans piqûres par EPD en milieu aqueux. D'après [58].

Par ailleurs, **Besra et al.** [58] ont observé que la tension aux bornes de la cellule EPD atteint plus rapidement une valeur stationnaire pour des durées de pulses faibles au cours de dépôts en courant pulsé. À l'inverse, en augmentant la durée de pulse,

c'est-à-dire en tendant vers un régime *dc*, la tension augmente progressivement. Ils ont alors corrélé cette augmentation de tension à la présence de piqûres au sein des dépôts. À ce propos, **Hu *et al.*** [51, 53] ont enregistré l'évolution du courant en utilisant le mode *ac* illustré dans la **Figure 1.15** **[C]**. L'analyse des courants obtenus en fonction de la fréquence dans la **Figure 1.18** révèle qu'à basses fréquences ($f = 10$ et 100 Hz **Figure 1.18** **[a]** et **[b]**) le courant décroît jusqu'à atteindre un plateau (plus faible à $f = 100$ Hz qu'à $f = 10$ Hz). Puis, en augmentant la fréquence de $f = 500$ Hz à $f = 10$ kHz (**Figure 1.18** **[c]** à **[f]**), le courant décroît de moins en moins.

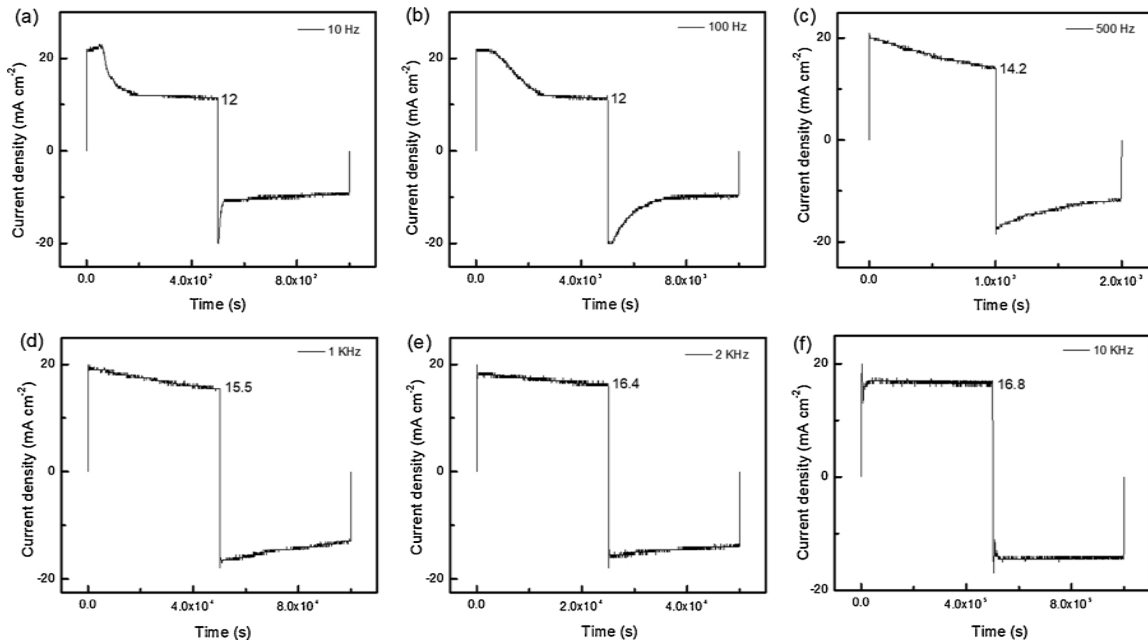


Figure 1.18 : Évolution du courant en fonction du temps sur une période en mode *ac* en fonction de la fréquence : **[a]** $f = 10$ Hz, **[b]** $f = 100$ Hz, **[c]** $f = 500$ Hz, **[d]** $f = 1$ kHz, **[e]** $f = 2$ kHz et **[f]** $f = 10$ kHz. D'après [51].

Ce courant total peut se décomposer en la somme d'un courant faradique, lié aux réactions électrochimiques d'après les équations (1.13) et (1.14), et d'un courant de charge/décharge de la capacité de double couche. En assimilant la cellule EPD à un circuit équivalent, en désignant R_s la résistance de la suspension, R_{ct} la résistance de transfert de charge à la surface des électrodes (pour la composante faradique) et C_{dl} la capacité de double couche, les auteurs ont conclu, d'après leurs résultats dans la **Figure 1.18**, qu'en mode *dc* ou à basses fréquences, la capacité se charge rapidement et

presque tout le courant passe par la résistance R_{ct} entraînant des dégagements gazeux. En revanche, en mode *ac* (extrapolable au mode pulsé), la composante capacitive du courant total l'emporte sur la composante faradique et ce d'autant plus que la fréquence augmente. À partir d'une certaine fréquence seuil ($f = 1$ kHz dans leur cas), quasiment tout le courant sert à recharger la capacité limitant ainsi l'évolution de bulles et la présence de piqûres dans les dépôts.

La part de cette composante faradique au courant total en modes *dc* et pulsé a par ailleurs fait l'objet d'une étude de **Besra *et al.*** en 2010 [59]. Ils se sont intéressés à l'évolution locale du pH dans la couche de diffusion à l'interface électrode/surface lors de l'électrolyse du filtrat d'une suspension d' Al_2O_3 (cf. **Figure 1.19**).

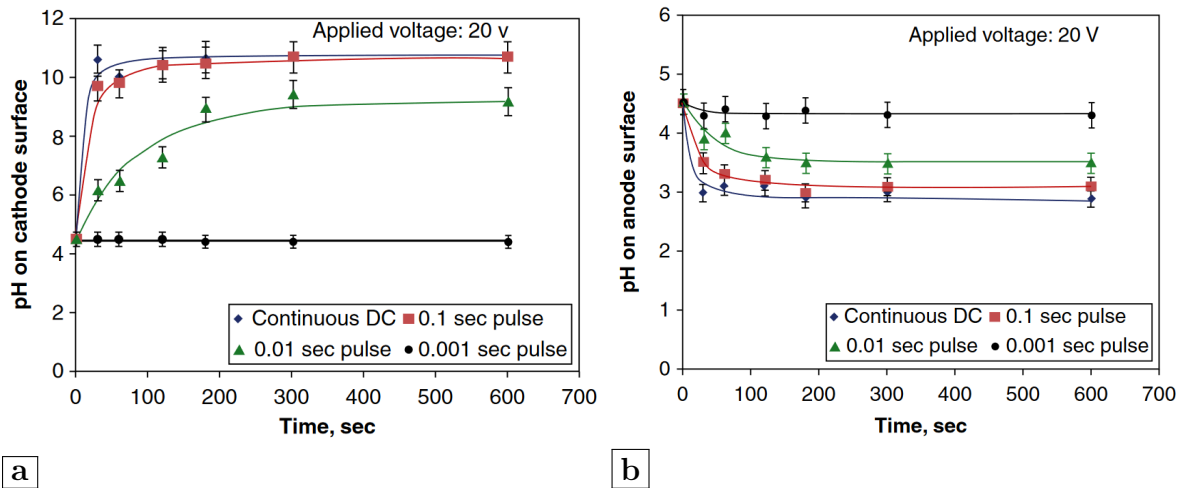


Figure 1.19 : Évolution du pH de surface mesuré lors de l'électrolyse de l'eau en modes *dc* et pulsé à l'interface **a**) cathode/solution et **b**) anode/solution. D'après [59].

Dans des conditions cataphorétiques, les auteurs ont observé une augmentation significative du pH de 4,5 (valeur initiale du *bulk*) à 10,7 en mode *dc*. En revanche, l'augmentation locale du pH devenait négligeable en diminuant la durée de pulse ($t_p < 1$ ms) suggérant une inhibition de la contribution faradique (i.e., résultant de la réaction électrochimique) lorsque la fréquence augmente au-dessus de $f = 500$ Hz ($R = 50\%$). En parallèle, les auteurs ont corrélé ces résultats aux rendements des dépôts et ont observé des rendements plus faibles en diminuant la durée de pulse, jusqu'à ne plus obtenir de dépôt au-delà de $f = 500$ Hz. Les auteurs expliquent qu'en tendant vers un mode *dc*, le pH local s'approche davantage du point isoélectrique des particules

d' Al_2O_3 mesuré par les auteurs ($\text{PIE} = 7,9$), favorisant la coagulation des particules et donc un rendement de dépôt plus important. Dans des conditions anaphorétiques, les auteurs ont observé des résultats similaires avec cette fois-ci une diminution locale du pH de 4,5 à 2,9 en mode *dc* et un pH qui ne varie plus (équivalent à celui de la solution) au-dessus de $f = 500 \text{ Hz}$ ($R = 50 \%$).

Naim et al. [63] ont déposé des particules de latex monodisperses par EPD en milieu aqueux. Ils ont observé dans la **Figure 1.20 a** que l'application d'un régime *dc* conduisait à des dépôts composés de particules agglomérées tandis que l'application d'un régime pulsé dans la **Figure 1.20 b** permettait de déposer des particules de manière individuelle.

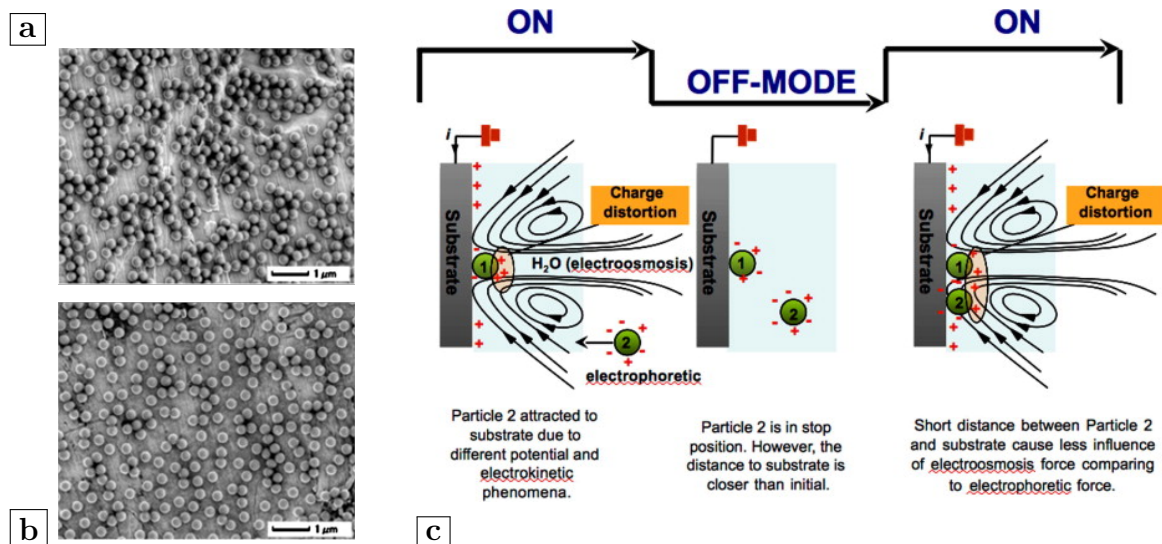


Figure 1.20 : Micrographies MEB de dépôts de particules de latex par EPD en **a** mode *dc*, **b** mode pulsé et **c** phénomènes électrocinétiques intervenant en mode pulsé : mécanisme proposé par les auteurs. *D'après [63]*.

Les auteurs proposent alors le mécanisme illustré dans la **Figure 1.20 c**. En mode *dc*, les forces électrophorétiques qui attirent les particules vers l'électrode de dépôt sont perturbées par les forces électroosmotiques. En effet, les bulles générées par électrolyse exercent une pression sur les particules qui les entourent et conduisent à leur agglomération. Les dépôts résultants sont alors composés d'agglomérats. À l'inverse, en régime pulsé, le flux électroosmotique est diminué pendant les temps OFF. La coalescence des bulles est empêchée et leur taille est réduite. Ainsi, durant les

temps ON, les particules les plus proches de l'électrode de dépôt peuvent y adhérer par électrophorèse de manière indépendante.

Quelques années plus tard, le même groupe de recherche dépose des particules de SiO_2 sur des substrats poreux d' Al_2O_3 en tension pulsée (cf. **Figure 1.21**) [68]. Toujours d'après le mécanisme de la **Figure 1.20** [c], il est suggéré que les particules peuvent être insérées dans les pores lorsque leur mobilité électrophorétique peut surmonter les forces électroosmotiques. Les auteurs observent et expliquent que le régime pulsé limite les effets d'électroosmose durant les temps OFF à $U = 1 \text{ V}$ et permet le dépôt des particules à l'intérieur des pores. En revanche, à $U = 10 \text{ V}$ le nombre plus conséquent de bulles dans les pores augmente la pression à l'intérieur des pores et empêche l'insertion des particules.

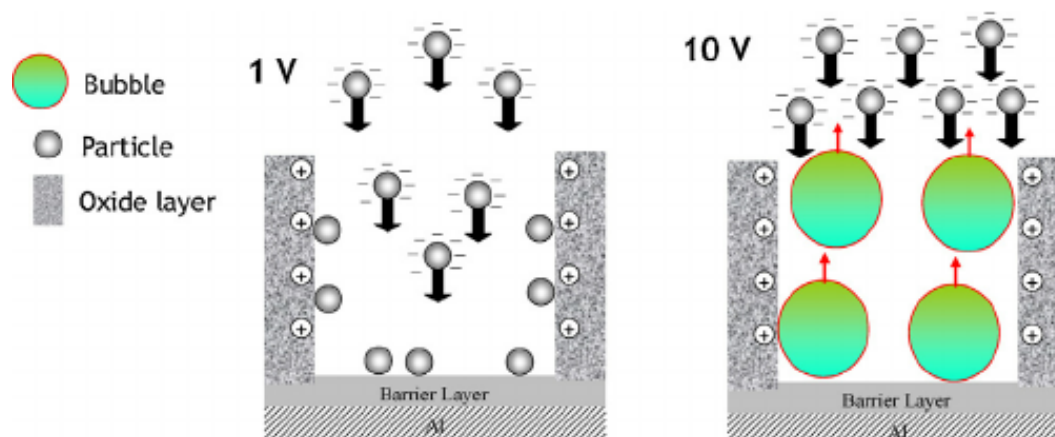


Figure 1.21 : Représentation schématique de la compétition entre la formation de bulles et l'insertion des particules à l'intérieur des pores à différentes tensions appliquées. D'après [68].

Notons toutefois que la présence des particules à l'intérieur des pores à $U = 1 \text{ V}$ n'est pas due au régime pulsé mais à l'application d'une tension insuffisante pour que la réaction électrochimique de production de gaz ait lieu. De plus, pour laisser suffisamment de temps aux bulles pour s'échapper des pores à $U = 10 \text{ V}$, les auteurs suggèrent d'allonger les temps OFF, c'est-à-dire de réduire le rapport cyclique R . Une autre solution pourrait être d'augmenter la fréquence du signal. En effet, la fréquence du signal pulsé appliqué dans cette étude est de 40 Hz (basse fréquence) pour un rapport cyclique de 50% . Or, seules des durées de pulse très faibles (i.e. à hautes fréquences pour $R = 50 \%$) peuvent permettre d'éviter la production de gaz.

Finalement, il ressort de cette revue des études en mode pulsé que pour éviter les dégagements gazeux, et donc la présence de piqûres dans les dépôts, il est nécessaire d'optimiser les conditions de dépôt à savoir, la fréquence du signal et le rapport cyclique. Pour des rapports cycliques élevés ($R > 0,5$), il est indispensable de réduire la durée de pulse, c'est-à-dire travailler à hautes fréquences (typiquement $f > 500$ Hz). À l'inverse, à basses fréquences ($f < 100$ Hz), il est alors nécessaire de diminuer le rapport cyclique ($R < 0,5$), c'est-à-dire augmenter le temps OFF par rapport au temps ON. De plus, un compromis doit être trouvé entre un rapport cyclique pas trop faible et une fréquence pas trop élevée pour espérer augmenter les rendements de dépôts.

1.6 Positionnement du sujet

Comme il a été vu dans cet état de l'art, le procédé EPD est complexe de par les physiques impliquées : migration de particules chargées sous l'effet d'un champ électrique, processus électriques, électrochimiques aux électrodes, décharge et coagulation des particules pour former un dépôt. Cette complexité est accrue lorsque l'on fait appel à des polarisations en régime non continu. Des mécanismes ont déjà été proposés mais le procédé EPD en milieu aqueux est encore en phase de compréhension.

Afin d'apporter notre pierre à l'édifice dans la compréhension de ce procédé en milieu aqueux en mode pulsé, l'étude d'un système modèle dans un premier temps est préférée à l'étude directe des matériaux d'intérêt d'ITEN. Le système modèle sélectionné doit cependant remplir certaines conditions. Il doit tout d'abord s'agir de nanoparticules céramiques dont la chimie de surface est proche des matériaux d'intérêt d'ITEN et dont la taille peut varier d'une vingtaine à quelques centaines de nanomètres (tailles typiques des particules des matériaux d'électrode d'ITEN). La connaissance de la suspension utilisée est également importante, c'est pourquoi la synthèse des nanoparticules est préférée à l'utilisation de suspensions commerciales contenant très souvent des additifs. De plus, pour la partie modélisation numérique de cette étude, un système modèle en termes de morphologie et de taille est préféré. Enfin, puisque les matériaux d'intérêt de l'entreprise sont déposés en anaphorèse, des particules chargées négativement avec un potentiel zêta suffisamment élevé doivent être envisagées.

Ainsi, parce qu'elles remplissent le plus ces différents critères, c'est finalement sur des nanoparticules de silice (SiO_2) que notre choix s'est porté. À ces critères s'ajoutent également des compétences au laboratoire ICB dans la synthèse de nanoparticules de SiO_2 .

Les études portant sur le dépôt électrophorétique de SiO_2 sont généralement effectuées en milieu organique et en mode *dc*. Une revue de ces études montre que des dépôts épais de quelques dizaines à quelques centaines de microns peuvent être formés. En milieu aqueux, les études rapportées sont moins nombreuses. Les principales études portées à notre attention sont détaillées dans le **Tableau 1.4**.

Tableau 1.4 : Revue des études par EPD de SiO_2 en milieu aqueux en modes *dc* et pulsé et conditions utilisées par les auteurs. *Les symboles sont explicités dans la Liste des Abréviations.*

Mode *dc*

Taille des particules (nm)	Électrode de dépôt	d_{inter} (cm)	U (V)	Δt (min)	e_d (μm)	Date Réf.
80	Membrane	4	45	1	300	1988 [69]
40 (dans TMAH)	Pt Graphite	4,5	1 à 15 (V/cm)	3	12×10^3	2004 [40]
40 et 15×10^3 (dans TMAH)	Membrane	4,5	5 (V/cm)	10	15	2006 [70]
300	Au	0,1 à 0,7	1 à 4	0,17 à 1	10	2006 [71]
430	Verre ITO	2,8	10 à 30	5	2,3 à 11	2013 [72]
14 ($0,2 < \text{PDI} < 0,3$)	Wafer de silicium	0,5	6 à 60 (V/cm)	60	0,3	2014 [73]

Mode pulsé

Taille (nm)	Électrode de dépôt	d_{inter} (cm)	U (V)	t_p (s)	Δt (min)	f (Hz)	R (%)	e_d (μm)	Date Réf.
20	Inox 316L	(*)	5 et 12,5	(*)	1,5 à 20	2 à 10	15 à 80	(*)	2012 [74]
430	Verre ITO	2,8	10 à 30	(*)	5	(*)	(*)	2,3 à 11	2013 [72]
10/50	AAO	2	1 à 10	$1,25 \times 10^{-2}$	5 à 15	40	50	(*)	2014 [68]

(*) Information non clairement mentionnée par les auteurs ou cherchée, déduite, calculée.

L'utilisation de membranes poreuses [40] ou de substrats en silicium [73] par exemple ont permis de s'affranchir des problèmes d'électrolyse en milieu aqueux. Toutefois, à notre connaissance, très peu d'articles ont été rapportés sur l'EPD en milieu aqueux de SiO₂ en mode pulsé [72, 74]. L'étude de ce matériau en mode pulsé permet donc par la même occasion d'étendre les recherches dans ce domaine.

1.7 Conclusion du premier chapitre

Ce premier chapitre a permis de remettre le sujet de thèse dans son contexte général. La place d'ITEN dans le domaine du micro-stockage d'énergie et la volonté d'écartier les solvants organiques à l'échelle industrielle nous ont amené à nous intéresser à la réalisation de revêtements céramiques par électrophorèse (EPD) à partir de suspensions aqueuses.

Après avoir rappelé les notions importantes relatives aux suspensions colloïdales, nous avons pu faire un état de l'art exhaustif concernant le procédé EPD, en particulier en milieu aqueux. Il a été mis en évidence que la stratégie en régime pulsé est à la fois prometteuse et insuffisamment comprise et que la simulation numérique pouvait être d'un grand apport pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

Ainsi, nous avons décidé d'étudier le procédé EPD en régime pulsé en milieu aqueux dans le contexte d'ITEN ; tout d'abord sur un système modèle constitué de nanoparticules de silice, puis sur les matériaux d'électrodes d'intérêt d'ITEN. Toutefois, avant cela, nous commencerons par décrire dans le prochain chapitre les techniques expérimentales utilisées ainsi que les modèles numériques développés.

“ Je suis de ceux qui pensent que la science est d’une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l’impressionnent comme des contes de fées. ”

— Marie Curie

2

Techniques Expérimentales et Description des Modèles Numériques

POUR mener à bien ces travaux, des techniques expérimentales spécifiques ont été utilisées et des modèles numériques ont été développés. Quelles techniques expérimentales ont permis de caractériser les suspensions et les dépôts de nanoparticules ? Quel dispositif expérimental a été utilisé pour réaliser ces dépôts par électrophorèse ? Enfin, quelles approches modélisatrices ont été développées afin de mieux comprendre le procédé EPD et d’en optimiser les conditions ? Ce deuxième chapitre aborde ces différentes problématiques.

Dans un premier temps sont mises en avant les **techniques expérimentales** qui ont permis de caractériser les suspensions de nanoparticules, de réaliser les dépôts par voie électrophorétique et enfin de caractériser les dépôts formés. Dans un second temps, l’approche modélisatrice du dépôt par électrophorèse qui a été développée est présentée. Deux **modèles numériques** par la méthode des éléments finis (FEM) sur le logiciel COMSOL Multiphysics® sont décrits.

Sommaire

2.1	Introduction	46
2.2	Lavage des nanoparticules de SiO₂	47
2.2.1	Les méthodes de lavage envisagées	47
2.2.2	Discussion sur les différentes méthodes de lavage	49
2.3	Caractérisation des suspensions	51
2.3.1	Mesure de la taille des particules et analyse morphologique	51

- 2.3.2 Détermination du potentiel zêta des nanoparticules 53
- 2.3.3 Détermination de la concentration massique et de la conductivité des suspensions 54
- 2.4 Procédure du dépôt par électrophorèse 54**
- 2.4.1 Cellule de dépôt 56
- 2.4.2 Alimentation électrique et dispositif de mesure du courant . . 57
- 2.4.3 Mode opératoire du dépôt par électrophorèse 57
- 2.5 Caractérisation des dépôts 58**
- 2.5.1 Estimation du grammage expérimental des dépôts 58
- 2.5.2 Analyse morphologique des dépôts 59
- 2.5.3 Détermination de l'épaisseur des dépôts 59
- 2.6 Description des modèles numériques 59**
- 2.6.1 Introduction 59
- 2.6.2 Modèle M1 de l'électrocinétique des particules 60
- 2.6.3 Modèle M2 de transport-réaction électrochimique en solution 66
- 2.7 Conclusion du deuxième chapitre 70**

2.1 Introduction

Des méthodes et des outils bien spécifiques ont été utilisés pour préparer et caractériser aussi bien les suspensions que les dépôts. Les démarches expérimentale et modélisatrice illustrées dans la **Figure 2.1** sont décrites dans ce chapitre.

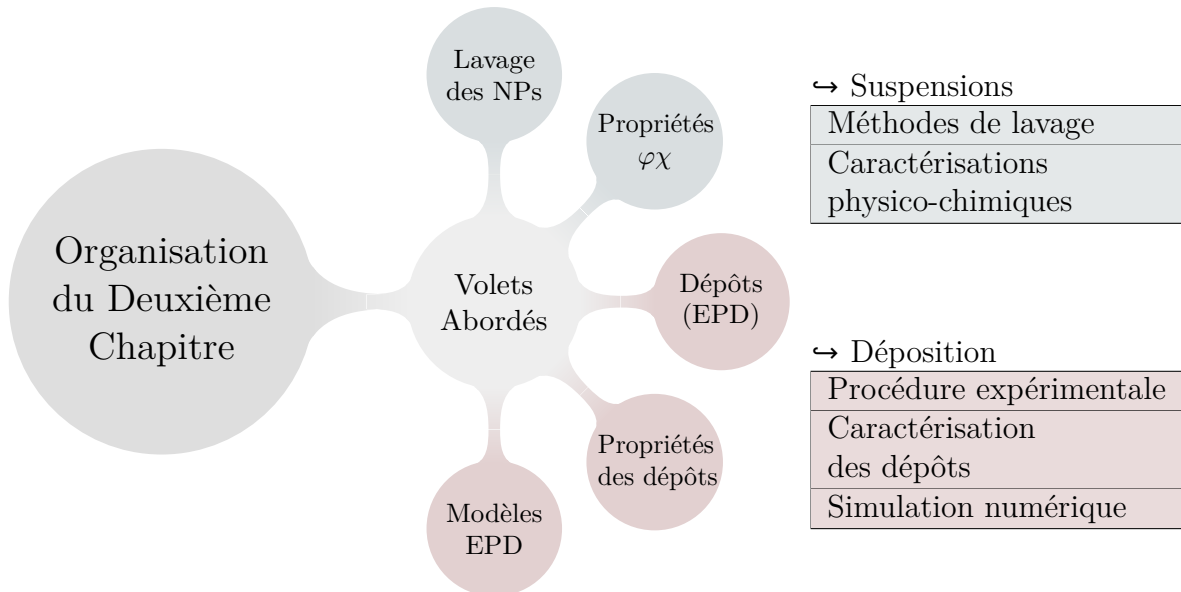


Figure 2.1 : Résumé graphique des points abordés dans le deuxième chapitre.

2.2 Lavage des nanoparticules de SiO₂

La synthèse des nanoparticules constitue la première étape de la démarche expérimentale adoptée. Deux méthodes de synthèse sont employées : **i** la méthode sol-gel permet d'obtenir des suspensions de nanoparticules monodisperses de silice et **ii** des méthodes hydrothermales sont utilisées chez ITEN pour formuler des suspensions de nanoparticules servant à former des matériaux d'électrode pour batterie. La synthèse des nanoparticules de silice est présentée en détail dans le **Chapitre 3**. Celle-ci s'effectue en milieu organique, c'est pourquoi des étapes successives de lavage sont nécessaires afin de transférer les particules en milieu aqueux. Les différentes méthodes de lavage envisagées ainsi que leur principe sont décrits dans cette section. La pertinence de ces méthodes vis-à-vis de nos suspensions de silice est discutée.

2.2.1 Les méthodes de lavage envisagées

2.2.1.1 Évaporation et redispersion

La méthode **1** envisagée débute par l'évaporation du solvant (éthanol) à l'aide d'un évaporateur rotatif puis la redispersion de la poudre obtenue dans l'eau.

En pratique, un ballon contenant la suspension est immergé dans un bain à 60 °C. Le ballon maintenu en rotation à 150 rpm est tiré sous vide à une pression de 175 mbar afin d'évaporer l'éthanol. La poudre obtenue est redispersée dans de l'eau ultrapure par sonication (application d'ultrasons) à l'aide d'une canne à ultrasons.

2.2.1.2 Centrifugation et redispersion

La méthode **2** consiste à réaliser des cycles de centrifugation et de redispersion par ultrasons. Les particules sédimentent par force centrifuge, ce qui permet d'éliminer le solvant (dans notre cas l'éthanol) et d'éventuelles impuretés de synthèse contenues dans le surnageant.

Concrètement, la suspension est centrifugée à 20 000 g pendant une durée de 20 min. Le surnageant obtenu est analysé par diffusion dynamique de la lumière (DLS) afin de contrôler la valeur de l'indice d'atténuation (AI pour attenuator index) qui est un indicateur de la concentration en particules. La plage d'atténuation est comprise sur

une échelle de 0 à 11 avec $\text{AI}=11$ qui correspond à l'absence d'atténuation (pleine puissance du laser donc pour une suspension très peu concentrée en nanoparticules), et $\text{AI}=0$ indique une atténuation totale (blocage total du laser donc pour une suspension très concentrée en nanoparticules). Un $\text{AI}>9$ est considéré suffisant pour affirmer que l'essentiel des nanoparticules est contenu dans le culot de centrifugation et non pas dans le surnageant. Le culot est quant à lui redispersé dans de l'eau ultrapure par sonication. Les cycles de centrifugation/redispersion sont répétés jusqu'à ce que tout l'éthanol contenu dans la suspension soit éliminé et de façon à abaisser la conductivité de la suspension à une valeur comparable à celle d'une suspension d'ITEN (autour de $100 \mu\text{S}/\text{cm}$, cf. **Chapitre 3.2.6**).

2.2.1.3 Ultrafiltration sous pression

La méthode [3] fait appel à l'ultrafiltration sous pression. C'est une méthode de filtration sur membrane lors de laquelle des forces de pression ou de gradients de concentration conduisent à une séparation des espèces à travers une membrane semi-perméable. Les membranes d'ultrafiltration sont définies par le seuil de poids moléculaire (molecular weight cut-off : MWCO). Les particules solides en suspension et les solutés de poids moléculaire élevés sont retenus dans le rétentat, tandis que le solvant et les solutés de faible poids moléculaire traversent la membrane et forment le perméat. Cette technique peut également permettre de concentrer les suspensions en diminuant la part de solvant par rapport aux particules en suspension. L'ultrafiltration utilisée ici est de type frontale (dead-end ultrafiltration en anglais), la direction du flux de particules est perpendiculaire à la membrane d'ultrafiltration. Le solvant et les impuretés de faible poids moléculaire (inférieurs au MWCO) traversent la membrane sous l'effet d'une pression imposée.

En pratique, une membrane d'ultrafiltration en cellulose régénérée est sélectionnée de telle sorte que la valeur du seuil de coupure soit 2 à 3 fois inférieure à celle de la taille des particules (de 10 à 100 kDa en général). Un premier cycle de lavage à l'eau ultrapure UHQ (Ultra High Quality, $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, MILLIQ) est réalisé. Pour les cycles suivants, la suspension est introduite dans la cellule de filtration sous pression puis complétée avec de

l'eau ultrapure pour arriver à un volume total de 300 mL. Une agitation magnétique de 400 rpm est imposée ainsi qu'une pression de quelques bars (< 5 bars). Plusieurs cycles sont effectués en gardant au minimum 50 mL de rétentat. Le perméat est analysé en DLS en vérifiant que $AI > 9$. À l'issue du processus de lavage, la suspension est extraite de la cellule en récupérant les particules éventuellement restées collées sur la membrane.

2.2.1.4 Dialyse

La méthode [4] est la dialyse. Celle-ci consiste à séparer les particules des molécules en solution à travers une membrane semi-perméable du fait de leur différence de taille. Le phénomène mis en jeu est l'osmose, qui est le mouvement spontané de molécules dans un solvant de concentration en soluté élevée vers une région moins concentrée à travers une membrane sélectivement perméable.

Le mode opératoire consiste à introduire le volume souhaité de suspension (10 mL) dans une membrane de dialyse en cellulose régénérée (MCWO 12-14 kDa). Le tube de dialyse est plongé dans un bécher contenant 5 L d'eau distillée maintenu sous agitation constante de 500 rpm. L'eau est changée 1 h après le lancement de la dialyse puis toutes les 2 h le premier jour puis 2 fois par jour ensuite.

2.2.2 Discussion sur les différentes méthodes de lavage

Ces différentes méthodes de lavage ont été testées dans le cas de nos suspensions de nanoparticules de silice. Il en ressort que :

[1] l'évaporation et la redispersion des particules permet d'éliminer l'éthanol contenu dans la suspension. Néanmoins, elle ne permet pas d'éliminer les produits indésirables de synthèse (traces de TEOS par exemple). De plus, non seulement elle implique une utilisation de nanoparticules sous forme de poudre, ce qu'il est souhaitable d'éviter lors de la manipulation de poudres nanométriques [75], mais de surcroît, la redispersion de la poudre dans l'eau, malgré différents cycles de sonication, ne permet pas de conserver la taille et la dispersité en taille des particules après lavage (cf. **Figure 2.2**).

[2] la centrifugation est une méthode de lavage efficace et rapide. Cependant, il a été observé qu'à une vitesse de centrifugation de 20 000 g, cette méthode est surtout adaptée

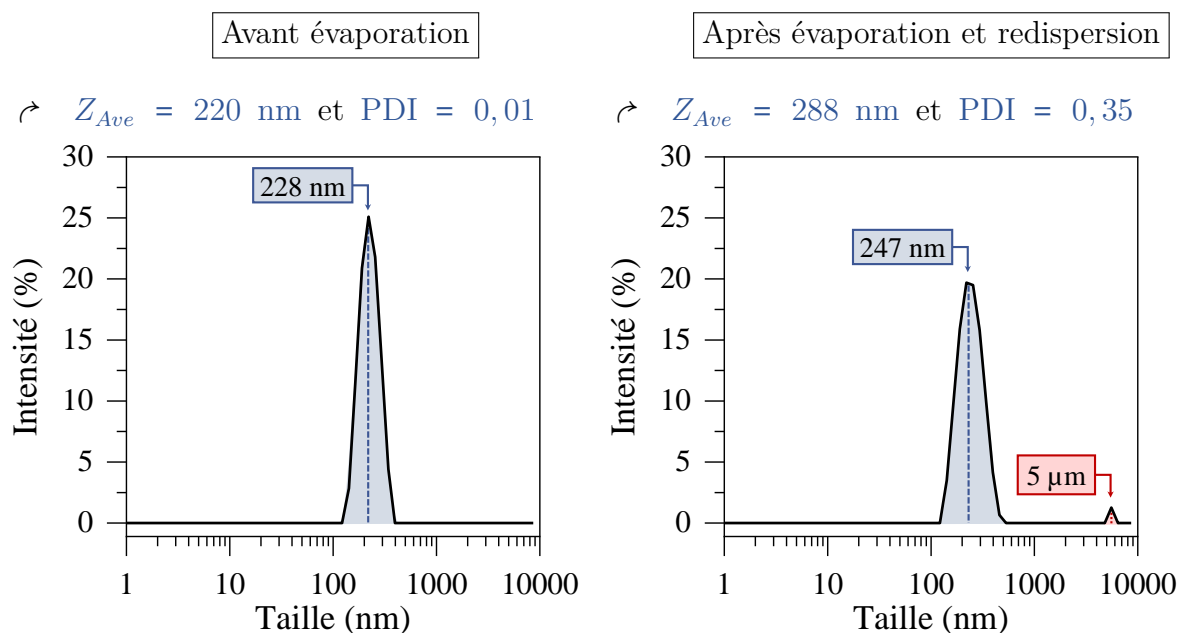


Figure 2.2 : Distribution en taille par DLS de la suspension de SiO_2 avant évaporation et après évaporation et redispersion de la poudre dans de l'eau.

à des particules de diamètre supérieur à 100 nm. Pour des vitesses inférieures, des particules de silice (souvent celles de plus petites tailles) ont tendance à rester dans le surnageant. Après redispersion du culot, il en découle une diminution de la concentration en particules dans les suspensions et une augmentation de la taille moyenne des particules (décalage de la population vers les plus grosses particules) due à leur agglomération.

3 l'ultrafiltration sous pression permet d'éliminer toute trace d'éthanol dans les suspensions de silice. L'inconvénient majeur reste que, du fait de la pression et de la même direction entre le flux de particules et la filtration, les particules s'accumulent rapidement à la surface de la membrane ce qui a tendance à obstruer ses pores et par conséquent à réduire l'efficacité de la filtration. Grâce à une combinaison judicieuse de pression et d'agitation, il est possible de limiter cet effet et de laver les particules en un temps raisonnable sans causer l'agglomération des particules.

4 la dialyse est une méthode de choix pour laver et purifier les particules. Contrairement à l'ultrafiltration sous pression, les particules ne sont pas soumises à de fortes pressions qui pourraient aboutir à leur agglomération. Néanmoins, cette méthode conduit à une dilution de la suspension lavée et donc requiert de reconcentrer

la suspension après coup. De plus, elle demande beaucoup de temps et nécessite d'utiliser beaucoup d'eau.

Les avantages et les inconvénients de ces méthodes de lavage sont résumés dans le **Tableau 2.1**. Finalement, deux méthodes ont été retenues, à savoir l'ultrafiltration pour des particules de tailles inférieures à 100 nm et la centrifugation pour des particules de tailles supérieures à 100 nm.

Tableau 2.1 : Comparaison des méthodes de lavage des suspensions de SiO₂ : avantages et inconvénients.

Méthode	Avantages	Inconvénients
Évaporation	<ul style="list-style-type: none"> ↔ Très rapide (1 à 2 h) ↔ Facilité de mise en œuvre 	<ul style="list-style-type: none"> ↔ Lavage partiel ↔ Agglomération ↔ Manipulation de poudres nano.
Centrifugation	<ul style="list-style-type: none"> ↔ Rapide (1/2 journée) ↔ Facilité de mise en œuvre 	<ul style="list-style-type: none"> ↔ Limité à des particules dont la taille est supérieure à 100 nm
Ultrafiltration	<ul style="list-style-type: none"> ↔ Assez rapide (1 journée) 	<ul style="list-style-type: none"> ↔ Risque de colmatage de la membrane et de diminution de la concentration massique
Dialyse	<ul style="list-style-type: none"> ↔ Stabilité en taille 	<ul style="list-style-type: none"> ↔ Long (plusieurs jours) ↔ Consommation excessive d'eau

2.3 Caractérisation des suspensions

Après avoir lavé les suspensions vient l'étape de caractérisation. Cette étape est cruciale car elle permet de déterminer les propriétés physico-chimiques des suspensions qui conditionnent directement les propriétés des dépôts. De plus, ces données expérimentales figureront parmi les données d'entrée des modèles numériques développés.

2.3.1 Mesure de la taille des particules et analyse morphologique

La taille des particules en suspension est caractérisée par diffusion dynamique de la lumière (plus connue en anglais sous le terme DLS pour *Dynamic Light Scattering*) [76]. Cette technique permet de déterminer le coefficient de diffusion des nanoparticules (D), paramètre lié au mouvement brownien de ces nanoparticules, et de le relier à la taille des nanoparticules d'après l'équation (2.1) de *Stokes-Einstein* :

$$d_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (2.1)$$

avec d_h le diamètre hydrodynamique des particules (en nm), k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹), T la température (en K), η la viscosité du solvant (en Pa.s) et D le coefficient de diffusion (m².s⁻¹).

Les mesures effectuées sans filtration sont réalisées à l'aide d'un appareil Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Royaume-Uni) à un angle de 173° et équipé d'un laser He-Ne de 4 mW ($\lambda = 633$ nm). La température est fixée à 25°C et des conditions de dilution appropriées sont utilisées (entre 0,1 et 1 mg/mL) pour éviter d'éventuels phénomènes de diffusion multiple [77, 78].

En pratique, la suspension est introduite dans une cellule carrée en plastique (DTS0012) et l'échantillon est analysé trois fois, de telle sorte que les données obtenues sont les valeurs moyennes de trois mesures indépendantes. Après une période d'équilibrage thermique de deux minutes, l'algorithme d'analyse des cumulants donne accès à (i) la taille moyenne en intensité des particules, Z_{Ave} , déduite de l'ajustement de la fonction d'autocorrélation en utilisant une fonction monoexponentielle, et (ii) une estimation de la distribution en taille, l'indice de polydispersité (PDI). De plus, l'ajustement de multiples exponentielles à la fonction de corrélation, via la méthode des moindres carrés non-négatifs (NNLS) donne également accès au Peak 1 qui correspond selon la distribution considérée à la taille moyenne des particules en intensité (d_i), en volume (d_v) ou en nombre (d_n) (cf. **Annexe A**).

Toutefois, les traitements mathématiques et approximations sous-jacents à cette technique font qu'en pratique il est nécessaire de combiner la DLS à une autre technique de caractérisation telle que la Microscopie Électronique en Transmission (MET).

Dès lors, la taille ainsi que la morphologie des particules ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission MET (JEM-2100 LaB6, JEOL, Japon) fonctionnant à 200 kV et équipé d'une pièce à forte inclinaison atteignant une résolution point à point de 0,25 nm.

Pour cela, une grille en cuivre revêtue d'un film de carbone de 300-mesh est immergée dans une suspension diluée ($C_{S,0} \approx 1$ mg/mL). Puis, la grille est recouverte d'un verre

de montre pour permettre au solvant (éthanol ou eau) de sécher à l'air libre sans contamination. La taille d'environ 100 particules est ensuite mesurée sur différents clichés à l'aide du logiciel ImageJ afin d'en déduire le diamètre moyen en nombre des particules, d_{MET} .

2.3.2 Détermination du potentiel zêta des nanoparticules

Le potentiel zêta des nanoparticules est un paramètre clé du procédé EPD. Il est obtenu indirectement à partir de la mobilité électrophorétique des particules déterminée par diffusion électrophorétique de la lumière (ELS ou PALS) [76]. La mobilité est obtenue en effectuant une expérience d'électrophorèse sur l'échantillon et en mesurant la vitesse des particules, reliée au champ électrique, d'après la relation (2.2) :

$$v = \mu E \quad (2.2)$$

avec v la vitesse des particules (en $m.s^{-1}$), μ la mobilité électrophorétique des particules (en $m^2.V^{-1}s^{-1}$) et E le champ électrique appliqué (en $V.cm^{-1}$).

Le potentiel zêta des particules est ensuite déduit de la mobilité électrophorétique d'après la relation (2.3) de *Henry* :

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} f(\kappa.r) \quad (2.3)$$

avec μ la mobilité électrophorétique des particules (en $m^2.V^{-1}s^{-1}$), ε la constante diélectrique (en $F.m^{-1}$), ζ le potentiel zêta (en mV), η la viscosité du solvant (en Pa.s) et $f(\kappa.r)$ la fonction de Henry : $f(\kappa.r = 1)$ en milieu organique (approximation de *Hückel*) et $f(\kappa.r = 1,5)$ en milieu aqueux (approximation de *Smoluchowski*) [76].

En pratique, le potentiel zêta est obtenu à l'aide d'un appareil Zetasizer Nano ZSP (Malvern Instruments, Royaume-Uni). La suspension à analyser est centrifugée et diluée dans son surnageant, puis introduite dans une cellule à capillaire en U (DTS1070) en vérifiant bien qu'aucune bulle d'air ne s'est formée dans la cellule. Après deux minutes d'équilibrage thermique, tout comme pour la mesure de taille, l'échantillon est analysé trois fois pour obtenir une valeur moyenne représentative.

Par ailleurs, puisqu'une valeur de potentiel zêta n'a pas de sens sans une valeur de pH associée, le pH de la suspension analysée est mesuré en parallèle. Le pH-mètre utilisé est calibré au préalable à l'aide de solutions tampons à pH 4, 7 et 10.

Enfin, un titrateur automatique (Malvern MPT-2) permet de réaliser des mesures de potentiel zêta en fonction du pH par ajout d'acide (HNO_3 à 0,01 et 0,1 M) ou de base (NaOH à 0,1 M), donnant accès notamment au point isoélectrique (PIE) des particules.

2.3.3 Détermination de la concentration massique et de la conductivité des suspensions

La concentration massique des suspensions est déterminée par mesure d'un extrait sec. Une masse $m_{s,1} - m_{s,0}$ de suspension est séchée dans une étuve à 100°C . L'échantillon est considéré sec, lorsque la masse de l'échantillon ne varie plus au centième de milligramme. La masse sèche $m_{s,2} - m_{s,0}$ obtenue permet alors de calculer l'extrait sec, ES (en %), en utilisant la relation (2.4) suivante :

$$ES = \frac{m_{s,2} - m_{s,0}}{m_{s,1} - m_{s,0}} \times 100 \quad (2.4)$$

avec $m_{s,0}$ la masse du pilulier (en g), $m_{s,1}$ la masse du pilulier contenant la suspension (masse humide en g), $m_{s,2}$ la masse du pilulier contenant la poudre sèche (masse sèche en g) et ES l'extrait sec (en %) : un extrait sec de 1 % correspond à une concentration de 10 g/L (approximation possible car la suspension est diluée, donc $d = 1$).

De plus, la conductivité des suspensions est mesurée à l'aide d'un conductimètre (CDM210, Radiometer Analytical, MeterLab) en calibrant l'appareil avec un étalon de conductivité (ReageconTM) de 84 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ordre de grandeur de conductivité des suspensions étudiées).

2.4 Procédure du dépôt par électrophorèse

Des suspensions d'oxydes céramiques sont utilisées pour réaliser les dépôts. La formulation de ces suspensions est directement réalisée au laboratoire pour le matériau modèle de silice et à l'entreprise ITEN pour les matériaux d'électrodes. Les méthodes de synthèse et de caractérisation de ces suspensions sont présentés dans le **Chapitre 3**.

Pour toutes les expériences d'EPD, le montage schématisé dans la **Figure 2.3** a été utilisé. Trois éléments principaux ont été nécessaires :

- 1** une suspension aqueuse stable de nanoparticules,
- 2** une cellule de dépôt adaptée aux études paramétriques envisagées,
- 3** des éléments auxiliaires (une alimentation électrique capable de générer un signal en tension continue ou *pulsée* et un dispositif de mesure des courants d'entrée et de sortie observables sur un oscilloscope numérique).

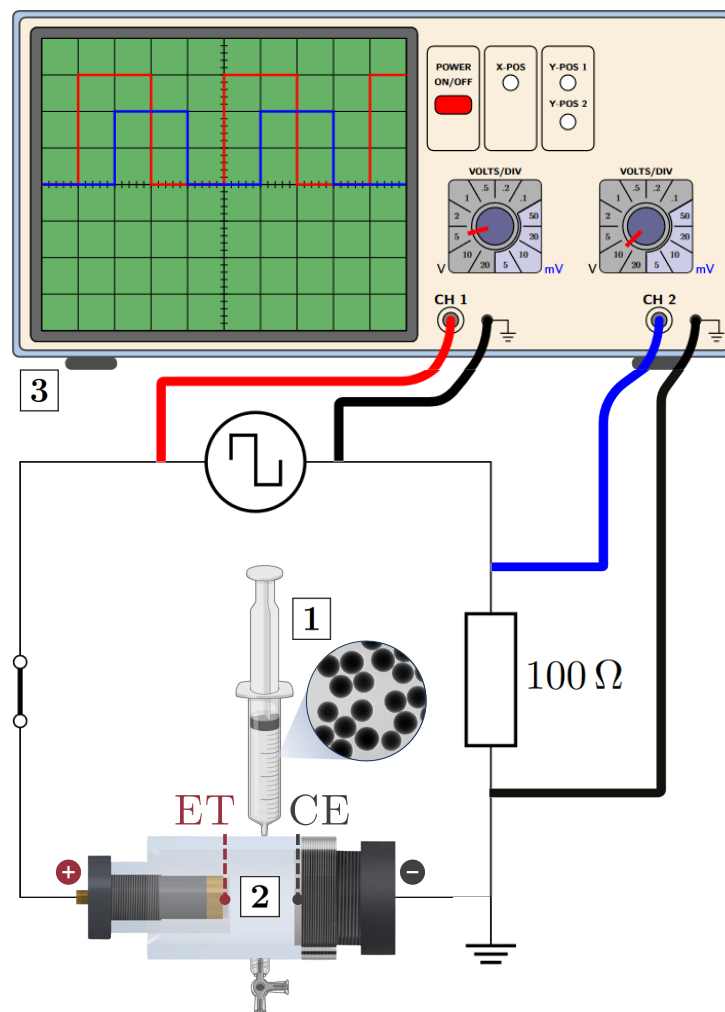


Figure 2.3 : Montage utilisé pour les expériences d'EPD : **1** une suspension aqueuse stable ; **2** une cellule de dépôt. Un cylindre en acier inoxydable 316L de 10 mm d'épaisseur joue le rôle de contre-électrode (CE) et une feuille d'acier inoxydable de 10 μm d'épaisseur est utilisée comme électrode de travail (ET) ; **3** des éléments auxiliaires : (i) un oscilloscope numérique contrôlant la tension d'entrée (continue ou pulsée) délivrée par un générateur de tension et le courant résultant en mesurant la différence de potentiel à travers une résistance standard de 100 Ω (ii) un interrupteur.

2.4.1 Cellule de dépôt

2.4.1.1 Géométrie de la cellule de dépôt

Pour la réalisation des dépôts, une cellule cylindrique, axisymétrique et présentant une symétrie de révolution a été conçue au laboratoire. Un schéma de la cellule EPD, réalisé sur le logiciel de CAO (Conception Assistée par Ordinateur) *Autodesk Inventor*, est présenté dans la **Figure 2.3**.

2.4.1.2 Composants de la cellule de dépôt

La cellule EPD est composée d'une contre-électrode (CE) constituée d'un cylindre en acier inoxydable 316L de 10 mm d'épaisseur et de 30 mm de diamètre (surface active de 6,16 cm²) et d'une électrode de travail (ET : électrode support du dépôt) composée d'une feuille mince en acier inoxydable 316L de 10 μ m d'épaisseur et de 18 mm de diamètre (surface active de 0,95 cm²). Les caractéristiques des électrodes sont résumées dans le **Tableau 2.2**. La distance inter-électrodes d_{inter} peut quant à elle varier de 1 à 4 cm.

Tableau 2.2 : Caractéristiques des éléments constitutifs de la cellule de dépôt, décrivant les matériaux et les dimensions de la contre-électrode (CE) et de l'électrode de travail (ET).

Électrode	Matériau	Diamètre	Épaisseur	Surface active
CE	Inox 316L	30 mm (28 mm actif)	10 mm	6,16 cm ²
ET	Inox 316L	18 mm (11 mm actif)	10 μ m	0,95 cm ²

2.4.1.3 Préparation des électrodes

La contre-électrode (cylindre en inox) est polie régulièrement jusqu'au grain 1200 (disque abrasif P1200 en SiC, Buehler) afin d'en nettoyer la surface après plusieurs utilisations. Un joint plat en élastomère, réduisant la surface active de l'électrode à un diamètre de 28 mm, est ajouté lors de l'assemblage de la cellule pour assurer l'étanchéité.

Pour l'électrode de travail, des feuilles d'acier inoxydable de 10 \times 10 cm et de 10 μ m d'épaisseur sont fournies par ITEN. Elles ont au préalable subi un traitement plasma pour éliminer les impuretés de surface. Puis, un dispositif de poinçonnage de haute précision (Machine El-Cut, El-Cell GmbH, Allemagne) permet de découper sans bavures

des électrodes circulaires de 18 mm de diamètre. De la même façon, un joint plat permet d'assurer l'étanchéité et réduit la surface active de l'électrode à un diamètre de 11 mm.

2.4.2 Alimentation électrique et dispositif de mesure du courant

Une alimentation électrique (PBZ60-6.7, Kikusui, Japon) permet de réaliser des dépôts en mode *dc* et pulsé, en courant et en tension. En mode pulsé, un signal rectangulaire positif est appliqué ; il consiste en une alternance d'impulsions ON (durée de polarisation = t_p) et OFF (durée de polarisation à 0 V = t_{off}) pendant une durée totale de dépôt Δt . La modification de ces temps caractéristiques permet de faire varier le rapport cyclique R ($R = t_p \times f$) qui représente le rapport entre le temps ON et une période. Il s'agit d'une valeur comprise entre 0 et 1, avec $R = 0$ qui correspond à une tension continue nulle ($U = 0$ V) et $R = 1$ à une tension continue imposée (U). Il est important de souligner que le temps de dépôt total Δt dans des conditions de tension *pulsée* est fixé de façon à maintenir le même temps de polarisation $t_{pol} = \Delta t \times R = 60$ s. Les différents paramètres caractéristiques évoqués sont résumés dans le **Tableau 2.3**.

Tableau 2.3 : Signification des paramètres caractéristiques des signaux en mode pulsé (temps caractéristiques, fréquence et rapport cyclique).

t_p (s)	t_{off} (s)	Δt (s)	t_{pol} (s)	f (Hz)	R (%)
durée de polarisation	durée de polarisation	durée totale de dépôt	durée totale de polarisation	fréquence du signal	rapport cyclique
\hookrightarrow pour U V	\hookrightarrow pour $U = 0$ V	$\hookrightarrow \sum_t t_p + t_{off}$	$\hookrightarrow \sum_t t_p$ $\hookrightarrow \Delta t \times R$	$\hookrightarrow \frac{1}{t_p + t_{off}}$	$\hookrightarrow \frac{t_p}{t_p + t_{off}}$ $\hookrightarrow t_p \times f$

Un oscilloscope numérique (WaveRunner 104Xi-A, LeCroy, USA) permet de mesurer le courant résultant en mesurant la différence de potentiel à travers une résistance standard de 100 Ω (bien inférieure à la résistance de la suspension entre les deux électrodes, d'environ 5 k Ω) et en utilisant la loi d'Ohm.

2.4.3 Mode opératoire du dépôt par électrophorèse

La contre-électrode est polie si nécessaire, puis séchée. Un substrat en inox est découpé puis positionné dans la partie amovible de la cellule de dépôt. Il est à noter

que la même contre électrode est utilisée pour toutes les expériences tandis qu'un nouveau substrat est utilisé pour chaque dépôt.

Puis, le montage présenté dans la **Figure 2.3** est réalisé. Pour ce faire, la cellule est positionnée horizontalement et le contact est fait des deux côtés de la cellule en veillant à bien avoir l'électrode positive au niveau de l'ET et l'électrode négative au niveau de la CE. La cellule est ensuite remplie de 11 mL de suspension par l'entrée. La distance inter-électrode d_{inter} est dans ces conditions fixée à 2 cm. Les conditions de dépôt en tension contrôlée sont définies sur l'alimentation puis, après un certain temps de dépôt, le courant est coupé et la suspension est vidée par la sortie. La cellule est finalement démontée et le substrat en inox contenant le dépôt est mis à sécher à l'air libre.

2.5 Caractérisation des dépôts

Finalement, la caractérisation des dépôts formés est le critère d'appréciation à la fois des propriétés des suspensions et des conditions de dépôt imposées. Pour cela, le grammage (masse déposée par unité de surface), la morphologie et l'épaisseur des dépôts ont été les principales propriétés caractérisées.

2.5.1 Estimation du grammage expérimental des dépôts

Afin de déterminer les cinétiques de dépôt par EPD, il est nécessaire de caractériser la masse et par la suite le grammage des dépôts formés. Pour cela, une balance précise au centième de milligramme (Balance Analytique AE 240, Mettler Toledo) est utilisée pour peser les dépôts, la plupart d'entre eux ayant une masse de quelques dizaines de milligrammes seulement. Il convient de préciser que les dépôts après séchage commencent à fissurer et à se détacher des substrats. Les dépôts sont toutefois placés dans des porte-échantillons et l'ensemble des dépôts est pesé même si fissuré. Les électrodes sont manipulées avec une pince et des gants, en particulier lors de la pesée, pour ne pas induire de surgrammage.

En pratique, le substrat en inox où se fait le dépôt est tout d'abord pesé à vide pour obtenir la masse à vide $m_{d,0}$. Après dépôt et séchage à l'air ambiant, l'électrode est placée dans une étuve à 100 °C jusqu'à ce que la masse de l'échantillon ne varie

plus. L'électrode est à nouveau pesée pour obtenir la masse déposée $m_{d,1} - m_{d,0}$ (avec $m_{d,0}$ la masse du substrat et $m_{d,1}$ la masse du substrat et du dépôt).

2.5.2 Analyse morphologique des dépôts

Les dépôts sont d'abord observés à l'aide d'un microscope optique (Microscope Numérique Série VHX-5000, Keyence, France) permettant de mettre en évidence la présence de défauts (fissures, piqûres liées aux dégagements gazeux, ...).

Pour une analyse plus poussée, à l'échelle des particules, les dépôts sont observés par Microscopie Électronique à Balayage (MEB, Hitachi SU8230, Japon) fonctionnant à 15 kV et atteignant une résolution point à point de 0,8 nm. L'observation est faite à la fois en surface de dépôt et sur la tranche afin d'évaluer l'homogénéité du dépôt.

2.5.3 Détermination de l'épaisseur des dépôts

L'épaisseur des dépôts est également mesurée au MEB. Pour ce faire, une partie du dépôt est déposée sur un support rectangulaire revêtu de ruban adhésif double face en veillant à positionner le dépôt bien parallèlement au support. L'observation sur la tranche du dépôt permet de mesurer l'épaisseur du dépôt.

2.6 Description des modèles numériques

2.6.1 Introduction

L'objectif de l'approche modélisatrice est de mettre en place un cadre conceptuel de compréhension des phénomènes intervenant lors de la déposition électrophorétique de nanoparticules sur un substrat métallique. Pour ce faire, deux modèles ont été développés permettant d'englober les deux phénomènes dominant la déposition des particules à savoir le transport de matière (particules en suspension) et l'électrochimie.

Ces deux modèles numériques ont été développés par la méthode des éléments finis (FEM) sur le logiciel COMSOL Multiphysics® v6.0.

2.6.2 Modèle M1 de l'électrocinétique des particules

Pour ce premier modèle, nous avons choisi comme point de départ les éléments de base du modèle de **Pascall *et al.*** [38], lequel modèle esquisse une représentation idéale de la cellule EPD en couplant l'équation de Laplace et le transport par diffusion et électromigration.

2.6.2.1 Équation pilote et physiques constitutives du modèle

Il est indispensable dans un premier temps de préciser les modes d'interaction électrostatique à l'échelle d'une particule. Comme décrit dans le **Chapitre 1**, une nanoparticule chargée négativement est écrantée par des ions positifs. La distance d'écrantage (dite longueur de Debye κ^{-1}) ainsi que le potentiel électrique (potentiel zêta ζ), à partir desquels la nanoparticule n'est plus « perçue » par le reste des ions dans la suspension, sont considérés comme les deux paramètres clés caractérisant la statique et la dynamique des particules. Ils déterminent d'une part, la barrière de répulsion nécessaire à l'évitement de la coalescence des particules et d'autre part, leur mobilité sous l'effet d'un champ électrique extérieur.

Partant de cela, une suspension de conductivité σ_s , de permittivité ε_s et de viscosité η est considérée. Au vu des faibles concentrations en particules dans nos suspensions (autour de 10 g/L pour les suspensions d'ITEN) de fractions volumiques ϕ , un transport sans interactions entre particules est supposé (hypothèse dite de solution diluée). Cela permet d'écrire l'expression du flux de particules en fonction d'une composante de diffusion ($-D\nabla\phi$) et d'une autre d'électromigration ($-\phi \cdot \mu \cdot \nabla V$), D étant le coefficient de diffusion des nanoparticules (relié au diamètre hydrodynamique des nanoparticules d'après l'équation (2.1) de *Stokes-Einstein* et V le potentiel électrostatique dans la suspension. Le potentiel V est obtenu en résolvant l'équation de *Laplace* : $\nabla^2 V = 0$. Dès lors, en utilisant la loi de conservation de la masse, l'équation pilote de transport des nanoparticules s'écrit selon l'équation (2.5) suivante :

$$\frac{d\phi}{dt} = \nabla \cdot (D\nabla\phi + \phi \cdot \mu \cdot \nabla V) \quad (2.5)$$

Pour compléter la description du modèle, il reste à définir un mécanisme de déposition des particules. Pour cela, un schéma de déposition géométrique consiste à immobiliser les particules une fois un taux de compactage maximal atteint sur l'électrode de dépôt : $\phi = \phi_{max} = 0,64$. Cette hypothèse considère un empilement compact aléatoire de sphères dures [38]. En effet, l'observation MEB d'un dépôt de nanoparticules de SiO₂ présentée dans la **Figure 2.4** montre bien l'empilement relativement compact de particules quasi monodisperses, ce qui justifie ce taux de compactage maximum. Cette contrainte est exprimée dans le modèle par une loi de comportement de la viscosité η sur la fraction volumique ϕ (équation de type *Mooney* [79]) donnée par l'équation (2.7) ci-dessous.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp\left(\frac{2,5 \phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_0}}\right) \quad (2.6)$$

Quand $\phi \rightarrow \phi_{max}$: $\eta \rightarrow \infty$ et par conséquent $\mu \rightarrow 0$.

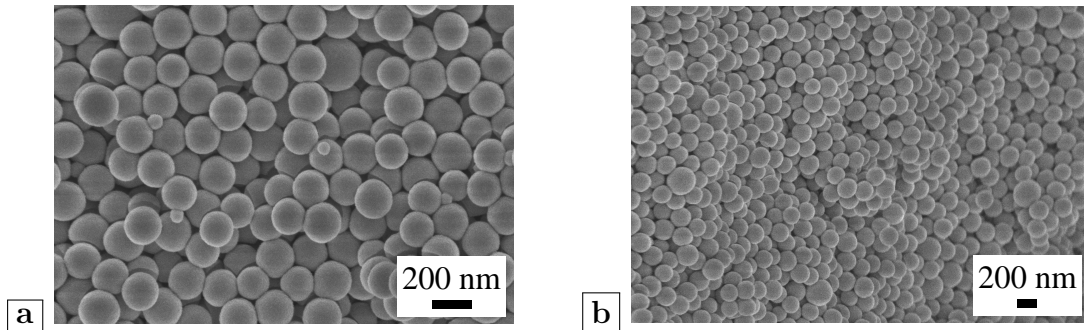


Figure 2.4 : Micrographies MEB de **a** la surface et **b** la tranche d'un dépôt de nanoparticules de SiO₂ illustrant l'empilement compact aléatoire de sphères dures et justifiant le taux de compactage maximum de 0,64 considéré dans le modèle M1.

Enfin, ce modèle diffère légèrement de celui de **Pascall *et al.*** [38] puisqu'un milieu aqueux est considéré. Cette modification s'opère dans l'équation de *Henry* en considérant l'approximation de *Smoluchowski* plutôt que celle de *Hückel*. De plus, les évolutions de la conductivité et de la permittivité au sein de la suspension sont prises en compte en considérant des lois de mélange de type *Maxwell-Garnett*. Les différentes lois et relations utilisées dans ce premier modèle sont résumées dans le **Tableau 2.4**.

Tableau 2.4 : Équations et relations utilisées pour la résolution du modèle M1.

Équation de Henry	Équation de Stokes-Einstein	Équation de Mooney	Équation de Maxwell-Garnett
$\mu = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} f(\kappa.r)$	$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_h}$	$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp\left(\frac{2,5\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_0}}\right)$	$\frac{\sigma_s - \sigma_m}{\sigma_s + 2\sigma_m} = \left(\frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_p + 2\sigma_m}\right)\phi$
$\hookrightarrow f(\kappa.r = 1,5)$ (Smoluchowski)	$\hookrightarrow D = 1 \times 10^{-10}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\hookrightarrow \phi_{max} = 0,64$	$\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_m}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_m} = \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m}\right)\phi$

2.6.2.2 Résolution numérique par éléments finis

L'équation pilote (2.5) est résolue dans un modèle non-stationnaire à une dimension par la méthode des éléments finis (FEM) sur Comsol Multiphysics®. Le but est de simuler l'évolution de la masse déposée par unité de surface (i.e. le grammage) sur l'électrode de travail. Les conditions aux limites sont telles qu'une tension continue est imposée au niveau de l'électrode de travail et une tension nulle au niveau de la contre-électrode, ainsi que des flux de particules nuls sur ces deux limites. À l'état initial une fraction volumique en particules ϕ_0 est imposée dans tout le domaine.

Concernant la géométrie du système, les deux électrodes de la cellule de dépôt présentée dans la **Figure 2.3** sont assimilées à des points espacés de $d_{inter} = 2$ cm. Une illustration est présentée dans la **Figure 2.5**. En ce qui concerne le maillage, il est important de noter que les résultats de simulation par FEM sont fortement dépendant des conditions de maillage imposées au système. En première approche, un maillage régulier contrôlé par les physiques introduites dans le modèle a été utilisé puisqu'il permet de manière simple de refléter le système tout en renvoyant un résultat cohérent. Toutefois, dans notre cas, ce type de maillage s'est montré insuffisant compte tenu des forts gradients de concentration mis en jeu au voisinage des électrodes au cours du dépôt. Il a donc été nécessaire de régler le maillage manuellement. Comme on peut le voir dans la **Figure 2.5**, le maillage est irrégulier sur le domaine. Il est affiné au niveau de l'extrémité gauche qui correspond à l'électrode de travail (rectangle bleu), et plus grossier au niveau de l'électrolyte là où de plus faibles gradients de concentrations sont à prévoir.

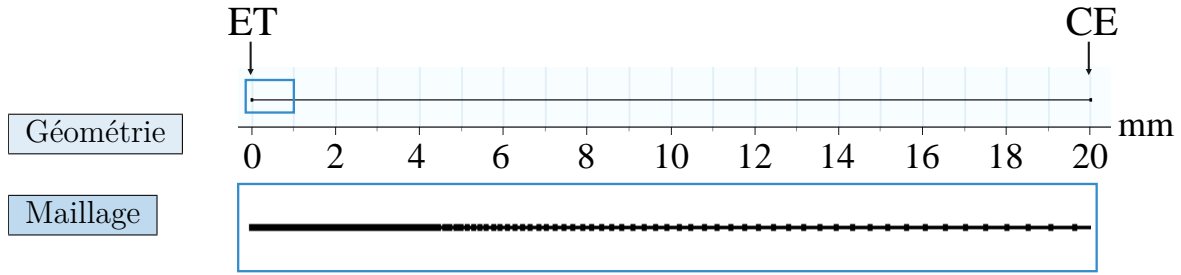


Figure 2.5 : Géométrie et maillage du modèle M1. Les deux électrodes sont assimilées à des points distants de $d_{inter} = 2$ cm (similaire au dispositif expérimental). Le maillage est irrégulier et affiné aux frontières (rectangle bleu : illustration du maillage affiné près de l'électrode de travail).

Ainsi, les conditions optimales de maillage utilisées dans ce modèle sont renseignées dans le **Tableau 2.5**.

Tableau 2.5 : Conditions de maillage optimisées pour la résolution du modèle M1.

Domaine	Taille maximale des éléments	Taux de croissance maximal des éléments	Nombre total d'éléments
CE	1×10^{-10} m	1,2	2312
Électrolyte	$1,5 \times 10^{-5}$ m	1,1	
ET	1×10^{-10} m	1,2	

Le modèle permet ensuite de tracer de nombreuses données de sortie. Dans le cadre de notre étude, on s'intéressera typiquement à l'évolution de la fraction volumique en particules lors du processus d'électrophorèse. Un exemple montrant la distribution de fraction volumique en particules en fonction de la distance à l'électrode de dépôt est donné dans la **Figure 2.6 a**. En échelle logarithmique, les profils obtenus reflètent bien l'accumulation des particules sur l'électrode de dépôt en fonction du temps.

Par ailleurs, afin de pouvoir comparer ces résultats de simulation avec les grammages obtenus expérimentalement après EPD, nous avons exprimé un rendement de dépôt théorique Δm_{num} (en g.cm^{-2}) en intégrant la fraction volumique ϕ dans le domaine d'après l'équation (2.7). Les rendements théoriques calculés d'après les fractions volumiques précédentes sont représentés dans la **Figure 2.6 b**.

$$\Delta m_{num} = M_{sys} \times \int_0^x (C_S - C_{S,0}) dx \quad (2.7)$$

avec M_{syst} : la masse molaire du matériau (en g.mol^{-1}) ; C_s : la concentration en particules dans la suspension ($C_s = \phi \times \rho_{syst}$, avec ρ_{syst} la masse volumique du matériau) (en mol.cm^{-3}) et $C_{S,0}$: la concentration initiale en particules dans la suspension ($C_{S,0} = \phi_0 \times \rho_{syst}$) (en mol.cm^{-3}).

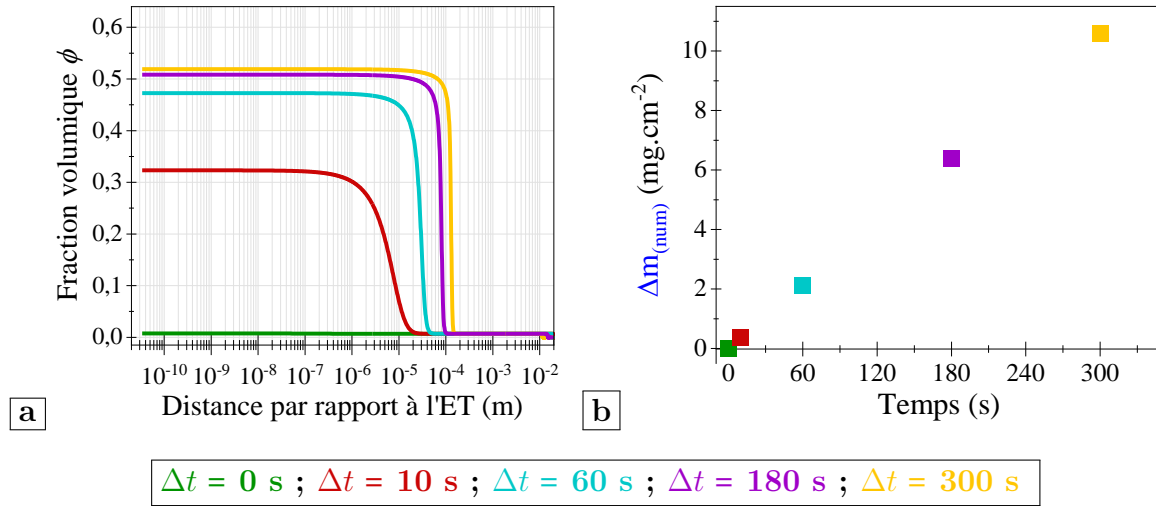


Figure 2.6 : Résultats typiques de simulation obtenus à partir du modèle M1 : **a** Évolution des profils de fraction volumique au voisinage de l'électrode de travail (ET) (échelle logarithmique) et **b** Évolution du grammage de dépôt en fonction du temps en utilisant l'équation (2.7).

2.6.2.3 Discussion sur les conditions de résolution

Avant d'aboutir à des résultats tels que ceux présentés dans la **Figure 2.6 a** et **b**, une étude a été faite en amont sur les conditions de résolution du solveur temporel. En effet, le maillage affiné n'a permis d'obtenir des résultats cohérents que sur des durées de calcul très courtes ($\Delta t < 10$ s), ce qui s'avère insuffisant dans notre cas où les durées de dépôt sont de l'ordre de quelques minutes. Le fait d'imposer un flux nul au niveau de l'électrode de travail conduit à une augmentation de la concentration et à un fort gradient et ce d'autant plus localisé que le coefficient de diffusion est faible. Bien que le pas de temps du solveur soit laissé libre, ce qui permet au solveur d'être plus flexible dans la résolution, à partir d'un certain temps, ce gradient trop important limite les capacités de calcul. De plus, il faut noter que plus le maillage est fin et plus le gradient que le solveur peut capter est important. C'est ce qui explique que les résultats obtenus dépendent de

la finesse du maillage et que des problèmes de convergence soient constatés pour des temps de calcul plus longs. À ce sujet, afin de résoudre ces problèmes de convergence sur des durées plus longues tout en conservant un maillage suffisamment fin pour que la solution obtenue soit cohérente, plusieurs pistes ont été envisagées. La première est de ne pas imposer la condition de flux nul permettant ainsi de se ramener à une solution indépendante de la finesse du maillage. Néanmoins, en faisant cela, le modèle ne devient plus représentatif du même système physique et cette condition est indispensable pour permettre une accumulation des particules au niveau de l'électrode de dépôt. Une deuxième option serait de travailler avec une forme non conservative de l'équation de transport, plus stable en termes de résolution, mais à nouveau dans notre cas cette piste n'est pas envisageable. Enfin, une dernière piste est d'augmenter le coefficient de diffusion. En effet, comme évoqué précédemment, un coefficient de diffusion trop faible conduit à un gradient de concentration trop important pour le solveur. Augmenter ce coefficient de diffusion permettrait donc de limiter le gradient de concentration et donc de calculer sur des durées plus longues supportables par le solveur. Toutefois, le coefficient de diffusion ne peut pas être modifié simplement. En effet, celui-ci est donné par l'équation (2.1) de *Stokes-Einstein* et il est lié directement à la viscosité.

À ce propos, dans le modèle de **Pascall *et al.*** [38], des problèmes similaires de résolution numériques sont mentionnés. Afin de pouvoir maintenir la stabilité numérique du solveur par éléments finis, les auteurs ont considéré la viscosité utilisée dans l'équation (2.1) de *Stokes-Einstein* comme la viscosité du solvant pur, η_0 , qui ne dépend pas de la fraction volumique. Cette hypothèse telle que la diffusivité est considérée indépendante de la fraction volumique n'est plus valable pour de faibles valeurs du nombre de Péclet¹, là où la diffusion est la plus importante. Dans leur cas, $Pe = 1000$ tandis que dans notre cas $Pe = 12500$. L'hypothèse semble donc acceptable. Dès lors, dans nos conditions, pour une suspension constituée de nanoparticules de silice ayant une taille de 200 nm, le coefficient de diffusion vaut environ $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Néanmoins, pour cette valeur de D de nouveaux problèmes de convergence apparaissent, cette fois à partir de 37 s de calcul. Le coefficient a donc été augmenté à $D = 2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

¹Nombre de Péclet : $Pe = \frac{2\pi\epsilon\zeta Vd}{k_B T}$

condition à partir de laquelle le modèle peut calculer sur 60 s, puis à $D = 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et enfin à $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ afin de voir son influence sur les résultats. Finalement, les simulations effectuées ont révélé que la stabilité numérique du solveur pouvait être maintenue en fixant une valeur constante du coefficient de diffusion à $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, sans incidence sur les résultats.

2.6.3 Modèle M2 de transport-réaction électrochimique en solution

L'objectif de ce modèle est de simuler l'évolution du courant ainsi que celle du pH en surface d'électrode au cours des phases de dépôt. Une étude expérimentale préalable a donc été nécessaire afin de déterminer certains paramètres électriques et électrochimiques de la cellule de dépôt utilisée pour les expériences d'électrophorèse.

2.6.3.1 Détermination des paramètres électriques et électrochimiques de la cellule EPD par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Dans un premier temps, des mesures par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) ont été réalisées afin de déterminer les valeurs de capacité d'interface des électrodes d'inox utilisées comme électrode de travail (ET) et comme contre électrode (CE) dans la cellule EPD présentée précédemment. Ces mesures étant réalisées pour différentes valeurs de potentiel appliqué, elles permettent aussi, à partir de la valeur du courant stationnaire mesuré, de déterminer les paramètres de cinétique électrochimique (pente de Tafel et densité de courant d'échange) des réactions d'oxydation et de réduction de l'eau se produisant sur les électrodes au cours des dépôts. Ces paramètres cinétiques, ainsi que les valeurs de capacité d'interfaces et de conductivité d'électrolyte seront par la suite utilisées comme données d'entrée du **Modèle M2** permettant de simuler l'évolution du pH en surface de l'électrode de dépôt ainsi que celle de la réponse impulsionnelle en courant en mode de tension *pulsée*. Cette réponse impulsionnelle en courant étant quasi indépendante de la présence de particules dans le milieu, ces mesures d'impédance sont réalisées dans le filtrat d'une suspension de SiO_2 .

Les spectres d'impédance à trois électrodes sont réalisés pour des fréquences f comprises entre 0,1 Hz et 50 kHz et pour différentes valeurs de potentiel appliqué.

Conformément à la polarisation des électrodes durant les phases de dépôt EPD, des valeurs de potentiels anodiques sont choisies pour la feuille d'acier inoxydable de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur utilisée comme électrode de dépôt (surface active de $0,95\ \text{cm}^2$), et des valeurs de potentiels cathodiques pour le disque d'acier inoxydable 316L utilisé comme contre-électrode dans la cellule EPD (surface active de $6,16\ \text{cm}^2$). Ces deux électrodes d'inox sont successivement caractérisées par SIE dans une cellule électrochimique à trois électrodes constituée d'une électrode de référence ECS (Électrode au Calomel Saturée) et une électrode auxiliaire constituée d'une grille de platine (cf. **Figure 2.7 a**).

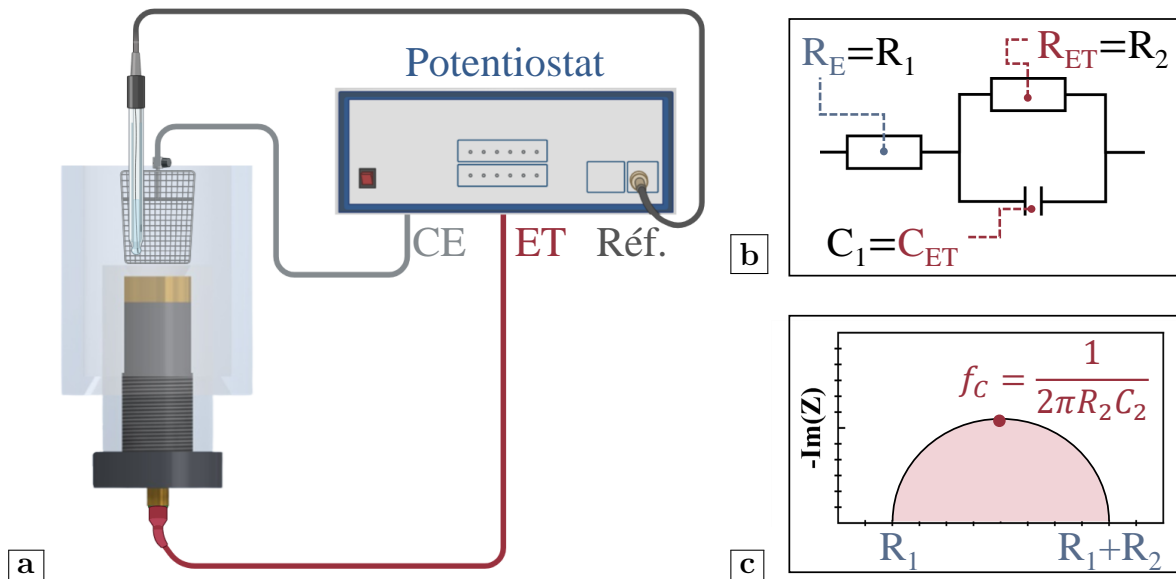


Figure 2.7 : **a** Caractérisation électrochimique des électrodes de la cellule EPD. Exemple de la caractérisation de l'électrode de travail : la cellule électrochimique à trois électrodes est constituée d'une feuille mince d'inox qui joue le rôle d'électrode de travail (ET), une grille de platine qui joue le rôle de contre-électrode (CE) et d'une électrode de référence (ECS). **b** Schéma électrique équivalent utilisé pour simuler les diagrammes d'impédance. **c** Allure du diagramme de Nyquist correspondant.

2.6.3.2 Ajustement des spectres d'impédance par un schéma électrique équivalent

Un schéma électrique simple a été choisi pour simuler les spectres obtenus. Ce schéma constitué d'une première résistance en série avec une capacité en parallèle avec une deuxième résistance est représenté dans la **Figure 2.7 b**. R_1 correspond à la résistance de l'électrolyte (R_E) entre l'électrode de référence et l'électrode de travail (fonction

de la distance entre ces deux électrodes), C_2 à la capacité d'interface, qui prend en compte la capacité de double couche et la capacité du film passif et R_2 correspond à une résistance de transfert de charge, liée aux processus électrochimiques. L'allure théorique du diagramme de Nyquist correspondant ainsi que l'expression de l'impédance sont donnés dans la **Figure 2.7 c**. En représentation de Nyquist ($-Im(Z) = f(Re(Z))$), le diagramme d'impédance a l'allure d'un demi-cercle de diamètre R_2 . Expérimentalement ce demi-cercle a une forme un peu aplatie et un ajustement au moyen d'un élément à phase constante (CPE pour Constant Phase Element) à la place de la capacité C_2 permettrait d'obtenir un meilleur ajustement dans tout le domaine des fréquences plus particulièrement à basse fréquence. Cependant, dans le cas présent, la réponse impulsionnelle est étudiée dans un domaine de fréquence supérieur à 10 Hz, pour lequel une capacité simple suffit à décrire le comportement capacitif de l'interface. Un exemple de diagrammes d'impédance est donné dans la **Figure 2.8** pour 3 valeurs de potentiels anodique et cathodique appliqués. Lorsque l'électrode est polarisée à son potentiel d'abandon (ocp), le comportement est essentiellement capacitif (électrode bloquante avec une valeur de résistance de transfert de charge R_2 très élevée). En augmentant la polarisation, anodiquement ou cathodiquement, une boucle apparaît dans le domaine des basses fréquences, liée à une forte diminution de la résistance de transfert de charge.

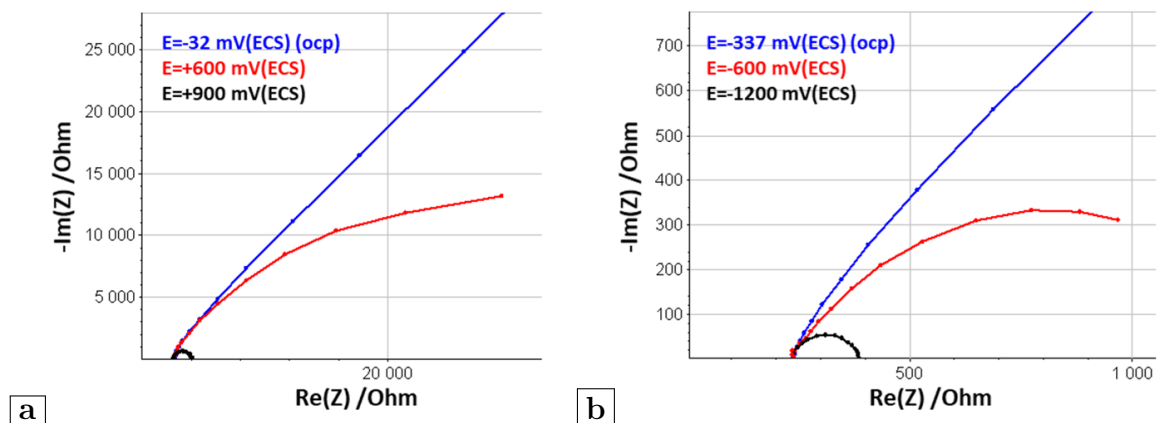


Figure 2.8 : Résultats des diagrammes d'impédance expérimentaux en **a** régime de polarisation anodique sur une feuille mince d'inox (i.e. électrode de travail de la cellule EPD) et **b** régime de polarisation cathodique sur inox massif (i.e. contre électrode de la cellule EPD).

Finalement, à partir des valeurs de courants stationnaires obtenus en régimes de polarisation anodique et cathodique, et des valeurs de R_1 correspondant à la résistance d'électrolyte non compensée (= chute ohmique entre ET et Réf.), les paramètres de cinétique électrochimique des réactions d'oxydation et de réduction de l'eau respectivement sur l'électrode de travail et la contre-électrode de la cellule EPD ont pu être déterminés. Ces ajustements par une loi de Tafel conduisent à des valeurs de pentes de Tafel anodique et cathodique $\beta_a = 210$ mV et $\beta_c = -370$ mV, et des densités de courants d'échange anodique et cathodique $i_a^0 = 2,15 \cdot 10^{-9}$ A.cm⁻² et $i_c^0 = 1,20 \cdot 10^{-7}$ A.cm⁻². Les valeurs de capacité obtenues par ajustement des spectres d'impédances théoriques et expérimentaux sont de l'ordre de $50 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour l'électrode de travail, et de $70 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour la contre électrode.

2.6.3.3 Description du Modèle M2

L'évolution des transitoires de courant et du pH à la surface de l'électrode de travail pendant l'EPD en régime de tension *pulsée* a été simulée à l'aide d'un second modèle temporel à une dimension développé sous Comsol Multiphysics®. Il faut souligner que contrairement au modèle proposé par **De et Nicholson** [28] qui était également capable de prédire l'évolution ou le profil du pH sur l'électrode de travail, ce modèle électrochimique ignore tout rôle chimique ou physique des particules sur le pH, mais peut être utilisé en mode pulsé en tenant compte de la réponse capacitive et faradique des électrodes. Ensuite, la réponse en courant est une sortie, et non une entrée, du modèle actuel. Ce modèle considère un comportement capacitif des deux électrodes couplé à une distribution de courant secondaire contrôlée par des lois de Tafel pour les courants anodique (électrode de travail) et cathodique (contre-électrode), correspondant respectivement à l'oxydation et à la réduction de l'eau. Le flux d'ions oxonium générés à l'électrode de travail est calculé à partir de la composante faradique du courant total. Le transport des espèces H_3O^+ et OH^- est régi par la diffusion, en considérant des coefficients de diffusion de 10^{-5} cm².s⁻¹ pour ces deux ions, leur concentration étant fixée localement par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau avec une constante d'équilibre égale à 10^{-14} . Les valeurs utilisées pour les pentes de Tafel, les densités de courant

d'échange et la capacité d'interface sont déduites des mesures effectuées par SIE. Quant aux conditions expérimentales, une distance inter-électrodes de 2 cm, une conductivité du milieu de $280 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, et un pH égal à 9 au sein de la solution ont été considérés. Enfin, il faut préciser que même si ce modèle ne considère pas la présence de particules en suspension, ni celle d'un dépôt à la surface de l'électrode, il pourrait néanmoins être couplé au **Modèle M1** précédent dans le cadre d'une approche multiphysique.

2.7 Conclusion du deuxième chapitre

Les principales techniques expérimentales utilisées au cours de ces travaux de thèse ont été présentées en première partie de ce deuxième chapitre. La combinaison de techniques spécifiques (DLS, MET, ELS, etc.) permet de caractériser de manière exhaustive les paramètres physico-chimiques des suspensions, paramètres essentiels au contrôle des cinétiques de dépôt par EPD. Une cellule de dépôt adaptée aux études paramétriques envisagées a été conçue et caractérisée d'un point de vue électrochimique afin d'extraire des données expérimentales utiles à la calibration des modèles numériques parallèles.

Les modèles numériques développés ont été décrits dans une seconde partie. Un premier modèle de transport de particules en milieux aqueux doit servir d'outil d'analyse des cinétiques de dépôt expérimentales. Un second modèle électrochimique permet de simuler l'évolution du pH en surface de l'électrode de travail et des transitoires de courant au cours du dépôt en régime de tension *pulsée* qui seront des données importantes pour interpréter les résultats expérimentaux.

“ *La plus belle chose que nous puissions expérimenter est le mystérieux. C’est la source de tout art et de toute science.* ”

— Albert Einstein

“ *Expérimenter, c’est imaginer.* ”

— Friedrich Nietzsche, Aurore

3

Matériaux d’Étude : Système Modèle et Systèmes d’Intérêt Industriel

EXPÉRIMENTALEMENT, comment préparer un système modèle représentatif des matériaux de batterie d’intérêt d’ITEN ? Quelles sont les propriétés physico-chimiques des différents matériaux d’études, essentielles au contrôle du procédé EPD ? Telles sont les interrogations au cœur de ce troisième chapitre.

Une première partie décrit la synthèse de nanoparticules monodisperses de **silice** en tant que **système modèle**. Le transfert des suspensions en milieu aqueux puis la caractérisation complète des propriétés physico-chimiques des suspensions sont présentées. Une deuxième partie est consacrée aux **systèmes d’intérêt industriel** : des matériaux d’électrodes pour microbatterie. Les deux matériaux considérés (**LTO** et **LMO**) sont présentés puis caractérisés par des techniques analogues à celles utilisées pour le système modèle.

Sommaire

3.1	Introduction	72
3.2	La silice : système modèle	73
3.2.1	Généralités	73
3.2.2	Synthèse de nanoparticules monodisperses de SiO ₂ par voie sol-gel	75
3.2.3	Caractérisation des nanoparticules de SiO ₂ après synthèse	78
3.2.4	Scale-up de la synthèse de nanoparticules monodisperses de SiO ₂ par voie sol-gel	81
3.2.5	Étude cinétique de la taille des particules de SiO ₂ au cours de la synthèse	82

3.2.6	Lavage et purification des suspensions de SiO_2 : passage en milieu aqueux	84
3.2.7	Caractérisation des suspensions de SiO_2 dans l'eau	86
3.3	Les matériaux d'électrodes : systèmes d'intérêt industriel	91
3.3.1	Généralités	91
3.3.2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) : matériau d'électrode négative	92
3.3.3	LiMn_2O_4 (LMO) : matériau d'électrode positive	95
3.4	Conclusion du troisième chapitre	101

3.1 Introduction

Trois matériaux d'étude sont considérés : **1** des nanoparticules de silice (SiO_2) en tant que système modèle, **2** un matériau d'électrode négative (LTO) et **3** un matériau d'électrode positive (LMO), ces deux derniers en tant que systèmes d'intérêt industriel. Pour rappel, le choix de SiO_2 est motivé par la sphéricité et la monodispersité des particules (adaptées à l'aspect modélisation), et par le fait qu'il s'agisse d'une céramique oxyde déposable en anaphorèse (représentatif des matériaux d'électrode). Un résumé graphique introductif est présenté dans la **Figure 3.1**.

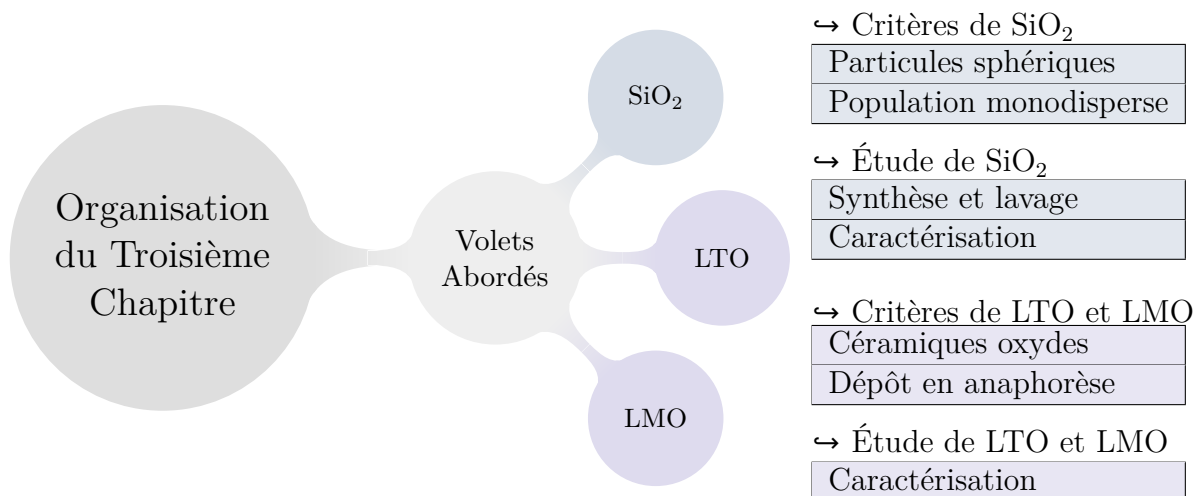


Figure 3.1 : Résumé graphique des points abordés dans le troisième chapitre.

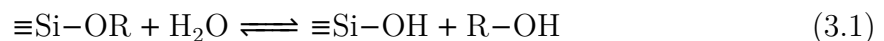
3.2 La silice : système modèle

3.2.1 Généralités

La synthèse de nanoparticules monodisperses d'oxyde de silicium ou silice (SiO_2) est communément effectuée par la méthode dite « sol-gel » [80]. Un sol est défini comme une dispersion stable de particules au sein d'un liquide. Un gel est un réseau solide tridimensionnel interconnecté expansé au travers d'un milieu liquide. À l'origine, la méthode sol-gel implique la croissance de particules colloïdales et leur liaison pour former un gel. Aujourd'hui, cette définition s'est élargie pour englober pratiquement toutes les méthodes à base de liquide visant à préparer des matériaux céramiques [81].

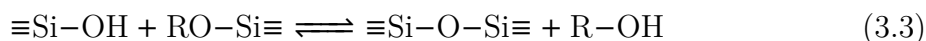
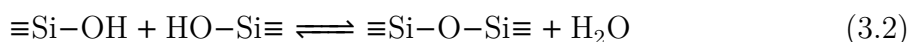
La méthode sol-gel permet de synthétiser des réseaux d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique utilisant des précurseurs moléculaires. Ces précurseurs sont généralement des alkoxydes métalliques de formule générale $\text{M}(\text{OR})_m$, où M représente le centre métallique (dans notre cas $\text{M}=\text{Si}$), m désigne son état d'oxydation et R fait référence à un groupement alkyl $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. La polymérisation inorganique de ces précurseurs implique des réactions de substitutions nucléophiles selon un processus en deux étapes : **i** l'activation par hydrolyse et **ii** la croissance des chaînes par condensation/polymérisation.

Au cours de l'étape d'hydrolyse des groupements hydroxyles $-\text{OH}$ se substituent aux groupements $-\text{OR}$ de l'alkoxyde, entraînant la création d'acide silicique $\text{Si}-(\text{OH})_4$ et la libération de molécules d'alcool selon l'équation (3.1) ci-dessous. La réaction inverse est une réaction d'estérification dans laquelle les groupements hydroxyles sont remplacés par des groupements alkoxydes.



Les groupements silanols résultants $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ peuvent ensuite se condenser pour former des ponts siloxanes $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ soit par **i** réaction de deux groupements silanols en libérant de l'eau selon l'équation (3.2), soit par **ii** réaction d'un groupement silanol avec un groupement $-\text{OR}$ de l'alkoxyde en libérant des molécules d'alcool selon l'équation (3.3). Les réactions inverses sont respectivement l'hydrolyse et l'alcoolyse

de la liaison siloxane. Les acides monosiliciques peuvent se combiner pour créer des acides disiliciques, oligosiliciques et polysiliciques, qui à leur tour forment des particules de SiO_2 primaires (cf. **Figure 3.2.**).



Les cinétiques de ces réactions dépendent de plusieurs facteurs dont un décisif qui est le pH comme illustré dans la **Figure 3.2** **[b]**. En particulier, la réaction d'hydrolyse présente une vitesse minimale à pH 7 et maximale à des pH extrêmes. En pratique, des catalyseurs **[i]** acides qui protonent le groupe alkoxyde et créent un meilleur groupe sortant ($\text{R}-\text{OH}$) et **[ii]** basiques qui dissocient l'eau, produisant un nucléophile plus fort (OH^-), sont utilisés pour améliorer les cinétiques de réaction [80].

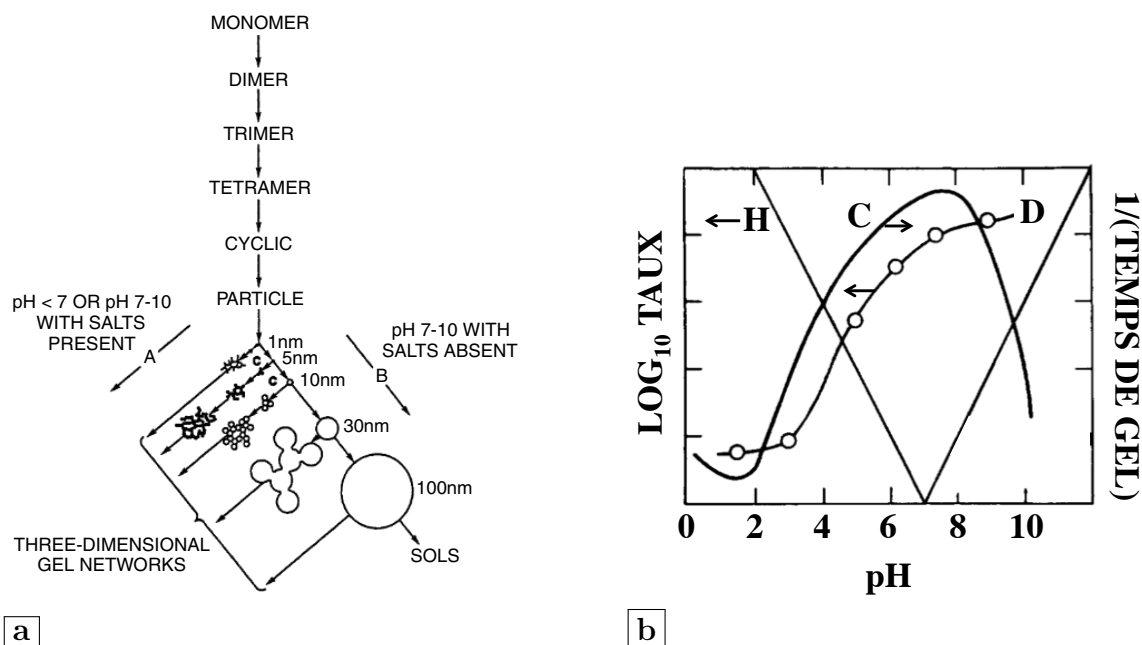


Figure 3.2 : **[a]** Polymérisation des silicates aqueux [81] **[b]** Courbes d'hydrolyse (H), de condensation (C) et de dissolution (D) de la silice en fonction du pH [82]. Les taux de condensation sont évalués en fonction de l'inverse des temps de gélification.

La méthode de référence de synthèse de nanoparticules de silice par voie sol-gel a été développée par **Stöber** [83]. Cette méthode reprise très largement dans la littérature par la suite permet, par hydrolyse du TétrahydroxySilane (TEOS) de formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

puis condensation en milieu éthanol/eau et en présence d'ammoniaque en tant que catalyseur (basique), d'obtenir des particules de SiO_2 monodisperses et sphériques.

D'après la littérature, de nombreux facteurs influent sur la taille de nanoparticules de SiO_2 synthétisées par voie sol-gel [84]. En particulier, les concentrations en TEOS, en solvant (eau et alcool), en catalyseur mais également les conditions de synthèse (température de synthèse, vitesse d'agitation, etc.) sont évoquées. L'influence de ces différents facteurs a été rapportée de manière exhaustive [85, 86].

Pour rappel, l'objectif avec ce système modèle est de pouvoir synthétiser des nanoparticules de SiO_2 monodisperses de différentes tailles (d'une vingtaine à plusieurs centaines de nanomètres). De plus, les nombreuses études paramétriques envisagées en EPD requièrent de pouvoir travailler avec des volumes de suspension conséquents afin d'avoir des essais comparables, c'est-à-dire effectués sur un même lot de suspension. Dès lors, après analyse des différentes stratégies adoptées dans la littérature, un protocole de synthèse simple à mettre en œuvre, reproductible et transférable à plus grande échelle a été adopté en travaillant à température ambiante, en maintenant constantes les concentrations en TEOS et en catalyseur et en ne faisant varier que les concentrations en solvant. La démarche adoptée est décrite en détail dans le paragraphe suivant.

3.2.2 Synthèse de nanoparticules monodisperses de SiO_2 par voie sol-gel

3.2.2.1 Réactifs de synthèse

Les synthèses de nanoparticules de SiO_2 ont nécessité les réactifs suivants : du TétrahydroxySilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS $\geq 99,0$ %, MW = 208,33 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, N° CAS 78-10-4, *Sigma Aldrich*) en tant que précurseur de silice, de l'ammoniaque (NH_3 , 2M dans l'éthanol, MW = 17,03 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, N° CAS 7664-41-7, *Sigma Aldrich*) en tant que catalyseur et deux solvants : de l'éthanol absolu (EtOH $\geq 99,8$ %, MW = 46,07 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, N° CAS 64-17-5, *VWR*) et de l'eau UHQ (H_2O , Ultra High Quality, 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, Milli-Q). Les réactifs ont été utilisés tels quels et sans aucune purification. Les solutions sensibles au contact de l'air ont été conservées en boîte à gants sous atmosphère d'argon. De plus, la solution d'ammoniac anhydre dans l'éthanol est conditionnée

dans une bouteille en verre fermée par une capsule métallique avec une membrane en polypropylène afin d'éviter l'exposition à l'humidité atmosphérique.

3.2.2.2 Conditions de synthèse

Au vu des exigences en termes de tailles de particules détaillées précédemment, il s'est avéré nécessaire dans un premier temps de réaliser un abaque de la taille de particules de SiO₂ en fonction des conditions de synthèse.

Pour cela, des synthèses ont d'abord été réalisées avec un volume total de suspension de 50 mL, et avec des concentrations molaires constantes en ammoniacque de 0,28 M (soit 7 mL de solution mère) et en TEOS de 0,20 M (soit 11,15 mL de solution mère). La concentration en eau pouvait alors varier de 1 à 10 mol.L⁻¹. Les volumes et les concentrations molaires associés en solvants ainsi que les rapports molaires des réactifs (notés TEOS:H₂O:NH₃:EtOH) pour chaque synthèse sont présentés dans le **Tableau 3.1**.

Tableau 3.1 : Conditions de synthèse des nanoparticules de SiO₂ : volumes et concentrations molaires des solvants et rapports molaires des réactifs utilisés ($V_{total} = 50$ mL). Les concentrations molaires en ammoniacque et en TEOS sont maintenues constantes à 0,28 (7 mL) et 0,20 (11,15 mL) mol.L⁻¹ respectivement.

Synthèse de SiO ₂	V _{H₂O} (mL)	[H ₂ O] (mol.L ⁻¹)	V _{EtOH} (mL)	[EtOH] (mol.L ⁻¹)	TEOS:H ₂ O:NH ₃ :EtOH
AZ1	1	1,11	39,77	13,81	1 : 6 : 1,4 : 69
AZ2	2	2,22	38,77	13,46	1 : 11 : 1,4 : 67
AZ3	3	3,33	37,77	13,11	1 : 17 : 1,4 : 65
AZ4	4	4,44	36,77	12,77	1 : 22 : 1,4 : 63
AZ5	5	5,56	35,77	12,42	1 : 28 : 1,4 : 62
AZ6	6	6,67	34,77	12,07	1 : 33 : 1,4 : 60
AZ7	7	7,78	33,77	11,72	1 : 39 : 1,4 : 58
AZ8	8	8,89	32,77	11,38	1 : 44 : 1,4 : 56
AZ9	9	10,00	31,77	11,03	1 : 50 : 1,4 : 55

3.2.2.3 Protocole de référence issu de la méthode de *Stöber et al.*

Dans un premier temps, les synthèses ont été réalisées dans des conditions opératoires bien contrôlées afin de limiter au maximum d'éventuelles perturbations extérieures (humidité, polymérisation du TEOS, etc.). Pour ce faire, dans un ballon tricol de 100 mL, maintenu sous flux d'azote, le volume requis d'éthanol absolu est introduit

par transfert à l'aide de canules. Puis, l'eau est introduite à l'aide d'une micropipette avec laquelle ont été faits au préalable trois cycles de vide/azote. Afin d'éviter une exposition à l'air libre de la solution tout en introduisant un volume précis, une quantité suffisante d'ammoniaque est prélevée à l'aide d'une seringue Hamilton de 10 mL. Un pousse-seringue permet de régler le volume injecté ainsi que la vitesse d'injection (60 mL.h^{-1}). Pour finir, après un temps de mise à l'équilibre de 15 minutes, le TEOS est introduit goutte à goutte à l'aide d'une micropipette. Le mélange, à température ambiante, est maintenu sous agitation constante de 500 rpm pendant 24 h. Le schéma du montage utilisé est présenté dans la **Figure 3.3**.

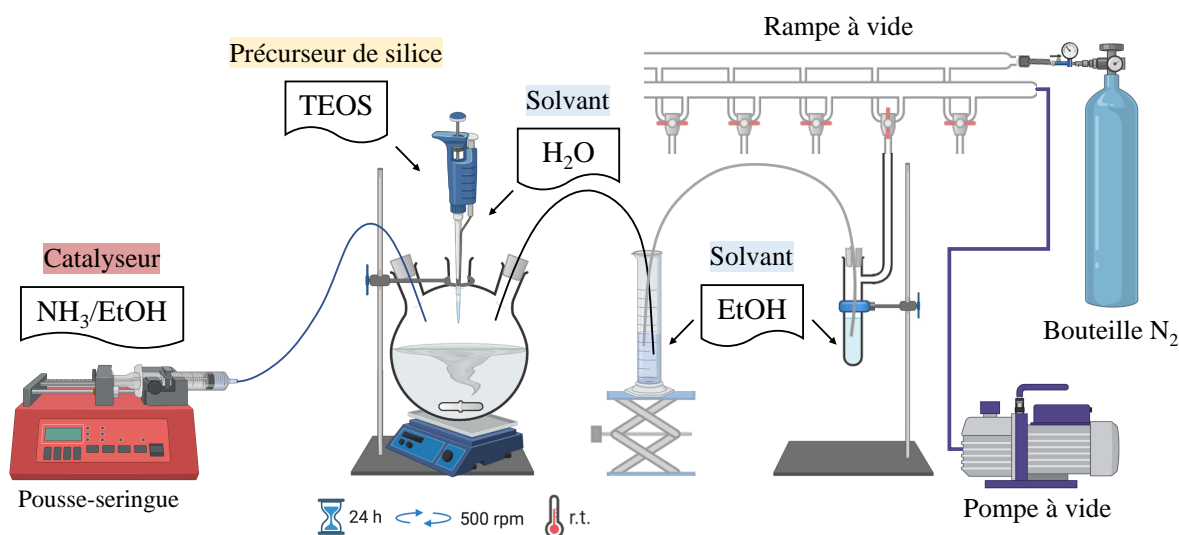


Figure 3.3 : Schéma du montage initial utilisé pour la synthèse de nanoparticules de SiO_2 par voie sol-gel.

Dans un second temps, et avec une meilleure maîtrise des conditions opératoires, le mode opératoire a été simplifié. En effet, en travaillant dans des conditions moins drastiques (sans flux d'azote), en ajoutant les différents volumes à l'aide d'une micropipette, des résultats similaires ont été obtenus (cf. **Tableau 3.2**).

Tableau 3.2 : Comparaison de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) et de l'indice de polydispersité (PDI) pour une même synthèse avec les deux montages.

Montage initial		Montage simplifié	
Z_{Ave} (nm)	PDI	Z_{Ave} (nm)	PDI
214	0,01	218	0,01

C'est pourquoi cette procédure simplifiée a été conservée par la suite. Néanmoins, l'ammoniaque étant très volatil, son ajout reste effectué à l'aide d'une seringue. Le montage expérimental simplifié est présenté dans la **Figure 3.4**.

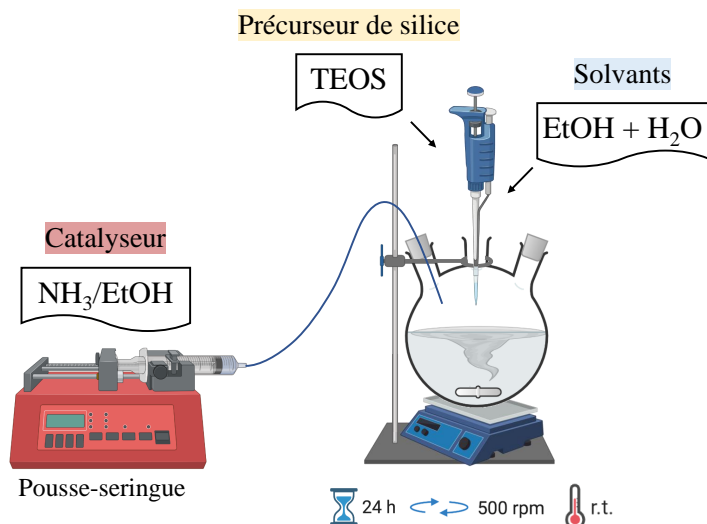


Figure 3.4 : Schéma du montage simplifié utilisé pour la synthèse des nanoparticules de SiO₂ par voie sol-gel.

Une fois la synthèse terminée, la suspension est transférée dans un flacon en plastique. Le ballon de synthèse est introduit dans un bidon de potasse alcoolique (KOH dans l'éthanol) pendant au moins 24 h afin d'éliminer les produits de synthèse. Des cycles de rinçage, en remplissant le ballon d'eau déionisée et en attendant quelques heures entre chaque renouvellement d'eau, sont ensuite effectués. Lorsque la conductivité de l'eau de rinçage est inférieure à $10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, le ballon est rincé une dernière fois à l'éthanol puis séché à l'étuve à 60 °C pour une prochaine utilisation.

3.2.3 Caractérisation des nanoparticules de SiO₂ après synthèse

La taille des nanoparticules de SiO₂ des différentes synthèses a tout d'abord été analysée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Pour des systèmes monodisperses tels que SiO₂, l'analyse des cumulants définie dans la norme ISO 22412 est la plus adaptée. Elle permet d'accéder au diamètre moyen en intensité Z_{Ave} des particules, ainsi qu'à l'indice de polydispersité (PDI) de l'échantillon.

Les résultats présentés dans le **Tableau 3.3** montrent que la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) augmente avec l'ajout d'eau jusqu'à une concentration molaire d'environ 9 mol.L^{-1} , puis semble diminuer. Sans évoquer de raison particulière sur l'origine de ce maximum, **Stöber** observe une évolution similaire avec dans ses conditions une taille de particules qui augmente jusqu'à une concentration molaire en eau de 7 mol.L^{-1} , et diminue ensuite jusqu'à 15 mol.L^{-1} [83]. De plus, les indices de polydispersité associés (PDI) sont faibles (proches ou inférieurs à 0,1), ce qui signifie que la distribution en taille des nanoparticules est monomodale.

Tableau 3.3 : Évolution de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) et de l'indice de polydispersité (PDI) en fonction de la concentration molaire en eau dans la synthèse. *Mesures effectuées par analyse DLS après synthèse. La taille indiquée résulte de la moyenne de trois mesures indépendantes.*

Synthèse	[H ₂ O] (mol.L ⁻¹)	Z_{Ave} (nm)	PDI
AZ1	1,11	18	0,14
AZ2	2,22	45	0,09
AZ3	3,33	85	0,03
AZ4	4,44	133	0,01
AZ5	5,56	218	0,01
AZ6	6,67	265	0,03
AZ7	7,78	392	0,01
AZ8	8,89	467	0,11
AZ9	10,00	420	0,11

Ces résultats ont permis de tracer l'abaque présenté dans la **Figure 3.5 a** représentant l'évolution de la taille des particules de SiO₂ en fonction de la concentration molaire en eau dans la synthèse. En se basant sur cet abaque, des nanoparticules de différentes tailles pourront être synthétisées, ce qui permettra de formuler des suspensions monomodales, bimodales ou multimodales par des mélanges de nanoparticules de différentes tailles. Par ailleurs, la **Figure 3.5 b** révèle une opacité croissante des suspensions en fonction de la concentration molaire en eau et donc de la taille des nanoparticules. Il s'agit d'un premier indicateur visuel de la taille des particules avant une caractérisation plus poussée en DLS ou en microscopie. En effet, pour de faibles tailles de l'ordre de 20 nm (AZ1), la suspension est translucide tandis qu'au-dessus de 130 nm (AZ4) les synthèses ont un aspect plutôt « laiteux ».

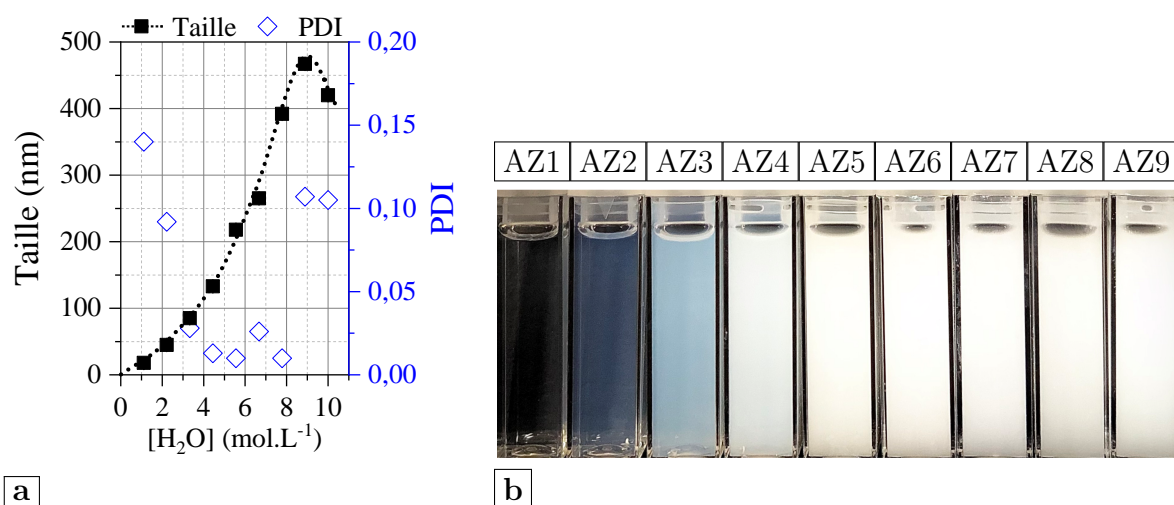


Figure 3.5 : **a** Abaque de la taille moyenne en intensité des particules (Z_{Ave}) ■ et de l'indice de polydispersité (PDI) ◇ en fonction de la concentration molaire en eau (mesures effectuées par analyse DLS). Les concentrations molaires en ammoniacque et en TEOS sont respectivement de 0,28 et 0,20 mol.L⁻¹. **b** Aspect des suspensions en fonction de la concentration molaire en eau. La concentration molaire en eau et donc la taille des nanoparticules augmente de gauche à droite.

Enfin, l'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) est présentée dans la **Figure 3.6** pour différentes tailles de particules.

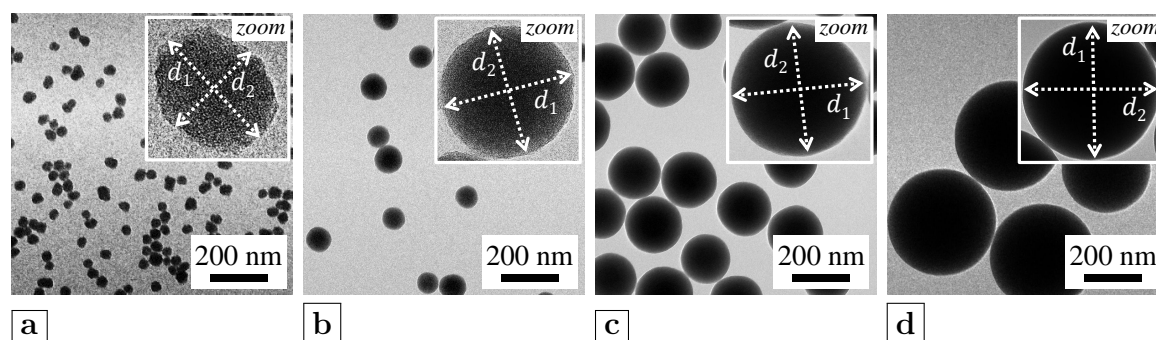


Figure 3.6 : Micrographies MET des nanoparticules de SiO₂ : **a** AZ1 : $d_{MET} \approx 15$ nm et $R_A = 1,275$; **b** AZ3 : $d_{MET} \approx 60$ nm et $R_A = 1,040$; **c** AZ5 : $d_{MET} \approx 200$ nm et $R_A = 1,024$ et **d** AZ9 : $d_{MET} \approx 400$ nm et $R_A = 1,017$.

Des particules monodisperses, peu agglomérées et non pontées sont observées. De plus, le rapport d'aspect $R_A = \frac{d_1}{d_2}$ (avec d_1 le diamètre maximum et d_2 le diamètre minimum de l'ellipse englobant la nanoparticule, cf. **Figure 3.6**) tend vers 1, c'est-à-dire vers une sphère, lorsque la taille des particules augmente. Les rapports R_A calculés sont indiqués dans la légende de la **Figure 3.6**. Par ailleurs, il est tout de même important

de préciser que la taille obtenue en MET, qui correspond à la taille réelle des particules, est inférieure à la taille (Z_{Ave}) mesurée en DLS, qui tient compte de la double couche ionique entourant les particules. Un écart d'une vingtaine de nanomètres différencie en général le Z_{Ave} obtenu par DLS du diamètre d_{MET} obtenu par MET.

3.2.4 *Scale-up* de la synthèse de nanoparticules monodisperses de SiO₂ par voie sol-gel

Après avoir maîtrisé les conditions de synthèse et réalisé un abaque de la taille des particules, un transfert d'échelle (*scale-up* en anglais) vers des synthèses d'1 L a été entrepris de façon à travailler sur un même lot de suspension pour les différents essais de dépôt par EPD. Nous nous limiterons dans ce qui suit au cas du système modèle choisi à savoir des nanoparticules de SiO₂ d'une taille MET de 200 nm soit une taille DLS d'environ 220 nm.

D'après l'abaque réalisé dans la **Figure 3.5 [a]**, cela correspondrait à une concentration en eau de 5,56 mol.L⁻¹). Dès lors, le protocole précédent, réalisé pour des synthèses de 50 mL, a été reproduit en multipliant les quantités des différents réactifs par 20. Néanmoins, compte tenu des volumes importants requis, les modes d'ajout des différents réactifs ont été simplifiés. En effet, tous les volumes sont désormais introduits à l'aide d'éprouvettes graduées et ajustés avec une micropipette. De plus, quelques ajustements ont été effectués compte-tenu du transfert d'échelle mais des résultats similaires ont été obtenus (cf. **Tableau 3.4**).

Tableau 3.4 : Comparaison de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) et de l'indice de polydispersité (PDI) pour une même synthèse avant et après le *scale-up*.

Petits batchs ($V = 50$ mL)		Gros batchs ($V = 1$ L)	
Z_{Ave} (nm)	PDI	Z_{Ave} (nm)	PDI
218	0,01	220	0,01

Ainsi, pour une synthèse typique, 705,4 mL d'éthanol absolu, 110 mL d'eau ultrapure et 140 mL d'ammoniaque sont introduits dans un ballon tricol à fond rond de 2 L contenant un barreau aimanté ovoïde en PTFE de 50×20 mm. Le mélange est agité magnétiquement pendant 15 minutes à 500 tr.min⁻¹. Le TEOS (44,6 mL)

est ensuite introduit goutte à goutte. La composition molaire du mélange est de TEOS:H₂O:NH₃:EtOH = 1:30:1,4:61. Le mélange initialement translucide et incolore est maintenu sous agitation constante à température ambiante pendant 24 h. Une photo du montage réel utilisé après 24 h de synthèse est présentée dans la **Figure 3.7**.



Figure 3.7 : Photo du montage expérimental utilisé pour la synthèse de nanoparticules de SiO₂ à grande échelle (1 L). La synthèse est réalisée dans un ballon de 2 L. La vitesse d'agitation est maintenue à 500 rpm.

Le lot de suspension est ensuite transféré dans un flacon en PEHD (polyéthylène haute densité) de 500 mL avec obturateur, étiqueté et daté. Les suspensions étant plus stables en milieu organique qu'en milieu aqueux par rapport à la dissolution de la silice, leur lavage se fait au fur et à mesure suivant les besoins en suspension pour réaliser les expériences d'électrophorèse.

3.2.5 Étude cinétique de la taille des particules de SiO₂ au cours de la synthèse

Pour mieux comprendre comment se forment les nanoparticules de SiO₂ et vérifier la pertinence d'un temps de synthèse de 24 h pris comme temps référence, une étude cinétique complémentaire sur l'évolution de la taille des particules en fonction du temps de synthèse a été menée. Durant la synthèse, des prélèvements ont été réalisés à $t = 30$ min ; 2 h ; 24 h et 72 h. Pour chaque prélèvement, de l'ordre de quelques microlitres (i.e. négligeables par rapport au volume total de suspension de 1 L), la taille des particules a été contrôlée par DLS et la morphologie par MET.

La **Figure 3.8** représente l'évolution de la taille des particules de SiO_2 en fonction du temps de synthèse. Les mesures DLS indiquent que les particules atteignent plus de la moitié de leur taille finale dès 30 minutes de réaction. À partir de 6 h de réaction, la taille se stabilise et finit par atteindre un plateau. De plus, la dispersité en taille des particules diminue également avec le temps de synthèse avec un PDI proche de 0,1 à $t = 30$ min et toujours inférieur à 0,05 au-delà de 2 h de réaction. Par ailleurs, les clichés MET révèlent des particules peu homogènes et peu sphériques à $t = 30$ min. Des résidus inorganiques peu condensés sont également observés tout autour des particules. Au bout de 2 h, les particules sont pour la plupart sphériques et assez homogènes mais il semble y avoir du pontage entre les particules ou bien encore quelques résidus. Finalement, après 1 jour de synthèse, les particules sont sphériques et bien dispersées. Ainsi, pour ces raisons, le temps de 24 h de synthèse initialement appliqué a été maintenu pour les synthèses suivantes.

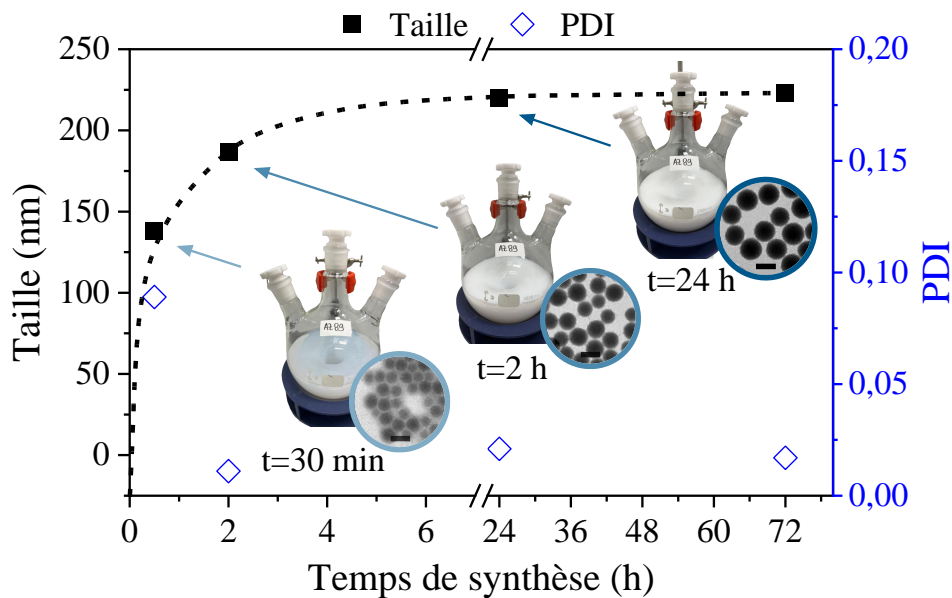


Figure 3.8 : Évolution de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) ■ et de l'indice de polydispersité (PDI) ◇ en fonction du temps de synthèse (mesures effectuées par DLS au cours de la synthèse) et morphologie des particules (MET, échelle 200 nm). Les prélèvements ont été effectués à $t = 30$ min ; 2 h ; 24 h et 72 h.

3.2.6 Lavage et purification des suspensions de SiO₂ : passage en milieu aqueux

À la suite de la synthèse des suspensions, une étape de lavage est requise et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, pour l'application visée en EPD, un transfert des particules d'un milieu organique vers un milieu aqueux est nécessaire. De plus, bien que la réaction soit maintenue pendant 24 h, des traces d'espèces n'ayant pas réagi (TEOS ou oligomères inorganiques) sont sans doute à prévoir. De ce fait, et comme présenté dans les techniques expérimentales (**Chapitre 2**), la centrifugation et l'ultrafiltration sous pression ont été choisies comme méthodes de lavage.

Que ce soit pour la centrifugation ou pour l'ultrafiltration sous pression, il a été nécessaire de déterminer le nombre de lavages nécessaires pour laver et purifier les suspensions de SiO₂. L'indicateur qui a été contrôlé est la présence d'éthanol après chaque lavage. Pour cela, dans un premier temps, l'absence d'éthanol à l'issue des lavages par centrifugation a été contrôlée par spectroscopie Raman qui permet une analyse en voie liquide. En pratique, des cuves en plastique (utilisées en principe en DLS) sont remplies avec les surnageants après chaque cycle de centrifugation. La cuve seule est analysée pour effectuer un blanc (spectre gris dans la **Figure 3.9 [a]**) et les surnageants sont analysés pour identifier la présence des pics caractéristiques de l'éthanol. Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure 3.9 [a]**. Notons que le spectre Raman de l'éthanol présente de nombreuses bandes de vibration entre 700 et 1800 cm⁻¹ dont les correspondances sont indiquées dans le **Tableau 3.5**.

Tableau 3.5 : Correspondance des bandes de vibration caractéristiques de l'éthanol par Spectroscopie Raman.

Bande (cm ⁻¹)	Notation	Correspondance des bandes de vibration
880	ν_s (CCO)	Élongation symétrique de C–C–O
1055	ν_a (CCO)	Élongation antisymétrique de C–C–O
1090	δ (CH ₃)	Déformation dans le plan de CH ₃
1280	ω (CH ₃)	Déformation hors du plan de CH ₃
1460	δ (COH)	Déformation de C–OH

La **Figure 3.9** met bien en évidence la présence des pics caractéristiques de l'éthanol dans le premier surnageant **[S1]**, notamment le pic intense à 880 cm⁻¹ qui diminue

fortement dès le deuxième lavage [S2] et qui finit par disparaître après le troisième lavage [S3]. Une première interprétation de ces résultats laisse présager que trois lavages par centrifugation suffisent pour éliminer totalement l'éthanol présent dans les suspensions. En effet, en s'appuyant sur des spectres Raman réalisés à partir de solutions étalon à différentes concentrations en éthanol (exprimées en % v/v) (cf. **Figure 3.9 b**), nous observons que la teneur en éthanol dans le surnageant S3 est inférieure à 0,1 % (v/v) [82].

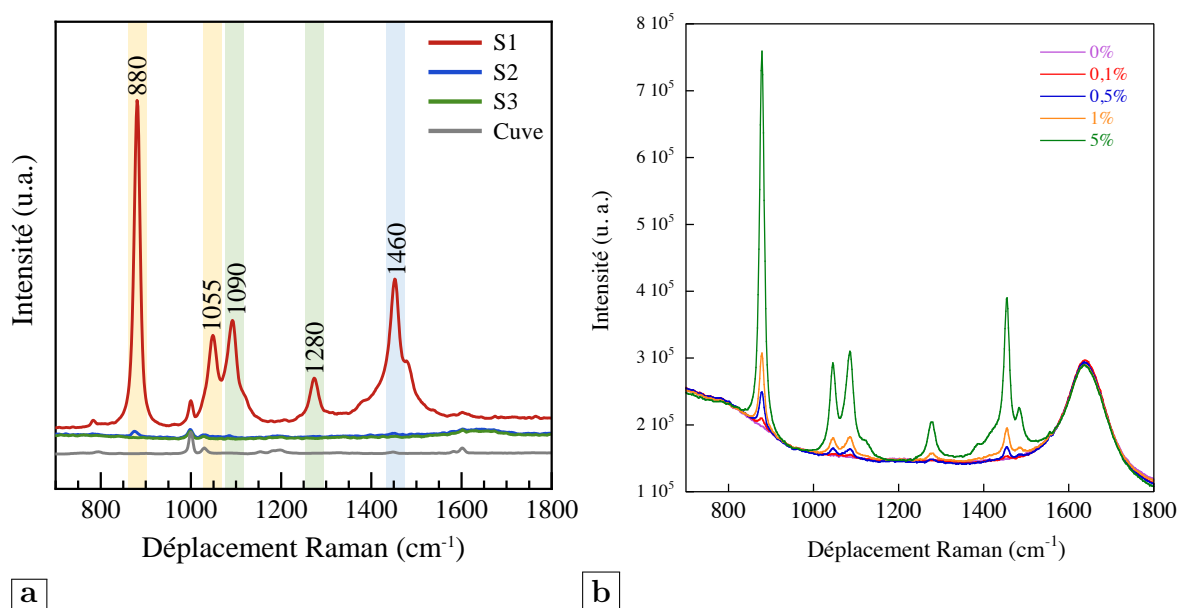


Figure 3.9 : **a** Spectres Raman du suivi de la présence d'éthanol dans les surnageants de suspension après un (S1), deux (S2) ou trois (S3) cycles de centrifugation/redispersion d'une suspension de SiO₂ et **b** Spectres Raman de solutions aqueuses d'éthanol à différentes concentrations volumiques exprimées en % v/v. Longueur d'onde d'excitation du laser $\lambda = 532 \text{ nm}$. D'après [82].

Par la suite, une deuxième méthode a été utilisée pour quantifier la quantité d'éthanol au cours des lavages à la fois pour la centrifugation et pour l'ultrafiltration sous pression. L'analyse du carbone organique total (plus connue sous le terme TOC en anglais) a permis de quantifier l'éthanol contenu dans les surnageants de suspensions par dosage du carbone. En effet, indirectement, doser le carbone revient à quantifier l'éthanol puisque la seule source de carbone dans les suspensions de SiO₂ provient de l'éthanol. En pratique, 16 mL de surnageant sont prélevés après chaque lavage, puis acidifiés (ajout de 220 μL d'H₃PO₄) et analysés par TOC. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 3.10**.

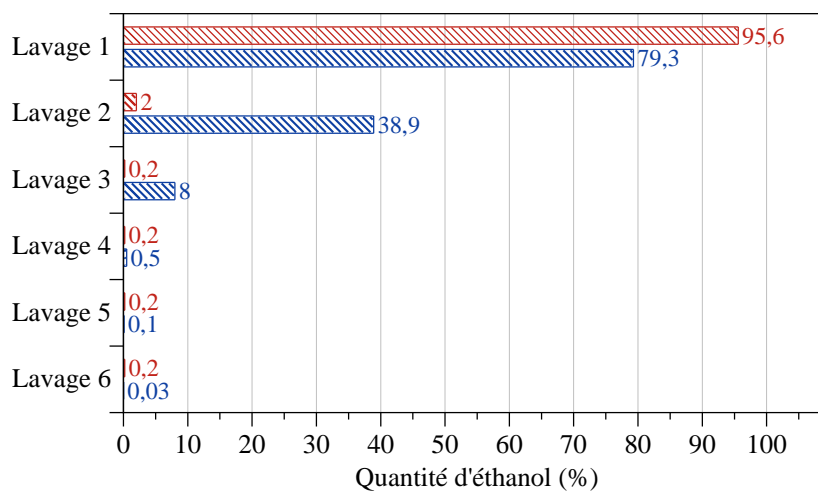


Figure 3.10 : Évolution de la quantité d'éthanol dans le surnageant après lavage par **centrifugation** et par **ultrafiltration sous pression**. Les mesures ont été effectuées par analyse TOC en ppm de carbone et converties en pourcentage d'éthanol.

Une première remarque qui peut être faite est que les deux méthodes sélectionnées sont efficaces pour éliminer l'éthanol présent dans les suspensions de SiO_2 avec une diminution de la quantité d'éthanol au fur et à mesure des lavages. La centrifugation se révèle être plus rapide que l'ultrafiltration sous pression avec seulement 3 lavages nécessaires pour descendre en dessous de la barre des 1 % v/v d'éthanol contre 4 lavages pour l'ultrafiltration sous pression. En revanche, l'ultrafiltration sous pression permet de pousser le lavage plus loin que la centrifugation avec 0,03 % d'éthanol après 6 lavages contre 0,2 % par centrifugation. Par ailleurs, un autre critère à prendre en compte est la conductivité de la suspension. En effet, il a été rapporté pour des particules d'alumine dans l'eau, qu'une région étroite de conductivité est nécessaire pour former des dépôts par électrophorèse [87]. Dans le cas de SiO_2 , il n'a pas été constaté une telle région mais des conductivités de l'ordre de $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ ont permis de former des dépôts. Finalement, 4 lavages ont été retenus pour le lavage des suspensions de SiO_2 par centrifugation et 5 lavages par ultrafiltration sous pression.

3.2.7 Caractérisation des suspensions de SiO_2 dans l'eau

Les caractérisations physico-chimiques présentées dans cette section sont réalisées sur une suspension aqueuse de SiO_2 typique synthétisée comme décrit dans la section 3.2.4

et transférée en milieu aqueux par centrifugation.

3.2.7.1 Mesure de la taille des particules et analyse morphologique

Les propriétés morphologiques et de taille des nanoparticules de SiO_2 après lavage ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET). Les particules sont très similaires à celles observées directement après synthèse. Elles sont de forme sphérique et la taille de l'ensemble des particules est homogène avec une population monodisperse centrée autour de 195 nm. Une analyse élémentaire complémentaire par EDS dans la **Figure 3.11 d** confirme bien la présence de dioxyde de silicium (SiO_2).

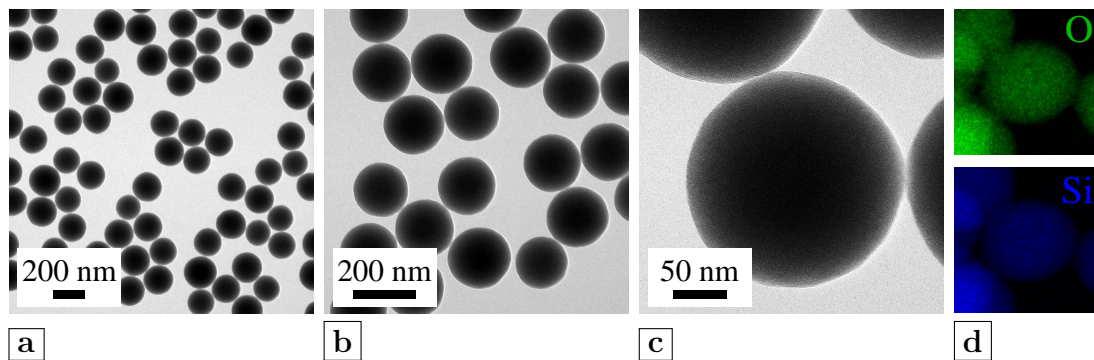


Figure 3.11 : Micrographies MET à différents grossissements **a** 10k ; **b** 20k et **c** 80k, d'une suspension typique de nanoparticules de SiO_2 dans l'eau après lavage par centrifugation et cartographie EDS de **d** l'oxygène (O) et du silicium (Si).

De plus, la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) mesurée par DLS est de 212 nm avec un PDI de 0,01 qui atteste d'une faible dispersité en taille. Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau 3.6** ainsi que les résultats obtenus en MET.

Tableau 3.6 : Caractéristiques en taille d'une suspension typique de nanoparticules de SiO_2 dans l'eau.

d_{MET}^a (nm)	c_v^b	Z_{Ave}^c (nm)	PDI ^d	d_i (nm)	Peak 1 ^e	
					d_v (nm)	d_n (nm)
195	0,14	212	0,01	220	225	196

^a Diamètre moyen en nombre par MET et estimé en mesurant 100 particules.

^b Écart-type relatif du diamètre MET, $c_v = \sigma/d_{MET}$ avec σ l'écart-type.

^c Diamètre hydrodynamique moyen par DLS (moyenne de trois mesures).

^d Indice de polydispersité avec $0 \leq \text{PDI} < 0,08$: monomodal ; $0,08 \leq \text{PDI} < 0,7$: polydispersité moyenne et $\text{PDI} \geq 0,7$: très polydispersé.

^e Diamètre moyen des particules par DLS en intensité (d_i), en volume (d_v) et en nombre (d_n) (moyenne de trois mesures).

Par ailleurs, la distribution en nombre obtenue en DLS est intéressante car elle peut être comparée à la distribution en nombre obtenue en MET. Les résultats obtenus avec ces deux techniques sont présentés dans la **Figure 3.12**.

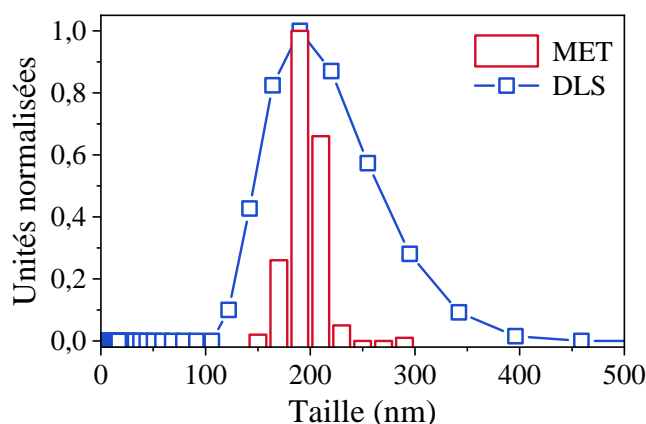


Figure 3.12 : Distribution en taille des nanoparticules de SiO₂ par MET (distribution en nombre, **histogramme**) et par DLS (distribution en nombre, **carrés vides**).

Le comptage MET effectué sur une centaine de particules donne une distribution centrée à 195 nm avec une population allant de 150 nm à environ 300 nm. La distribution obtenue en DLS coïncide plutôt bien avec une population centrée à 196 nm. En effet, contrairement à la distribution en intensité qui donne plus de poids aux grosses particules qu'aux petites, la distribution en nombre s'avère être plus fidèle à la réalité.

3.2.7.2 Propriétés électrocinétiques des nanoparticules de SiO₂ dans l'eau

Les propriétés électrocinétiques des nanoparticules de SiO₂ dans l'eau ont été caractérisées par la mesure de la mobilité électrophorétique des particules liée à leur potentiel zêta. L'évolution du potentiel zêta en fonction du pH est représentée dans la **Figure 3.13**. Les résultats obtenus révèlent un point isoélectrique (PIE) à pH = 2,7 (en accord avec la littérature : PCN = 2-3 pour SiO₂). Les particules sont chargées positivement à un pH inférieur à 2,7 et négativement au-delà. La zone de démarcation des suspensions stables et instables est généralement prise entre +25 mV et -25 mV. Les suspensions dont les particules ont un potentiel zêta, $\zeta \geq +25$ mV ou $\zeta \leq -25$ mV, sont considérées comme stables. Dans le cas des particules de SiO₂, la suspension est stable pour des pH $\geq 4,5$. En revanche, à des pH $< 4,5$ (faibles valeurs de potentiel zêta), il n'y

a pas de forces suffisantes pour empêcher les particules de s'agglomérer. Des mesures de taille en fonction du pH attestent ces propos avec une forte agglomération des particules ($PDI \geq 0,7$) à des pH proches du PIE et une stabilisation de la taille des particules à des $pH \geq 4,5$.

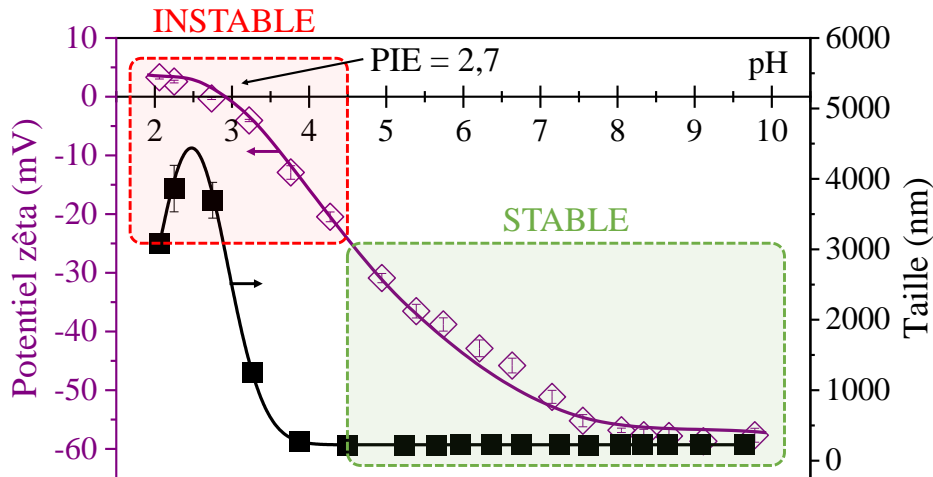


Figure 3.13 : Évolution du potentiel zêta \diamond et de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) \blacksquare de SiO_2 en fonction du pH. Titrage effectué de pH 10 à pH 2 par ajout de HNO_3 . Les courbes noire et violette sont des guides pour les yeux.

3.2.7.3 Tests de sédimentation en fonction du temps et du pH

Que ce soit pour SiO_2 ou bien pour les matériaux d'électrodes (LMO, LTO) que nous verrons par la suite, les densités plus élevées des particules solides ($d_{SiO_2} \approx 2,2$; $d_{LMO} \approx 4,3$; $d_{LTO} \approx 3,5$) que du solvant (eau), peuvent engendrer des phénomènes de sédimentation. Par ailleurs, selon le pH de la suspension et par conséquent la valeur du potentiel zêta, les particules en suspension auront une tendance différente à l'agglomération. Afin de contrôler la stabilité colloïdale des suspensions, des tests de sédimentation ont été effectués en fonction du temps et du pH de la suspension.

Pour ce faire, des suspensions de SiO_2 à des pH de 3 ; 4,5 ; 7 et 9,5 (pH naturel de la suspension) ont été préparées par ajout d'acide, puis placées sans attendre dans des tubes à essais. Sachant que les expériences par EPD sont réalisées dans les 24 h qui suivent le lavage de la suspension, seul un temps de 24 h de sédimentation est

étudié. Des photos ont été prises au temps $t = 1, 2, 4, 6$ et 24 h. Quelques-unes sont présentées dans la **Figure 3.14**.

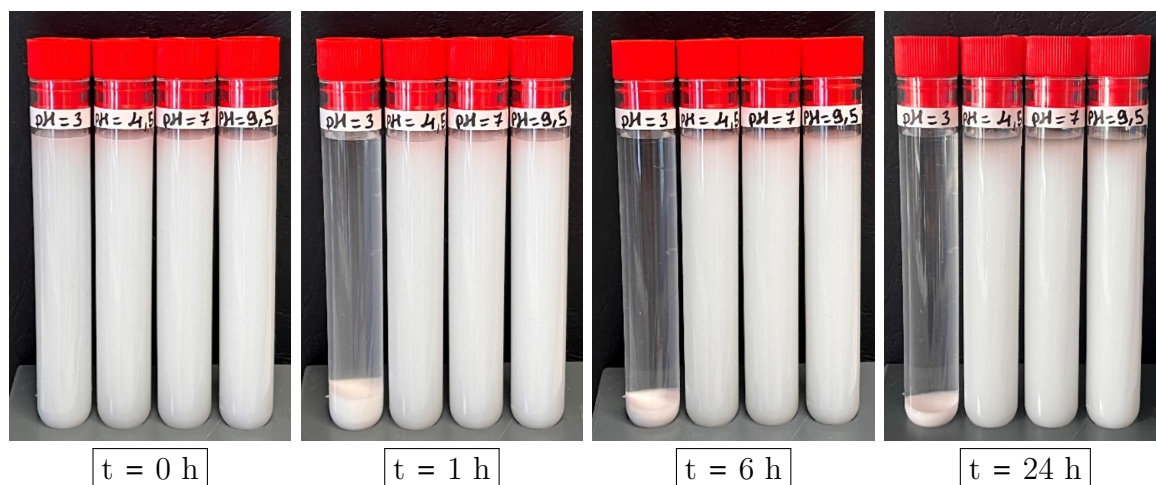


Figure 3.14 : Tests de sédimentation en fonction du temps (à $t = 0, 1, 6$ et 24 h) pour différentes valeurs de pH (pH = 3 ; 4,5 ; 7 et 9,5) de la suspension de SiO_2 dans l'eau (la concentration en nanoparticules est $C_{S,0} = 10,7$ g/L).

Les résultats obtenus sont en accord avec les mesures de potentiels zêta présentées précédemment. En effet, le premier tube qui correspond à la suspension à pH= 3 (faible valeur de potentiel zêta) sédimente très rapidement. Un front de sédimentation est présent dès 1 h d'expérience. Pour les autres suspensions à des pH $\geq 4,5$, la suspension ne sédimente pas dans les 24 h qui suivent le test. Pour ces suspensions, où $\zeta \leq -25$ mV, les forces répulsives empêchent les particules de flocculer.

3.2.7.4 Caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules de SiO_2 dans l'eau

Enfin, les dernières caractéristiques physico-chimiques de la suspension aqueuse de SiO_2 , utiles pour déterminer les cinétiques de dépôt par EPD, ont été déterminées. Un extrait sec a permis d'estimer la concentration massique en particules dans la suspension. Cette dernière ainsi que la mesure de potentiel zêta au pH naturel de la suspension et sa conductivité sont résumées dans le **Tableau 3.7**.

Tableau 3.7 : Caractéristiques physico-chimiques d'une suspension typique de nanoparticules de SiO₂ dans l'eau.

$C_{S,0}$ ^a (g.L ⁻¹)	σ_S ^b (μ S.cm ⁻¹)	pH	ζ ^c (mV)	μ ^d (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
10,7	127	9,4	-53	$-4,2 \times 10^{-4}$

^a Concentration initiale en nanoparticules dans la suspension.

^b Conductivité de la suspension.

^c Potentiel zêta moyen des particules.

^d Mobilité électrophorétique moyenne des particules.

3.3 Les matériaux d'électrodes : systèmes d'intérêt industriel

3.3.1 Généralités

Comme évoqué dans le **Chapitre 1**, deux matériaux d'électrodes pour microbatterie ont présenté un intérêt industriel pour l'entreprise ITEN au cours de ces travaux de thèse. Il s'agit de :

- 1] Li₄Ti₅O₁₂, désigné par LTO, en tant que matériau d'électrode négative,
- 2] LiMn₂O₄, désigné par LMO, en tant que matériau d'électrode positive.

Une représentation schématique de la structure cristallographique de ces deux matériaux est présentée dans la **Figure 3.15**.

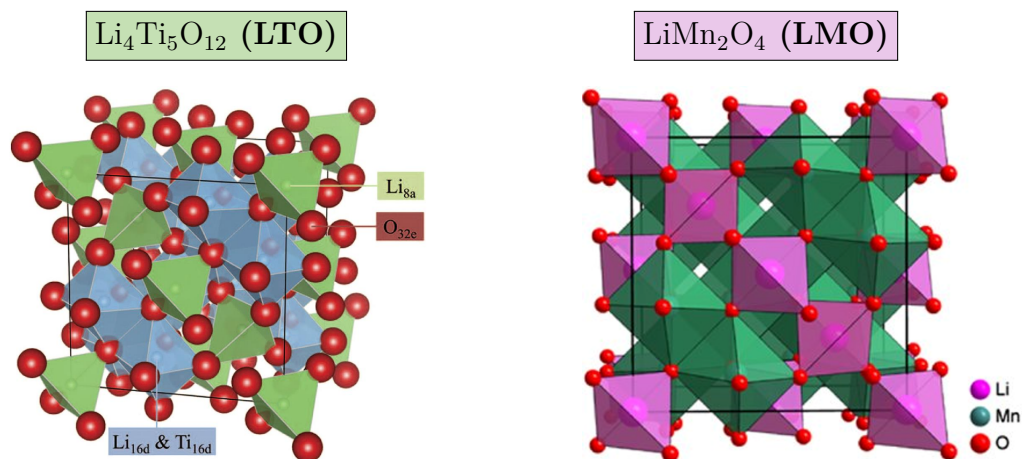


Figure 3.15 : Représentation schématique de la structure cristallographique des composés d'intercalation du lithium étudiés : à gauche Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) et à droite LiMn₂O₄ (LMO). D'après [88, 89].

La structure cristallographique de LTO présente une structure spinelle cubique (groupe d'espace Fd $\bar{3}$ m), dans laquelle les cations Li⁺ occupent les sites tétraédriques

(8a), les sites octaédriques (16d) sont occupés par les cations Ti^{4+} et le reste de Li^+ au hasard dans un rapport pondéral de $\text{Li}/\text{Ti} = \frac{1}{5}$ et enfin les anions O^{2-} se situent dans les sites octaédriques (32e) [88, 90, 91].

LMO adopte également une structure spinelle typique de formule brute AB_2X_4 (avec $\text{A}=\text{Li}$, $\text{B}=\text{Mn}$ et $\text{X}=\text{O}$) dans laquelle cette fois ce sont les cations Mn^{2+} qui occupent les sites octaédriques (16d) [92, 93].

La synthèse de ces matériaux est réalisée par l'entreprise ITEN par voie solvothermale selon des procédés brevetés. Cette dernière ne sera pas présentée ici pour des questions de confidentialité. Seule la caractérisation complète de ces matériaux sera détaillée ici.

3.3.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) : matériau d'électrode négative

LTO a été le premier matériau d'intérêt d'ITEN. Étudié sur la première moitié de ces travaux de thèse, ce sont en particulier les caractéristiques de ce matériau qui ont permis de définir les critères de taille du système modèle représentatif, à savoir les nanoparticules de SiO_2 . La suspension fournie par l'entreprise a été caractérisée par les mêmes techniques que celles utilisées pour les suspensions de SiO_2 .

Une première caractérisation par microscopie électronique en transmission est présentée dans la **Figure 3.16**.

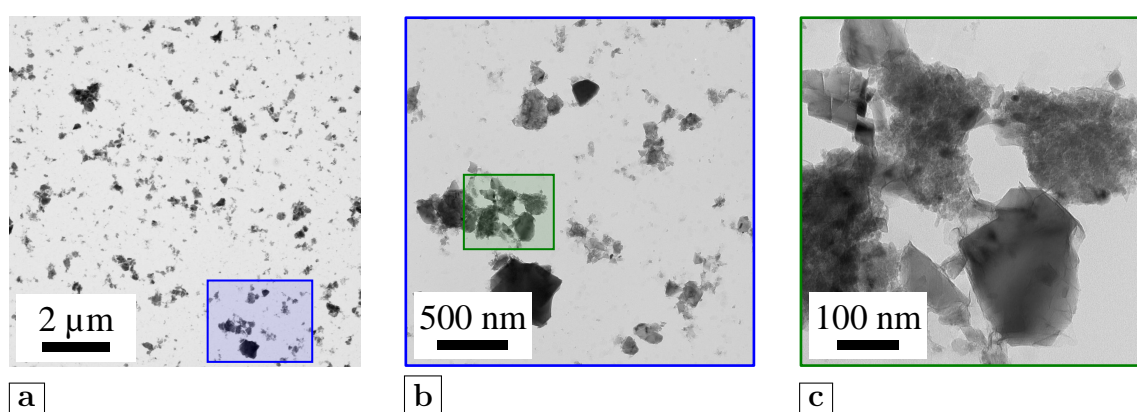


Figure 3.16 : Micrographies MET à différents grossissements **a**) 10k ; **b**) 20k et **c**) 80k, d'une suspension typique de particules de LTO.

Les particules de LTO sont constituées d'agglomérats dont la taille varie d'une cinquantaine à quelques centaines de nanomètres. La population est plutôt polydisperse

et peu homogène ce qui rend un comptage MET difficile et peu pertinent avec ce type de morphologie. Notons que cette morphologie est assez éloignée des suspensions de SiO₂. En effet, l'entreprise utilise des particules commerciales microniques qui sont broyées par la suite.

Dans un second temps, une analyse par DLS a permis d'estimer la taille de ces agglomérats. En effet, la DLS s'appuie sur des milliers de particules, contrairement au MET. En constituant des sortes de « paquets » sous forme de sphères équivalentes qui diffusent à la même vitesse que ces agglomérats, la DLS donne une taille moyenne des particules (Z_{Ave}) de 220 nm. L'indice de polydispersité (PDI) associé est de 0,13 ce qui atteste d'une polydispersité moyenne. Finalement, et comme vu précédemment, c'est cette taille DLS qui a été prise comme repère pour la synthèse des nanoparticules de SiO₂. Les propriétés des suspensions de LTO et de SiO₂ sont comparées dans le **Tableau 3.8**.

Tableau 3.8 : Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de LTO et comparaison avec une suspension de SiO₂.

Syst.	Z_{Ave} (nm)	PDI (nm)	$C_{S,0}$ (g.L ⁻¹)	σ_S ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	pH	ζ (mV)
LTO	222	0,13	10,2	664	8,6	-34
SiO ₂	220	0,01	11,2	134	9,6	-50

Les résultats obtenus révèlent des caractéristiques physico-chimiques assez proches entre les deux matériaux. Les tailles hydrodynamiques et les concentrations massiques sont très proches. Un écart est observé concernant le potentiel zêta et par conséquent la mobilité électrophorétique mais qui assurent dans les deux cas la stabilité des suspensions ($\zeta > |25|$ mV). Les différences notables concernent la dispersité en taille, la morphologie des particules et la conductivité de la suspension. Une comparaison des distributions en taille par DLS des deux suspensions est présentée dans la **Figure 3.17**. Les distributions en taille sont plutôt similaires avec des tailles hydrodynamiques moyennes autour de $Z_{Ave} = 220$ nm. LTO a une distribution plus élargie attestant de sa polydispersité moyenne (PDI $\geq 0,08$) ; tandis que SiO₂ a une distribution très étroite révélatrice d'un système monomodal (PDI $< 0,08$). Toutefois, ces résultats montrent que SiO₂ est un bon système représentatif dans la mesure où l'objet diffusant est de même dimension pour SiO₂ et LTO ($Z_{Ave} = 220$ nm).

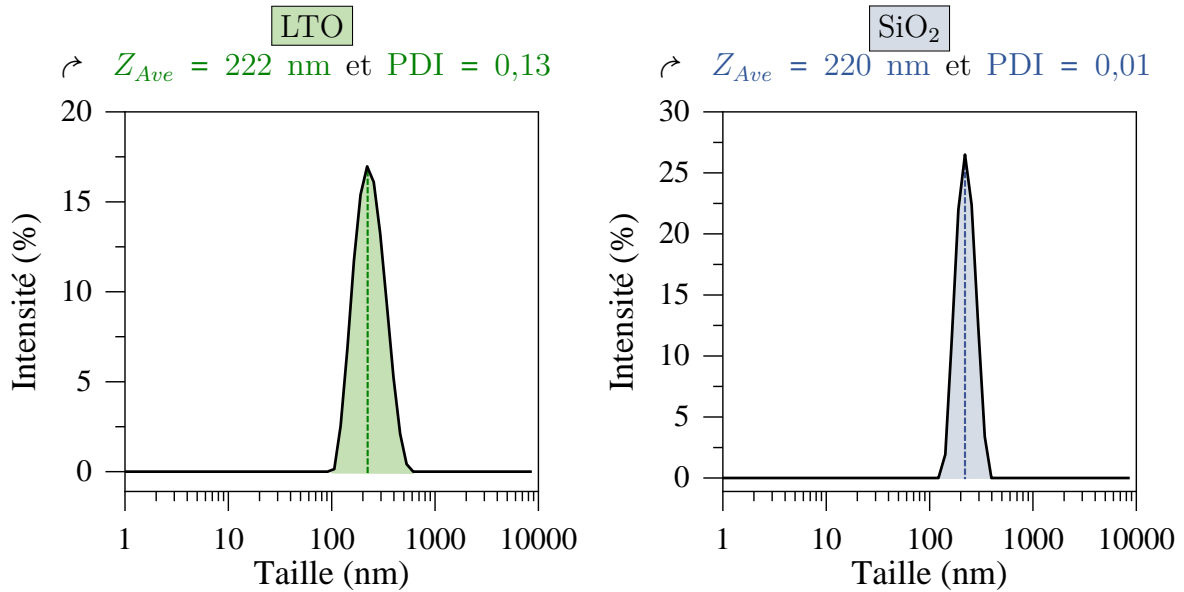


Figure 3.17 : Distribution en taille par DLS de LTO et comparaison avec SiO₂.

Par ailleurs, la suspension de LTO a été évaporée pour réaliser des caractérisations supplémentaires en voie sèche. La surface spécifique de la poudre mesurée par BET est de $S_{BET} = 77,5$ m²/g. En considérant que les particules sont non poreuses et « sphériques », il est possible d'estimer la taille des particules, d_{BET} , reliée à S_{BET} d'après l'équation (3.3) :

$$S_{BET} = \frac{6}{\rho_{LTO} \times d_{BET}} \quad (3.4)$$

avec $\rho_{LTO} = 3,5$ g/cm³, la densité des nanoparticules de LTO étant assimilée à celle du matériau massif.

Les estimations de la taille des cristallites de LTO obtenues par MET (d_{MET}), BET (d_{BET}) et DRX (d_{DRX}) sont indiquées dans le **Tableau 3.9**.

Tableau 3.9 : Estimations de la taille des cristallites de LTO par MET (d_{MET}), BET (d_{BET}) et DRX (d_{DRX}).

Taille (nm)		
d_{MET}	d_{BET}	d_{DRX}
36	22	40

La taille des cristallites mesurée par DRX est de 40 nm. Les résultats similaires obtenus par MET indiquent que les particules sont monocristallines. En revanche,

la taille estimée par physisorption d'azote est plus faible, autour de 20 nm. Cela peut provenir de l'état d'agglomération des particules qui induit une diminution de l'accessibilité de la surface des nanoparticules par physisorption d'azote.

Par ailleurs, l'analyse par DRX a confirmé la présence de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec quelques traces d'une phase secondaire de TiO_2 anatase. Le diffractogramme obtenu est présenté dans la **Figure 3.18**.

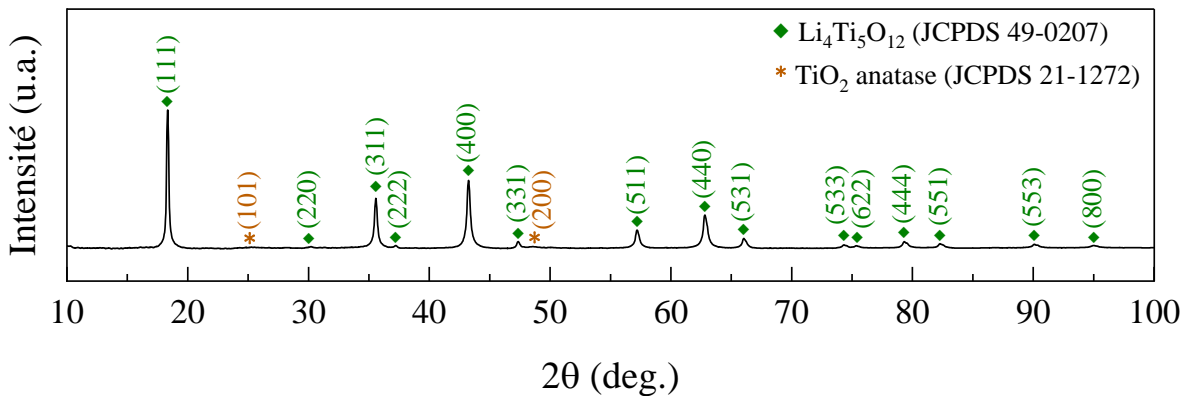


Figure 3.18 : Diffractogramme de la poudre de LTO (\blacklozenge $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: JCPDS 49-0207 ; $*$ TiO_2 anatase : JCPDS 21-1272).

3.3.3 LiMn_2O_4 (LMO) : matériau d'électrode positive

L'étude de LMO s'est faite plus tardivement que pour LTO lorsque le dépôt de ce dernier par EPD a été progressivement mis de côté par l'entreprise. Pour cela, une suspension mère concentrée ($C_{S,0} \approx 48 \text{ g.L}^{-1}$) d'un volume de 1 L est fournie au préalable par ITEN.

Contrairement aux suspensions de SiO_2 où une quantité précise de suspension est lavée pour chaque expérience d'EPD, pour LMO tout comme pour LTO, la suspension est déjà prête à l'emploi mais peut évoluer (sédimentation, agglomération...). Pour limiter cet effet, et comme il est courant de procéder avec des suspensions de matériaux céramiques concentrées, la suspension est stockée sur un agitateur à rouleaux. Toutefois, même dans ces conditions, une analyse par DLS, après un certain temps de non-utilisation de la suspension, a révélé la présence de deux populations respectivement centrées à 168 nm et à 5 μm (cf. **Figure 3.19** **b**). Afin d'éliminer ces agrégats de la

suspension, un protocole de centrifugation puis de redispersion par ultrasons a été mis en place : une suspension diluée à 20 g/L est centrifugée à 1500 g pendant 60 s. Par cette méthode, la population à 5 μm a disparu comme le montre la **Figure 3.19** **b**), tout en conservant une concentration massique en nanoparticules de 20 g/L.

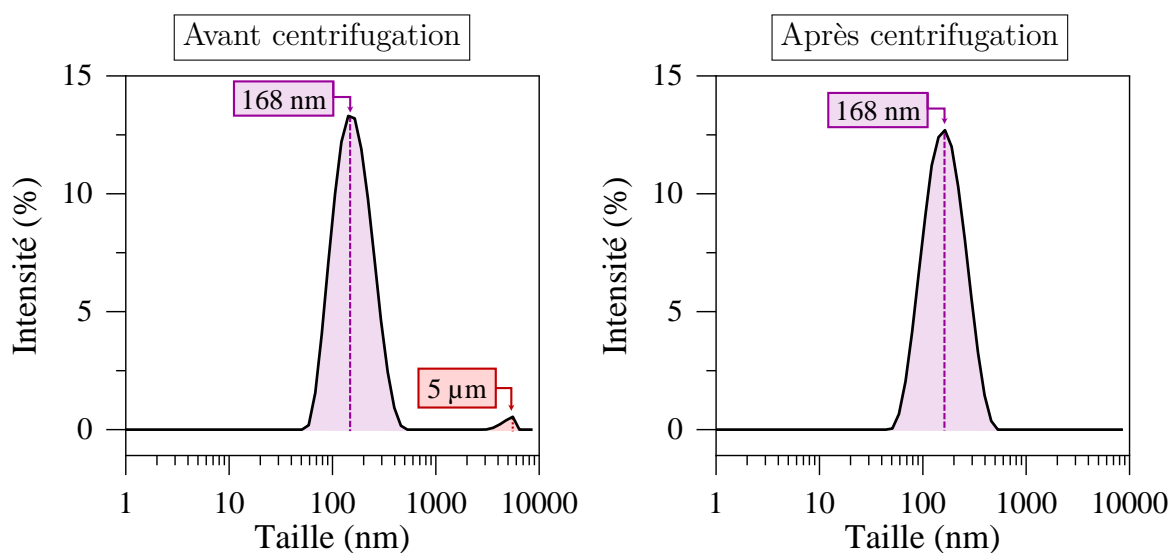


Figure 3.19 : Distribution en taille par DLS de la suspension de LMO avant et après le protocole de centrifugation et redispersion par ultrasons.

La suspension ainsi préparée a été caractérisée par MET dans la **Figure 3.20**.

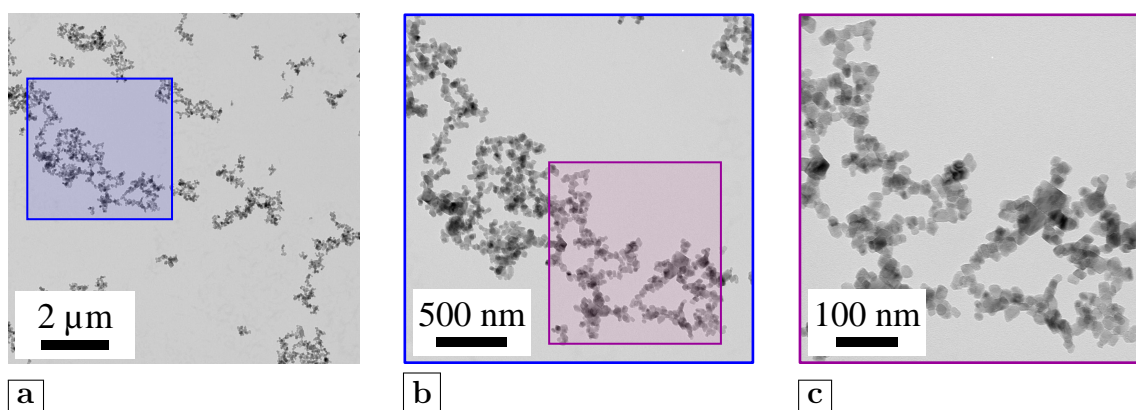


Figure 3.20 : Micrographies MET à différents grossissements **a**) 10k ; **b**) 20k et **c**) 80k, d'une suspension typique de nanoparticules de LMO.

Les micrographies MET montrent des particules assez éloignées du système modèle de SiO_2 en termes de morphologie. Il s'agit d'agrégats de plusieurs centaines de nanomètres composés de cristallites rectangulaires assez réguliers d'une vingtaine

de nanomètres. Ces derniers sont visibles dans la micrographie à fort grandissement présentée dans la **Figure 3.20** [c].

Par la suite, la suspension a été caractérisée par DLS. Une taille moyenne de 149 nm est obtenue avec un PDI de 0,15 qui montre la polydispersité moyenne du matériau. Ainsi, le système modèle de SiO₂ précédent qui a été calibré pour LTO s'éloigne légèrement de LMO en termes de taille. Afin de se rapprocher de la suspension de LMO, une nouvelle suspension de SiO₂ a été synthétisée, puis lavée. La comparaison des propriétés des deux suspensions est présentée dans le **Tableau 3.10**.

Tableau 3.10 : Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de LMO et comparaison avec une suspension de SiO₂.

Syst.	Z_{Ave} (nm)	PDI (nm)	$C_{S,0}$ (g.L ⁻¹)	σ_S ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	pH	ζ (mV)
LMO	149	0,15	10,7	135	10,0	-35
SiO ₂	146	0,02	11,2	134	9,6	-50

Les résultats obtenus révèlent des caractéristiques physico-chimiques très proches entre la suspension de LMO et celle de SiO₂. En effet, les tailles hydrodynamiques, les concentrations massiques et les conductivités sont voisines. Tout comme précédemment avec LTO, un léger écart est observé concernant le potentiel zêta et par conséquent la mobilité électrophorétique mais dans les deux cas la stabilité des suspensions est assurée ($\zeta > |25|$ mV). Les différences notables concernent la dispersité en taille et la morphologie des particules.

Les distributions en taille des particules de LMO et de SiO₂ par DLS sont comparées dans la **Figure 3.21**. Nous observons des distributions monomodales dans les deux cas. En revanche, pour LMO le pic en intensité est plus large que pour SiO₂. Cela atteste de la polydispersité moyenne de LMO et se retrouve également dans son indice de polydispersité (PDI) qui est d'environ 0,15. Pour SiO₂, la même monodispersité que pour les précédentes nanoparticules de 220 nm est retrouvée avec ici un PDI d'environ 0,02.

De plus, les micrographies MET présentées dans la **Figure 3.22** montrent des particules sphériques et bien dispersées pour SiO₂ contrairement aux particules de LMO constituées d'agglomérats de quelques centaines de nanomètres composées d'entités de quelques dizaines de nanomètres. Toutefois, comme illustré dans la **Figure 3.22** (image

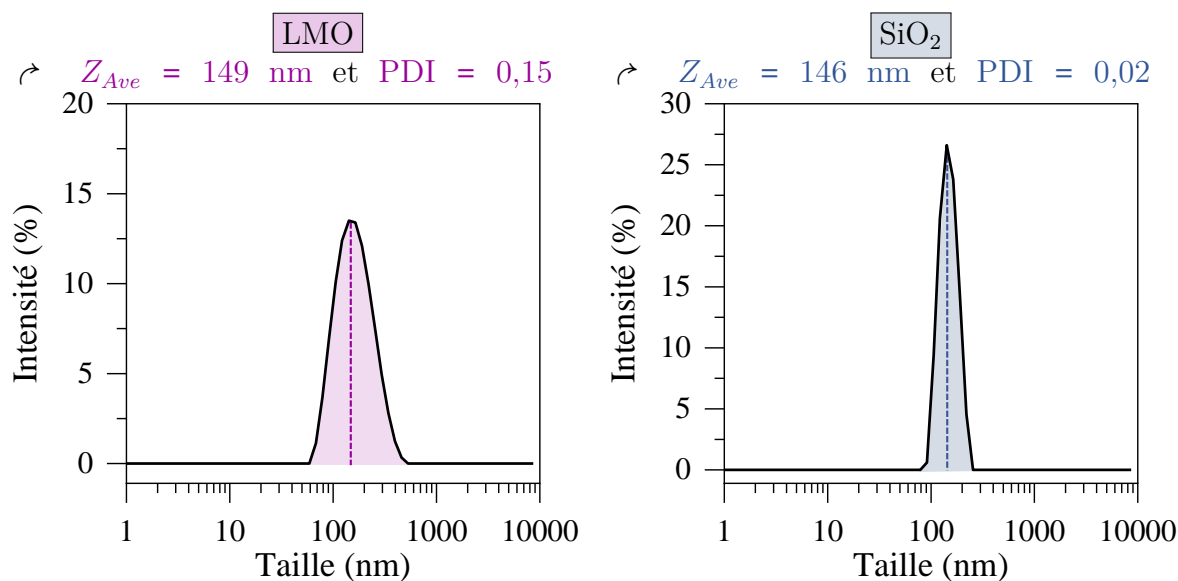


Figure 3.21 : Distribution en taille par DLS de LMO et comparaison avec SiO₂.

de gauche), en représentant les sphères équivalentes correspondant aux agglomérats de LMO, une population quelques-peu polydisperse se dessine dont la taille moyenne est cette fois-ci proche des particules de SiO₂.

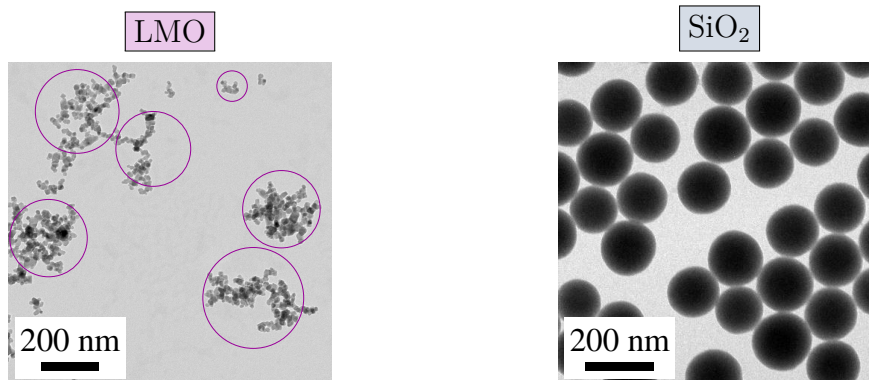


Figure 3.22 : Micrographie MET de LMO et comparaison avec SiO₂.

Par ailleurs, l'évolution du potentiel zêta des particules de LMO en fonction du pH est représentée dans la **Figure 3.23**. Un point isoélectrique (PIE) à pH = 4,8 est observé. Les particules de LMO sont chargées positivement à pH < 4,8 et négativement au-delà. De plus, la zone de stabilité de la suspension se situe à des pH > 8 ou pH < 3 ($|\zeta| > 25$ mV), là où la répulsion des particules est prédominante. En revanche, pour des pH compris entre 3 et 8 (faibles valeurs de ζ), la suspension est instable et les particules ont tendance à s'agglomérer, en particulier à des pH proches du PIE.

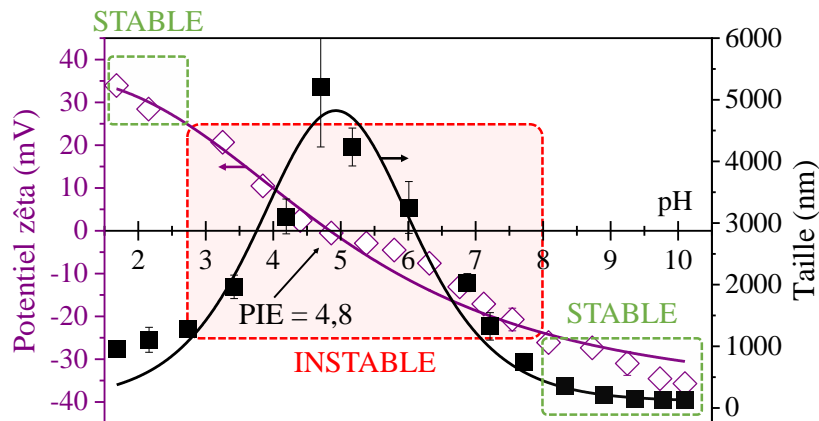


Figure 3.23 : Évolution du potentiel zêta \diamond et de la taille moyenne des particules (Z_{Ave}) \blacksquare de LMO en fonction du pH. Titrage effectué de pH 10 à pH 1,5 par ajout de HNO_3 . Les courbes noire et violette sont des guides pour les yeux.

Pour corroborer ces résultats, des tests de sédimentation ont été effectués sur cette suspension de LMO en fonction du temps ($t = 1, 2, 4, 6$ et 24 h) et pour différentes valeurs de pH (3 ; 4,5 ; 7 et 10). Quelques photos sont présentées dans la **Figure 3.24**.

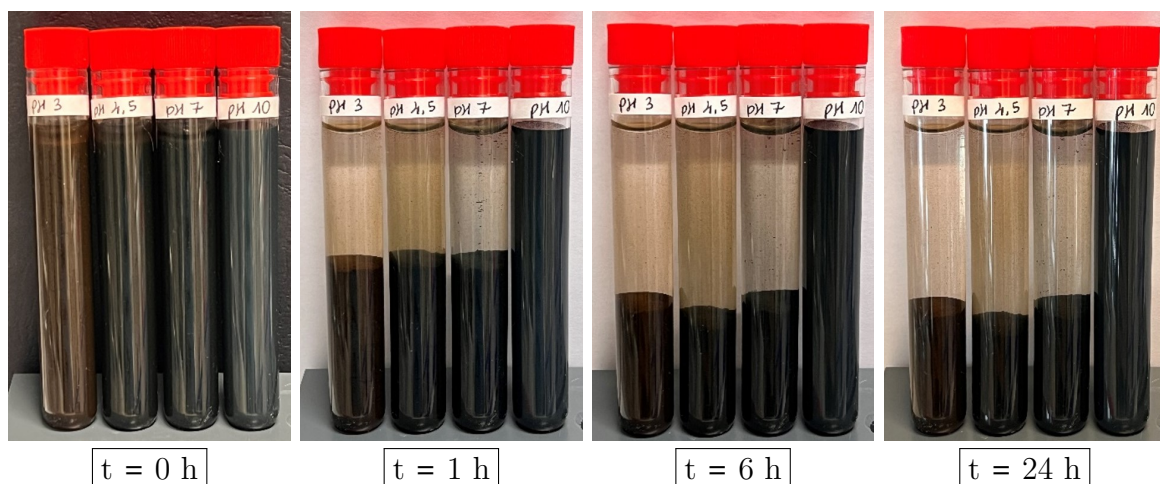


Figure 3.24 : Tests de sédimentation en fonction du temps (à $t = 0, 1, 6$ et 24 h) pour différentes valeurs de pH (pH = 3 ; 4,5 ; 7 et 10) de la suspension de LMO.

Les expériences effectuées montrent une sédimentation des particules pour des pH < 7. En effet, d'importants fronts de sédimentation sont obtenus dès 1 h d'expérience. À l'inverse, la suspension à pH = 10 ne sédimente pas à l'issue des 24 h d'expérience. Ces résultats sont en accord avec les valeurs de ζ des échantillons et avec les zones

de stabilité identifiées précédemment. Dans notre cas, la suspension de LMO de pH naturel aux alentours de 10 est stable et donc adaptée pour les expériences d'EPD.

Finalement, des caractérisations en voie sèche ont été effectuées. La surface spécifique de la poudre déterminée par physisorption d'azote est de $S_{BET} = 68,5 \text{ m}^2/\text{g}$. De façon similaire à LTO, les estimations de la taille des cristallites de LMO par MET (d_{MET}), BET (d_{BET}) et DRX (d_{DRX}) sont indiquées dans le **Tableau 3.11** en prenant comme densité celle du matériau massif, soit $\rho_{LMO} = 4,3$. Il est observé, malgré les approximations faites (particules non poreuses et « sphériques »), une meilleure adéquation pour les trois méthodes que pour LTO. La DRX donne une taille de cristallites autour de 20 nm. Les résultats similaires obtenus par MET indiquent que les particules sont monocristallines. Enfin, la valeur proche obtenue par physisorption d'azote indique que toute la surface des particules est accessible à l'azote, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'agrégats notamment.

Tableau 3.11 : Estimations de la taille des cristallites de LMO par MET (d_{MET}), BET (d_{BET}) et DRX (d_{DRX}).

Taille (nm)		
d_{MET}	d_{BET}	d_{DRX}
22	20	18

Par ailleurs, l'analyse par DRX a confirmé la présence de LiMn_2O_4 sans phases secondaires. Le diffractogramme obtenu est présenté dans la **Figure 3.25**.

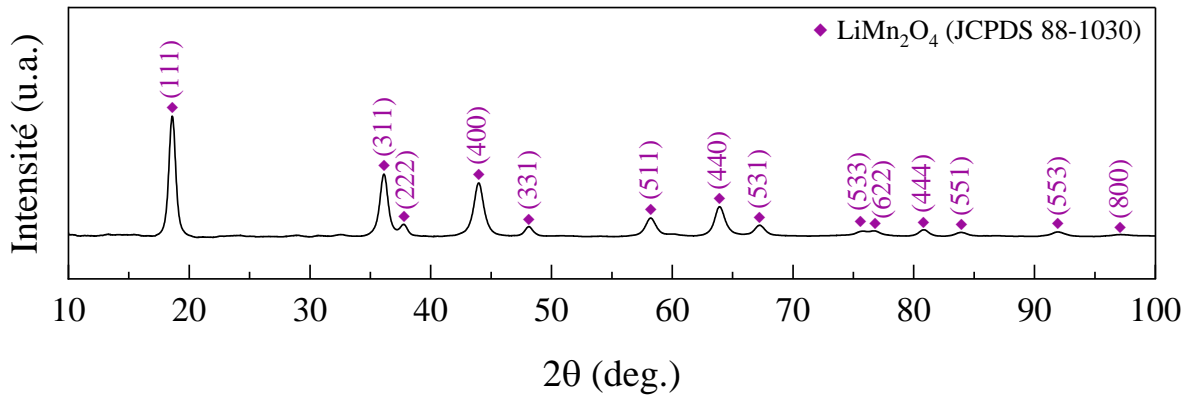


Figure 3.25 : Diffractogramme de la poudre de LMO ($\blacklozenge \text{LiMn}_2\text{O}_4$: JCPDS 88-1030).

3.4 Conclusion du troisième chapitre

Ce troisième chapitre a porté sur la préparation et la caractérisation de nanoparticules modèles de silice (SiO_2) et de nanoparticules pour l'élaboration de matériaux de batterie d'intérêt industriel pour l'entreprise ITEN (LTO et LMO).

Dans une première partie, des suspensions monodisperses de nanoparticules de SiO_2 ont été préparées par voie sol-gel. Un abaque de la taille des particules a été mis au point permettant de synthétiser des particules d'une vingtaine à plusieurs centaines de nanomètres. Des protocoles de lavage par centrifugation et ultrafiltration sous pression selon la taille des particules ont été optimisés pour transférer les suspensions d'un milieu organique vers un milieu aqueux. Un *scale-up* a permis de réaliser des synthèses en plus gros volume pour les nombreux tests envisagés en EPD. Enfin, les propriétés physico-chimiques des suspensions ont été caractérisées.

Dans un second temps, les suspensions de matériaux d'électrodes pour batterie ont été étudiées. La caractérisation des suspensions de LTO et de LMO a révélé des propriétés physico-chimiques similaires à celles des nanoparticules de SiO_2 , en dehors de l'état d'agrégation, de l'indice de polydispersité et de la forme des particules. Ces similitudes viennent conforter le choix de SiO_2 en tant que système modèle représentatif.

Ainsi, cette analyse approfondie des matériaux d'étude laisse à présent place au dépôt par électrophorèse qui sera l'objet du prochain chapitre.

“ Avec la connaissance, le mystère s’étend. Quand les grandes théories sont abandonnées, ce que nous tenions pour certain s’effondre et le mystère est abordé différemment. Cela peut être à la fois salutaire et déconcertant, mais c’est le prix de la vérité. Les savants, les philosophes et les poètes à l’esprit créatif s’épanouissent sur ces rivages. ”

— W. Mark Richardson

4

Dépôt Électrophorétique des Matériaux d’Étude en Milieu Aqueux

REVENONS à présent au coeur de ces travaux à savoir l’étude du procédé de dépôt par électrophorèse. Quels rôles jouent les paramètres de dépôt (U , Δt , f , C_s , etc.) sur les rendements de dépôt ? Comment ces paramètres influent sur les propriétés des dépôts en termes d’épaisseur, d’adhérence, ou de fissuration ? Qu’en est-il de l’adéquation entre modèles et expériences ? En particulier, qu’apporte la simulation numérique face aux modèles analytiques dans la compréhension des phénomènes mis en jeu ? Ces nombreuses problématiques sont abordées dans ce quatrième chapitre.

Une étude préliminaire sur **LTO** a pour but d’identifier l’influence des paramètres de dépôt, de dégager des tendances et de mettre en place des critères d’appréciation de la qualité des dépôts. Puis, une étude successive approfondie sur le système modèle **SiO₂** permet d’étudier de manière plus spécifique l’influence des paramètres de dépôt. La démarche modélisatrice menée conjointement entend répondre à une meilleure compréhension de ce processus complexe. Enfin, les connaissances acquises au travers de ces études préalables nous conduisent à poursuivre nos investigations sur le matériau d’intérêt industriel principal de cette étude, à savoir **LMO**.

Sommaire

4.1	Introduction	104
4.2	Dépôt électrophorétique de LTO en mode pulsé	105

4.2.1	Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de LTO .	105
4.2.2	Étude paramétrique sur LTO en mode pulsé	105
4.2.3	Interprétation des résultats obtenus pour le dépôt de LTO en mode pulsé	114
4.3	Dépôt électrophorétique de SiO₂ en modes dc et pulsé . .	115
4.3.1	Étude paramétrique sur SiO ₂ en mode dc	116
4.3.2	Étude paramétrique sur SiO ₂ en mode pulsé	125
4.3.3	Interprétation des résultats obtenus pour les dépôts de SiO ₂ en modes dc et pulsé	128
4.4	Dépôt électrophorétique de LMO en modes dc et pulsé .	132
4.4.1	Caractéristiques physico-chimiques des suspensions de LMO et SiO ₂	133
4.4.2	Étude comparative entre LMO et SiO ₂ en mode dc	133
4.4.3	Étude paramétrique sur LMO en mode pulsé	139
4.4.4	Interprétation des résultats obtenus pour les dépôts de LMO en mode pulsé	140
4.5	Conclusion du quatrième chapitre	140

4.1 Introduction

Le cœur de ces travaux de thèse, à savoir l'étude du dépôt par électrophorèse, est à présent explorée sur nos trois matériaux d'étude. Comme à l'accoutumée, un résumé graphique vient illustrer les volets principaux qui seront abordés dans ce chapitre.

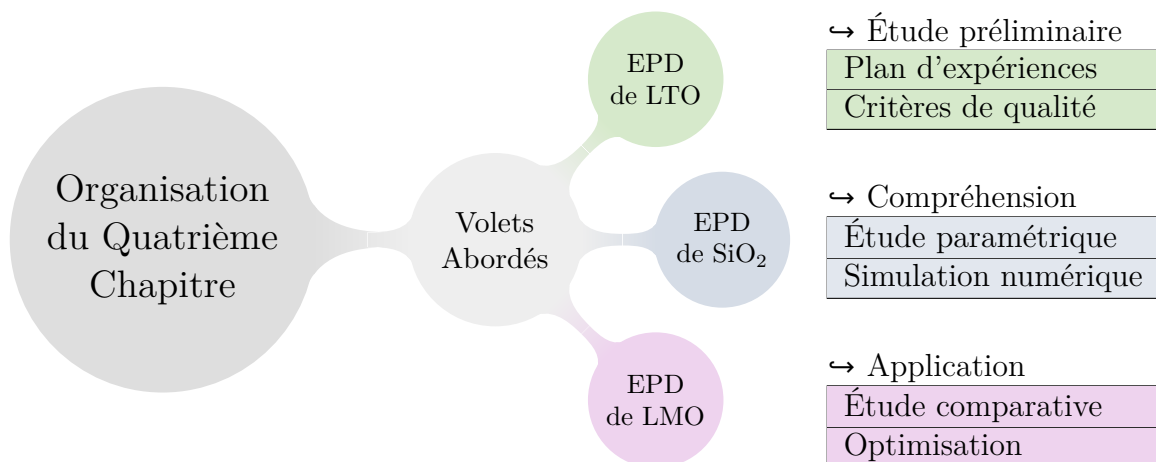


Figure 4.1 : Résumé graphique des points abordés dans le quatrième chapitre.

4.2 Dépôt électrophorétique de LTO en mode pulsé

En premier lieu, le procédé EPD a été étudié sur LTO pour lequel des conditions propices à un dépôt adhérent et sans piqûres ont auparavant été identifiées par ITEN sur une cellule pilote. L'application de ces conditions de dépôt à notre cellule de laboratoire permettra dans un premier temps de vérifier son bon fonctionnement. De plus, les retours d'expériences sur ces deux cellules de dépôt permettront de mettre en évidence les limites de transfert de données entre l'entreprise et le laboratoire et vice versa.

4.2.1 Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de LTO

La suspension utilisée pour ces expériences est une suspension de LTO dans l'eau formulée par ITEN. Pour rappel, les caractéristiques physico-chimiques de cette suspension ont été déterminées dans le **Chapitre 3** et sont présentées dans le **Tableau 4.1** :

Tableau 4.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de LTO utilisée pour les expériences d'EPD.

Z_{Ave} (nm)	PDI	$C_{S,0}$ (g.L ⁻¹)	σ_S ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	pH	ζ (mV)
222	0,13	10,2	664	8,6	-34

4.2.2 Étude paramétrique sur LTO en mode pulsé

4.2.2.1 Conditions de dépôts

La suspension aqueuse de LTO est déposée par ITEN en anaphorèse sur une cellule pilote constituée d'une électrode de dépôt en inox de dimensions 10×10 cm. Le dépôt est effectué sur les deux faces de l'électrode correspondant à une surface totale $S = 200 \text{ cm}^2$. Les conditions optimales de dépôt identifiées par ITEN correspondent à un signal rectangulaire positif en courant pulsé de courant $I = 1 \text{ A}$ (5 mA/cm^2) pendant $t_p = 0,5 \text{ ms}$ et $i = 0 \text{ A}$ pendant $t_{off} = 1 \text{ ms}$ pendant une durée totale $\Delta t = 50 \text{ s}$ ($f = 667 \text{ Hz}$). Grâce à ces conditions, des dépôts de LTO homogènes en épaisseur sur toute la surface de l'électrode et exempts de défauts liés aux dégagements d'oxygène ont pu être obtenus en milieu aqueux avec un rendement de l'ordre de 1 mg/cm^2 . Néanmoins, ITEN a dû faire

face à des problèmes de reproductibilité et d'impossibilité de déposer le matériau au-delà d'une certaine épaisseur. En effet, si cette approche s'est montrée efficace pour obtenir des dépôts, elle reste insuffisamment optimisée, et seulement de façon empirique, compte tenu du nombre important de paramètres de dépôts à considérer. Ainsi, dans l'optique d'obtenir un procédé robuste et reproductible, une étude de sensibilité des paramètres EPD s'est avérée nécessaire pour mieux comprendre ce procédé en milieu aqueux.

En se basant sur ce qui a été rapporté de la littérature (cf. **Chapitre 1**), les auteurs semblent travailler davantage en condition potentiostatique (tension constante) que galvanostatique (courant constant) comme le fait ITEN. Ceci peut s'expliquer par un meilleur contrôle des rendements de dépôt, étant donné que le modèle analytique de Hamaker dépend du champ électrique appliqué, supposé constant dans la solution car indépendant des contributions faradiques (réactions électrochimiques) et résistives (contribution du dépôt) aux électrodes. De ce fait, nous avons décidé également de travailler en contrôlant la tension pour comparer par la suite nos résultats expérimentaux aux modèles issus de la littérature. Afin de s'approcher au mieux des conditions de dépôt utilisées par ITEN en tension pulsée cette fois, nous avons estimé le champ électrique E appliqué chez ITEN sur la cellule pilote d'après l'équation (4.1) :

$$E = \frac{U}{d_{inter}} = \frac{R \times I}{d_{inter}} = \frac{I}{\sigma \times S} \quad (4.1)$$

avec d_{inter} (en cm) la distance inter-électrodes de la cellule pilote, σ (en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) la conductivité de la suspension de LTO, S (en cm^2) la section, $R = \frac{d_{inter}}{\sigma \times S}$ (en Ω) la résistance de la suspension et I (en A) le courant appliqué.

Dans les conditions utilisées par ITEN, avec $d_{inter} = 1$ cm, $\sigma = 664 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $S = 200 \text{ cm}^2$ et $I = 1$ A, le champ électrique vaut $E = 7,5$ V/cm avec $R = 7,5 \Omega$. Dans le cas de la cellule développée au laboratoire, avec $d_{inter} = 2$ cm, il faudrait donc appliquer une tension crête $U \approx 15$ V. Notons toutefois que cette cellule est asymétrique et qu'une incertitude demeure sur la section réelle. Ainsi, la résistance de la suspension est comprise entre $R = 3,2 \text{ k}\Omega$ ($S_{ET} = 0,95 \text{ cm}^2$) et $R = 733 \Omega$ ($S_{CE} = 6,16 \text{ cm}^2$). C'est pourquoi, pour la suite nous avons décidé d'utiliser la section moyenne, $S = 3,56 \text{ cm}^2$.

Cette estimation de la tension crête a donc servi de point de départ pour évaluer l'influence des différents paramètres sur notre cellule EPD. Par ailleurs, dans cette optique de compréhension du procédé en milieu aqueux et compte tenu de la diversité de paramètres impliqués en mode pulsé, nous avons opté pour l'utilisation de plans d'expériences. Cette approche de plus en plus répandue dans la littérature a notamment permis récemment grâce à une optimisation préalable des paramètres de dépôt d'améliorer les performances catalytiques de dépôts de TiO_2 réalisés par EPD dans l'eau en régime pulsé [67]. Nous commencerons donc par présenter dans les grandes lignes cette méthode.

4.2.2.2 Introduction aux plans d'expériences

Initiés par le statisticien Ronald Fisher dans les années 1930 et démocratisés sous forme de tables dans les années 1950 par l'ingénieur Genichi Taguchi, les plans d'expériences en carré sont utilisés en milieu industriel à des fins d'optimisation ou de compréhension de procédés.

Pour un lecteur non adepte des plans d'expériences, commençons par un bref exemple illustrant l'intérêt de ce type de démarche. Attribuons les lettres A, B, C et D à quatre facteurs dont nous souhaiterions évaluer l'influence et les indices 1, 2 et 3 aux niveaux que prendraient ces facteurs. L'approche triviale que tout un chacun adopterait pour réaliser des combinaisons de ces paramètres est la stratégie dite One Factor at A Time (OFAT) qui consiste à faire varier un facteur à la fois. Les niveaux du facteur A (A1, A2 et A3) sont d'abord réalisés puis ceux du facteur B (B1, B2 et B3) et ainsi de suite. Dans la **Figure 4.2** sont représentées par un rond coloré les combinaisons traitées et par un rond vide les combinaisons non traitées en utilisant la méthode OFAT. Comme illustré, 7 traitements sont effectués avec les niveaux A1, B1, C1, D1 contre seulement 1 traitement avec les niveaux A2, B2, C2, D2 et 1 traitement également avec les niveaux A3, B3, C3, D3. Ainsi, à travers cet exemple simple, on voit que l'approche OFAT est très peu représentative des 81 combinaisons (3^4) expérimentales possibles en privilégiant les niveaux 1 au détriment des niveaux 2 et 3.

À l'inverse, une description parfaitement représentative du domaine expérimental peut être obtenue en utilisant des plans d'expériences en carré. Le plan d'expériences

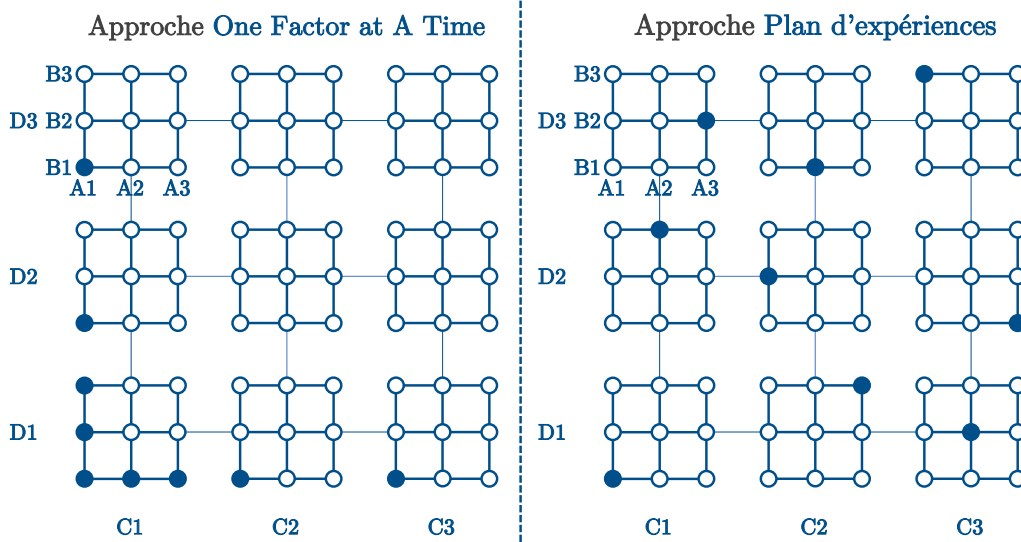


Figure 4.2 : Représentation géométrique du domaine expérimental par l'approche OFAT (One Factor at A Time) face à l'approche par un plan d'expériences. D'après [94].

considéré ici est un plan en carré gréco-latin défini d'après la norme ISO 3534-3 comme un « *plan factoriel fractionnaire faisant intervenir 4 facteurs, chacun ayant h niveaux, dans lequel la combinaison des niveaux de l'un quelconque des facteurs avec les niveaux des trois autres facteurs apparaît une fois, et une fois seulement, dans une expérience de dimension h^2* » [95]. Dans l'exemple précédent, d'après les tables de Taguchi [96], il s'agit d'un plan en carré gréco-latin de type $L_9(3^4)$ (avec L = layout pour disposition ; N = 9 traitements expérimentaux ; h = 3 niveaux et k = 4 facteurs), c'est-à-dire composé de 9 essais prenant en compte 4 facteurs à 3 niveaux.

Dès lors, en utilisant l'approche en plan d'expériences, le domaine expérimental représenté dans la **Figure 4.2** est cette fois-ci réparti de manière uniforme, c'est-à-dire que chaque niveau de chaque facteur est représenté le même nombre de fois, ici 3 fois. On parle alors d'un arrangement orthogonal des combinaisons expérimentales. Ainsi, l'utilisation de plans d'expériences en carré gréco-latin permet en seulement 9 expériences d'évaluer l'effet de 4 facteurs, présentant 3 niveaux chacun, sur une variable de réponse. Grâce à une description représentative des différentes combinaisons expérimentales, il sera alors possible dans notre cas d'évaluer l'effet des paramètres de dépôt et d'envisager une optimisation des différents facteurs.

4.2.2.3 Choix des paramètres étudiés pour le dépôt de LTO en mode pulsé

Pour appliquer le plan d'expériences en carré gréco-latin de type $L_9(3^4)$ au dépôt électrophorétique de LTO en mode pulsé, quatre paramètres ont dû être sélectionnés. Compte tenu de la diversité de paramètres impliqués en mode pulsé seuls les principaux, à savoir la tension appliquée U ; la durée de pulse t_p ; la durée totale de dépôt Δt et enfin le rapport cyclique R , ont été retenus. Puis, trois niveaux ont été affectés à chacun de ces 4 facteurs. Les facteurs retenus ainsi que leurs différents niveaux sont résumés dans le **Tableau 4.2**.

Tableau 4.2 : Détail des facteurs et de leurs niveaux correspondants dans le plan d'expérience mené sur LTO.

Facteurs	Unités	Symbole	Niveaux		
			-1	0	+1
Tension appliquée	V	U	15	20	25
Durée de pulse	ms	t_p	1	5	10
Durée de dépôt	min	Δt	1	5	10
Rapport cyclique	%	R	25	50	75

Finalement, l'arrangement orthogonal de combinaisons expérimentales prévues par ce plan d'expériences en carré gréco-latin prévoit les 9 essais suivants présentés dans le **Tableau 4.3**. Les données complémentaires utiles y sont également répertoriées.

Tableau 4.3 : Détail des valeurs des différents paramètres correspondants aux essais prévus par le plan d'expériences sur LTO.

Essai	U (V)	t_p (ms)	t_{off} (ms)	Δt (min)	t_{pol} (s)	f (Hz)	R (%)
E01	15	1	3	1	15	250	25
E02	15	5	5	5	150	100	50
E03	15	10	3,3	10	450	75	75
E04	20	1	1	10	300	500	50
E05	20	5	1,7	1	45	150	75
E06	20	10	30	5	75	25	25
E07	25	1	0,3	5	225	750	75
E08	25	5	15	10	150	50	25
E09	25	10	10	1	30	50	50

4.2.2.4 Résultats du plan d'expériences pour le dépôt de LTO en mode pulsé

Précisons qu'un des objectifs en travaillant tout d'abord sur LTO était de vérifier le bon fonctionnement de notre cellule de dépôt de laboratoire. La formation de dépôts de LTO avec celle-ci a permis de confirmer ce point.

Ainsi, les 9 essais précédents ont été réalisés sur la même suspension de LTO décrite dans le **Tableau 4.1**. L'influence des différents facteurs du plan d'expériences est évaluée au regard du tracé dit des *effets principaux* représenté dans la **Figure 4.3**.

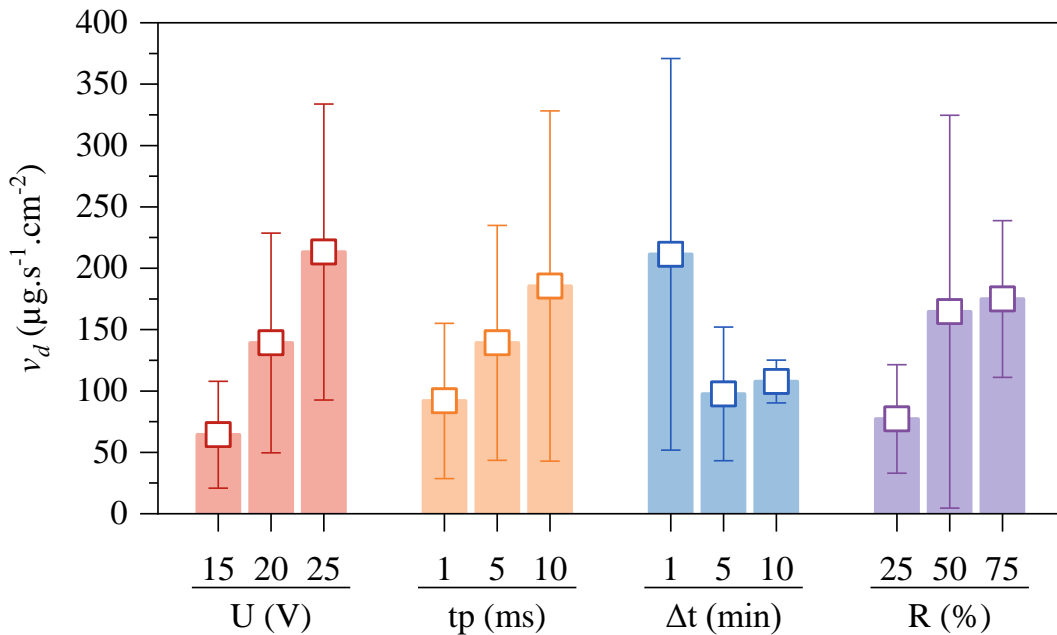


Figure 4.3 : Tracé des effets principaux sur la vitesse moyenne de dépôt (v_d) de LTO selon le plan d'expériences. *Les carrés correspondent aux valeurs moyennes des différents niveaux de chaque facteur et les barres d'erreur à leurs écarts-type standards.*

Ce tracé donne les réponses moyennes aux différents niveaux de chaque facteur sur une variable de réponse, dans notre cas la vitesse moyenne de dépôt par unité de surface (v_d). Il indique que, par exemple, l'application d'une tension $U = 20$ V engendre en moyenne une vitesse de dépôt d'environ $v_d = 140 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, ou encore que l'application d'une durée de dépôt $\Delta t = 1$ min engendre en moyenne une vitesse de dépôt d'environ $v_d = 200 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. En vue de maximiser la vitesse de dépôt, il conviendra alors de maximiser la vitesse de dépôt pour chaque paramètre. Les résultats obtenus révèlent que pour maximiser la vitesse de dépôt, il est nécessaire de maximiser

la tension appliquée et la durée de pulse. De plus, une évolution linéaire de la vitesse moyenne de dépôt est observée pour ces deux paramètres. Par ailleurs, il est constaté que la vitesse de dépôt varie très peu pour des durées de dépôt supérieures à 5 minutes, ce qui suggère l'existence d'une valeur limite de masse déposée (en accord avec les retours d'expérience d'ITEN). En d'autres termes, la majorité de la croissance du dépôt se ferait dans les premiers instants de dépôt. Enfin, concernant le rapport cyclique, tendre vers un régime *dc* en augmentant la valeur de R semble à nouveau favoriser la vitesse de dépôt de LTO. Ainsi, une première interprétation de ces résultats nous conduit à penser que les paramètres optimaux pour maximiser la vitesse de dépôt seraient une tension $U = 25$ V, une durée de pulse $t_p = 10$ ms, une durée de dépôt $\Delta t = 1$ min et un rapport cyclique $R = 75$ %.

Des photographies des 9 dépôts issus du plan d'expériences précédent sont présentées dans la **Figure 4.4** après séchage pendant quelques minutes à l'air ambiant puis pendant 1 nuit.

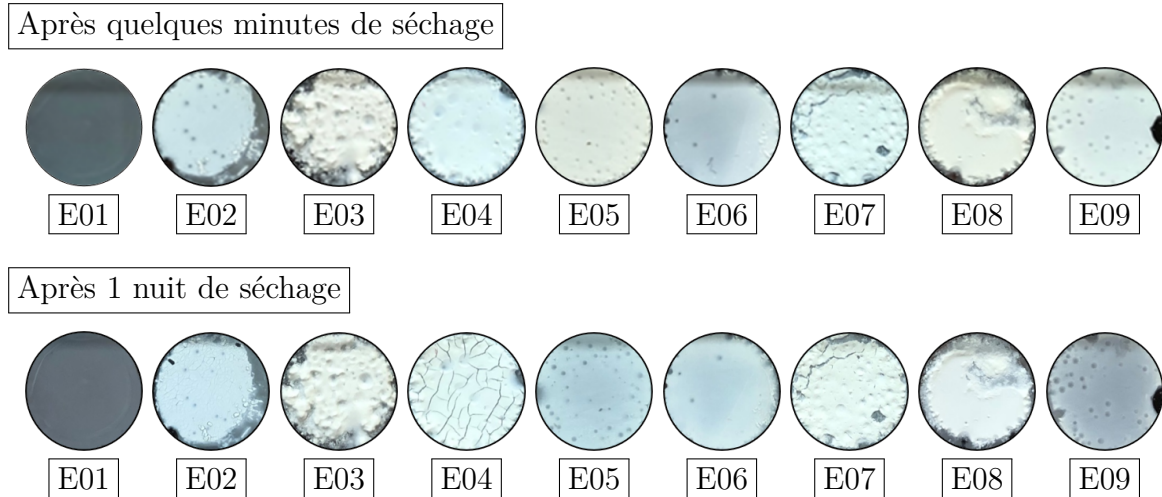


Figure 4.4 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de LTO ($C_{S,0} = 10,2$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) pour les 9 essais du plan d'expérience après quelques minutes et une nuit de séchage à l'air ambiant (échelle : $\varnothing = 11$ mm).

Une grande disparité d'aspect est observée d'un essai à l'autre en termes d'épaisseur de dépôt, avec plus ou moins de piqûres ou encore de fissures. Après 1 nuit de séchage, on constate que des dépôts peu épais qui présentaient des défauts comme E02 ou E04 ont vu apparaître de nombreuses fissures. D'autres plus épais comme E03, E07 et E08 ont

conservé les mêmes défauts après séchage. Enfin, d'autres dépôts qui présentaient peu de défauts comme E01 et E06 n'ont pas subi de modification particulière après séchage.

Aucun dépôt n'a été réalisé avec les paramètres optimaux suggérés par la **Figure 4.3**, cependant, hormis le rapport cyclique qui est de $R = 50 \%$ mais dont l'influence est faible par rapport à $R = 75 \%$ d'après cette même figure, ces paramètres correspondent à l'essai E09. Or, comme observé dans le **Figure 4.4**, le dépôt E09 présente de nombreux défauts. Ainsi, tenir compte de la masse déposée s'avère utile pour estimer l'effet des paramètres sur les rendements de dépôt mais devient insuffisant dès lors qu'il faut évaluer leur qualité en termes de défauts (piqûres, fissures) ou d'adhérence. Par conséquent, un cahier des charges décrivant les critères attendus pour un dépôt de bonne qualité a été mis en place. Ces critères sont l'adhérence du dépôt au substrat, la présence de piquûres liées vraisemblablement au dégagement d'oxygène lors de la polarisation, la présence de fissures et enfin le rendement de dépôt. Puis, nous avons mis en place une méthodologie permettant d'évaluer les dépôts en leur attribuant une note comprise entre 0 et 20, qui caractériserait la qualité du dépôt, en établissant une note sur 5 aux quatre critères de qualité précédents. Une note de 20 correspondrait alors à un dépôt adhérent, sans piquûres, sans fissures et épais. Toutefois, il paraît difficile et quelque peu subjectif d'évaluer ces critères. C'est pourquoi, nous avons essayé tant que faire se peut d'affecter des critères quantitatifs. Finalement :

i l'adhérence est évaluée par une estimation du taux de recouvrement du dépôt sur le substrat après d'éventuels décollements ;

ii la présence de piquûres est caractérisée par un rapport $N_{piq} = \frac{S_d}{S_p}$ dans lequel S_d représente la surface initiale du dépôt ($S_d = 0,95 \text{ cm}^2$) et S_p la surface piquée sachant que la surface moyenne d'une piquûre est de l'ordre de 1 mm^2 . Ainsi pour une surface entièrement piquée, donc exempte de dépôt, $N_b \approx 100$. À partir de cette valeur critique, nous avons alors défini des intervalles qui, en fonction du nombre de piquûres, correspondent à une note ;

iii le nombre et la largeur des fissures présentes au sein des dépôts ont permis d'estimer le critère de fissuration ;

iv enfin, sachant qu'ITEN souhaite réaliser des couches minces présentant des rendements massiques compris entre 1 et 10 mg/cm², pour une durée de dépôt $\Delta t = 50$ s (condition d'ITEN) et une surface de dépôt $S_d = 0,95$ cm², cela correspond à une vitesse de dépôt comprise entre environ 20 et 200 $\mu\text{g/s}$. C'est à partir de cet intervalle qu'a été évalué le rendement de dépôt.

Ainsi, le cahier des charges présenté dans le **Tableau 4.4** ci-dessous a été construit pour évaluer la qualité des dépôts de LTO.

Tableau 4.4 : Méthodologie du cahier des charges permettant d'évaluer les dépôts de LTO en attribuant une note comprise entre 0 et 5 à chacun des 4 critères de qualité.

Note	Adhérence	Piqûration	Fissuration	Rendement
0	Détachement complet	$100 < N_{piq}$	Rupture du dépôt	$< 20 \mu\text{g/s}$
1	Manques de matières importants	$50 < N_{piq} \leq 100$	Fissures	$< 20-49 \mu\text{g/s}$
2	Manques de matières marqués	$20 < N_{piq} \leq 50$	Quelques fissures	$< 50-99 \mu\text{g/s}$
3	Quelques manques de matières	$5 < N_{piq} \leq 20$	Microfissures	$< 100-149 \mu\text{g/s}$
4	Très légers manques de matières	$0 < N_{piq} \leq 5$	Quelques microfissures	$< 150-199 \mu\text{g/s}$
5	Adhérence parfaite	$N_{piq} = 0$	Aucune fissure	$> 200 \mu\text{g/s}$

Puis, les 9 dépôts présentés dans la **Figure 4.4** après une nuit de séchage ont été évalués d'après ce cahier des charges. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 4.5**.

Tableau 4.5 : Notes affectées aux dépôts de LTO d'après le cahier des charges.

Essai	Adhérence	Piqûration	Fissuration	Rendement	Note
E01	5	5	5	1	16
E02	2	3	1	1	7
E03	1	2	2	3	8
E04	3	3	1	2	9
E05	4	0	5	5	14
E06	4	3	5	2	14
E07	1	1	1	4	7
E08	2	4	4	3	13
E09	4	0	4	5	13

Finalement, le tracé des *effets principaux* a été représenté non plus en s'intéressant à la vitesse moyenne de dépôt mais à la note moyenne obtenue dans les différents essais en fonction des paramètres. Le tracé obtenu est donné dans la **Figure 4.5**.

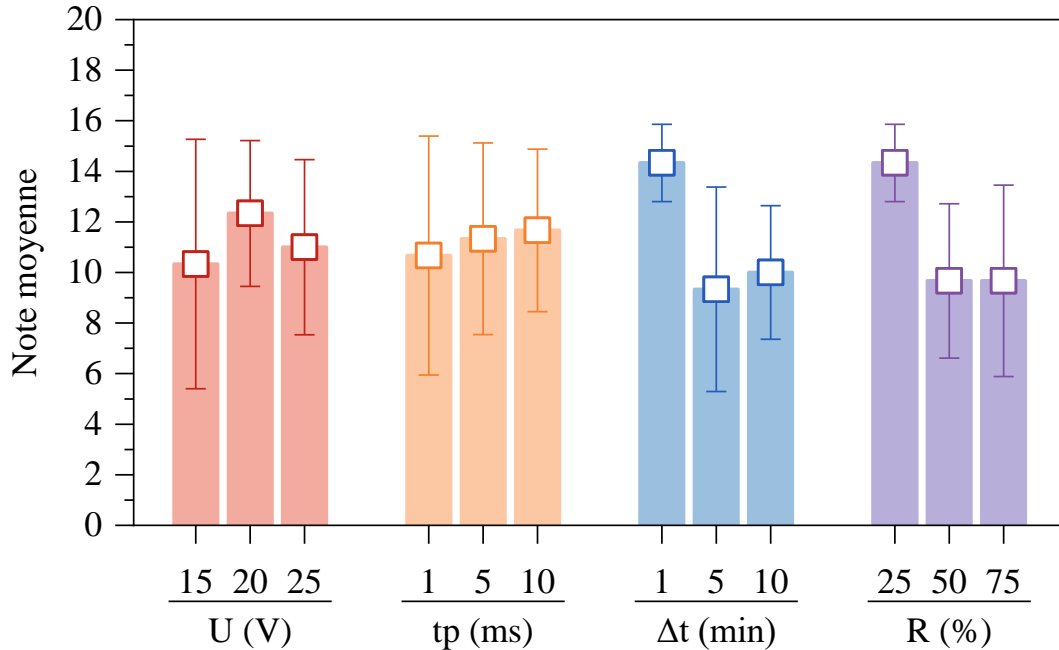


Figure 4.5 : Tracé des effets principaux sur la note moyenne de dépôt de LTO selon le plan d'expériences.

Ainsi, d'après ce dernier tracé et dans la même logique de vouloir maximiser la note moyenne des essais il convient de maximiser la note moyenne de chacun des facteurs. C'est ainsi que les paramètres optimaux suggérés pour obtenir un dépôt de LTO de bonne qualité seraient : une tension $U = 20$ V, une durée de pulse $t_p = 10$ ms, une durée de dépôt $\Delta t = 1$ min et enfin un rapport cyclique $R = 25$ %.

4.2.3 Interprétation des résultats obtenus pour le dépôt de LTO en mode pulsé

Cette étude préliminaire sur LTO a tout d'abord permis de vérifier le bon fonctionnement de notre cellule EPD de laboratoire puisque des dépôts ont pu être réalisés.

La volonté d'obtenir un procédé robuste nous a conduit à mener une étude de sensibilité des paramètres EPD. La mise en place d'un plan d'expériences en carré gréco-latin de type $L_9(3^4)$ nous a permis d'explorer l'influence de 4 paramètres présentant

chacun 3 niveaux. Dans un premier temps, nous avons cherché à maximiser la vitesse de dépôt en fonction des niveaux de ces quatre paramètres. Les résultats obtenus sont partiellement en accord avec les lois de vitesse de la littérature utilisées pour les dépôts en mode *dc* (loi de Hamaker), qui suggèrent par exemple une augmentation de la vitesse de dépôt lorsque la tension appliquée et/ou la durée de dépôt augmente.

Néanmoins, nous nous sommes vite aperçus que les dépôts obtenus contenaient des défauts et que le critère de masse était insuffisant pour évaluer la qualité des dépôts. C'est pourquoi, un cahier des charges et des critères de qualité ont été mis place en tenant compte directement de ce qui est attendu des dépôts formés, c'est-à-dire l'adhérence du dépôt sur le substrat, l'absence de défauts (bulles, fissures) et enfin un rendement suffisant.

Cette première approche est quelques peu subjective et perfectible mais elle a tout de même le mérite d'avoir pu dégager des tendances afin d'augmenter la qualité des dépôts. Pour rappel, les conditions optimisées par ITEN étaient une tension $U \approx 15$ V ; une durée de pulse $t_p = 0,5$ ms ; une durée de dépôt $\Delta t = 50$ s et un rapport cyclique $R = 33$ %. **Les paramètres optimaux que nous avons identifiés ($U = 20$ V ; $t_p = 10$ ms ; $\Delta t = 1$ min et $R = 25$ %) ne sont donc pas très différents des conditions optimisées par ITEN sur la cellule pilote, ce qui suggère un transfert possible de nos conditions à ITEN.**

Enfin, cette étude préliminaire a montré que l'étape de séchage consécutive au processus d'EPD est déterminante pour la qualité du dépôt. Une attention particulière y sera consacrée dans le **Chapitre 5**.

4.3 Dépôt électrophorétique de SiO_2 en modes *dc* et pulsé

À présent, c'est sur la compréhension du procédé EPD et des phénomènes mis en jeux que se focalise notre attention. En effet, bien que des paramètres optimaux aient pu être trouvés pour LTO, le but est maintenant de comprendre comment et pourquoi les paramètres EPD influent sur les rendements de dépôt, en particulier en mode pulsé où les modèles issus de la littérature ne sont pas applicables.

Pour cela une étude approfondie est mise en œuvre sur un système plus simple : des nanoparticules de silice. En effet, en travaillant avec des suspensions de particules sphériques et monodisperses en taille, il devient alors possible d'évaluer exclusivement l'influence des paramètres EPD sans phénomènes supplémentaires tels que la morphologie et le degré d'agrégation des nanoparticules qui sont à prendre en compte pour LTO et LMO. De plus, les modèles numériques développés pour mieux comprendre le procédé EPD en milieux aqueux pourront être appliqués à ce système modèle.

4.3.1 Étude paramétrique sur SiO_2 en mode dc

Les expériences de dépôt sur SiO_2 ont d'abord été conduites en condition potentiostatique (tension imposée). Une étude paramétrique du rendement de dépôt a été menée en fonction de la tension appliquée, de la durée de dépôt et de la concentration de la suspension, ces paramètres figurant dans le modèle de Hamaker.

4.3.1.1 Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de SiO_2

Le lot utilisé pour ces expériences est une suspension aqueuse de nanoparticules de SiO_2 dont les caractéristiques physico-chimiques présentées dans le **Chapitre 3** sont rappelées dans le **Tableau 4.6**. Pour rappel, les propriétés physico-chimiques de cette suspension sont similaires à celles de LTO.

Tableau 4.6 : Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de SiO_2 utilisée pour les expériences d'EPD.

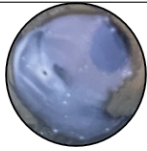




Z_{Ave}	PDI	$C_{S,0}$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	σ_S ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	ζ (mV)
220	0,01	10,7	127	9,4	-53

4.3.1.2 Influence de la tension appliquée sur les propriétés des dépôts de SiO_2

Dans un premier temps, l'influence de la tension appliquée sur les propriétés des dépôts de SiO_2 (grammage, adhérence, fissuration, etc.) a été étudiée. La tension appliquée U est comprise entre 5 et 25 V pour une durée de dépôt constante $\Delta t = 60$ s et une concentration initiale de suspension $C_{S,0} = 10,7$ g/L.

L'aspect des dépôts de SiO_2 obtenus après quelques minutes de séchage à l'air libre est présenté dans le **Tableau 4.7**. Les courants mesurés en fin de polarisation (donc dans un état quasi-stationnaire) pour chaque dépôt sont également renseignés et permettent d'estimer le facteur $U_{Ri} = R_{susp} \times i$ relatif à la chute ohmique dans la suspension, la contribution du dépôt étant négligée.

Tableau 4.7 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO_2 (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes tensions appliquées (U varie de 5 à 25 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) ; grammages des dépôts ; courants et chutes ohmiques en fin de dépôt (à $t = 55$ s).

U (V)	5	10	15	20	25
					
Δm_{exp} (mg/cm ²)	0,16	1,10	2,27	3,41	4,77
i (mA)	0,32	0,98	1,62	2,26	3,00
U_{Ri} ^a (V)	1,42	4,34	7,18	10,01	13,29
$U - U_{Ri}$ (V)	3,58	5,66	7,82	9,99	11,71

^a $R_{susp} = 4430 \Omega$

Les résultats obtenus montrent une augmentation de l'épaisseur de dépôt avec la tension appliquée. Des manques de matières sont constatés aux faibles tensions ($U = 5$ V) et des fissures apparaissent au sein des dépôts après séchage à l'air ambiant.

Une observation complémentaire au microscope optique (**Figure 4.6**) montre la présence d'écaillés qui sont d'autant plus grandes que la tension et l'épaisseur de dépôt sont élevées. Par ailleurs, il est à noter que les dépôts sèchent de l'extrémité vers le centre de l'électrode. Ceci se remarque par la présence de « point de séchage » dans les micrographies de la **Figure 4.6**. Enfin, on note que si la chute ohmique U_{Ri} augmente bien avec la tension appliquée, la différence $U - U_{Ri}$ liée principalement aux contributions électrochimiques à chaque électrode (surtension dite de polarisation) augmente aussi, ce qui suggère un accroissement du dégagement d'oxygène et de l'acidification en surface de l'électrode lorsque la tension augmente.

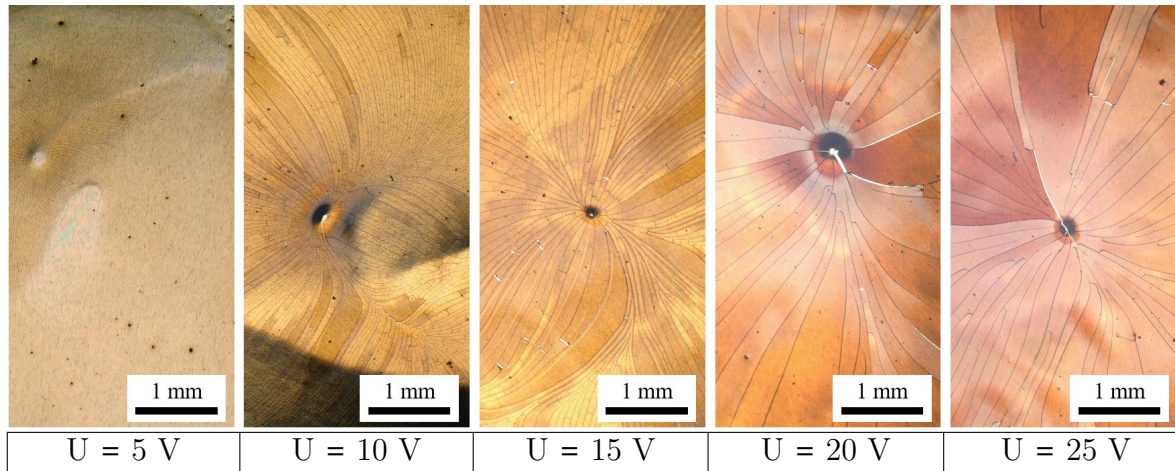


Figure 4.6 : Observation de la surface de dépôts de SiO_2 par microscopie optique pour différentes tensions appliquées (U varie de 5 à 25 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) sur des substrats en inox après séchage à l'étuve à 100 °C.

4.3.1.3 Influence de la durée de dépôt sur les propriétés des dépôts de SiO_2

L'influence de la durée de dépôt a ensuite été étudiée. La durée de dépôt Δt varie de 10 s à 300 s pour une concentration identique $C_{S,0} = 10,7$ g/L et une tension constante $U = 15$ V. Cette tension a été retenue puisque d'après les essais en tension précédents, c'est la tension minimale qui permet de recouvrir le substrat de façon homogène sur toute la surface (pas de zones non revêtues).

L'aspect des dépôts obtenus pour des durées de 10 s à 300 s et après quelques minutes de séchage à l'air libre est présenté dans le **Tableau 4.8**.

Tableau 4.8 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO_2 (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes durées de dépôts ($U = 15$ V ; Δt varie de 10 à 300 s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) ; grammages des dépôts ; courants et chutes ohmiques en fin de dépôt (à $t = 5$; 25 ; 55 ; 115 ; 175 et 295 s).

Δt (s)	10	30	60	120	180	300
Δm_{exp} (mg/cm ²)	0,08	0,71	2,09	5,61	8,81	16,61
i (mA)	1,62	1,62	1,68	1,72	1,78	1,88
U_{Ri}^a (V)	7,18	7,18	7,44	7,62	7,89	8,33
$U - U_{Ri}$ (V)	7,82	7,82	7,56	7,38	7,11	6,67

^a $R_{susp} = 4430 \Omega$

Les résultats obtenus montrent une augmentation de l'épaisseur des dépôts en fonction de la durée de dépôt. Des manques de matière à des durées de dépôt faibles ($\Delta t = 10$ s) et la présence de piqûres pour des durées de dépôts importantes sont constatés. De plus, les dépôts finissent également par fissurer après séchage. Les fissures sont de plus en plus larges dès lors que la durée de dépôt augmente et donc que le dépôt est épais. Ces observations sont appuyées par les micrographies optiques présentées dans la **Figure 4.7**.

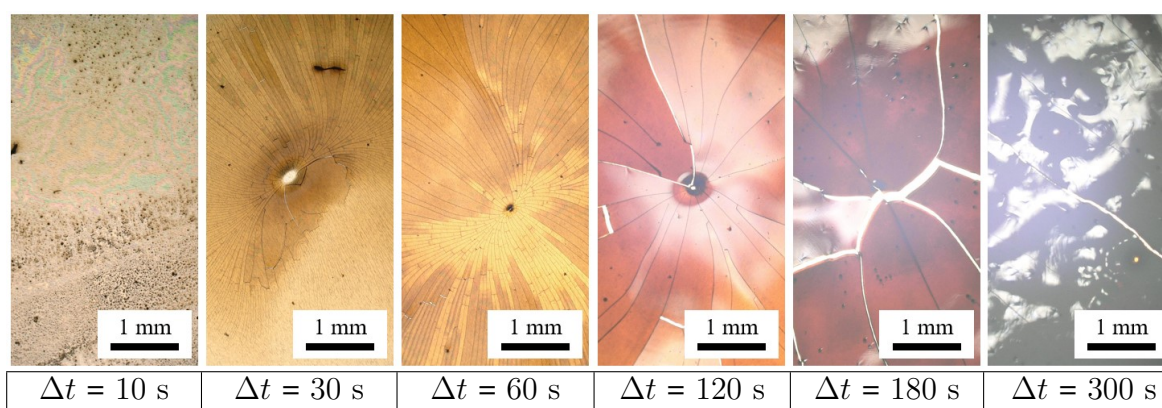


Figure 4.7 : Observation de la surface de dépôts de SiO_2 par microscopie optique pour différentes durées de dépôts ($U = 15$ V ; Δt varie de 10 à 300 s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) sur des substrats en inox après séchage à l'étuve à 100 °C.

4.3.1.4 Influence de la concentration en nanoparticules sur les propriétés des dépôts de SiO_2

L'influence de la concentration massique en nanoparticules de SiO_2 dans la suspension a finalement été étudiée dans l'expérience [c]. Des concentrations variant de 10 à 50 g/L ont été préparées pour une tension et durée de dépôt constantes respectives $U = 15$ V et $\Delta t = 60$ s. Notons également que nous avons décidé de ne pas trop augmenter la concentration des suspensions pour rester avec des viscosités relativement faibles qui n'induiraient pas de phénomènes supplémentaires de *dip-coating* par exemple.

Pour cette expérience spécifique, la préparation de suspensions supplémentaires a été nécessaire pour évaluer l'effet de la concentration sur le rendement de dépôt. Des suspensions à des concentrations de 10, 20, 30, 40 et 50 g/L ont donc été préparées. Pour ce faire, un volume de 280 mL de suspension aqueuse mère de SiO_2 à une concentration

d'environ 11 g/L (réparti en 8 tubes à centrifuger de 35 mL) a été centrifugé à 20 000 g pendant 20 min, puis les culots de centrifugation ont été redispersés à l'aide d'une canne à ultrasons dans deux tubes à centrifuger en présence de 28 mL d'eau ultrapure. La suspension obtenue présentant une concentration de 56,5 g/L a été diluée à 50 g/L. Puis, des volumes de 16 mL de suspensions filles à 10, 20, 30 et 40 g/L ont été préparées par dilution de la suspension à 50 g/L dans de l'eau ultrapure (cf. **Tableau 4.9**).

Tableau 4.9 : Détails des volumes nécessaires pour la préparation des suspensions à différentes concentrations en nanoparticules de SiO_2 ($C_{S,0}$ varie de 10 à 50 g/L).

$C_{S,0}$ (g/L)	10	20	30	40	50
V_{susp} à 50 g/L (mL)	3,2	6,4	9,6	12,8	16
V_{eau} (mL)	12,8	9,6	6,4	3,2	0



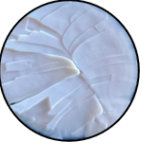
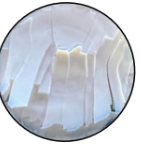

Les propriétés physico-chimiques utiles pour la suite des cinq suspensions ainsi préparées ont été caractérisées. Les résultats obtenus présentés dans le **Tableau 4.10** pour chaque suspension révèlent que les concentrations obtenues expérimentalement sont proches de celles attendues théoriquement (écart relatif inférieur à 5 %). De plus, les valeurs de pH et de potentiel zêta sont d'environ 9,6 et -55 mV, respectivement, quelle que soit la concentration en particules dans la suspension.

Tableau 4.10 : Propriétés physico-chimiques des 5 suspensions à différentes concentrations en nanoparticules de SiO_2 préparées ($C_{S,0}$ varie de 10 à 50 g/L).

$C_{S,0}$ (g/L)	10	20	30	40	50
$C_{S,0}$ expérimental (g/L)	9,4	19,6	30,0	39,4	49,4
σ_s ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	106	142	169	192	205
pH	9,58	9,59	9,58	9,58	9,57
ζ (mV)	-52	-53	-55	-56	-57

Pour ces cinq concentrations, l'aspect des dépôts après séchage à l'air ambiant est présenté dans le **Tableau 4.11**. Enfin, pour chaque suspension de 10 à 50 g/L, un test de référence consistant à immerger dans ces suspensions un substrat pendant une durée $\Delta t = 60$ s sans polarisation ($U = 0$ V) a montré qu'aucun dépôt n'était formé. Ce résultat confirme que les suspensions ne sont pas assez visqueuses pour induire des dépôts par un processus de *dip-coating*.

Tableau 4.11 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO_2 (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes concentrations ($U = 15$ V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0}$ varie de 10 à 50 g/L et $d_{inter} = 2$ cm) ; grammages des dépôts ; courants et chutes ohmiques en fin de dépôt (à $t = 55$ s).

$C_{S,0}$ (g/L)	10	20	30	40	50
					
Δm_{exp} (mg/cm ²)	0,59	3,75	7,08	9,84	13,02
i (mA)	1,32	1,80	2,20	2,46	2,62
U_{Ri} ^a (V)	7,01	7,13	7,32	7,21	7,19
$U - U_{Ri}$ (V)	7,99	7,87	7,68	7,79	7,81

^a $R_{susp} = 5307$ (10 g/L) ; 3962 (20 g/L) ; 3329 (30 g/L) ; 2930 (40 g/L) ; 2744 (50 g/L) Ω

Les résultats obtenus dans le **Tableau 4.11** montrent, comme pour les deux précédentes expériences, que l'épaisseur de dépôt augmente cette fois-ci avec la concentration, dans la mesure où la masse déposée augmente avec la concentration en particules. Des zones non recouvertes sont observées pour des faibles concentrations (10 g/L) et des fissures de plus en plus larges apparaissent en augmentant la concentration. La caractérisation des dépôts par microscopie optique présentée dans la **Figure 4.8** vient compléter ces observations.

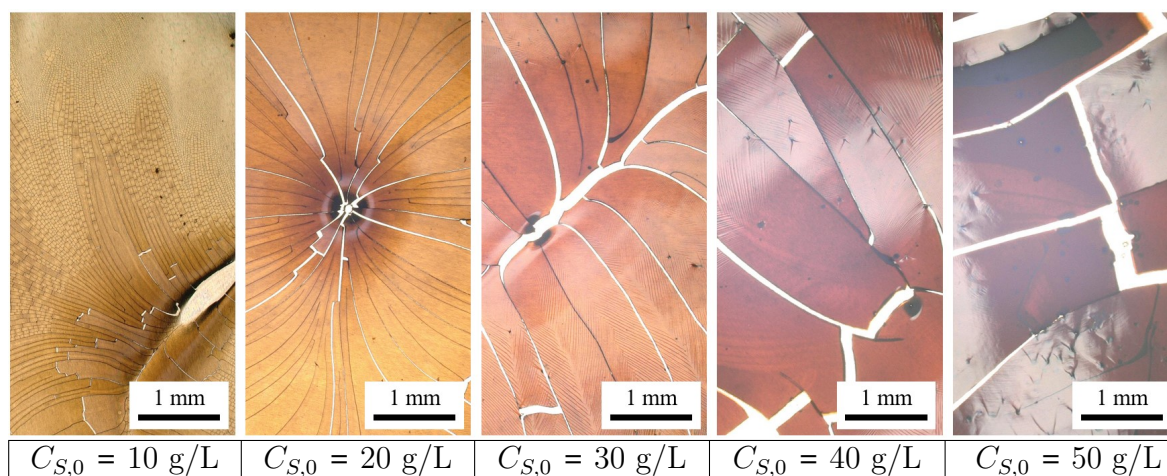


Figure 4.8 : Observation de la surface de dépôts de SiO_2 par microscopie optique pour différentes concentrations ($U = 15$ V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0}$ varie de 10 à 50 g/L et $d_{inter} = 2$ cm) sur des substrats en inox après séchage à l'étuve à 100 °C.

Par ailleurs, d'après le **Tableau 4.11**, le terme $U-U_{Ri}$ ne varie pas lorsque la concentration en particules augmente, malgré une augmentation notable de la masse déposée, ce qui nous permet de justifier l'absence de contribution du dépôt à la résistance totale du système (approximation énoncée dans le sous-paragraphe 4.3.1.2).

4.3.1.5 Discussion sur les rendements de dépôt de SiO_2 en fonction des paramètres EPD

Les rendements de dépôt expérimentaux (grammages) relatifs aux trois jeux d'expériences précédentes sont représentés en fonction de U , Δt et $C_{S,0}$ dans la **Figure 4.9**. Sont aussi représentés les grammages théoriques (rouge) calculés d'après le modèle analytique de Hamaker ainsi que les grammages théoriques simulés (bleu) d'après notre modèle numérique (Modèle M1).

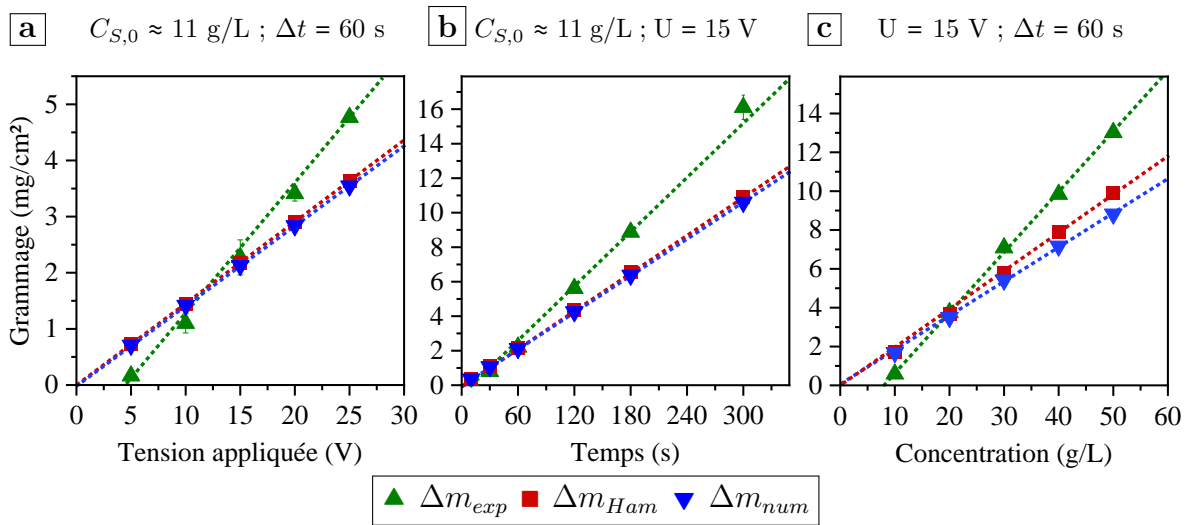


Figure 4.9 : Rendements expérimentaux \blacktriangle des dépôts de SiO_2 en fonction de la **a** tension appliquée, **b** durée de dépôt, et **c** concentration de la suspension, sur des substrats en inox ($d_{inter} = 2$ cm) et comparaison avec les rendements théoriques prédits par le modèle de Hamaker \blacksquare et le modèle numérique développé \blacktriangledown (Modèle M1).

La première observation qui peut être tirée de ces graphiques est que le gain de masse (grammage) évolue de manière proportionnelle en fonction des trois paramètres EPD considérés. Ces grammages sont étayés par les photographies des dépôts rapportées auparavant dans les **Tableaux 4.7**, **4.8** et **4.11**. Toutefois, des zones non revêtues ont été observées à basse tension ($U = 5$ V), faibles durées de dépôt ($\Delta t = 10$ s) et

faibles concentrations ($C_{S,0} = 10$ g/L). En dessous de ces valeurs seuils, les mesures de masse et les observations optiques n'étaient pas suffisamment sensibles pour détecter un quelconque dépôt de particules sur le substrat. De plus, des zones non revêtues ont été observées à de longues durées de dépôt ou fortes concentrations, très probablement dues aux dégagements d'oxygène observés lors de la polarisation. Enfin, des fissures ont également été observées après l'étape de séchage. Cependant, pour des dépôts contenant des particules dures comme celles de SiO_2 , il semble difficile d'éviter la fissuration en raison de la forte pression capillaire exercée lors de l'étape de séchage [97]. De plus, de telles particules sphériques et monodisperses paraissent peu adaptées à la réalisation d'un dépôt compact et adhérent en raison du manque de points de contact entre les particules et de l'absence d'additifs organiques ou de dispersité en taille [98]. Toutefois, l'objectif ici sur SiO_2 ne concernait pas tant la qualité des dépôts mais plutôt l'effet des paramètres EPD sur les rendements de dépôt. C'est pourquoi les problématiques liées au séchage et à la fissuration des dépôts qui entrent dans la catégorie « post-EPD », ne sont pas considérées ici et seront étudiées dans le **Chapitre 5**.

Enfin, concernant les modèles, on constate que les gains de masse théoriques prédits par le modèle analytique de Hamaker et notre modèle numérique sont très similaires, exceptés à hautes tensions, durées de dépôt importantes et concentrations massiques élevées, où une légère sous-estimation est observée pour le modèle numérique. Toutefois, il ressort aussi de la **Figure 4.9** que les modèles sous-estiment la masse déposée pour des tensions $U \geq 12,5$ V, des durées de dépôt $\Delta t \geq 60$ s et des concentrations $C_{S,0} \geq 20$ g/L.

Pour confirmer ce dernier point, une expérience supplémentaire a été réalisée en fonction de la durée de polarisation dans des conditions où les rendements calculés étaient supérieurs aux rendements expérimentaux, soit pour une tension $U = 5$ V et une concentration initiale $C_{S,0} = 10,7$ g/L. L'évolution du grammage reportée dans la **Figure 4.10** confirme bien le résultat de la **Figure 4.9 [a]**, avec une masse déposée expérimentale plus faible que la masse attendue d'après le modèle de Hamaker, et ce, quel que soit le temps de polarisation. Sans que les auteurs n'apportent d'explications à cet écart, **Palmer et al.** [74] ont également observé, pour des nanoparticules de SiO_2

de 20 nm, que le rendement de dépôt pour une tension $U = 5 \text{ V}$ évolue linéairement en fonction du temps, mais que la pente est nettement inférieure à celle du modèle Hamaker.

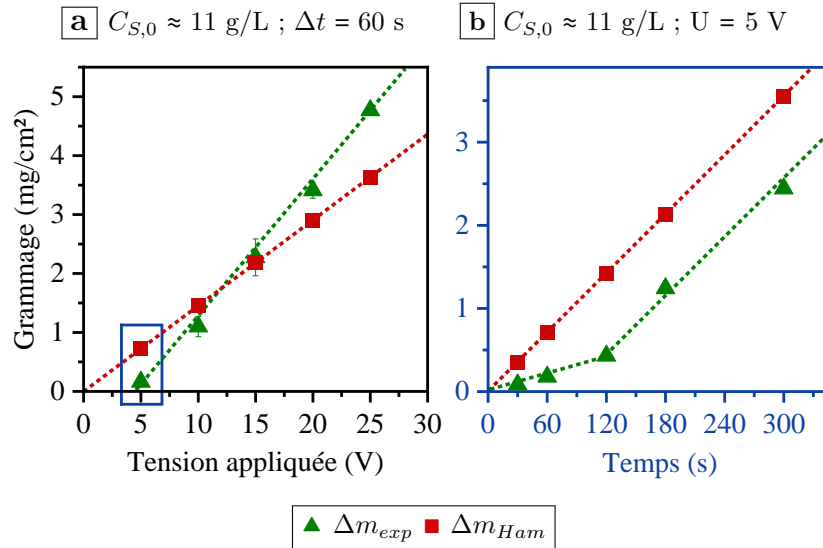
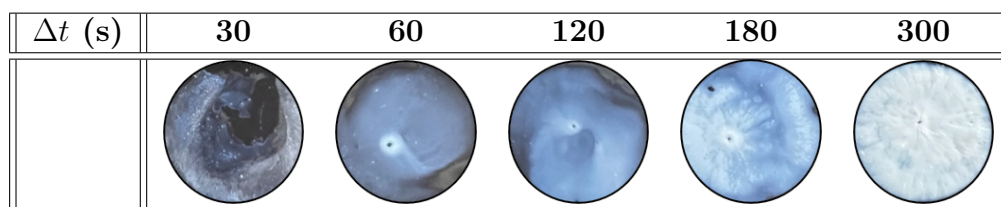


Figure 4.10 : **a**) Rappel des conditions où $\Delta m_{Ham} > \Delta m_{exp}$ (rectangle bleu) et **b**) Expérience supplémentaire à $U = 5 \text{ V}$ en fonction de la durée de polarisation (Δt varie de 10 à 300 s, $C_{S,0} = 10,7 \text{ g/L}$ et $d_{inter} = 2 \text{ cm}$).

Contrairement à **Palmer et al.** [74] et aux modèles théoriques, nous observons dans la **Figure 4.10** que la masse déposée n'augmente pas proportionnellement avec le temps. En effet, deux modes linéaires sont observés. À des durées $\Delta t < 120 \text{ s}$, la vitesse de dépôt est faible ($v_d = \frac{dm}{dt} \approx 3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Pour $\Delta t > 120 \text{ s}$, la masse déposée augmente plus rapidement ($v_d = \frac{dm}{dt} \approx 11 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) et la vitesse de dépôt expérimentale devient comparable à celle prévue par la loi de Hamaker. Le décalage entre les droites en pointillés verte et rouge pourrait alors s'expliquer par une cinétique de production des protons lente et donc un pH en surface encore trop élevé aux premiers instants compte tenu de la faible tension appliquée. Ainsi, si l'acidification du milieu est insuffisante, toutes les particules au voisinage du substrat ne peuvent y adhérer : un dépôt incomplet se forme alors, comme le montre le **Tableau 4.12**. Pour des durées de dépôt plus longues ($\Delta t > 120 \text{ s}$), la concentration en protons serait suffisante pour que le taux d'adhésion soit proche de 100 %, même si le dépôt n'est pas forcément homogène. Ces hypothèses seront validées dans le sous-paragraphe **4.3.3** par la simulation du pH en surface d'électrode.

Tableau 4.12 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO_2 (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes durées de dépôt ($U = 5$ V ; Δt varie de 30 à 300 s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm).



4.3.2 Étude paramétrique sur SiO_2 en mode pulsé

4.3.2.1 Influence de la fréquence et du rapport cyclique sur les propriétés des dépôts de SiO_2













Dans un second temps, et afin d'expliquer les écarts observés entre expériences et modèles en mode dc , des essais ont été réalisés en mode pulsé. Des échelons de potentiel analogues à ceux utilisés précédemment pour LTO ont été imposés en s'intéressant à deux paramètres : la fréquence du signal et le rapport cyclique. La fréquence f a été fixée entre 50 et 1000 Hz pour trois valeurs de rapport cyclique $R = 20$; 50 et 80 %. Une représentation schématique des signaux imposés en fonction du rapport cyclique R est donnée **Figure 4.11 [a]**. Pour rappel la durée de dépôt Δt a été calculée de façon à toujours avoir la même durée de polarisation $t_{pol} = 60$ s. Le détail des différentes expériences menées est présenté dans le **Tableau 4.13**.

Tableau 4.13 : Détail des valeurs des paramètres correspondant aux essais réalisés en mode pulsé sur SiO_2 ($U = 20$ V et $t_{pol} = 60$ s).

Essai	t_p (ms)	t_{off} (ms)	Δt (min)	f (Hz)	R (%)
E01	4	16	5	50	20
E02	2	8	5	100	20
E03	0,4	1,6	5	500	20
E04	0,2	0,8	5	1000	20
E05	10	10	2	50	50
E06	5	5	2	25	100
E07	1	1	2	750	500
E08	0,5	0,5	2	1000	50
E09	16	4	1,25	50	80
E10	8	2	1,25	100	80
E11	1,6	0,4	1,25	500	80
E12	0,8	0,2	1,25	1000	80

L'aspect des dépôts correspondants aux 12 essais présentés dans le **Tableau 4.13** est donné dans le **Tableau 4.14**.

Tableau 4.14 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO_2 (échelle : $\varnothing = 11$ mm) ($U = 20$ V, $t_{pol} = 60$ s, $C_{S,0} = 10,2$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) pour différentes fréquences (f varie de 50 à 1000 Hz) et pour trois valeurs de rapport cyclique (R = 20 ; 50 et 80 %).

R (%) \ f (Hz)	50	100	500	1000
20				
50				
80				

Les résultats obtenus montrent que pour une fréquence donnée, lorsque R diminue, c'est-à-dire lorsque le temps ON diminue par rapport au temps OFF, le dépôt résultant diminue en épaisseur jusqu'à obtenir des dépôts présentant des zones non recouvertes sur le substrat. En revanche, pour un rapport cyclique donné, une simple observation visuelle des dépôts n'est pas suffisante pour dégager une tendance claire. Par ailleurs, notons également que les dépôts présentent des fissures après séchage.

La représentation des grammages expérimentaux en fonction de la fréquence pour les trois valeurs de rapports cycliques étudiées permet d'obtenir de précieuses informations. Les résultats obtenus sont donnés dans la **Figure 4.11 [b]**. Il est tout d'abord observé que pour une fréquence donnée le rendement de dépôt augmente significativement avec le rapport cyclique, bien que des mêmes temps de polarisation ($t_{pol} = 60$ s) soient considérés. Ainsi, pour le rapport cyclique le plus élevé (R = 80 %) et aux basses fréquences, le gain de masse expérimental est proche de celui obtenu en régime continu ($U = 20$ V, $\Delta t = 60$ s) et tend vers celui prédit par la loi de Hamaker (ligne en pointillés

rouges) lorsque la fréquence augmente. À $R = 50\%$, une légère diminution de la masse est également observée lorsque la fréquence augmente, alors qu'aucune tendance claire n'est observée en fonction de la fréquence à $R = 20\%$.

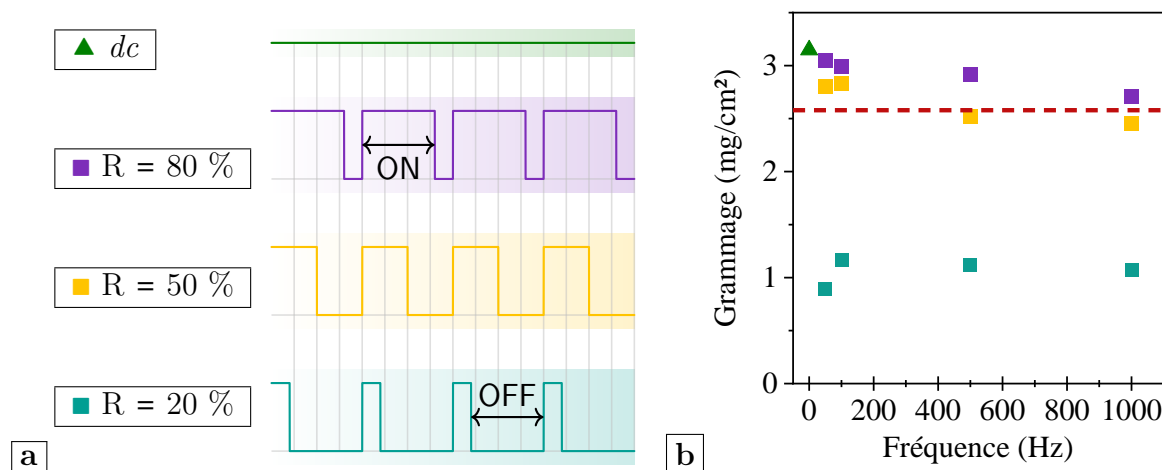


Figure 4.11 : **[a]** Représentation schématique des signaux en modes *dc* et pulsé pour trois valeurs de rapports cycliques $R = \blacksquare 20$; $\blacksquare 50$ et $\blacksquare 80\%$ et **[b]** Rendements expérimentaux des dépôts de SiO_2 en fonction de la fréquence (f varie de 50 à 1000 Hz) pour trois valeurs de rapports cycliques ($R = \blacksquare 20$; $\blacksquare 50$ et $\blacksquare 80\%$) et comparaison avec un mode *dc* \blacktriangle ($U = 20\text{ V}$, $\Delta t = 60\text{ s}$) et le rendement théorique prédit par le modèle analytique de Hamaker (ligne pointillée rouge), pour une même durée de polarisation effective ($t_{pol} = 60\text{ s}$) sur des substrats en inox ($U = 20\text{ V}$, $C_{S,0} = 10,2\text{ g/L}$ et $d_{inter} = 2\text{ cm}$).

4.3.2.2 Réponse électrique de la cellule EPD en modes ac et pulsé

Les courants transitoires correspondants aux précédentes expériences en tension pulsée (**Figure 4.12**) ont été enregistrés à la fois en présence (suspension) et en l'absence (filtrat) de particules de SiO_2 . Par ailleurs, ces signaux ont été enregistrés au début (à $t = 5\text{ s}$) et à la fin (à $t = \Delta t - 5\text{ s}$) de séquences de polarisation identiques dans des conditions de pulses favorables ($f = 50\text{ Hz}$, et $R = 50\%$) et défavorables ($f = 50\text{ Hz}$, et $R = 20\%$) à la formation d'un dépôt épais.

Les résultats obtenus représentés dans la **Figure 4.12** montrent une réponse en courant similaire en présence et en l'absence de particules de SiO_2 (écart relatif de l'ordre de 8%), en accord avec les travaux de **Sarkar et al.** [23] en mode potentiostatique, excluant ainsi toute contribution au courant liée à la décharge capacitive des particules.

De plus, non représenté ici par souci de lisibilité, la forme similaire de réponse en courant en fin de dépôt (à $t = 55$ s) en présence et en l'absence d'un dépôt démontre que le dépôt de SiO_2 n'a pas d'influence sur la réponse électrique du système (confirme donc l'absence de composante résistive liée au dépôt). Ainsi, la réponse en courant est liée à **i** la capacité d'interface de l'électrode de travail et de la contre-électrode, **ii** la réaction de transfert de charge se produisant au niveau de ces électrodes (dite contribution faradique pour l'oxydation et la réduction de l'eau respectivement au niveau de l'électrode de travail et de la contre-électrode) et **iii** la résistance d'électrolyte. De plus, en accord avec les capacités d'interfaces mentionnées précédemment on observe bien une inversion du signe du courant en régime pulsé lorsque la tension appliquée est nulle.

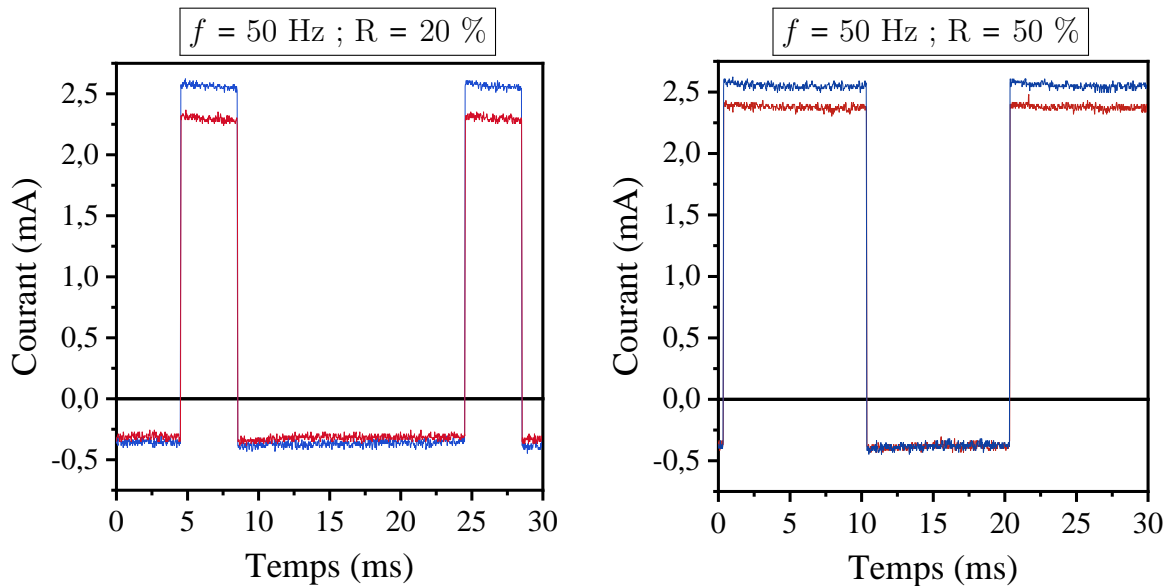


Figure 4.12 : Représentation des transitoires de courants en présence et en l'absence de particules de SiO_2 pour E01 ($f = 50$ Hz ; $R = 20\%$) à gauche et E05 ($f = 50$ Hz ; $R = 50\%$) à droite.

4.3.3 Interprétation des résultats obtenus pour les dépôts de SiO_2 en modes dc et pulsé

Le procédé EPD en milieu aqueux a été étudié pour des suspensions de nanoparticules de SiO_2 monodisperses en taille et sphériques. En travaillant avec un système « idéal », nous avons pu étudier spécifiquement l'influence des paramètres EPD en écartant la morphologie ou le degré d'agrégation des particules qui sont des phénomènes

supplémentaires à prendre en compte pour des systèmes plus complexes tels que LTO et LMO. De plus, la faible viscosité des suspensions étudiées a été vérifiée et a permis d'écartier d'autres processus de dépôt pouvant entrer en jeu comme le *dip-coating*. Enfin, en ne cherchant pas dans un premier temps à améliorer la qualité des dépôts, c'est-à-dire en n'ajoutant pas de liants organiques pour limiter la fissuration après séchage, nous avons ainsi mis de côté tout mécanisme basé sur un pontage des particules par le liant organique [99].

De précieuses informations ont pu être tirées de l'étude menée sur SiO_2 . Tout d'abord, l'étude paramétrique réalisée en mode *dc* a montré que les rendements expérimentaux évoluent de manière proportionnelle avec les paramètres de dépôt comme le suggèrent les modèles issus de la littérature. Toutefois, le modèle de Hamaker utilisé comme référence pour prédire le rendement de dépôt et notre modèle numérique (Modèle M1) divergent des résultats expérimentaux à partir de certaines valeurs des paramètres EPD. Les résultats rapportés dans la **Figure 4.9** ont montré que les grammages théoriques calculés à partir de la loi de Hamaker et du modèle numérique sont similaires, suggérant le plus souvent (au-delà de valeurs seuil de tension et de concentration en particules) une sous-estimation de la masse expérimentale. Cependant, il faut souligner que ces modèles sont plutôt liés à l'étape de migration des particules plutôt qu'à l'étape de formation du dépôt. Ces écarts observés entre expériences et théories ont alors soulevé la question du mécanisme impliqué.

Plusieurs hypothèses ont été émises dans la littérature pour expliquer la formation d'un dépôt par EPD. Parmi les explications avancées présentées dans le **Chapitre 1**, le mécanisme qui revient le plus souvent est basé sur la théorie DLVO et la coagulation des particules induite par une déplétion ionique. En effet, lors de la polarisation, les particules chargées négativement (dans notre cas) sont attirées vers l'anode. Le nuage ionique entourant une particule est le résultat d'une distorsion. Lorsque cette particule se dirige vers l'électrode de travail, l'excès de co-ions réagit avec les contre-ions présents et la double couche se déforme. La particule suivante ayant subi le même processus se rapproche de la précédente et conduit à une coagulation due à des forces de Van Der Waals plus attractives.

Selon le modèle établi par **De et Nicholson** [28], il est attendu dans nos conditions anaphorétiques qu'une déplétion ionique près de l'électrode de dépôt induise localement une diminution du pH due à l'oxydation de l'eau à l'interface anode/solution. Cette diminution du pH de la valeur du bulk vers le point isoélectrique (PIE) devrait induire une coagulation entre les particules résultant des attractions de Van Der Waals. Cependant, ce modèle ne peut pas être appliqué pour calculer le pH à la surface de l'électrode en modes de potentiel dc et pulsé pour un milieu aqueux conducteur. C'est la raison pour laquelle nous avons développé un modèle électrochimique de réaction-transport permettant de répondre à cette problématique (Modèle M2). Les évolutions du pH en surface d'électrode au cours de dépôts réalisés en modes dc et pulsé sont reportés dans la **Figure 4.13** pour différentes valeurs de paramètres électriques (tensions, fréquences et rapports cycliques). En raison du nombre très élevé de points de calculs en mode pulsé à hautes fréquences, nous n'avons pu réaliser ces simulations que pour des fréquences $f \leq 500$ Hz, et sur des durées de 1 s. Un travail supplémentaire d'optimisation des conditions de résolution sur le logiciel Comsol Multiphysics® serait donc nécessaire.

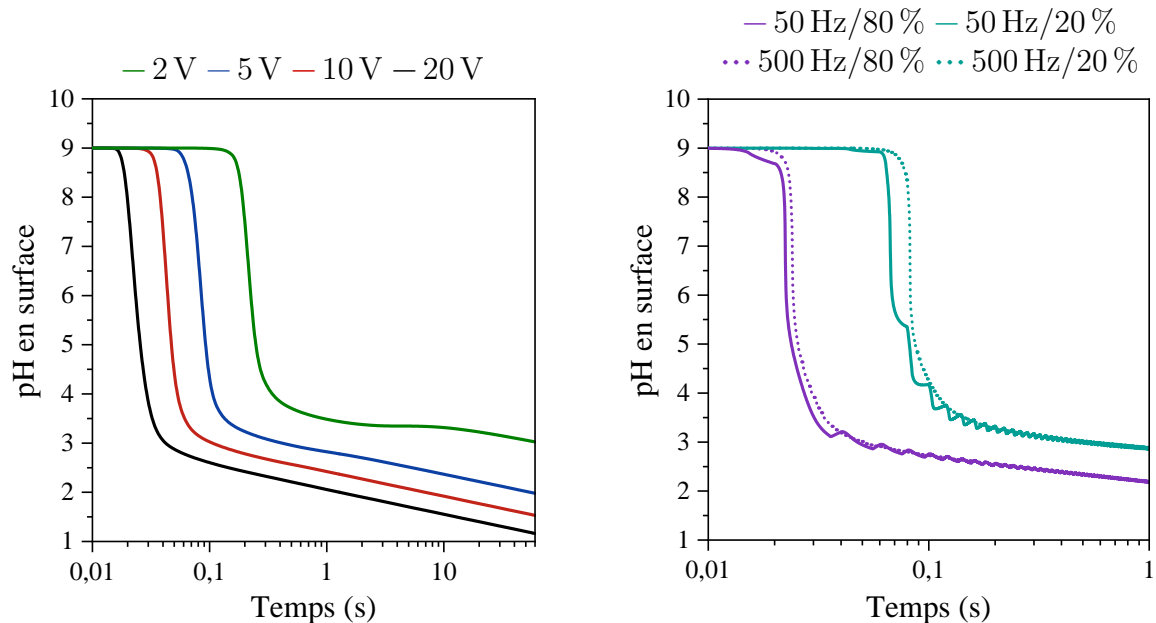


Figure 4.13 : Simulation du pH en surface de l'électrode de dépôt : à gauche en mode dc pour différentes tensions $U = 2, 5, 10$ et 20 V et à droite en mode pulsé à basse fréquence ($f = 50$ Hz) et à haute fréquence ($f = 500$ Hz) pour deux valeurs de rapports cycliques ($R = 20$ et 80 %). Les simulations ont été réalisées en utilisant le Modèle M2.

En mode *dc*, les résultats obtenus pour une durée de dépôt $\Delta t = 60$ s montrent que le pH en surface de l'électrode de dépôt augmente lorsqu'on diminue la tension. Ainsi à $t = 60$ s on obtient une valeur de $\text{pH} \approx 1$ à $U = 20$ V, et une valeur de $\text{pH} \approx 3$ à $U = 2$ V. De plus, on constate qu'en diminuant la tension appliquée, l'acidification se fait plus lentement. Ces résultats sont bien en accord avec l'augmentation de la valeur de l'écart de tension $U - U_{Ri}$ (représentant la contribution de la réaction électrochimique au courant total, étant donnée l'absence de contribution due au dépôt) lorsque U augmente (cf. paragraphe 4.3.1.2). On peut supposer que lorsque la tension appliquée augmente, l'acidification en surface d'électrode participe à une coagulation des particules lorsque ce pH en surface atteint voire passe en dessous de la valeur du PIE de SiO_2 (PIE = 2,7). Cette hypothèse pourrait donc expliquer :

i l'excès de masse obtenu expérimentalement dans la **Figure 4.9 a** par rapport aux valeurs données par des modèles qui ne prennent pas en compte cette composante électrochimique,

ii le déficit de masse obtenu expérimentalement dans la **Figure 4.10** à $U = 5$ V par rapport aux valeurs données par les modèles.

En mode pulsé, les simulations rapportées dans la **Figure 4.13 b** montrent que l'acidification en surface d'électrode n'est quasiment pas fonction de la fréquence du signal (dans la gamme explorée) mais qu'elle est d'autant plus importante que le rapport cyclique est élevé pour une fréquence donnée. Ce résultat peut être discuté au regard des travaux de **Besra et al.** [59] qui ont mesuré l'évolution locale du pH dans la couche de diffusion à l'interface électrode/surface lors de l'électrolyse du filtrat d'une suspension d' Al_2O_3 en modes *dc* et pulsé. Dans les deux conditions, les auteurs ont observé une acidification significative au voisinage de l'anode par rapport au sein de la solution, ainsi qu'une diminution plus rapide du pH vers le PIE en mode *dc*, en accord avec des rendements de dépôt élevés. Des résultats similaires ont été obtenus par ces auteurs en modes pulsé mais pour de longues durées de pulse ($t_p > 1$ ms) et en-dessous de $f = 500$ Hz ($R = 50$ %). Au contraire, pour $t_p < 1$ ms et $f > 500$ Hz ($R = 50$ %), la diminution du pH devenait négligeable, suggérant une inhibition de la contribution faradique (résultant de la réaction électrochimique).

Nos résultats expérimentaux présentés dans la **Figure 4.10** ont révélé une augmentation de la masse déposée avec le rapport cyclique pour une fréquence donnée, ce qui est en accord avec les résultats de **Besra *et al.*** [59]. Cependant, contrairement à leurs travaux où aucun dépôt n'est formé pour des fréquences $f > 500$ Hz ($R = 50\%$), nous avons obtenu des dépôts même à $f = 1000$ Hz ($R = 50\%$). À des fréquences aussi élevées, on peut s'attendre à ce que la contribution électrochimique soit négligeable et ne puisse ainsi justifier une coagulation des particules basée sur une modification de pH local. Une optimisation du modèle numérique pour des durées de dépôt aussi longues et des fréquences plus élevées ($f \geq 1000$ Hz) est donc nécessaire pour lever cette incertitude. Enfin, une dernière remarque est que la durée de pulse pour $f = 500$ Hz et $R = 80\%$ ($t_p = 1,6$ ms) est presque identique à la condition $f = 100$ Hz et $R = 20\%$ ($t_p = 2$ ms). Cependant, dans la première situation, la masse déposée est 2,5 fois supérieure à la seconde. Ainsi, la durée OFF semble jouer un rôle clé puisqu'elle est 20 fois plus grande dans le second cas suggérant que la relaxation du pH est beaucoup plus importante que dans le premier cas. Ainsi, lorsque le temps OFF est trop court, le pH reste dans un plateau proche du PIE où la coagulation est favorisée. Au contraire, avec un temps OFF plus long, la contribution électrochimique est limitée. Simuler et comparer l'évolution du pH à l'aide du modèle M2 dans les conditions: $(f,R)=(500,80)$ et $(f,R)=(100,20)$ permettrait de mettre en évidence le rôle de la relaxation du pH.

4.4 Dépôt électrophorétique de LMO en modes dc et pulsé

Après une étude préliminaire sur le dépôt électrophorétique de LTO, puis de SiO_2 dans le cadre d'une approche plus approfondie, le dépôt électrophorétique de LMO est finalement exploré pour le côté applicatif de ces travaux.

Pour cela, une étude comparative est menée tout d'abord entre SiO_2 et LMO. Cette étude doit permettre de répondre à plusieurs interrogations. Est-ce que dans les mêmes conditions de dépôt, le gain de masse évolue de la même façon pour les deux systèmes ? Est-ce que la différence de morphologie ou de polydispersité entre les deux matériaux affecte les propriétés des dépôts (épaisseur, adhérence, porosité, fissuration) ?

4.4.1 Caractéristiques physico-chimiques des suspensions de LMO et SiO₂

La suspension utilisée pour ces expériences est une suspension aqueuse de LMO. Pour rappel, cette suspension est constituée de nanoparticules agrégées dont la taille moyenne des agrégats est inférieure à celle des particules de SiO₂ étudiées dans la section 4.3. Pour cette étude comparative entre LMO et SiO₂, une nouvelle suspension de SiO₂ avait alors été préparée (cf. **Chapitre 3**). Les caractéristiques physico-chimiques de ces deux suspensions sont présentées dans le **Tableau 4.15**. Une certaine similitude de ces caractéristiques est constatée, hormis un indice de polydispersité plus important pour les particules de LMO.

Tableau 4.15 : Caractéristiques physico-chimiques de la suspension de LMO utilisée pour les expériences d'EPD et comparaison avec celles de SiO₂.

Système	Z_{Ave}	PDI	$C_{S,0}$ (g.L ⁻¹)	σ_S ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	pH	ζ (mV)
LMO	149	0,15	10,7	135	10	-35
SiO ₂	146	0,02	11,2	134	9,6	-50

4.4.2 Étude comparative entre LMO et SiO₂ en mode dc











4.4.2.1 Influence de la tension appliquée sur les propriétés des dépôts de LMO et de SiO₂

L'influence de la tension appliquée sur les propriétés des dépôts de LMO et de SiO₂ a d'abord été étudiée. La tension appliquée U varie de 5 à 25 V pour une durée de dépôt constante $\Delta t = 60$ s et une concentration initiale de suspension $C_{S,0} \approx 11$ g/L. L'aspect des dépôts de LMO et de SiO₂ obtenus après quelques minutes de séchage à l'air libre est présenté dans le **Tableau 4.16**. Comme précédemment, les courants mesurés à l'état stationnaire ainsi que la chute ohmique $U_{Ri} = R_{sus} \times i$ sont renseignés.

Les résultats obtenus dans le **Tableau 4.16** montrent une augmentation de l'épaisseur de dépôt avec la tension appliquée. Dans le cas de SiO₂, des manques de matières sont constatés à de faibles tensions ($U = 5$ V). Pour LMO, le dépôt recouvre toute l'électrode y compris aux faibles tensions. De plus, la présence de piqûres dues au dégagement d'oxygène est constatée à partir d'une tension $U > 10$ V pour les dépôts de LMO. En

revanche, à $U = 5$ V, aucune piqûre n'est observée et le dépôt présente très peu de défauts. Pour les dépôts de SiO_2 , quelques piqûres sont observées mais sont peu visibles à l'œil nu contrairement à LMO. Si une observation complémentaire au microscope optique (**Figure 4.14**) a effectivement pu mettre en évidence la présence de piqûres, celles-ci sont cependant bien moins nombreuses que dans le cas de LMO. Comme dans l'étude précédente, on note une augmentation de la chute ohmique U_{Ri} avec le niveau de polarisation. La différence $U - U_{Ri}$ (contributions électrochimiques) augmente également, ce qui peut être corrélé à l'augmentation de la densité de piqûres (dues aux dégagements gazeux) en fonction de U observée plus particulièrement pour LMO.

Tableau 4.16 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de LMO et de SiO_2 (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes tensions appliquées (U varie de 5 à 25 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 10,7$ g/L et $d_{inter} = 2,26$ cm pour LMO et $d_{inter} = 2$ cm pour SiO_2) ; grammages des dépôts ; courants et chute ohmique en fin de dépôt (à $t = 55$ s).

U (V)	5	10	15	20	25
LMO					
Δm_{exp} (mg/cm ²)	0,77	1,81	2,76	3,83	4,75
i (mA)	0,42	1,26	2,11	3,04	3,89
U_{Ri}^a (V)	1,98	5,93	9,94	14,32	18,32
$U - U_{Ri}$ (V)	3,02	4,07	5,06	5,68	6,68
SiO_2					
Δm_{exp} (mg/cm ²)	0,25	1,35	2,67	3,85	5,32
i (mA)	0,51	1,34	2,21	3,14	4,06
U_{Ri}^b (V)	2,14	5,63	9,28	13,18	17,05
$U - U_{Ri}$ (V)	2,86	4,37	5,72	6,82	7,95

^a $R_{susp} = 4709 \Omega$

^b $R_{susp} = 4198 \Omega$

Par ailleurs, la présence de fissures est constatée dans tous les dépôts de SiO_2 . Les micrographies de la **Figure 4.14** montrent la formation d'écailles formées après séchage qui sont d'autant plus grandes que la tension et l'épaisseur de dépôt sont

grandes. En revanche, dans le cas des dépôts de LMO, aucune fissure n'est observée à ce stade de séchage.

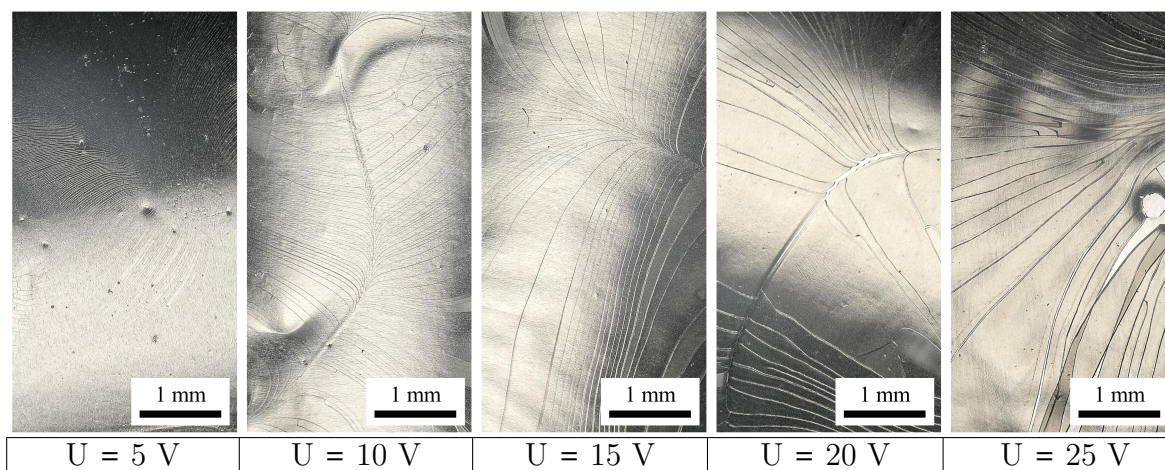


Figure 4.14 : Observation de la surface de dépôts de SiO_2 par microscopie optique pour différentes tensions appliquées (U varie de 5 à 25 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} \approx 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) sur des substrats en inox après séchage à l'étuve à 100 °C.

Les dépôts ont ensuite été placés dans une étuve à 100 °C pendant quelques heures afin d'éliminer le solvant et d'estimer les masses de dépôt. L'aspect des dépôts de LMO obtenus est présenté dans le **Tableau 4.17**. Les dépôts de SiO_2 sont quant à eux restés inchangés par rapport à ceux présentés dans le **Tableau 4.16**.

Tableau 4.17 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de LMO (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes tensions appliquées (U varie de 5 à 25 V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} \approx 11$ g/L et $d_{inter} = 2,26$ cm) après séchage à l'étuve à 100 °C.




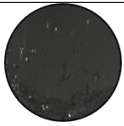
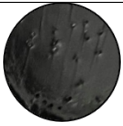
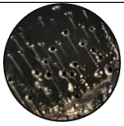
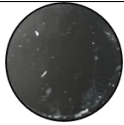


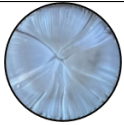

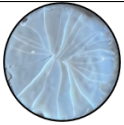
U (V)	5	10	15	20	25

À l'instar des dépôts de SiO_2 , on observe que les dépôts de LMO finissent par fissurer après élimination du solvant, voire pour les plus épais à se détacher des substrats. Le dépôt à $U = 5$ V, est quant à lui resté inchangé après séchage, ce qui laisse penser que la présence de piqûres accentue le phénomène de fissuration.

4.4.2.2 Influence de la durée de dépôt sur les propriétés des dépôts de LMO et de SiO₂

L'influence de la durée de dépôt a ensuite été étudiée. La durée de dépôt Δt varie de 10 s à 5 min pour une concentration identique $C_{S,0} = 11$ g/L et une tension constante $U = 10$ V. Cette tension a été retenue puisqu'elle permet d'obtenir des dépôts avec des grammages supérieurs à 1 mg/cm², qui est l'ordre de grandeur des grammages visés par ITEN, tout en limitant l'électrolyse. L'aspect des dépôts de LMO et de SiO₂ obtenus après quelques minutes de séchage à l'air libre est présentée dans le **Tableau 4.18**.

Tableau 4.18 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de LMO et de SiO₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes durées de dépôt ($U = 10$ V ; Δt varie de 10 à 300 s, $C_{S,0} \approx 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) ; grammages des dépôts ; courants et chutes ohmiques en fin de dépôt (à $t = 5$; 25 ; 55 ; 115 ; 175 et 295 s).

Δt (s)	10	30	60	120	180	300
LMO						
Δm_{exp} (mg/cm ²)	0,42	0,89	1,79	3,24	4,76	7,38
i (mA)	0,94	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
U_{Ri}^a (V)	5,88	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25
$U - U_{Ri}$ (V)	4,12	4,75	4,75	4,75	4,75	4,75
SiO ₂						
Δm_{exp} (mg/cm ²)	-	-	0,84	2,52	4,03	7,03
i (mA)	0,84	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82
U_{Ri}^b (V)	5,08	4,96	4,96	4,96	4,96	5,08
$U - U_{Ri}$ (V)	4,92	5,04	5,04	5,04	5,04	5,04

^a $R_{susp} = 6251 \Omega$

^b $R_{susp} = 6049 \Omega$

Les images des dépôts de SiO₂ reportés dans le **Tableau 4.18** suggèrent une augmentation de l'épaisseur de dépôt en lien avec l'augmentation de la masse déposée avec la durée de dépôt. À de faibles durées de dépôt ($\Delta t < 30$ s), les observations optiques ainsi que les mesures de masse ne sont pas suffisamment sensibles pour détecter un quelconque dépôt de particules sur le substrat. Au-delà, le dépôt couvre

uniformément la surface de l'électrode et présente peu voire pas de piqûres pour des durées plus élevées. Ces observations sont confirmées par les micrographies optiques de la **Figure 4.15**. De façon similaire aux expériences en tension, une fissuration importante de la surface de tous les dépôts de SiO_2 est observée avec ici aussi un nombre de fissures qui diminue lorsque la durée de dépôt (et donc la masse déposée) augmente, mais avec des fissures plus larges.

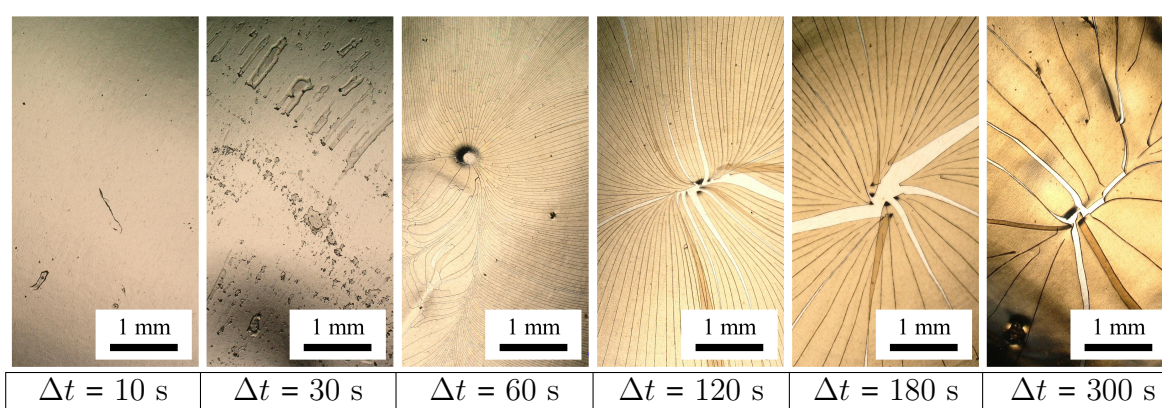
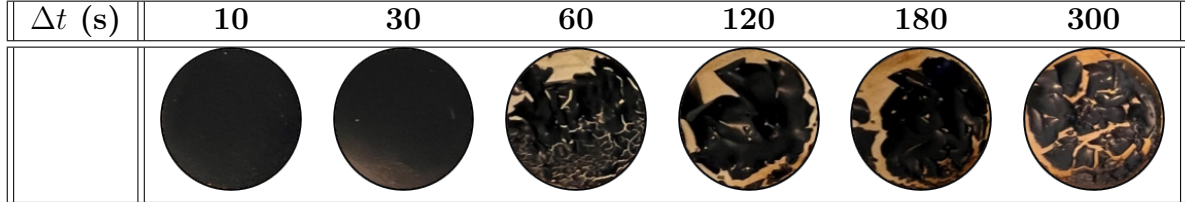


Figure 4.15 : Observation de la surface de dépôts de SiO_2 par microscopie optique pour différentes durées de dépôts ($U = 10 \text{ V}$, $\Delta t =$ varie de 10 à 300 s, $C_{\text{SiO}_2} \approx 11 \text{ g/L}$ et $d_{\text{inter}} = 2 \text{ cm}$) sur des substrats en inox après séchage à l'étuve à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

De plus, il est suggéré que le système est dans un état stationnaire étant donné que les chutes ohmiques ainsi que les contributions électrochimiques reportés dans le **Tableau 4.18** sont constantes en fonction du temps pour les deux matériaux. Par ailleurs, contrairement à SiO_2 et même aux faibles durées, le dépôt de LMO recouvre toute l'électrode. La présence de piqûres est constatée à partir d'une durée supérieure ou égale à 60 s. Pour $\Delta t < 30 \text{ s}$, aucune piqûre n'est observée et les dépôts présentent très peu de défauts. Pour tous ces dépôts, le passage à l'étuve conduit à des fissures et également à un détachement des dépôts pour les couches les plus épaisses (cf. **Tableau 4.19**). De façon similaire aux expériences en tension, il est suggéré que la présence de piqûres accentue le phénomène de fissuration puisque les dépôts dépourvus de piqûres (pour $\Delta t < 30 \text{ s}$) sont restés intacts après étuvage.

Tableau 4.19 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de LMO (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour différentes durées de dépôts ($U = 10$ V, $\Delta t =$ varie de 10 à 300 s, $C_{S,0} \approx 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) après séchage à l'étuve à 100 °C.



4.4.2.3 Discussion sur les rendements de dépôt de LMO et de SiO_2 en fonction des paramètres EPD

Les rendements de dépôt relatifs aux expériences précédentes en fonction de la tension appliquée et de la durée de dépôt pour LMO et SiO_2 sont représentés dans la **Figure 4.16**. On constate une grande similitude avec les courbes obtenues pour SiO_2 dans la section 4.3.1.5 (cf. **Figure 4.9**).

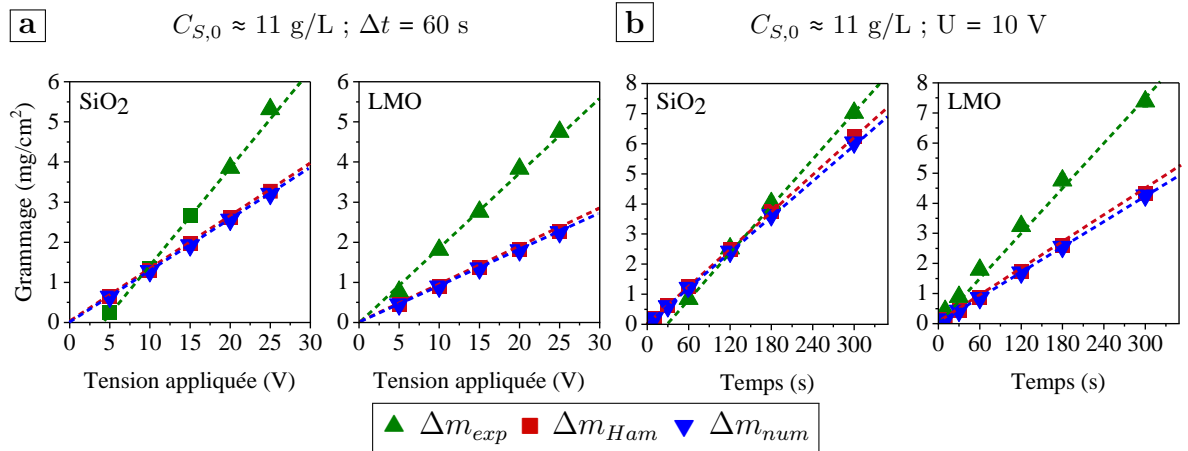


Figure 4.16 : Rendements expérimentaux \blacktriangle en fonction de **a**) la tension appliquée et **b**) la durée de dépôt, des dépôts de SiO_2 et de LMO sur des substrats en inox ($d_{inter} = 2$ cm) et comparaison avec les rendements théoriques prédits par le modèle de Hamaker \blacksquare et le modèle numérique développé \blacktriangledown (Modèle M1).

Pour SiO_2 , une première remarque à noter est que l'évolution du gain de masse est semblable pour des particules ici de 150 nm contre 220 nm précédemment excluant ainsi la taille des particules comme facteur d'influence. Comme précédemment, à partir d'un certain seuil, les rendements expérimentaux évoluent linéairement avec la tension et la durée de dépôt. Ainsi, il apparaît que les modèles sous-estiment la masse déposée

pour des tensions $U \geq 10$ V. Toutefois, l'expérience menée à $U = 10$ V (intersection des droites de la **Figure 4.16 a** pour SiO_2) en fonction de la durée de dépôt dans la **Figure 4.16 b** montre que les modèles sont très proches des résultats expérimentaux avec une quasi-proportionnalité entre la masse déposée et le temps (donc une vitesse de dépôt quasi-constante). Pour LMO, une même proportionnalité est observée en fonction de la tension appliquée ou de la durée de dépôt, mais avec des rendements expérimentaux toujours supérieurs aux valeurs prédites par les modèles, avec un écart plus important que dans le cas de SiO_2 . Par ailleurs, contrairement à SiO_2 , aucune valeur seuil n'est observée dans le cas de LMO. Il peut être envisagé que pour LMO, de par sa population polydisperse ($\text{PDI} > 0,1$), des particules se déposent même pour de faibles valeurs des paramètres, ce qui n'est pas le cas pour la population monodisperse de SiO_2 .

4.4.3 Étude paramétrique sur LMO en mode pulsé

Dans un second temps, l'expérience précédemment réalisée sur SiO_2 en mode pulsé dans la section 4.3.2 a été reproduite sur LMO pour trois valeurs de rapport cyclique $R = 20$; 50 et 80 % à une fréquence $f = 1000$ Hz (cf. **Figure 4.17**).

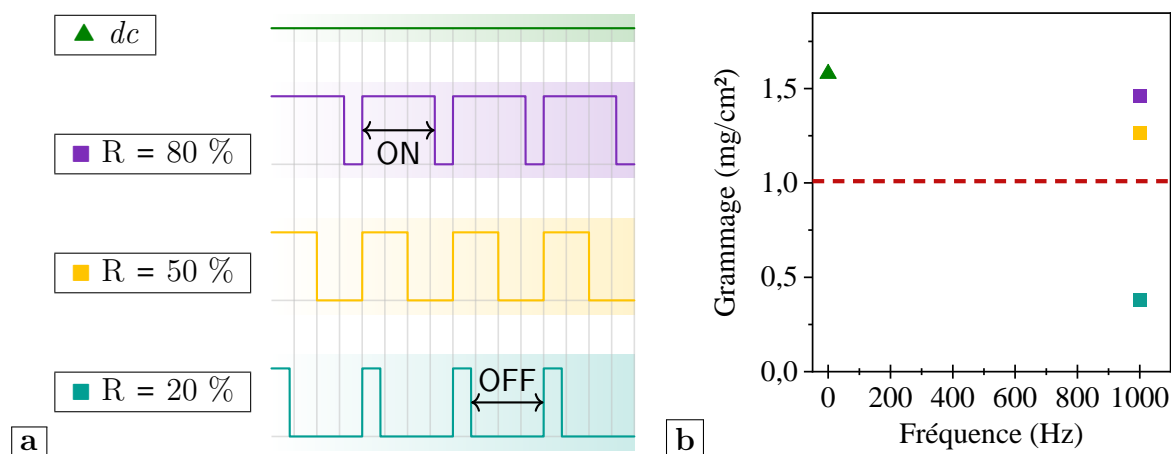


Figure 4.17 : **a** Rappel des signaux en modes *dc* et pulsé et **b** Rendements expérimentaux des dépôts de LMO en fonction de la fréquence (f varie de 50 à 1000 Hz) pour trois valeurs de rapports cycliques ($R = \blacksquare$ 20 ; \blacksquare 50 et \blacksquare 80 %) et comparaison avec un mode *dc* \blacktriangle ($U = 10$ V, $\Delta t = 60$ s) et le rendement théorique prédit par le modèle de Hamaker (ligne pointillée rouge), pour une même durée de polarisation effective ($t_{pol} = 60$ s) sur des substrats en inox ($U = 10$ V, $C_{S,0} = 11,2$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm).

De façon similaire à ce qui avait été observé avec SiO_2 , la **Figure 4.17** montre que dans le cas de LMO, en diminuant le rapport cyclique ($f = 1000 \text{ Hz}$), le rendement de dépôt diminue significativement. Pour la valeur de R la plus élevée ($R = 80 \%$), le gain de masse expérimental est proche de celui obtenu en mode *dc* ($U = 10 \text{ V}$, $\Delta t = 60 \text{ s}$) et tend vers celui prédit par la loi de Hamaker (ligne pointillée rouge) en diminuant R.

4.4.4 Interprétation des résultats obtenus pour les dépôts de LMO en mode pulsé

L'étude comparative menée entre LMO et SiO_2 a montré des comportements similaires entre ces deux matériaux. Les divergences entre modèles et expériences identifiées auparavant sur SiO_2 sont à nouveau observées pour LMO ce qui peut conforter l'idée du mécanisme proposé précédemment qui repose sur un accroissement du rendement de dépôt lié à une acidification en surface conduisant à un $\text{pH} < \text{PIE}$. Toutefois, comme précédemment, une acidification en surface à une fréquence de pulse $f = 1000 \text{ Hz}$ peut être aussi sujette à caution et mérite donc d'être vérifiée par une optimisation du modèle M2. De plus, la plus grande dispersité en taille des particules de LMO comparée à SiO_2 semble être bénéfique à la cohésion du dépôt avant l'étape de séchage en étuve. On peut aussi s'interroger sur l'influence qu'aurait cet indice de polydispersité sur l'allure des courbes présentées dans la **Figure 4.16** ; en effet comme précédemment on constate un effet de seuils de temps et de tension pour les dépôts de particules de SiO_2 monodisperses, alors que ce n'est pas le cas pour LMO (droite passant par l'origine).

4.5 Conclusion du quatrième chapitre

Le dépôt par électrophorèse des trois matériaux d'étude (LTO, SiO_2 et LMO) a été étudié dans ce quatrième chapitre.

Une première étude menée sur LTO nous a permis de vérifier le bon fonctionnement de notre cellule EPD de laboratoire. La mise en place d'un plan d'expériences en carré gréco-latin a permis dans un premier temps d'identifier des conditions de dépôts adaptées

pour maximiser la vitesse de dépôt de LTO, puis de développer une méthodologie afin de caractériser et d'optimiser la qualité des dépôts de LTO.

Dans un second temps, la compréhension du procédé EPD a été étudiée par le dépôt de nanoparticules monodisperses et sphériques de SiO_2 . Les rendements expérimentaux obtenus en régime continu évoluent de manière proportionnelle avec U , Δt et $C_{S,0}$, comme suggéré par les modèles issus de la littérature. Néanmoins, des écarts ont été observés entre les résultats expérimentaux et théoriques (loi de Hamaker et modèle numérique développé). Des expériences en mode pulsé en fonction de la fréquence du signal et du rapport cyclique, ainsi que des simulations du pH en surface d'électrode, suggèrent que l'acidification en surface d'électrode participe à une coagulation des particules et à un excès de masse déposée expérimentale. L'application de régimes pulsés permet alors de réduire la composante faradique du courant total au profit de la composante capacitive limitant ainsi les dégagements gazeux, la coagulation des particules et les excès de masse obtenus expérimentalement.

Enfin, le côté applicatif a été considéré à travers l'étude du dépôt de LMO. Des comportements très similaires entre LMO et SiO_2 ont été observés, qui confortent le mécanisme proposé précédemment pour SiO_2 qui repose sur un accroissement du rendement de dépôt lié à une acidification en surface. Par ailleurs, l'analyse des données a soulevé la question du rôle de la polydispersité supérieure de LMO par rapport à SiO_2 sur la cinétique de dépôt.

À présent, pour finaliser cette étude, l'objectif du dernier chapitre sera de s'intéresser à la partie « post-EPD » et ce qui concerne l'amélioration de la cohésion des dépôts après le processus de séchage et de fissuration.

“ Il n’y a pas de connaissance parfaite
qui puisse s’appeler la nôtre, qui soit
innée ; rien d’autre que ce qui a
été obtenu de l’expérience ou dérivé
d’une certaine manière de nos sens. ”

— William Harvey

5

Séchage et Fissuration des Dépôts Post-Électrophorèse

LEN guise d’aboutissement de cette étude, ce dernier chapitre s’intéresse aux propriétés des dépôts post-EPD. Qu’est-ce qui est à l’origine de la fissuration constatée des dépôts ? Quelles stratégies mettre en œuvre pour limiter ces phénomènes de fissuration ? Plus généralement, comment améliorer les propriétés des dépôts de façon à obtenir des revêtements adhérents et non fissurés ?

Après avoir rappelé les bases théoriques du **séchage** de matériaux céramiques, un état de l’art est présenté sur les stratégies mises en place dans la littérature pour limiter la **fissuration** de couches minces réalisées par des procédés colloïdaux. Dans un second temps, les stratégies les plus pertinentes vis-à-vis de la problématique d’ITEN sont considérées (§ 5.2). L’influence des **conditions de séchage**, en particulier de l’humidité relative (§ 5.3), de la **polydispersité des nanoparticules** (§ 5.4) et de l’utilisation d’**additifs organiques** (§ 5.5) sont ensuite évaluées sur le comportement et la cohésion de dépôts modèles de SiO₂.

Sommaire

5.1	Introduction	144
5.2	Fissuration de couches minces céramiques issues de procédés colloïdaux	145
5.2.1	Théorie du séchage	145
5.2.2	Stratégies pour limiter la fissuration de couches céramiques au cours du séchage	145

5.3 Influence des conditions de séchage 147
 5.3.1 Protocole de contrôle de l’humidité relative de l’air de séchage 147
 5.3.2 Interprétation des résultats sur l’influence de l’humidité relative de l’air de séchage sur la cohésion des dépôts 148

5.4 Influence de la polydispersité des nanoparticules 149
 5.4.1 État de l’art sur l’empilement de particules multimodales . . 149
 5.4.2 Protocole de préparation des mélanges bimodaux 151
 5.4.3 Protocole de dépôt des mélanges bimodaux 152
 5.4.4 Caractérisation de la distribution en taille de mélanges bimodaux par DLS 153
 5.4.5 Observation des dépôts obtenus à partir de mélanges bimodaux 155
 5.4.6 Interprétation des résultats sur l’influence de la polydispersité des nanoparticules sur la cohésion des dépôts 157

5.5 Influence de l’utilisation d’additifs organiques 160
 5.5.1 Influence d’un polymère anionique : la gomme xanthane (GX) 161
 5.5.2 Influence d’un polymère neutre : le polyéthylène glycol (PEG) 165
 5.5.3 Interprétation des résultats sur l’influence de l’utilisation d’additifs organiques sur la cohésion des dépôts 169

5.6 Conclusion du cinquième chapitre 169

5.1 Introduction

Lors de la réalisation de revêtements céramiques par EPD, des fissures apparaissent au cours de l’étape de séchage, résultant tant des conditions de séchage que de la présence de défauts initiaux dans les dépôts. Le résumé graphique introductif de la **Figure 5.1** illustre les volets abordés dans ce dernier chapitre à la fois pour comprendre et résoudre ce phénomène de fissuration.

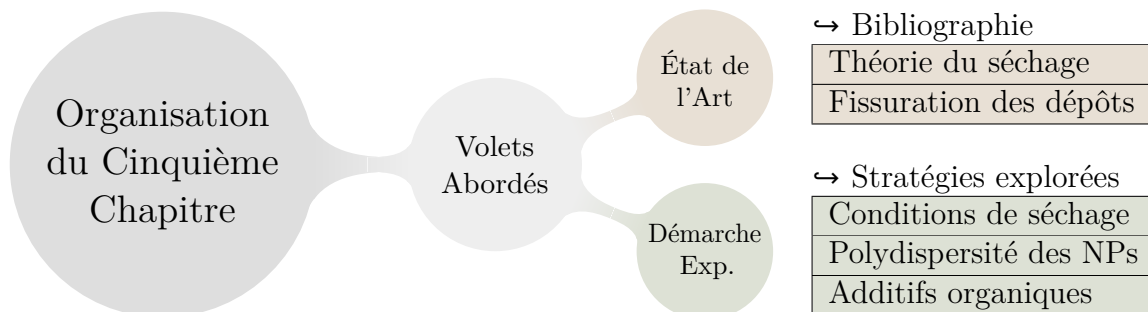


Figure 5.1 : Résumé graphique des points abordés dans le cinquième chapitre.

Notons, par ailleurs, que les points abordés dans ce chapitre ne sont pas limités au simple procédé EPD mais sont valables pour la plupart des procédés dits colloïdaux.

Cette étude menée sur la fissuration présente donc un intérêt au-delà du procédé EPD, en particulier pour ITEN qui s'ouvre à des procédés divers tels que le *dip-coating* ou le *tape-casting* (coulage en bande).

5.2 Fissuration de couches minces céramiques issues de procédés colloïdaux

5.2.1 Théorie du séchage

La théorie du séchage de matériaux céramiques est rappelée dans l'**Annexe B**. Il ressort de cette étude bibliographique que le processus de séchage se déroule en trois étapes, et que la première étape de séchage (à vitesse constante), est responsable de l'apparition et de la propagation de fissures. Des contraintes mécaniques sont accumulées dans le dépôt lors de cette étape, en raison de pores de trop petite taille, d'une tension de surface du liquide trop élevée ou encore d'un liquide trop visqueux. À partir d'une certaine épaisseur de dépôt dite épaisseur critique de fissuration (CCT¹), la pression capillaire dans les pores atteint une valeur limite. Les contraintes mécaniques dans le matériau sont alors supérieures à sa résistance mécanique (ténacité), ce qui se manifeste alors par la formation de fissures.

5.2.2 Stratégies pour limiter la fissuration de couches céramiques au cours du séchage

Le processus de fissuration de revêtements céramiques fabriqués par des procédés colloïdaux est difficile à appréhender car il fait intervenir beaucoup de paramètres, à la fois propres au type de procédé mais également communs à tous les procédés colloïdaux. L'étude bibliographique présentée dans l'**Annexe B** montre que pour limiter la fissuration des dépôts deux objectifs sont à mener conjointement : **i** augmenter la ténacité du matériau et **ii** diminuer les contraintes capillaires. Les stratégies associées pour y parvenir sont résumées dans le **Tableau 5.1**.

Toutefois, dans notre cas il est nécessaire d'être critique dans les stratégies envisagées en les remettant dans le contexte d'ITEN et de ses contraintes industrielles. En effet, la

¹CCT (Critical Cracking Thickness)

Tableau 5.1 : Bilan des stratégies permettant d'augmenter l'épaisseur critique de fissuration (CCT), liées d'une part à la ténacité du matériau et d'autre part aux contraintes capillaires (légende : ↗ pour augmenter et ↘ pour diminuer).

↗ Ténacité du matériau K_{IC}	↘ Contraintes capillaires σ_c
↗ Taille des pores	↘ Tension superficielle du liquide
↗ Taille des particules (dures)	↘ Viscosité du liquide
↗ Polydispersité des particules	↘ Volatilité du liquide
↗ Proportion de particules molles	↗ Humidité relative
↔ Réalisation de co-dépôts	↘ Température de consolidation
↔ Utilisation d'additifs organiques	↘ Différence de CTE entre le dépôt et le substrat

taille et le type de particules (dures ou molles) sont conditionnées par les matériaux de micro-batteries utilisés par ITEN. La différence de coefficient de dilatation thermique (CTE²) entre le matériau déposé et le substrat n'est également pas ajustable. De plus, la volonté industrielle de travailler en milieu aqueux rend les propositions privilégiant l'utilisation de solvants organiques caduques. Notons tout de même que les phénomènes d'électrolyse intervenant en milieu aqueux sont résolus par l'application de régimes pulsés. Par ailleurs, l'utilisation d'additifs organiques doit être effectuée avec vigilance. En effet, plus leur quantité sera élevée, plus l'étape de déliantage sera longue et source de défauts. C'est pourquoi, en pratique, il faudra veiller le plus souvent à limiter la proportion de liant organique dans les dépôts. D'autre part, le processus post-EPD chez ITEN ne consiste pas en un frittage³ mais en un séchage sous air suivi d'un recuit aux alentours de 600 °C afin de préserver la tenue et la stabilité du substrat en inox. Il est donc indispensable que l'additif utilisé soit éliminé après le recuit sous peine d'altérer les propriétés électrochimiques de la couche déposée. Enfin, les matériaux d'ITEN ayant une fonction opérationnelle (électrodes pour microbatteries), dans l'éventualité d'un co-dépôt, le matériau (organique ou inorganique) co-déposé ne doit pas altérer les propriétés électrochimiques du matériau déposé.

Finalement, trois stratégies ont été retenues et sont présentées en détail dans les sections suivantes : **1** les conditions de séchage (humidité relative), **2** la polydispersité

²CTE (Coefficient of Thermal Expansion) : coefficient de dilatation thermique

³Traitement thermique à $T = \frac{2}{3} \times T_{fusion}$ du matériau et le plus souvent à des températures supérieures à 1000 °C

des nanoparticules et [3] l'utilisation d'additifs organiques. Nous nous limiterons dans ce qui suit au cas de SiO_2 . Une autre stratégie qui ne sera pas traitée ici mais qui aurait pu l'être car tout aussi intéressante est la réalisation de dépôts multicouches (succession de plusieurs dépôts de couches très minces) [100]. Cette stratégie a notamment été explorée par ITEN pour réaliser des dépôts épais de LMO.

5.3 Influence des conditions de séchage

Un séchage lent du dépôt permet aux particules de s'arranger tout en limitant les contraintes liées au retrait (cf. **Annexe B**). Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser une température de séchage la plus basse possible et/ou une humidité relative la plus élevée possible (cf. **Tableau 5.1**). Dans le cadre de la thèse, seule l'influence de l'humidité relative sur le comportement du dépôt lors du séchage a été étudiée.

5.3.1 Protocole de contrôle de l'humidité relative de l'air de séchage

Afin de ralentir au maximum la vitesse de séchage des dépôts, nous avons recherché un système permettant d'avoir une humidité relative (HR) la plus élevée possible et qui reste constante au cours du temps. Nous nous sommes basés sur la norme NF X15-014 [101], qui mentionne qu'une solution saline saturée en sulfate de potassium (K_2SO_4) permet d'obtenir un air de séchage $\text{HR} > 95 \%$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dans une enceinte climatique.

En pratique, une solution saturée en K_2SO_4 est préparée. Un cristalliseur contenant cette solution est ensuite placé dans une enceinte de conditionnement étanche, elle-même située dans une salle climatisée ($T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Un agitateur magnétique est placé en-dessous de l'enceinte de façon à constamment agiter le solution saline et ainsi homogénéiser l'air de séchage de l'enceinte. De plus, un capteur d'humidité relative et de température est également introduit dans l'enceinte afin de suivre l'évolution de ces paramètres au cours de l'expérience. Une photo du montage expérimental utilisé est présentée dans la **Figure 5.2**.

Pour voir l'influence de cet air de séchage, une expérience d'électrophorèse est réalisée, puis la cellule de dépôt est démontée et le substrat est transféré dans l'enceinte

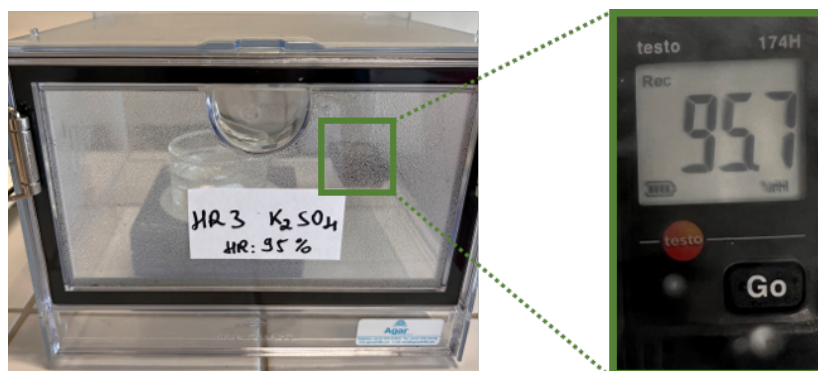


Figure 5.2 : Photo du montage utilisé pour contrôler l’humidité relative de l’air de séchage. Un capteur d’humidité relative et de température est placé dans l’enceinte étanche afin de suivre l’évolution de ces paramètres au cours de l’expérience.

fermée à une HR ≈ 96 % jusqu’à évaporation totale du solvant. Ce protocole est toutefois perfectible car pendant le transfert du dépôt de la cellule de dépôt à l’enceinte climatique, le dépôt est exposé à l’air ambiant (HR ≈ 40 %). Nous avons alors envisagé initialement de réaliser l’expérience d’électrophorèse dans une grande enceinte climatique mais le protocole était trop compliqué à mettre en œuvre. De plus, nous avons considéré que le laps de temps pour transférer le dépôt dans l’enceinte (une dizaine de secondes au maximum) avait peu d’influence sur le processus de séchage.

5.3.2 Interprétation des résultats sur l’influence de l’humidité relative de l’air de séchage sur la cohésion des dépôts

Pour rappel, le séchage des dépôts de SiO_2 présentés dans le **Chapitre 4** était très rapide, de l’ordre de la minute avec un air ambiant à une HR ≈ 40 %. Pour ces dépôts, un comportement de séchage typique était observé : le solvant s’évapore de l’extérieur vers l’intérieur du dépôt, puis, une fois tout le solvant évaporé, un point de séchage apparaît au centre du dépôt et le dépôt fissure sous formes d’écailles.

Dans le cas d’un air très humide, fixé ici à une HR ≈ 96 %, la vitesse de séchage a été fortement réduite car l’évaporation du solvant a nécessité une nuit de stockage de l’échantillon dans l’enceinte. Néanmoins, le dépôt présentait des fissures. Ainsi, l’augmentation de l’humidité relative de l’air de séchage a permis un séchage plus lent mais n’a pas empêché la fissuration des dépôts de SiO_2 . En effet, bien que cette

stratégie semble diminuer la contrainte capillaire, la ténacité du matériau reste encore trop faible en comparaison. Vraisemblablement, la faible résistance mécanique du dépôt masque l'effet escompté par l'augmentation de l'humidité relative. **Kiennemann** [102] a étudié le comportement au séchage de dépôts réalisés par coulage en bande et a montré que la réduction de la vitesse de séchage, par l'ajustement des conditions de séchage (température et humidité relative de l'air de séchage), permet en fait de réduire le deuxième pic de contrainte qui intervient lors de la deuxième étape de séchage. Or, comme vu dans l'**Annexe B.1**, c'est lors de la première étape de séchage et donc du premier pic de contrainte que les fissures apparaissent. Cette observation tend à expliquer pourquoi l'augmentation de l'humidité relative n'a pas eu d'effet sur la fissuration des dépôts de SiO_2 . Les conditions de séchage sont donc à optimiser dans un second temps. C'est pourquoi, par la suite, nous avons cherché à augmenter la ténacité du matériau, en jouant directement sur les propriétés intrinsèques du matériau, plutôt que de chercher à diminuer la contrainte capillaire et donc faire varier les paramètres extrinsèques au matériau.

5.4 Influence de la polydispersité des nanoparticules

En tant que procédé colloïdal, le processus de dépôt par électrophorèse se limite au transport puis à l'arrangement des particules [103]. Mais, pour espérer produire une couche dense et mécaniquement résistante, il est nécessaire de réduire la porosité entre les particules. Pour ce faire, deux stratégies sont envisagées. La première, décrite dans cette section, est de combler la porosité intergranulaire en s'intéressant à l'empilement de particules multimodales.

5.4.1 État de l'art sur l'empilement de particules multimodales

Dans le cas idéal d'un empilement ordonné de sphères monodisperses en taille, la compacité maximale pouvant être obtenue est de 74 % (cas d'empilements types hexagonal compact ou cubique à faces centrées). Néanmoins, en réalité l'empilement n'est pas ordonné mais aléatoire et pour des particules idéalement sphériques, dures, monodisperses et de même nature, la densité relative maximale d'empilement est réduite

à 64 % [104]. On parle alors d'un empilement aléatoire compact (*random close packing*). L'hypothèse de ce taux de compactage maximal a été justifié, dans le cas des dépôts de SiO₂, par l'empilement relativement compact de particules sphériques et quasi monodisperses observé au MEB dans le **Chapitre 2** (cf. **Figure 2.4**).

Afin d'obtenir un empilement plus dense, il peut être judicieux de réaliser des mélanges de populations de particules de tailles différentes. En effet, considérons deux populations de particules (sphériques, monodisperses et de même nature) A et B de tailles moyennes respectives d_A et d_B avec $d_A < d_B$. Dans le cas d'un mélange binaire de A et B, les particules A peuvent combler les interstices entre les particules B, permettant d'atteindre une densité maximale d'empilement de 87 % [104]. Des mélanges ternaires voire quaternaires (mélanges de trois ou quatre populations) permettent d'augmenter davantage la densité d'empilement jusqu'à des valeurs de 95 % voire 97 % respectivement. En fin de compte, l'empilement sera d'autant plus compact que la distribution en taille sera importante et continue.

Pour rappel, notre système SiO₂ est constitué de particules monodisperses dont la taille moyenne avoisine les 200 nm. Nous avons donc étudié l'influence qu'aurait un mélange binaire sur le comportement au séchage de dépôts de SiO₂ en prenant en compte deux paramètres : **i** le rapport de taille entre les grosses (g) et les petites (p) particules que l'on notera $r(g/p)$ et **ii** la fraction volumique de grosses particules par rapport aux petites que l'on notera $\phi(g/p)$.

En effet, comme illustré dans la **Figure 5.3 a**, l'augmentation de $r(g/p)$ permet d'augmenter la densité d'empilement [104]. Cet effet est très marqué pour $r(g/p) \leq 7$, puis tend à se stabiliser au-delà d'un rapport égal à 15. Par ailleurs, les modèles mathématiques utilisés pour déterminer la taille hydrodynamique des nanoparticules en DLS requièrent que $r(g/p) > 3$ pour pouvoir caractériser les distributions en tailles de nos mélanges binaires. Finalement, deux systèmes ont été choisis : un premier constitué d'un mélange de particules $d_1 = 50$ nm et $d_2 = 200$ nm, soit un rapport de taille $r_1(g/p) = 4$ et un deuxième constitué d'un mélange de particules $d_1 = 50$ nm et $d_2 = 330$ nm, soit un rapport $r_2(g/p) = 6,6$ (quasiment 7).

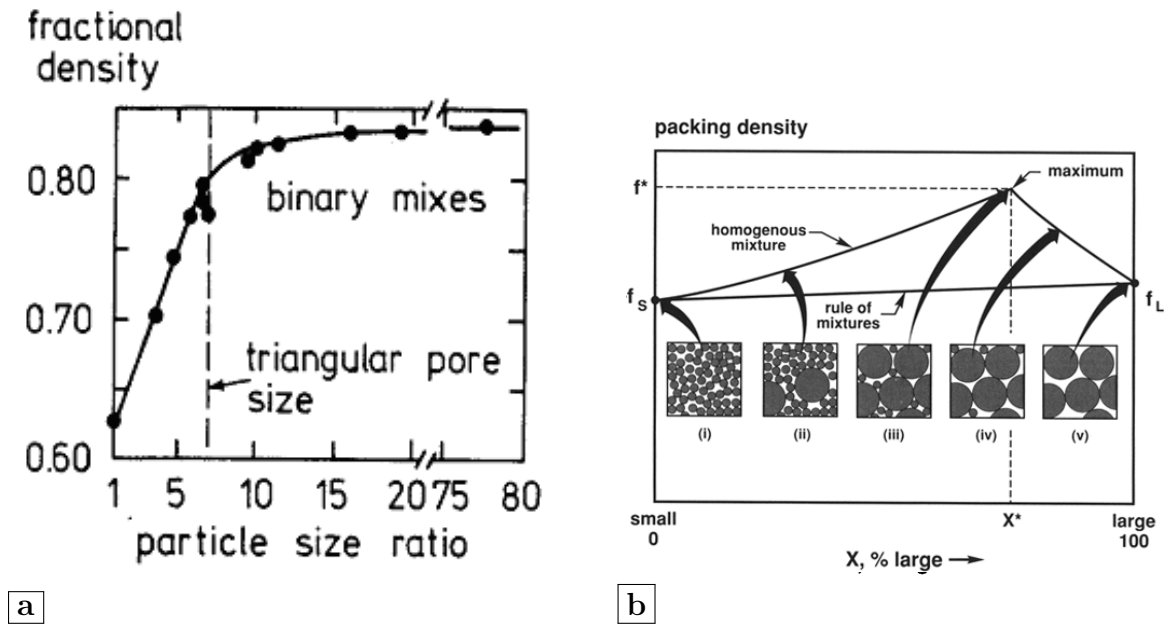


Figure 5.3 : Évolution de la densité d'empilement (d_r) en fonction **a** du rapport de taille $r(g/p)$ entre les grosses et les petites particules, d'après [104] et **b** de la fraction volumique $\phi(g/p)$ de grosses particules par rapport aux petites. Cinq structures possibles sont schématisées dont la troisième correspond à la densité maximale théorique pour un mélange homogène se produisant pour une composition $\phi(g/p) = 0,73$, d'après [105].

De plus, d'après la **Figure 5.3 b**, il existe un mélange optimal théorique permettant d'obtenir une compacité maximale pour $\phi(g/p) = 0,73$ [105]. Ainsi, pour tester l'influence de $\phi(g/p)$, nous avons sélectionné les cinq compositions schématisées dans la **Figure 5.3 b**, à savoir : les deux valeurs extrêmes $\phi(g/p) = 0$ (i.e. que des petites particules), $\phi(g/p) = 1$ (i.e. que des grosses particules) et 3 valeurs intermédiaires $\phi(g/p) = 0,73$ (i.e le mélange optimal théorique), $\phi(g/p) = 0,3$ (i.e. majorité en volume de petites particules) et $\phi(g/p) = 0,9$ (i.e. majorité en volume de grosses particules). Le mode opératoire est présenté dans le paragraphe suivant.

5.4.2 Protocole de préparation des mélanges bimodaux

Afin de synthétiser les nanoparticules de 50 nm, 200 nm et 330 nm, nous nous sommes appuyés sur l'abaque présenté dans le **Chapitre 3.2.3**. Après synthèse, une étape successive de lavage, par ultrafiltration sous pression pour les particules de 50 nm et par centrifugation pour les particules de 200 nm et de 330 nm, est réalisée pour transférer les nanoparticules en milieux aqueux. Les trois suspensions sont ensuite

diluées afin d'obtenir une concentration massique en nanoparticules de 11 g/L, puis sont caractérisées par DLS. Les résultats présentés dans le **Tableau 5.2** révèlent des tailles hydrodynamiques proches de celles attendues avec des PDI < 0,1 pour les trois systèmes (populations monodisperses).

Tableau 5.2 : Caractéristiques des suspensions aqueuses de SiO₂ de 50 nm (SiO₂@50), 200 nm (SiO₂@200) et 330 nm (SiO₂@330) après lavage.

Système	Z_{Ave}	PDI	pH	ζ (mV)	μ (m ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
SiO ₂ @50	52	0,09	9,5	-47	-3,7×10 ⁻⁴
SiO ₂ @200	203	0,01	9,6	-60	-4,7×10 ⁻⁴
SiO ₂ @330	327	0,03	9,6	-64	-5,0×10 ⁻⁴

Dans un second temps, des mélanges sont réalisés pour les cinq valeurs de $\phi(g/p)$ sélectionnées et ce pour les deux rapports de taille $r_1(g/p) = 4$ et $r_2(g/p) = 6,6$. Pour ce faire, les volumes respectifs de chaque suspension sont indiqués dans le **Tableau 5.3**.

Tableau 5.3 : Détails des volumes nécessaires pour la préparation des mélanges de suspensions de SiO₂ à différentes fractions volumiques en grosses particules ($\phi(g/p) = 0 ; 0,3 ; 0,73 ; 0,9$ et 1) pour les rapports de taille $r_1(g/p) = 4$ et $r_2(g/p) = 6,6$. *L'ajout des volumes se fait dans l'ordre grosses particules puis petites particules.*

$\phi(g/p)$	0	0,3	0,73	0,9	1
V_{susp} SiO ₂ @50 (mL)	15	10,5	4,1	1,5	0
V_{susp} SiO ₂ @200 ou SiO ₂ @330 (mL)	0	4,5	10,9	13,5	15

En pratique, les volumes de suspension de 50 nm sont introduits dans les suspensions de 200 et 330 nm. Puis, les mélanges sont agités à 400 rpm pendant une nuit de façon à atteindre un état d'équilibre. Le lendemain, les mélanges sont caractérisés par DLS.

5.4.3 Protocole de dépôt des mélanges bimodaux

Pour chaque mélange deux expériences d'électrophorèse sont faites en parallèle. La première consiste, après avoir réalisé les dépôts, à aussitôt redisperser les dépôts humides (avant qu'ils ne sèchent) dans l'eau ultrapure par ultrasons de façon à comparer la distribution en taille des mélanges avant et après dépôt. Une photo illustrant cette étape est présentée dans la **Figure 5.4**.



Figure 5.4 : Photo illustrant la redispersion d'un dépôt de SiO_2 avant séchage. De l'eau ultrapure est versée sur le dépôt encore humide et la suspension résultante est analysée par DLS.

La deuxième expérience consiste à réaliser cette fois-ci les dépôts de façon habituelle c'est-à-dire attendre qu'ils sèchent, les prendre en photo, les sécher à l'étuve et enfin les peser pour estimer le rendement. Puis, les dépôts sont analysés par MEB de façon à mesurer l'épaisseur de dépôt et à observer la microstructure.

5.4.4 Caractérisation de la distribution en taille de mélanges bimodaux par DLS

Le mode « Multiple Narrow » par DLS permet, théoriquement, de discriminer deux populations de particules dès lors que $r(g/p) > 3$ (notre situation). En pratique, un volume de $30 \mu\text{L}$ de chaque mélange est dilué dans $1,47 \text{ mL}$ de surnageant de façon à obtenir $1,5 \text{ mL}$ de chaque mélange à une concentration en nanoparticules de $0,2 \text{ mg/mL}$. Les distributions en taille des mélanges bimodaux de nanoparticules de SiO_2 en fonction de la fraction volumique en grosses particules $\phi(g/p)$ avant et après EPD pour le rapport $r_1(g/p) = 4$ et $r_2(g/p) = 6,6$ sont présentées dans les **Figure 5.5** et **Figure 5.6** respectivement.

Bien qu'un rapport $r(g/p) > 3$ soit préconisé et qu'il ait été respecté, il est observé en pratique que la DLS ne parvient pas toujours à discriminer les deux populations de nanoparticules. En effet, pour le rapport $r_1(g/p) = 4$, seule la composition $\phi(g/p) = 0,3$ montre les deux pics relatifs aux deux populations. En augmentant le rapport de taille ($r_2(g/p) = 6,6$), les deux pics sont également observés pour la composition

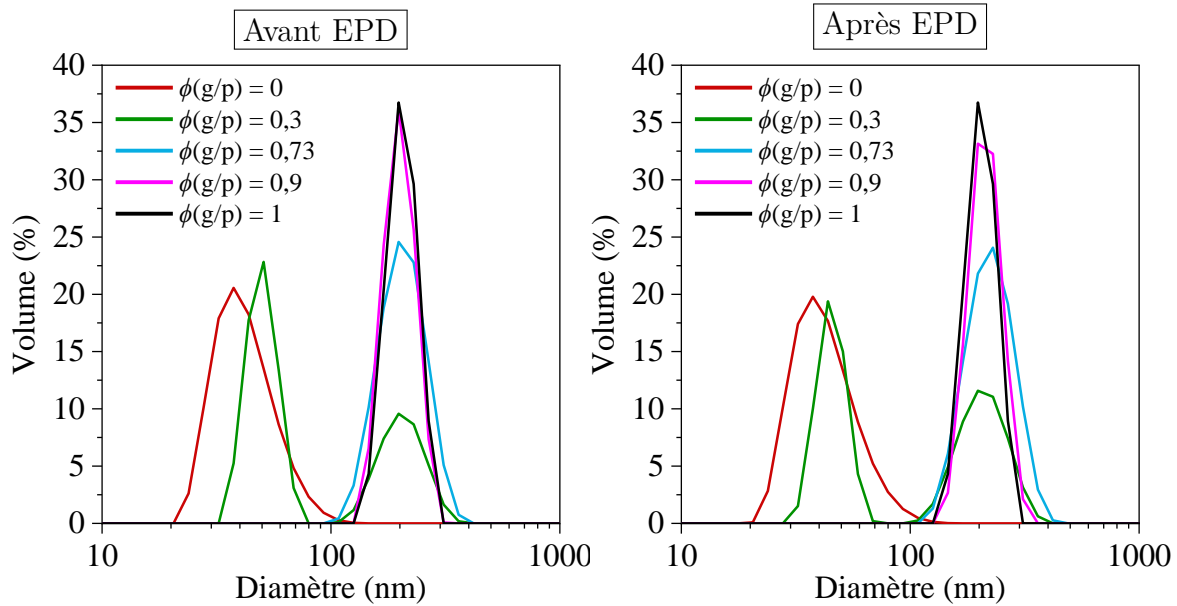


Figure 5.5 : Distributions en taille par DLS des mélanges bimodaux de nanoparticules de SiO_2 pour $r_1(g/p) = 4$ en fonction de la fraction volumique en grosses particules $\phi(g/p)$ avant et après EPD ($U = 20 \text{ V}$; $\Delta t = 60 \text{ s}$, $C_{S,0} = 11 \text{ g/L}$ et $d_{inter} = 2 \text{ cm}$). Les analyses par DLS sont effectuées sur 2 mL de suspensions diluées à $0,2 \text{ mg/mL}$ en utilisant le mode « Multiple Narrow ».

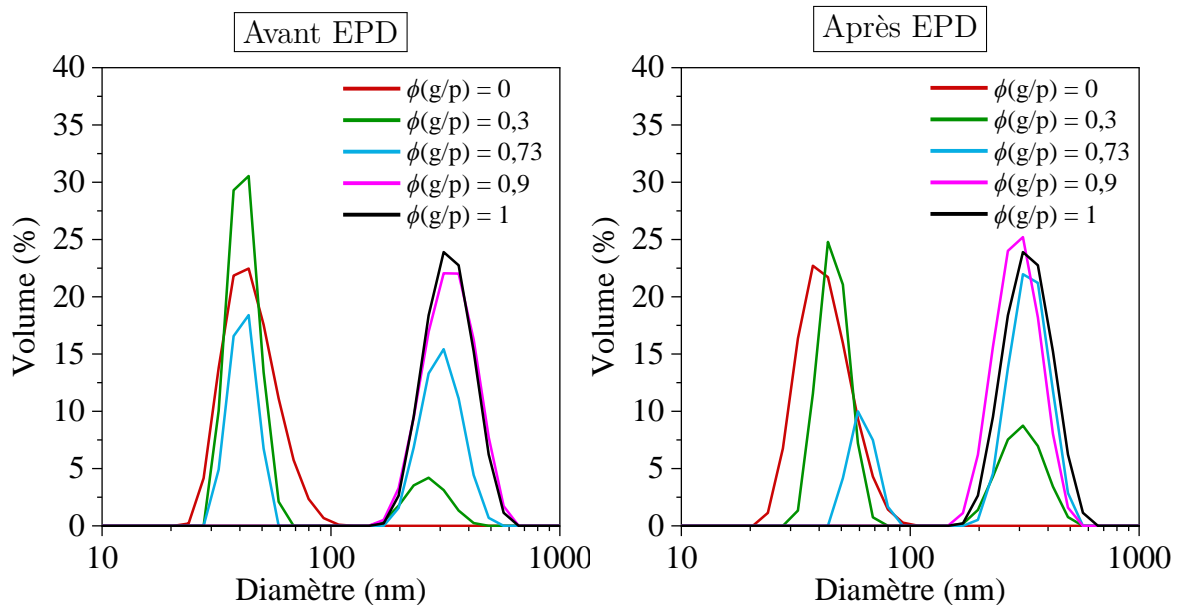


Figure 5.6 : Distributions en taille par DLS des mélanges bimodaux de nanoparticules de SiO_2 pour $r_2(g/p) = 6,6$ en fonction de la fraction volumique en grosses particules $\phi(g/p)$ avant et après EPD ($U = 20 \text{ V}$; $\Delta t = 60 \text{ s}$, $C_{S,0} = 11 \text{ g/L}$ et $d_{inter} = 2 \text{ cm}$). Les analyses par DLS sont effectuées sur 2 mL de suspensions diluées à $0,2 \text{ mg/mL}$ en utilisant le mode « Multiple Narrow ».

$\phi(g/p) = 0,73$. En revanche, quel que soit le rapport de taille, pour la composition $\phi(g/p) = 0,9$ seules les grosses particules sont détectées. Néanmoins, il est observé dans tous les cas que la position des pics (donc la taille moyenne des particules) pour chaque composition correspond bien à la taille des populations initiales. De plus, pour les grosses particules, l'évolution de la hauteur des pics (% volumique) est, le plus souvent, en adéquation avec l'évolution de la fraction volumique de cette population.

Par ailleurs, en comparant les distributions avant et après dépôt pour $r_1(g/p) = 4$ (cf. **Figure 5.5**), il semblerait que pour $\phi(g/p) = 0,3$, le pic relatif aux petites particules diminue tandis que le pic relatif aux grosses particules augmente après dépôt, suggérant que davantage de grosses particules ont été déposées. L'absence de pics liés aux petites particules pour les compositions $\phi(g/p) = 0,73$ et $\phi(g/p) = 0,9$ limite cependant l'interprétation des résultats. Toutefois, les distributions obtenues dans la **Figure 5.6** pour $r_2(g/p) = 6,6$ confortent ces résultats, avec une proportion en grosses particules supérieure après dépôt pour $\phi(g/p) = 0,3$ mais aussi pour $\phi(g/p) = 0,73$.

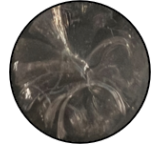







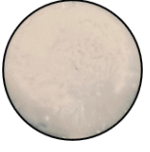

Néanmoins, la technique de diffusion de lumière donne plus de poids aux grosses particules, c'est pourquoi il faut interpréter ces résultats avec prudence et qu'une analyse microscopique complémentaire est nécessaire pour confirmer ces résultats. Pour cela, une observation par MEB a été effectuée sur la tranche des dépôts.

5.4.5 Observation des dépôts obtenus à partir de mélanges bimodaux

Dans un premier temps, une observation visuelle des dépôts obtenus en fonction de la fraction volumique en grosses particules $\phi(g/p)$ pour les deux rapports de taille $r_1(g/p) = 4$ et $r_2(g/p) = 6,6$ est présentée dans le **Tableau 5.4**. En fonction de la valeur de $\phi(g/p)$ plus ou moins de fissures sont présentes dans les dépôts. De plus, une réduction du nombre de fissures mais des fissures plus larges sont observées au fur et à mesure que $\phi(g/p)$ augmente et que le dépôt est épais.

Dans un second temps, une observation des dépôts par MEB a été réalisée. Pour chaque dépôt, une écaïlle est disposée parallèlement à un support rectangulaire revêtu de ruban adhésif double face. L'observation de la tranche du dépôt par MEB permet

Tableau 5.4 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO_2 (échelle : $\varnothing = 11$ mm) par EPD ($U = 20$ V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) pour différentes fractions volumiques en grosses particules ($\phi(g/p) = 0 ; 0,3 ; 0,73 ; 0,9$ et 1) pour les deux rapports de taille ($r_1(g/p) = 4$ et $r_2(g/p) = 6,6$).

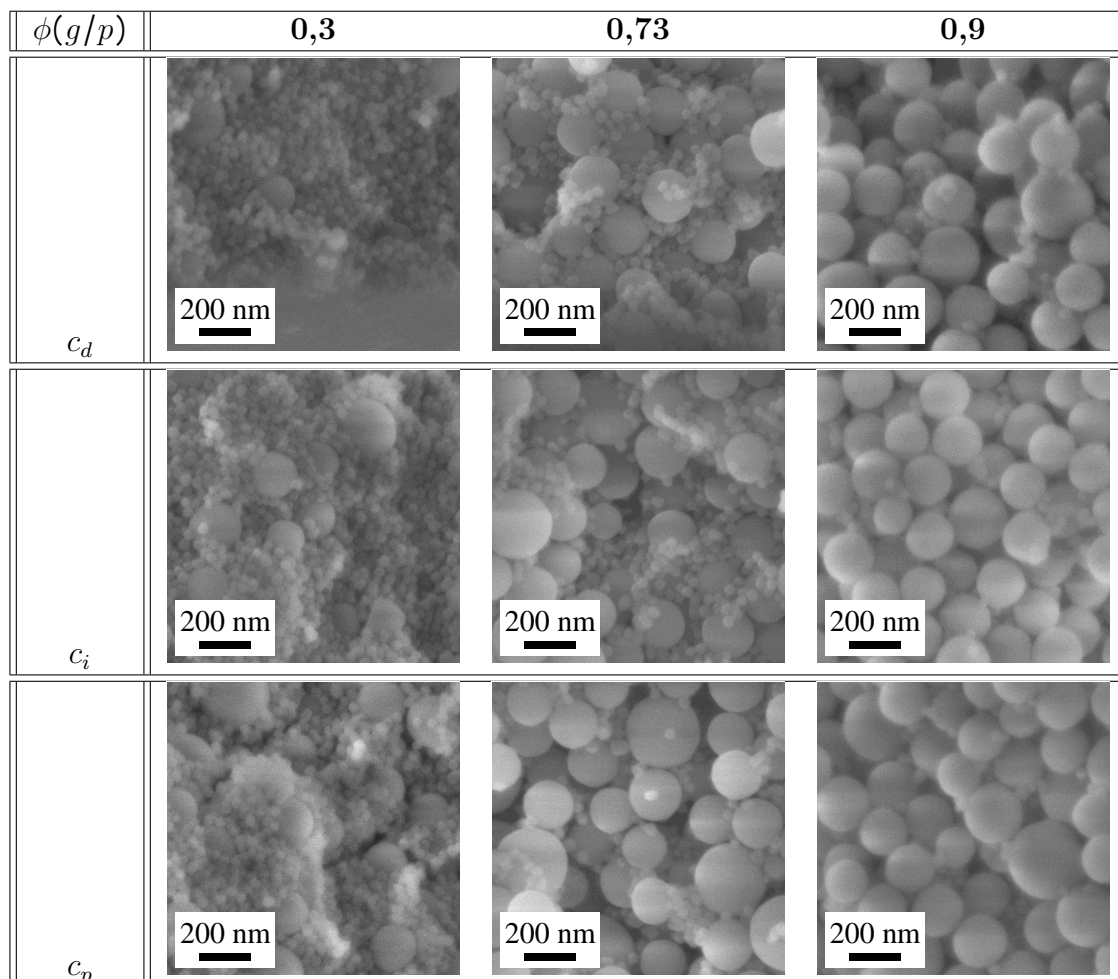
$r(g/p) \backslash \phi(g/p)$	0	0,3	0,73	0,9	1
4					
6,6					

à la fois de mesurer l'épaisseur du dépôt et d'analyser la microstructure en fonction de la couche déposée. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 5.5** pour $r(g/p) = 4$ et dans le **Tableau 5.6** pour $r(g/p) = 6,6$. Les micrographies présentées en fonction de la couche sont expliquées dans la légende.

Une analyse précise quantitative est difficile pour ce type d'échantillon, pour autant, une simple observation de la microstructure en fonction de l'ordre des couches déposées soulève qu'un plus grand ratio de grosses particules / petites particules est déposé sur les premiers instants de dépôt par rapport aux dernières couches pour lesquelles la quantité de grosses particules diminue sensiblement. La dernière couche étant plus semblable à la vraie proportion de la suspension initiale, nous pouvons en déduire que les premières couches sont enrichies en grosses particules par rapport à la concentration initiale en suspension. Ces résultats sont en accord avec les distributions en taille obtenues par DLS, suggérant que les grosses particules sont déposées en premier. En effet, ceci s'observe bien pour $\phi(g/p) = 0,3$ où il est observé davantage de grosses particules sur les photos du haut que celles du bas.

De plus, ce processus semble indépendant du rapport de taille $r(g/p)$ puisque le même constat est fait pour $r(g/p) = 6,6$. Ces résultats tendent à montrer pourquoi les distributions avant et après dépôt par DLS sont modifiées. Le dépôt préférentiel des grosses particules par rapport aux petites est attribué à une mobilité électrophorétique

Tableau 5.5 : Observation de la tranche des dépôts de SiO_2 pour différentes fractions volumiques en grosses particules ($\phi(g/p) = 0,3 ; 0,73$ et $0,9$) et pour le rapport de taille $r(g/p) = 4$. Les images du haut correspondent aux dernières couches (c_d) déposées, c'est-à-dire à la surface du dépôt, celles du milieu aux couches intermédiaires (c_i) et celles du bas aux premières couches (c_p).



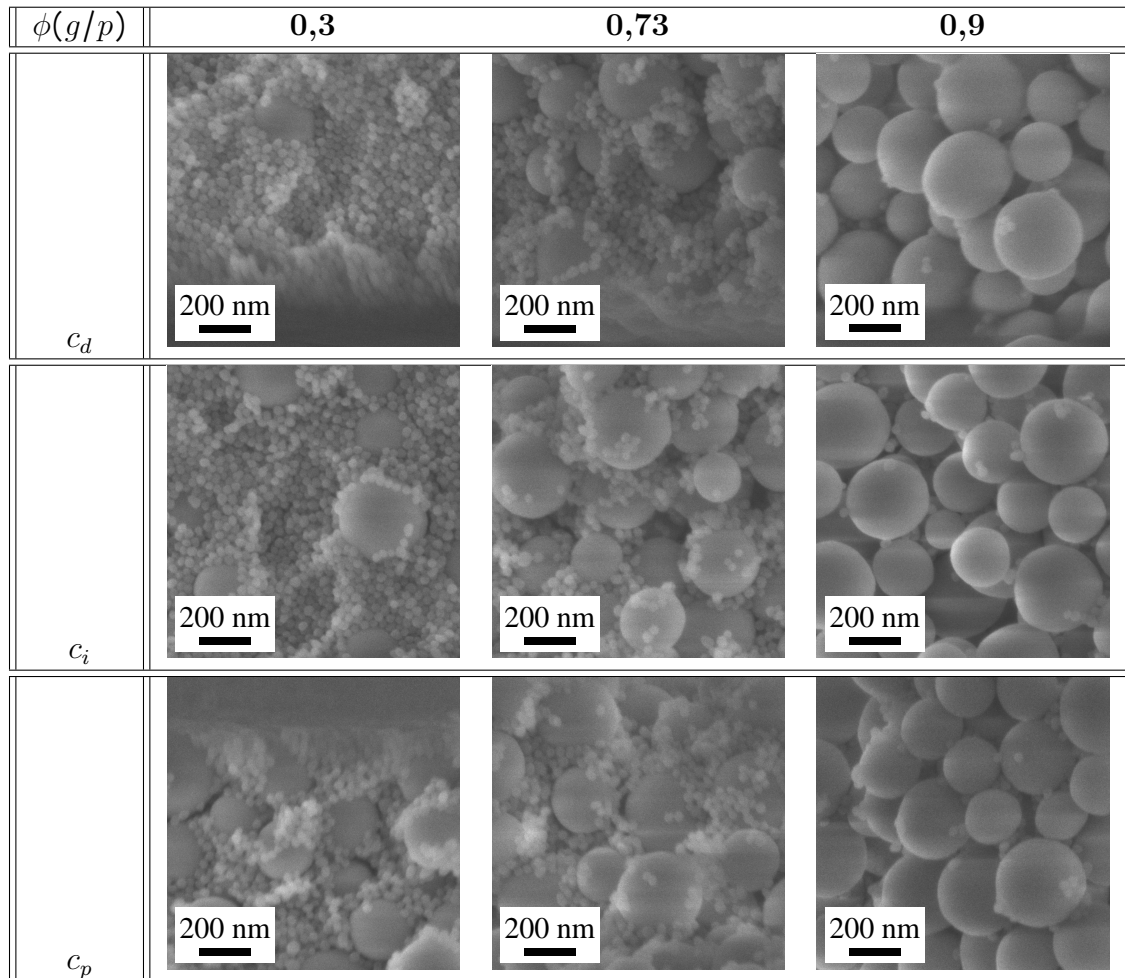
supérieure (potentiels zêta supérieurs, cf. **Tableau 5.2**) pour les grosses particules que pour les petites [106].

5.4.6 Interprétation des résultats sur l'influence de la polydispersité des nanoparticules sur la cohésion des dépôts

L'influence de la polydispersité sur le comportement au séchage et la cohésion des dépôts a été étudiée en faisant varier le rapport de taille et la fraction volumique de deux populations de nanoparticules de SiO_2 .

Une analyse par DLS de la suspension avant dépôt et après redispersion du

Tableau 5.6 : Observation de la tranche des dépôts de SiO_2 pour différentes fractions volumiques en grosses particules ($\phi(g/p) = 0,3 ; 0,73$ et $0,9$) et pour le rapport de taille ($r(g/p) = 6,6$). Les images du haut correspondent aux dernières couches (c_d) déposées, c'est-à-dire à la surface du dépôt, celles du milieu aux couches intermédiaires (c_i) et celles du bas aux premières couches (c_p).



dépôt a révélé que la répartition des deux populations était modifiée après dépôt et que les grosses particules étaient déposées préférentiellement. Ce résultat a été confirmé par une observation complémentaire de la tranche des dépôts par MEB, montrant davantage de grosses particules sur les premières couches qu'en surface des dépôts, et ce indépendamment du rapport de taille. Ceci a été attribué à une mobilité électrophorétique supérieure pour les grosses particules que pour les petites. Finalement, à partir des masses relevées en pesant les dépôts et des épaisseurs mesurées par MEB, il est possible d'estimer les densités relatives des dépôts en cru. En effet, la masse de

dépôt expérimentale peut s'exprimer selon l'équation (5.1) :

$$m_d = \phi_d \times V_d \quad (5.1)$$

avec m_d la masse du dépôt (en g), ϕ_d la fraction volumique du dépôt (en g.cm^{-3}) et V_d le volume du dépôt (en cm^3).

De plus, en assimilant le dépôt à un cylindre de hauteur égale à l'épaisseur du dépôt (e_d en cm) et de diamètre égal au diamètre du dépôt ($d_d = 1,1$ cm), le volume du dépôt V_d peut s'exprimer d'après l'équation (5.2) :

$$V_d = \pi \times \left(\frac{d_d}{2}\right)^2 \times e_d \quad (5.2)$$

Ainsi, en combinant les équations (5.1) et (5.2), on aboutit à l'expression de la densité relative en cru (sans traitement thermique) du dépôt (d_r en %) selon l'équation (5.3) :

$$d_r = \frac{m_d}{e_d \times \rho_{\text{SiO}_2} \times \pi \times \left(\frac{d_d}{2}\right)^2} \times 100 \quad (5.3)$$

avec m_d la masse du dépôt (en g), e_d l'épaisseur du dépôt (en cm), ρ_{SiO_2} la masse volumique des particules de SiO_2 ($2,2 \text{ g.cm}^{-3}$) et d_d le diamètre du dépôt ($d_d = 1,1$ cm).

Après calculs, les densités relatives en cru obtenues en fonction de $\phi(g/p)$ pour les deux rapports $r_1(g/p) = 4$ et $r_2(g/p) = 6,6$ sont présentées dans la **Figure 5.7**. Les résultats obtenus révèlent que l'augmentation de la polydispersité des nanoparticules permet bien d'augmenter la densité d'empilement du dépôt. Une densité maximale d'environ 60 % a pu être obtenue pour une composition en volume d'environ 90 % de grosses particules et 10 % de petites particules et pour le rapport de taille le plus élevé ($r(g/p) = 6,6$). En revanche, la densité relative maximale des échantillons reste à peu près la même quel que soit le rapport de taille contrairement à ce qui était attendu théoriquement (cf. **Figure 5.3 a**). De plus, le mélange optimal obtenu expérimentalement ne correspond pas au mélange optimal théorique $\phi(g/p) = 0,73$ (cf. **Figure 5.3 b**) et diffère en fonction du rapport de taille.

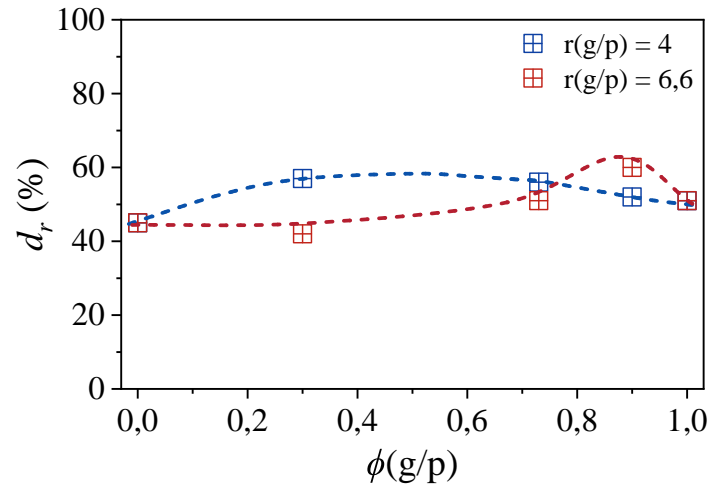


Figure 5.7 : Densités relatives en cru (d_r) des dépôts de SiO_2 en fonction de la fraction volumique en grosses particules $\phi(g/p)$ pour les deux rapports de taille ($r_1(g/p) = 4$ et $r_2(g/p) = 6,6$). Les densités relatives ont été calculées à partir des épaisseurs de dépôt mesurées par MEB et en utilisant l'équation (5.3).

5.5 Influence de l'utilisation d'additifs organiques

Finalement, la dernière stratégie explorée pour limiter la fissuration des dépôts a été de faire appel à des additifs organiques. Cette stratégie, qui rejoint la précédente, a également pour objectif de réduire la porosité intergranulaire.

Les polymères organiques sont couramment utilisés dans la formulation de suspensions céramiques à des fins diverses en fonction du type d'additifs. Parmi les différents additifs organiques, on distingue les dispersants, les liants ou encore les plastifiants, chacun jouant un rôle bien spécifique. Les dispersants permettent d'augmenter la stabilité colloïdale de la suspension en évitant l'agglomération voire la réagglomération des particules. Les liants servent, comme dans notre cas, à augmenter la cohésion du dépôt en cru et ses propriétés mécaniques après séchage. Enfin, les plastifiants ont pour but d'apporter de la flexibilité et d'éviter alors que le dépôt ne casse.

Ainsi, nous avons étudié l'influence d'un polymère anionique (la gomme xanthane en tant que dispersant), exploré auparavant par ITEN pour améliorer les propriétés des dépôts de LMO, ainsi que d'un polymère neutre (le polyéthylène glycol en tant que liant/plastifiant) sur la cohésion des dépôts de SiO_2 après séchage.

5.5.1 Influence d'un polymère anionique : la gomme xanthane (GX)

5.5.1.1 Caractéristiques de la GX

La gomme xanthane (GX) est un polysaccharide synthétisé à partir de la bactérie *Xanthomonas Campestris*. Sa structure chimique est présentée dans la **Figure 5.8**. Elle est constituée d'un squelette cellulosique (D-Glucose) dont un glucose sur deux porte une chaîne latérale trisaccharidique composée de D-Mannose acétylé, d'acide D-Glucuronique et de D-Mannose pyruvé, ces deux derniers apportant la charge négative du polyélectrolyte.

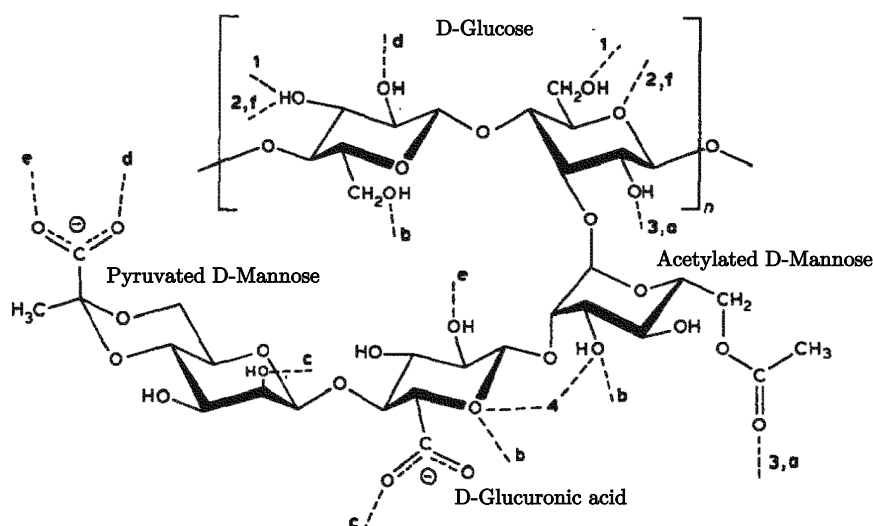


Figure 5.8 : Structure chimique de la gomme xanthane. L'entité de base est le D-Glucose qui se répète n fois. Un glucose sur deux porte une chaîne latérale trisaccharidique composée de D-Mannose acétylé, d'acide D-Glucuronique et de D-Mannose pyruvé. D'après [107]

En milieu aqueux et à température ambiante, la gomme xanthane présente une structure locale plutôt rigide sous forme d'hélice [4]. Dans ce cas, les chaînes latérales sont repliées le long du squelette et liées par liaisons hydrogène. En chauffant, les chaînes latérales sont déployées et la structure devient plus flexible (structure désordonnée).

L'étude de ce polyélectrolyte spécifique a été motivée par son utilisation par ITEN dans la formulation de suspensions de LMO. Son influence sur la fissuration des dépôts est ici explorée dans le cas de SiO_2 . Les caractéristiques de la gomme xanthane

qui ressortent de la littérature sont résumées dans le **Tableau 5.7**. Toutefois ces caractéristiques peuvent varier en fonction de la gomme, de sa masse molaire, etc. C'est pourquoi, dans un premier temps, ces caractéristiques ont été vérifiées avec une poudre commerciale de xanthane (*Sigma Aldrich*).

Tableau 5.7 : Caractéristiques de la gomme xanthane utilisée.

Gomme xanthane (GX)	Caractéristiques
N° CAS	11138-66-2
Formule brute théorique	$C_{35}H_{49}O_{29}$
Éléments (% massique)	C : 45,02 % ; H : 5,29 % ; O : 49,69 %
Masse molaire moyenne (g/mol)	933,7

Une analyse élémentaire par ICP-AES a été réalisée sur la poudre de xanthane. L'analyse indique un pourcentage massique de carbone de 34,4 % et d'hydrogène de 5,5 %. Le pourcentage d'oxygène est déduit à 60,1 % en considérant que seuls ces trois éléments sont présents dans la gomme xanthane. À partir de ces pourcentages, nous avons alors déduit le nombre de moles de chaque élément et par suite la formule brute expérimentale de notre gomme xanthane : $C_{29}H_{55}O_{38}$.

Pour vérifier cette formule, une solution de gomme concentrée à 2 g/L a été préparée selon un protocole similaire à celui décrit dans le paragraphe suivant. La teneur exacte de cette solution a été mesurée par analyse du carbone totale (TOC) qui indique une teneur en carbone $TC = 677,2$ ppm. Par suite, le pourcentage massique de 34,4 % de carbone mesuré par ICP permet de remonter à la concentration en GX dans la solution selon l'équation (5.4) :

$$677,2 \text{ ppm de C} \times \frac{1 \text{ g de C/L}}{1000 \text{ ppm de C}} \times \frac{100 \text{ g de GX/L}}{34,4 \text{ g de C/L}} = 1,97 \text{ g de GX/L} \quad (5.4)$$

La solution préparée étant concentrée à 2 g/L, valeur constatée après calcul, les pourcentages massiques mesurés ainsi que la formule brute proposée sont conformes.

5.5.1.2 Protocole de préparation de la solution de GX

Une solution mère de xanthane concentrée à 5 g/L est préparée en ajoutant progressivement 1,25 g de poudre dans 250 mL d'eau ultrapure. Le mélange introduit dans un ballon est dissout à chaud en fixant la température à 80 °C à l'aide d'un bain d'huile. La solution est maintenue sous vive agitation (700 rpm) pendant quelques heures jusqu'à dissolution complète de la poudre. La solution est ensuite refroidie à température ambiante puis transférée dans un flacon en plastique. Notons que la gomme xanthane se dégrade rapidement avec ce qui semble être un développement bactérien. Cette prolifération, observée par ITEN et rapportée par **Desbois** [107], est limitée en conservant au maximum une semaine la solution au réfrigérateur.

5.5.1.3 Adsorption de GX à la surface de SiO₂

L'adsorption de GX à la surface de SiO₂ a été étudiée en réalisant des suspensions de SiO₂ à différents pourcentages massiques en gomme. Pour ce faire, des volumes croissants de solution mère concentrée de GX, dont la préparation a été détaillée dans le paragraphe précédent, sont ajoutés à des volumes de suspension concentrée de SiO₂ ($C_{S,0} = 64,8$ g/L). Les mélanges sont ajustés avec de l'eau ultrapure de façon à atteindre des concentrations de 0 à 10 % en masse de GX par rapport à SiO₂. Puis, plusieurs expériences sont réalisées en parallèle. Une partie de chaque mélange est centrifugée (à 20 000 g pendant 20 min) puis les surnageants obtenus sont analysés par TOC (méthode indirecte) et les culots sont séchés et analysés par ATG (méthode directe). Une autre partie de chaque mélange est centrifugée mais cette fois les culots sont redispersés dans l'eau ultrapure par ultrasons pour réaliser ensuite une expérience d'électrophorèse uniquement avec la quantité de gomme qui serait adsorbée. Enfin, une dernière partie de chaque mélange est utilisée pour réaliser les dépôts à la fois avec la gomme potentiellement adsorbée et également avec la gomme libre en solution.

La gomme xanthane étant un polyélectrolyte de type acide, au pH de nos suspensions de silice (pH \approx 9,5), le polymère est chargé négativement tout comme les nanoparticules de silice (groupements silanolates Si-O⁻). C'est la raison pour laquelle, nous avons

observé que la gomme xanthane ne s'adsorbait pas sur la silice quelle que soit la concentration en XG, ce qui confirme les résultats de **Saravanan *et al.*** [108].


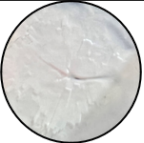
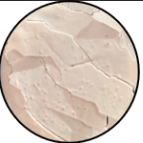
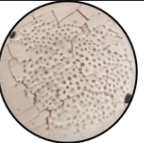
Pour autant, **Buitrago-Rinon *et al.*** [109] ont récemment étudié l'influence de nanoparticules de silice dans des solutions de gomme xanthane en présence de sel. Ils ont observé une augmentation du rayon hydrodynamique du polymère suggérant la présence de forces attractives entre la silice et la gomme xanthane.

5.5.1.4 Résultats de l'influence de GX sur la fissuration des dépôts de SiO₂




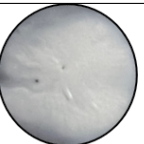
Les dépôts obtenus en fonction du pourcentage massique en gomme sont présentés dans le **Tableau 5.8**.

Tableau 5.8 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour des concentrations de 0 à 1000 ppm en GX ($U = 20$ V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) avec et sans le protocole de centrifugation. Les conductivités des suspensions et les grammages des dépôts sont également indiqués.

Sans le protocole de centrifugation

ppm de GX	0	100	500	1000
% de GX correspondant	0	0,9	4,3	8,3
				
σ_S ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	127	145	200	265
Δm_{exp} (mg/cm^2)	3,18	4,01	5,53	6,45

Avec le protocole de centrifugation

ppm de GX	0	100	500	1000
% de GX correspondant	0	0,9	4,3	8,3
				
σ_S ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	127	71	76	85
Δm_{exp} (mg/cm^2)	3,18	2,11	1,74	1,56

Pour les suspensions n'ayant pas subi l'étape de centrifugation, la fissuration n'est pas réduite par l'augmentation de la quantité de xanthane. De plus, le nombre de piqûres augmente avec quasiment toute la surface piquée à 8,3 % de GX. En effet, la

présence de gomme libre en solution induit une augmentation de la conductivité de la suspension, qui peut expliquer les dégagements gazeux plus importants. Par ailleurs, nous observons une augmentation du rendement de dépôt au fur et à mesure que le pourcentage de GX augmente. Il est suggéré selon les interprétations faites dans le **Chapitre 4** que l'augmentation de l'électrolyse peut être reliée à une plus grande coagulation des particules et donc à un rendement plus élevé.

À l'inverse, pour les suspensions ayant subi une étape supplémentaire de centrifugation, pour éliminer la gomme xanthane libre en solution, nous observons une réduction de la fissuration des dépôts en augmentant le pourcentage de GX. De plus, le rendement de dépôt et donc l'épaisseur diminuent. Il semble donc difficile d'attribuer la réduction de la fissuration à la présence de gomme ou bien à la plus faible épaisseur de dépôt. Pour autant, nous avons observé pour les dépôts présentés dans le **Chapitre 4** que la fissuration avait lieu même pour des rendements inférieurs à $1,5 \text{ mg/cm}^2$. Or, le dépôt à 8,3 % de GX présente un grammage supérieur à $1,5 \text{ mg/cm}^2$ et n'est quasiment pas fissuré. Par ailleurs, l'observation visuelle des dépôts révèle des zones translucides qui n'ont pas été observées jusqu'à présent. Ainsi, bien que l'isotherme d'adsorption effectué auparavant indique que peu voire pas de gomme est présente dans les suspensions, celle-ci serait tout de même présente en très petites quantités et serait bénéfique à la réduction de la fissuration. Ajouté à cela, l'augmentation de conductivité de la suspension à un pourcentage de 8,3 % de GX par rapport à celle à 0,9 % de GX suggère que la gomme xanthane est bien présente.

5.5.2 Influence d'un polymère neutre : le polyéthylène glycol (PEG)

5.5.2.1 Caractéristiques du PEG

En parallèle, la réduction de la fissuration des dépôts de silice a été envisagée par adsorption de polyéthylène glycol (PEG) en surface des nanoparticules de SiO_2 . La structure chimique du PEG est présentée dans la **Figure 5.9**.

Contrairement à la gomme xanthane, l'adsorption de PEG à la surface de SiO_2 est bien connue de la littérature [110]. Dans un premier temps un PEG-2k (2000 g/mol)

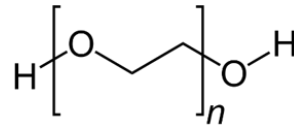


Figure 5.9 : Structure chimique du polyéthylène glycol (PEG). *L'entité de base est l'éthylène glycol qui comporte deux fonctions hydroxyles en bout de chaînes et qui se répète n fois.*

dont la masse molaire est proche de la gomme xanthane a été utilisé. Néanmoins, les résultats étant peu concluants sur la cohésion des dépôts, nous avons alors opté pour une chaîne de polymère plus longue et donc utilisé un PEG-10k (10 000 g/mol). Dans ce qui suit, nous nous limiterons à l'étude du PEG-10k. Les caractéristiques de ce dernier sont présentées dans le **Tableau 5.9**.

Tableau 5.9 : Caractéristiques du polyéthylène glycol (PEG) utilisé.

Polyéthylène glycol (PEG)	Caractéristiques
N° CAS	25322-68-3
Formule brute	$H(OCH_2CH_2)_nOH$
Masse molaire moyenne (g/mol)	10 000

5.5.2.2 Protocole de préparation de la solution de PEG

Une solution mère de PEG concentrée à 5 g/L est préparée en introduisant 100 mg de PEG dans 20 mL d'eau ultrapure. Le mélange, à température ambiante, est maintenu sous agitation de 500 rpm jusqu'à dissolution complète du PEG et homogénéisation de la solution.

5.5.2.3 Protocole d'adsorption du PEG à la surface de SiO_2

De façon similaire à la gomme xanthane, l'adsorption du PEG à la surface de SiO_2 a été étudiée. Le même mode opératoire précédent a été reproduit avec la solution mère concentrée de PEG et une suspension concentrée de SiO_2 ($C_{S,0} = 54,8$ g/L). Des calculs ont été effectués de façon à réaliser des mélanges de 25 mL avec une concentration finale en SiO_2 de 11 g/L et des pourcentages en masse de PEG par rapport à SiO_2 variant de 0 à 10 %. Les mélanges ont été complétés avec de l'eau ultrapure. Les volumes introduits pour chaque mélange sont indiqués dans le **Tableau 5.10**.

Tableau 5.10 : Détails des volumes nécessaires pour la préparation des suspensions de SiO_2 à différentes concentrations en PEG. L'ajout des volumes se fait dans l'ordre : SiO_2 , PEG et eau.

% de PEG	0	0,5	1	3	10
$V_{\text{susp}} \text{ SiO}_2$ (mL)	5,02	5,02	5,02	5,02	5,02
$V_{\text{susp}} \text{ PEG}$ (mL)	0,00	0,28	0,55	1,65	5,50
V_{eau} (mL)	19,98	19,71	19,43	18,33	14,48

En pratique, l'ordre d'ajout SiO_2 , PEG et eau est respecté. Les volumes sont introduits à l'aide d'une micropipette dans des flacons en plastique de 40 mL et les mélanges sont maintenus sous agitation à 500 rpm pendant une nuit. Le lendemain, deux expériences sont effectuées en parallèle. D'un côté, les suspensions sont caractérisées (taille hydrodynamique, potentiel zêta, conductivité, pH), centrifugées et le culot est analysé par TOC. D'un autre côté les suspensions sont déposées par électrophorèse puis le dépôt est analysé par analyse thermogravimétrique (ATG).

5.5.2.4 Résultats de l'adsorption du PEG à la surface de SiO_2

La **Figure 5.10** reporte la quantité de PEG adsorbée en fonction de la concentration de PEG en solution à l'équilibre. La masse de PEG adsorbée par gramme de SiO_2 est représentée en noir. Contrairement à la gomme xanthane, on observe que le PEG présente une forte affinité pour la surface de SiO_2 . Une première portion de courbe correspond à la totalité du polymère introduit qui est adsorbé, puis un plateau apparaît à 4 mg de PEG/g de SiO_2 . Au-delà de cette concentration limite, le PEG non adsorbé se retrouve libre en solution.

De plus, à partir de la surface spécifique de SiO_2 ($S_{\text{BET}} = 28 \text{ m}^2/\text{g}$), le taux d'adsorption en molécules de PEG par nanomètres carrés de SiO_2 a été calculé. Il est représenté en rouge dans la **Figure 5.10**. Le taux d'adsorption maximum est d'environ 0,09 molécules de PEG/nm². Par ailleurs, sachant que pour SiO_2 il y a environ 4 sites silanols Si–OH par nanomètres carrés de SiO_2 , nous avons calculé le nombre de molécules de PEG par site silanol Si–OH. Il est représenté en bleu dans la **Figure 5.10**. Le taux d'adsorption maximum est d'environ 0,022 molécules de PEG/Si–OH.

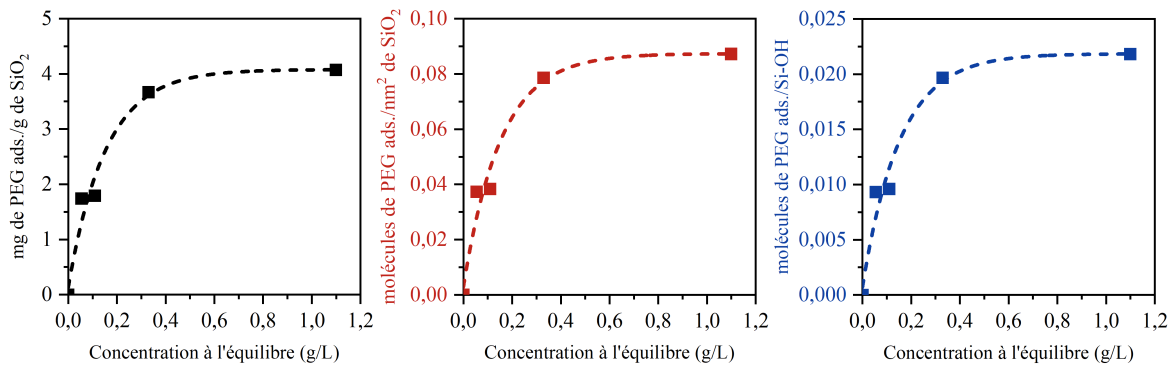







Figure 5.10 : Isothermes d'adsorption du PEG à la surface de SiO₂. La masse de PEG adsorbée par gramme de SiO₂ (en noir), le nombre de molécules de PEG adsorbées par nanomètres carrés de SiO₂ (en rouge) et le nombre de molécules de PEG adsorbées par site silanol Si-OH (en bleu) sont représentées en fonction de la concentration de PEG en solution à l'équilibre.

5.5.2.5 Résultats de l'influence du PEG sur la fissuration des dépôts de SiO₂

L'aspect des dépôts de SiO₂ en fonction de la concentration en PEG ainsi que les grammages sont présentés dans le **Tableau 5.11**. Notons que d'après les résultats d'adsorption précédents, au-delà de 3 % en PEG, le polymère est en excès.

Tableau 5.11 : Observation de la surface totale des électrodes en inox revêtues de SiO₂ (échelle : $\varnothing = 11$ mm) pour des concentrations de 0 à 10 % en PEG ($U = 20$ V ; $\Delta t = 60$ s, $C_{S,0} = 11$ g/L et $d_{inter} = 2$ cm) et grammages des dépôts.

% de PEG	0	0,5	1	3	10
					
Δm_{exp} (mg/cm ²)	3,52	3,75	3,01	2,54	2,52

Une diminution de la fissuration des dépôts est régulièrement observée lorsque le pourcentage de PEG augmente. Le grammage et donc l'épaisseur aussi diminuent dans le même temps. De la même manière que pour les dépôts avec GX, l'influence de la diminution d'épaisseur des dépôts sur la diminution de la fissuration peut être suggérée. Néanmoins, la fissuration observée des dépôts pour des rendements inférieurs à 1,5 mg/cm² en l'absence d'additifs (cf. **Chapitre 4**) et un dépôt de 2,52 mg/cm² qui ne présente quasiment pas de fissures pour un pourcentage de PEG de 10% montre

que le polymère est à l'origine de la meilleure cohésion du dépôt après séchage. De plus, dans la mesure où le palier d'adsorption est observé à partir d'une concentration initiale en PEG située entre 3% et 10%, la diminution des fissures dans les dépôts est due à la présence de polymère adsorbée à la surface des particules mais également à la fraction libre de PEG en solution.

5.5.3 Interprétation des résultats sur l'influence de l'utilisation d'additifs organiques sur la cohésion des dépôts

La cohésion des dépôts de nanoparticules monodisperses de silice a été étudiée en présence de deux polymères : un polyélectrolyte anionique, la gomme xanthane, et un polymère neutre, le PEG.

Bien que la gomme xanthane ne s'adsorbe pas sur la silice, son effet sur la réduction des fissures n'est pour autant pas négligeable, notamment lorsque la teneur en XG en solution est faible. Ce résultat pourrait s'expliquer par une consolidation par effet déplétif lié à la présence du polymère libre en solution. En revanche, le PEG s'adsorbe sur la silice et l'effet réducteur des fissures s'observe pour des concentrations en PEG beaucoup plus élevées que pour la gomme xanthane.

5.6 Conclusion du cinquième chapitre

Ce dernier chapitre a eu pour but de s'intéresser à l'étape post-EPD et en particulier au processus de séchage et de fissuration des dépôts. Cette thématique revêt un intérêt particulier pour ITEN, puisqu'elle concerne l'étape de séchage de manière générale, que le dépôt soit réalisé par électrophorèse, par *dip-coating*, etc.

Grâce à une étude bibliographique de la théorie du séchage et des stratégies mises en place dans la littérature pour limiter le processus de fissuration, les stratégies les plus pertinentes dans le cas d'ITEN et des contraintes industrielles ont été sélectionnées et examinées pour des systèmes modèles à base de nanoparticules de silice.

Dans un premier temps, l'étude portant sur l'influence de l'humidité relative de l'air de séchage a montré que ce paramètre extrinsèque au dépôt permettait de ralentir la vitesse de séchage et donc la contrainte capillaire mais ne permettait

pas de limiter la fissuration des dépôts qui intervient lors de la première étape de séchage à vitesse constante.

Dans un second temps, l'accent a été mis sur l'influence des paramètres intrinsèques au dépôt avec pour objectif d'améliorer la ténacité du matériau. Tout d'abord, l'influence de la polydispersité des nanoparticules sur le comportement au séchage et la cohésion des dépôts a été étudiée en réalisant des mélanges bimodaux de nanoparticules. Malgré une augmentation de près de 10 % de la densité d'empilement par rapport aux systèmes monodisperses, l'augmentation de la polydispersité des nanoparticules a eu peu d'effet voire n'a pas permis de limiter la fissuration des dépôts de SiO_2 .

Finalement, l'influence d'un dispersant (gomme xanthane) et d'un liant/plastifiant (polyéthylène glycol) a été étudiée sur la cohésion des dépôts après séchage. Une tendance se dégage où la présence de gomme xanthane libre en solution (pas d'adsorption sur SiO_2) et l'adsorption de PEG à la surface de SiO_2 permettent de réduire sensiblement la fissuration des dépôts tout en formant des dépôts relativement épais.

Ainsi, l'utilisation d'additifs organiques dans la formulation de suspensions de nanoparticules apparaît la solution la plus pertinente pour améliorer la cohésion des dépôts par électrophorèse après séchage. Dans une moindre mesure, l'augmentation de la polydispersité des nanoparticules et le contrôle des conditions de séchage devraient également permettre d'améliorer la qualité des dépôts dans une démarche plutôt d'optimisation de procédé.

Conclusion Générale



présent, les grandes conclusions de ces travaux de thèse sont adressées dans le bilan général suivant. Les zones d'ombre qui mériteraient d'être approfondies sont ensuite mises en valeur et en perspective.

Bilan des Travaux Réalisés

Cette étude est le résultat d'une collaboration entre le laboratoire de recherche ICB et la société ITEN. Partant d'un besoin industriel, à savoir réaliser par voie électrophorétique des dépôts d'épaisseur micrométrique de matériaux d'électrodes de batterie au lithium, l'objectif de cette étude a été de comprendre et d'optimiser le procédé de dépôt par électrophorèse (EPD) en mode pulsé en milieu aqueux.

Dans un premier temps, nous avons fait appel à un système modèle constitué de nanoparticules monodisperses de silice. Nous avons optimisé les conditions de synthèse de ces particules par voie sol-gel pour conférer aux nanoparticules des caractéristiques géométriques et physico-chimiques (potentiel zêta, point isoélectrique) très similaires aux nanomatériaux d'intérêt industriel. Ensuite, l'effet des principaux paramètres de dépôt (tension, durée de dépôt, concentration en nanoparticules), intervenant dans la loi de Hamaker utilisée comme modèle cinétique de référence dans la littérature, a été étudié sur les rendements de dépôt.

L'étude paramétrique menée tout d'abord en mode *dc* a montré que les rendements expérimentaux évoluent de manière proportionnelle avec les paramètres de dépôt comme le suggèrent le modèle de Hamaker et le modèle numérique par éléments finis que nous avons développé. En particulier, le modèle numérique développé est applicable en mode pulsé et tient compte de l'évolution des paramètres de dépôt au cours de l'expérience d'électrophorèse mais aussi des caractéristiques géométriques spécifiques de la cellule de dépôt. Toutefois, nous avons constaté que les modèles divergent des

résultats expérimentaux au-delà de valeurs seuils de tension et de concentration en particules, suggérant plutôt une sous-estimation de la masse expérimentale.

Nous avons alors cherché à expliquer ces résultats et avons mis en évidence qu'en mode *dc* ou bien à basses fréquences, le courant circulant entre les deux électrodes est essentiellement de nature faradique. Grâce à un second modèle électrochimique de réaction-transport nous avons pu vérifier l'hypothèse selon laquelle en régime *dc* cette forte contribution faradique au courant total se traduirait par une diminution du pH en surface de l'anode en dessous du point isoélectrique des particules déposées, entraînant donc leur coagulation et un accroissement de la vitesse de dépôt par rapport à la loi de Hamaker.

De plus, en mode pulsé nous avons observé expérimentalement une diminution de la contribution faradique du courant (réduction ou oxydation de l'eau) dans une plage de fréquence spécifique permettant de former des dépôts sans piqûres. Cet effet est d'autant plus marqué que la fréquence du signal pulsé est élevée et que le rapport cyclique est faible. Toutefois, l'effet principal a été attribué au rapport cyclique. Néanmoins, contrairement aux résultats rapportés de la littérature, nous avons observé que nous continuons à déposer même à hautes fréquences ($f > 500$ Hz) ce qui va à l'encontre du mécanisme de dépôt proposé dans la littérature. Il serait donc nécessaire par la suite d'optimiser les conditions de résolution du modèle numérique à hautes fréquences.

Dans un second temps, nous nous sommes penchés sur les nanomatériaux d'intérêt industriel. Un plan d'expériences mené sur LTO en régime pulsé a permis de mettre en place une méthodologie afin d'optimiser la qualité des dépôts en se basant sur des critères d'adhérence, d'absence de défauts (piqûres, fissures) et de rendement de dépôt. De plus, nous avons observé de fortes similitudes entre LMO et SiO₂, même si la question du rôle de la polydispersité du matériau sur la cinétique de dépôt a été soulevée.

Enfin, que ce soit pour le procédé EPD, ou pour les procédés colloïdaux au sens large, un facteur limitant concerne l'étape de séchage où des fissures apparaissent. Dans ces travaux, l'utilisation de suspensions modèles polydisperses ou de conditions de séchage à humidité relative élevée ont été étudiées. Nous avons ainsi diminué la vitesse de séchage en utilisant un air à 97 % d'humidité relative et amélioré la densité en cru

des échantillons de 40 à 60 % par un mélange bimodal de nanoparticules de silice de tailles centrées autour de 50 nm et 330 nm. Pour autant, ces stratégies n'ont pas permis d'empêcher la fissuration des dépôts. En revanche, l'incorporation d'un polyélectrolyte anionique (la gomme xanthane) non adsorbé en surface des nanoparticules de silice ou d'un polymère neutre (le polyéthylène glycol, PEG) ayant une forte affinité pour la silice, nous ont permis de résorber partiellement les fissures.

Pour conclure, nous avons observé que le procédé EPD est un procédé aussi complexe sur le fond qu'il est simple sur la forme. Il reste le procédé de revêtements de choix en milieu organique et sur des substrats de formes complexes. Toutefois, en milieu aqueux, une meilleure compréhension du procédé est nécessaire pour développer un procédé robuste à l'échelle industrielle. Le recours à des outils tels que la modélisation et la simulation numérique apparaissent être des solutions pertinentes pour lever ces verrous techniques et scientifiques.

Perspectives de ce travail

Bien que la plupart des objectifs fixés en début de thèse aient été respectés, qu'une meilleure compréhension du procédé EPD ait été apportée, qu'une tentative d'optimisation des paramètres de dépôt ait été initiée, le bilan précédent a révélé certains points à développer ou à approfondir.

Les hypothèses et les mécanismes proposés nécessitent d'être complétés à la fois expérimentalement et par simulation. Des mesures locales du pH en surface à l'aide de micro-électrodes permettraient de confirmer les résultats de simulation. De plus, une optimisation des conditions de résolution du modèle électrochimique, permettrait à la fois de simuler des durées de dépôts plus longues (au-delà d'une minute) et à des fréquences de pulses plus élevées. Cela permettrait de vérifier l'influence du rapport cyclique sur la relaxation du pH en surface dans le domaine des hautes fréquences. Par ailleurs, le couplage des modèles de transport de masse et d'électrochimie dans une approche multiphysique ouvrirait la voie à une description phénoménologique complète et multi-échelle du processus EPD en mode pulsé, qui était l'objectif à long terme en commençant cette étude.

De plus, l'accent a été mis dans cette étude sur le régime pulsé mais pourrait être étendu plus généralement à des signaux *ac* plus complexes certes mais plus complets. Un travail devrait alors être fait sur l'optimisation du signal *ac* suivant sa forme (rectangulaire, triangulaire), son amplitude, sa symétrie, etc.

Par ailleurs, la résorption des fissures pourrait être améliorée par une optimisation des conditions de dépôt (effet de la température) ou des propriétés physico-chimiques des polymères utilisés (masse molaire). De plus, l'étude de la fissuration des dépôts n'a pu être menée que sur le système modèle de silice. La prochaine étape serait alors de se focaliser sur les nanomatériaux d'intérêt industriel. Ainsi, il serait intéressant de voir si d'une part les modes de séchage et les mécanismes de fissuration d'un système modèle sphérique monodisperse sont similaires pour des matériaux polydisperses et d'autre part si les stratégies explorées pour résoudre les problèmes de fissuration sur la silice sont applicables aux matériaux d'électrodes. Enfin, la finalité de cette étude serait alors après densification (traitements thermiques, recuits, etc.) de caractériser les propriétés électrochimiques des revêtements.

Annexes

“ La théorie sans la pratique est inutile,
la pratique sans la théorie est aveugle. ”

— Emmanuel Kant



Théorie DLVO et Techniques de Caractérisation

UN complément d'information concernant la **théorie DLVO** et les **techniques de caractérisation** utilisées est présenté dans cette première annexe. Les techniques évoquées dans ce manuscrit à la fois pour caractériser les suspensions de nanoparticules et les dépôts formés par électrophorèse sont résumées et des précisions sont apportées.

Sommaire

A.1	Théorie DLVO	177
A.1.1	Interactions répulsives	177
A.1.2	Interactions attractives	178
A.2	Techniques de caractérisation	178
A.2.1	Résumé des techniques utilisées	178
A.2.2	Précisions	179

A.1 Théorie DLVO

A.1.1 Interactions répulsives

Le potentiel d'interaction répulsive V_R s'exprime selon l'équation (A.1) :

$$V_R = \left(\frac{64\pi kT a \rho_\infty \gamma^2}{\kappa^2} \right) \exp(-\kappa d) \quad (\text{A.1})$$

A.1.2 Interactions attractives

Le potentiel d'interaction attractive V_A entre deux sphères identiques de même rayon r , et éloignées d'une distance d (distance centre à centre $R = 2r + d$) s'exprime selon l'équation (A.2) :

$$V_A = -\frac{A}{6} \left(\frac{2r^2}{R^2 - 4r^2} + \frac{2r^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4r^2}{R^2} \right) \quad (\text{A.2})$$

Avec A la constante de Hamaker qui dépend à la fois des propriétés des particules et du milieu dispersant.

A.2 Techniques de caractérisation

A.2.1 Résumé des techniques utilisées

Les techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse sont résumées dans le **Tableau A.1**. Les propriétés physico-chimiques et les grandeurs caractéristiques associées y sont précisées.

Tableau A.1 : Techniques de caractérisation, propriétés recherchées et grandeurs caractéristiques associées.

Technique	Propriétés caractérisées	Grandeurs caractéristiques
ATG	↔ Perte de masse (taux d'adsorption)	—
BET	↔ Surface spécifique	S_{BET} ; d_{BET}
DLS	↔ Taille et dispersité en taille des particules ↔ Diamètre moyen en intensité ↔ Diamètre moyen en volume ↔ Diamètre moyen en nombre	Z_{Ave} ; PDI $d_i = \frac{\sum_i n_i d_i^6}{\sum_i n_i d_i^5}$ $d_v = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3}$ $d_n = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i}$
DRX	↔ Phase et taille de cristallites	d_{DRX}
EIS	↔ Propriétés électrochimiques	C_{dl} ; β ; i_a^0 ; i_c^0
ELS	↔ Mobilité électrophorétique ↔ Potentiel zêta	μ ζ
MEB	↔ Morphologie et épaisseur des dépôts	e_d
MET	↔ Taille et morphologie des particules	d_{MET}
TOC	↔ Teneur en carbone	TC

A.2.2 Précisions

Pour mieux comprendre la différence entre les diamètres en intensité (d_i), en volume (d_v) et en nombre (d_n), considérons un échantillon contenant deux tailles de particules (5 nm et 50 nm), mais avec un nombre égal de particules de chaque taille. Les distributions correspondantes sont présentées dans la **Figure A.1**.

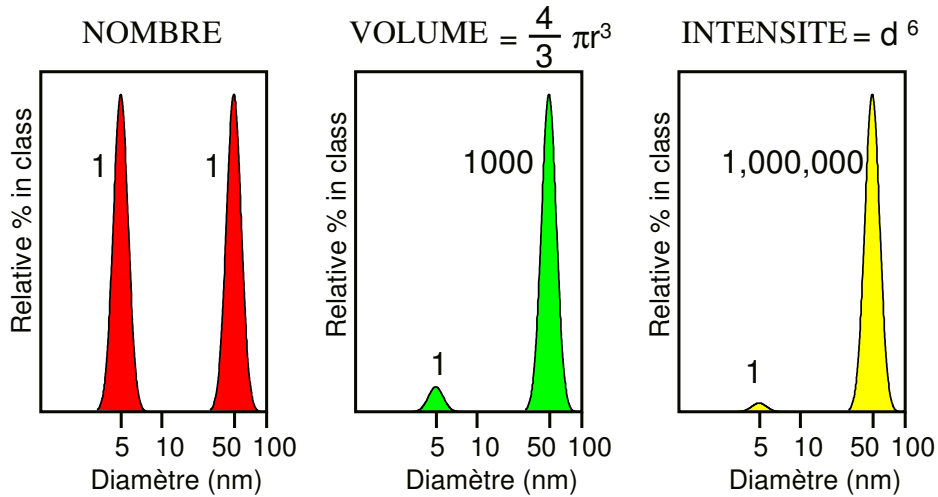


Figure A.1 : Distributions en nombre, en volume et en intensité par DLS d'un échantillon contenant deux tailles de particules (5 nm et 50 nm), mais avec un nombre égal de particules de chaque taille. *D'après [76]*.

La distribution en nombre montre deux pics de même taille (1:1) car il y a le même nombre de particules. La distribution en volume montre que l'aire du pic des particules de 50 nm est 1 000 fois plus grande que celle du pic des particules de 5 nm (rapport 1:1 000). En effet, le volume d'une particule de 50 nm est 1000 fois plus grand que celui d'une particule de 5 nm (le volume d'une sphère étant égal à $4/3\pi r^3$). Enfin, la distribution en intensité montre que l'aire du pic des particules de 50 nm est désormais 1 000 000 de fois plus grande que celle du pic des particules de 5 nm (rapport 1:1 000 000). En effet, les grosses particules diffusent beaucoup plus de lumière que les petites particules. L'intensité de diffusion d'une particule est $I \propto d^6$ (approximation de *Rayleigh*).

C'est pourquoi en principe, $d_i > d_v > d_n$. En général sont comparés le Z_{Ave} (diamètre moyen en intensité par DLS) et le diamètre MET (diamètre réel des particules). Or, l'équivalent du d_{MET} (MET) correspondrait au d_n (DLS). C'est pourquoi par DLS avec le diamètre en intensité (Z_{Ave}), on surestime toujours la taille des particules.

“ *L’art est fait pour troubler.
La science rassure.* ”

— Georges Braque

B

État de l’Art sur le Séchage et la Fissuration

DANS l’optique de comprendre l’origine de la fissuration constatée dans les dépôts réalisés par EPD, il convient de se pencher, dans cette deuxième annexe, sur cette étape limitante où vont apparaître les premières fissures : le **séchage**. Dans un second temps, les faits expérimentaux et les stratégies proposées dans la littérature pour limiter ce processus de **fissuration** sont passées en revue.

Sommaire

B.1	Théorie du séchage	181
B.2	Stratégies pour limiter la fissuration	187
B.2.1	Influence des caractéristiques de la suspension	189
B.2.2	Influence des caractéristiques du dépôt	194
B.2.3	Influence du séchage	195
B.2.4	Influence de la consolidation	196

B.1 Théorie du séchage

La théorie nécessaire à la compréhension du processus de séchage a été expliquée de manière exhaustive dans divers ouvrages [80, 111, 112]. Il en ressort que le séchage de matériaux granulaires humides dans un environnement à température, humidité relative et vitesse de l’air constants, se déroule selon trois étapes illustrées dans la **Figure B.1**.

La première étape, **AB**, est l’étape de séchage dite à vitesse constante. Alors qu’un film d’eau recouvre la surface de l’échantillon, les grains solides vont se rapprocher

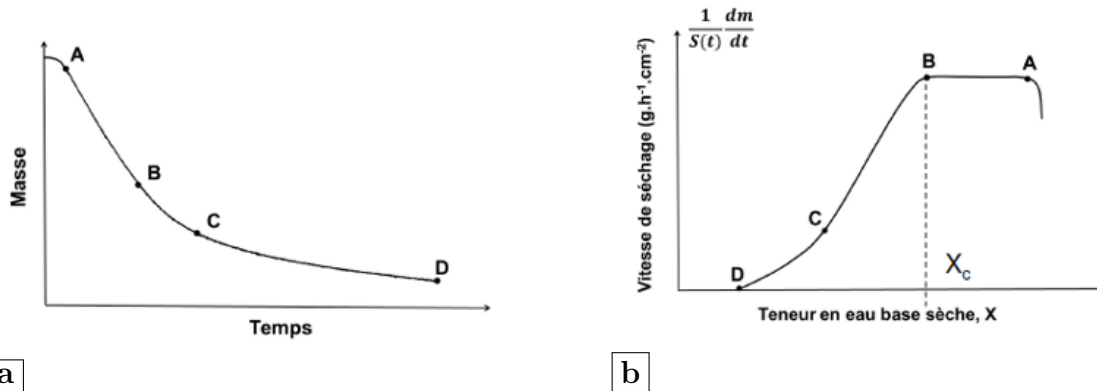


Figure B.1 : Comportements typiques intervenant lors du séchage **a** Évolution de la masse en fonction du temps et **b** Évolution de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau base sèche avec $X = \frac{\text{masse d'eau}}{\text{masse de produit sec}} \times 100$ [112].

les uns des autres. Le volume d'eau évaporé se traduit dimensionnellement par le retrait de l'échantillon dû notamment à la pression capillaire P_R . À la fin de cette étape, $X = X_C$ qui représente la teneur en eau critique. La deuxième étape de séchage, **BC**, est dite à vitesse décroissante (variation linéaire de la vitesse avec la teneur en eau). L'évaporation se fait en partie à la surface et à l'intérieur de l'échantillon. L'eau se déplace depuis l'intérieur de l'échantillon jusqu'à la surface. La diminution de la vitesse de séchage s'accompagne d'une augmentation de la température. Enfin, la dernière étape de séchage, **CD**, a lieu à vitesse décroissante (variation non linéaire de la vitesse avec la teneur en eau). L'évaporation se fait à l'intérieur de l'échantillon et la vapeur se propage jusqu'à la surface par diffusion. La température de l'échantillon tend alors vers celle de l'air. Une représentation schématique du processus de séchage dans une céramique crue est donnée dans la **Figure B.2**.

D'après **Scherer** [111], la première étape de séchage à vitesse constante est contrôlée par la migration capillaire du solvant. Cette étape est très importante, car le retrait différentiel intervenant au cours de celle-ci, dû au rapprochement des grains, est responsable des défauts tels que des déformations ou des fissures. Pour limiter la formation de ces défauts, il faut s'interroger sur les mécanismes qui entrent en jeu lors du séchage et en particulier lors de cette première étape. Théoriquement, pour un liquide qui mouille parfaitement le solide, la pression capillaire P_R dans le liquide est

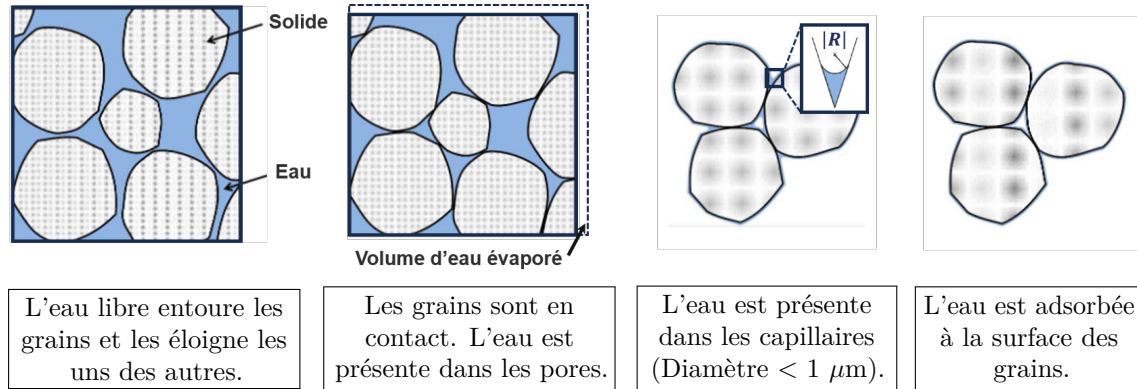


Figure B.2 : Représentation schématique de l'avancement du séchage [113].

reliée à la tension de surface ou tension superficielle γ_{LV} entre le liquide et sa phase vapeur et au rayon de courbure R du ménisque d'après la relation (B.1) suivante :

$$P_R = -\frac{2 \gamma_{LV}}{R} \quad (\text{B.1})$$

Lors de la première étape de séchage, les grains se rapprochent et la pression capillaire P_R augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale, notée P_M , lorsque le rayon de courbure R du ménisque devient très petit et qu'il atteint la taille du pore de rayon r [114]. Dans le cas d'un liquide dans ce pore cylindrique de rayon r , le rayon R minimum du ménisque peut s'exprimer en fonction de l'angle de contact θ entre le liquide et le solide selon la relation (B.2) suivante :

$$R = -\frac{r}{\cos \theta} \quad (\text{B.2})$$

Sur la base d'un modèle simple, les auteurs ont donc abouti à la relation (B.3) de la pression capillaire maximale :

$$P_M = \frac{2 \gamma_{LV} \cos \theta}{r} \quad (\text{B.3})$$

Ainsi, lors de la première étape de séchage, l'augmentation de la pression capillaire induit des contraintes au sein du matériau qui deviennent critique et engendrent des fissures lorsque P_M est atteinte. Dès lors, afin de limiter la fissuration, il faudrait réduire cette pression capillaire maximale P_M , ce qui d'après la relation (B.3), reviendrait

à diminuer la tension de surface du liquide γ_{LV} et l'angle de mouillage θ du liquide, ou alors d'augmenter la taille des pores r .

De manière plus générale, la fissuration se produit au sein d'un matériau lorsque la contrainte appliquée dans le matériau dépasse la résistance mécanique du matériau [80]. En effet, les travaux de référence de **Griffith et Taylor** sur les phénomènes de rupture des matériaux indiquent que la rupture des matériaux fragiles dépend de la présence de défauts qui amplifient la contrainte appliquée au matériau [115]. Autrement dit, si une contrainte uniforme σ_x est appliquée à un corps contenant une fissure de longueur c , la contrainte à l'extrémité de la fissure $\sigma_c \propto \sigma_x \times \sqrt{c}$ et une rupture (ou fracture) se produit lorsque cette contrainte dépasse la résistance du matériau. La théorie de la mécanique de la rupture élastique linéaire (LEFM), qui est discutée dans plusieurs ouvrages [116–118], indique qu'une propagation catastrophique des fissures se produit lorsque la relation (B.4) est satisfaite :

$$\sigma_c = \sigma_x \sqrt{\pi c} \geq K_{IC} \quad (\text{B.4})$$

où K_{IC} est une propriété caractéristique du matériau appelée ténacité (ou facteur critique d'intensité de contrainte) qui définit la capacité du matériau à s'opposer à la propagation brutale de fissures et σ_x représente la contrainte appliquée (cf. **Figure B.3**).

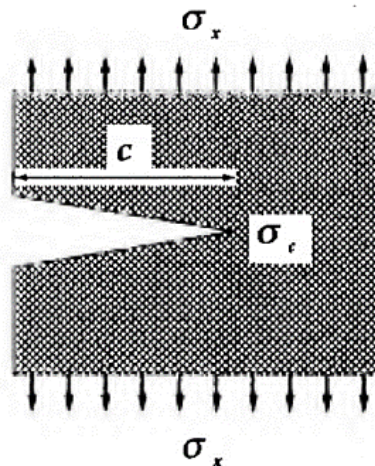


Figure B.3 : Illustration d'une contrainte uniforme σ_x appliquée à un corps contenant une fissure de longueur c et la contrainte à l'extrémité de la fissure notée σ_c [80].

Brinker et Scherer se sont basés sur deux modèles pour expliquer l'origine des fissures lors du séchage [80]. Le premier modèle indique que la tension dans le matériau est d'origine macroscopique et qu'elle entraîne une croissance catastrophique des défauts préexistants de longueur c si la relation (B.4) est satisfaite. De plus, l'amplitude de la contrainte sur le matériau σ_x est proportionnelle à la pression capillaire maximale P_M . Se basant sur les relations (B.5) et (B.6), ils en déduisent que la fissuration sera réduite par un séchage plus lent, des pores plus gros (qui augmentent D et réduisent P_M), une tension superficielle γ_{LV} entre le liquide et sa phase vapeur plus faible (qui réduit P_M) et un liquide poreux moins visqueux (faible η_L).

$$\sigma_x(L) \approx \frac{e_d \eta_L v_E}{3D} \quad (\text{B.5})$$

avec e_d l'épaisseur du dépôt, η_L la viscosité du liquide, v_E la vitesse de séchage, D la perméabilité du matériau.

$$\sigma_x(L) \approx \alpha^2 P_M \quad (\text{B.6})$$

avec $\alpha^2 = \sqrt{\frac{L^2 \eta_L}{DH_G}}$ (H_G correspondant à la viscosité du milieu).

Le deuxième modèle tient compte des processus microscopiques, c'est-à-dire des dommages qui s'accumulent à l'échelle du diamètre des pores. Si des microfissures s'infiltrèrent dans une faille macroscopique, une défaillance catastrophique se produira. La formation de microfissures résulte de l'application de la pression capillaire maximale P_M à travers la paroi des pores et n'est pas influencée par la vitesse de séchage. Si ce modèle est correct, un séchage réussi nécessite de minimiser le stress capillaire et/ou d'augmenter la résistance du film. Finalement, **Brinker et Scherer** ont privilégié un modèle hybride où les défauts sont générés par de fortes contraintes locales sur le front de séchage et ces défauts vont se propager en raison de la contrainte macroscopique σ_x [80].

Par ailleurs, dans le cas de dépôts réalisés par électrophorèse, mais également pour toute autre procédé faisant intervenir des suspensions colloïdales, des fissures se forment spontanément au-dessus d'une certaine épaisseur de dépôt critique [119]. **Hu et al.** ont analysé la décohésion et la fissuration de films minces sur des substrats en verre [120]. Leurs estimations théoriques pour les systèmes élastiques homogènes indiquent qu'il

existe une épaisseur de dépôt critique au-delà de laquelle un film sous contrainte biaxiale fissure. Cette épaisseur appelée épaisseur critique de fissuration (en anglais CCT pour Critical Cracking Thickness), notée h_c , marque l'apparition des premières fissures au sein du dépôt. Les auteurs définissent h_c comme fonction de la ténacité K_{IC} du matériau et de la contrainte capillaire σ_c du film selon la relation (B.7) :

$$h_c = \left(\frac{K_{IC}}{1,4 \sigma_c} \right)^2 \quad (\text{B.7})$$

Une relation entre la ténacité K_{IC} et la taille des particules, d , a été proposée par **Kendall** sur la base d'un modèle de rupture élastique linéaire [121]. Selon lui, et réfutant les travaux antérieurs de **Rumpf** qui suggéraient une variation en d^{-1} [122], la ténacité K_{IC} du matériau varierait selon la relation (B.8) :

$$K_{IC} \propto \frac{1}{\sqrt{d}} \quad (\text{B.8})$$

Dès lors, en se basant sur la relation (B.7), seuls les paramètres affectant la contrainte capillaire, σ_c , ou la résistance à la rupture, K_{IC} , ont une influence sur l'épaisseur critique de fissuration. Ainsi, la vitesse de séchage qui n'affecte aucun de ces paramètres, n'aurait donc pas d'influence sur l'épaisseur critique de fissuration. En revanche, la taille des pores étant proportionnelle à la taille des particules, la contrainte capillaire serait inversement proportionnelle à la taille des particules d'après la relation (B.9) :

$$\sigma_c \propto \frac{1}{d} \quad (\text{B.9})$$

En combinant les relations (B.7), (B.8) et (B.9), **Chiu et al.** ont ainsi montré qu'il existe une relation de proportionnalité entre l'épaisseur critique de fissuration et la taille des particules [119] : $h_c \propto d$.

Finalement, sur la base de considérations similaires, mais en faisant intervenir davantage de paramètres, des auteurs ont établi une expression plus complète de cette épaisseur critique de fissuration selon la relation (B.10) tenant compte notamment de la pression capillaire maximale P_M [97, 123, 124].

$$h_c = 0,64 \left(\frac{GM\phi_{rcp}R_p^3}{2\gamma_{LV}} \right)^{1/2} \left(\frac{2\gamma_{LV}}{(-P_M)R_p} \right)^{3/2} \quad (\text{B.10})$$

avec G le module de cisaillement des particules, M la coordinence, ϕ_{rcp} la fraction volumique de particules pour un compactage aléatoire et R_p le rayon des particules.

B.2 Stratégies pour limiter la fissuration

D'après la littérature, beaucoup de paramètres influent sur la fissuration de dépôts céramiques obtenus à partir de suspensions colloïdales (**Tableau B.1**). Dans le cas du procédé EPD, se distinguent, d'une part, des paramètres propres au procédé en lui-même et qui, s'ils ne sont pas bien ajustés, peuvent créer des défauts au sein du dépôt. D'autre part, se trouvent des paramètres liés à la consolidation du film EPD à travers les étapes de séchage et de frittage qui constituent le traitement dit post-EPD. C'est l'ajustement de ces paramètres qui va pouvoir prévenir l'apparition et la propagation des fissures dans le dépôt. Des solutions ont d'ores et déjà été proposées par plusieurs auteurs, conjointement aux aspects théoriques évoqués précédemment, afin de limiter à la fois la présence de défauts dans les dépôts et l'apparition de fissures.

Tableau B.1 : Revue des causes de fissuration et des solutions proposées des auteurs.

<i>Processus EPD</i>	
Causes de fissuration	Références
Caractéristiques de la suspension <ul style="list-style-type: none"> ↪ Taille des particules ↪ Polydispersité en taille des particules ↪ Morphologie des particules ↪ Propriétés mécaniques des particules ↪ Propriétés du solvant ↪ Instabilité de la suspension 	Solutions proposées <ul style="list-style-type: none"> ↪ Gamme de taille ↪ Augmenter la polydispersité ↪ Favoriser l'anisotropie ↪ Favoriser des particules molles ↪ Utiliser un solvant de faible tension superficielle ↪ Utiliser des additifs (dispersants, liants, etc.) Références Tableau B.2 [98, 125] [97, 126] [97, 124, 127] [8, 80] [8, 21, 119]
Caractéristiques du dépôt <ul style="list-style-type: none"> ↪ Épaisseur du dépôt ↪ Défauts dans le dépôt (piqûration) ↪ Structure du dépôt 	Solutions proposées <ul style="list-style-type: none"> ↪ Travailler en-dessous de la CCT ↪ Utiliser des régimes modulés (pulsé, <i>ac</i>) ↪ Réaliser des co-dépôts ou des multicouches Références [100, 102, 119, 123, 124, 128–130] [45, 47] [62, 98, 100, 131–133]
<i>Processus post-EPD</i>	
Causes de fissuration	Références
Caractéristiques du séchage <ul style="list-style-type: none"> ↪ Conditions de séchage ↪ Technique de séchage ↪ Différence de CTE entre le dépôt et le substrat ↪ Mouillabilité du substrat ↪ Température de consolidation élevée ↪ Techniques de consolidation 	Solutions proposées <ul style="list-style-type: none"> ↪ Augmenter l'humidité relative ↪ Lyophilisation ou séchage supercritique ↪ Limiter la différence de CTE ↪ Utiliser des substrats mouillables ↪ Abaisser la température de consolidation, technique de <i>Reaction-bonding</i>, utiliser des poudres à grains fins, utiliser des additifs à bas point de fusion ↪ Chauffage par micro-ondes, irradiation Références [8, 80, 111, 127] [8, 80, 100, 134, 135] [8, 136] [137] [8, 138–143] [144–146]

B.2.1 Influence des caractéristiques de la suspension

B.2.1.1 Les particules

Aucune étude ne montre qu'une taille de particules particulière est appropriée pour le dépôt par électrophorèse. Néanmoins, il est à noter qu'en fonction de leur densité, les grosses particules ($> 100 \mu\text{m}$) sédimentent plus rapidement que les petites particules [19]. Le dépôt de grosses particules est alors peu homogène en épaisseur sauf si les conditions d'agitation ou l'ajout de stabilisants limitent la sédimentation le temps de l'expérience. Par ailleurs, pour une épaisseur constante, plus les particules sont petites, plus les forces d'attraction de van der Waals sont importantes, ce qui peut avoir pour conséquences l'agglomération et une plus faible densité d'empilement [102].

Dans la littérature, de nombreux exemples appuient la conclusion faite dans les modèles à savoir qu'augmenter la taille des particules augmente l'épaisseur critique de fissuration. **Abdoli et al.** ont réalisé par EPD les dépôts de nitrure d'aluminium micro et nano-dimensionnés présentés dans la **Figure B.4** [147].

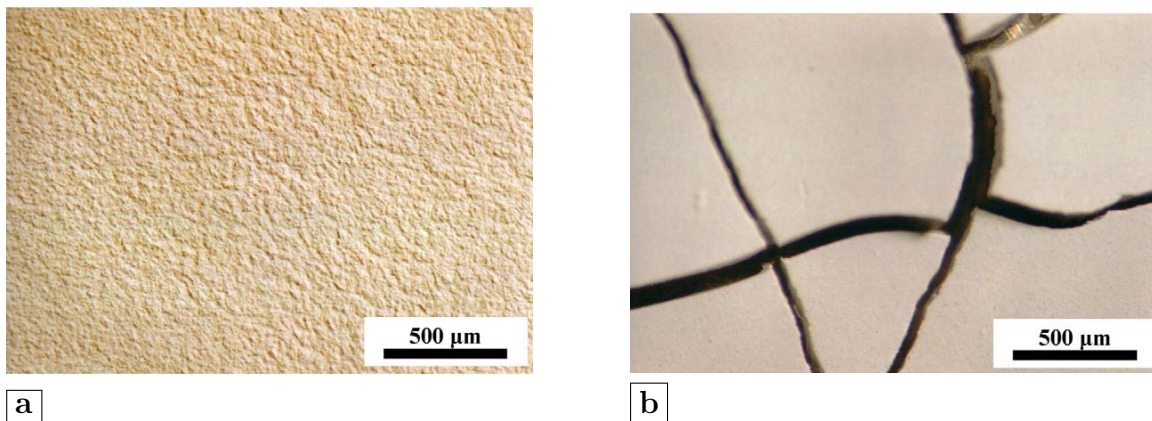


Figure B.4 : Micrographies optiques de la surface de dépôts réalisés par EPD après séchage à température ambiante avec des particules de nitrure d'aluminium de **a** $2,9 \mu\text{m}$ et **b** 50 nm . D'après [147].

Les dépôts obtenus à partir de particules micrométriques ($2,9 \mu\text{m}$) sont dépourvus de fissures tandis que les dépôts obtenus à partir de nanoparticules (50 nm) sont sujets à fissuration. Les auteurs expliquent que des forces capillaires plus faibles produites par les particules micrométriques, en raison d'une plus grande taille moyenne des pores, entraînent des contraintes de traction plus faibles et insuffisantes à la fissuration des

dépôts. En revanche, dans le cas des nanoparticules, la taille des pores étant plus faible, le liquide est « emprisonné » dans les pores. La pression capillaire atteint son maximum, ce qui entraîne de fortes contraintes de traction et conduit à la fissuration des dépôts. **Belaroui *et al.*** ont observé le phénomène similaire en réalisant des dépôts d'alumine par EPD sur des substrats en acier. Pour des particules de $0,2 \mu\text{m}$, des dépôts non fissurés de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur ont pu être obtenus, tandis que pour des particules de 22 et 37 nm des fissures apparaissent pour une épaisseur de dépôt supérieure à $1 \mu\text{m}$ [148]. Par ailleurs, **Stappers *et al.*** se sont intéressés à l'influence de la taille de particules d'alumine sur l'uniformité du dépôt formé. Ils ont observé qu'avec des particules de $1,89 \mu\text{m}$ les dépôts sont plus uniformes qu'avec des plus petites particules ($0,37 \mu\text{m}$) [149]. Par ailleurs, **Chiu *et al.*** ont mis en évidence que le CCT de dépôts d'alumine augmente linéairement avec la taille moyenne des particules [119]. Ainsi, ces différents exemples montrent que l'utilisation de particules micrométriques plutôt que des nanoparticules augmente l'épaisseur critique de fissuration et l'uniformité du dépôt.

En revanche, **Sato *et al.*** [150] ont réalisé les dépôts d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) présentés dans la **Figure B.5** et ont obtenus des résultats contraires.

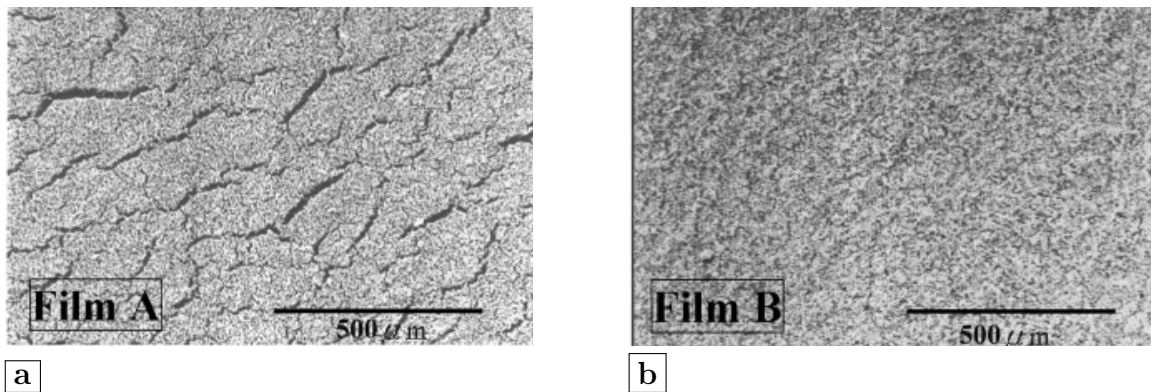


Figure B.5 : Micrographies MEB de la surface de films YBCO réalisés par EPD de particules de taille **a** micrométrique et **b** nanométrique. D'après [150].

Les auteurs ont observé qu'en utilisant des nanoparticules (60 nm) le nombre de fissures dans les dépôts était inférieur qu'avec des particules de taille micrométrique ($3 \mu\text{m}$). La réduction de la taille des particules aurait donc amélioré la qualité du film supraconducteur YBCO. Néanmoins, notons que les auteurs ne spécifient pas l'épaisseur déposée pour chacun de ces dépôts.

Enfin, des auteurs se sont intéressés à un autre aspect lié à la taille des particules qui est la dispersité en taille des particules. **Uchikoshi *et al.*** [125] ont réalisé par EPD des dépôts d'alumine denses et uniformes en utilisant une suspension bimodale de particules (30 nm et 600 nm). Ils ont obtenu une densité en cru du film de 68 %, qui s'explique par le fait que les espaces vides entre les particules de plus grosses tailles sont comblés par les petites particules venant s'y insérer. Ainsi, cette microstructure bimodale a donc contribué efficacement à la haute densité en cru du film et a permis de réduire le retrait pendant le séchage et donc la fissuration. De même, **Feil *et al.*** [98] ont constaté que les dépôts par EPD de grosses particules d'oxydes (400 nm) se fissurent lors du frittage. Pour pallier cela, les auteurs ont entrepris un processus en deux étapes, avec la réalisation d'un premier dépôt constitué de grosses particules (400 nm) suivi d'un deuxième dépôt de petites particules (10 nm) (cf. **Figure B.6**). La porosité interparticulaire entre les grosses particules a été comblée par le second dépôt des petites particules, permettant ainsi des dépôts plus compacts et non sujets à la fissuration.

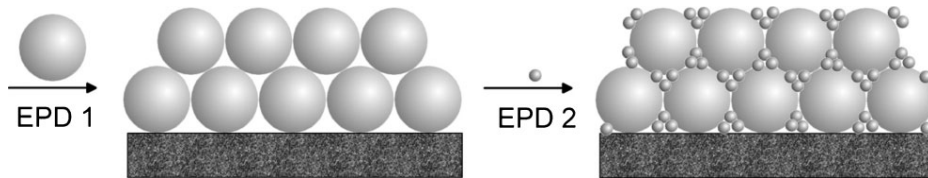


Figure B.6 : Illustration du processus de dépôt par électrophorèse en deux étapes avec un premier dépôt de particules plus grosses suivi d'un deuxième dépôt de particules plus petites [98].

Ainsi, afin d'avoir une vision d'ensemble de l'influence de la taille des particules expérimentalement, le **Tableau B.2** répertorie l'épaisseur critique de fissuration obtenue pour un type de particules et de taille de particule donnés.

Au premier abord, d'après les résultats expérimentaux présentés, il semble légitime de penser que la taille des particules influe systématiquement sur l'épaisseur critique de fissuration. Néanmoins, **Singh *et al.*** [97, 124] contestent cette hypothèse et affirment que ce sont les propriétés mécaniques des particules qui importent. Selon les auteurs, pour un dépôt humide constitué d'un empilement aléatoire de particules, l'évaporation du solvant en surface du dépôt génère des ménisques entre les particules en surface du

dépôt. Ces ménisques exercent une force de compression sur le réseau de particules. Si les particules sont molles, elles se déforment complètement pour combler les pores pour une pression capillaire inférieure à P_M de sorte que la déformation compressive uniaxiale est $\varepsilon = 1 - \varphi_{rcp}$ (avec φ_{rcp} la fraction volumique de particules pour un compactage aléatoire).

Si les particules sont dures, les ménisques ajustent leur courbure jusqu'à ce que la pression capillaire maximale P_M soit atteinte, au-delà de laquelle le front des ménisques progresse de l'interface dépôt/air vers l'interface substrat/dépôt entraînant une déformation partielle du dépôt (cf. **Figure B.7**).

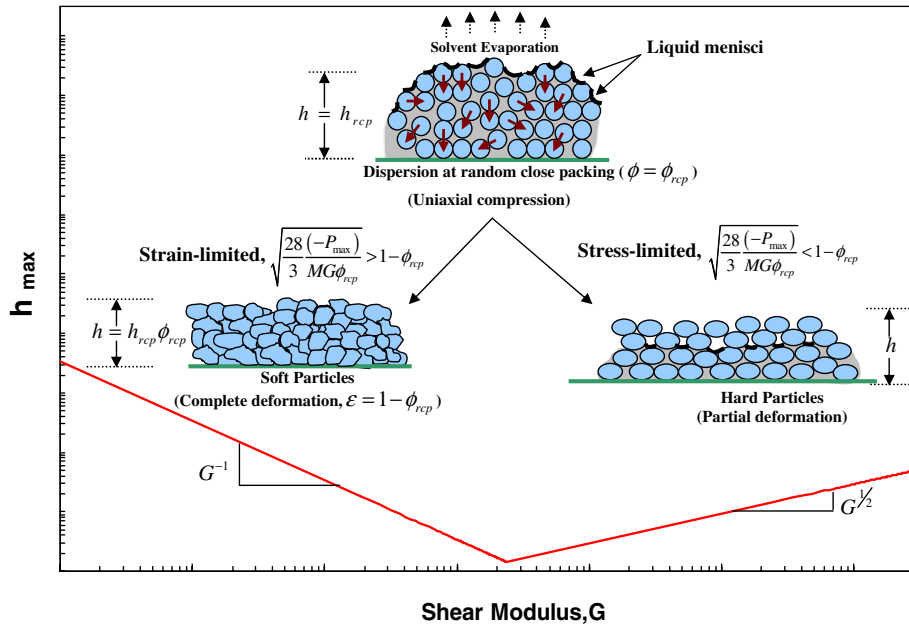


Figure B.7 : Épaisseur critique de fissuration en fonction du module de cisaillement et des propriétés mécaniques des particules. *D'après [97]*.

Ainsi, pour des dépôts contenant des particules dures (régime limité en contrainte), la déformation des particules est négligeable et donc le CCT augmente avec la taille des particules ainsi qu'avec la rigidité des particules. En revanche, les particules molles se déforment complètement pour fermer les pores (régime limité en déformation), et donc le CCT est indépendant de la taille des particules.

B.2.1.2 Le solvant

Le solvant, notamment du fait de sa tension superficielle, joue un rôle essentiel dans l'apparition de fissures lors du séchage. À titre d'exemple, **Kingery et al.** [159]

ont étudié le comportement au séchage d'argiles en faisant varier la tension de surface du liquide. Les expériences menées ont permis de mettre en évidence que le retrait au séchage augmente linéairement à mesure que la tension superficielle augmente. Dès lors, ce résultat suggère que l'utilisation de solvants organiques, qui ont une tension de surface inférieure à l'eau, aiderait à diminuer le retrait lors du séchage et ainsi la tendance à la fissuration.

B.2.1.3 La présence d'additifs

Il a été rapporté que l'utilisation d'additifs (liants, dispersants, plastifiants, tensioactifs, etc.) s'avère être expérimentalement une solution intéressante pour limiter le processus de fissuration. Ils créent une matrice stable via un pontage des particules permettant, lors du séchage, au dépôt d'absorber les contraintes mécaniques et donc de limiter la fissuration. Par exemple, **Chiu *et al.*** ont montré que le CCT diminue légèrement puis augmente de façon linéaire avec la teneur en liant PVA (alcool polyvinylique) (cf. **Figure B.8**) [119].

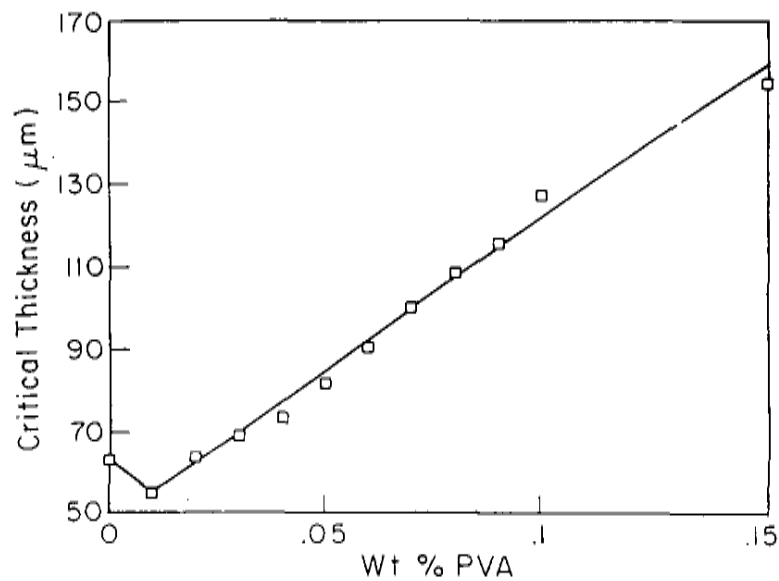


Figure B.8 : Influence du pourcentage de liant PVA sur le CCT de dépôts d'alumine. D'après [119].

B.2.2 Influence des caractéristiques du dépôt

B.2.2.1 Homogénéité du dépôt

La présence de défauts à la suite du processus d'électrophorèse joue également un rôle dans la fissuration du dépôt lors du séchage. En effet, un dépôt qui présente des défauts, tels que des piqûres dues à l'électrolyse, aura plus de chance de fissurer qu'un dépôt uniforme et homogène post-EPD. Ce type de défaut intervient en grande partie en raison de l'utilisation de suspensions aqueuses. Dans notre cas, l'utilisation de régimes pulsés ou modulés au sens plus large (pulsé et *ac*) a pour but de s'affranchir de ce type de problèmes [45, 47].

B.2.2.2 Structure du dépôt

La réalisation de co-dépôts, par ajout d'un second matériau, permet d'améliorer les propriétés du dépôt et indirectement de limiter la fissuration. En effet, **Zhang *et al.*** ont réalisé par EPD des dépôts uniformes de SiC/TZP allant jusqu'à des épaisseurs de 3 mm [131]. Un autre exemple, à base de LMO/noir de carbone dans le domaine des batteries, s'est montré efficace pour limiter la fissuration [132].

Par ailleurs, la réalisation de dépôts multicouches a permis à **Prosser *et al.*** de réaliser des dépôts d'une épaisseur conséquente sans fissures (cf. **Figure B.9**) [100].

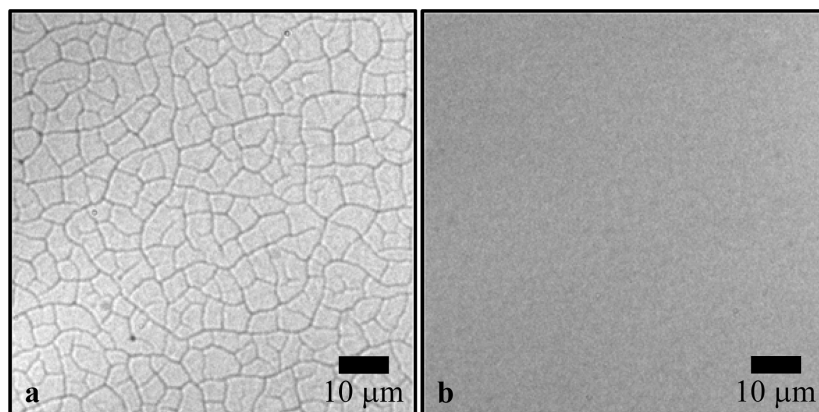


Figure B.9 : Micrographies optiques de la surface de dépôts de nanoparticules de silice réalisés par spin-coating : a) 1 couche de 500 nm d'épaisseur ; b) 14 couches de 35 nm d'épaisseur. *D'après [100].*

Habituellement, par une seule application de spin-coating, les auteurs déposent des films de nanoparticules de silice d'environ 500 nm d'épaisseur qui présente un

réseau de fissures entièrement interconnectées. En revanche, un film sans fissure d'une épaisseur finale similaire a été produit par une succession de 14 dépôts à partir de suspensions de nanoparticules de silice de 35 nm.

B.2.3 Influence du séchage

B.2.3.1 Les conditions de séchage

Après le processus EPD, ou tout autre procédé faisant intervenir un dépôt à partir d'une suspension colloïdale, survient l'étape de séchage. Alors que le dépôt cru est encore immergé dans la suspension, il est saturé en liquide (solvant de la suspension). Après retrait de la suspension et séchage, la densité en cru peut atteindre 60 %. Pendant le séchage, un retrait se produit de sorte que des fissures peuvent apparaître à cause du stress induit par l'écoulement et l'évaporation du liquide à travers les pores [111]. Comme vu dans les modèles précédents, lorsque le revêtement humide subit un séchage, l'origine des contraintes qu'il contient est due aux forces capillaires. Pendant le séchage, la fissuration peut être évitée en minimisant ces contraintes capillaires en utilisant un solvant à faible tension superficielle comme l'éthanol par exemple [8]. De plus, un séchage lent et contrôlé via l'ajustement de la pression de vapeur du solvant dans le milieu de séchage aidera à contrôler les contraintes capillaires et, par conséquent, la formation de fissures peut être évitée.

Expérimentalement, **Chiu *et al.*** [119] ont tenté d'identifier l'influence de la vitesse de séchage sur l'apparition de fissures. Étonnamment, ils se sont aperçu qu'une réduction de la vitesse de séchage n'a pas réduit la tendance à la fissuration, excepté lorsque le séchage était si lent que la sédimentation avait eu lieu. Ceci confirmerait donc l'équation (B.7) proposée par **Hu *et al.*** [120] à savoir que la CCT est indépendante de la vitesse de séchage. À ce propos **Kiennemann *et al.*** [102] s'est intéressé à la fissuration de dépôts d'alumine obtenus par coulage en bande lors du séchage et indique que la vitesse de séchage (dépendante de la température et de l'humidité relative) joue sur le deuxième pic de contrainte. À cela, il ajoute que les paramètres cités précédemment, qui augmentent la pression capillaire (tailles des pores, tension superficielle du liquide, etc.), jouent sur le premier pic de contrainte à l'origine de la fissuration constatée lors du

séchage. Selon ses expériences, la fissuration est sensible essentiellement au premier pic de contrainte intervenant lors de la première étape de séchage à vitesse constante. Le deuxième pic survient lors de l'étape de séchage à vitesse décroissante où le dépôt a déjà commencé à se consolider et est donc plus résistant aux contraintes de ce deuxième pic.

B.2.3.2 La méthode de séchage

Comme l'indiquent **Brinker *et al.*** [80], et comme vu précédemment, le retrait et la fissuration lors du séchage sont dus au stress généré par les contraintes capillaires. Une solution pourrait donc être d'empêcher ces contraintes capillaires et pour cela de modifier la technique de séchage utilisée. En effet, plusieurs auteurs ont privilégié un séchage dit supercritique qui permet de travailler au-dessus de la température et pression critique du liquide permettant ainsi de s'affranchir de l'interface liquide-vapeur et donc de la pression capillaire [8, 100, 134, 135]. Le gel produit lors du séchage supercritique appelé aérogel va conserver le même volume que le sol d'origine et donc limiter les contraintes capillaires et ainsi la fissuration. Enfin, une autre piste pour limiter ces contraintes capillaires est de réaliser une lyophilisation. Cette opération permet de solidifier le liquide interstitiel et de le sublimer sous vide [8, 80].

B.2.4 Influence de la consolidation

B.2.4.1 Le substrat

Si les caractéristiques du substrat ne sont pas appropriées vis-à-vis du dépôt, l'élévation en température intervenant lors de l'étape de consolidation risque d'altérer la qualité du dépôt et également celle du substrat. D'une part, si le dépôt et le substrat ont des coefficients de dilatation thermique (CTE) très différents, lors de l'élévation en température, la dilatation globale du matériau ne sera pas homogène et pourra créer des irrégularités de forme à l'interface substrat/dépôt. L'influence du CTE a été étudiée expérimentalement par **Minami et Koura** [136] ou encore par **Huang *et al.*** [142] qui ont réalisé des revêtements composites HA/Al₂O₃ pour réduire la différence de CTE entre le substrat en titane et le dépôt d'hydroxyapatite et ainsi éviter la formation de fissures.

B.2.4.2 La méthode de consolidation

La voie conventionnelle de consolidation, le frittage, est souvent source de défauts. En effet, le frittage nécessite une élévation de température conséquente, en particulier pour les matériaux céramiques, qui peut altérer la stabilité thermique du matériau ou du substrat. Pour faire face à ces problèmes, il est recommandé d'abaisser la température de consolidation en ajoutant des poudres à grains fins ou des agents de frittage à bas point de fusion [8]. De plus, des techniques alternatives de consolidation ont été proposées telles que le chauffage par voie micro-ondes ou encore l'irradiation de l'échantillon [144–146].

Tableau B.2 : Influence de la taille des particules sur l'épaisseur critique de fissuration (CCT).

Matériau	Taille (en nm)	CCT (en μm)	Références
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	55 (EPD conventionnel) 300 (EPD multicouche)	[151]
	100	50	[152]
	200	50	[148]
	200	35 (*)	[119]
	230	50 (*)	[97]
	270	40-50	[149]
	370	70 (peu uniforme)	[149]
	370	< 500-2000 (*)	[49]
	380	70 (*)	[97]
	400	60 (*)	[119]
	460	100 (*)	[97]
	490	105 (*)	[97]
	500	1000-3000 (*)	[153]
	500	100	[119]
	600	1500/4170	[128]
	770	70 (moyennement uniforme)	[149]
1890	70 (uniforme)	[149]	
	30/600 (bimodale)	0,5	[125]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	22 et 37	< 1	[148]
	45	6000	[154]
BaTiO_3	100	5 (<i>dc</i>), 5-10 (<i>ac</i>)	[52]
SiO_2	330	0,7 (*)	[97]
	22	20 (*)	[97]
	20	< 2	[98]
TiO_2	21	10	[56]
ZrO_2	200	10	[97]
Co-dépôt	Taille (en nm)	CCT (en μm)	Références
Ce-TZP/ Al_2O_3	50-100 (Ce-TZP) et 100-180 (Al_2O_3)	200-800 (*)	[155]
HA/ Al_2O_3	60 (HA) et 100 (Al_2O_3)	40	[142]
Ni/ Al_2O_3	2200-3000 nm (Ni) et 700 (Al_2O_3)	4000	[156]
	3000-7000 nm (Ni) et 700 (Al_2O_3)		
SiC-TZP/ Al_2O_3	80 (*)	3000	[131]
Y-TZP/ Al_2O_3	400	650 (Y-TZP)	[157]
		350 (Al_2O_3)	
$\text{ZrO}_2/\text{ZrOCl}_2$	(*)	0,1-0,2 (sans PDDA)	[158]
		5-10 (avec PDDA)	

(*) : information non clairement mentionnée par les auteurs

“ *Toute science commence
comme philosophie et se
termine en art.* ”

— William James Durant

C

Valorisation des Travaux de Thèse

EN parallèle des travaux menés, des articles scientifiques ont été publiés ou sont en cours de rédaction/soumission. De plus, la participation à des congrès scientifiques a permis d’échanger sur des thématiques de recherches communes, mais également de rencontrer des chercheuses renommées dans le domaine des dépôts électrophorétiques, acceptant de rapporter ces travaux de thèse. Ainsi, cette troisième annexe décrit les valorisations scientifiques effectuées au cours de cette thèse, liées directement à cette étude ou en lien avec des collaborations externes.

Sommaire

C.1 Publications dans des journaux scientifiques	199
C.2 Participation à des congrès scientifiques	200

C.1 Publications dans des journaux scientifiques



Nanomaterials | 2023-07

DOI: 10.3390/nano13142078

Titre de l'article : “Sub-THz Vibrational Dynamics in Ordered Mesoporous Silica Nanoparticles”

Auteurs : E. Hernando Abad, F. Bouyer, L. Chaabane, A. Zerrouki, J. Margueritat, L. Saviot



Ceramics International | 2021-03

DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.11.087

Titre de l'article : “Densification behaviour and three-dimensional printing of Y_2O_3 ceramic powder by selective laser sintering”

Auteurs : A. Ratsimba, A. Zerrouki, N. Tessier-Doyen, B. Nait-Ali, D. André, P. Duport, A. Neveu, N. Tripathi, F. Francqui, G. Delaizir

C.2 Participation à des congrès scientifiques



Journées Annuelles 2023 du Groupe Français de la Céramique

Du 21 au 23 mars 2023 à l'ENSIL-ENSCI à Limoges

Titre de l'affiche : “Étude Expérimentale et Modélisation du Dépôt par EPD de Nanoparticules de Silice en Milieu Aqueux”

Auteurs : A. Zerrouki, B. Vuillemin, A-C. Faure, B. Malki, F. Bouyer
 ↪ *Prix de la meilleure affiche*



XVIIIth Conference of the European Ceramic Society

Du 2 au 6 juillet 2023 au Centre de Congrès de Lyon

Titre de la présentation : “Pulsed Electrophoretic Deposition of Silica Nanoparticles in Aqueous Medium: a Combined Experimental and Computational Study”

Auteurs : A. Zerrouki, B. Vuillemin, A-C. Faure, B. Malki, F. Bouyer



XXII^e Journée de l'École Doctorale Carnot-Pasteur

Le 30 juin 2023 à Dijon

Titre de la présentation : “Aqueous Electrophoretic Deposition of Oxide Nanoparticles on Metallic Substrate for Industrial Purposes”

Auteurs : A. Zerrouki, B. Vuillemin, A-C. Faure, B. Malki, F. Bouyer
 ↪ *Prix France Chimie de la Société Chimique de France (SCF)*



Conférence Internationale Matériaux 2022

Du 24 au 28 octobre 2022 à Lille Grand Palais

Titre de la présentation : “Dépôts de Nanoparticules Modèles de Silice par voie EPD en Potentiel Pulsé : Approches Expérimentale et Modélisatrice”

Auteurs : A. Zerrouki, B. Vuillemin, A-C. Faure, B. Malki, F. Bouyer



XXI^e Journée de l'École Doctorale Carnot-Pasteur

Le 30 juin 2022 à Besançon

Titre de la présentation : “Aqueous Electrophoretic Deposition of Oxide Nanoparticles on Metallic Substrate for Industrial Purposes”

Auteurs : A. Zerrouki, B. Vuillemin, A-C. Faure, B. Malki, F. Bouyer

Bibliographie

- [1] A. Levasseur, B. Pecquenard, P. Vinatier, R. Salot, F. Le Cras, M. Martin, *Chimie verte* **2009**, DOI 10.51257/a-v2-d3342.
- [2] I. Lucas, A. Gajan, Le stockage de l'énergie électrochimique en technologie Lithium-ion, **2021**.
- [3] J.-P. Jolivet, J. Livage, M. Henry, *De la solution à l'oxyde*, InterEditions, **1994**.
- [4] B. Derjaguin, L. Landau, *Progress in Surface Science* **1998**, *43*, 30–59.
- [5] E. J. W. Verwey, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* **1947**, *51*, 631–636.
- [6] A. Islam, B. Chowdhry, M. Snowden, *Advances in Colloid and Interface Science* **1995**, *62*, 109–136.
- [7] S. Lebrette, thesis, Limoges, **2002**.
- [8] J. H. Dickerson, A. R. Boccaccini, *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*, Springer-Verlag, New York, **2012**.
- [9] C. J. C. Biscombe, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 8338–8340.
- [10] H. E., U.S. Patent. N°1897 p.902, **1933**.
- [11] H. C. Hamaker, *Transactions of the Faraday Society* **1940**, *35*, 279–287.
- [12] V. Ken, *Techniques de l'Ingénieur* **2000**.
- [13] J. Mizuguchi, K. Sumi, T. Muchi, *Journal of The Electrochemical Society* **1983**, *130*, 1819.
- [14] K. Kishida, M. Tatsumisago, T. Minami, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **1994**, *102*, 336–340.
- [15] K. Hasegawa, S. Kunugi, M. Tatsumisago, T. Minami, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1999**, *15*, 243–249.
- [16] S. Hu, W. Li, H. Finklea, X. Liu, *Advances in Colloid and Interface Science* **2020**, *276*, 102102.
- [17] M. Wei, A. Ruys, B. Milthorpe, C. Sorrell, J. Evans, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2001**, *21*, 39–48.
- [18] J. J. Van Tassel, C. Randall, *Key Engineering Materials - KEY ENG MAT* **2006**, *314*, 167–174.
- [19] L. Besra, M. Liu, *Progress in Materials Science* **2007**, *52*, 1–61.
- [20] I. Zhitomirsky, *Advances in Colloid and Interface Science* **2002**, *97*, 279–317.
- [21] I. Zhitomirsky, *The Journal of The Minerals Metals & Materials Society* **2000**, *52*.
- [22] Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H.-S. Kim, P. S. Nicholson, *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 787–801.
- [23] P. Sarkar, P. S. Nicholson, *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, *79*, 1987–2002.

- [24] H. C. Hamaker, E. J. W. Verwey, *Transactions of the Faraday Society* **1940**, *35*, 180–185.
- [25] H. Koelmans, J. T. G. Overbeek, *Discussions of the Faraday Society* **1954**, *18*, 52–63.
- [26] M. Ordnung, J. Lehmann, G. Ziegler, *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 889–894.
- [27] F. Grillon, D. Fayeulle, M. Jeandin, *Journal of Materials Science Letters* **1992**, *11*, 272–275.
- [28] D. De, P. S. Nicholson, *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 3031–3036.
- [29] F. Bouyer, A. Foissy, *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82*, 2001–2010.
- [30] M. J. Shane, J. B. Talbot, B. G. Kinney, E. Sluzky, K. R. Hesse, *Journal of Colloid and Interface Science* **1994**, *165*, 334–340.
- [31] B. Ferrari, R. Moreno, *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 1069–1078.
- [32] O. O. Van der Biest, L. J. Vandeperre, *Annual Review of Materials Science* **1999**, *29*, 327–352.
- [33] G. Anné, B. Neirinck, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, J. Vleugels, *Key Engineering Materials* **2006**, *314*, 13–18.
- [34] C. Baldisserri, D. Gardini, C. Galassi, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *347*, 102–111.
- [35] O. Van der Biest, S. Put, G. Anné, J. Vleugels, *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 779–785.
- [36] J. Cordelair, P. Greil, *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 1017–1021.
- [37] P. Kulkarni, P. Biswas, *Aerosol Science and Technology* **2004**, *38*, 541–554.
- [38] A. J. Pascall, K. T. Sullivan, J. D. Kuntz, *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 1702–1707.
- [39] C. Oetzel, R. Clasen in *27th Annual Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, **2003**, pp. 69–74.
- [40] J. Tabellion, R. Clasen, *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 803–811.
- [41] M. R. Winkle, US5206277A, Library Catalog: Google Patents, **1993**.
- [42] O. Sakurada, K. Suzuki, T. Miura, M. Hashiba, *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 1845–1847.
- [43] T. Uchikoshi, K. Ozawa, B. D. Hatton, Y. Sakka, *Journal of Materials Research* **2001**, *16*, 321–324.
- [44] Y. Sakka, B. Hatton, T. Uchikoshi, *Studies in Surface Science and Catalysis - STUD SURF SCI CATAL* **2001**, *132*, 343–346.
- [45] M. Ammam, *RSC Advances* **2012**, *2*, 7633–7646.
- [46] B. Ferrari, J. C. Fariñas, R. Moreno, *Journal of the American Ceramic Society* **2001**, *84*, 733–739.
- [47] A. Chávez-Valdez, A. R. Boccaccini, *Electrochimica Acta* **2012**, *65*, 70–89.
- [48] B. Nguyen, *Techniques de l'Ingénieur* **1998**.

- [49] B. Neirinck, J. Fransaer, O. V. d. Biest, J. Vleugels, *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 57–60.
- [50] A. Nold, R. Clasen, *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 2971–2975.
- [51] S. Hu, W. Li, W. Li, N. Zhang, H. Qi, H. Finklea, X. Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, *579*, 123717.
- [52] K. Raju, D. H. Yoon, *Materials Letters* **2013**, *110*, 188–190.
- [53] S. Hu, H. Finklea, W. Li, W. Li, H. Qi, N. Zhang, X. Liu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*, 11126–11134.
- [54] K. Raju, H.-W. Yu, D.-H. Yoon, *Ceramics International* **2014**, *40*, 12609–12612.
- [55] D.-H. Yoon, K. Raju, **2015**, *10*, 1103–1108.
- [56] A. Chávez-Valdez, M. Herrmann, A. R. Boccaccini, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *375*, 102–105.
- [57] L. Besra, T. Uchikoshi, T. Suzuki, Y. Sakka, *Key Engineering Materials* **2009**, *412*, 39–44.
- [58] L. Besra, T. Uchikoshi, T. Suzuki, Y. Sakka, *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 1837–1845.
- [59] L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, *Journal of the European Ceramic Society* **2010**, *30*, 1187–1193.
- [60] L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 3154–3159.
- [61] D. J. Barrett, M. D. Linley, S. M. Best, R. E. Cameron, *Biofabrication* **2019**, *11*, 045017.
- [62] M. K. Keshmarzi, A. A. Daryakenari, H. Omidvar, M. Javanbakht, Z. Ahmadi, J.-J. Delaunay, R. Badrnezhad, *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *805*, 924–933.
- [63] M. N. Naim, M. Iijima, K. Sasaki, M. Kuwata, H. Kamiya, I. W. Lenggoro, *Advanced Powder Technology* **2010**, *21*, 534–541.
- [64] V. Ramesh, C. Rehbock, B. Giera, J. J. Karnes, J.-B. Forien, S. D. Angelov, K. Schwabe, J. K. Krauss, S. Barcikowski, *Langmuir* **2021**, *37*, 9724–9734.
- [65] I. L. M. Gonçalves, R. A. Vinhosa, D. S. de Freitas, S. L. D. C. Brasil, *Progress in Organic Coatings* **2023**, *178*, 107474.
- [66] M. N. Naim, M. Kuwata, H. Kamiya, W. Lenggoro, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2009**, *117*, 127–132.
- [67] N. Barbana, A. Ben Youssef, M. A. Rezgoui, L. Bousselmi, M. Al-Addous, *Materials* **2020**, *13*, 5160.
- [68] K. Kusdianto, M. N. Naim, K. Sasaki, I. W. Lenggoro, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *459*, 142–150.
- [69] R. Clasen, *In: Hausner H. Messing G.L. Hirano S. (eds.) 2nd Int. Conf. on Powder Processing Science Berchtesgaden 1988*, 633–640, 12.–14. 10. Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln.
- [70] J. Zeiner, R. Clasen, *Key Engineering Materials* **2006**, *314*, 57–62.

- [71] J. I. Hamagami, K. Hasegawa, K. Kanamura, *Key Engineering Materials* **2006**, *320*, 171–174.
- [72] L. C.-K. Liao, Y.-P. Chen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *429*, 121–128.
- [73] A. Charlot, X. Deschanel, G. Toquer, *Thin Solid Films* **2014**, *553*, 148–152.
- [74] T. R. Palmer, C. R. Buie, *Key Engineering Materials* **2012**, *507*, 53–57.
- [75] INRS, Les silices amorphes synthétiques - Fiche - INRS, fr, **2022**.
- [76] M. Instruments, Zetasizer Nano Series User Manual, England, England, **2013**.
- [77] C. M. Sorensen, R. C. Mockler, W. J. O’Sullivan, *Physical Review A* **1978**, *17*, 2030–2035.
- [78] R. Ragheb, U. Nobbmann, *Scientific Reports* **2020**, *10*, 21768.
- [79] M. Mooney, *Journal of Colloid Science* **1951**, *6*, 162–170.
- [80] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Elsevier, **1990**.
- [81] H. E. B. Roberts, William O., C. J. Brinker in *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- [82] M. Varache, These de doctorat, Dijon, **2014**.
- [83] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62–69.
- [84] V. Valtchev, L. Tosheva, *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 6734–6760.
- [85] R. Lindberg, G. Sundholm, B. Pettersen, J. Sjöblom, S. E. Friberg, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Frontiers in Colloid Chemistry an International Festschrift to Professor Stig E. Friberg **1997**, *123-124*, 549–560.
- [86] R. S. Fernandes, I. M. Raimundo, M. F. Pimentel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, *577*, 1–7.
- [87] B. Ferrari, R. Moreno, *Materials Letters* **1996**, *28*, 353–355.
- [88] H. Zhang, Y. Yang, H. Xu, L. Wang, X. Lu, X. He, *InfoMat* **2021**, *4*, e12228.
- [89] T. Zhang, D. Li, Z. Tao, J. Chen, *Progress in Natural Science: Materials International* **2013**, *23*, 256–272.
- [90] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142*, 1431.
- [91] H. Yan, D. Zhang, Qilu, X. Duo, X. Sheng, *Ceramics International* **2021**, *47*, 5870–5895.
- [92] H. Xia, Z. Luo, J. Xie, *Progress in Natural Science* **2012**, *22*, 572–584.
- [93] P. Chand, V. Bansal, S. Ial, A. Joshi, S. Khera, A. Kumar, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2021**, *32*, 1–12.
- [94] F. Louvet, Plan en carré gréco-latin - Partie III - De Ronald Fisher à Genichi Taguchi, **2020**.
- [95] AFNOR, NF ISO 3534-3 : Statistique — Vocabulaire et symboles — Partie 3 : Plans d’expériences, **2013**.
- [96] R. Sabre, *Techniques de l’Ingénieur* **2007**.

- [97] K. Singh, M. Tirumkudulu, *Physical review letters* **2007**, *98*, 218302.
- [98] F. Feil, W. Fürbeth, M. Schütze, *Surface Engineering* **2008**, *24*, 198–203.
- [99] J. Mizuguchi, K. Sumi, T. Muchi, S. Soyama, US4482447 (A), FR2532957A1, **1984**.
- [100] J. H. Prosser, T. Brugarolas, S. Lee, A. J. Nolte, D. Lee, *Nano Letters* **2012**, *12*, WOS:000309615000036, 5287–5291.
- [101] AFNOR, NF X15-014 : Petites enceintes de conditionnement et d'essai utilisant des solutions aqueuses, **1973**.
- [102] J. Kiennemann, thesis, Limoges, **2004**.
- [103] V. Tassel, PhD thesis, **2004**.
- [104] R. M. German, *Particle Packing Characteristics*, Metal Powder Industries Federation, **1989**.
- [105] R. M. German, *Metallurgical Transactions A* **1992**, *23*, 1455–1465.
- [106] L. Vorweg, M. Antonietti, K. Tauer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *150*, 129–135.
- [107] N. Desbois, These de doctorat, Besançon, **1992**.
- [108] L. Saravanan, S. Subramanian, *Minerals Engineering* **2016**, *98*, 213–222.
- [109] D. L. Buitrago-Rincon, V. Sadtler, R. A. Mercado, T. Roques-Carmes, L. Benyahia, A. Durand, K. Ferji, P. Marchal, J. A. Pedraza-Avella, C. Lemaitre, *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1906.
- [110] N. Derkaoui, S. Said, Y. Grohens, R. Olier, M. Privat, *Langmuir* **2007**, *23*, 6631–6637.
- [111] G. W. Scherer, **1990**, DOI 10.1111/j.1151-2916.1990.tb05082.x.
- [112] R. W. Ford in *Ceramics Drying*, (Ed.: R. W. Ford), Pergamon, Oxford, **1986**, pp. 3–20.
- [113] B. Nait-Ali, S. Oummadi, E. Portuguez, A. Alzina, D. S. Smith, *Journal of the European Ceramic Society* **2017**, *37*, 1839–1846.
- [114] J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, *Journal of Materials Science* **1982**, *17*, 3371–3379.
- [115] A. A. Griffith, G. I. Taylor, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **1921**, *221*, 163–198.
- [116] B. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, **1993**.
- [117] H. L. Ewalds, R. J. H. Wanhill, *Fracture mechanics*, Google-Books-ID: pypEAQAA-IAAJ, Edward Arnold (Publishers), **1984**.
- [118] G. P. Cherepanov, R. De Wit, W. C. Cooley, A. L. Peabody, *Mechanics of brittle fracture*, Type: Book; Book/Illustrated, New York ; London [etc.] : McGraw-Hill, **1979**.
- [119] R. C. Chiu, M. J. Cima, *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, *76*, 2769–2777.
- [120] M. S. Hu, M. D. Thouless, A. G. Evans, *Acta Metallurgica* **1988**, *36*, 1301–1307.
- [121] K. Kendall, *Powder Metallurgy* **1988**, *31*, 28–31.
- [122] H. Rumpf, *Chemie Ingenieur Technik* **1958**, *30*, 329–336.

- [123] M. S. Tirumkudulu, W. B. Russel, *Langmuir* **2005**, *21*, 4938–4948.
- [124] K. Singh, L. Bhosale, M. Tirumkudulu, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2009**, *25*, 4284–7.
- [125] T. Uchikoshi, S. Furumi, N. Shirahata, T. Suzuki, Y. Sakka, *Journal of the American Ceramic Society* **2008**, *91*, 1674–1677.
- [126] V. R. Dugyala, H. Lama, D. K. Satapathy, M. G. Basavaraj, *Scientific reports* **2016**, DOI 10.1038/srep30708.
- [127] F. Boulogne, F. Giorgiutti-Dauphiné, L. Pauchard, *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles* **2014**, *69*, 397–404.
- [128] G. Anné, K. Vanmeensel, J. Vleugels, O. Van der Biest, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *245*, 35–39.
- [129] S. Shaw, B. Yuan, X. Tian, K. J. Miller, B. M. Cote, J. L. Colaux, A. Migliori, M. G. Panthani, L. Cademartiri, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 8892–8899.
- [130] M. Schneider, J. Maurath, S. B. Fischer, M. Weiß, N. Willenbacher, E. Koos, *ACS Applied Materials et Interfaces* **2017**, *9*, 11095–11105.
- [131] Z. Zhang, Y. Huang, Z. Jiang, *Journal of the American Ceramic Society* **1994**, *77*, 1946–1949.
- [132] J. I. Hamagami, A. Goto, K. Kanamura, T. Umegaki, *Key Engineering Materials* **2000**, 151–154.
- [133] T. Yoshioka, A. Chávez-Valdez, J. Roether, D. Schubert, A. Boccaccini, *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *392*, 167–171.
- [134] M. Foret, A. Chougrani, R. Vacher, J. Pelous, *Le Journal de Physique IV* **1992**, *02*, C2–135–C2–139.
- [135] A. F. Routh, *Reports on Progress in Physics* **2013**, *76*, 046603.
- [136] N. Minami, N. Koura, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan* **1992**, *43*, 340–345.
- [137] U. U. Ghosh, M. Chakraborty, A. B. Bhandari, S. Chakraborty, S. DasGupta, *Langmuir* **2015**, *31*, 6001–6010.
- [138] A. R. Boccaccini, P. A. Trusty, R. Telle, *Materials Letters* **1996**, *29*, 171–176.
- [139] A. R. Boccaccini, I. MacLaren, M. H. Lewis, C. B. Ponton, *Journal of the European Ceramic Society* **1997**, *17*, 1545–1550.
- [140] P. Lessing, A. Erickson, D. Kunerth, *Journal of Materials Science* **2000**, *35*, 2913–2925.
- [141] B. Baufeld, O. van der Biest, H.-J. Rätzer-Scheibe, *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, *28*, 1793–1799.
- [142] J.-C. Huang, Y.-J. Ni, Z.-C. Wang, *Surface and Coatings Technology* **2010**, *204*, 3387–3392.
- [143] F. Shi, *Ceramic Coatings - Applications in Engineering*, **2012**.
- [144] H. H. Streckert, K. P. Norton, J. D. Katz, J. O. Freim, *Journal of Materials Science* **1997**, *32*, 6429–6433.
- [145] C. Ren, Y. D. He, D. R. Wang, *Oxidation of Metals* **2010**, *74*, 275–285.

- [146] M. F. De Riccardis, D. Carbone, E. Piscopiello, M. V. Antisari, *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 1830–1836.
- [147] H. Abdoli, M. Zarabian, P. Alizadeh, S. Sadrnezhad, *Ceramics International* **2011**, *37*, 313–319.
- [148] K. Belaroui, G. Rapillard, P. Bowen, H. Hofmann, V. Shklover, *Key Engineering Materials* **2002**, *206-213*, DOI 10.4028/www.scientific.net/KEM.206-213.519.
- [149] L. Stappers, L. Zhang, O. Van der Biest, J. Fransaer, *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *328*, 436–446.
- [150] N. Sato, M. Kawachi, K. Noto, N. Yoshimoto, M. Yoshizawa, *Physica C: Superconductivity* **2001**, *357-360*, 1019–1022.
- [151] P. Tiwari, N. D. Ferson, J. S. Andrew, *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *570*, 109–115.
- [152] Y. Bao, P. Nicholson, *Journal of the American Ceramic Society* **2004**, *87*, 1767–1770.
- [153] B. Ferrari, R. Moreno, *Journal of the European Ceramic Society* **1997**, *17*, 549–556.
- [154] K. König, S. Novak, A. R. Boccaccini, S. Kobe, *Journal of Materials Processing Technology* **2010**, *210*, 96–103.
- [155] T. Nakamura, H. Nishida, T. Sekino, M. Nawa, K. Wakabayashi, S. Kinuta, Y. Mutobe, H. Yatani, *Dental materials journal* **2007**, *26*, 623–7.
- [156] W. E. Windes, J. Zimmerman, I. E. Reimanis, *Surface and Coatings Technology* **2002**, *157*, 267–273.
- [157] B. Ferrari, A. J. Sánchez-Herencia, R. Moreno, *Materials Research Bulletin* **1998**, *33*, 487–499.
- [158] I. Zhitomirsky, A. Petric, *Materials Letters* **2000**, *46*, 1–6.
- [159] W. D. Kingery, J. Francel, *Journal of the American Ceramic Society* **1954**, *37*, 596–602.

Titre : Compréhension et Optimisation du Procédé de Dépôt par Électrophorèse en Mode Pulsé en Milieu Aqueux de Nanoparticules Modèles et d'Intérêt Industriel

Mots clés : Dépôt Électrophorétique (EPD), Suspension Colloïdale, Céramiques, Silice, LMO, LTO, Simulation Numérique

Résumé : Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une problématique industrielle visant à réaliser par voie électrophorétique des dépôts d'épaisseur micrométrique de matériaux d'électrodes de batterie au lithium. En raison de contraintes posées par l'utilisation de solvants organiques pour formuler à grande échelle des suspensions de nanoparticules céramiques, le procédé EPD (ElectroPhoretic Deposition) envisagé dans le contexte de ce travail fait appel à des suspensions colloïdales en milieu aqueux, ainsi qu'à une polarisation en régime pulsé afin de limiter le phénomène d'électrolyse de l'eau néfaste à l'obtention de dépôts denses.

L'objectif de cette étude est d'optimiser le procédé EPD en termes de vitesse et de qualité de dépôt, en faisant appel à des suspensions modèles de nanoparticules de silice. Ainsi les conditions de synthèse de ces particules obtenues par la méthode Stöber ont été optimisées pour conférer aux nanoparticules des caractéristiques géométriques et physico-chimiques (potentiel zêta, point isoélectrique) très similaires aux nanomatériaux d'intérêt industriel.

Les cinétiques de dépôt par EPD ont été simulées à travers un premier modèle par éléments finis et comparées à des retours d'expériences tant sur les suspensions monodisperses de

nanoparticules de silice que sur des suspensions polydisperses de matériaux d'électrodes d'intérêt industriel. Un second modèle électrochimique a permis de simuler l'évolution du pH en surface d'électrode en régime pulsé et d'apporter une meilleure compréhension du procédé. L'hypothèse d'un mécanisme étendu de la théorie DLVO incluant une diminution du pH résultant de l'oxydation de l'eau a été mise en évidence dans le domaine des basses fréquences du régime pulsé. De plus, il a été montré que cette acidification peut être limitée en diminuant la valeur du rapport cyclique, donc en augmentant la période de relaxation du potentiel en régime pulsé, et en opérant à hautes fréquences ($f > 1000$ Hz).

Finalement, une attention particulière a été portée sur la fissuration des dépôts qui intervient au cours de l'étape de séchage. L'utilisation de suspensions modèles polydisperses ou de conditions de séchage à humidité relative élevée ont permis d'améliorer la qualité des dépôts sans pour autant éliminer les fissures. En revanche, la résorption partielle des fissures a été observée en incorporant un polyélectrolyte anionique (la gomme xanthane) non adsorbé en surface des nanoparticules de silice ou un polymère neutre (le polyéthylène glycol, PEG) ayant une forte affinité pour la silice.

Title: Understanding and Optimizing of Electrophoretic Deposition Process in Pulsed Mode in Aqueous Medium of Model Nanoparticles and of Nanomaterials of Industrial Interest

Keywords: Electrophoretic Deposition (EPD), Colloidal Suspension, Ceramics, Silica, LMO, LTO, Numerical Simulation

Abstract: This thesis work is part of an industrial issue aiming to achieve micrometer-thick deposits of lithium battery electrode materials by electrophoretic deposition. Due to constraints related to the large-scale use of organic solvent suspensions of ceramic materials, the EPD (ElectroPhoretic Deposition) process considered in the context of this work involves colloidal suspensions of nanoparticles in an aqueous medium, as well as pulsed polarization to limit the harmful water electrolysis phenomenon in obtaining dense deposits.

The objective of this study is to optimize the EPD process in terms of deposition yield and quality, using model suspensions of silica nanoparticles. Thus, the synthesis conditions of these particles obtained by the Stöber approach, were optimized to get geometric and physico-chemical characteristics (zeta potential, isoelectric point) very similar to the industrial materials of interest.

The deposition kinetics by EPD were simulated through a first finite element model and compared to experimental data on both monodisperse silica nanoparticle suspensions

and polydisperse suspensions of industrial electrode materials. A second electrochemical model allowed simulating the evolution of pH at the electrode surface in pulsed mode and providing a better understanding of the process. The hypothesis of an extended mechanism of the DLVO theory including a decrease in pH resulting from water oxidation was highlighted in the low-frequency range of the pulsed regime. Furthermore, it was shown that this acidification can be limited by decreasing the duty cycle, thus increasing the relaxation period of the potential in pulsed mode, and operating at high frequencies ($f > 1000$ Hz).

Finally, particular attention was focused on the cracking of deposits that occurs during the drying stage. The use of polydisperse model suspensions or drying conditions at high relative humidity improved the quality of the deposits without eliminating the cracks. However, incorporating an anionic polyelectrolyte (xanthan gum) that is not adsorbed on the surface of silica nanoparticles or a neutral polymer (polyethylene glycol, PEG) having a high affinity for silica induced a partial decrease of the cracks.