

N° Ordre : 49-2002

## UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences  
Ecole Doctorale Sciences Technologie Santé

### THESE

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Limoges**

Spécialité : Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

**Séverine LEBRETTE**

Le 14 novembre 2002

---

## **Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux**

### **Elaboration de couches céramiques par électrophorèse**

---

**Directeur de thèse** : M. Pierre ABELARD

### **Jury**

<b>Présidente</b>	Mme Agnès SMITH, Professeur (GEMH, Limoges)
<b>Rapporteurs</b>	M. Alain FOISSY, Professeur (Université de Franche-Comté, Besançon) M. Nicolas LEQUEUX, Maître de Conférence (ESPCI, Paris)
<b>Examineurs</b>	M. Pierre ABELARD, Professeur (SPCTS, Limoges) M. Jean-François BAUMARD, Professeur (SPCTS, Limoges) Mme Cécile PAGNOUX, Maître de Conférence (SPCTS, Limoges)
<b>Membre invité</b>	Mme Sandrine BELORGEOT (Thomson Multimédia, Genlis)



# *Remerciements*

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle à Limoges.

Au cours de ces travaux, j'ai été encadrée par M. Pierre ABELARD (professeur à l'ENSCI) et Mme Cécile PAGNOUX (maître de Conférence à l'ENSCI) avec efficacité et disponibilité. Je tiens à les remercier pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances scientifiques et de leurs conseils.

Je remercie Mme Agnès SMITH (professeur à l'ENSCI) qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à M. Alain FOISSY (professeur à l'Université de Franche-Comté) et M. Nicolas LEQUEUX (maître de Conférence à l'ESPCI) pour avoir accepté de juger ce travail et pour les discussions constructives dont ils ont bien voulu me faire profiter.

Je m'adresse également à M. Jean-François BAUMARD (professeur et directeur du SPCTS) et à Mme Sandrine BELORGEOT de la société THOMSON MULTIMEDIA que je remercie d'avoir bien voulu participer au jury de ma soutenance.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'ENSCI pour son aide technique ainsi que tous mes collègues doctorants qui ont partagé ces trois années.

Enfin, un grand merci à Christophe et à mes parents pour leur soutien de tous les instants et qui ont eux aussi contribué à leur façon à l'aboutissement de cette thèse.



# SOMMAIRE

<b>Introduction : Présentation de l'étude</b>	<b>9</b>
<b>I) Le procédé d'électrophorèse</b>	<b>11</b>
1) Principe et avantages	11
2) Applications	12
<b>II) Le matériau déposé : le dioxyde de titane</b>	<b>13</b>
1) Préparation de la poudre de $TiO_2$	13
2) Propriétés et utilisations	14
<b>III) Objectif de l'étude</b>	<b>15</b>
<b>IV) Plan de l'étude</b>	<b>17</b>
<b>V) Bibliographie</b>	<b>18</b>
<b>Chapitre I : Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieu aqueux</b>	<b>21</b>
<b>I) Stabilité des suspensions</b>	<b>23</b>
1) Charges de surface des oxydes dans l'eau	23
2) Description de l'interface oxyde / solution	23
3) Théorie DLVO	26
4) Le potentiel zêta	28
<b>II) Caractérisation de la poudre de <math>TiO_2</math> dans l'eau</b>	<b>28</b>
1) Solubilité de la poudre de $TiO_2$ dans l'eau	30
2) Dispersion de la poudre de $TiO_2$ en milieu aqueux par une base forte	30
<b>III) Influence de l'ajout de dispersants</b>	<b>35</b>
1) Ajout d'un électrolyte faible (tiron)	35
2) Ajout d'un polyélectrolyte ( $PMAA^-Na^+$ )	43
<b>IV) Influence de l'ajout d'éthanol</b>	<b>46</b>
1) Suspensions sans dispersant	47
2) Ajout d'un électrolyte faible (tiron)	51
3) Ajout d'un polyélectrolyte ( $PMAA^-Na^+$ )	56
4) Discussion	58
<b>V) Conclusion</b>	<b>61</b>
<b>VI) Bibliographie</b>	<b>61</b>
<b>Chapitre II : Le procédé d'électrophorèse</b>	<b>63</b>
<b>I) Protocole expérimental</b>	<b>67</b>
1) La cellule de dépôt	67
2) La source de courant	67

---

3) <i>La mesure de masse</i>	68
<b>II) Effet de l'éthanol sur l'adhérence et la cinétique de formation du dépôt</b>	<b>69</b>
1) <i>Influence de la fraction volumique de poudre</i>	72
2) <i>Influence de la nature du dispersant</i>	73
3) <i>Influence du pourcentage de dispersant (cas du tiron)</i>	76
<b>III) Compacité de la couche déposée</b>	<b>79</b>
1) <i>Principe et protocole expérimental</i>	79
2) <i>Résultats</i>	79
<b>IV) Modélisation de la cinétique de dépôt</b>	<b>83</b>
1) <i>Lois du transport - Relation de Hamaker</i>	83
2) <i>Etude de la conductivité des suspensions</i>	87
3) <i>Détermination de la mobilité des particules</i>	90
<b>V) Discussion</b>	<b>92</b>
<b>VI) Conclusion</b>	<b>95</b>
<b>VII) Bibliographie</b>	<b>96</b>
<b>Chapitre III : Phénomènes mis en jeu à l'électrode de dépôt</b>	<b>97</b>
<b>I) Notions d'électrochimie [Trémillon, 1993]</b>	<b>99</b>
1) <i>Potentiel redox [Casalot, 1993]</i>	99
2) <i>Principe de la production des réactions électrochimiques</i>	99
3) <i>Electrolyse</i>	100
4) <i>Cinétique réactionnelle</i>	100
5) <i>Etapas du mécanisme des réactions électrochimiques [Sarrazin, 1991; Bard, 2001]</i>	102
<b>II) Identification des espèces participant aux transferts de charge à l'électrode de dépôt</b>	<b>103</b>
1) <i>Protocole expérimental</i>	103
2) <i>Etude des solutions</i>	107
3) <i>Etude des suspensions</i>	114
<b>III) Compréhension des transports de matière mis en jeu à courant constant</b>	<b>117</b>
1) <i>Protocole expérimental</i>	117
2) <i>Résultats</i>	117
<b>IV) Compréhension des phénomènes de relargage des contre-ions</b>	<b>123</b>
1) <i>Problématique</i>	123
2) <i>Protocole expérimental</i>	126
3) <i>Résultats</i>	126
4) <i>Interprétation</i>	128
<b>V) Conclusion</b>	<b>132</b>
<b>VI) Bibliographie</b>	<b>133</b>
<b>Chapitre IV : Caractérisation des échantillons séchés et frittés</b>	<b>135</b>

<b>I) Observation des échantillons après séchage</b>	<b>137</b>
1) <i>Etat de surface des dépôts</i>	137
2) <i>Résistance à la fissuration</i>	137
3) <i>Observation des défauts</i>	139
4) <i>Conclusion</i>	140
<b>II) Porosité des échantillons</b>	<b>140</b>
1) <i>Consolidation des échantillons</i>	141
2) <i>Technique de porosimétrie au mercure</i>	143
3) <i>Résultats</i>	143
4) <i>Conclusion</i>	148
<b>III) Microstructure des échantillons frittés</b>	<b>149</b>
1) <i>Protocole expérimental</i>	150
2) <i>Résultats</i>	151
<b>IV) Conclusion</b>	<b>152</b>
<b>V) Bibliographie</b>	<b>152</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>153</b>
<b>Annexe : Techniques expérimentales pour l'étude des suspensions</b>	<b>159</b>
<b>I) Caractérisation des poudres</b>	<b>161</b>
1) <i>Densité de la poudre</i>	161
2) <i>Surface spécifique de la poudre</i>	161
3) <i>Distribution granulométrique de la poudre</i>	161
<b>II) Préparation des suspensions</b>	<b>162</b>
1) <i>Différents produits utilisés</i>	162
2) <i>Protocole de dispersion de la poudre de TiO<sub>2</sub> en milieu aqueux</i>	163
<b>III) Caractérisation des suspensions</b>	<b>164</b>
1) <i>Adsorption du dispersant</i>	164
2) <i>Solubilité de la poudre</i>	166
3) <i>Mesure du potentiel zêta des particules</i>	166
4) <i>Mesure de la charge de surface des particules</i>	170
5) <i>Caractérisation rhéologique des suspensions</i>	171
<b>IV) Bibliographie</b>	<b>174</b>





## *Introduction : Présentation de l'étude*

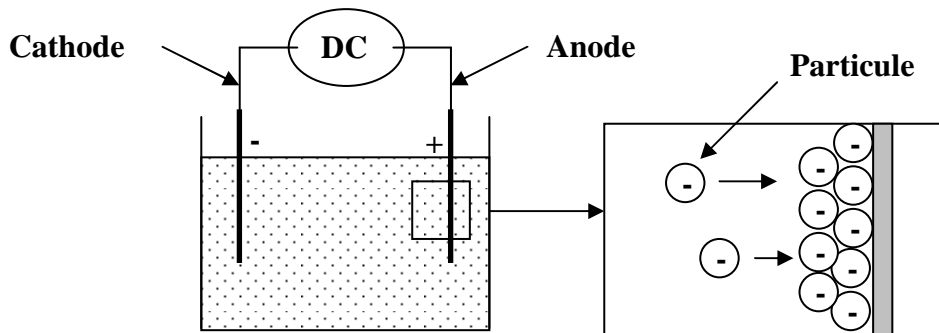


L'électrophorèse est un procédé de mise en forme de matériaux massifs et de revêtements sur substrats. Il repose sur le déplacement de particules chargées au sein d'une suspension sous l'application d'un champ électrique et leur dépôt sur l'électrode de signe opposé immergée dans le bain électrophorétique. Ses nombreux avantages (flexibilité, simplicité, faible coût) favorisent son développement dans le milieu industriel. La mise en évidence, par le scientifique indien Bose, du déplacement de particules chargées, en suspension dans un liquide, sous l'action d'un champ électrique remonte au milieu du XVIII<sup>ème</sup> siècle. En 1809, Ruess observe également la migration de particules d'argiles sous le même effet. Mais la première utilisation de l'électrophorèse pour réaliser des dépôts est beaucoup plus récente. En 1933, Harsanyi effectue une polarisation cathodique du platine pour y déposer du tungstène et de la thorie [Harsanyi, 1933]. Actuellement, c'est une technique largement utilisée dans l'industrie. De nombreux matériaux peuvent ainsi être déposés : métaux [Honorat, 1992], polymères [Dobrova, 1993], céramiques (§ I.2.). Les travaux présentés ici concernent la mise en œuvre de cette technique à partir de systèmes aqueux car l'eau présente un grand intérêt du fait de son faible coût en comparaison avec les solvants organiques qui, de plus, sont nocifs vis-à-vis de l'environnement. Cependant, le passage d'un courant électrique dans un milieu aqueux entraîne l'apparition de l'électrolyse de l'eau, générant des dégagements gazeux au niveau des deux électrodes et conduisant à la formation de défauts au sein du dépôt formé par électrophorèse.

## **I) LE PROCÉDÉ D'ÉLECTROPHORÈSE**

### **1) Principe et avantages**

Cette technique repose sur le déplacement des particules chargées d'une suspension sous l'application d'un champ électrique. Les particules se concentrent au voisinage de l'électrode de signe opposé à leur charge et s'y déposent (schéma 1). La formulation de suspensions stables est nécessaire à l'obtention de dépôts denses et homogènes. Une étape de frittage est indispensable pour consolider et densifier la couche obtenue par électrophorèse. L'épaisseur du dépôt est modulable de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques mm par l'ajustement de l'amplitude du champ électrique et de son temps d'application. La réalisation de pièces de forme complexe est également possible en adaptant la géométrie de l'électrode de dépôt.



*Schéma 1 : Schéma de principe de l'électrophorèse*

Cette technique ne nécessite qu'un générateur de courant et une cellule de travail dans laquelle sont placées la suspension et les électrodes. Cette simplicité de mise en œuvre et son faible coût confèrent à ce procédé des avantages majeurs pour les industriels et suscitent donc un vif intérêt pour son développement et son amélioration.

## 2) Applications

L'électrophorèse est utilisée en milieu aqueux dans le secteur des céramiques traditionnelles pour l'émaillage [Bassoul, 1971] et la fabrication de sanitaires [Mihailescu, 1981]. L'utilisation de suspensions relativement peu concentrées et de moules métalliques à durée de vie longue, le haut degré d'adhérence permettant un procédé séquentiel (dépôt, rinçage, séchage, frittage), ainsi que la réduction du temps de production et l'augmentation du niveau d'automatisation ont fortement favorisé le développement de cette technique. Les effets des réactions électrochimiques peuvent le plus souvent être négligés au regard des marges de tolérance de ces matériaux. Dans le cas contraire, ces problèmes ont été résolus par l'utilisation de moules adéquats (par exemple substrats poreux en graphite).

L'électrophorèse est également mise en œuvre dans le secteur des céramiques techniques, essentiellement à partir de solvants organiques. Le procédé permet l'élaboration de revêtements modifiant les propriétés initiales du substrat. Dans l'industrie automobile, l'électrophorèse est utilisée pour l'application de peintures [Calmes, 1995] et a été développée plus généralement pour la protection des métaux contre la corrosion [Cabot, 1997]. Cette technique est largement utilisée en électronique : revêtement de filament de tungstène par de l'alumine [Mizuguchi, 1983], passivation de jonctions de transistors par un dépôt de verre [Shimbo, 1985], dépôts de films isolants et diélectriques [Zhang, 2000; Hosseinbabaie, 2000]. Elle est également mise en œuvre dans l'industrie des semi-conducteurs [Lindner,

**1992]** et des supraconducteurs [**Huang, 1999**]. Dans le domaine des biomatériaux, le dépôt de films céramiques sur les prothèses métalliques assure leur biocompatibilité [**Hayashi, 1999; Zhitomirsky, 1997**]. Actuellement, de nombreuses études sont menées pour appliquer ce procédé à la mise en forme de piles à combustibles de type SOFC [**Basu, 2001; Will, 2001; Ferrari, 2001; Chen, 2001; Ishihara, 1996**].

L'électrophorèse est aussi adaptée à la mise en forme de pièces massives : radômes en alumine [**Andrews, 1969**], membranes poreuses en alumine [**Chen, 1999**], fibres creuses pour l'électronique et le médical [**Zhitomirsky, 1998**]. Elle permet également de réaliser des dépôts composites. Des pièces de zircone contenant des whiskers de carbure de silicium aux propriétés mécaniques renforcées ont ainsi pu être fabriquées [**Zhang, 1994**]. Vandeperre a co-déposé de façon homogène du carbure de silicium et des ajouts de frittage (carbone et carbure de bore) [**Vandeperre, 1997**]. La mise en forme de matériaux lamellaires de résistance mécanique accrue, tels que YSZ / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [**Sarkar, 1992, 1993a et 1994; Nicholson, 1993**] et SiC / graphite [**Vandeperre, 1998**], est réalisable par cette technique. Les couches de composition différente sont déposées les unes après les autres en changeant la suspension contenue dans la cellule. Des matériaux à gradient fonctionnel peuvent également être élaborés en modifiant progressivement la composition de la suspension du bain électrophorétique [**Sarkar, 1993b**].

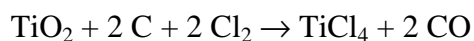
Cette technique permet aussi l'infiltration d'une structure poreuse (préforme) par un matériau matriciel pour l'élaboration de composites à matrice céramique [**Kaya, 2000**].

## **II) LE MATÉRIAU DÉPOSÉ : LE DIOXYDE DE TITANE**

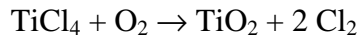
### **1) Préparation de la poudre de TiO<sub>2</sub>**

Dans les matières premières, le titane est le plus souvent associé au fer. L'ilménite, oxyde mixte de type (TiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), constitue le minerai principal de titane. Il contient 30 à 70% de TiO<sub>2</sub>. Le rutile, contenant 93 à 96% de TiO<sub>2</sub>, est plus rare.

Il existe deux procédés de fabrication industrielle. Le plus ancien est le procédé sulfurique utilisant des ilménites pauvres ou des laitiers sidérurgiques. En 1960, la société DuPont de Nemours a mis au point le procédé au chlore qui utilise des minerais riches en TiO<sub>2</sub> [**Vignes, 1998**]. L'extraction du titane à partir du minerai est réalisée par carbochloration vers 800 - 1000°C, selon la réaction :



Le chlorure de titane gazeux est condensé puis purifié par distillation. L'oxyde de titane est ensuite obtenu vers 1400°C, par oxydation, selon la réaction :



La moitié de la production annuelle mondiale est obtenue par cette technique. Elle est notamment mise en œuvre par Kerr Mc Gee pour l'élaboration de la poudre de rutile TR-HP 2 utilisée dans cette étude.

L'anatase est la phase cristalline stable à basse température alors que le rutile est la phase stable à haute température. La transition anatase / rutile est irréversible et elle est observée dans un intervalle de température variant de 400 à 1000°C selon la pureté, la taille des particules et l'histoire du matériau [Byun, 1996]. Ainsi, le procédé au chlore, utilisant une température élevée, ne conduit qu'à la formation de la phase cristalline rutile. Il existe également une phase métastable, la brookite [Pascal, 1963].

## **2) Propriétés et utilisations**

Au regard de la nature de la phase cristalline de la poudre TR-HP 2 étudiée, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux propriétés du rutile. C'est sous cette phase que le dioxyde de titane présente les meilleures propriétés diélectriques et optiques. La maille du rutile est quadratique, les paramètres physiques (indice optique, permittivité diélectrique) ont donc des valeurs différentes selon l'axe de la structure considéré. Dans ce paragraphe, nous prendrons en compte leurs valeurs moyennes associées au matériau céramique.

Le rutile se caractérise par une largeur de bande interdite étendue (3,2 eV) et n'absorbe donc la lumière visible à aucune longueur d'onde. Il a un indice de réfraction élevé (2,7 à 590 nm pour une poudre) et présente donc pour le spectre de la lumière visible un fort coefficient de diffusion. Ainsi, 96% de la lumière incidente est réfléchi [Vignes, 1998]. De par ses propriétés, le dioxyde de titane a supplanté les pigments blancs anciennement utilisés dans les secteurs de la papeterie, de l'émaillage et de la peinture. Dans l'industrie automobile, il apporte ses propriétés d'opacité, de brillance, de blancheur ainsi que son pouvoir couvrant et de résistance aux chocs aux peintures électrodéposables. Son utilisation peut donc s'étendre jusqu'aux couches de finition des carrosseries [Calmes, 1995]. Des utilisations sont également à noter dans les écrans solaires en cosmétique et dans le bitume de routes sous tunnel pour éclaircir la chaussée [Vignes, 1998]. Grâce à la valeur élevée de son indice de réfraction, il est également utilisé pour la mise au point de guides d'ondes, de couches anti-reflet, de miroirs [Boch, 2001].

Le rutile a une permittivité diélectrique relative élevée ( $\epsilon_r = 110$  dans le domaine radiofréquence). Il est donc utilisé dans la fabrication de condensateurs [Boch, 2001; Goodman, 1991]. La largeur de bande interdite élevée (3,2 eV) à température ambiante explique le caractère isolant du matériau stœchiométrique. Toutefois, le rutile peut être rendu semi-conducteur par réduction des ions  $Ti^{4+}$  en  $Ti^{3+}$ , libérant ainsi des électrons, sous l'effet d'une élévation de température, d'une diminution de la pression partielle d'oxygène ou de l'introduction de dopants [Cauville, 1952]. Grâce à ses propriétés de semi-conductivité, le dioxyde de titane a été mis en œuvre pour des applications photocatalytiques de purification et de traitement de l'air et de l'eau [Kato, 1994].

Grâce à ses propriétés d'inertie chimique, le dioxyde de titane constitue un matériau très intéressant pour la fabrication de membranes d'ultrafiltration [Larbot, 1989]. De plus, suffisamment hydraté, c'est-à-dire présentant des groupements Ti-OH à la surface de ses particules, il peut se lier à l'os lorsqu'il est placé dans le corps humain. Cette propriété associée à son inertie chimique devrait favoriser son développement en tant que biomatériau [Boch, 1991].

La mise en suspension du dioxyde de titane en milieu aqueux a déjà été réalisée au laboratoire [Bach, 1995; Pagnoux, 2002]. Ces premiers résultats ajoutés aux propriétés et nombreuses applications de cet oxyde en industrie, notamment en tant que pigment dans les peintures électrodéposables, nous l'ont fait choisir comme matériau modèle de cette étude.

### III) OBJECTIF DE L'ÉTUDE

Le développement de suspensions adaptées à l'électrophorèse nécessite la présence de particules à fort potentiel zêta pour assurer leur stabilité. De plus, l'établissement d'un flux de matière élevé au cours du procédé exige que les particules présentent une forte mobilité et que la suspension se caractérise par une viscosité et une conductivité ionique faibles [Van Der Biest, 1999; Moreno, 2000a]. Ces conditions sont primordiales lors du choix du solvant. L'eau présente une permittivité diélectrique relative élevée ( $\epsilon_r = 78$ ), permettant aux particules en suspension d'acquérir facilement une charge. De plus, sa faible viscosité, de l'ordre de 0,9 mPa.s, favorise la mobilité des particules. Son coût est moindre et ses effets sur l'environnement beaucoup moins nocifs que ceux des solvants organiques, avantages non négligeables pour l'industrie. Toutefois, l'utilisation de l'eau présente un inconvénient qui a, jusqu'à maintenant, favorisé l'emploi de solvants organiques [Vandeperre, 1998]. Des

réactions électrochimiques (électrolyse de l'eau) apparaissent aux électrodes lorsqu'elles sont traversées par un courant. Elles génèrent la formation de dioxygène à l'anode et de dihydrogène à la cathode qui peuvent être retenus dans le dépôt sous forme de bulles et être à l'origine de défauts au sein des couches déposées [Hirata, 1991; Fisher, 1995]. De plus, l'utilisation d'électrodes métalliques favorise la dégradation des revêtements céramiques en raison des réactions galvaniques. En effet, le potentiel de corrosion du métal est rapidement atteint et cela facilite l'oxydation des électrodes et la migration des impuretés métalliques à travers la suspension. Dans la plupart des cas, ces impuretés sont retenues dans le dépôt et forment des hétérogénéités ou de la porosité résiduelle et elles dégradent ainsi les propriétés attendues [Moreno, 1999; Ferrari, 2001]. Ces effets peuvent être négligés dans les céramiques traditionnelles mais les défauts introduits sont significatifs pour les céramiques techniques. Ces phénomènes ont donc incité de nombreux chercheurs et industriels à préférer des solvants organiques.

Plusieurs solutions ont été proposées pour limiter les défauts dus à la présence d'eau.

- 1) La première consiste à modifier la nature des électrodes. L'utilisation d'électrodes poreuses permet de minimiser l'emprisonnement des bulles au sein du dépôt [Sarkar, 1996]. Des études ont également porté sur l'emploi d'électrodes non métalliques en graphite et d'électrodes en zinc passifiées par oxydation [Mihailescu, 1991]. Cette solution n'est envisageable que pour la mise en forme de matériaux massifs et non pour le revêtement de substrats.
- 2) L'électrolyse de l'eau peut être minimisée en contrôlant la densité du courant appliqué [Ferrari, 1997]. La diminution du champ électrique permet, si le potentiel de corrosion du métal n'est pas atteint, d'éviter la dégradation de l'électrode. Mais la diminution du champ électrique s'accompagne aussi d'un fort ralentissement de la cinétique de dépôt.
- 3) Enfin, un autre moyen de contrôler l'uniformité des dépôts peut être de modifier la composition des suspensions [Ferrari, 2001; Moreno, 2000b]. Les compétences du laboratoire dans le domaine de la formulation des suspensions nous ont orientés vers cette dernière option. L'objectif de cette étude est de développer des systèmes aqueux performants pour l'électrophorèse. Les problèmes liés à l'électrolyse du solvant étant évités en milieu organique, un solvant mixte eau / alcool a été utilisé pour la préparation des suspensions en limitant au maximum le pourcentage d'alcool. La mise en œuvre de mélanges contenant en majorité de l'eau permettrait en effet de diminuer le coût et les effets nocifs sur l'environnement par rapport à l'utilisation de milieux exclusivement organiques.



## **IV) PLAN DE L'ÉTUDE**

L'électrophorèse en milieu aqueux est une technique prometteuse pour les céramiques avancées. La simplicité du procédé et la capacité de déposer des céramiques, telles que le dioxyde de titane, ouvrent de grandes perspectives dans les domaines des électrocéramiques, des céramiques structurales ou des revêtements protecteurs sur métaux. Mais des efforts restent à faire pour limiter l'électrolyse de l'eau. Dans ce but, nous avons choisi d'utiliser des systèmes aqueux contenant un faible pourcentage d'alcool.

La stabilité des suspensions, facteur déterminant pour l'obtention de dépôts denses et homogènes, a été étudiée dans une première partie. La dispersion de la poudre de  $\text{TiO}_2$  en milieu aqueux a été réalisée grâce à des additifs. Trois molécules ont été successivement mises en œuvre : la base forte  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ , le sel de sodium de l'acide 4,5-dihydroxy-1,3-benzène disulfonique  $(\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_3^-)_2(\text{Na}^+)_2)$  appelé commercialement le tiron et un polyélectrolyte, le sel de sodium de l'acide polyméthacrylique  $(\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+)_n$ . Les mesures d'adsorption à la surface des particules d'oxyde, ainsi que l'analyse des propriétés électrocinétiques et rhéologiques des suspensions ont constitué des méthodes de choix pour caractériser ces systèmes. L'influence de l'éthanol, en tant que co-solvant, sur la stabilité des suspensions a ensuite été étudiée.

Dans un deuxième temps, ces systèmes suspensifs ont été utilisés pour mettre en œuvre le procédé d'électrophorèse. La formulation des suspensions ainsi que les conditions électriques ont été ajustées pour optimiser la cinétique de dépôt et l'adhérence des couches électrodéposées sur le substrat. Cette étude a été réalisée en mesurant la masse déposée au cours du temps. En confrontant ces résultats avec les valeurs prévues par la loi de Hamaker, équation adoptée comme base de la cinétique d'électrophorèse, nous avons pu déterminer la valeur de la mobilité des particules. De plus, la comparaison des mesures effectuées in situ et après séchage nous a permis d'estimer la compacité des dépôts.

La troisième partie a été consacrée aux phénomènes se produisant à l'électrode et appartenant au domaine d'étude de l'électrochimie. L'identification des espèces à l'origine des transferts de charge a été réalisée par voltampérométrie cyclique. Quant à la compréhension des phénomènes de transports de matière, elle s'est faite à partir des mesures de l'évolution de la surtension à l'électrode de dépôt par potentiométrie ainsi que des mesures de la résistance de la suspension par un analyseur d'impédance complexe.

Enfin, la dernière partie, reflétant l'aboutissement de la mise en œuvre du procédé, a été consacrée à la caractérisation des couches céramiques obtenues à travers l'étude de la porosité et de la microstructure des échantillons séchés et frittés.

## V) BIBLIOGRAPHIE

- [**Andrews, 1969**] : The forming of ceramic bodies by electrophoretic deposition - J.M. ANDREWS, A.H. COLLINS, D.C. CORNISH, J. DRACASS - *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **12** 211-229 (1969)
- [**Bach, 1998**] : Etude de la dispersion en fréquence de la conductivité électrique de suspensions céramiques concentrées - G. BACH - *Thèse soutenue le 22 décembre 1998 - Université de Limoges*
- [**Bassoul, 1971**] : Emaillage de tôles d'acier par électrophorèse - P. BASSOUL, G. STRICHER - *L'industrie céramique*, N° **646** 895-899 (1971)
- [**Basu, 2001**] : Fabrication of dense zirconia electrolyte films for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition - R.N. BASU, C.A. RANDALL, M.J. MAYO - *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [1] 33-40 (2001)
- [**Boch, 2001**] : Propriétés et applications des céramiques - P. BOCH - *Hermès Science Publication* (2001)
- [**Byun, 1997**] : Anatase-to-rutile transition of titania thin films prepared by MOCVD - C. BYUN, J.W. JANG, L.T. KIM, K.S. HONG, B.W. LEE - *Mat. Res. Bull.*, **32** [4] 431-440 (1997)
- [**Cabot, 1997**] : Etudes pour l'élaboration par électrophorèse de films anticorrosion à base de silice - B. CABOT - *Thèse soutenue le 22 décembre 1997 - Université de Besançon*
- [**Calmes, 1995**] : Comportement de l'oxyde de titane dans la cataphorèse - N. DE CALMES - *Thèse soutenue le 12 septembre 1995 - Université de Lille*
- [**Cauville, 1952**] : Contribution à l'étude des céramiques à base d'oxydes de titane - R. CAUVILLE - *Thèse soutenue à l'Université de Paris* (1952)
- [**Chen, 1999**] : Electrophoretic deposition forming of porous alumina membranes - C.Y. CHEN, S.Y. CHEN, D.M. LIU - *Acta Mater.*, **47** [9] 2717-2726 (1999)
- [**Chen, 2001**] : Preparation of yttria-stabilized zirconia (YSZ) films on  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  (LSM) and LSM-YSZ substrates using an electrophoretic deposition (EPD) process - F. CHEN, M. LIU - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 127-134 (2001)
- [**Dobрева, 1993**] : Electrodeposition cationique de polymères à partir d'émulsions aqueuses - R. DOBREVA, J. SLEDZ, F. SCHUE, J.A. ALARY - *L'actualité chimique*, 61-66 Janv / Fév 1993
- [**Ferrari, 1997**] : Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips - B. FERRARI, R. MORENO - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 549-556 (1997)
- [**Ferrari, 2001**] : Determination and control of metallic impurities in alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition - B. FERRARI, J.C. FARINAS, R. MORENO - *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [4] 733-739 (2001)
- [**Fischer, 1995**] : Preparation of ceramic micro-laminate by electrophoresis in aqueous system - R. FISCHER, E. FISCHER, G. DE PORTU, E. RONCARI - *J. Mat. Sci. Lett.*, **14** 25-27 (1995)
- [**Goodman, 1991**] : Ceramic materials for electronics : Ceramic capacitor materials - G. GOODMAN, R.C. BUCHANAN, T.G. REYNOLDS - *Marcel Dekker Inc.* (1991)

- [Harsanyi, 1933]** : E. HARSANYI - U.S. Patent N° 1897 902 (1933)
- [Hayashi, 1999]** : Effects of H<sub>2</sub>O in EtOH-H<sub>2</sub>O disperse medium on the electrophoretic deposition of CaSiO<sub>3</sub> fine powder - S. HAYASHI, Z. NAKAGAWA, A. YASUMORI, K. OKADA - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 75-79 (1999)
- [Hirata, 1991]** : Forming of alumina powder by electrophoretic deposition - Y. HIRATA, A. NISHIMOTO, Y. ISHIHARA - *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **99** [2] 108-113 (1991)
- [Honnorat, 1992]** : L'électrophorèse, une technique prometteuse pour traiter les surfaces - Y. HONNORAT, R. MORBIOLI - *Traitement thermique*, **257** 39-44 (1992)
- [Hosseinbabaie, 2000]** : Electrophoretic deposition of MgO thick films from an acetone suspension - F. HOSSEINBABAIE, B. RAISSIDEHKORDI - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 2165-2168 (2000)
- [Huang, 1999]** : Comprehensive investigation on microstructural and transport properties of electrophoretically deposited Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>/silver composite tapes with various heat treatment conditions - S.L. HUANG, D. DEW-HUGHES - *Physica C*, **319** 104-126 (1999)
- [Ishihara, 1996]** : Electrophoretic deposition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> electrolyte films in solid oxide fuel cells - T. ISHIHARA, K. SATO, Y. TAKITA - *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [4] 913-919 (1996)
- [Kato, 1994]** : Crystal structures of TiO<sub>2</sub> thin coatings prepared from the alkoxide solution via the dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid - K. KATO, A. TSUZUKI, H. TAODA, Y. TORII, T. KATO, Y. BUTSUGAN - *J. Mat. Sci.*, **29** 5911-5915 (1994)
- [Kaya, 2000]** : Electrophoretic deposition forming of nickel-coated-carbon-fiber-reinforced borosilicate-glass-matrix composites - C. KAYA, A.R. BOCCACCINI, K.K CHAWLA - *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [8] 1885-1888 (2000)
- [Larbot, 1989]** : New inorganic ultrafiltration membranes : titania and zirconia membranes - A. LARBOT, J.P. FABRE, C. GUIZARD, L. COT - *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [2] 257-261 (1989)
- [Lindner, 1993]** : Thin layer NTC semiconductor ceramics based on NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Zn<sub>z</sub>NiMn<sub>2-z</sub>O<sub>4</sub> (z = 1/3, 2/3) - F. LINDNER, A. FELTZ - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **11** 269-274 (1993)
- [Mihailescu, 1991]** : Electrophoretic behavior of ceramic sanitaryware slips - M. MIHAILESU, M. EMANDI, V. VANCEA, M. MARCU - *Interceram.*, **40** [3] 165-170 (1991)
- [Mizuguchi, 1983]** : A highly stable nonaqueous suspension for the electrophoretic deposition of powdered substances - J. MIZUGUCHI, K. SUMI, T. MUCHI - *J. Electrochem. Soc. : Electrochem. Sci. Technol.*, **130** [9] 1819-1825 (1983)
- [Moreno, 2000a]** : Effect of the slurry properties on the homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition - R. MORENO, B. FERRARI - *Mat. Res. Bull.*, **35** 887-897 (2000)
- [Moreno, 2000b]** : Advanced ceramics via EPD of aqueous slurries - R. MORENO, B. FERRARI - *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **79** [1] 44-48 (2000)
- [Nicholson, 1993]** : Electrophoretic deposition and its use to synthesize ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro-laminate ceramic/ceramic composites - P.S. NICHOLSON, P. SARKAR, X. HAUNG - *J. Mat. Sci.*, **28** 6274-6278 (1993)
- [Pagnoux, 2002]** : Suspension systems for coagulation processing - C. PAGNOUX - *J. Ceram. Proc. Res.*, **3** [1] 10-14 (2002)
- [Pascal, 1963]** : Nouveau traité de chimie minérale (tome IX) - P. PASCAL - *Masson et Cie Editeurs* (1963)

- [Sarkar, 1992] : Structural ceramic microlaminates by electrophoretic deposition - P. SARKAR, X. HAUNG, P.S. NICHOLSON - *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [10] 2907-2909 (1992)
- [Sarkar, 1993a] : Electrophoretic deposition and its use to synthesize YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro-laminate ceramic/ceramic composites - P. SARKAR, X. HAUNG, P.S. NICHOLSON - *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14** 707-717 (1993)
- [Sarkar, 1993b] : Zirconia/alumina functionally graded composites by electrophoretic deposition techniques - P. SARKAR, X. HUANG, P.S. NICHOLSON - *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [4] 1055-1056 (1993)
- [Sarkar, 1994] : Micro-laminate ceramic/ceramic composites (YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by electrophoretic deposition - P. SARKAR, O. PRAKASH, G. WANG, P.S. NICHOLSON - *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15** [5] 1019-1027 (1994)
- [Sarkar, 1996] : Electrophoretic deposition (EPD) : Mechanisms, kinetics, and application to ceramics - P. SARKAR, P.S. NICHOLSON - *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [8] 1987-2002 (1996)
- [Shimbo, 1985] : Electrophoretic deposition of glass powder for passivation of high voltage transistors - M. SHIMBO, K. TANZAWA, M. MIYAKAWA, T. EMOTO - *J. Electrochem. Soc. : Solid State Sci. Technol.*, **132** [2] 393-398 (1985)
- [Vandeperre, 1997] : Electrophoretic forming of silicon carbide ceramics - L. VANDEPERRE, O. VAN DER BIEST, F. BOUYER, J. PERSELLO, A. FOISSY - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 373-376 (1997)
- [Vandeperre, 1998] : SiC-graphite laminates shaped by EPD - L. VANDEPERRE, O. VAN DER BIEST, F. BOUYER, A. FOISSY - *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **77** [1] 53-58 (1998)
- [Van Der Biest, 1999] : Electrophoretic deposition of materials - O.O. VAN DER BIEST, L. VANDEPERRE - *Annu. Rev. Sci.*, **29** 327-352 (1999)
- [Vignes, 1998] : Données sur les principaux produits chimiques métaux et matériaux - J.L. VIGNES, G. ANDRE, F. KAPALA - *Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie / ENS de Cachan* (1997/98)
- [Will, 2001] : Electrophoretic deposition of zirconia on porous anodic substrates - J. WILL, M.K.M. HRUSCHKA, L. GUBLER, L.J. GAUCKLER - *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [2] 328-332 (2001)
- [Zhang, 1994] : Electrophoretic deposition forming of SiC-TPZ composites in a nonaqueous sol media - Z. ZHANG, Y. HUANG, Z. JIANG - *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [7] 1946-1949 (1994)
- [Zhang, 2000] : Electrophoretic deposition and characterization of micrometer-scale BaTiO<sub>3</sub> based X7R dielectric thick films - J. ZHANG, B.I. LEE - *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10] 2417-2422 (2000)
- [Zhitomirsky, 1997] : Electrophoretic deposition of hydroxyapatite - I. ZHITOMIRSKI, L. GAL-OR - *J. Mat. Sci. : Mat. Med.*, **8** 213-219 (1997)
- [Zhitomirsky, 1998] : Electrophoretic and electrolytic deposition of ceramic coatings on carbon fibers - I. ZHITOMIRSKY - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 849-856 (1998)

Chapitre I : Influence de l'éthanol sur  
la dispersion du rutile en milieu  
aqueux



## I) STABILITÉ DES SUSPENSIONS

### 1) Charges de surface des oxydes dans l'eau

Nous considérons un oxyde  $M_xO_y$ ,  $M^{(2y/x)+}$  étant le cation métallique. Le principal mécanisme à l'origine des charges de surface des particules de l'oxyde est la réaction des groupements hydroxyles M-OH présents à la surface. Leur caractère amphotère permet, selon le pH, de libérer ou de capter des protons. Les réactions d'échanges à la surface hydratée de l'oxyde sont à l'origine de l'établissement de la charge électrique superficielle, négative ou positive en fonction du pH du milieu. Ces réactions de protonation et de déprotonation se caractérisent par des constantes d'équilibre :

$$K_+^0 = \frac{[M-OH][H_s^+]}{[M-OH_2^+]}, \quad K_-^0 = \frac{[M-O^-][H_s^+]}{[M-OH]}$$

Ces constantes font intervenir  $[H_s^+]$ , la concentration locale de protons soumis au potentiel électrique  $\Psi_0$  à la surface. D'après la relation de Maxwell-Boltzmann :

$$[H_s^+] = [H^+] \exp(-e\Psi_0/kT) \text{ où } [H^+] \text{ est la concentration de protons dans la solution.}$$

La densité totale de sites de surface est égale à :  $N_s = [M-OH_2^+] + [M-OH] + [M-O^-]$ .

Un point caractéristique de l'oxyde est le pH pour lequel la charge électrique s'annule, appelé point de charge nulle (PCN). Il constitue un paramètre important pour l'étude de la stabilité des suspensions. La valeur du PCN est liée à la nature de l'oxyde et à sa structure cristalline. Elle dépend de la polarisation du groupement -OH par le cation de l'oxyde M. Un cation de charge élevée et de petite taille conduira à une surface acide et à une valeur faible du PCN. Il peut être calculé selon la relation :  $PCN = \frac{1}{2} (pK_+^0 + pK_-^0)$ . Un autre paramètre important est la valeur de  $\Delta pK = pK_-^0 - pK_+^0$ , qui caractérise la pente de la variation de charge et de potentiel en fonction du pH de part et d'autre du PCN. Plus la valeur de  $\Delta pK$  est faible, plus cette variation est rapide et plus la concentration de sites ionisés augmente rapidement. Pour des oxydes tels que l'alumine ou le titane, la valeur, comprise entre 3 et 4, est considérée comme faible. Les traitements physico-chimiques et thermiques influent également sur la valeur du PCN [Jolivet, 1994].

### 2) Description de l'interface oxyde / solution

L'ionisation de la surface des particules d'oxydes dans l'eau modifie la distribution des ions dans le liquide. Pour décrire précisément l'interface oxyde / solution, le modèle le plus

efficace reste celui de la triple couche qui prend en compte l'influence de la force ionique sur la charge électrique de surface des particules (schéma 1) [Davis, 1978].

Les groupements  $M-OH_2^+$  et  $M-O^-$  sont localisés dans un plan moyen noté 0, assimilé à la surface de la particule, où ils développent une charge moyenne  $\sigma_0$ . Certains ions présentent une affinité particulière pour la surface et développent des interactions spécifiques avec les groupements hydroxyles. Cette adsorption spécifique des ions va affecter la charge de surface de l'oxyde. Selon la force de l'interaction entre l'espèce adsorbée et la surface, il se forme des complexes à sphère externe ou interne et ces espèces sont dites physi- ou chimisorbées respectivement [Jolivet, 1994]. Des constantes d'équilibre sont associées à ces réactions de complexation et rendent compte de leur rôle dans le mécanisme de génération de la charge électrique  $\sigma_0$  :

$$K_+ = \frac{[M-OH][H_s^+][A_s^-]}{[M-OH_2^+A^-]}, \quad K_- = \frac{[M-O^-C^+][H_s^+]}{[M-OH][C_s^+]}$$

Les ions spécifiquement adsorbés sont localisés dans une première couche compacte qui constitue une zone du solvant très fortement structurée (couche de Stern). Il leur est assigné un plan moyen  $\beta$ , identifié comme le plan interne de Helmholtz (IHP), porteur de la densité de charge  $\sigma_\beta$ . La distance entre le plan IHP et le plan 0 est de l'ordre du rayon ionique des ions adsorbés. Les charges  $\sigma_0$  et  $\sigma_\beta$  sont exprimées par les relations suivantes :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} \cdot ([M-OH_2^+] + [M-OH_2^+A^-] - [M-O^-] - [M-O^-C^+])$$

$$\sigma_\beta = \frac{F}{A} \cdot ([M-O^-C^+] - [M-OH_2^+A^-])$$

où F est la constante de Faraday et A, l'aire totale des particules ( $m^2 \cdot l^{-1}$ ).

La neutralité est assurée par une seconde couche (couche diffuse de Gouy et Chapman), constituée d'ions du solvant distribués sous l'action combinée des interactions électrostatiques et de l'agitation thermique [Hunter, 1987]. Le plan dit externe de Helmholtz (OHP), de potentiel  $\psi_d$ , constitue la limite de la zone structurée du solvant. La charge de la couche diffuse s'écrit :

$$\sigma_d = \frac{F}{A} \cdot ([M-O^-] - [M-OH_2^+])$$

Le bilan de l'électroneutralité s'écrit alors :  $\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$

Les potentiels  $\Psi_0$ ,  $\Psi_\beta$  et  $\Psi_d$  sont reliés aux charges  $\sigma_0$  et  $\sigma_d$  par des capacités interfaciales. En effet, dans la partie compacte de la double couche (couche de Stern), les ions



sont supposés résider sur des plans distincts, les décroissances du potentiel entre la surface et l'IHP, et entre l'IHP et l'OHP sont donc linéaires comme à l'intérieur d'un condensateur de capacité respectivement égale à  $C_1$  et  $C_2$  :

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \sigma_0 / C_1$$

$$\Psi_d - \Psi_\beta = \sigma_d / C_2$$

$\Psi_d$  est le potentiel au niveau de l'OHP. A partir de ce plan, les ions obéissent à une loi de distribution de type Boltzman et le potentiel décroît exponentiellement avec la distance à la surface dans la couche diffuse. Dans le cas d'un électrolyte symétrique, l'expression de  $\sigma_d$  en fonction de  $\Psi_d$  est égale à :

$$\sigma_d = -\sqrt{(8\epsilon k T N_s C)} \cdot \sinh(ze\Psi_d/2kT)$$

où  $C$  est la concentration en électrolyte,  $z$  la charge de l'électrolyte,  $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu.

La zone électriquement perturbée s'étend sur une dizaine de nm. Son épaisseur dépend fortement de la concentration et de la charge des ions de l'électrolyte. Plus la charge et la concentration sont élevées, plus la couche diffuse est comprimée. L'épaisseur de la couche de Stern est appelée longueur de Debye-Hückel ( $\kappa^{-1}$ ) [Reed, 1995]. Elle s'exprime par la relation suivante :  $\kappa = [2e^2 N_A I / \epsilon k T]^{1/2}$  avec  $I$  la force ionique,  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Son ordre de grandeur est égal à quelques nm.

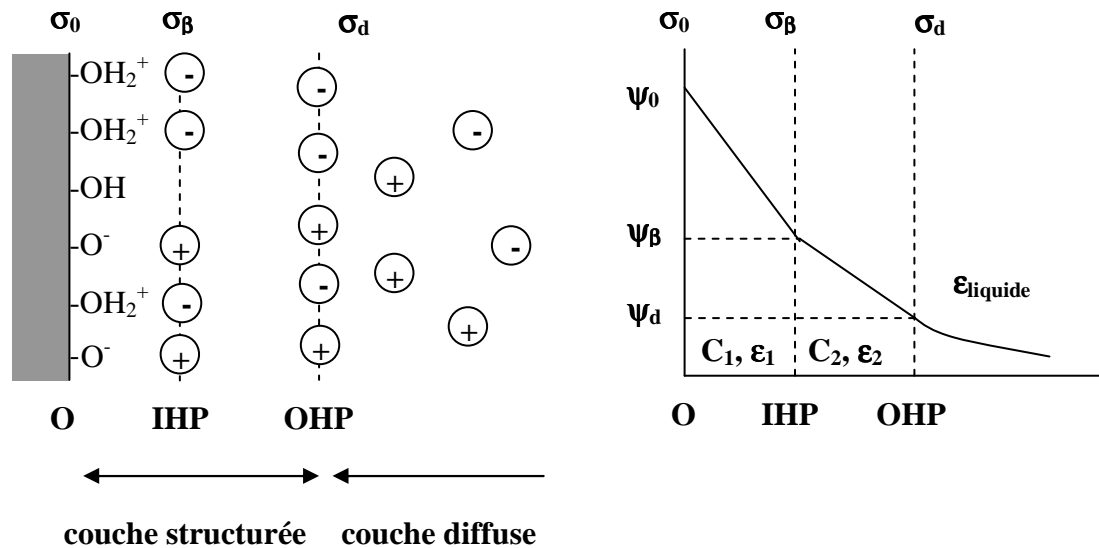


Schéma I 1 : Représentation de l'interface oxyde / solution (distribution des espèces chargées et variation du potentiel en fonction de la distance à la surface)

### 3) Théorie DLVO

La stabilité des suspensions colloïdales vis-à-vis de l'agglomération, la coagulation ou la floculation est décrite par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) [Derjaguin, 1941; Verwey, 1948]. Elle établit le bilan des forces agissant sur les particules. Elles sont de deux types. Les forces de Van Der Waals sont attractives et résultent d'interactions dipolaires au niveau moléculaire. L'énergie potentielle d'attraction dépend de la nature du matériau et du milieu de dispersion, de la taille des particules et de la distance interparticulaire. Pour des particules sphériques identiques de rayon  $a$ , dont les surfaces sont distantes de  $D$ , l'expression de Hamaker donne une estimation de ces forces attractives :

$$V_a = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right)$$

avec  $R = D + 2a$  et  $A$ , la constante effective de Hamaker.

Les forces électrostatiques résultent de l'interaction des doubles couches électriques à la surface des particules. Elles sont répulsives entre des particules de même charge. Une expression exacte n'est pas envisageable et la formule suivante traduit le mieux l'énergie de répulsion électrostatique pour de faibles potentiels de surface :

$$V_R = 2\pi\epsilon a \Psi_d^2 \ln[1 + \exp(-\kappa D)]$$

avec  $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu,  $\kappa^{-1}$  la longueur de Debye,  $\Psi_d$  le potentiel au niveau des couches de Stern qui peut être assimilé au potentiel électrocinétique  $\zeta$ .

L'énergie totale d'interaction est la somme des énergies d'attraction et de répulsion ( $V_T = V_A + V_R$ ). Elle présente en général un maximum et deux minima (schéma 2).

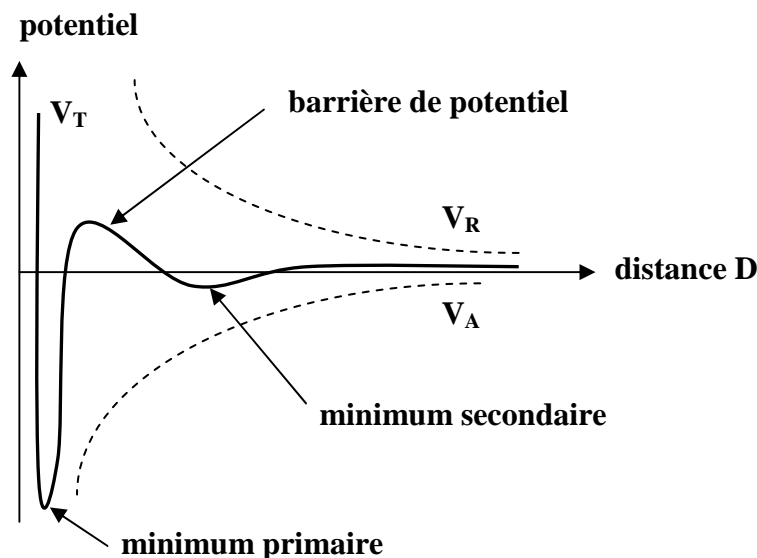


Schéma I 2 : Variation des énergies potentielles en fonction de la distance interparticulaire

Si la barrière d'énergie correspondant au maximum est assez élevée (quelques centaines de kT), les collisions entre particules ne peuvent pas fournir une énergie suffisante pour la vaincre et la suspension est alors stable. Pour des surfaces fortement chargées en présence d'électrolyte concentré, la variation de l'énergie totale présente, avant la barrière, un minimum de faible profondeur, appelé minimum secondaire. Une coagulation faible et réversible peut alors apparaître (schéma 2).

Pour une taille donnée de particules, la hauteur de la barrière dépend essentiellement des facteurs suivants :

- la concentration et la charge des ions de l'électrolyte. Leur augmentation provoque l'abaissement de  $V_R$  par diminution de la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$ .
- la constante diélectrique du milieu. L'utilisation d'un liquide à plus faible constante diélectrique va abaisser  $V_R$ .
- le potentiel électrique  $\Psi_d$  et la charge de surface. Une valeur élevée du potentiel électrique augmente  $V_R$  sans modifier  $V_A$ . Le pH du milieu, la concentration et la charge des ions adsorbés sont donc parmi les facteurs les plus influents.

La théorie DLVO a ses limites car pour certains systèmes, d'autres types d'interaction sont à considérer. Un facteur important dont elle ne tient pas compte est le phénomène d'adsorption, à la surface des particules, de longues chaînes polymériques. L'adsorption d'un polymère non ionique ou d'un polyélectrolyte à la surface du solide peut non seulement entraîner une modification du potentiel zêta, mais aussi donner lieu à une situation pour laquelle la valeur du potentiel zêta ne reflète plus l'état de dispersion. La répulsion stérique est associée à l'effet d'encombrement de ces polymères qui sont susceptibles de former une couche d'épaisseur suffisante pour empêcher les particules de s'approcher dans la distance où des forces attractives de Van Der Waals sont prédominantes. L'adsorption de polymères chargés (polyélectrolytes) conduit à un mécanisme mixte dit électrostérique. L'expression de l'énergie potentielle totale devient alors :  $V_T = V_A + V_R + V_{RS}$  où  $V_{RS}$  est le potentiel d'interaction stérique. L'énergie potentielle totale ne présente plus que le second minimum. La contribution stérique évite le contact entre particules à courte distance (ordre de quelques nm), tandis que l'existence d'une barrière de potentiel, due à la double couche, est efficace à des distances plus élevées [Koelmans, 1954 et 1955].

#### 4) Le potentiel zêta

Le potentiel zêta est défini comme le potentiel au niveau du plan de glissement quand une particule chargée est en mouvement par rapport au liquide suspensif. Le plan de glissement correspond à l'endroit où un cisaillement apparaît dans le fluide adjacent au solide quand le fluide et le solide sont en mouvement relatif. En raison de la couche d'ions adsorbés, le potentiel zêta est différent de  $\Psi_0$  et  $\Psi_\beta$ , il est souvent assimilé à  $\Psi_d$ , potentiel de la couche externe de Helmholtz. Indépendant de la force ionique, le PIE correspond au pH pour lequel le potentiel zêta s'annule c'est-à-dire lorsque la particule d'oxyde avec des espèces adsorbées n'est pas affectée par un champ électrique externe. De par sa définition, le PIE doit être distingué du PCN [Kosmulski, 1995].

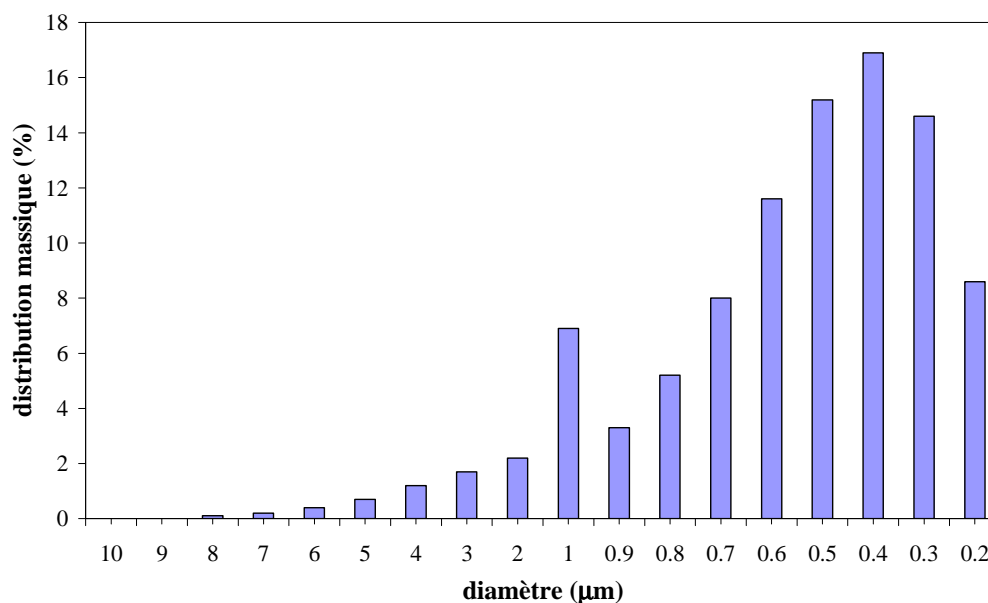
Dans cette étude, le potentiel zêta est mesuré à l'aide d'un acoustophoromètre (Matec ESA 8000). Sous l'effet d'un champ électrique alternatif de haute fréquence ( $\approx 1$  MHz) appliqué entre deux électrodes plongées dans la suspension, les particules chargées, considérées comme des sphères, se déplacent en raison de leur potentiel zêta. S'il existe une différence de densité suffisante entre le solide et le liquide, le mouvement oscillatoire des particules va conduire à la création d'une onde acoustique de même fréquence que le champ électrique appliqué. L'amplitude de cette onde sonore, appelée amplitude sonore électrocinétique ou signal ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude), est fonction de la densité de charges déplacées pour chaque particule. Son unité de mesure est le  $\text{mPa}\cdot\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$ . Le mouvement relatif des charges de surface par rapport à la particule s'effectue au niveau du plan de glissement de la double couche électrique et dépend de la valeur du potentiel à ce niveau. La mesure ESA est donc représentative de la valeur du potentiel zêta. Toutes les mesures présentées dans ce mémoire sont exprimées à travers les valeurs du signal ESA. Le système Matec utilise la théorie de O'Brien portant sur les effets acoustiques de particules sphériques dans des suspensions diluées, pour calculer le potentiel zêta à partir de la mesure ESA [O'Brien, 1988]. Les détails du calcul sont reportés en annexe.

## II) CARACTÉRISATION DE LA POUDRE DE $\text{TiO}_2$ DANS L'EAU

La poudre de  $\text{TiO}_2$  TR-HP 2 utilisée dans cette étude est commercialisée par la société Kerr Mc Gee (USA). Sa structure cristallographique est de type rutile. Sa pureté est égale à 99,7% environ. Ses teneurs en Fe et en Cl sont inférieures à 10 ppm. Les autres impuretés sont essentiellement des ions pentavalents ([Nb]  $\sim$  70 ppm, [P]  $\sim$  50 ppm). Des mesures de

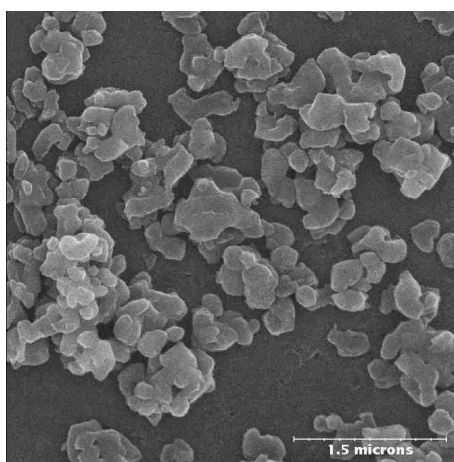
conductivité effectuées sur des suspensions obtenues par dispersion de la poudre dans l'eau ont montré que ces ions étaient peu solubles et n'affectaient donc pas la stabilité. La surface spécifique de la poudre est de  $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et sa densité de  $4,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Sa répartition granulométrique est monomodale, centrée autour d'une taille de particules de  $0,4 \mu\text{m}$  (fig. 1). Le pic observé à  $1 \mu\text{m}$  peut être attribué à la présence de quelques agglomérats constitués de 2 à 3 particules élémentaires.



**Figure I 1 : Distribution granulométrique de la poudre de  $\text{TiO}_2$  TR-HP 2**

La forme des grains de la poudre, observable au microscope électronique à balayage, est équiaxe et leur taille moyenne correspond à celle mesurée par le sédigraphe (photo 1). La forme et la taille de l'ensemble des grains sont homogènes.



**Photo I 1 : Observation de la poudre de  $\text{TiO}_2$  TR-HP 2 au MEB**

## 1) Solubilité de la poudre de $\text{TiO}_2$ dans l'eau

Des mesures de solubilité de la poudre de  $\text{TiO}_2$  ont été réalisées en fonction du pH (fig. 2).

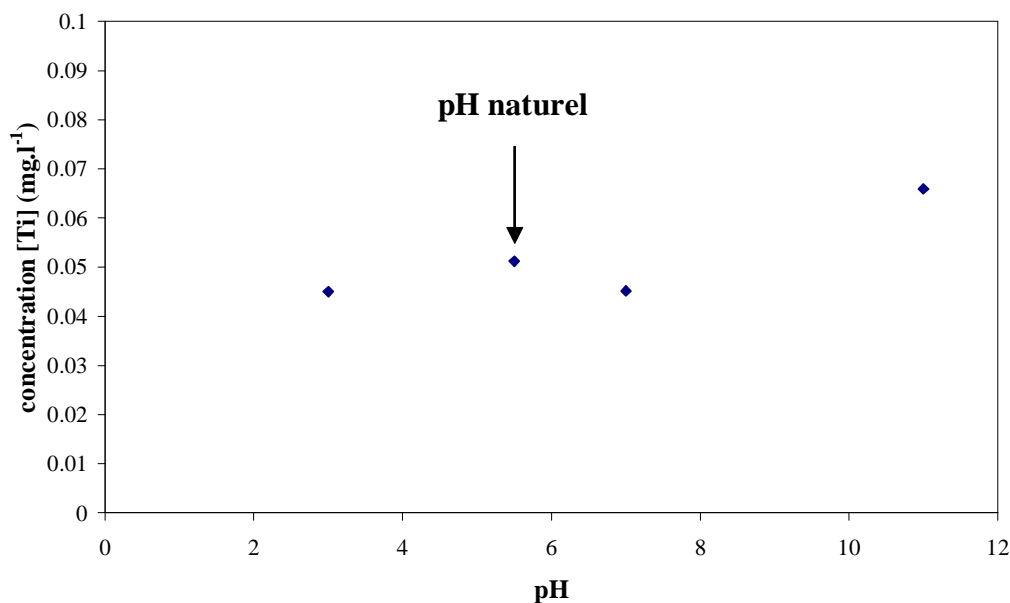


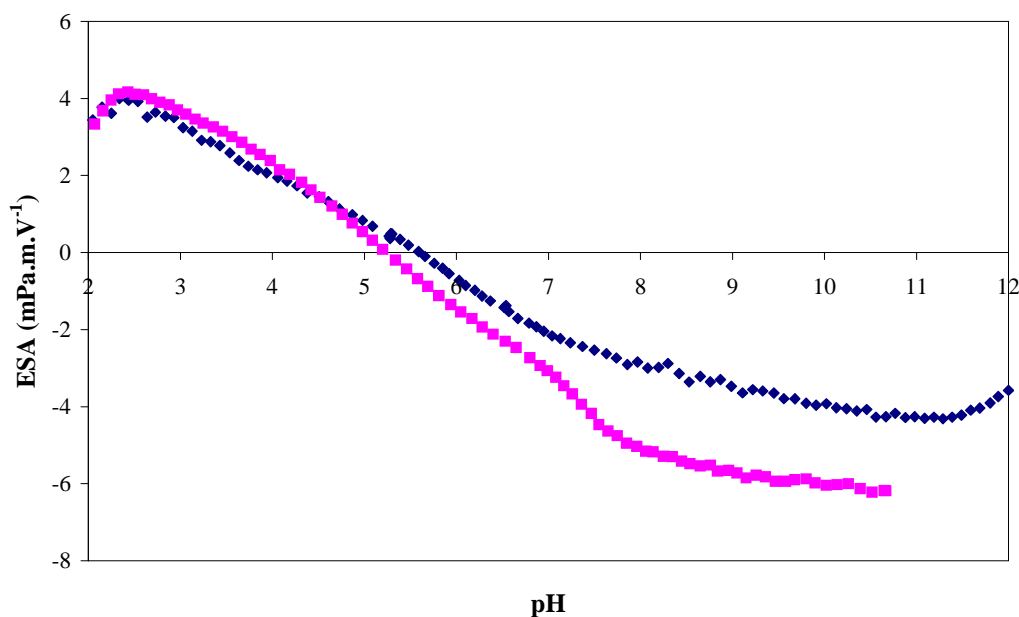
Figure I 2 : Solubilité de  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH

Des suspensions de  $\text{TiO}_2$  sont préparées par dispersion de 5 g d'oxyde dans 40 ml d'eau, la force ionique étant fixée avec  $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup> de NaCl. Le pH est fixé par ajout de HCl ou NaOH. Après un temps de mise en équilibre de 24 h, le surnageant est extrait par centrifugation. La concentration des espèces ioniques contenant l'élément titane (Ti) est obtenue par analyse élémentaire ICP. La concentration de solide dissous est très faible sur tout l'intervalle de pH ( $< 1$  mg.l<sup>-1</sup>). La poudre de  $\text{TiO}_2$  est donc très stable dans l'eau, notamment en milieu basique. La stabilité chimique de  $\text{TiO}_2$  a déjà été mise en évidence par Pascal [Pascal, 1963]. D'après Baes en revanche, en milieu acide, la dissolution du rutile entraîne la formation de l'ion  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ . A pH supérieur à 4, cette espèce n'est pas stable et s'hydrate très rapidement en  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  [Baes, 1976]. Cette solubilité en milieu acide n'a pas été vérifiée expérimentalement dans le cas de la poudre TR-HP 2.

## 2) Dispersion de la poudre de $\text{TiO}_2$ en milieu aqueux par une base forte

La variation du signal ESA, en fonction du pH, pour une suspension aqueuse contenant 3 % vol. de  $\text{TiO}_2$ , est représentée sur la figure 3, la force ionique étant fixée avec

$10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup> de NaCl. Le pH de la suspension, naturellement proche de 5, est ajusté dans un premier temps par ajout de HCl ou de NaOH. La précision de mesure du pH est de  $\pm 0,1$ .



**Figure I 3 : Représentation en fonction du pH du signal ESA d'une suspension diluée de TiO<sub>2</sub> (3 % vol.) avec ajout de HCl / NaOH (◆) ou HCl / (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH (■)**

En présence de  $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup> de NaCl, au pH naturel égal à 5,2, le signal ESA est positif et égal à 0,5 mPa.m.V<sup>-1</sup>, ce qui peut s'expliquer par la présence d'impuretés de la poudre et notamment celle des ions pentavalents (V<sup>5+</sup>, P<sup>5+</sup> et Nb<sup>5+</sup>). Le point de potentiel nul, c'est-à-dire le point isoélectrique (PIE) de la suspension, est atteint pour un pH égal à 5,6. Sur l'intervalle de pH compris entre 2,5 et 7, le signal ESA varie linéairement avec le pH par protonation et déprotonation des groupements hydroxyles de surface et atteint une amplitude maximale de 4 mPa.m.V<sup>-1</sup> pour un pH égal à 2,5. Au-delà de 7, l'augmentation en valeur absolue du signal ESA ralentit et atteint sa valeur maximale de -4 mPa.m.V<sup>-1</sup> pour un pH égal à 11. En milieu très acide (pH < 2,5) ou très basique (pH > 11,5), la valeur absolue du signal ESA décroît. Ce phénomène s'explique par la concentration élevée d'acide ou de base nécessaire à ajouter pour atteindre la valeur de pH souhaitée et donc par la forte variation de la force ionique qui en découle. En effet, lorsque le pH augmente de sa valeur naturelle à 11, la force ionique croît de 30%. En revanche, cette dernière augmente de 110% lorsque le pH varie de 11 à 12.

Le point de charge nulle PCN, par définition, se distingue du PIE. La mesure expérimentale du PCN est très délicate. Elle s'effectue par la méthode consistant à mesurer la

quantité d'acide ou de base consommée par la surface des particules au cours d'une titration acido-basique. Cette méthode permet de calculer la charge de surface due aux protons,  $\sigma_H$ , grandeur assimilable à la charge de surface  $\sigma_0$  seulement si l'électrolyte est indifférent, c'est-à-dire s'il n'a pas d'affinité spécifique avec la surface. Les courbes représentant  $\sigma_H$  en fonction du pH à différentes concentrations en électrolyte peuvent présenter un point commun d'intersection. Si l'électrolyte est indifférent, ce point correspond au PCN. Si l'électrolyte n'est pas indifférent, c'est un point de non effet de sel (PNES) [Tombacz, 2001].

La figure 4 représente la charge nette de surface due aux protons, mesurée par titration (annexe), en fonction du pH pour une suspension aqueuse contenant 3 % vol. de  $\text{TiO}_2$ , la force ionique étant fixée avec  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  mol.l<sup>-1</sup> de NaCl.

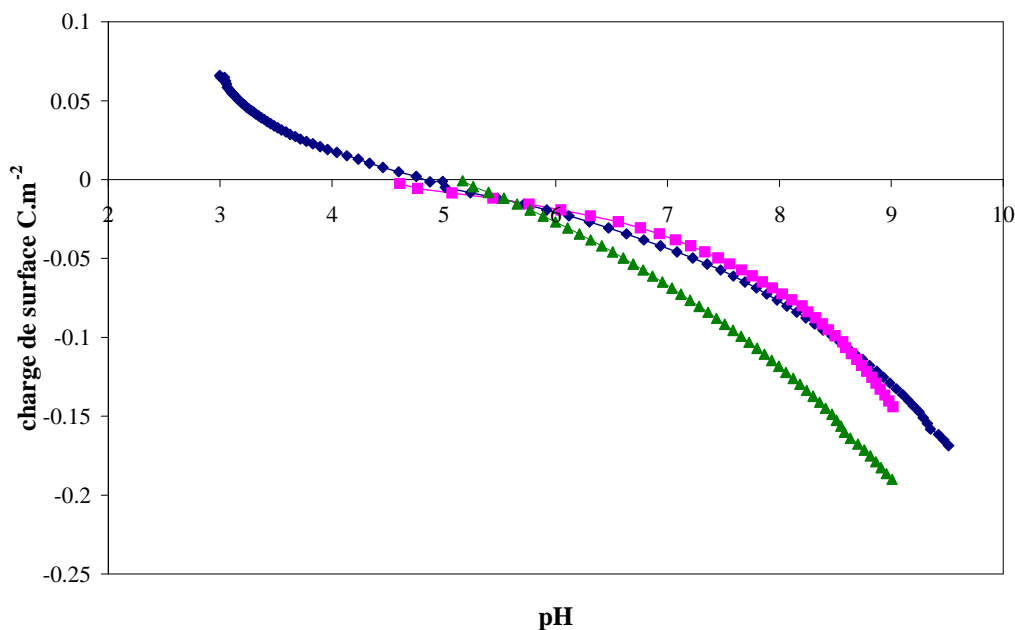


Figure I 4 : Représentation en fonction du pH de la charge de surface due aux protons d'une suspension diluée de  $\text{TiO}_2$  (3 % vol.) avec  $10^{-3}$  (■),  $10^{-2}$  (◆),  $10^{-1}$  (▲) mol.l<sup>-1</sup> de NaCl

La valeur absolue de la charge  $\sigma_H$  est plus élevée pour  $10^{-1}$  mol.l<sup>-1</sup> de NaCl que pour les concentrations plus faibles. En effet, l'écrantage de la surface par  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  favorise la protonation et la déprotonation des groupements de surface. Le pH pour lequel la charge due aux protons s'annule, augmente avec la concentration en sel de 4,6 à 5,2. Ce phénomène peut s'expliquer par une adsorption préférentielle de  $\text{Cl}^-$  par rapport à  $\text{Na}^+$  à la surface de  $\text{TiO}_2$  [Janusz, 1999]. D'autres expériences effectuées avec  $\text{NaNO}_3$ , sur l'intervalle de pH compris entre 5 et 9,5, ont montré que la nature de l'électrolyte ( $\text{NaCl}$  ou  $\text{NaNO}_3$ ) n'influe pas sur la



valeur de  $\sigma_H$ . Dans les deux cas, la valeur du point de concours des courbes à différentes concentrations en électrolyte est égale à 5,6. Pour cette valeur de pH, la surface de  $TiO_2$  est indifférente aux deux électrolytes. La valeur du PNES correspond à celle du PIE. Au regard de l'incertitude sur la mesure de pH, elle est proche des valeurs de PCN relevées dans la littérature, comprises entre 5 et 6, concernant d'autres références de poudre de  $TiO_2$  de type rutile [Reed, 1995; Hunter, 1987; Kohler, 1993; Szczypa, 1988]. Les deux électrolytes ( $NaCl$  et  $NaNO_3$ ) peuvent donc être considérés comme indifférents pour la poudre TR-HP 2 sur l'intervalle de pH compris entre 5 et 9,5 et l'adsorption préférentielle des ions  $Cl^-$  n'est pas à envisager. Le PNSE peut être assimilé au PCN.

Dans un deuxième temps, une base forte,  $(C_2H_5)_4NOH$ , a été utilisée à la place de  $NaOH$  pour étudier l'influence de la nature du contre-ion sur les propriétés électrocinétiques des suspensions de  $TiO_2$ . La variation du signal ESA en fonction du pH pour une suspension aqueuse contenant 3 % vol. de  $TiO_2$  est reportée sur la figure 3. Le PIE de la suspension est égal à 5,2, valeur inférieure à celle mesurée avec ajout de  $NaOH$ . En milieu basique (pH > 5,2), l'amplitude du signal ESA est plus élevée avec ajout de  $(C_2H_5)_4NOH$  qu'avec  $NaOH$ . L'écart entre les deux courbes s'accroît avec le pH. Pour un pH égal à 11, le signal ESA atteint  $-6 \text{ mPa.m.V}^{-1}$  avec  $(C_2H_5)_4NOH$  alors qu'il est égal à  $-4 \text{ mPa.m.V}^{-1}$  avec  $NaOH$ . De plus, l'intervalle de linéarité augmente de 2,5-7 (unité pH) dans le cas de  $NaOH$  à 2,5-8 dans le cas de  $(C_2H_5)_4NOH$ . Ces différences peuvent s'expliquer par l'effet de la nature du contre-ion sur l'écrantage des charges de surface.

L'eau liquide peut être considérée comme formant un réseau tridimensionnel désordonné de liaisons hydrogène. Le nombre de molécules d'eau participant à la solvation d'un cation augmente lorsque son pouvoir polarisant croît, c'est-à-dire lorsque sa charge augmente et que son rayon diminue. La présence d'un cation en solution se manifeste par un ordre local des molécules d'eau. Les ions de petite taille, à haute densité de charge, modifient localement la structure primitive de l'eau par la rupture de liaisons hydrogène et la réorganisation de nombreuses couches de solvant autour d'eux selon une structure complètement différente de celle qui existe dans le liquide pur. Ces ions ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ) sont dits "structurants de type I". Les ions de charge et de taille moyennes développent avec l'eau des interactions suffisamment fortes pour rompre localement les liaisons hydrogène, mais ils ne parviennent pas à immobiliser autour d'eux de nombreuses molécules de solvant. La perte de la structure primitive de l'eau n'est pas compensée par une restructuration des molécules d'eau autour de l'ion. C'est le cas des ions  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  qui sont dits

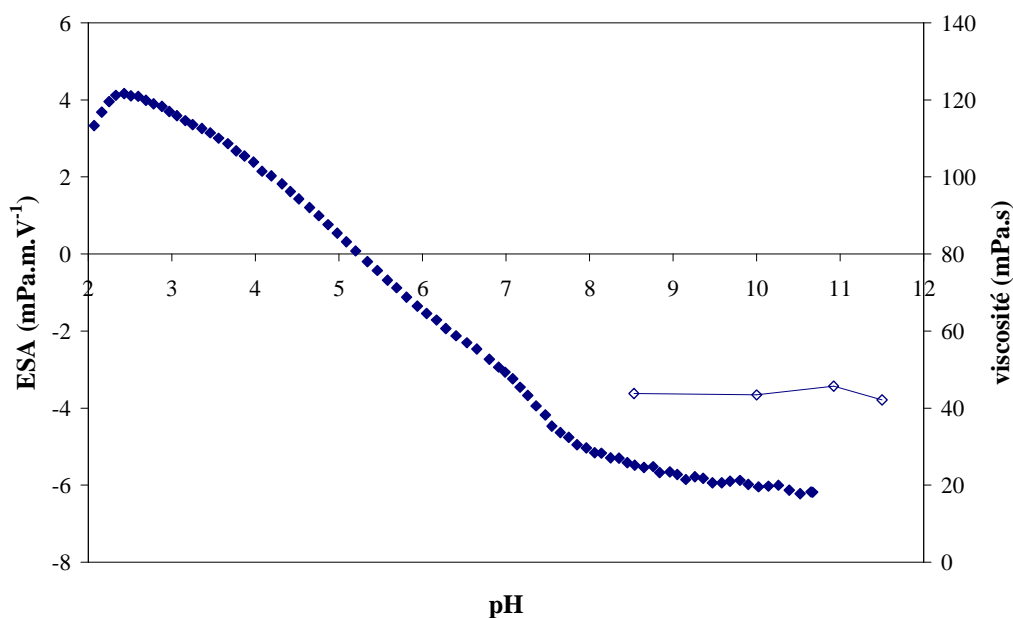
"déstructurants ou brisants". Les ions très peu polarisants tels que les cations ammonium quaternaires  $[\text{NR}_4]^+$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$ ) ne sont pas capables de briser le réseau de liaisons hydrogène de l'eau, mais ils sont incorporés dans le liquide en modifiant considérablement sa structure locale. Le liquide forme autour d'eux des cages polyédriques. Ce type d'interaction est parfois nommé interaction hydrophobe par opposition au caractère hydrophile des ions structurants de type I. Ces ions sont dits "structurants de type II".

Dans les suspensions, les forces électrostatiques non spécifiques dues à la charge de surface attirent des ions de charge opposée dans la solution (contre-ions) et repoussent ceux de même charge (co-ions). Selon la nature des contre-ions, leur interaction avec la surface est plus ou moins forte. Les ions à densité de charge relativement faible (ions brisants) ne peuvent pas pénétrer dans la couche d'eau fortement structurée au voisinage de la surface. Ce sont les ions structurants qui pénètrent le plus facilement dans la couche ordonnée du solvant car ils ont tendance à préserver l'ordre local de cette zone. Les ions alcalins, par exemple, sont adsorbés sur des surfaces d'oxyde négativement chargées selon la séquence  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{Cs}^+$ . Le rôle des contre-ions n'est pas simplement d'assurer l'électroneutralité de la dispersion. Au voisinage de la surface, ils écrantent les répulsions électrostatiques entre les groupes chargés et modifient par conséquent la charge de surface. L'atténuation par les contre-ions adsorbés dans la couche de solvation, des répulsions mutuelles entre les sites chargés, permet d'augmenter la charge de surface [Jolivet, 1994].

Dans notre étude, les contre-ions du milieu ( $\text{Na}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ ) sont attirés au voisinage de la surface de  $\text{TiO}_2$  et neutralisent en partie la charge négative développée par les groupements  $\text{TiO}^-$ . Les ions  $\text{Na}^+$ , structurants de type I, pénètrent plus facilement que les ions  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ , structurants de type II, dans la couche d'hydratation à la surface des particules et neutralisent un plus grand nombre de groupements  $\text{TiO}^-$  [Johnson, 1999; Laucournet, 2001]. Le signal ESA est donc d'amplitude moins élevée en présence de  $\text{Na}^+$  que de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ . En milieu acide ( $\text{pH} < 5$ ), les deux courbes se superposent. L'effet du contre-ion positif disparaît car la surface des particules de  $\text{TiO}_2$  est alors chargée positivement : ce sont les ions  $\text{Cl}^-$  qui écrantent, dans les deux cas, la charge positive des groupements protonés de surface  $\text{TiOH}_2^+$ .

La valeur du pH n'est pas le seul paramètre affectant la dispersion, par un électrolyte, de la poudre dans l'eau. La nature du contre-ion a également une influence significative sur le potentiel zêta. Le choix du contre-ion est donc primordial pour la préparation de suspensions à forte teneur en solide.

La viscosité dynamique de suspensions contenant 49 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et stabilisées avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ , a été déterminée en fonction du pH selon la procédure décrite en annexe (fig. 5). La stabilisation de suspensions concentrées n'a pas pu être réalisée par ajout de NaOH (ou de HCl), ce qui doit être dû à un potentiel zêta trop faible pour disperser les particules.



**Figure I 5 :** Représentation en fonction du pH 1) du signal ESA (◆) d'une suspension diluée de  $\text{TiO}_2$  (3 % vol.) et 2) du coefficient de viscosité (◇) d'une suspension concentrée de  $\text{TiO}_2$  (49 % vol.)

La viscosité reste égale à environ 45  $\text{mPa.s}$  sur l'intervalle de pH compris entre 8,5 et 11,5. Aucun optimum de dispersion ne peut être déduit de ces mesures. Pour un pH égal à 8,5, la valeur du signal ESA n'est pas maximale mais elle paraît suffisamment élevée pour assurer une parfaite dispersion des particules de  $\text{TiO}_2$  dans l'eau. Pour un pH inférieur à 8, les mesures de viscosité n'ont pas pu être réalisées. Quand le pH s'approche du PIE, les charges de surface des particules sont trop faibles pour assurer une répulsion électrostatique suffisante à la dispersion des particules de la suspension. Seul l'ajout de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  amenant le pH à une valeur supérieure à 8,5, permet de disperser une forte fraction volumique de  $\text{TiO}_2$  dans l'eau.

### III) INFLUENCE DE L'AJOUT DE DISPERSANTS

#### 1) Ajout d'un électrolyte faible (tiron)

La première molécule testée pour disperser la poudre de  $\text{TiO}_2$  dans l'eau est le sel de sodium de l'acide 4,5-dihydroxy-1,3-benzène disulfonique commercialement appelé tiron.

Elle a déjà été utilisée avec succès pour disperser des poudres d'autres oxydes tels que l'alumine et la zircone [Laucournet, 2001 ; Pagnoux, 2002]. Cette molécule est constituée d'un cycle benzénique sur lequel sont greffés deux fonctions alcools et deux groupements sulfonates. Sa structure ainsi que ses propriétés acido-basiques sont rassemblées dans le tableau 1.

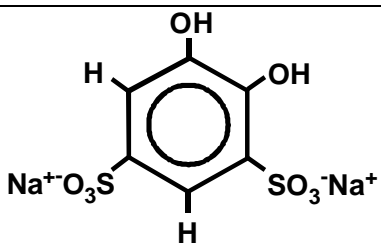
Structure chimique	Masse molaire	pKa (-OH)
	332,22 g.mol <sup>-1</sup>	12,5 - 7,6 [Perrin, 1979]

Tableau I 1 : Caractéristiques du tiron

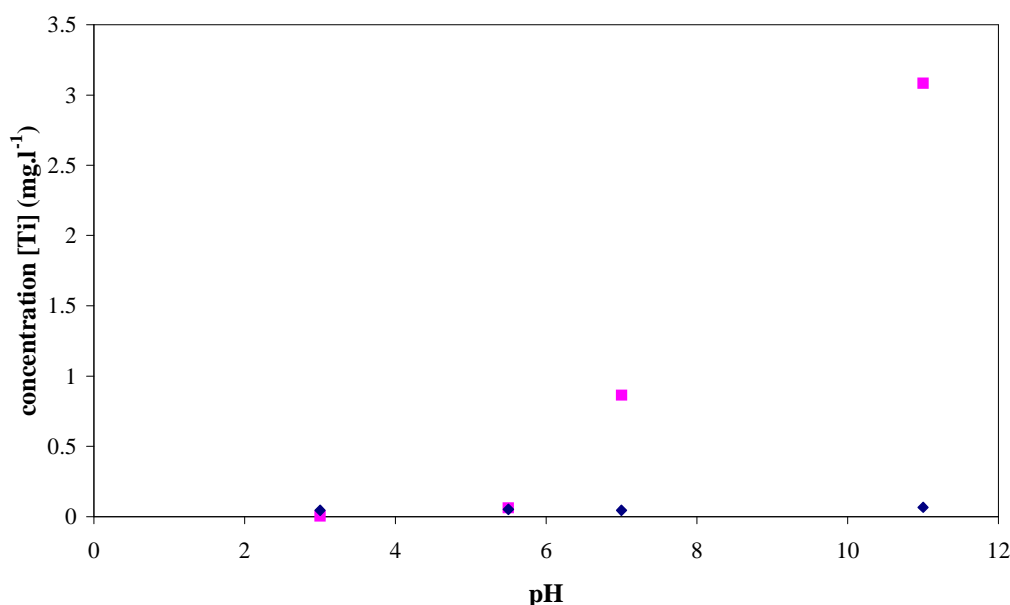
Une étude complète concernant la dispersion de suspensions aqueuses de TiO<sub>2</sub> a été réalisée au travers des propriétés d'adsorption du tiron à la surface de TiO<sub>2</sub> en fonction de plusieurs paramètres (pH, concentration), ainsi qu'en caractérisant les propriétés électrocinétiques et rhéologiques de suspensions stabilisées par cette molécule. La quantité de tiron introduite dans les suspensions est exprimée en pourcentage par rapport à la masse de TiO<sub>2</sub>.

### 1.1) Solubilité de la poudre de TiO<sub>2</sub> dans l'eau en présence de tiron

Des mesures de solubilité de la poudre de TiO<sub>2</sub> ont été réalisées pour connaître sa stabilité en fonction du pH en présence de 0,3% de tiron (fig. 6). La concentration des espèces ioniques est obtenue par analyse élémentaire ICP.

Aux pH acides inférieurs à 6, la concentration de solide dissous est faible. Mais à partir de pH égal à 7, elle augmente fortement pour atteindre 3 mg.l<sup>-1</sup> à pH égal à 11. La présence de tiron nuit à la stabilité de la poudre de TiO<sub>2</sub> en milieu basique. En effet, le tiron forme des complexes stables avec l'ion Ti<sup>4+</sup>, notamment aux pH basiques où ils se caractérisent par une coloration jaune orangé [Charlot, 1952]. Il s'agit de TiO(RH)<sub>2</sub><sup>4-</sup> et de TiR<sub>3</sub><sup>8-</sup> où RH<sub>2</sub><sup>2-</sup>Na<sub>2</sub><sup>2+</sup> représente le tiron [Sommer, 1963]. Afin de favoriser la stabilité des suspensions contenant du tiron, il est préférable de se situer à des pH inférieurs à 7. La dissolution de cette poudre de TiO<sub>2</sub> aux pH acides n'est toujours pas observée. L'influence des

espèces formées en milieu basique en présence de tiron a été négligée pour l'exploitation des mesures d'acoustophorométrie en raison de la rapidité des expériences (environ 10 minutes).



**Figure I 6 : Solubilité de  $TiO_2$  en fonction du pH en l'absence (◆) et en présence (■) de tiron**

### 1.2) Adsorption du tiron sur la surface de $TiO_2$ et propriétés électrocinétiques des suspensions

La figure 7 représente la variation du signal ESA en fonction du pH pour une suspension aqueuse contenant 3 % vol. de  $TiO_2$  dans de l'eau pure sans dispersant et avec 0,3% de tiron par rapport à la masse de poudre ainsi que la quantité de tiron adsorbée correspondante, déterminée par spectroscopie UV (annexe).

Aux pH acides, inférieurs au PIE mesuré à 5,6 sans ajout de dispersant, la molécule de tiron chargée négativement présente une grande affinité pour la surface de  $TiO_2$  chargée positivement. Pour un pH égal à 3, la quantité de tiron adsorbé à la surface de  $TiO_2$  est égale à  $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$ . L'adsorption du tiron diminue quand le pH augmente et la molécule tend à se désorber aux pH basiques. Pour un pH égal à 8, la quantité de tiron adsorbé à la surface de  $TiO_2$  s'élève seulement à  $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$ . L'adsorption est fortement contrôlée par les interactions électrostatiques entre le tiron et la surface de  $TiO_2$ .

L'ajout de 0,3% de tiron dans la suspension entraîne une augmentation du pH d'environ une unité. A ce pH égal à 6, le signal ESA est négatif et son amplitude est de  $-5 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ . Quand le pH devient basique, le signal ESA augmente légèrement en valeur

absolue pour atteindre un maximum de  $-6 \text{ mPa.m.V}^{-1}$  sur un intervalle de pH compris entre 8 et 11, amplitude identique à celle obtenue avec l'ajout de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ . En milieu basique ( $5,6 < \text{pH} < 8$ ), bien que le tiron se désorbe de la surface de  $\text{TiO}_2$  chargée négativement, le potentiel zêta reste constant en raison de la déprotonation des sites de surface libres ( $\text{TiO}^-$ ) qui compense la diminution de la contribution négative de la charge de surface due au tiron. Sur l'intervalle de pH compris entre 8 et 11, le signal ESA et l'adsorption du tiron à la surface de  $\text{TiO}_2$  sont constants. Au-delà d'un pH égal à 11, le signal ESA diminue en valeur absolue en raison de l'augmentation de la force ionique due à l'ajout en quantité importante de base. En milieu acide, l'amplitude du signal ESA diminue parallèlement au pH bien que la quantité de tiron adsorbé augmente. Ce résultat s'explique par la protonation des groupements de surface  $\text{Ti-OH}$  libres, qui augmente la contribution positive de la charge de surface. A partir d'un pH égal à 4,5, la variation du signal ESA avec le pH est linéaire. Le point d'inflexion observé à pH égal à 5 peut être le reflet d'un changement de mode d'adsorption du tiron à la surface de  $\text{TiO}_2$  [Laucournet, 2001]. Avec un ajout de 0,3% de tiron, le signal ESA semble s'annuler pour un pH proche de 2, valeur décalée de plus de trois unités pH par rapport au PIE observé en l'absence de tiron.

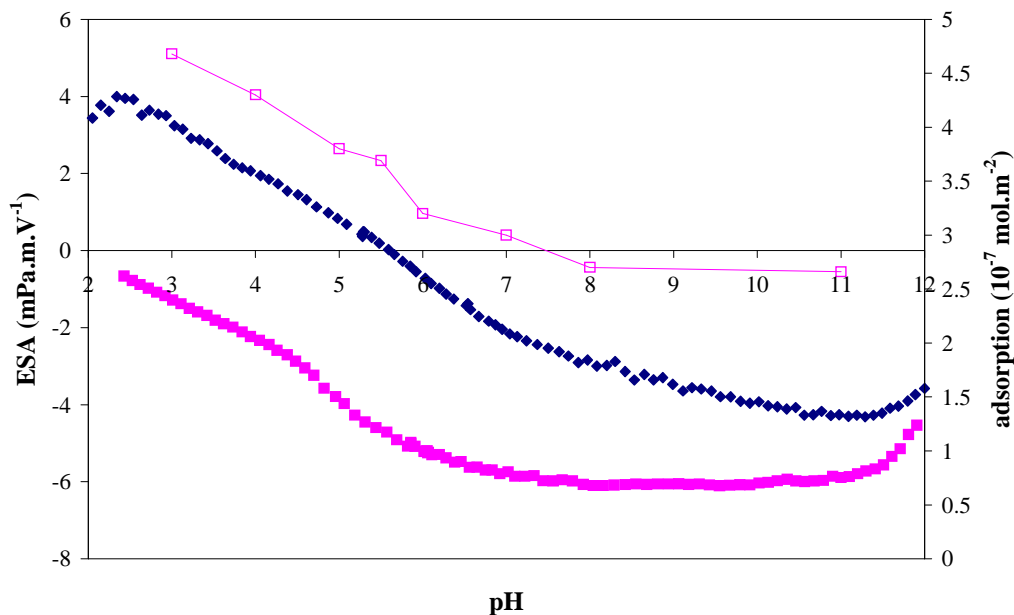
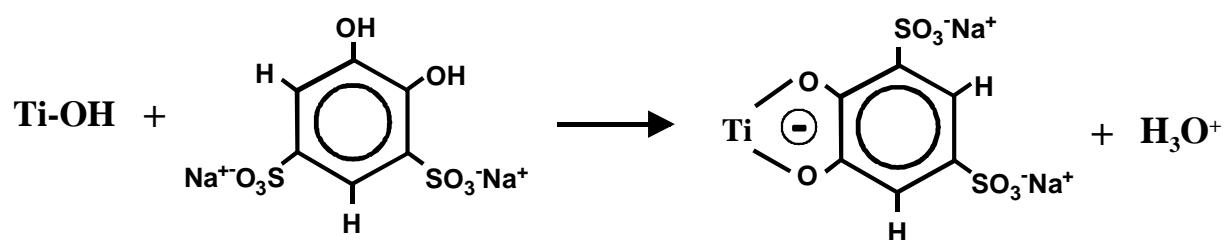


Figure I 7 : Représentation en fonction du pH 1) du signal ESA de suspensions diluées de  $\text{TiO}_2$  (3 % vol.) dans de l'eau pure sans dispersant (◆) et avec 0,3% de tiron (■) et 2) de l'adsorption du tiron correspondante (◇)

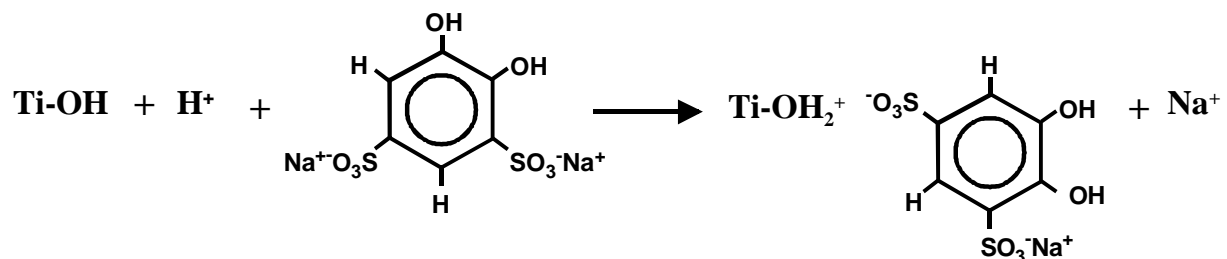
Les résultats de mesures d'adsorption du tiron et des propriétés électrocinétiques des suspensions sont analogues à ce qui a été observé dans le cas de l'alumine de PIE égal à 9

[Laucournet, 2001]. Le décalage sur l'échelle de pH est dû à la différence d'acidité de la surface de ces deux oxydes. Au cours de sa thèse, Laucournet s'est attaché à identifier le rôle de chaque groupement substitué sur le cycle benzénique du tiron dans le mécanisme d'adsorption de la molécule. Ainsi, il a étudié les propriétés électrocinétiques de suspensions préparées avec des molécules ne possédant que certains groupes de fonction sur le cycle benzénique. Les mêmes mécanismes d'adsorption du tiron en fonction du pH déduits de cette étude ont donc été envisagés dans le cas de la poudre de  $\text{TiO}_2$ .

Pour des pH proches du PIE, le mécanisme suivant est envisagé par analogie à celui du catéchol [Moser, 1991; Rodriguez, 1996; Tari, 1998] : un complexe à sphère interne se forme par échange de ligands entre les deux groupements alcools de la molécule de tiron et les groupements hydroxyles de surface. Ce complexe crée une charge négative qui contribue, avec celles des groupements sulfonates ionisés du tiron, à développer une charge globale négative d'amplitude élevée.

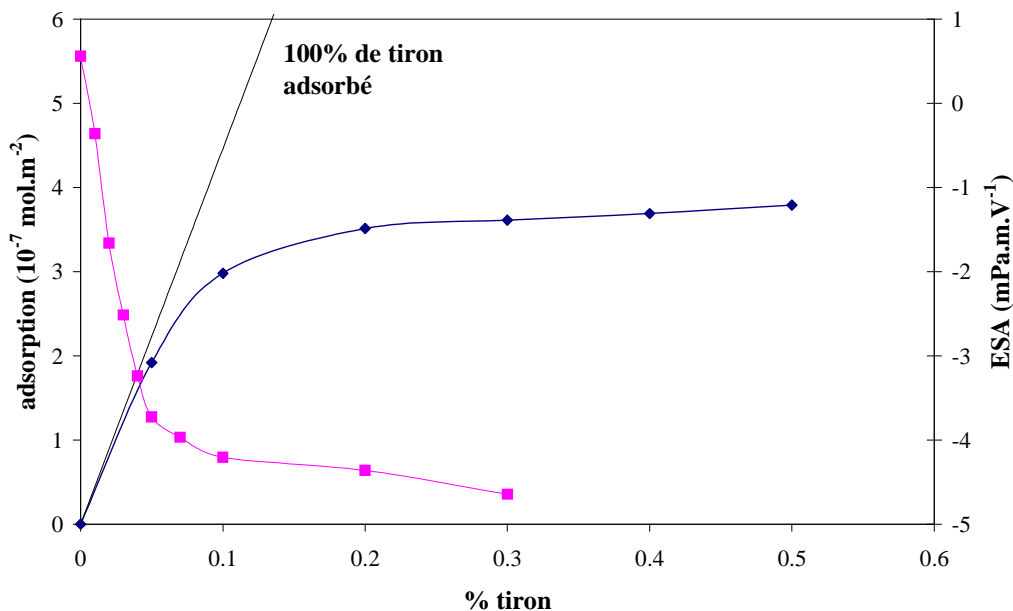


Pour les pH inférieurs au PIE, la surface de  $\text{TiO}_2$  est chargée positivement par protonation des groupements libres de surface ( $\text{Ti-OH}_2^+$ ). Le mécanisme d'adsorption par attraction entre les groupements protonés de la surface et les groupements sulfonates du tiron peut alors être envisagé. Ce mode d'adsorption conduit à la neutralisation des groupements  $\text{TiOH}_2^+$ , ce qui se traduit par une diminution plus lente de la charge négative globale de surface à partir du point d'inflexion observé à pH égal à 4,5 (fig. 7).



Sur la figure 8 est représentée l'adsorption du tiron à la surface de  $\text{TiO}_2$  en fonction du pourcentage de tiron introduit initialement, à pH égal à 5,5, ainsi que la variation correspondante du signal ESA.

Pour un ajout de 0,01% de tiron, le signal ESA devient négatif puis il augmente en valeur absolue, linéairement jusqu'à 0,04% de tiron pour atteindre une valeur de  $-3,2 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ . En effet, pour de faibles concentrations ajoutées ( $< 0,05\%$ ), chaque molécule de tiron ajoutée s'adsorbe à la surface de  $\text{TiO}_2$  (l'isotherme d'adsorption est proche de la ligne de 100% d'adsorption). L'addition de quantités plus élevées de tiron ( $> 0,2\%$ ) conduit à un palier d'adsorption égal à  $3,75 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$  et donc à la saturation de la poudre en électrolyte. Ceci explique que le signal ESA tend à se stabiliser à partir de 0,1% de tiron ( $-4,2 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ ) pour finalement atteindre une valeur de  $-4,6 \text{ mPa.m.V}^{-1}$  pour un ajout de 0,3%. Pour 0,1% de tiron correspondant à  $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$ , 75% du tiron initialement introduit est adsorbé, ce qui correspond à une adsorption égale à  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$ .



**Figure 18 :** Adsorption du tiron à  $\text{pH} = 5,5$  à la surface de  $\text{TiO}_2$  (◆) et signal ESA (■) en fonction du pourcentage de tiron initialement introduit pour des suspensions diluées (3 % vol.)

Afin d'évaluer le taux d'occupation de la surface de  $\text{TiO}_2$  par le tiron, nous avons supposé qu'une seule couche de dispersant s'adsorbait. L'encombrement d'une molécule de tiron a été assimilé à l'aire d'un rectangle résultant de la projection de la molécule sur un plan et il a été estimé à  $0,45 \text{ nm}^2$ . Or, la surface disponible pour une molécule de tiron adsorbée à la surface de  $\text{TiO}_2$  est évaluée à  $5,4$  et  $4,3 \text{ nm}^2$  respectivement pour 0,1 et 0,3% de tiron introduit initialement. Même lorsque la saturation en tiron est atteinte c'est-à-dire pour 0,3%, une grande partie de la surface des particules de  $\text{TiO}_2$  n'est pas occupée par le dispersant probablement en raison des interactions mutuelles entre les molécules.



La figure 9 représente la variation du pH de suspensions contenant différents pourcentages de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la concentration en tiron. La précision des mesures de pH est toujours de  $\pm 0,1$ .

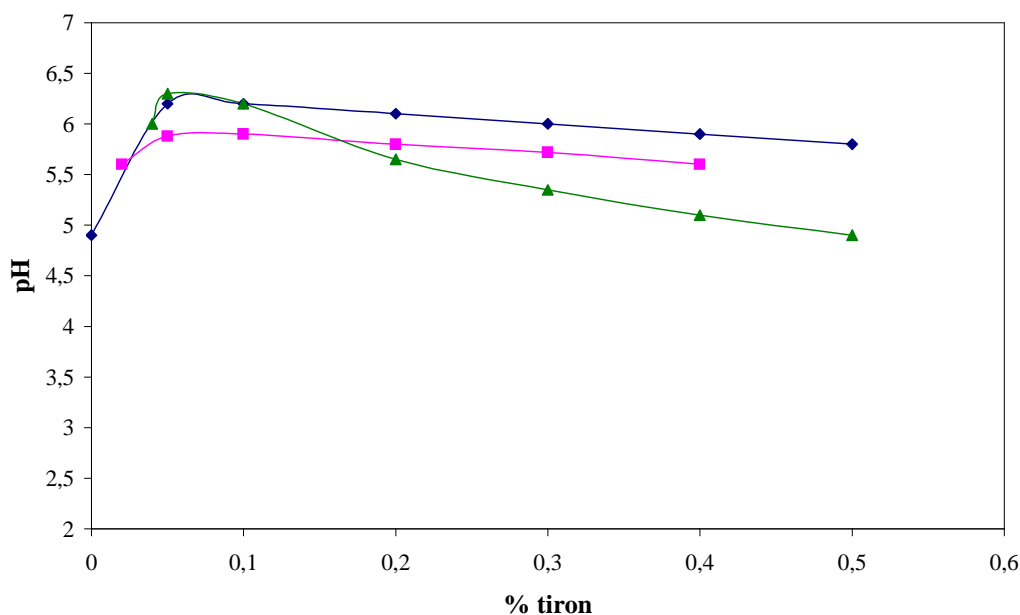
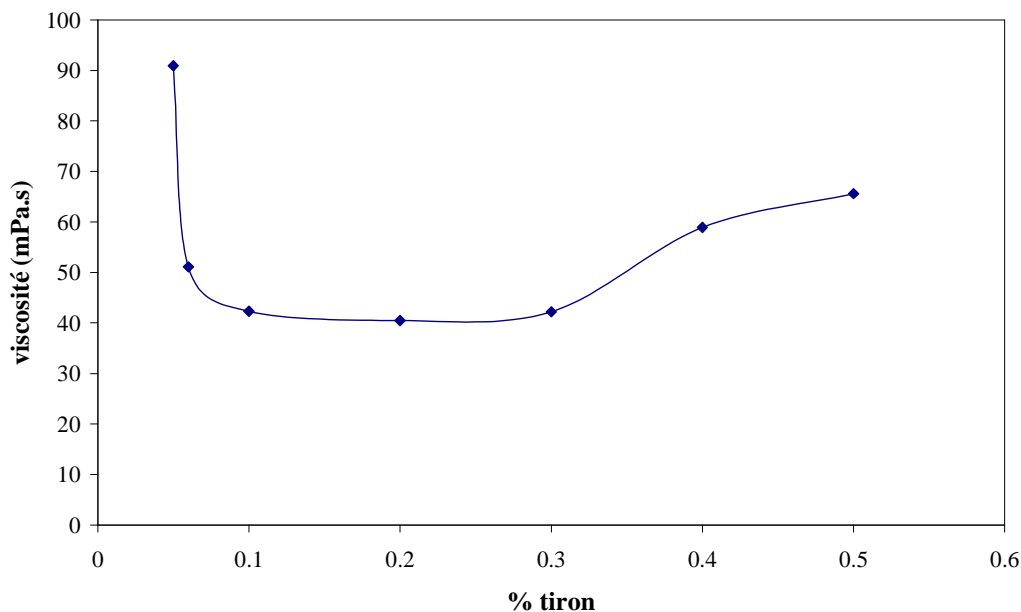


Figure 19 : pH des suspensions en fonction du pourcentage de tiron à 9 (◆), 15 (■), 49 (▲) % vol. de  $\text{TiO}_2$

Quel que soit le pourcentage volumique de  $\text{TiO}_2$ , le pH augmente aux faibles concentrations de tiron, atteint une valeur maximale puis diminue quand le pourcentage de tiron augmente. En effet, l'adsorption de faibles quantités de tiron ( $< 0,1\%$ ) à la surface de  $\text{TiO}_2$  favorise l'adsorption de protons à cause de l'effet d'écrantage des charges. Comme le tiron est un acide faible, la quantité non adsorbée de tiron qui reste en solution dans le solvant pour de plus fortes quantités initiales ajoutées, diminue le pH de la suspension d'autant plus que la concentration en poudre est élevée (49 % vol.).

### 1.3) Propriétés rhéologiques des suspensions

Des suspensions de  $\text{TiO}_2$  d'une concentration en poudre de 49 % vol. ont été préparées. La concentration en dispersant varie de 0,05 à 0,5% par rapport à la masse de poudre. Le coefficient de viscosité dynamique est représenté en fonction de la concentration en tiron introduite (fig. 10).



**Figure I 10 : Viscosité dynamique en fonction du pourcentage de tiron introduit pour des suspensions concentrées de  $TiO_2$  (49 % vol.)**

La valeur minimale de la viscosité dynamique, qui caractérise la suspension la plus stable, est égale à 40 mPa.s et est obtenue pour un pourcentage de tiron compris entre 0,1 et 0,3%. La limite inférieure de cet intervalle (0,1%) correspond au début du palier d'adsorption de l'électrolyte à la surface de  $TiO_2$ . Lorsque la concentration de tiron introduite est située en dehors de cet intervalle, la viscosité dynamique augmente. Pour un pourcentage inférieur à 0,1%, la quantité de tiron adsorbé n'est pas suffisante pour développer des forces électrostatiques de répulsion suffisamment élevées et disperser efficacement la poudre dans l'eau. Au-dessus de 0,3% de tiron, la surface des particules étant saturée en dispersant, la quantité ajoutée en excès reste dans le solvant et accroît la force ionique de la suspension. Les forces de répulsion diminuent en raison de la compression de la double couche électrique localisée à la surface des particules.

Parmi les valeurs de pourcentage de tiron conduisant à la viscosité minimale, c'est la plus faible (0,1% par rapport à la masse de poudre) qui a été choisie comme optimum de dispersant. Cette concentration favorise en effet la mobilité des particules lors de l'électrophorèse, tout en conservant une conductivité faible, condition requise pour mettre en œuvre ce procédé. Cette valeur est égale au pourcentage de tiron correspondant au début du palier d'adsorption du tiron, au début de la stabilisation du potentiel zêta et au maximum de la valeur du pH des suspensions.

Cette molécule, tout en ayant un taux de recouvrement faible de la surface, se révèle être un dispersant très efficace de la poudre de TiO<sub>2</sub>. La rigidité du cycle benzénique est un obstacle pour limiter les répulsions entre les molécules adsorbées à la surface. L'utilisation d'une molécule présentant une chaîne linéaire devrait être plus favorable pour améliorer le taux de recouvrement. Elle devra néanmoins posséder des fonctions conduisant à une adsorption forte tout en conservant un nombre suffisant de groupements ionisés libres. Les expériences menées avec l'acide citrique n'ont pas été convaincantes [Laucournet, 2001]. Mais des recherches de tels électrolytes dispersants sont en cours au laboratoire.

## 2) Ajout d'un polyélectrolyte (PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>)

Le sel de sodium de l'acide polyméthacrylique a également été utilisé dans cette étude pour disperser la poudre de TiO<sub>2</sub> dans l'eau. Sa structure chimique est représentée sur le schéma suivant.

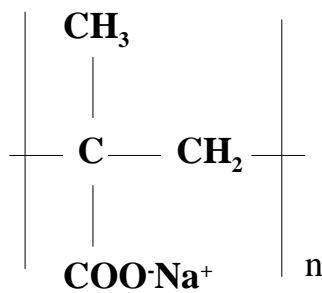
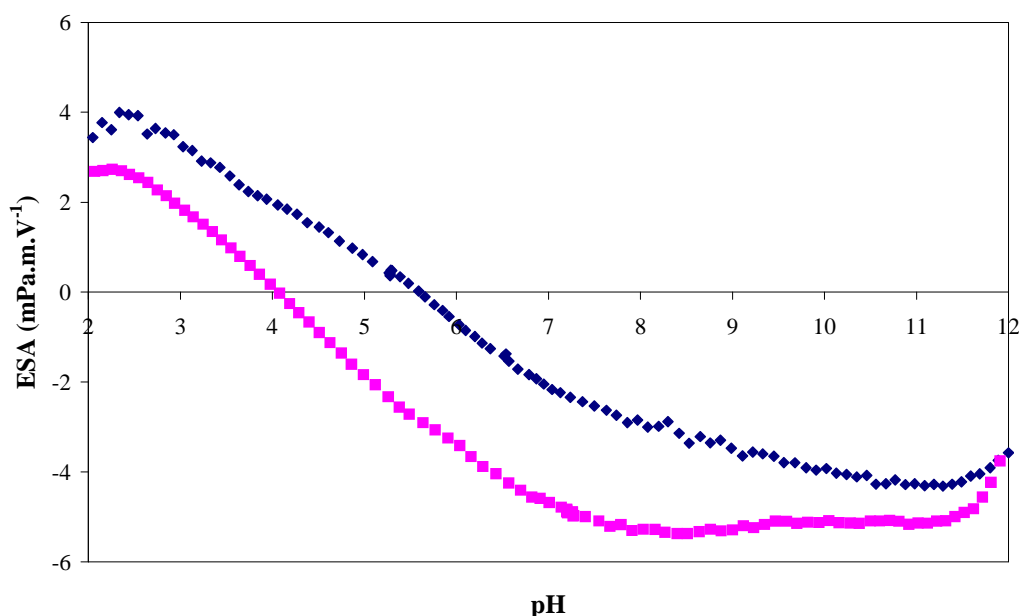


Schéma I 3 : Structure chimique du PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>

Le taux de dissociation de la fonction acide de cette molécule dépend du pH et de la force ionique du milieu et son pKa est estimé à 4 [Pettersson, 2000]. La configuration de ces molécules dépend également du pH [Cesarano, 1988a et b]. En milieu acide, les molécules adoptent une configuration sous forme de pelotes en raison de liaisons hydrogène existant entre les groupes fonctionnels polaires de la molécule. En milieu basique, les molécules, fortement ionisées, s'étendent dans le solvant en raison de la répulsion électrostatique entre les groupements carboxylates. Par conséquent, la configuration étendue de la molécule à la surface du solide implique une quantité moins importante de polyélectrolyte pour couvrir la surface des particules que pour les pH acides.

## 2.1) Propriétés électrocinétiques des suspensions

La figure 11 représente la variation du signal ESA en fonction du pH pour une suspension aqueuse contenant 3 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et dispersée avec 0,4% de  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  par rapport à la masse d'oxyde, la force ionique étant fixée avec  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  de NaCl. Le pH de la suspension est ajusté par ajout de HCl ou de NaOH.



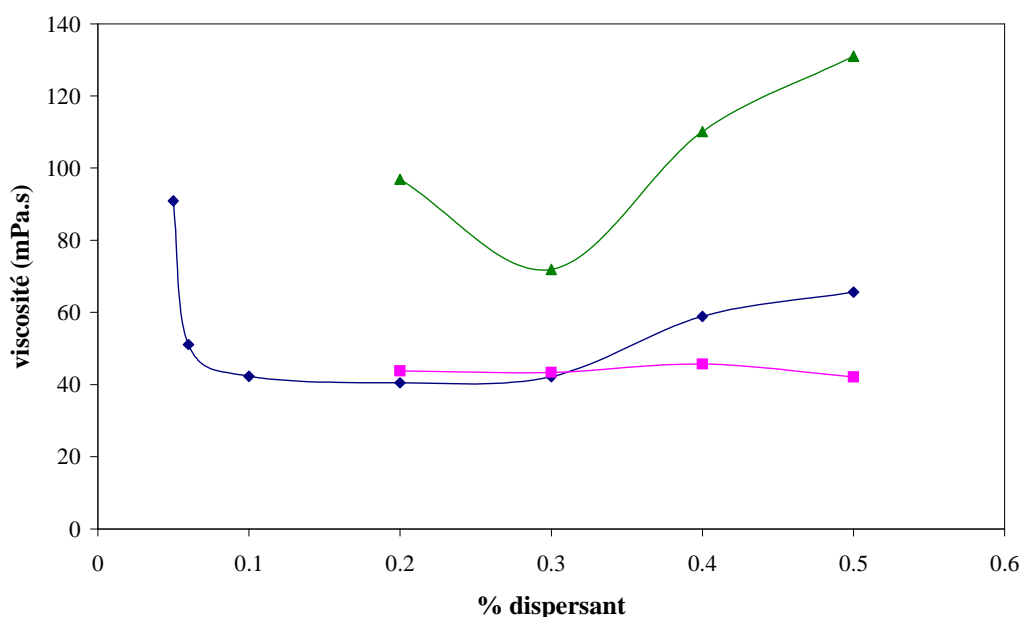
**Figure 11 :** Représentation en fonction du pH du signal ESA d'une suspension diluée de  $\text{TiO}_2$  (3 % vol.) dans l'eau pure sans dispersant (◆) et avec 0,4% de  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  (■)

L'addition de 0,4% de  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  entraîne une augmentation du pH de la suspension de 2 unités pH. L'adsorption de molécules négatives de  $\text{PMAA}^-$  à la surface des particules favorise l'adsorption de protons et ainsi entraîne une diminution de la concentration de  $\text{H}^+$  dans l'électrolyte et donc une augmentation du pH. A ce pH égal à 7,2, le signal ESA est négatif et son amplitude est de  $-5 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ . Au-delà de cette valeur, le signal ESA ne varie pas avec le pH. L'amplitude maximale obtenue avec  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  est inférieure ( $-5 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ ) à celle des suspensions dispersées avec le tiron ( $-6 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ ). En milieu basique, le  $\text{PMAA}^-$  tend à se désorber de la surface de  $\text{TiO}_2$  chargée négativement [Cesarano, 1998a et b]. Cet effet semble être compensé par la déprotonation des sites libres de surface ( $\text{TiO}^-$ ). Sur l'intervalle de pH compris entre 7 et 2,5, le signal ESA varie linéairement avec le pH et s'annule à pH égal à 4. Contrairement au cas du tiron, aucun point d'inflexion ne laisse présager un changement de conformation des molécules de  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  à la surface de  $\text{TiO}_2$ . Le nombre de sites  $-\text{OH}$  de surface mis en jeu pour l'adsorption d'un polymère est supérieur à

celui impliqué pour une petite molécule comme le tiron. La contribution positive à la charge de surface des sites  $-\text{OH}_2^+$  est donc plus faible dans le cas d'un polymère. La rapide diminution de l'amplitude du signal ESA pour un pH variant de 7 à 2,5 est principalement due à la neutralisation des groupements carboxylates des molécules de  $\text{PMAA}^-$  adsorbées. De plus, l'affinité de la surface s'affaiblit vis-à-vis d'une molécule qui devient neutre. Expérimentalement, ce phénomène est observé à partir de pH égal à 4. La réduction de l'écart entre les courbes obtenues sans dispersant et en présence de polyélectrolyte reflète le fait que le polymère se désorbe de la surface de  $\text{TiO}_2$  en milieu acide (fig. 11).

## 2.2) Propriétés rhéologiques des suspensions

Les figures 12 et 13 rassemblent les propriétés rhéologiques de suspensions de  $\text{TiO}_2$  concentrées dispersées par différentes molécules en fonction de la concentration initiale de ces dispersants. Deux concentrations en solide ont été étudiées : 49 et 32 % vol. de  $\text{TiO}_2$ .



**Figure I 12 : Viscosité dynamique en fonction de la concentration de dispersant de suspensions concentrées de  $\text{TiO}_2$  (49 % vol.) stabilisées avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  (■), tiron (◆),  $\text{PMAA}^- \text{Na}^+$  (▲)**

Pour la concentration la plus élevée, dans le cas de l'ajout de  $\text{PMAA}^- \text{Na}^+$ , la viscosité minimale est obtenue pour un pourcentage égal à 0,3% par rapport à la masse de poudre et est égale à 70 mPa.s. Cette valeur est plus élevée que celles obtenues avec les électrolytes non polymériques (40 mPa.s). Le tiron et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  sont donc plus efficaces que le  $\text{PMAA}^- \text{Na}^+$  pour stabiliser des suspensions fortement concentrées. Le  $\text{PMAA}^- \text{Na}^+$  se caractérise par un

intervalle de viscosité minimale très restreint et aucun plateau n'est observé contrairement aux deux autres dispersants. Mais à plus faible concentration en poudre (32 % vol.), l'effet de la nature de la molécule sur la viscosité dynamique minimale est très faible (fig. 13). Dans les trois cas, la viscosité minimale est comprise entre 6 et 8 mPa.s. Elle est obtenue pour :

- 0,3 à 0,5% de PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> ( $1,5 \cdot 10^{-8}$  à  $2,5 \cdot 10^{-8}$  mol.m<sup>-2</sup>),
- 0,05 à 0,3% de tiron ( $2,3 \cdot 10^{-7}$  à  $13,5 \cdot 10^{-7}$  mol.m<sup>-2</sup>),
- un pourcentage de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH supérieur à 0,2% ( $7 \cdot 10^{-7}$  mol.m<sup>-2</sup>).

Le PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> permet donc de stabiliser efficacement une suspension aqueuse peu concentrée de TiO<sub>2</sub>, notamment pour mettre en œuvre l'électrophorèse. L'intérêt de l'existence d'un plateau de viscosité minimale réside dans la possibilité d'ajuster la conductivité ionique des suspensions, paramètre primordial du procédé d'électrophorèse.

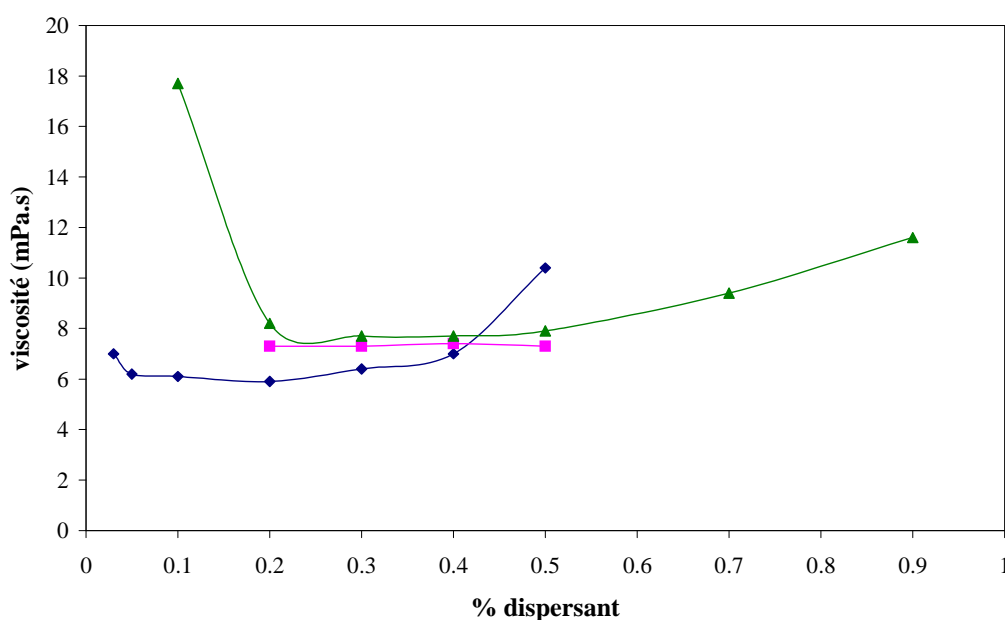


Figure I 13 : Viscosité dynamique en fonction de la concentration de dispersant de suspensions de TiO<sub>2</sub> (32 % vol.) stabilisées avec (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH (■), tiron (◆), PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> (▲)

Cette étude sur la dispersion de TiO<sub>2</sub> dans l'eau a permis d'identifier et de maîtriser trois façons de créer une charge de surface des particules négative.

#### IV) INFLUENCE DE L'AJOUT D'ÉTHANOL

Comme le choix de l'eau comme solvant pour l'électrophorèse présente un inconvénient majeur lié à son électrolyse, un alcool, en particulier l'éthanol, a été ajouté dans les suspensions comme co-solvant pour tenter de remédier à ces phénomènes. Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de l'ajout d'éthanol sur la stabilité des suspensions de  $\text{TiO}_2$  dont les formulations viennent d'être mises au point. La concentration en éthanol dans les suspensions est exprimée en pourcentage par rapport au volume total de solvant. Les suspensions étudiées étant considérées comme des systèmes aqueux (le pourcentage d'éthanol introduit étant inférieur ou égal à 20 % vol.), les mesures de pH et de conductivité ont été effectuées dans les mêmes conditions que dans l'eau pure.

## 1) Suspensions sans dispersant

### 1.1) Distribution granulométrique des particules de $\text{TiO}_2$

L'utilisation, à la place de l'eau, d'un mélange constitué de 90 % vol. d'eau et de 10 % vol. d'éthanol pour mettre en suspension la poudre de  $\text{TiO}_2$ , ne modifie pas la distribution de la taille des particules de la poudre, toujours centrée autour de  $0,4 \mu\text{m}$  (fig. 14).

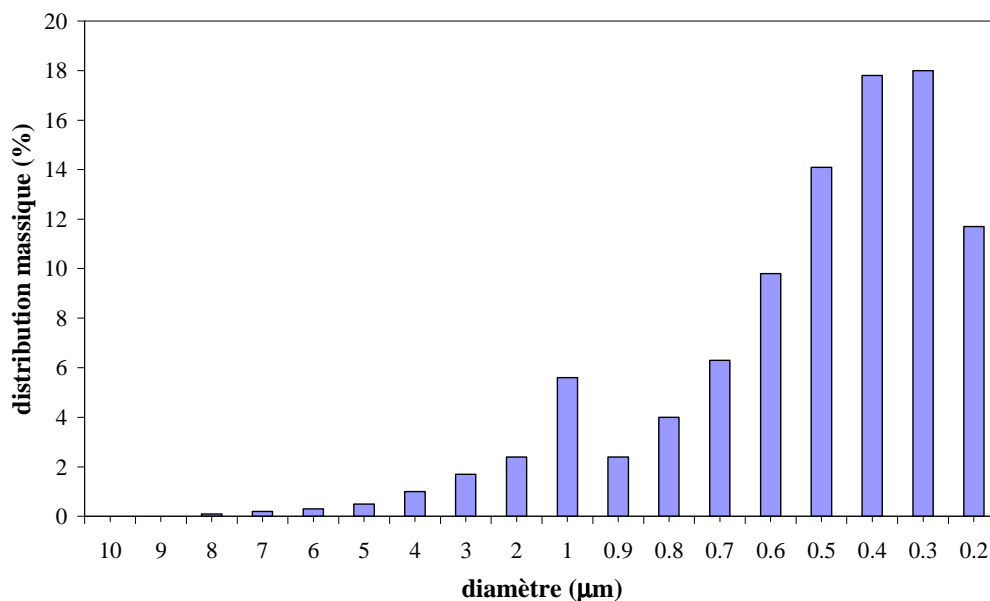
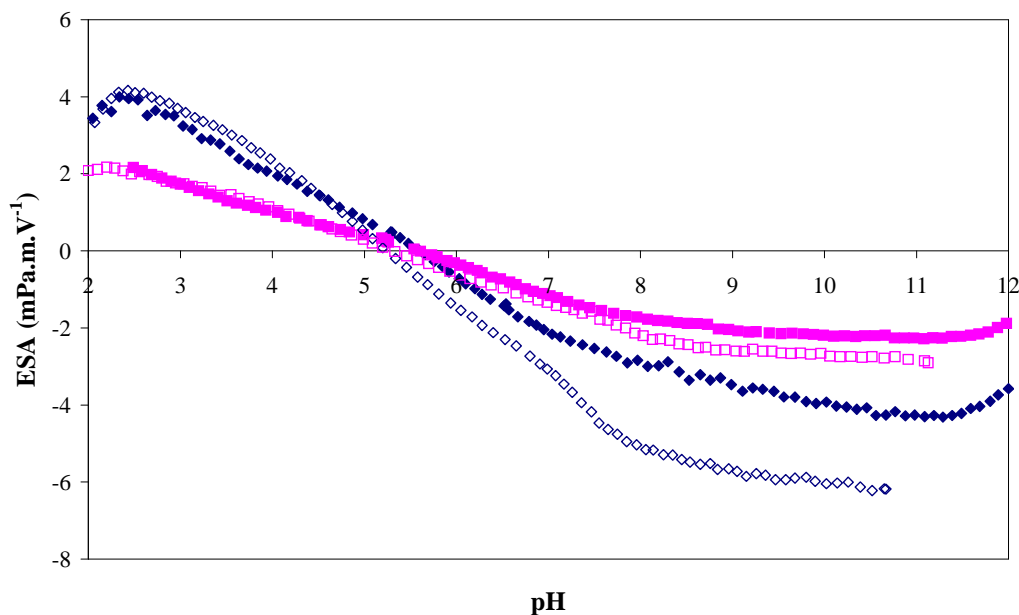


Figure I 14 : Distribution granulométrique de la poudre  $\text{TiO}_2$  dans l'eau avec 10 % vol. de EtOH

## 1.2) Propriétés électrocinétiques des suspensions

La variation du signal ESA en fonction du pH pour des suspensions de  $\text{TiO}_2$  dans l'eau pure et avec 10 % vol. d'éthanol, est représentée sur la figure 15, la force ionique étant fixée avec  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  de NaCl. Le pH est ajusté dans un premier temps par ajout de HCl ou de NaOH. Le pH naturel d'une suspension à 3 % vol. de  $\text{TiO}_2$  n'est pas modifié par l'ajout de 10 % vol. d'éthanol qui n'influe donc pas sur l'ionisation des groupements de surface des particules de  $\text{TiO}_2$ .

Les mesures du signal ESA révèlent que le PIE de la suspension n'est pas modifié par la présence d'éthanol, il reste égal à 5,6. Le signal ESA est lui affecté par l'ajout d'alcool de part et d'autre du PIE : son amplitude est beaucoup moins élevée. Pour un pH inférieur à 5,6, le signal ESA est positif et atteint pour un pH de 2,5 une amplitude maximale de  $2 \text{ mPa.m.V}^{-1}$  alors que celle-ci est égale à  $4 \text{ mPa.m.V}^{-1}$  dans l'eau pure. L'ajout d'éthanol n'affecte pas la gamme de pH (entre 2,5 et 7) sur laquelle la linéarité est observée. Pour des pH supérieurs à 7, l'augmentation de l'amplitude du signal ESA ralentit et atteint une valeur maximale de  $-2 \text{ mPa.m.V}^{-1}$  à pH égal à 11, très inférieure en valeur absolue à celle mesurée dans l'eau pure ( $-4 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ ).

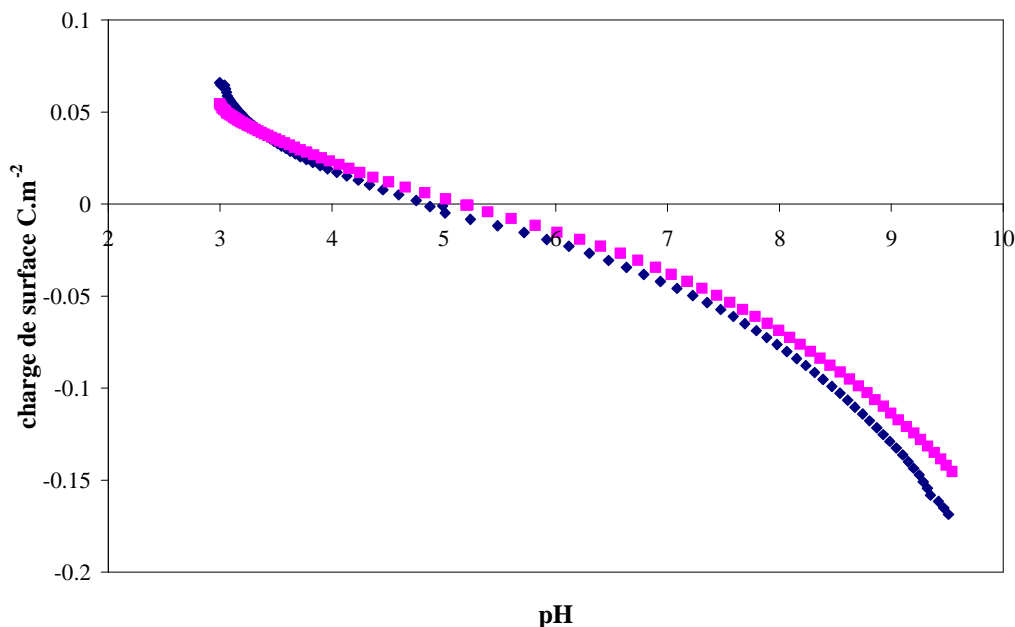


**Figure I 15 : Représentation en fonction du pH du signal ESA de suspensions diluées de  $\text{TiO}_2$  (3 % vol.) en présence de HCl / NaOH dans l'eau pure (◆), avec 10 % vol. de EtOH (■) et en présence de HCl /  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  dans l'eau pure (◇), avec 10 % vol. de EtOH (□)**



La figure 16 représente la charge nette de surface due aux protons  $\sigma_H$  en fonction du pH pour des suspensions de  $TiO_2$  dans l'eau pure et avec 10 % vol. d'éthanol, la force ionique étant fixée avec  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  de NaCl.

Les courbes obtenues dans l'eau pure et avec 10 % vol. d'éthanol sont très proches l'une de l'autre. L'ajout d'éthanol ne modifie pas de façon significative la charge de surface due aux protons. Il n'agit donc pas sur la protonation et la déprotonation des groupements de surface sur tout l'intervalle de pH. Des mesures effectuées pour différentes concentrations en NaCl ont mis en évidence l'existence d'un point de non effet de sel PNES à pH égal à 5,6 comme dans l'eau pure. Sa valeur est égale à celle du PIE. Comme pour les suspensions totalement aqueuses, la nature de l'électrolyte (NaCl ou  $NaNO_3$ ) n'influe pas sur la valeur de  $\sigma_H$ . Le PNES peut donc être assimilé au PCN.

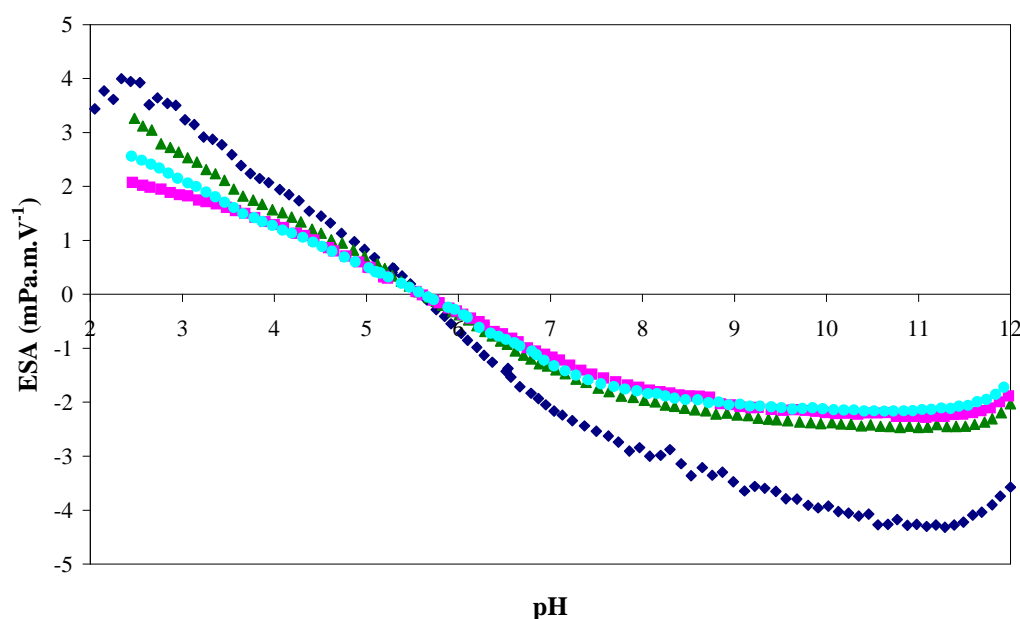


**Figure I 16 : Représentation en fonction du pH de la charge de surface due aux protons d'une suspension diluée de  $TiO_2$  (3 % vol.) avec  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  de NaCl dans de l'eau pure (◆) et avec 10 % vol. de EtOH (■)**

Dans le cas de l'utilisation de la base forte  $(C_2H_5)_4NOH$  (fig. 15), l'ajout d'éthanol ne modifie pas le PIE qui est égal à 5,2 mais il diminue l'amplitude du signal ESA sur tout l'intervalle de pH et atténue fortement l'effet de la taille du contre-ion positif sur la valeur du signal ESA en milieu basique. En effet les courbes du signal ESA qui concernent les suspensions contenant des ions  $Na^+$  et  $(C_2H_5)_4N^+$  sont proches en présence d'éthanol sur l'intervalle de pH compris entre 8 et 11 contrairement à ce qui peut être observé en l'absence

d'alcool. Pour un pH égal à 11 et avec 10 % vol. d'éthanol, le signal ESA atteint  $-2,8$  mPa.m.V<sup>-1</sup> avec (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH et  $-2,2$  mPa.m.V<sup>-1</sup> avec NaOH.

La figure 17 représente la variation du signal ESA en fonction du pH pour des suspensions de TiO<sub>2</sub> dans de l'eau pure et avec ajout de 10 % vol. d'alcool de longueur de chaîne aliphatique variable. La force ionique est fixée avec 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup> de NaCl. Le pH est ajusté par ajout de HCl ou de NaOH. Le pH naturel ne varie pas avec la nature du solvant organique ajouté (pH = 5,2).

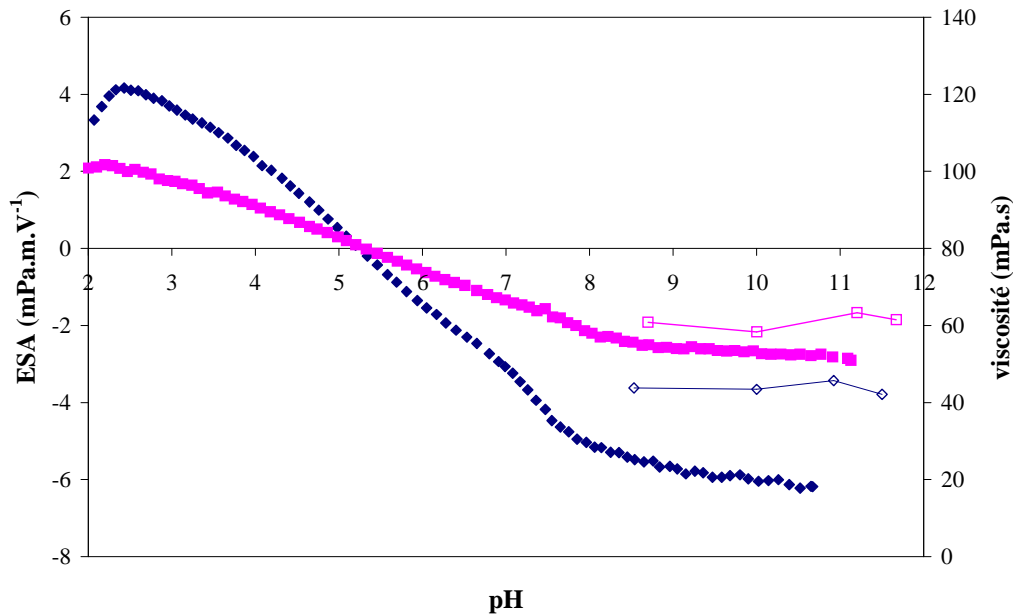


**Figure I 17 :** Représentation en fonction du pH du signal ESA de suspensions diluées de TiO<sub>2</sub> (3 % vol.) dans l'eau pure (◆) et avec 10 % vol. d'alcool, MetOH (▲), EtOH (■), PropOH (●)

Quelle que soit la composition du solvant, le PIE est égal à 5,6. La nature de l'alcool a peu d'influence sur le signal ESA : les courbes concernant les suspensions avec ajout de méthanol, d'éthanol et de propanol sont très proches. En milieu basique, l'amplitude maximale est atteinte pour un pH égal à 11 et elle est comprise entre 2 et 2,5 mPa.m.V<sup>-1</sup>. En milieu acide, l'amplitude maximale est atteinte pour un pH égal à 2,5 et est comprise entre 2 et 3 mPa.m.V<sup>-1</sup>. L'amplitude du signal ESA semble plus élevée en présence de méthanol qu'en présence d'éthanol ou de propanol. Mais cet écart n'est pas suffisamment significatif pour conclure sur l'influence de la longueur de la chaîne aliphatique des alcools utilisés.

La viscosité dynamique de suspensions contenant 49 % vol. de  $\text{TiO}_2$  a été mesurée en fonction du pH dans le cas de l'ajout de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  (fig. 18).

Comme dans l'eau pure, la viscosité dynamique mesurée est identique sur l'intervalle de pH compris entre 8,7 et 11,7 et aucun optimum de dispersion ne peut être déduit de ces mesures. En revanche, avec 10 % vol. d'éthanol, la viscosité dynamique augmente de 40 mPa.s, valeur mesurée dans l'eau pure, à 60 mPa.s.



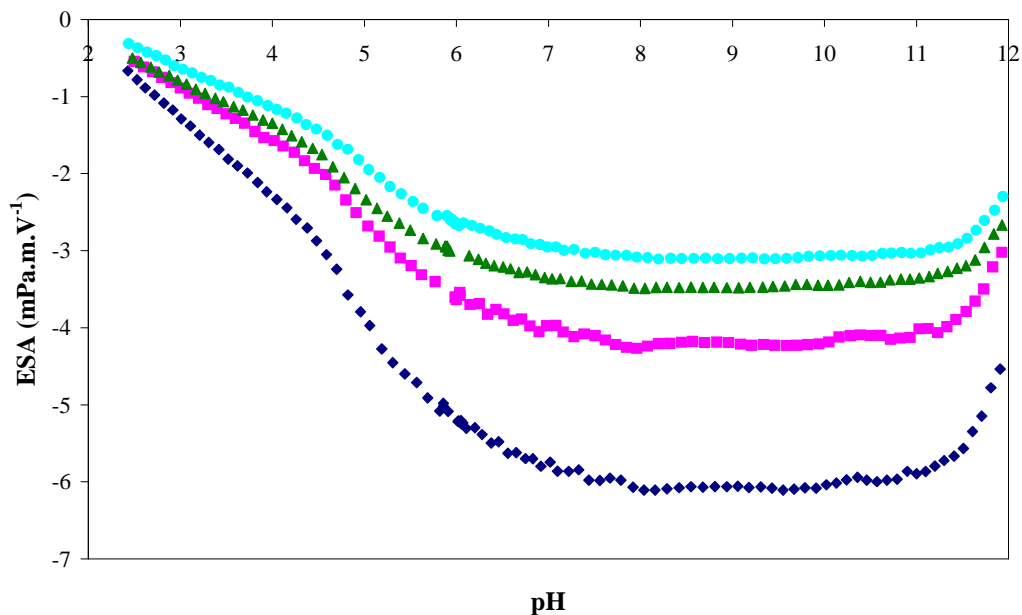
**Figure I 18 :** Représentation en fonction du pH 1) du signal ESA de suspensions diluées de  $\text{TiO}_2$  (3 % vol.) avec ajout de HCl /  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  dans l'eau pure (◆) et avec 10 % vol. de EtOH (■) et 2) du coefficient de viscosité de suspensions concentrées de  $\text{TiO}_2$  (49 % vol.) stabilisées avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  dans l'eau pure (◇) et avec 10 % vol. de EtOH (□)

## 2) Ajout d'un électrolyte faible (tiron)

### 2.1) Propriétés électrocinétiques des suspensions

La figure 19 représente la variation du signal ESA en fonction du pH pour des suspensions de  $\text{TiO}_2$  stabilisées avec 0,3% de tiron dans de l'eau pure et avec ajout de 10 % vol. d'alcool de longueur de chaîne aliphatique variable. La force ionique est fixée avec  $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup> de NaCl. Le pH est ajusté par ajout de HCl ou de NaOH. Le pH naturel ne varie pas avec la nature du solvant organique ajouté (pH = 6). La présence d'alcool ne modifie pas le mode de variation du signal ESA en fonction du pH, précédemment déterminé dans l'eau pure. Les différentes courbes présentent un même profil caractérisé par un point d'inflexion vers un pH égal à 4,5, reflétant le changement de mode d'adsorption du tiron. De même, la

nature de l'alcool ne modifie pas le profil de la variation du signal ESA en fonction du pH mais a une influence significative sur le signal ESA contrairement à ce qui a été observé en l'absence de tiron et cette influence est d'autant plus grande que l'amplitude du signal est élevée. Sur l'intervalle de pH compris entre 8 et 11, le signal ESA est constant et atteint des valeurs de -4,2, -3,5 et -3,1 mPa.m.V<sup>-1</sup> pour 10 % vol. respectivement de méthanol, d'éthanol et de propanol. L'atténuation de l'amplitude du signal ESA augmente avec la longueur de chaîne aliphatique des alcools utilisés. Ce phénomène peut, à priori, être relié à la diminution de la constante diélectrique  $\epsilon$ .



**Figure 1 19 :** Représentation en fonction du pH du signal ESA de suspensions diluées de TiO<sub>2</sub> (3 % vol.) avec 0,3% de tiron dans l'eau pure (◆) et avec 10 % vol. d'alcool, MetOH (■), EtOH (▲), PropOH (●)

La figure 20 représente la variation du signal ESA en fonction du pH pour des suspensions contenant 3 % vol. de TiO<sub>2</sub> stabilisées avec 0,3% de tiron dans de l'eau pure et avec 1-5-10-20 % vol. d'éthanol. La force ionique des suspensions est fixée avec 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup> de NaCl et le pH est ajusté par ajout de HCl ou de NaOH.

L'ajout d'éthanol diminue l'amplitude du signal ESA sur tout l'intervalle de pH et cet effet augmente avec le pourcentage d'éthanol introduit. Sur l'intervalle de pH compris entre 8 et 11, le signal ESA atteint des valeurs de -5,7, -4,8, -3,5 et -2,2 mPa.m.V<sup>-1</sup> pour respectivement 1, 5, 10, 20 % vol. d'éthanol. L'effet de l'alcool est plus sensible en milieu basique c'est-à-dire lorsque le signal ESA est d'amplitude élevée. Pour un pH inférieur à 4,5, les courbes convergent de façon linéaire vers une même valeur. En revanche, l'ajout d'éthanol

ne modifie pas les volumes de titrant à verser pour faire varier le pH au cours de cette expérience. Comme en l'absence de tiron, il n'influe donc pas sur l'ionisation des groupements de surface.

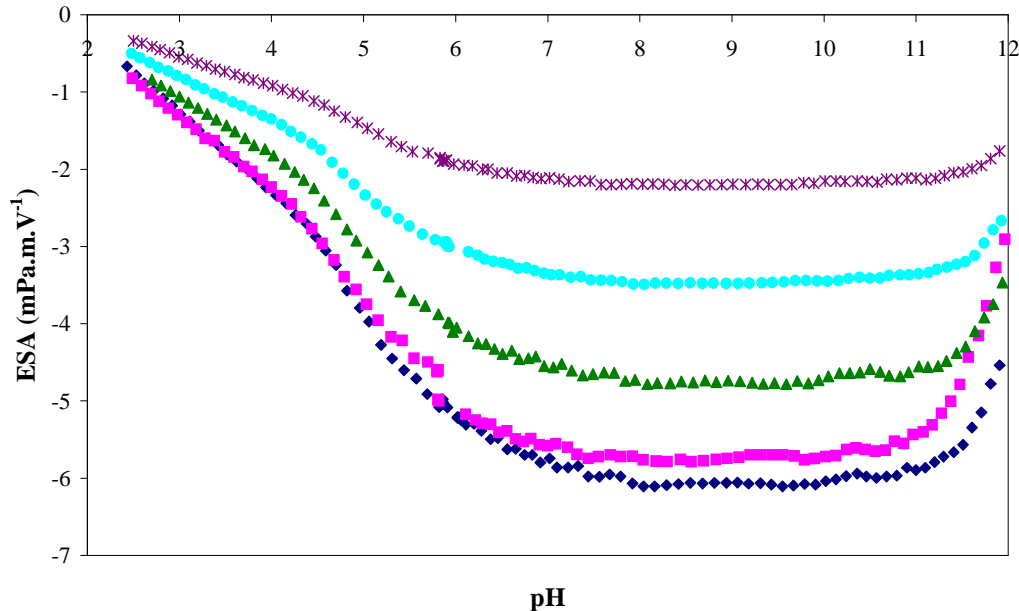


Figure I 20 : Représentation en fonction du pH du signal ESA de suspensions diluées de  $\text{TiO}_2$  (3 % vol.) stabilisées avec 0,3% de tiron dans l'eau pure (◆) et avec 1 (■), 5 (▲), 10 (●), 20 (\*) % vol. de EtOH

## 2.2) Adsorption du tiron à la surface de $\text{TiO}_2$

Cette étude a permis de déterminer l'adsorption du tiron sur la surface de  $\text{TiO}_2$  en fonction de la concentration initiale introduite et du pH. La précision des mesures est de  $\pm 0,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$ . Sur la figure 21 sont représentées les isothermes d'adsorption du tiron à la surface de  $\text{TiO}_2$  à pH égal à 5,5 dans l'eau pure et avec 10 % vol. d'éthanol ainsi que les signaux ESA correspondants. Le profil de la variation du signal ESA en fonction du pourcentage de tiron est identique dans l'eau pure et dans le mélange eau / éthanol. En présence d'éthanol comme dans l'eau pure, le signal ESA tend à se stabiliser quand la surface de  $\text{TiO}_2$  commence à être saturée par le tiron (% de tiron > 0,1%) à une amplitude plus faible ( $-3,75 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ ) que dans le cas de l'eau pure ( $-4,5 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ ).

L'ajout d'alcool favorise l'adsorption du tiron. Pour 0,3% de tiron, l'adsorption s'élève à  $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$  pour 10 % vol. d'éthanol alors qu'elle n'atteint que  $3,75 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$  dans l'eau pure. La diminution du signal ESA en présence d'éthanol n'est donc pas due à une adsorption moindre de tiron à la surface de  $\text{TiO}_2$ . La surface disponible pour une molécule adsorbée de tiron diminue de 5,4 à 4,3  $\text{nm}^2$  par ajout de 10 % vol. d'éthanol.

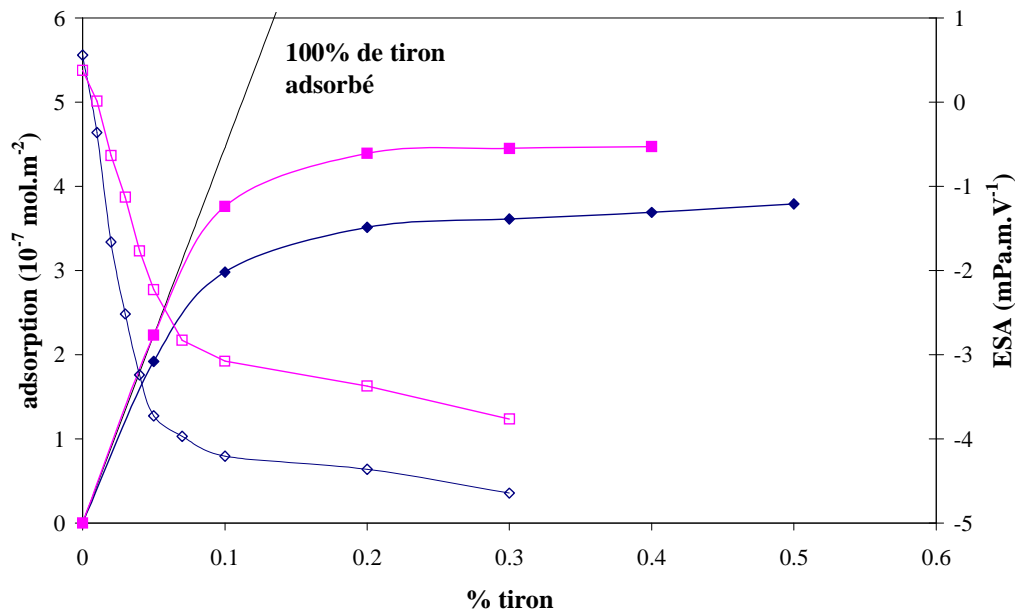


Figure I 21 : 1) Adsorption du tiron à la surface de  $TiO_2$  à  $pH = 5,5$  dans l'eau pure ( $\blacklozenge$ ) et avec 10 % vol. de EtOH ( $\blacksquare$ ) et 2) signal ESA dans l'eau pure ( $\diamond$ ) et avec 10 % vol. de EtOH ( $\square$ ) en fonction du pourcentage de tiron initialement introduit pour des suspensions diluées (3 % vol.)

La figure 22 représente l'adsorption du tiron à la surface de  $TiO_2$  pour une quantité initiale de 0,3% de tiron en fonction du pH pour différents pourcentages d'éthanol.

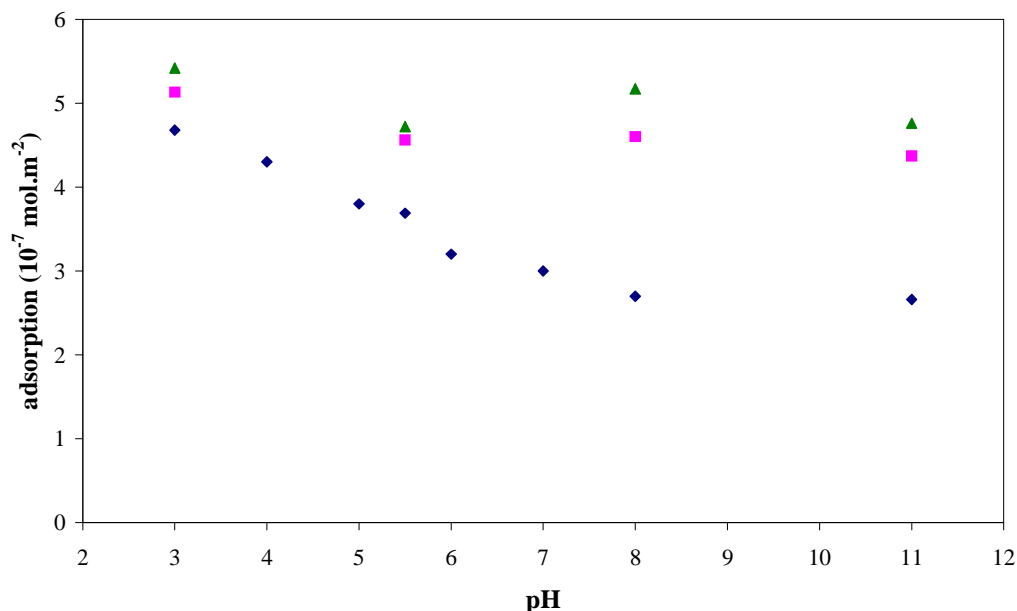
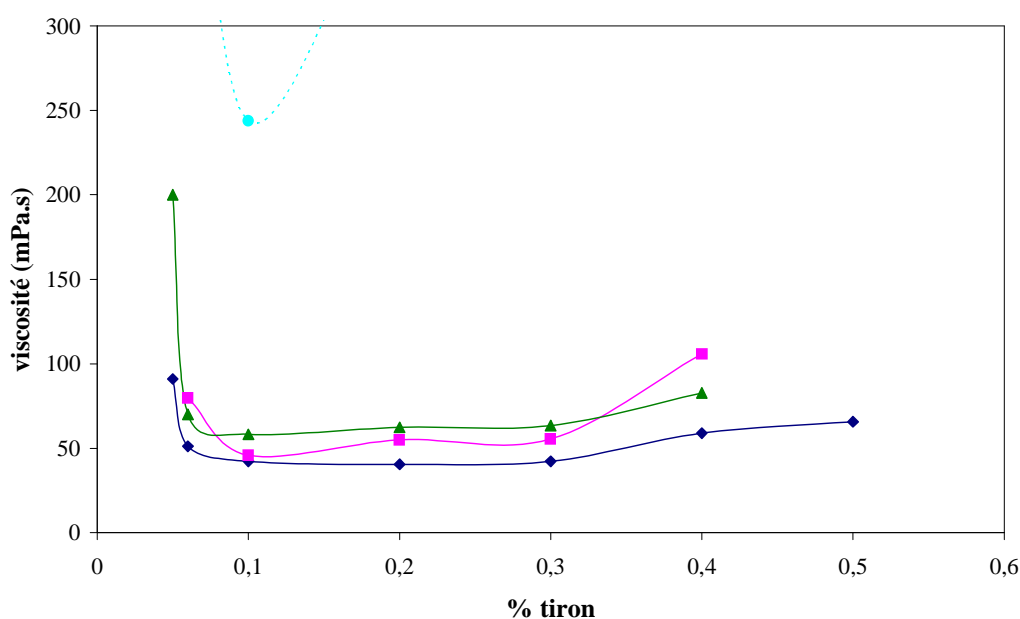


Figure I 22 : Adsorption du tiron à la surface de  $TiO_2$  en fonction du pH pour des suspensions diluées (3 % vol.) avec 0,3% de tiron dans l'eau pure ( $\blacklozenge$ ) et avec 10 ( $\blacksquare$ ), 20 ( $\blacktriangle$ ) % vol. de EtOH

Sur tout l'intervalle de pH, la présence d'éthanol favorise l'adsorption de tiron mais cet effet est accentué aux pH basiques pour lesquels les interactions électrostatiques entre le tiron et la surface sont défavorables à l'adsorption. Pour un pH égal à 8, l'adsorption du tiron s'élève à  $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$  pour 10 % vol. d'éthanol alors qu'elle est inférieure à  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}$  dans l'eau pure. Cette meilleure affinité du tiron pour la surface de  $\text{TiO}_2$  doit être due à l'insolubilité de ce dispersant dans l'éthanol. De plus, l'augmentation de la concentration maximale de molécules de tiron adsorbables à la surface de  $\text{TiO}_2$  peut s'expliquer par un effet d'écrantage dû à l'alcool permettant de minimiser les répulsions entre les molécules.

### 2.3) Propriétés rhéologiques des suspensions

Le coefficient de viscosité dynamique, déterminé pour des suspensions contenant 49 % vol. de  $\text{TiO}_2$ , est représenté en fonction de la concentration en tiron introduite pour différents pourcentages d'éthanol (fig. 23).



**Figure I 23 : Viscosité dynamique en fonction du pourcentage de tiron initial de suspensions concentrées de  $\text{TiO}_2$  (49 % vol.) dans l'eau pure (◆) et avec 5 (■), 10 (▲), 20 (●) % vol. de EtOH**

L'ajout d'éthanol ne modifie pas l'optimum de dispersion. Quel que soit le pourcentage d'éthanol compris entre 0 et 20 % vol., le minimum de viscosité est obtenu pour un pourcentage de tiron compris entre 0,1 et 0,3% de la masse de poudre. Avec 20 % vol. d'éthanol, cet intervalle est restreint et l'optimum de dispersion peut être estimé à 0,1% de

tiron, seule concentration pour laquelle une mesure de viscosité a pu être réalisée car excepté pour cette valeur, la suspension préparée est trop pâteuse.

L'ajout d'éthanol augmente la viscosité des suspensions. Dans l'eau pure, la viscosité minimale est égale à 40 mPa.s, alors qu'avec 10 % vol. d'éthanol, elle s'élève à 60 mPa.s. Cette dernière valeur est identique à celle obtenue avec 0,3% de  $(C_2H_5)_4NOH$  en présence de 10 % vol. d'éthanol. Pour 20 % vol. d'éthanol, l'augmentation est brutale et la viscosité mesurée pour 0,1% de tiron est égale à 250 mPa.s. L'ajout d'éthanol permet de déterminer plus précisément l'optimum de tiron.

### 3) Ajout d'un polyélectrolyte ( $PMAA^-Na^+$ )

#### 3.1) Propriétés électrocinétiques des suspensions

L'ajout d'éthanol ne modifie pas le pH naturel d'une suspension contenant 3 % vol. de  $TiO_2$  stabilisée avec 0,4% de  $PMAA^-Na^+$  par rapport à la masse de poudre.

La figure 24 représente la variation du signal ESA en fonction du pH pour des suspensions de  $TiO_2$  stabilisées avec 0,4% de  $PMAA^-Na^+$  dans l'eau pure et avec 10 % vol. d'éthanol.

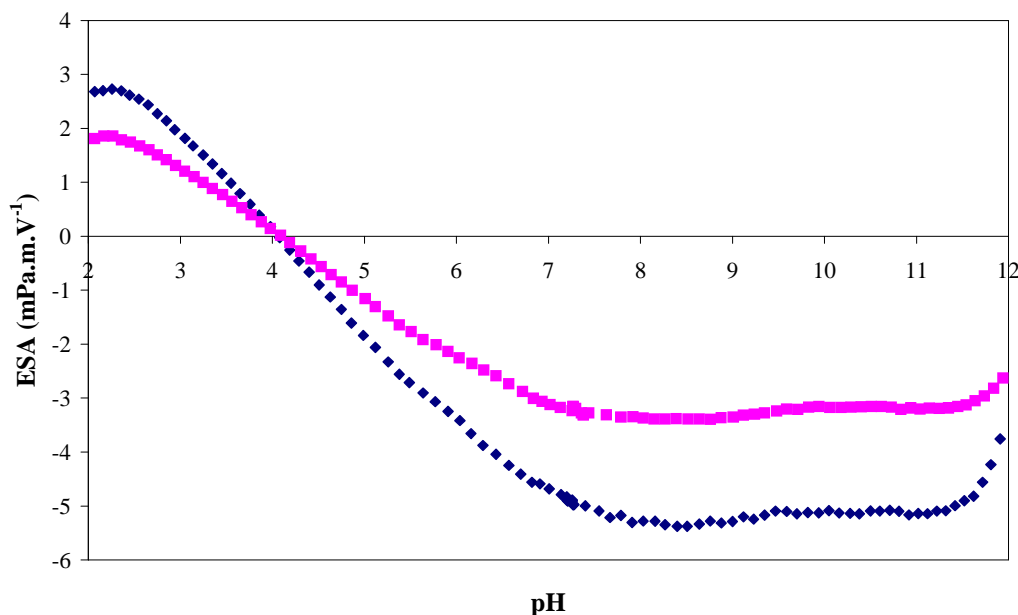


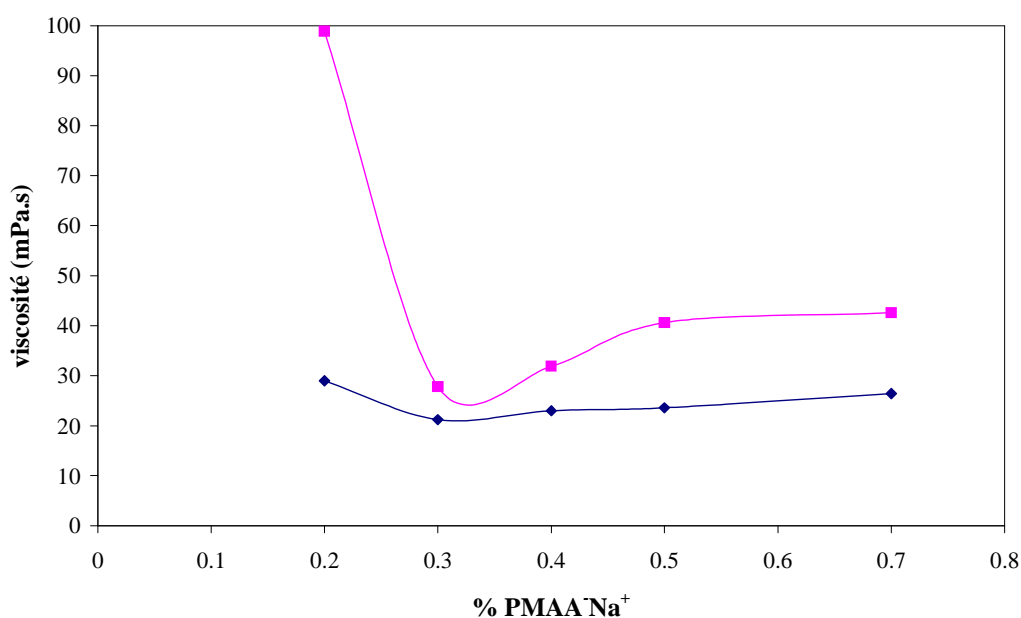
Figure I 24 : Représentation en fonction du pH du signal ESA de suspensions diluées de  $TiO_2$  (3 % vol.) stabilisées avec 0,4% de  $PMAA^-Na^+$  dans l'eau pure (◆) et avec 10 % vol. de EtOH (■)



Le PIE n'est pas modifié par l'ajout d'éthanol, il est égal à 4,2. La présence d'éthanol diminue l'amplitude du signal ESA sur tout l'intervalle de pH. Le signal ESA est égal à  $-3,5 \text{ mPa.m.V}^{-1}$  avec 10 % vol. d'éthanol contre  $-5,5 \text{ mPa.m.V}^{-1}$  dans l'eau pure sur l'intervalle de pH compris entre 8 et 11.

### 3.2) Propriétés rhéologiques des suspensions

La figure 25 représente la viscosité dynamique de suspensions de  $\text{TiO}_2$  concentrées stabilisées avec  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  en fonction de la concentration initiale de ce dispersant dans l'eau pure et avec 10 % vol. d'éthanol. Ces mesures ont été réalisées sur des suspensions à 43 % vol. de  $\text{TiO}_2$  car la viscosité de suspensions à 49 % vol. n'a pas pu être mesurée à 10 % vol. d'éthanol.



**Figure I 25 : Viscosité dynamique en fonction de la concentration en  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  de suspensions concentrées de  $\text{TiO}_2$  (43 % vol.) dans l'eau pure (◆) et avec 10 % vol. de EtOH (■)**

L'ajout d'éthanol ne modifie pas l'optimum de dispersion qui est toujours atteint pour 0,3% de  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  par rapport à la masse de poudre mais il augmente la viscosité minimale des suspensions de 20 mPa.s à 27 mPa.s.

#### 4) Discussion

Des différentes expériences mises en œuvre pour caractériser l'effet de l'alcool sur la stabilité de suspensions de  $\text{TiO}_2$  se dégagent plusieurs comportements communs quel que soit le mode de dispersion employé. Le potentiel zêta des particules en suspension dans un solvant mixte eau / alcool diminue par rapport à celui mesuré dans l'eau pure mais la charge  $\sigma_H$  reste identique quelle que soit la composition du solvant. Parallèlement à la diminution du potentiel zêta, la viscosité des suspensions augmente mais l'ajout d'alcool ne modifie pas la concentration optimale de dispersant. En revanche, la présence d'alcool influe sur le comportement du tiron, molécule insoluble dans ce co-solvant, dont l'adsorption à la surface des grains de  $\text{TiO}_2$  est favorisée. L'alcool doit influencer sur la distribution des espèces dans la double couche électrique.

L'arrangement des molécules au sein des mélanges eau / alcool a été étudié par spectrométrie en fonction du pourcentage des deux composants du solvant. Les molécules d'eau forment un réseau tridimensionnel désordonné de liaisons hydrogène. Pour les concentrations étudiées inférieures à 20 % vol. en co-solvant, les molécules d'alcool interagissent par l'intermédiaire de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau sans modifier la structure primitive de l'eau [Parke, 1999; Wakisaka, 2001]. Dans les mélanges riches en eau utilisés dans cette étude, nous supposons que l'hydratation des ions n'est pas affectée par la présence d'alcool. De plus, bien que la constante diélectrique du milieu soit abaissée par la présence d'alcool, la concentration en ions est néanmoins suffisante pour permettre l'établissement d'une double couche électrique à la surface des particules, similaire à celle formée dans l'eau pure.

En ce qui concerne l'adsorption des molécules d'alcools aliphatiques, ce sont des molécules neutres dans la gamme de pH étudiée et aucune attraction électrostatique ne peut conduire à une adsorption spécifique sur la surface de  $\text{TiO}_2$  par formation de paires d'ions. Les échanges de ligands entre la fonction alcool et les groupements -OH de la surface sont également à exclure car la structure chimique de l'alcool, ne présentant qu'une fonction -OH, ne favorise pas la formation d'un complexe à sphère interne à la surface de  $\text{TiO}_2$ . Cette hypothèse est confirmée par le fait que la valeur du PIE n'est pas modifiée par l'ajout d'alcool. De plus, comme la concentration de protons adsorbés ou désorbés par les groupements hydroxyles de la surface n'est pas influencée par la présence d'alcool, la quantité de groupements -OH reste constante pour les teneurs en alcool étudiées.

Ces résultats tendent à prouver que l'alcool ne s'adsorbe pas à la surface de la poudre de  $\text{TiO}_2$  TR-HP 2 utilisée dans cette étude. Des travaux menés sur des poudres de  $\text{TiO}_2$  de

référence différente ou sur d'autres oxydes font apparaître des résultats différents. A partir d'une poudre d'anatase obtenue par hydrolyse d'éthoxyde de titane dans une solution d'éthanol, Janusz observe que la charge de surface des particules n'est pas affectée par la présence de 50 % vol. d'éthanol. Cette méthode de préparation conduit à l'obtention d'une poudre exempte d'impureté et de distribution granulométrique étroite. Sa surface spécifique est égale à  $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . L'éthanol ne modifie pas les propriétés acido-basiques de cette poudre [Janusz, 1999]. Les travaux de Szczypa sur une poudre commerciale (90% rutile / 10% anatase) lavée dans l'eau et de surface spécifique égale à  $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , montrent en revanche une diminution de la charge de surface des particules en présence d'éthanol [Szczypa, 1988]. Dans un article de synthèse, Kosmulski classe les oxydes en deux groupes suivant l'effet de la présence d'alcool sur la charge de surface des particules [Kosmulski, 1995]. L'oxyde de type rutile est ainsi regroupé avec la silice car la charge de surface de ces composés diminue en présence d'alcool, indépendamment de la force ionique, du pH et de la nature du contre-ion. En revanche, pour l'alumine, l'hématite et l'anatase, aucune influence de l'ajout d'alcool sur la charge de surface n'est observée. Les résultats expérimentaux obtenus à partir de la poudre de rutile TR-HP 2 remettent en cause le classement établi par Kosmulski et tendent à montrer que le mode de préparation de la poudre de  $\text{TiO}_2$  détermine la réactivité de la surface vis-à-vis des solvants organiques.

Bien que les molécules d'alcool ne s'adsorbent pas à la surface de la poudre de  $\text{TiO}_2$  TR-HP 2, l'ajout d'éthanol dans les suspensions conduit à une diminution du potentiel zêta. Pour tenter d'interpréter ce phénomène, les données de titration et de potentiel zêta ont été modélisées grâce au logiciel FITEQL d'après le modèle de la triple couche [Herbelin, 1999]. Ce programme utilise les données de titration pour ajuster les valeurs des paramètres du modèle triple couche présenté précédemment en minimisant la somme des carrés des écarts entre les données expérimentales et les valeurs calculées. La courbe théorique du potentiel zêta déduite de la modélisation peut ensuite être comparée à la courbe expérimentale. Pour réaliser cette modélisation, nous avons utilisé des valeurs de  $\Delta\text{pK} = 4$  et  $N_s = 10 \text{ sites.nm}^{-2}$ . Dans l'eau pure, le meilleur fit est obtenu en utilisant des valeurs de capacités  $C_1$  (dans la couche interne de Helmholtz) et  $C_2$  (dans la couche externe de Helmholtz) respectivement égale à 1 et  $0,2 \text{ F.m}^{-1}$  ainsi que des valeurs de constantes d'équilibre ajustées à  $K_+ = 6,2$  et  $K_- = 4,7$ . En présence de 10 % vol. d'éthanol, seule une valeur de  $C_2$  égale à  $0,15 \text{ F.m}^{-1}$  conduit à une concordance des résultats de titration et de potentiel zêta, les autres paramètres restant constants, notamment  $C_1$  à  $1 \text{ F.m}^{-1}$ .

En reprenant les équations utilisées par le logiciel, il est possible d'analyser la variation de la valeur de  $C_2$ . Pour concilier une diminution de la valeur absolue de  $\psi_d$  et donc de  $\sigma_d$  et le fait que  $\sigma_0$  ne varie pas après l'ajout d'éthanol, il faut que  $\sigma_\beta$  augmente d'après l'équation d'électroneutralité :  $\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$ . En milieu basique,  $[\text{Ti-OH}_2^+]$  et  $[\text{Ti-OH}_2^+\text{A}^-]$  sont négligeables. Dans ce cas, les expressions des charges peuvent être simplifiées :

$$\sigma_0 = -\frac{F}{A} \cdot ([\text{Ti-O}^-] + [\text{Ti-O}^-\text{C}^+]), \sigma_\beta = \frac{F}{A} \cdot [\text{Ti-O}^-\text{C}^+], \sigma_d = \frac{F}{A} \cdot [\text{Ti-O}^-]$$

Les variations de  $\sigma_\beta$  et  $\sigma_d$  impliquent donc une augmentation de  $[\text{Ti-O}^-\text{C}^+]$  et une diminution de  $[\text{Ti-O}^-]$ . D'après les expressions de  $K^-$  et de  $K_+$ , la valeur absolue de  $\psi_0$  augmente et la concentration en  $\text{Na}^+$  dans l'électrolyte diminue. L'éthanol semble donc favoriser l'adsorption de  $\text{Na}^+$  dans la couche de Stern. En minimisant les répulsions électrostatiques entre les charges, l'éthanol favoriserait la pénétration des contre-ions dans la couche d'hydratation des particules. Cet écrantage conduirait donc à une meilleure neutralisation des groupements ionisés de surface ( $\text{Ti-OH}_2^+$  et  $\text{Ti-O}^-$ ) et à une diminution du potentiel répulsif des particules. Mais une meilleure neutralisation des charges de surface devrait également favoriser l'ionisation des groupements de surface en limitant leur répulsion mutuelle et donc modifier  $\sigma_H$ , ce qui est infirmé par les résultats expérimentaux de titration. Cet effet reste donc faible.

L'expression de  $\psi_d$  peut s'écrire :  $-\psi_d = -\psi_0 - \sigma_d/C_2 + \sigma_0/C_1$ . Le logiciel FITEQL montre que  $C_1$  ne varie pas par suite de l'ajout d'éthanol. La diminution de la valeur absolue de  $\psi_d$  implique donc bien une diminution de  $C_2$ . Dans la couche compacte structurée, la distribution des ions et des molécules est discrète mais nous considérons toutefois qu'il est encore possible de définir une  $\epsilon$  effective. Pour expliquer la diminution de  $C_2$  par la seule variation de la constante diélectrique dans la couche externe de Helmholtz, il faut que  $\epsilon_2$  (constante diélectrique relative) diminue de 78 (valeur pour l'eau) à 58. Pour le mélange de solvant contenant 90 % vol. d'eau et 10 % vol. d'éthanol, la constante diélectrique relative moyenne est évaluée à 73. Une valeur de  $\epsilon_2$  égale à 58 tendrait à montrer que la zone comprise entre l'IHP et l'OHP est essentiellement occupée par des molécules d'éthanol et non par des molécules d'eau, la constante diélectrique relative de l'éthanol étant égale à 24. Le caractère hydrophile de la surface de  $\text{TiO}_2$  rend cette hypothèse improbable. L'augmentation de la distance  $d_2$  entre l'IHP et l'OHP doit donc contribuer à la variation de  $C_2$ .

Près de la surface des particules, le volume occupé par les molécules d'éthanol semble être à l'origine d'une augmentation de l'épaisseur de la couche compacte structurée (et par là

même d'une augmentation du rayon effectif des particules) et donc d'un déplacement du plan de glissement loin de la surface. Or le potentiel diminue lorsque la distance à la surface augmente. Cet encombrement stérique expliquerait donc la diminution de l'amplitude du potentiel zêta, localisé au plan de glissement, observée en présence d'alcool. Il n'implique pas de variation de concentration de sites ionisés de surface et ne s'oppose pas à l'adsorption de dispersant. Le mécanisme envisagé ici est donc compatible avec les résultats expérimentaux concernant les mesures d'acoustophométrie, de titration et d'adsorption du tiron. Il a été évoqué par plusieurs auteurs [Kosmulski, 1995; Janusz, 1999; El-Gholabzouri, 1998]. L'encombrement stérique des molécules d'alcool peut également expliquer l'atténuation de l'effet de la taille du contre-ion observé en milieu basique. La présence de molécules encombrantes d'éthanol au sein de la couche compacte de Stern favorise davantage l'approche des ions  $\text{Na}^+$  de petite taille par rapport aux ions  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  de la surface des particules. Toutefois, l'effet prédominant est le déplacement du plan de glissement qui, dans les deux cas, tend à diminuer l'amplitude du potentiel zêta et donc atténue l'influence du caractère structurant ou brisant des ions  $\text{Na}^+$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ . La diminution du potentiel zêta des particules et donc de la répulsion entre celles-ci explique l'augmentation de la viscosité des suspensions en présence d'éthanol.

## V) CONCLUSION

Les trois dispersants testés ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ , tiron et  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$ ) se sont montrés efficaces pour mettre en suspension la poudre de  $\text{TiO}_2$  dans l'eau et dans le mélange constitué de 90 % vol. d'eau et 10 % vol. d'éthanol, notamment dans le cas des suspensions contenant de faibles fractions volumiques de  $\text{TiO}_2$  utilisées en électrophorèse. Le mode de dispersion a été établi pour les trois molécules. Les pourcentages optimaux ont été déterminés respectivement à 0,3, 0,1 et 0,3% par rapport à la masse de poudre et ils seront utilisés dans la suite de l'étude. L'ajout d'éthanol influe sur les propriétés des suspensions. Cet effet a été attribué à une pénétration des molécules d'alcool dans la couche compacte de Stern, conduisant à un déplacement du plan de glissement à la surface de  $\text{TiO}_2$ .

## VI) BIBLIOGRAPHIE

[Baes, 1976] : The hydrolysis of cations - C.F. BAES, R.E. MESMER (1976)

- [Cesarano, 1988a] : Stability of aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte - J.C. CESARANO, I.A. AKSAY - *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [4] 250-255 (1988)
- [Cesarano, 1988b] : Processing of highly concentrated aqueous  $\alpha$ -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes - J.C. CESARANO, I.A. AKSAY - *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** [12] 1062-1067 (1988)
- [Charlot, 1952] : Dosages colorimétriques : principes et méthodes - G. CHARLOT, R. GAUGUIN - *Masson et Cie* (1952)
- [Davis, 1978] : J.A. DAVIS, R.O. JAMES, J.O. LECKIE - *J. Colloid Interface Sci.*, **63** (1978)
- [Derjaguin, 1941] : Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particules in solutions of electrolytes - B.V. DERJAGUIN, L.D. LANDAU - *Acta Physicochim. URSS*, **14** 633-652 (1941)
- [El-Gholabzouri, 1998] : Streaming current of polystyrene porous plugs : solvent composition effect - O. EL-GHOLABZOURI, M.A. CABRERIZO, R. HIDALGO-ALVAREZ - *J. Colloid Interface Sci.*, **199** 38-43 (1998)
- [Herbelin, 1999] : A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data - A.L. HERBELIN, J.C. WESTALL (1999)
- [Hunter, 1987] : Foundations of colloid science - R.J. HUNTER - *Oxford University Press* (1987)
- [Janusz, 1999] : The structure of the electrical double layer at the titanium dioxide / ethanol solutions interface - W. JANUSZ, A. SWORSKA, J. SZCZYPA - *Colloids and Surface, A : Physicochem. Eng. Aspects*, **152** 223-233(1999)
- [Johnson, 1999] : The binding of monovalent electrolyte ions on  $\alpha$ -alumina. I. Electroacoustic studies at high electrolyte concentrations - S.B. JOHNSON, P.J. SCALES, T.W. HEALY - *Langmuir*, **15** 2836-2843 (1999)
- [Jolivet, 1994] : De la solution à l'oxyde - J.P. JOLIVET, M. HENRY, J. LIVAGE - *InterEditions* (1994)
- [Koelmans, 1954] : Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media - H. KOELMANS, J.T.G. OVERBEEK - *Discuss. Faraday Soc.*, **18** 52-63 (1954)
- [Koelmans, 1955] : Suspensions in non-aqueous media - H. KOELMANS - *Philips Research Reports*, **10** [3] 161-193 (1955)
- [Kohler, 1993] : Coagulation and flocculation - Theory and applications - Surfactant Science Series Vol. 47 - H.H. KOHLER - *Marcel Dekker Inc.* (1993)
- [Kosmulski, 1995] : Oxide / electrolyte interface : electric double layer in mixed solvent systems - M. KOSMULSKI - *Colloids and Surface, A : Physicochem. Eng. Aspects*, **95** 81-100 (1995)
- [Laucournet, 2001] : Dispersions d'alumine en milieu aqueux : préparation de suspensions concentrées et mise en forme d'objets par coagulation - R. LAUCOURNET - *Thèse soutenue le 15 janvier 2001 - Université de Limoges*
- [Moser, 1991] : Surface complexation of colloidal semiconductors strongly enhances interfacial electron-transfer rates - J. MOSER, S. PUNCHIHEWA, P.P. INFELTA, M. GRATZEL - *Langmuir*, **7** 3012-3018 (1991)
- [O'Brien, 1988] : Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles - R.W. O'BRIEN - *J. Fluid. Mech.*, **190** 71-86 (1988)
- [Pagnoux, 2002] : Suspension systems for coagulation processing - C. PAGNOUX - *J. Ceram. Processing Research*, **3** [1] 10-14 (2002)
- [Parke, 1999] : Solution properties of ethanol in water - S.A. PARKE, G.G. BIRCH - *Food Chem.*, **67** 241-246 (1999)

- [Pascal, 1963] : Nouveau traité de chimie minérale (tome IX) - P. PASCAL - *Masson et Cie* (1963)
- [Perrin, 1979] : Stability constants of metal-ion complexes : Part B Organic ligands - D.D. PERRIN - *IUPAC Chemical Data Series N° 22* - Pergamon Press (1979)
- [Pettersson, 2000] : Electrosteric stabilization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and 3Y-ZrO<sub>2</sub> suspensions : effect of dissociation and type of polyelectrolyte - A. PETTERSSON, G. MARINO, A. PURIHEIMO, J.B. ROSENHOLM - *J. Colloid Interface Sci.*, **228** 73-81 (2000)
- [Reed, 1995] : Principles of ceramics processing - J.S. REED - *Wiley-Interscience* (1995)
- [Rodriguez, 1996] : Surface complexation at the TiO<sub>2</sub> (anatase) / aqueous solution interface : chemisorption at catechol - R. RODRIGUEZ, M.A. BLESA, A.E. REGAZZONI - *J. Colloid Interface Sci.*, **177** 122-131 (1996)
- [Sommer, 1963] : Titan(IV)-chelate mit brenzcatechin, brenzcatechin-3,5-disulfonsäure und protocatechusäure - L. SOMMER - *Czechoslov. Chem. Commum.*, **28** 2102-2130 (1963)
- [Szczyapa, 1988] : Effect of n-alcohols on the potentiometric titrations of rutile - J. SZCZYPA, L. WASOWSKA, M. KOSMULSKI - *J. Colloid Interface Sci.*, **126** [2] 592-595 (1988)
- [Tari, 1998] : Influence of the stabilizing mechanisms and solid on slip casting of alumina - G. TARI, M.F. FERREIRA, O. LYCKFELDT - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 479-486 (1998)
- [Tombacz, 2001] : Interfacial acid-base reactions of aluminium oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 1. Potentiometric study on the effect of impurity and dissolution of solid phase - E. TOMBACZ, M. SZEKERES - *Langmuir*, **17** 1411-1419 (2001)
- [Verwey, 1948] : Theory of stability of lyophobic colloids - E.J.W. VERWEY, J.T.G. OVERBEEK - *Elsevier* (1948)
- [Wakisaka, 2001] : Solute-solvent and solvent-solvent interactions evaluated through clusters isolated from solutions : preferential solvation in water-alcohol mixtures - A. WAKISAKA, S. KOMATSU, Y. USUI - *J. Molecular Liquids*, **90** 175-184 (2001)



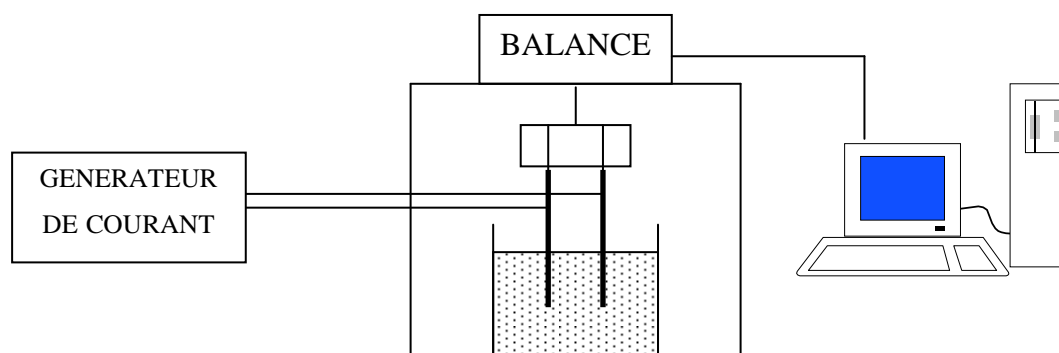


Chapitre II : Le procédé  
d'électrophorèse



## I) PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude et représenté sur le schéma 1, est constitué de plusieurs éléments, une cellule de dépôt contenant la suspension dans laquelle sont plongées les électrodes, un générateur de courant et un système de mesure de la masse déposée, qui vont être plus amplement présentés.



*Schéma II 1 : Schéma de montage*

### 1) La cellule de dépôt

Elle est constituée d'une cuve en plexiglas de volume égal à 225 ml. Le volume de suspension versé dans la cellule est de 100 ml. Deux plaques d'alumine de dimensions  $50,8 \times 50,8 \times 0,63 \text{ mm}^3$ , revêtues d'une couche d'un alliage (80% Au / 20% Pd) d'épaisseur 100 nm, déposée par pulvérisation cathodique, constituent les électrodes. L'utilisation de métaux nobles permet de limiter la dégradation par corrosion des électrodes. De plus, l'or est largement utilisé en électrochimie et les études déjà effectuées pourront nous être utiles pour interpréter les phénomènes observés. La présence de palladium permet quant à elle de favoriser l'oxydation de l'éthanol, réaction nécessaire pour limiter l'électrolyse de l'eau, comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Les deux électrodes sont fixées dans une pièce en plexiglas et maintenues parallèles à une distance de 2 cm. La surface immergée de chaque électrode est de  $15 \text{ cm}^2$ .

### 2) La source de courant

Le système Keithley 237 (Cleveland, USA) est un appareil incluant un générateur (de courant ou de tension) et un appareil de mesure (voltmètre ou ampèremètre). Il peut être relié à une table traçante ou à un ordinateur. Nous avons choisi de mettre en œuvre le procédé

d'électrophorèse à courant constant, choix justifié ultérieurement. La durée d'application du courant a été fixée à 10 minutes (600 s). Les particules de  $\text{TiO}_2$ , chargées négativement quel que soit le dispersant utilisé ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ , tiron,  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$ ), se déposent à l'anode sous l'application d'un champ électrique.

### 3) La mesure de masse

L'ensemble constitué de la pièce en plexiglas et des deux électrodes est relié à une balance électronique équipée d'un dispositif de pesée sous socle (Sartorius LP 4200S, Göttingen, Allemagne). La balance est elle-même connectée à un ordinateur permettant l'acquisition de la masse toutes les 5 secondes. La précision de la mesure est de 0,001 g. Le tarage de la balance est effectué une fois les électrodes immergées dans la suspension, avant l'application du courant. L'évolution de la masse mesurée par la balance au sein de la suspension permet d'étudier la cinétique de formation du dépôt. La variation de la masse est encore suivie pendant les 10 minutes suivant l'arrêt de l'application du courant afin d'estimer l'adhérence du dépôt formé sur l'électrode (fig. 1).

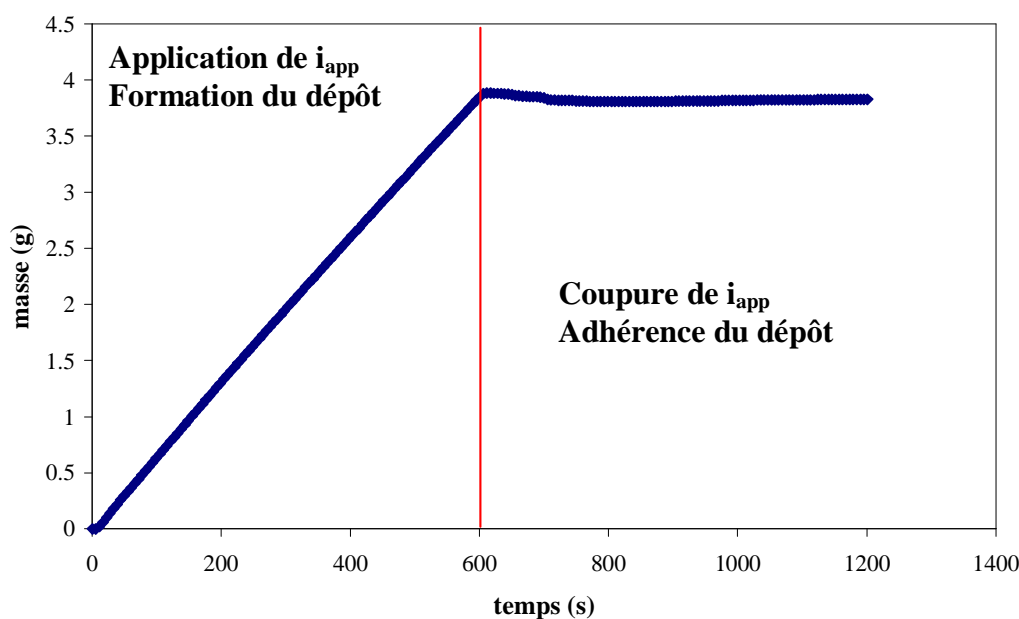


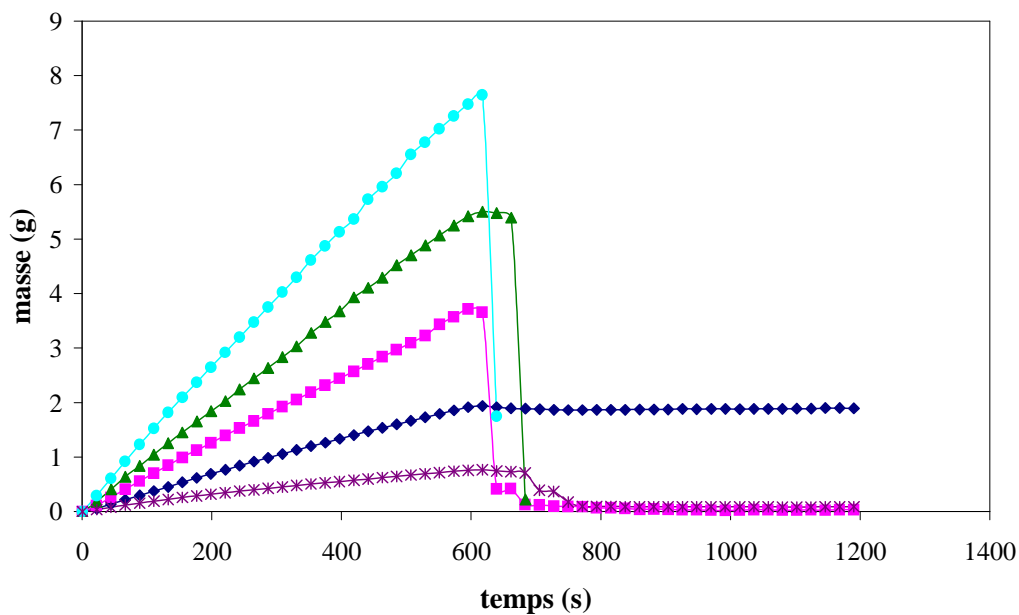
Figure II 1 : Exemple de courbe obtenue à partir du protocole expérimental

La méthode de mesure de la masse du dépôt in situ permet de s'affranchir de l'étape de séchage. Mais, la masse ainsi mesurée diffère de la masse déposée en raison de la poussée d'Archimède générée par le dépôt au sein de la suspension. Cette grandeur sera appelée « masse in situ » du dépôt. La comparaison des courbes permet cependant d'étudier l'influence

de plusieurs paramètres sur la cinétique de dépôt, en faisant l'hypothèse que la densité et donc la contribution de la poussée d'Archimède varient peu avec ces paramètres (hypothèse confirmée dans le dernier chapitre).

## II) EFFET DE L'ÉTHANOL SUR L'ADHÉRENCE ET LA CINÉTIQUE DE FORMATION DU DÉPÔT

Le phénomène d'électrolyse de l'eau est un facteur limitant l'électrophorèse en milieu aqueux. En effet un dégagement gazeux est observé en surface de la cuve lors de la formation du dépôt. La figure 2 représente la masse du dépôt mesurée in situ à partir d'une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisée avec 0,1% de tiron pour différentes intensités du courant.

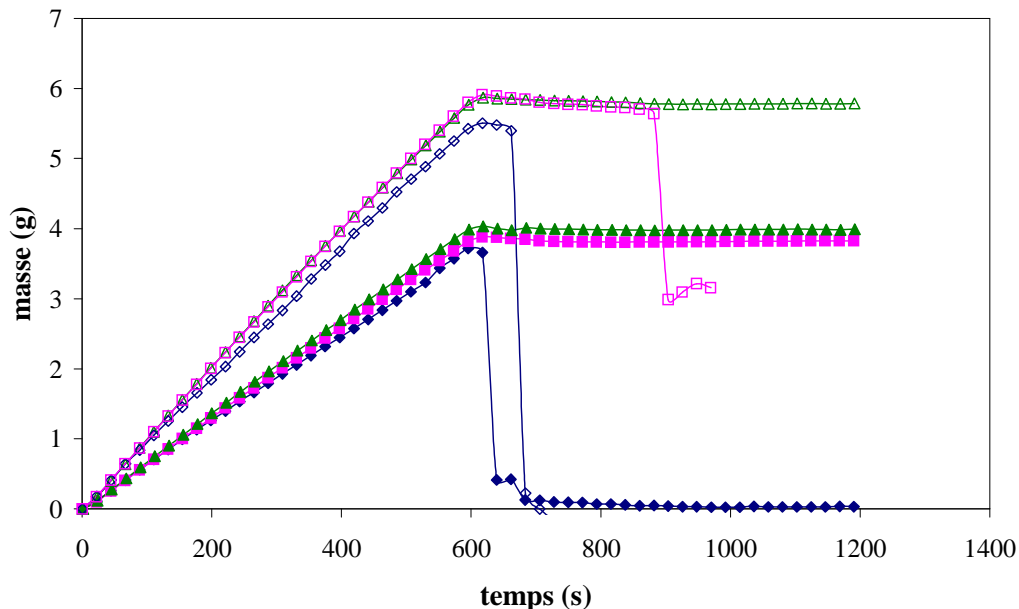


**Figure II 2 :** Représentation de la masse du dépôt mesurée in situ en fonction du temps pour une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisée avec 0,1% de tiron ( $i_{app} = 2,5$  (\*), 5 (◆), 10 (■), 15 (▲), 20 (●) mA)

La masse croît régulièrement et linéairement au cours du temps d'application du courant (coefficient de régression linéaire supérieur à 0,998), en accord avec la relation de Hamaker qui sera présentée dans le paragraphe III. Un examen plus attentif révèle des sauts au niveau de la mesure de masse. Ces phénomènes, qui s'accroissent quand l'intensité de courant augmente, sont attribués au départ, sous l'effet de la poussée d'Archimède, de bulles de dioxygène issues de l'électrolyse de l'eau, lorsque celles-ci ont atteint une taille critique.

Le degré d'adhérence du dépôt sur l'électrode dépend de l'intensité du courant. Pour des intensités supérieures à 10 mA, la masse mesurée chute rapidement à 0 après la coupure du courant, ce qui caractérise une adhérence très faible. En revanche, pour un courant de 5 mA, la masse in situ du dépôt reste constante pendant les 10 minutes suivant sa coupure. En effet, pour un courant suffisamment faible, le phénomène d'électrolyse n'a pas lieu. Pour 2,5 mA, la courbe de la masse in situ du dépôt en fonction du temps d'application de  $i_{app}$  présente un coefficient de régression linéaire moins élevé ( $R^2 = 0,9976$ ) que pour des intensités plus fortes. L'adhérence du dépôt à l'électrode est également plus faible, bien qu'aucun dégagement gazeux ne soit observé. Cette observation sera discutée dans le paragraphe 5.

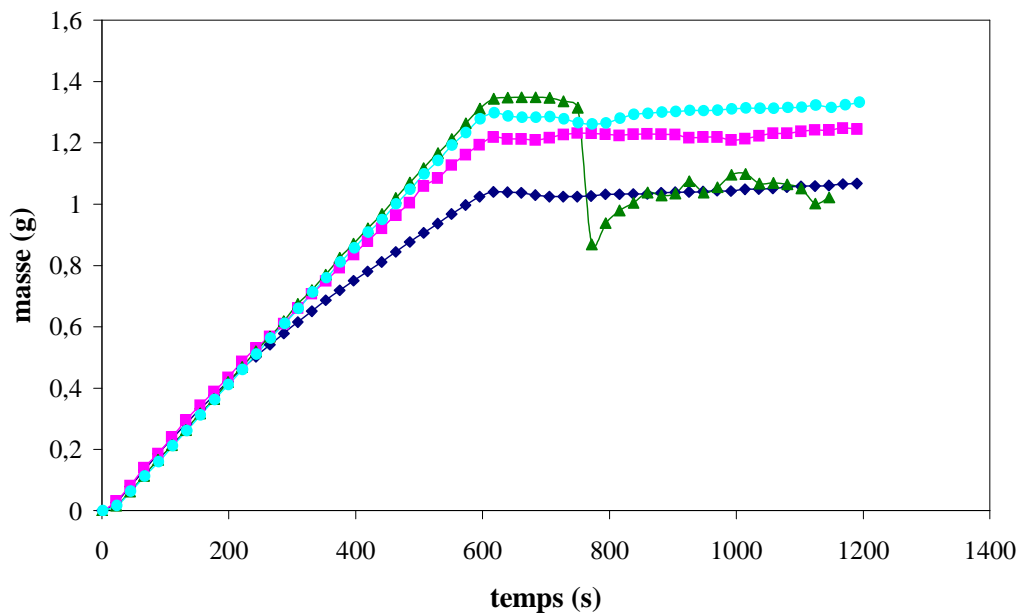
L'ajout d'éthanol permet d'éviter l'électrolyse de l'eau comme le montre la figure 3, représentant la masse du dépôt mesurée in situ à partir d'une suspension stabilisée avec 0,1% de tiron contenant 15 % vol. de  $TiO_2$  et un pourcentage croissant d'éthanol.



**Figure II 3 : Représentation de la masse du dépôt mesurée in situ en fonction du temps pour une suspension aqueuse stabilisée avec 0,1% de tiron contenant 15 % vol. de  $TiO_2$  et 1) 0 (◆), 10 (■), 20 (▲) % vol. d'éthanol à  $i_{app} = 10$  mA ou 2) 0 (◇), 10 (□), 20 (△) % vol. d'éthanol à  $i_{app} = 15$  mA**

A 10 mA, un pourcentage de 10 % vol. d'éthanol suffit pour maintenir une forte linéarité de la cinétique de dépôt ( $R^2 = 0,9998$ ) et augmenter fortement son adhérence après la coupure du courant, puisque, pendant les 10 minutes suivant l'arrêt de l'application de  $i_{app}$ , la masse mesurée reste égale à 4 g. A 15 mA, un pourcentage de 10 % vol. d'éthanol ne suffit pas pour optimiser l'adhérence du dépôt car 300 s après la coupure du courant, la masse

diminue brutalement de moitié. Il faut augmenter le pourcentage d'éthanol à 20 % vol. pour maintenir la masse constante pendant les 10 minutes suivant la coupure du courant. Dans ce cas, aucun dégagement gazeux n'est observé. Mais le courant n'est pas le seul paramètre à prendre en considération. La même étude a été réalisée pour une suspension stabilisée avec 0,3% de tiron contenant 15 % vol. de TiO<sub>2</sub> et un pourcentage croissant d'éthanol à une intensité de 10 mA (fig. 4).



**Figure II 4 :** Représentation de la masse du dépôt mesurée in situ en fonction du temps pour une suspension aqueuse stabilisée avec 0,3% de tiron contenant 15 % vol. de TiO<sub>2</sub> et 0 (◆), 0,5 (■), 4 (▲), 10 (●) % vol. d'éthanol ( $i_{app} = 10 \text{ mA}$ )

Les courbes montrent qu'une quantité de tiron plus importante permet d'augmenter l'adhérence in situ du dépôt en milieu totalement aqueux. Cependant, la masse déposée ne croit pas linéairement avec le temps. L'ajout d'une faible quantité d'éthanol (4 % vol.) permet de retrouver la linéarité comme le montrent les données rassemblées dans le tableau 1.

% vol. d'éthanol	Coefficient de régression linéaire $R^2$
0	0,9942
0,5	0,9980
4	0,9998
10	0,9998

**Tableau II 1 :** Valeurs de  $R^2$  des courbes de la figure 4 en fonction du % vol. d'éthanol

Mais l'adhérence n'est pas excellente pour 4 % vol. d'éthanol et un pourcentage de 10 % vol. est encore nécessaire pour obtenir une linéarité convenable ( $R^2 = 0,9998$ ) et une forte adhérence du dépôt à l'électrode (fig. 4).

En conclusion, une teneur de 10 à 20 % vol. d'éthanol permet d'éviter le phénomène d'électrolyse de l'eau. Les mécanismes mis en jeu sont probablement complexes car la fraction volumique d'alcool nécessaire dépend notamment de l'intensité du courant et de la quantité de dispersant utilisée. Une étude plus systématique de l'influence des différents paramètres du procédé (la fraction volumique de poudre, la nature et le pourcentage de dispersant) a donc été effectuée dans l'eau pure et en présence de 10 % vol. d'éthanol et est maintenant présentée.

### 1) Influence de la fraction volumique de poudre

La fraction volumique en solide des suspensions ne doit pas être trop élevée afin d'obtenir une viscosité minimale et ainsi optimiser la stabilité des suspensions et la mobilité des particules. Cependant, le flux doit être suffisant pour assurer la croissance du dépôt.

La figure 5 représente la masse du dépôt mesurée in situ au cours de l'expérience d'électrophorèse ( $i_{app} = 10 \text{ mA}$ ) pour une suspension aqueuse stabilisée avec 0,1% de tiron contenant une fraction volumique de poudre croissante.

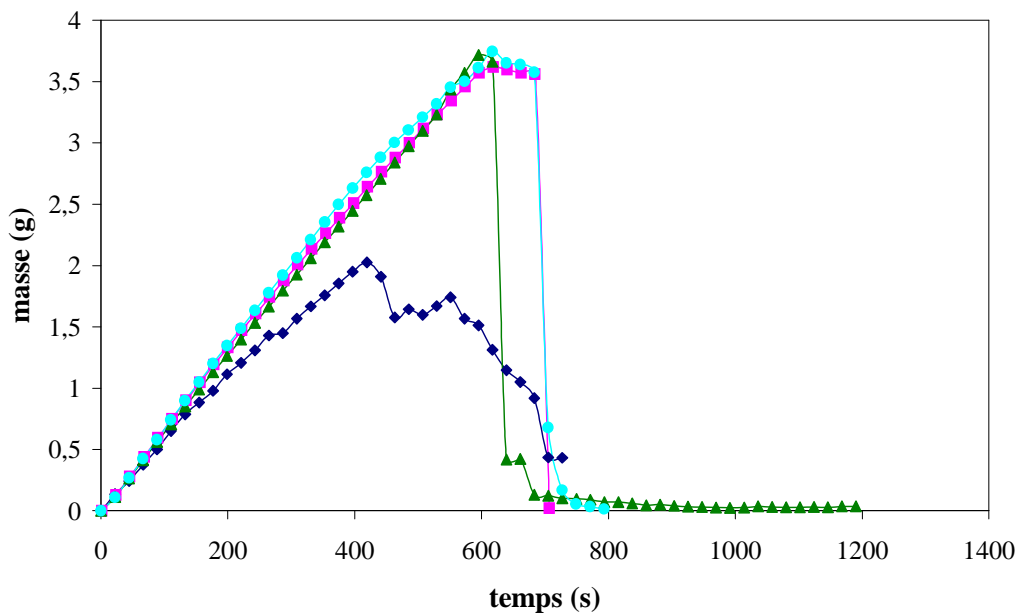


Figure II 5 : Représentation de la masse du dépôt mesurée in situ en fonction du temps pour une suspension aqueuse stabilisée avec 0,1% de tiron contenant 5 (◆), 10 (■), 15 (▲), 20 (●) % vol. de  $\text{TiO}_2$  ( $i_{app} = 10 \text{ mA}$ )



Le tableau 2 réunit les valeurs des coefficients de régression linéaire  $R^2$  des courbes de masse de la figure 5. Notre étude s'est limitée à 20 % vol. de  $TiO_2$  car, au-delà, la viscosité et la densité de la suspension sont trop élevées pour que la mesure de masse soit exploitable.

<b>% vol. de <math>TiO_2</math></b>	<b>Coefficient de régression linéaire <math>R^2</math></b>
5	Indéterminé
10	0,9975
15	0,9985
20	0,9982

**Tableau II 2 : Valeurs de  $R^2$  des courbes de la figure 5 en fonction du % vol. de  $TiO_2$**

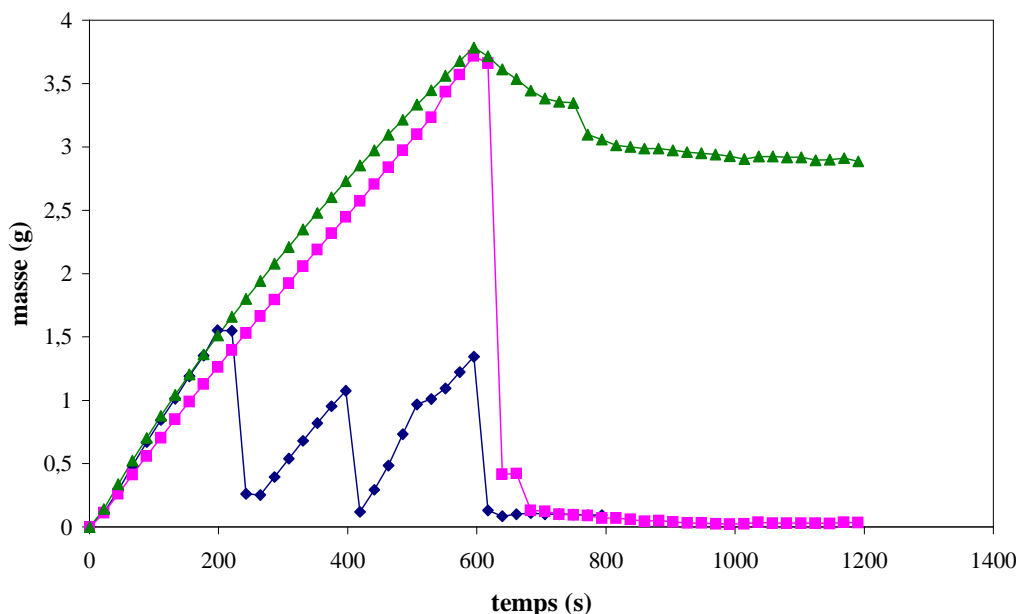
Pour 5 % vol. de solide, la masse ne croît pas linéairement avec le temps d'application de  $i_{app}$ . De plus la couche déposée n'a pas une grande cohésion puisqu'elle se désagrège pendant la phase de dépôt. Ces phénomènes peuvent être imputés à l'appauvrissement en solide de la suspension dû à la formation du dépôt. Au bout de 400 s, la suspension ne contient plus que 1,8 % vol. de  $TiO_2$ . Le flux de particules arrivant à l'électrode devient insuffisant pour permettre une augmentation significative de la masse du dépôt et générer une force de pression suffisante pour maintenir sa cohésion. A partir d'un pourcentage de 10 % vol. de  $TiO_2$ , la masse in situ du dépôt croît régulièrement jusqu'à 600 s, c'est-à-dire sous l'application de  $i_{app}$ .  $R^2$  est maximal à partir de 15 % vol. de  $TiO_2$ . A cette concentration, la fraction volumique de solide est alors encore égale à 6,3 % vol. de  $TiO_2$  au bout de 10 minutes d'application du courant. La vitesse de croissance du dépôt n'est donc pas ralentie. Dans la suite du paragraphe II, les suspensions utilisées contiennent donc 15 % vol. de  $TiO_2$ . Les mêmes résultats, concernant l'influence de la fraction volumique de solide sur la cinétique de formation de dépôt, ont été obtenus pour les suspensions contenant 10 % vol. d'éthanol.

## **2) Influence de la nature du dispersant**

L'influence du mode de dispersion des particules de  $TiO_2$  dans le solvant sur le procédé d'électrophorèse a également été étudiée. Pour cela, nous avons comparé les résultats obtenus pour les trois dispersants retenus. Les quantités de dispersants mises en œuvre

correspondent aux optima déterminés dans le chapitre I, à savoir : 1) 0,1% de tiron, 2) 0,3% d'une solution de  $(C_2H_5)_4NOH$ , 3) 0,3% d'une solution de  $PMAA^-Na^+$ .

La figure 6 représente la masse du dépôt mesurée in situ au cours de l'expérience d'électrophorèse ( $i_{app} = 10 \text{ mA}$ ) pour une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $TiO_2$  stabilisée successivement avec ces trois molécules.

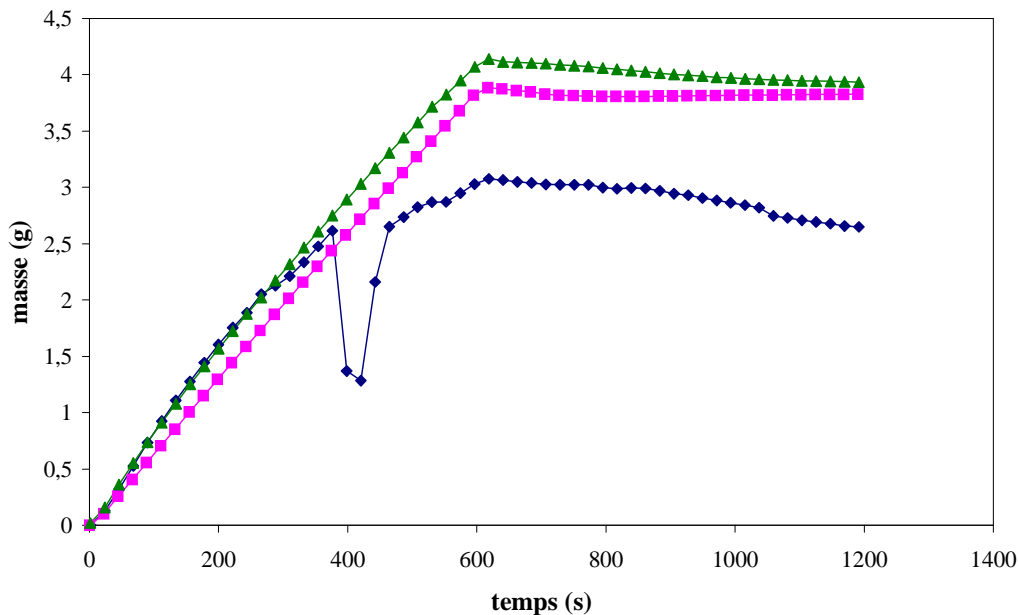


**Figure II 6 : Représentation de la masse du dépôt mesurée in situ en fonction du temps pour une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $TiO_2$  stabilisée avec 0,3% de  $(C_2H_5)_4NOH$  (◆), 0,1% de tiron (■), 0,3% de  $PMAA^-Na^+$  (▲) ( $i_{app} = 10 \text{ mA}$ )**

Elle met en évidence des différences notables de comportement. Dans le cas de la base forte, la croissance de la masse in situ du dépôt est très irrégulière. De brusques chutes de la masse mesurée sont observées à 200 et 400 s, bien qu'un champ électrique soit toujours appliqué. Ceci traduit une faible cohésion du dépôt qui se désagrège au fur et à mesure de sa formation. De plus, une faible adhérence du dépôt sur l'électrode est notable en l'absence de champ électrique puisque la masse mesurée chute de 1,5 à 0,2 g en quelques secondes.

Les courbes de croissance du dépôt sous l'application d'un courant sont similaires dans les cas du polymère  $PMAA^-Na^+$  et du tiron. En effet la masse croît régulièrement sous l'application d'un courant électrique et elle atteint une valeur de 3,8 g après 600 s d'application de  $i_{app}$  ( $R^2 = 0,9940$  pour  $PMAA^-Na^+$  et 0,9985 pour le tiron). En revanche, les comportements observés après coupure du courant diffèrent. L'adhérence du dépôt sur l'électrode est plus forte en présence de  $PMAA^-Na^+$  qu'avec le tiron, phénomène qui peut être attribué à un effet liant du polymère qui renforce les liaisons entre les particules et l'électrode.

La même étude a été menée pour des suspensions contenant 10 % vol. d'éthanol (fig. 7) et les résultats obtenus peuvent être comparés à ceux de la figure 6. Dans le cas de la base forte, la croissance de la masse in situ du dépôt présente une irrégularité à 400 s. L'ajout d'éthanol n'est pas suffisant pour améliorer de façon satisfaisante la cohésion du dépôt. En revanche, il permet d'améliorer son adhérence car, pendant les 10 minutes qui suivent la coupure du courant, la masse diminue seulement de 3 à 2,5 g. Dans le cas du PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, comme dans celui du tiron, l'ajout d'éthanol ne nuit pas à la linéarité de la courbe de masse en fonction du temps d'application de  $i_{app}$  ( $R^2 = 0,9966$  pour PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> et 0,9998 pour le tiron). De plus il améliore fortement l'adhérence du dépôt à l'électrode car la masse reste constante, égale à 4 g environ, pendant les 10 minutes qui suivent la coupure du courant. Cet effet est encore plus sensible dans le cas du tiron.



**Figure II 7 : Représentation de la masse du dépôt mesurée in situ en fonction du temps pour une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de TiO<sub>2</sub> et 10 % vol. d'éthanol stabilisée avec 0,3% de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH (◆), 0,1% de tiron (■), 0,3% de PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> (▲) ( $i_{app} = 10$  mA)**

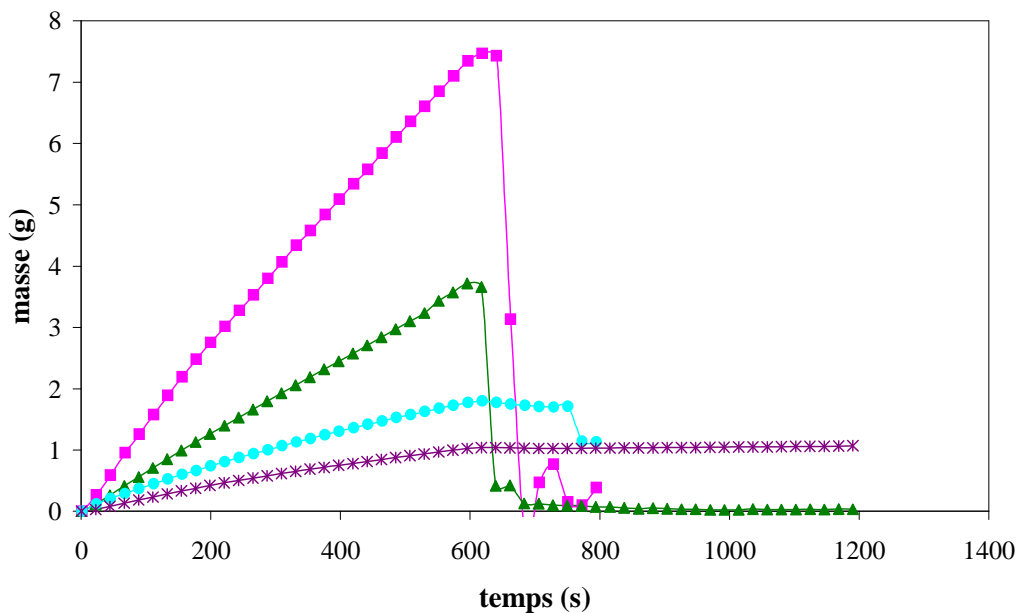
En conclusion, la présence d'éthanol semble permettre de remédier au phénomène d'électrolyse de l'eau et donc d'améliorer l'adhérence du dépôt sur l'électrode quel que soit le mode de dispersion mis en œuvre. En revanche, elle a peu d'effet sur la cohésion de la couche au cours du dépôt. Il semble que la nature des liaisons s'établissant entre les particules dans le dépôt dépende fortement de la nature du dispersant. Ainsi, la base forte, bien que permettant la dispersion des particules de TiO<sub>2</sub> dans le solvant, ne convient pas pour assurer une forte cohésion du dépôt, contrairement au tiron et au PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>. La stabilité des suspensions n'est

donc pas un paramètre suffisant pour la mise en œuvre du procédé d'électrophorèse. De plus ces résultats reflètent la complexité des liaisons entre les particules déposées.

### 3) Influence du pourcentage de dispersant (cas du tiron)

La figure 8 représente la masse du dépôt mesurée in situ au cours de l'expérience d'électrophorèse ( $i_{app} = 10 \text{ mA}$ ) pour une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et stabilisée avec différents pourcentages de tiron.

Le pourcentage de tiron doit être suffisant pour éviter la sédimentation de la suspension au cours de l'électrophorèse. Les dépôts réalisés à partir de 0,02% de tiron (non représentés sur la figure 8) ont montré une croissance très irrégulière de la masse mesurée in situ, ce qui peut s'expliquer par la sédimentation de la suspension. Un pourcentage de 0,05% de tiron est suffisant pour obtenir une croissance régulière de la masse in situ du dépôt. Cette valeur est inférieure à l'optimum de tiron estimé à 0,1% dans le chapitre I. Ce résultat tient certainement à la durée relativement courte de l'expérience (10 min) au cours de laquelle la suspension conserve une stabilité convenable.



**Figure II 8 : Représentation de la masse du dépôt mesurée in situ en fonction du temps pour une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisée avec 0,05 (■), 0,1 (▲), 0,2 (●), 0,3 (\*) % de tiron ( $i_{app} = 10 \text{ mA}$ )**

La croissance du dépôt est d'autant plus lente que le pourcentage de tiron augmente. Au bout de 600 s d'électrophorèse, la masse in situ du dépôt est égale respectivement à 7,5 g,

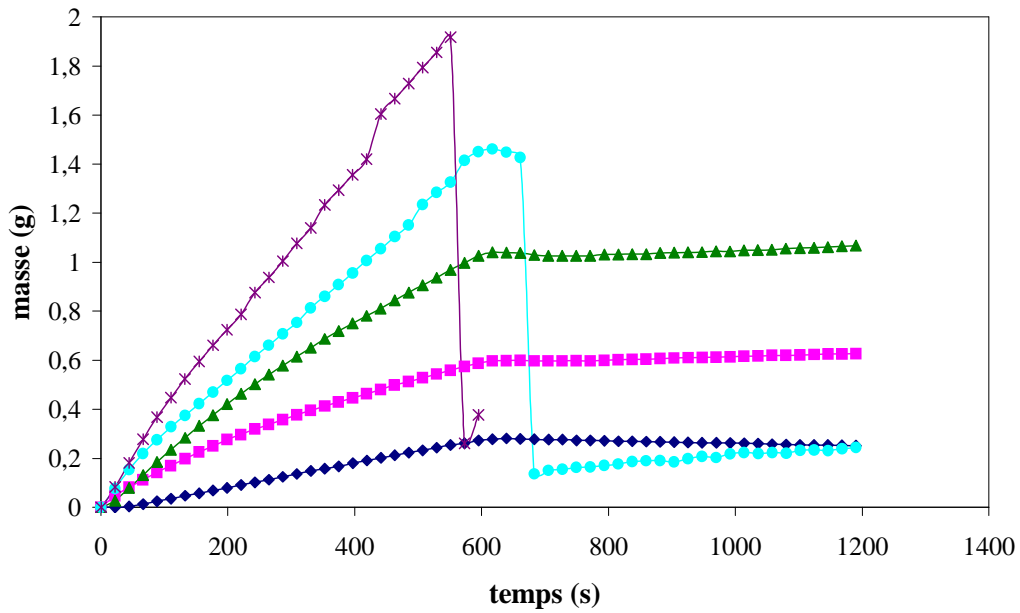
4 g et 1 g pour 0,05, 0,1 et 0,3% de tiron. Comme l'indique le tableau 3, le coefficient de régression linéaire des courbes de la figure 8 atteint une valeur maximale pour 0,1% de tiron.

<b>% de tiron</b>	<b>Coefficient de régression linéaire <math>R^2</math></b>
0,05	0,9979
0,1	0,9985
0,2	0,9984
0,3	0,9942

**Tableau II 3 : Valeurs de  $R^2$  des courbes de la figure 8 en fonction du pourcentage de tiron**

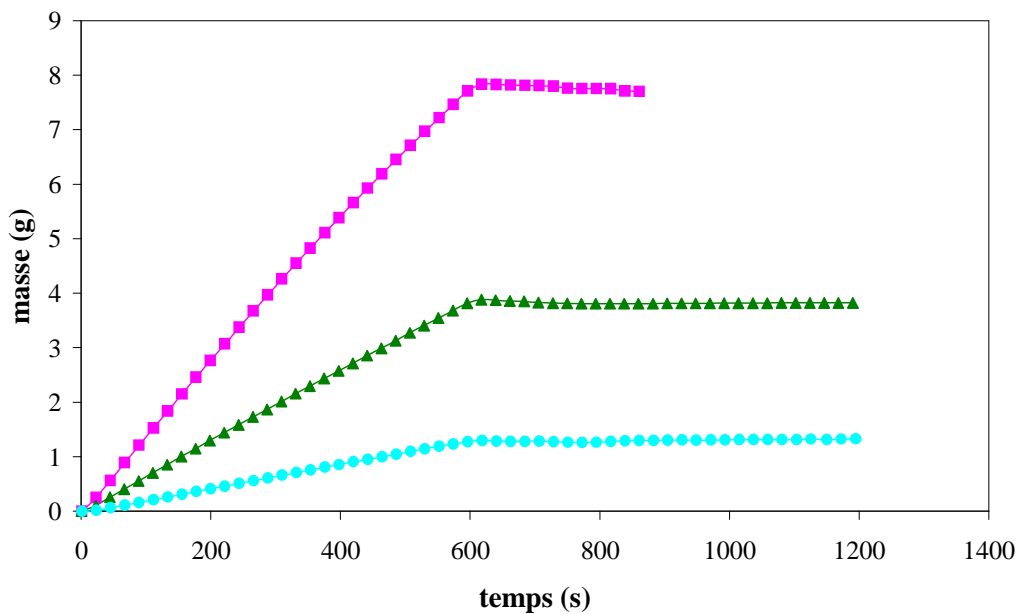
Pour 0,05% de tiron, la masse in situ du dépôt est élevée, ce qui donne lieu à un fort appauvrissement de la suspension en solide et donc à un ralentissement de la croissance de la couche. En effet, au bout de 10 min, la suspension ne contient plus que 3,9 % vol. de  $TiO_2$ . Cette explication justifie que  $R^2$  ait une valeur plus faible pour 0,05% que pour 0,1% de tiron. Pour 0,1% de tiron, la courbe de la masse in situ du dépôt en fonction du temps d'application de  $i_{app}$  est très proche d'une droite ( $R^2 = 0,9985$ ). Au-delà de ce pourcentage et plus particulièrement pour 0,3%, le tiron en excès semble nuire à la linéarité de la courbe car  $R^2$  est alors égal à 0,9942.

Quant à l'adhérence des dépôts à l'électrode, traduite par l'évolution de la masse in situ après 600 s c'est-à-dire après coupure du courant, elle diminue avec le pourcentage de tiron. Comme nous l'avons dit auparavant, le phénomène d'électrolyse de l'eau semble atténué lorsque le pourcentage de tiron augmente. De plus, il faut noter que la masse déposée est plus élevée quand le pourcentage de tiron diminue, une force de gravité plus importante s'oppose donc à l'adhérence du dépôt sur son support. Cependant, lorsque l'intensité du courant augmente, la linéarité des courbes de masse mesurée diminue, même à 0,3% de tiron (fig. 9). Le coefficient de régression linéaire  $R^2$  des courbes est égal à 0,9965 pour 5 mA et à 0,9942 pour 10 mA. Au-dessus de 10 mA, de brusques variations de la masse en fonction du temps d'application du courant traduisent un fort dégagement gazeux dû à l'électrolyse de l'eau. De plus, l'adhérence du dépôt sur l'électrode diminue quand l'intensité du courant augmente.



**Figure II 9 :** Représentation de la masse du dépôt mesurée in situ en fonction du temps pour une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisée avec 0,3% de tiron ( $i_{app} = 2,5$  (◆), 5 (■), 10 (▲), 15 (●), 20 (\*) mA)

La même étude a été réalisée à partir de suspensions contenant 10 % vol. d'éthanol (fig. 10).



**Figure II 10 :** Représentation de la masse du dépôt mesurée in situ en fonction du temps pour une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisée avec 0,05 (■), 0,1 (▲), 0,3 (●) % de tiron ( $i_{app} = 10$  mA)

En présence de 10 % vol. d'éthanol, la linéarité des courbes de masse en fonction du temps d'application du courant est forte quel que soit le pourcentage de tiron compris entre 0,1 et 0,3% ( $R^2 > 0,999$ ). De plus, l'adhérence des dépôts sur l'électrode est forte pour 0,3% mais également pour 0,1% de tiron. En revanche, pour 0,05% de tiron, l'ajout d'éthanol ne permet pas d'améliorer la linéarité dont la valeur relativement faible est causée par l'appauvrissement en solide de la suspension. En revanche, l'adhérence du dépôt est fortement améliorée.

### III) COMPACTITÉ DE LA COUCHE DÉPOSÉE

#### 1) Principe et protocole expérimental

Les mesures de masse in situ sont intéressantes car la méthode utilisée ne perturbe pas le processus de dépôt par une étape de séchage. Mais comme nous l'avons déjà mentionné, il ne s'agit pas d'une mesure de la masse vraie mais de la valeur de masse modifiée par la poussée d'Archimède. Aussi, une série d'essais a été réalisée permettant de comparer la masse déposée in situ ( $m_{is}$ ) et celle mesurée après séchage ( $m_{as}$ ) et d'étudier le rapport de ces deux grandeurs  $M = m_{as} / m_{is}$ . Le courant  $i_{app}$  est appliqué pendant le temps noté  $t_{app}$  pour former un dépôt. Après l'élaboration de celui-ci, l'électrode est aussitôt retirée du bain électrophorétique pour éviter la désagrégation de la couche formée. L'électrode est ensuite mise à sécher horizontalement à atmosphère et température ambiantes pendant 24 heures puis pesée, ce qui permet, connaissant sa masse initiale, de connaître la masse de poudre déposée. Des fissures peuvent apparaître au sein de la couche au cours du séchage en raison des contraintes différentielles de dilatation à l'interface dépôt / substrat.

#### 2) Résultats

Un ensemble de données a été rassemblé, correspondant à différentes conditions d'élaboration, avec et sans éthanol, pour différents taux et natures de dispersant, pour différentes valeurs de l'intensité du courant et de la fraction volumique de poudre. Le tableau 4 représente les valeurs de  $M$  obtenues. La moitié des données correspond à une valeur de  $M$  comprise dans l'intervalle [2-2,5] (moyenne 2,21). Ces résultats sont illustrés par la figure 11, représentant la masse mesurée in situ en fonction de la masse mesurée après séchage.

M	Nombre de données
0 - 0,5	0
0,5 - 1	1
1 - 1,5	1
1,5 - 2	5
2 - 2,5	11
2,5 - 3	1
3 - 3,5	1
3,5 - 4	0

Tableau II 4 : Répartition des valeurs du rapport M

A priori, tous les points devraient se situer dans la zone correspondant à une valeur de M supérieure à 1 c'est-à-dire pour laquelle la masse mesurée après séchage est supérieure à la masse mesurée in situ.

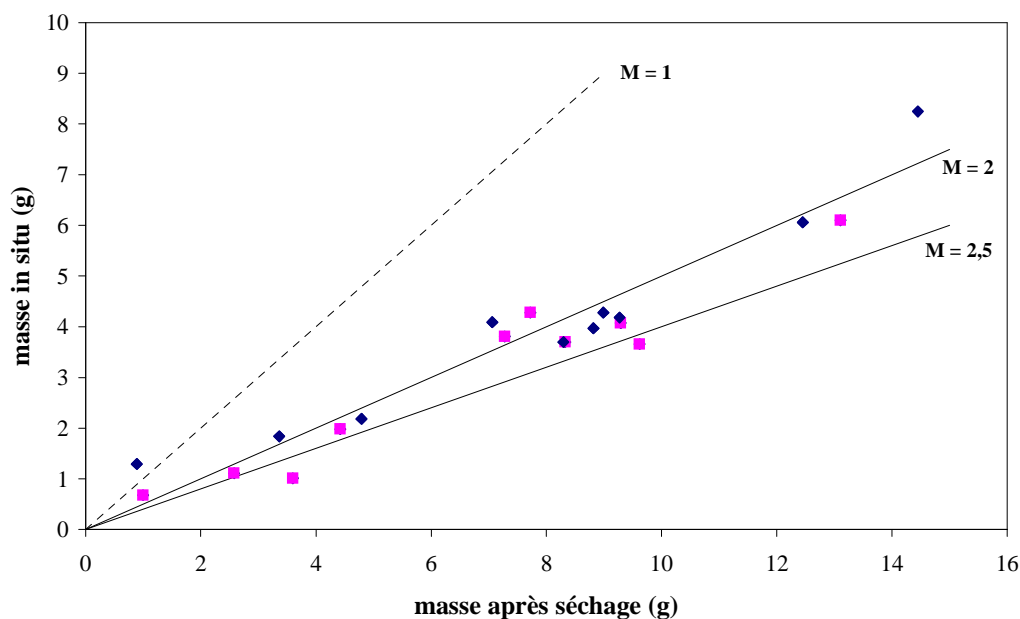


Figure II 11 : Représentation de la masse mesurée in situ en fonction de la masse mesurée après séchage pour différentes conditions d'élaboration à partir de suspensions aqueuses (◆) et contenant de l'éthanol (■)

Cette caractéristique est vérifiée pour la plupart des données excepté pour les dépôts obtenus à partir de suspensions stabilisées avec 0,3% de tiron et pour lesquels une désagrégation de la couche déposée est observée lors de son retrait du bain électrophorétique.



Un excès de tiron semble donc néfaste à la cohésion du dépôt hors de la suspension. Ce phénomène est difficile à expliquer car les mesures in situ ne nous en avaient rien laissé présager. Nous pouvons cependant envisager l'explication suivante. Pour des taux de tiron élevés, l'énergie potentielle d'interaction entre les particules semble présenter un minimum faible et réversible, comme décrit dans le paragraphe I.3. du chapitre I, donnant lieu à une cohésion du dépôt faible et instable.

Toujours d'après la figure 11, nous pouvons conclure, par comparaison des résultats obtenus à partir de suspensions aqueuses ou contenant 10 % vol. d'éthanol, que la présence ou l'absence d'alcool n'est pas un critère pertinent pour interpréter la répartition des données.

Nous remarquons en revanche que les résultats correspondant à une valeur de  $M$  comprise entre 2 et 2,5 sont obtenus avec un taux de 0,1% de tiron (tab. 5). La suspension optimisée permet donc la réalisation de dépôts de cohésion satisfaisante avec une reproductibilité convenable. Connaissant la valeur de  $M$ , nous avons tenté de calculer la densité du dépôt formé par électrophorèse d'après le principe d'Archimède concernant les forces s'exerçant sur un corps plongé dans un liquide (*tout corps plongé dans un liquide subit une poussée verticale, dirigée de bas en haut, égale au poids du fluide déplacé*). Ici, la poussée d'Archimède correspond à la force générée par le volume de suspension déplacée par la croissance du dépôt. Il faut toutefois noter que le problème abordé est complexe. En effet, le dépôt immergé dans le bain électrophorétique ainsi que le milieu suspensif sont tous deux des matériaux hétérogènes constitués de particules solides et de solvants. Plusieurs hypothèses sont émises pour mettre au point la méthode de calcul. Nous supposons que le dépôt ne se désagrège pas et que son volume ainsi que sa fraction volumique de solide ne varient pas lors de son retrait du bain électrophorétique. Le dépôt immergé constitue un « corps fermé » pour la suspension car les particules ne peuvent pas pénétrer dans les pores. Nous considérons que le dépôt est en revanche un « corps ouvert » pour le solvant qui peut pénétrer dans tout le réseau poreux. La poussée d'Archimède est causée d'une part par la pression exercée, par le liquide qui a pénétré au sein du dépôt, sur les particules contenues dans ce dernier, et d'autre part par la pression imposée par les grains de la suspension sur le volume total de la couche déposée.

La masse mesurée in situ est donc égale à :

$$m_{is} = V (\rho_d^{sec} - d_r \rho_l - \Phi_c \rho_s) \quad (\text{éq. 1})$$

avec  $V$  le volume du dépôt,  $\rho_d^{sec}$  sa masse volumique après séchage,  $d_r$  la fraction volumique de solide ou densité relative du dépôt,  $\rho_l$  la masse volumique du solvant,  $\Phi_c$  la fraction volumique de solide dans la suspension,  $\rho_s$  la masse volumique des particules de  $TiO_2$ .

La masse mesurée après séchage est égale à :

$$m_{as} = V \rho_d^{sec} \quad (\text{éq. 2})$$

Le rapport de ces deux grandeurs est donc égal à :

$$M = m_{as} / m_{is} = \rho_d^{sec} / (\rho_d^{sec} - d_r \rho_l - \Phi_c \rho_s) \quad (\text{éq. 3})$$

Les expressions de la densité du dépôt et de la masse volumique du solvant sont les suivantes :

$$\rho_d^{sec} = d_r \rho_s \quad \text{et} \quad \rho_l = \Phi_l \rho_{EtOH} + (1 - \Phi_l) \rho_{eau} \quad (\text{éq. 4})$$

avec  $\Phi_l$  la fraction volumique d'éthanol dans le solvant,  $\rho_{EtOH}$  la masse volumique de l'éthanol,  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau.

L'expression de M devient donc :

$$M = d_r \rho_s [d_r \rho_s - d_r \rho_l - \Phi_c \rho_s]^{-1} \quad (\text{éq. 5})$$

Finalement, la densité relative du dépôt est égale à :

$$d_r = \Phi_c [1 - \rho_l/\rho_s - 1/M]^{-1} \quad (\text{éq. 6})$$

Pour l'application numérique, nous utilisons les valeurs suivantes :

$$\rho_s = 4,2 \text{ g.cm}^{-3}, \rho_{eau} = 1 \text{ g.cm}^{-3}, \rho_{EtOH} = 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$$

Les valeurs calculées de  $d_r$  sont rassemblées dans le tableau 5 en fonction des conditions d'électrophorèse.

% vol. de EtOH	% vol. de TiO <sub>2</sub>	I (mA)	M	d <sub>r</sub>
0	15	5	2,23	0,49
0	10	10	2,25	0,32
0	15	15	2,15	0,51
0	15	10	2,28	0,46
0	20	10	2,42	0,57
10	15	15	2,05	0,54
10	20	10	2,21	0,63
10	10	10	2,24	0,31
10	15	10	2,10	0,52
10	15	5	2,20	0,48
20	15	10	2,22	0,47

**Tableau II 5 : Valeurs de M mesurées expérimentalement et de la compacité du dépôt estimées par calcul en fonction des conditions d'électrophorèse (0,1% de tiron)**

Une légère différence entre les valeurs moyennes obtenues dans le cas des suspensions aqueuses ( $d_r = 0,47$ ) et de celles contenant de l'alcool ( $d_r = 0,49$ ) est observée et qui pourrait être attribuée à la présence d'une porosité résultant du dégagement gazeux issu de l'électrolyse de l'eau. Mais cet effet reste faible, inférieur à la marge d'erreur due aux mesures de masse (0,4). Nous ne pouvons donc pas conclure quant à l'influence de l'ajout d'éthanol sur la porosité du dépôt. L'intensité du courant, comprise entre 5 et 15 mA, ne semble pas influencer sur la densité du dépôt. En revanche, l'influence de la fraction volumique de solide est notable. En effet, la valeur de la compacité a été évaluée à 0,31 pour 10 % vol. de  $TiO_2$  alors qu'elle atteint 0,52 pour 15 % vol. dans le cas de suspensions contenant 10 % vol. d'éthanol à 10 mA.

La moyenne de la compacité évaluée par calcul, égale à 0,49, est proche des valeurs habituellement relevées dans la bibliographie, mesurées après séchage et qui sont le plus souvent comprises entre 0,5 et 0,6 [Harbach, 1998; Ferrari, 1997]. Toutefois, les conditions expérimentales diffèrent de celles que nous utilisons, ce qui nous empêche de conclure quant à la validité de notre méthode de calcul. L'étude sur la densité des dépôts sera approfondie dans le dernier chapitre par des mesures de porosimétrie et devrait nous permettre de vérifier ces estimations.

## IV) MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE DE DÉPÔT

### 1) Lois du transport - Relation de Hamaker

Une particule chargée, placée dans un champ électrique uniforme, est soumise à une force électrique,  $\vec{F}_E = Q_p \vec{E}$ , et à une force de frottement due à son immersion dans le fluide,  $\vec{F}_F = f \vec{V}_p$ , selon la loi de Stokes, avec  $Q_p$  la charge de la particule et  $f$  un coefficient de frottement. Elle prend une vitesse stationnaire,  $\vec{V}_p = \mu_p \vec{E}$ , avec  $\mu_p$  sa mobilité électrophorétique et  $\vec{E}$  le champ électrique appliqué. Le flux massique de particules est alors égal à :

$$\vec{J}_p = N_p \vec{V}_p = N_p \mu_p \vec{E} \quad (\text{éq. 7})$$

où  $N_p$  est la concentration massique de particules dans la suspension.

Dans la suite de l'exposé, nous supposons que le champ électrique est uniforme et unidimensionnel :

$$E = \frac{\Delta V}{d} = \frac{I}{\sigma S} \quad (\text{éq. 8})$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique de la suspension,  $I$  l'intensité du courant,  $d$  la distance entre les électrodes,  $S$  la surface immergée de chaque électrode,  $\Delta V$  la différence de potentiel au sein de la suspension.

La loi de conservation de la matière permet de calculer la vitesse de formation du dépôt sur l'électrode :

$$\frac{dm}{dt} = SJ_p = \frac{N_p \mu_p}{\sigma} I \quad (\text{éq. 9})$$

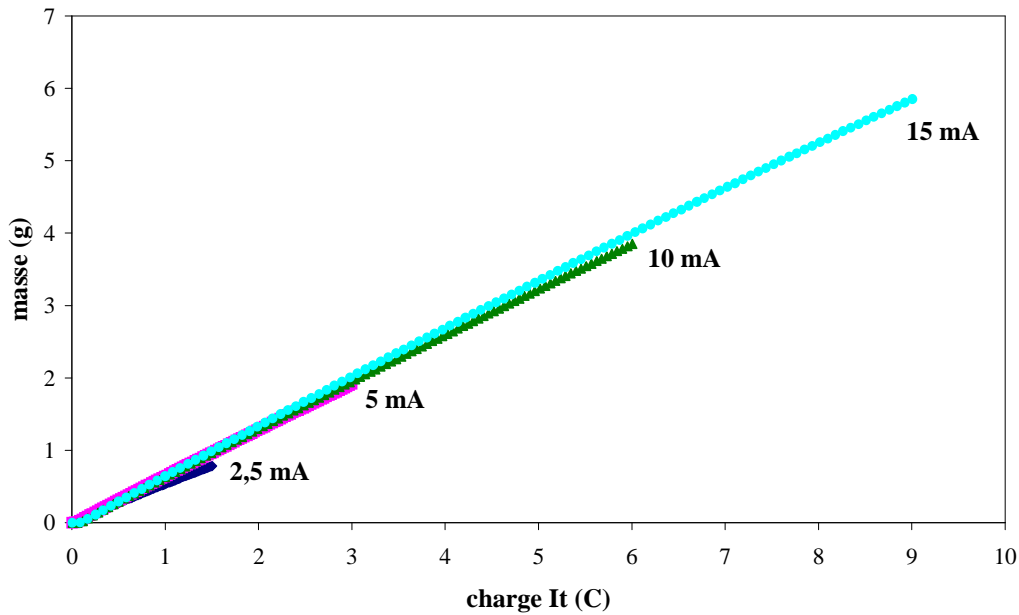
Dans le cas où la concentration de poudre, la mobilité des grains et la conductivité peuvent être considérées comme constantes au cours du dépôt, nous obtenons, après intégration de l'équation 9, la relation de Hamaker [**Hamaker, 1940b**] :

$$m = \frac{N_p \mu_p}{\sigma} It \quad (\text{éq. 10})$$

La masse déposée est proportionnelle à la charge échangée aux électrodes ( $It$ ). Cette relation montre encore qu'il est a priori préférable d'opérer à courant constant plutôt qu'à tension constante pour maintenir constante la vitesse de formation du dépôt, choix qui sera plus précisément discuté dans le chapitre III. Les hypothèses de constance de la concentration de poudre, de la mobilité des grains et de la conductivité de la suspension au cours du temps de dépôt apparaissent raisonnables en première approximation au regard des résultats de linéarité des courbes de masse en fonction du temps de dépôt, obtenus précédemment (fig. 1 à 10).

L'équation 10 met en évidence que la grandeur influant sur la masse déposée est la charge échangée à l'électrode ( $It$ ). Ce résultat est illustré par la figure 12 qui représente la masse déposée in situ en fonction de la charge échangée à l'électrode à partir d'une suspension contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisée avec 0,1% de tiron pour différentes intensités de courant.

La masse mesurée in situ varie linéairement avec la charge ( $It$ ), le coefficient de régression linéaire  $R^2$  est supérieur à 0,999. Cependant une faible déviation par rapport à la linéarité est observée au cours du temps de dépôt, surtout pour 2,5 mA. Le dépôt de matière sur l'électrode implique nécessairement un appauvrissement en solide car la suspension contenue dans la cellule n'est pas renouvelée au cours du temps.



**Figure II 12 : Représentation de la masse mesurée in situ en fonction de la charge échangée à l'électrode à partir d'une suspension contenant 15 % vol. de  $TiO_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisée avec 0,1% de tiron pour différentes valeurs de l'intensité du courant**

L'équation de conservation de la matière permet d'écrire la relation différentielle suivante :

$$V_{sol} \frac{dN_p}{dt} = -\frac{N_p \mu_p}{\sigma} I \quad (\text{éq. 11})$$

avec  $V_{sol}$  le volume de suspension.

La concentration de poudre contenue dans la suspension diminue donc exponentiellement dans le temps selon la relation suivante :

$$N_p = N_p^0 \exp\left(-\frac{\mu_p}{V_{sol} \sigma} It\right) \quad (\text{éq. 12})$$

en supposant que la mobilité et la conductivité sont indépendantes du temps. Ce calcul prédit une décroissance exponentielle dans le temps de  $N_p$  et donc de la dérivée  $dm/dQ$ . La figure 13 montre que l'intensité du courant a très peu d'influence sur  $dm/dQ$ , notamment sur l'intervalle 5–15 mA, alors qu'elle intervient dans l'expression de l'évolution de la concentration en solide. Ce n'est donc pas le phénomène d'appauvrissement en solide qui peut expliquer la déviation de la linéarité observée sur les courbes de la figure 12, mais probablement un phénomène d'électrode qui entraîne un faible ralentissement de la vitesse de formation du dépôt.

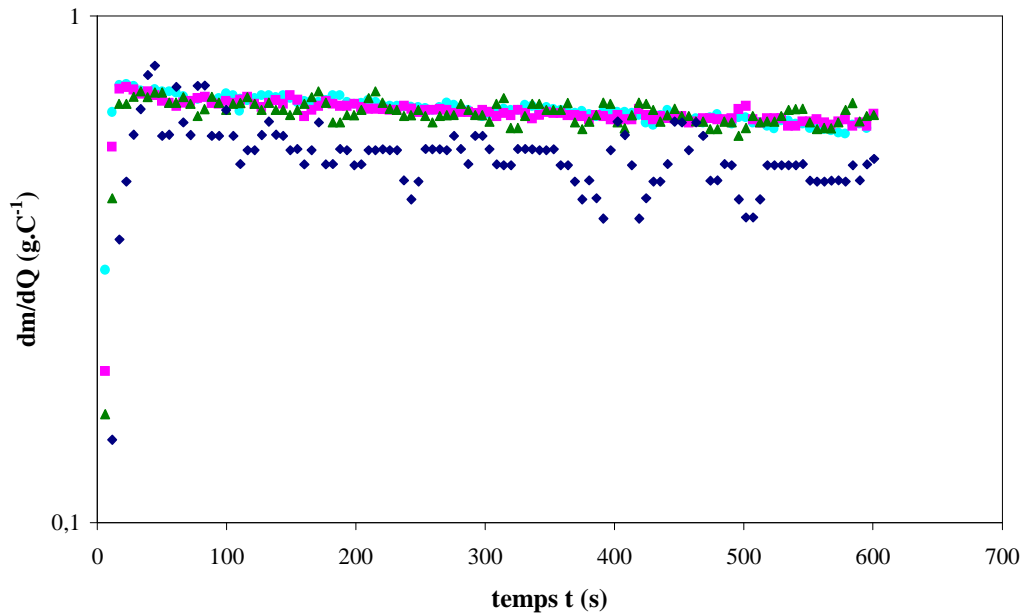


Figure II 13 : Représentation de la dérivée  $dm/dQ$  en fonction du temps à partir des courbes de la figure 12 pour 2,5 (◆), 5 (■), 10 (▲), 15 (●) mA

La mesure de  $dm/dQ$  à l'origine permet la détermination de  $\mu_p/\sigma$  au départ de l'expérience d'électrophorèse d'après l'équation 10. Il faut également tenir compte du facteur de correction de la poussée d'Archimède  $M$ , permettant de considérer la masse réelle déposée. Cette analyse a été réalisée pour les suspensions préparées avec 0,1% (dans ce cas,  $M$  a une valeur moyenne égale à 2,2) et 0,05% de tiron ( $M$  est alors proche de 1,8) pour une intensité de courant de 10 mA. Pour 0,3% de tiron,  $M$  n'a pas pu être mesuré en raison de la désagrégation du dépôt lors de son retrait du bain électrophorétique, ce cas n'est donc pas étudié ici. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 6.

% vol. de EtOH	% vol. de TiO <sub>2</sub>	% de tiron	$\mu_p/\sigma$ (C <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> )
10	15	0,05	4,4
10	15	0,1	2,5
10	20	0,1	2,1
10	10	0,1	4,0
20	15	0,1	2,6
0	15	0,1	2,4 - 2,6

Tableau II 6 : Valeurs du rapport  $\mu_p/\sigma$  en fonction de la composition de la suspension

Le pourcentage d'éthanol, compris entre 0 et 20 % vol., ne semble pas influencer sur le rapport  $\mu_p/\sigma$ . En revanche, la fraction de solide a une influence non négligeable au-dessous de 15 % vol., car  $\mu_p/\sigma$  est égal à 4 pour 10 % vol. et est proche de 2 pour 15 et 20 % vol. de  $\text{TiO}_2$ . Il en est de même pour le pourcentage de tiron :  $\mu_p/\sigma$  est égal à 4,4 pour 0,05% et à 2,5 pour 0,1% tiron.

Connaissant la conductivité des suspensions, cette étude du rapport  $\mu_p/\sigma$  devrait nous permettre d'estimer la mobilité des particules de la suspension.

## 2) Etude de la conductivité des suspensions

La conductivité du milieu est de nature ionique, impliquant les ions sodium et tiron. Seuls les ions « libres », c'est-à-dire les ions tiron non adsorbés à la surface des grains et les ions sodium non contenus dans la couche diffuse, peuvent contribuer à la conductivité de la suspension. Bach a montré que pour des fractions volumiques de poudre suffisamment faibles, la conductivité est proportionnelle à la concentration en tiron [Bach, 1998]. Cette conclusion a été vérifiée pour des suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisées avec tiron (fig. 14). Les mêmes résultats, non représentés ici, ont également été obtenus à partir de suspensions aqueuses.

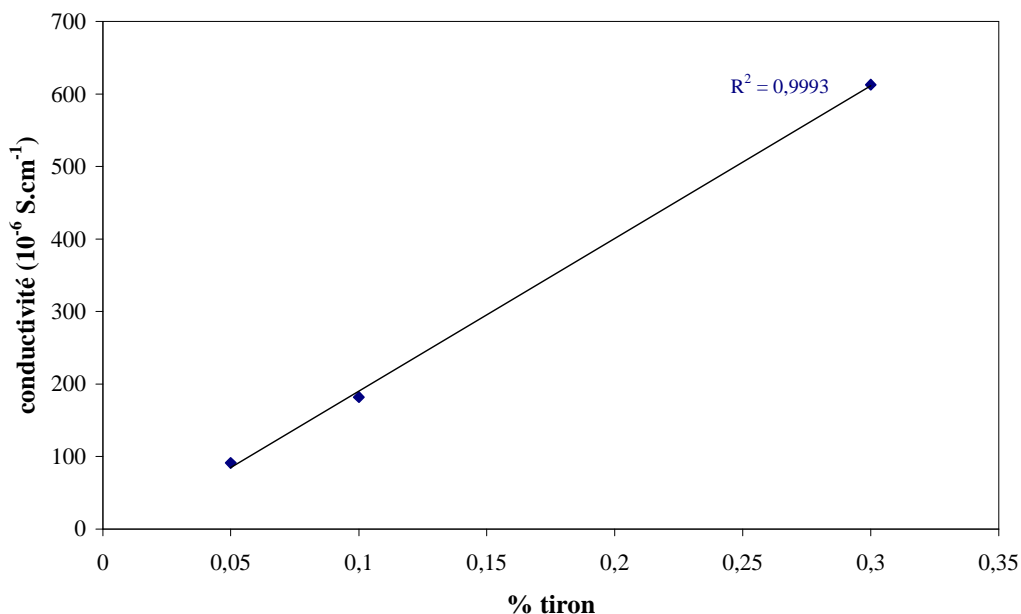


Figure II 14 : Représentation de la conductivité en fonction du % de tiron introduit pour une suspension contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol

L'ajout d'éthanol entraîne une diminution de la conductivité des suspensions, comme le montre le tableau 7. Cet effet peut s'expliquer par la diminution de la concentration des ions tiron libres participant à la conductivité car la présence d'éthanol favorise l'adsorption de ce dispersant sur la surface des grains de TiO<sub>2</sub>.

<b>% vol. de EtOH</b>	<b><math>\sigma</math> (10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup>)</b>
0	250
10	182
20	138

**Tableau II 7 : Valeurs de la conductivité de suspensions contenant 15 % vol. de TiO<sub>2</sub> stabilisées avec 0,1% de tiron en fonction du pourcentage d'éthanol**

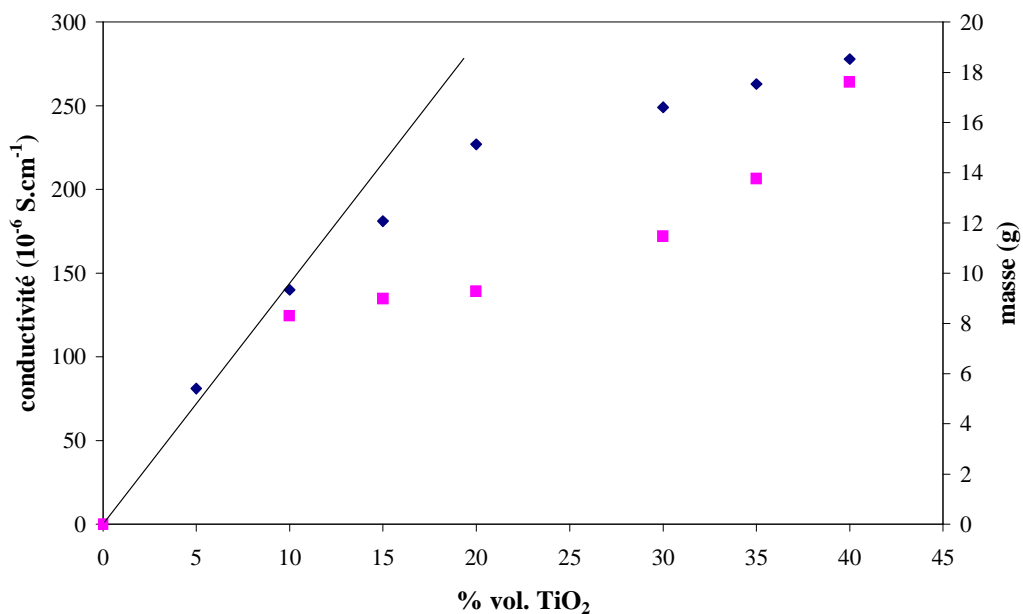
La conductivité des suspensions a encore été mesurée pour les trois dispersants mis en œuvre. Les résultats sont présentés dans le tableau 8. Les suspensions avec ajout de PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> possèdent une conductivité plus faible que celles stabilisées avec le tiron ou la base forte. La valeur de la conductivité des suspensions étudiées est égale au produit de la concentration des ions non piégés dans la double couche par leur mobilité. Mais la concentration des ions libres n'est connue que dans le cas du tiron. Il est donc difficile d'expliquer les différences observées. L'équation 10 met en évidence l'influence de la conductivité de la suspension sur la masse déposée. Une conductivité faible implique une masse déposée élevée. Bien que les suspensions avec ajout de PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> possèdent une conductivité plus faible que celles avec le tiron ou la base forte, les cinétiques de formation du dépôt sont très proches pour ces trois dispersants, ce qui peut s'expliquer par une constance du rapport  $\mu_p/\sigma$  (fig. 6 et 7). En effet en présence de 10 % vol. d'éthanol,  $\mu_p/\sigma$  peut être évalué à 2,4 pour 0,3% de PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> alors qu'il est égal à 2,5 pour 0,1% de tiron.

<b>Dispersant</b>	<b><math>\sigma</math> (10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup>)</b>
0,1% de tiron	182
0,3% de PMAA <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	147
0,3% de (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NOH	184

**Tableau II 8 : Valeurs de la conductivité des suspensions contenant 15 % vol. de TiO<sub>2</sub> et 10 % vol. d'éthanol en fonction de la nature du dispersant utilisé**



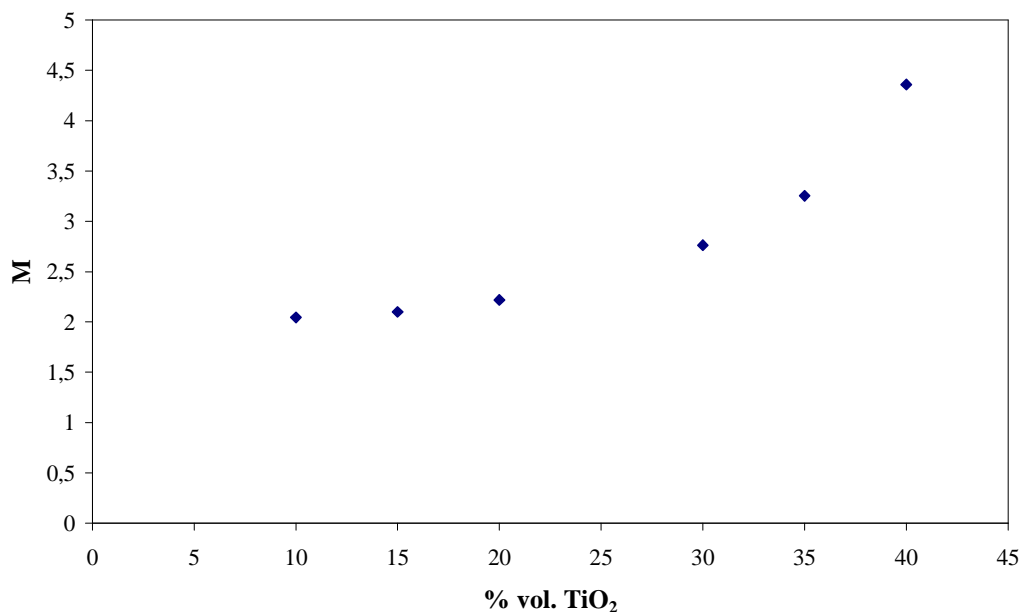
La relation de Hamaker (éq. 10), exprimant la masse déposée au cours du temps, fait intervenir le rapport  $N_p/\sigma$ . Pour un taux de dispersant fixé, celui-ci étant exprimé en pourcentage par rapport à la masse de  $TiO_2$ , la masse de poudre déposée doit être indépendante de la fraction volumique de solide, tant que la conductivité reste proportionnelle à la concentration de dispersant. Cette condition n'est vérifiée que pour des fractions volumiques de solide relativement faibles (< 15 % vol. de  $TiO_2$ ). En effet, comme le montre la figure 15, à partir de 15 % vol., la croissance de la conductivité avec la fraction volumique de solide ralentit fortement.



**Figure II 15 : Représentation de la conductivité (◆) et de la masse du dépôt mesurée après séchage (■) en fonction du pourcentage de  $TiO_2$  pour une suspension contenant 10 % vol. d'éthanol stabilisée avec 0,1% de tiron ( $i_{app} = 10 mA - t_{app} = 10 min$ )**

Cette observation est conforme aux résultats obtenus par Bach [Bach, 1998]. Elle s'explique par une immobilisation du dispersant de plus en plus importante en surface des grains de la poudre et une diminution de la concentration de tiron libre apte à conduire le courant électrique. Il implique, au niveau du procédé d'électrophorèse, une masse déposée plus élevée (fig. 15).

Parallèlement, nous observons une croissance simultanée du facteur correctif  $M = m_{as} / m_{is}$  (fig. 16). Grâce à l'équation 6, nous pouvons évaluer la densité relative du dépôt à environ 75% pour une suspension contenant 30 à 40 % vol. de  $TiO_2$ . Cette valeur élevée sera vérifiée par des mesures de porosimétrie dans le chapitre IV.



**Figure II 16 :** Représentation du rapport  $M = m_{as} / m_{is}$  en fonction du pourcentage de  $TiO_2$  pour une suspension contenant 10 % vol. d'éthanol stabilisée avec 0,1% de tiron ( $i_{app} = 10$  mA -  $t_{app} = 10$  min)

### 3) Détermination de la mobilité des particules

Connaissant la valeur du rapport  $\mu_p/\sigma$  et celle de la conductivité de la suspension, il devient possible de déterminer la mobilité des grains de poudre. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 9.

% vol. de EtOH	% vol. de $TiO_2$	% de tiron	$\mu_p$ ( $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
10	15	0,05	4,8
10	15	0,1	4,6
10	15	0,3	5,2
10	20	0,1	4,8
10	10	0,1	5,6
20	15	0,1	3,6
0	15	0,1	5,6 – 6,1

**Tableau II 9 :** Valeurs de la mobilité des particules calculées à partir de l'équation 10 en fonction de la composition de la suspension

La mobilité est indépendante, dans la limite des incertitudes expérimentales, du taux de tiron compris entre 0,05 et 0,1% et de la fraction volumique de poudre comprise entre 10 et

20 %. En revanche, l'ajout d'éthanol influe sur la valeur de la mobilité des particules,  $\mu_p$  varie de 6 à  $3,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour un pourcentage d'éthanol variant de 0 à 20 % vol.

Il est possible de comparer ces valeurs à celles déduites des mesures du signal ESA mais pour des fractions volumiques de poudre beaucoup plus faibles. Le principe de mesure de l'acoustophoromètre est présenté en annexe. Cependant, nous allons rappeler ici quelques points importants. Le système Matec ESA utilise la théorie de O'Brien portant sur les effets acoustiques de particules sphériques dans des suspensions diluées pour calculer leur mobilité et leur potentiel zêta à partir de la mesure du signal ESA [O'Brien, 1988]. Ce calcul est applicable sous certaines conditions. La fraction de phase solide  $\Phi$  dans la suspension doit se situer dans le domaine de linéarité du signal ESA en fonction de la concentration de la suspension, c'est-à-dire être inférieure à 10 % vol. de  $\text{TiO}_2$ . La suspension que nous avons étudiée, contient 3 % vol. donc la première condition est vérifiée. Dans cette théorie, l'épaisseur de la double couche électrique  $\kappa^{-1}$  est considérée comme faible par rapport à la taille des particules. Dans notre cas, cette deuxième condition est vérifiée car le diamètre des particules de la poudre TR-HP 2, égal à  $0,4 \mu\text{m}$ , est largement supérieur à  $\kappa^{-1}$  qui est de l'ordre de quelques nm. Enfin, la distribution en taille de particules est étroite. L'expression suivante relie l'amplitude sonore électrocinétique ESA et la mobilité électrocinétique  $\mu_p$  :

$$\mu_p = \frac{\text{ESA}}{\Phi \Delta \rho C} \quad (\text{éq. 13})$$

avec C la vitesse du son dans la suspension (comme la suspension est très diluée, C est très proche de la vitesse du son dans le solvant),  $\Phi$  la fraction volumique de particules dans la suspension,  $\Delta \rho$  la différence de masse volumique entre les particules et le solvant. Les valeurs de mobilité obtenues par l'équation 13 sont rassemblées dans le tableau 10.

% de tiron	$\mu_p$ ( $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	
	100% eau	10 % vol. de EtOH
0,05	2,6	1,6
0,1	2,9	2,2
0,2	3,0	2,4
0,3	3,2	2,6

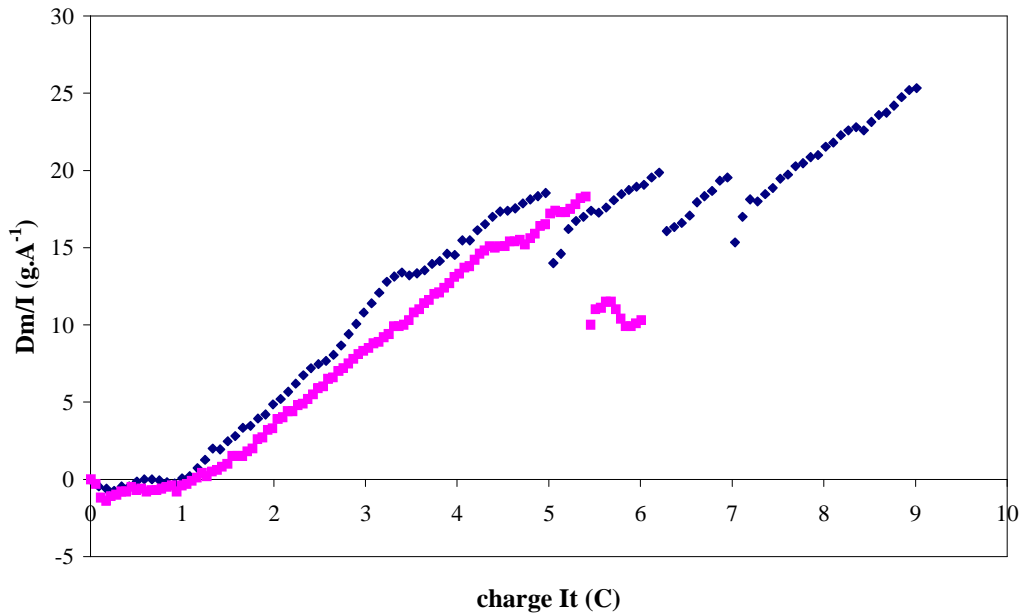
**Tableau II 10 : Valeurs de la mobilité  $\mu_p$  calculées à partir des mesures du signal ESA en fonction du pourcentage de tiron dans l'eau pure et avec 10 % vol. d'éthanol**

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur ( $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). De plus, dans les deux cas, l'ajout d'alcool diminue la mobilité des particules. Cependant, celles obtenues à partir des mesures de masse déposée sont environ deux fois plus élevées que celles déduites des mesures de signal ESA par acoustophorèse. Cet écart peut s'expliquer par les approximations faites dans les deux cas. La méthode par mesure de la masse déposée implique l'hypothèse selon laquelle les grandeurs  $\mu_p$ ,  $E$  et  $N_p$  sont uniformes et stationnaires. En réalité, cette hypothèse n'est pas rigoureusement vérifiée car celles-ci varient non seulement avec le temps mais aussi avec la position par rapport à l'électrode de dépôt. Quant à la méthode par acoustophorèse, elle repose sur la sphéricité des particules, or les grains de  $\text{TiO}_2$  ne sont pas parfaitement sphériques, comme le montre la photo 1 du chapitre I. De plus cette mesure est effectuée en présence de  $\text{NaCl}$ , électrolyte pouvant modifier la mobilité électrophorétique des particules. Enfin dans les deux cas, la suspension n'est pas thermostatée. Or l'application d'un champ électrique (électrophorèse) et l'agitation mécanique (acoustophorèse) peuvent élever la température et ainsi influencer sur  $\mu_p$ . Malgré ces approximations et la différence de fraction volumique de solide utilisée, les deux méthodes d'estimation de la mobilité, bien que reposant sur des principes différents, permettent d'obtenir des valeurs relativement proches.

## V) DISCUSSION

A la suite de ces expériences dont les résultats viennent d'être présentés, plusieurs phénomènes ont pu être observés concernant l'adhérence, la cohésion et la compacité des dépôts.

Le dégagement gazeux issu de l'électrolyse de l'eau nuit à l'adhérence du dépôt sur l'électrode. Lors de la formation de ce dernier, l'électrode chargée positivement exerce une force attractive sur les particules chargées négativement. Mais lorsque le courant est coupé au bout de 600 s, cet effet disparaît et ne peut donc plus contribuer à l'accrochage de la couche sur l'électrode. L'adhérence est alors très clairement affectée par les défauts issus de l'électrolyse de l'eau, phénomène qui est minimisé dans les conditions suivantes : intensité de courant suffisamment faible, taux de tiron élevé, en présence d'alcool. Pour évaluer les conséquences de l'électrolyse de l'eau, il est intéressant de comparer les masses déposées pour une même intensité de courant, à partir de suspensions de teneurs en  $\text{TiO}_2$  et en dispersant identiques dans l'eau pure et en présence de 10 % vol. d'éthanol (fig. 17).



**Figure II 17 :** Représentation du rapport  $Dm/I$  (différence des masses déposées en présence de 10 % vol. d'éthanol et dans l'eau pure divisée par l'intensité du courant) en fonction de la charge  $It$  pour une suspension contenant 15 % vol. de  $TiO_2$  stabilisée avec 0,1% de tiron pour 10 (◆) et 15 mA (■)

La différence de masse  $Dm$  est liée à la présence de dioxygène au sein du dépôt, dans le cas de l'eau pure, dans un volume occupé par le solvant dans le cas de l'ajout d'éthanol. Les deux courbes représentant  $Dm/I$  obtenues pour 10 et 15 mA sont très proches l'une de l'autre. Tant que la charge n'a pas atteint une valeur minimale  $Q_{min}$  égale à 1 C, la différence de masse est nulle, ce qui tend à prouver que les bulles de dioxygène émises lors de l'électrolyse de l'eau ne restent pas emprisonnées dans le dépôt mais sont libérées dans la suspension et elles ne modifient donc pas la mesure de la masse du dépôt. Au-dessus de  $Q_{min}$ , la grandeur  $Dm/I$  croît régulièrement et proportionnellement à la charge  $It$ . En effet le volume de gaz produit par l'électrolyse est proportionnel à la charge  $Q$  échangée à l'électrode selon la réaction :



avec  $F$  la constante de Faraday et 22400 ml correspondant au volume d'une mole de gaz.

En fait, le volume de gaz emprisonné dans le dépôt résulte d'une compétition entre les mécanismes de production de dioxygène et de libération des bulles générées. Lorsque la charge atteint une valeur critique supérieure  $Q_{sup}$ , égale respectivement à 5 et 5,5 C pour 10 et 15 mA, une diminution brutale de  $Dm/I$ , associée à une libération importante de gaz piégé au

sein du dépôt, est observée. Ce mécanisme peut s'expliquer par la nucléation et la croissance des bulles par coalescence et suppose une densité des bulles qui augmente avec l'intensité du courant et avec leur temps de résidence dans le dépôt. Ce dernier paramètre est fonction de l'épaisseur du dépôt c'est-à-dire de la charge échangée à l'électrode.

Plusieurs paramètres agissent sur la cohésion des dépôts. En effet des valeurs minimales du champ électrique et de la fraction volumique de solide doivent être atteintes pour obtenir une croissance régulière et la cohésion des couches électrodéposées. Il semble que, pour obtenir un dépôt par électrophorèse, une valeur minimale du champ électrique et donc de l'intensité du courant pour une résistance fixée de la suspension, soit nécessaire (fig. 2). En dessous de cette valeur, la force électrique est insuffisante pour vaincre les répulsions entre les particules arrivant à l'électrode. Hamaker et Verwey développèrent une théorie sur la formation des dépôts basée sur l'accumulation de particules à l'électrode, par analogie avec la sédimentation, sous l'action du champ électrique. Lorsque le champ électrique est suffisamment élevé, il exerce sur les particules des pressions qui leur permettent de franchir la barrière de répulsion les maintenant éloignées les unes des autres [**Hamaker, 1940a**]. L'existence d'une valeur seuil du champ électrique à franchir pour obtenir un dépôt a été mise en évidence par plusieurs auteurs [**Brown, 1965; Andrews, 1969**]. Selon Koelmans, plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine du dépôt de particules par électrophorèse [**Koelmans, 1954**]. La barrière de répulsion entre les particules arrivant au voisinage de l'électrode peut être vaincue par la force électrique générée par le champ appliqué et / ou par la pression qu'exercent les couches déposées les unes sur les autres. Ceci confirme que le champ électrique et le flux de particules, c'est-à-dire la fraction volumique de solide, sont deux paramètres importants. L'influence du pourcentage de dispersant –un excès de tiron est néfaste à la cohésion- s'explique par l'effet de celui-ci sur l'énergie potentielle d'interaction entre les particules. Enfin, la cohésion est très sensible à la nature du dispersant et suit l'ordre suivant :  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+ > \text{tiron} > (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ . D'après Hamaker, ce sont les forces de Van Der Waals qui permettent aux particules arrivant à l'électrode de s'accrocher au dépôt, lorsque la barrière de répulsion est vaincue. L'étude du chapitre I a montré que les potentiels zêta des particules en présence de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  ou de tiron sont très proches. La différence de cohésion des dépôts obtenus à partir de ces deux dispersants ne peut donc pas s'expliquer par une différence d'amplitude de la barrière de répulsion. D'autres auteurs font intervenir des réactions électrolytiques. Grillon suggère que les particules se déchargent au contact de l'électrode [**Grillon, 1992**]. Koelmans évoque quant à lui une coagulation des particules due à une augmentation de la concentration en électrolyte au voisinage de l'électrode. En effet, une

augmentation de la force ionique réduit les répulsions électrostatiques entre les particules [Koelmans, 1955]. Brown propose un processus en deux étapes associant l'effet d'accumulation qui fait intervenir les forces de Van Der Waals et la formation d'hydroxydes qui favorise la cohésion par pontage entre les particules [Brown, 1965]. En présence de polymère, pour Mizuguchi, les particules se déchargent à l'électrode, se rapprochent les unes des autres et sont pontées par le liant polymérique [Mizuguchi, 1983]. La mise en jeu de liaisons d'origine chimique pourrait expliquer la différence de cohésion des dépôts observée en fonction de la nature du dispersant utilisé. Une étude plus approfondie de la force et de la nature de ces forces nécessiterait l'emploi de techniques telles que l'AFM.

L'étude de la compacité est intéressante en vue d'un frittage ultérieur. Elle augmente avec la fraction volumique de  $\text{TiO}_2$  de la suspension, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation du flux massique de particules et donc de celle de la force de compactage exercée par les couches supérieures sur les inférieures. De plus, la mise en œuvre de la suspension optimisée, c'est-à-dire stabilisée avec 0,1% de tiron, nous a permis d'obtenir des dépôts de compacité optimale et de cohésion satisfaisante, justifiant ainsi l'intérêt de l'étude préalable effectuée dans le chapitre I.

Enfin, la mesure de la masse déposée par électrophorèse nous a permis d'évaluer la mobilité des particules qui semble modifiée par la présence d'éthanol. Ce résultat est conforme à ce qui a été obtenu par acoustophorèse concernant l'ordre de grandeur de  $\mu_p$  ( $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et l'influence de l'éthanol sur la mobilité et le potentiel zêta des particules. La diminution de la mobilité est contrebalancée par celle de la conductivité. L'ajout d'éthanol ne nuit donc pas à la cinétique de dépôt.

## VI) CONCLUSION

Les mesures de la masse déposée au cours de l'électrophorèse nous ont permis d'étudier l'influence des différents paramètres (composition de la suspension et conditions électriques) sur la cinétique de formation du dépôt et de vérifier la validité en première approximation de la relation de Hamaker. Les trois dispersants, déjà utilisés dans le chapitre I, ont été testés. Le tiron et le  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  se sont révélés beaucoup plus efficaces que la base forte  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  pour l'obtention de dépôts de forte cohésion, ce qui démontre que la stabilité de la suspension n'est pas un paramètre suffisant à la mise en œuvre du procédé d'électrophorèse. Sa réussite dépend également des phénomènes ayant lieu aux électrodes.

L'électrolyse de l'eau, plus particulièrement, est très sensible à l'intensité du courant, au taux de tirage ainsi qu'à la présence d'éthanol. Ces phénomènes seront abordés et expliqués dans le chapitre III.

## VII) BIBLIOGRAPHIE

- [**Andrews, 1969**] : The forming of ceramic bodies by electrophoretic deposition - J.M. ANDREWS, A.H. COLLINS, D.C. CORNISH, J. DRACASS - *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **12** 211-229 (1969)
- [**Bach, 1998**] : Etude de la dispersion en fréquence de la conductivité électrique de suspensions céramiques concentrées - G. BACH - *Thèse soutenue le 22 décembre 1998 - Université de Limoges*
- [**Brown, 1965**] : The mechanism of electrophoretic deposition - D.R. BROWN, F.W. SALT - *J. Appl. Chem.*, **15** 40-48 (1965)
- [**Ferrari, 1997**] : Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips - B. FERRARI, R. MORENO - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 549-556 (1997)
- [**Grillon, 1992**] : Quantitative image analysis electrophoretic coatings - F. GRILLON, D. FAYEULLE, M. JEANDIN - *J. Mat. Sci. Lett.*, **11** 272-275 (1992)
- [**Hamaker, 1940a**] : The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena - H.C. HAMAKER, J.W. VERWEY - *Trans. Faraday Soc.*, **36** 180-185 (1940)
- [**Hamaker, 1940b**] : Formation of a deposit by electrophoresis - H.C. HAMAKER - *Trans. Faraday Soc.*, **36** 279-287 (1940)
- [**Harbach, 1998**] : Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 675-692 (1998)
- [**Koelmans, 1954**] : Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media - H. KOELMANS, J.T.G. OVERBEEK - *Discuss. Faraday Soc.*, **18** 52-63 (1954)
- [**Koelmans, 1955**] : Suspensions in non-aqueous media - H. KOELMANS - *Philips Res. Rep.*, **10** [3] 161-193 (1955)
- [**Mizuguchi, 1983**] : A highly stable nonaqueous suspension for the electrophoretic deposition of powdered substances - J. MIZUGUCHI, K. SUMI, T. MUCHI - *J. Electrochem. Soc. : Electrochem. Sci. Technol.*, **130** [9] 1819-1825 (1983)
- [**O'Brien, 1988**] : Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles - R.W. O'BRIEN - *J. Fluid. Mech.*, **190** 71-86 (1988)

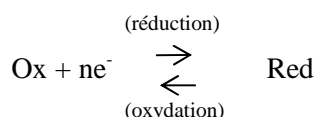


Chapitre III : Phénomènes mis en jeu à  
l'électrode de dépôt



## I) NOTIONS D'ÉLECTROCHIMIE [Trémillon, 1993]

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface formée par la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte. L'électrode est un conducteur électronique (métal, graphite), l'électrolyte est un conducteur ionique (solutions ioniques aqueuses ou non aqueuses). Ce type d'interface est en conséquence désigné par l'appellation d'interface électrochimique. Un tel transfert de charge, qui correspond au passage d'un courant électrique à travers l'interface électrochimique, a pour principal effet de produire une transformation chimique appelée réaction électrochimique (ou réaction d'électrode). En effet, l'électrolyte étant un milieu dans lequel il n'existe pas d'électrons libres, le transfert de charge ne peut se faire que par des réactions d'oxydoréduction, faisant intervenir un couple oxydant / réducteur (ou couple redox Ox / Red) et donnant lieu à un échange d'électrons :



### 1) Potentiel redox [Casalot, 1993]

Nernst a établi une relation thermodynamique entre le potentiel pris par une électrode par rapport à une électrode de référence de type électrode normale à hydrogène (ENH) et le rapport des concentrations entre deux espèces réversiblement et rapidement transformées l'une en l'autre par transfert d'un ou plusieurs électrons. Ainsi le potentiel redox s'exprime à travers l'équation :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^p}{[\text{Red}]^q} \quad (\text{éq. 1}) \quad \text{pour la réaction } p\text{Ox} + n\text{e}^- = q\text{Red}$$

où F est la constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>), n le nombre d'électrons échangés, R la constante des gaz parfaits. [Ox] et [Red] représentent respectivement les activités des formes oxydée et réduite d'un couple redox Ox / Red dont le potentiel standard, pris à la température T dans les conditions standards, est égal à E<sup>0</sup>.

### 2) Principe de la production des réactions électrochimiques

La production d'une réaction électrochimique (Ox + n e<sup>-</sup> = Red) nécessite la réalisation de conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire

l'établissement d'une surtension d'électrode,  $\eta = E - E_{eq} \neq 0$ . Cette différence, en créant un déséquilibre au sein du système, provoque une évolution des concentrations des espèces tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. Avant établissement de la surtension, le potentiel est à l'équilibre :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[Ox]_0}{[Red]_0} \quad (\text{éq. 2})$$

L'imposition de  $E \neq E_{eq}$  oblige la composition de la solution à se modifier au contact de l'électrode pour vérifier la relation suivante :

$$E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]} = E, \quad \text{soit } \log \frac{[Ox]}{[Red]} = \log \frac{[Ox]_0}{[Red]_0} + \frac{nF}{2,3RT} \eta \quad (\text{éq. 3})$$

Le potentiel d'électrode  $E$ , et plus exactement la surtension  $\eta$ , apparaît ainsi comme le facteur déterminant de la production des réactions électrochimiques.  $\eta$  doit être positive pour générer une oxydation et négative pour générer une réduction.

### 3) Electrolyse

L'électrolyse est la transformation chimique de substances obtenue par le passage d'un courant électrique. Au cours d'une électrolyse, il se produit une migration des espèces ioniques vers les électrodes via l'électrolyte à la suite de laquelle une réaction d'oxydoréduction se produit, donnant lieu à un échange d'électrons. L'électrolyse se manifeste donc par la circulation d'un courant électrique dont l'intensité peut être mesurée. L'électrode traversée par le courant dans le sens correspondant à un processus de réduction est désignée par le terme de cathode, l'autre électrode, siège d'un processus d'oxydation est désignée par le terme d'anode. La cathode est donc le siège d'une surtension  $\eta_c$  négative tandis que l'anode est celui d'une surtension  $\eta_a$  positive.

### 4) Cinétique réactionnelle

La réaction électrochimique ( $Ox + ne^- \rightarrow Red$  ou  $Red - ne^- \rightarrow Ox$ ) nécessite l'échange à l'électrode de  $n$  Faradays par mole de  $Ox$  et de  $Red$  (consommée ou produite). Plus généralement, pour un processus représenté par l'équation  $\sum (\nu_i A_i) + ne^- = 0$ , le nombre de moles de substances électroactives transformées (consommées ou produites) à une électrode s'écrit :

$$N_{A_i} = \frac{\nu_i}{n} \cdot \frac{Q}{F} \quad (\text{éq. 4}) \quad \text{loi de Faraday}$$

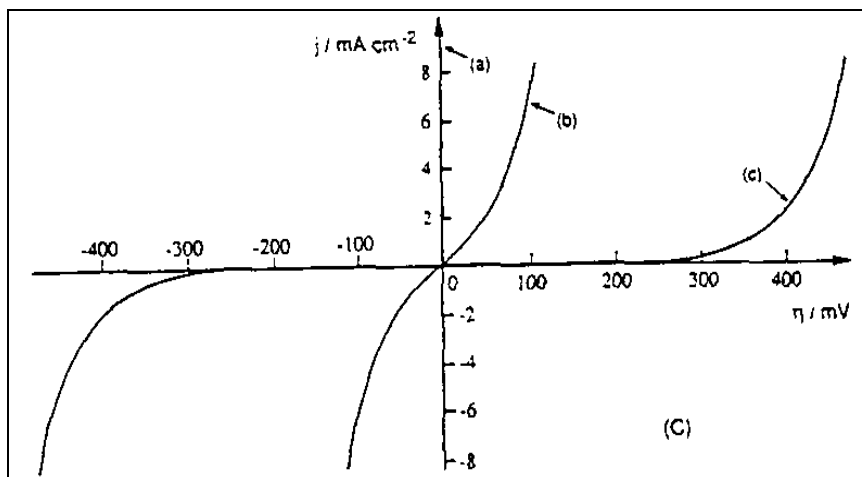
avec  $Q$  la charge électrique totale transférée pour cette transformation à travers l'interface électrode / solution.

Le courant électrique qui traverse l'interface électrochimique traduit, à chacune des deux électrodes, la vitesse du processus électrochimique. En effet par dérivation de la loi de Faraday par rapport au temps  $t$ , comme  $I = dQ/dt$ , la relation devient :

$$\frac{dN_{Ox}}{dt} = -\frac{dN_{Red}}{dt} = \frac{I}{nF} \quad (\text{éq. 5})$$

L'intensité du courant d'électrolyse et la vitesse de la réaction d'oxydoréduction sont par conséquent proportionnelles. Par convention, le signe algébrique adopté est tel que  $I$  positif correspond à l'oxydation et  $I$  négatif correspond à la réduction.

La caractéristique essentielle des processus électrochimiques réside dans la variation de leur vitesse en fonction du potentiel  $E$  (ou de la surtension  $\eta$ ) de l'électrode où ils se produisent, exprimée par la relation courant – potentiel (fig. 1).



**Figure III 1 : Variation de la vitesse de réaction électrochimique (transfert électronique simple) avec la surtension d'électrode  $\eta$  - Cas d'un système (a) et (b) rapide réversible, (c) lent quasi-irréversible [Trémillon, 1993]**

L'expression de la densité de courant  $j$  en fonction de la surtension  $\eta$  peut se mettre sous la forme suivante, appelée relation de Butler-Volmer, où  $j_{eq}$  est la densité de courant d'échange au potentiel d'équilibre ( $\eta = 0$ ),  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  sont appelés coefficients de transfert de charge respectivement à l'anode et à la cathode [Trémillon, 1993] :

$$j = j_{eq} \left[ \frac{[Red]}{[Red]_0} \exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT} \eta\right) - \frac{[Ox]}{[Ox]_0} \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{éq. 6})$$

### 5) Etapes du mécanisme des réactions électrochimiques [Sarrazin, 1991; Bard, 2001]

La réaction électrochimique est généralement une succession d'étapes élémentaires schématisées sur la figure 2 :

- 1) le transfert de masse : transport de matière entre le milieu de la solution et la surface de l'électrode (apport de réactif et/ou départ de produit). Trois modes de transport sont possibles :
  - la migration : déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique,
  - la diffusion : déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration,
  - la convection : transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

Le transfert de masse à une électrode est gouverné par l'équation de Nernst-Planck dans le cas d'un déplacement unidirectionnel le long de l'axe x :

$$J_i(x) = \underbrace{-\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}}_{\text{migration}} - \underbrace{D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}}_{\text{diffusion}} + \underbrace{C_i v(x)}_{\text{convection}} \quad (\text{éq. 7})$$

où  $J_i(x)$  est le flux de l'espèce i ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) à la distance x de l'électrode,  $D_i$  est le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$  et  $\frac{\partial C_i(x)}{\partial x}$  sont les gradients de potentiel et de concentration à la distance x,  $z_i$  et  $C_i$  sont respectivement la charge et la concentration volumique ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) de l'espèce i et  $v(x)$  est la vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ ) d'un élément de volume de la solution se déplaçant le long de l'axe.

- 2) le transfert de charge : le transfert des électrons se produit à la surface de l'électrode dans la double couche électrique (épaisseur de l'ordre de quelques nm).
- 3) les réactions chimiques : des déshydratations, des complexations, des échanges de protons peuvent intervenir avant ou après le transfert des électrons.
- 4) des réactions de surface, telles que l'adsorption et la désorption ou la croissance de cristaux.

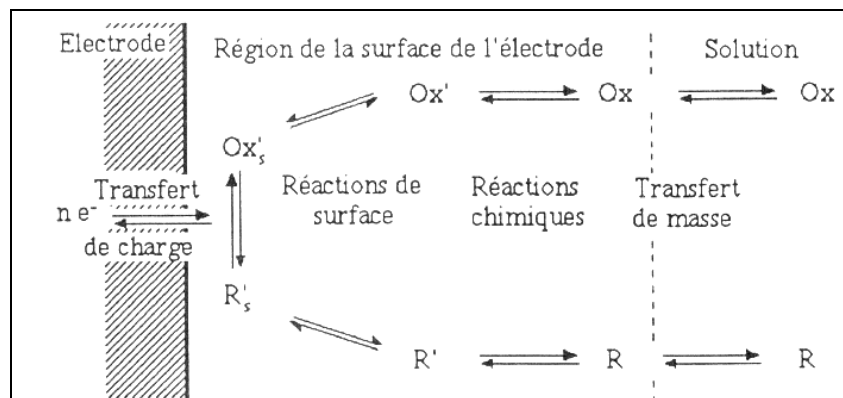


Figure III 2 : Représentation des différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique [Sarrazin, 1991]

La vitesse globale du processus électrochimique est dépendante, non seulement de la cinétique de la réaction électrochimique, c'est-à-dire du transfert de charge, mais également de la cinétique du transport de matière. Les lois des différents modes de transport de matière interviennent ainsi dans l'établissement de la relation exprimant la vitesse globale effective.

## II) IDENTIFICATION DES ESPÈCES PARTICIPANT AUX TRANSFERTS DE CHARGE À L'ÉLECTRODE DE DÉPÔT

### 1) Protocole expérimental

#### 1.1) Systèmes étudiés

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'étudier les suspensions stabilisées par ajout de tiron. En effet, ce dispersant s'est montré très efficace pour la mise au point de suspensions destinées à l'électrophorèse (chap. II). Les transferts de charge aux électrodes ne peuvent se faire que par des réactions d'oxydoréduction. Parmi les espèces présentes dans les suspensions de  $\text{TiO}_2$  utilisées pour l'électrophorèse, celles qui sont susceptibles de participer à de telles réactions sont l'eau, l'éthanol et le tiron. Ainsi tous les essais ont été réalisés sur les systèmes simples que constituent les solutions contenant ces trois espèces. Ces dernières ont été introduites par étape, afin d'identifier les différentes réactions d'oxydoréduction.

#### 1.2) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est composé d'une cuve en plexiglas, de volume égal à 220 ml, dans laquelle sont usinées des glissières espacées de 5 mm permettant de positionner parallèlement l'électrode indicatrice (EI) et la contre-électrode (CE). Celles-ci sont connectées, avec l'électrode de référence (ER), à un potentiostat-galvanostat Solartron SI 1287 (schéma 1).

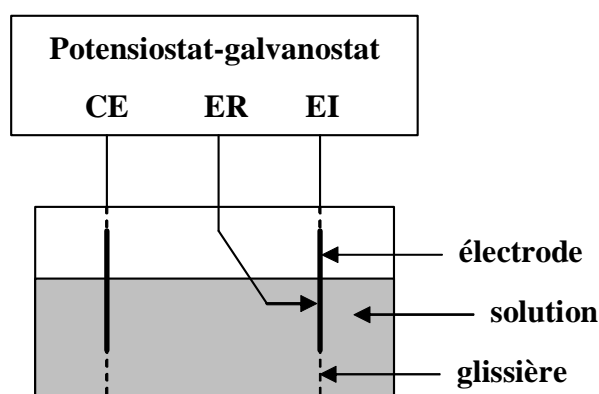


Schéma III 1 : Schéma du dispositif expérimental

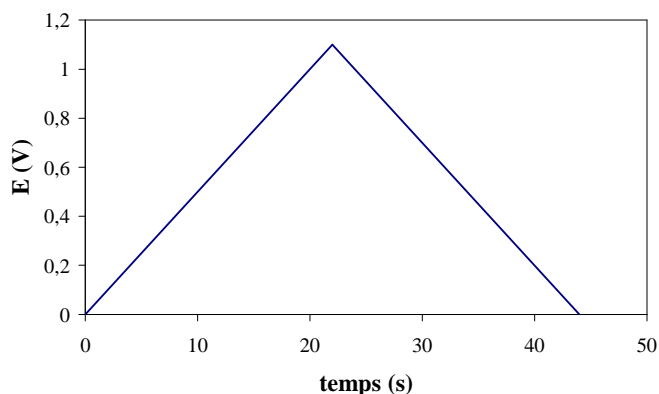
Pour imposer à l'électrode indicatrice ou électrode de travail (EI) un potentiel bien contrôlé, un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes du montage (électrode de travail, électrode de référence et contre-électrode) sont connectées, a été utilisé. Cet appareil fournit automatiquement la tension électrique  $V$  entre l'électrode indicatrice (EI) et la contre-électrode (CE) (ou électrode auxiliaire), nécessaire pour que la tension entre EI et l'électrode de référence (ER) (soit  $\Delta E = E_{EI} - E_{ER}$ ) soit maintenue égale à une valeur de consigne. L'électrode indicatrice et la contre-électrode sont constituées par une couche d'alliage (Au 80% / Pd 20%) ou d'or pur d'épaisseur 100 nm, déposée par pulvérisation cathodique sur un substrat d'alumine, comme décrit précédemment (chap. II § I.1.). L'électrode de référence est constituée d'une sonde (Model 44, Micromanipulator.Inc) fixée à un « micropositionneur » (Model 210, Micromanipulator.Inc). Cette sonde est formée d'une tige plaquée or terminée par une pointe en tungstène de diamètre égal à  $0,5 \mu\text{m}$  à son extrémité. Quant au « micropositionneur », il permet de déplacer la sonde dans les trois directions de l'espace. En raison de l'encombrement du système, les électrodes auxiliaire et indicatrice sont séparées par une distance de 4 cm. Pour se trouver dans des conditions expérimentales reproductibles, la pointe de l'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode indicatrice (à quelques  $\mu\text{m}$ ). Le volume des solutions étudiées est de 127,5 ml.

### 1.3) Présentation de la voltampérométrie cyclique [Trémillon, 1993]

La connaissance des caractéristiques fondamentales des réactions électrochimiques est obtenue, sur le plan expérimental, au moyen de la détermination des figures représentant la relation entre le courant et le potentiel d'électrode. Ces figures sont appelées voltampérogrammes et sont obtenues par voltampérométrie, technique dont le principe est la réponse en courant d'un système étudié soumis à une rampe de tension.

Pour obtenir un voltampérogramme, un balayage de potentiel est effectué en modifiant progressivement la valeur de la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique (fig. 3). L'automatisation complète du tracé implique l'enregistrement de la réponse galvanométrique et conduit à des courbes  $I = f(E)$ . Dans le cadre de cette étude, tous les voltampérogrammes ont été obtenus en mode « rampe » avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Celle-ci permet l'établissement d'un régime de diffusion proche du régime stationnaire tout en évitant la convection parasite pouvant apparaître pour des vitesses trop lentes (vibrations, convection thermique).





**Figure III 3 : Cycle de balayage de potentiel utilisé (mode « rampe », vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>)**

Dans le cas d'une électrode indicatrice fixe, lors du balayage de potentiel effectué pour le tracé du voltampérogramme, une croissance du courant est tout d'abord observée lorsque la réaction électrochimique commence à se produire. Cette croissance correspond à l'accélération du processus par accroissement de la surtension. Puis le courant décroît lorsque le ralentissement de la réaction, dû au phénomène de diffusion de l'espèce réactive, l'emporte. La forme usuelle de la caractéristique courant – potentiel, correspondant à une réaction d'oxydoréduction, est donc un pic.

Il est possible d'effectuer, immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel, un balayage de retour au potentiel initial en inversant le sens de variation de E à un instant  $t_0$  en conservant la même vitesse de balayage en valeur absolue. L'expression de E s'écrit alors :

$$E = E_{in} + bt \quad \text{pour } 0 < t \leq t_0 \quad (\text{éq. 8a})$$

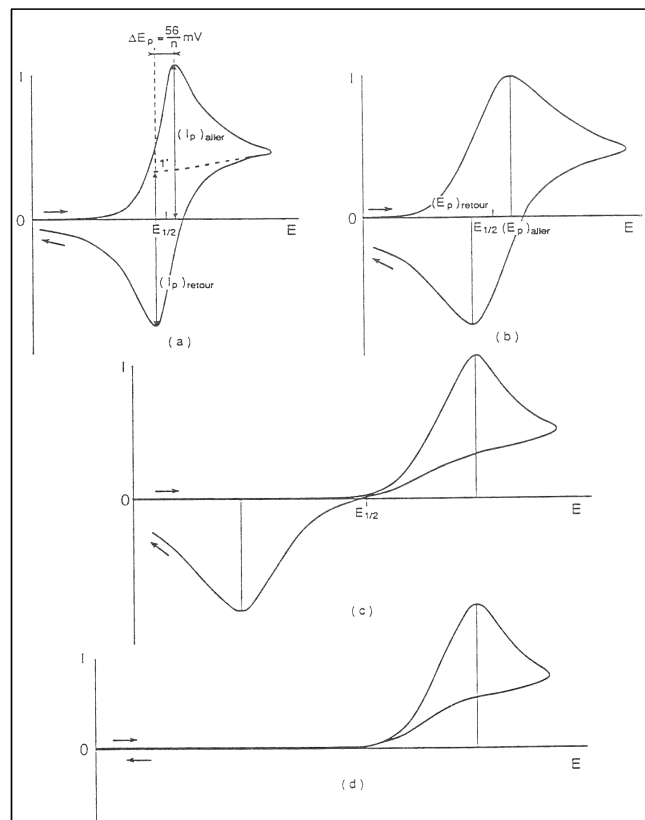
$$E = E_{in} + bt_0 - b(t-t_0) = (E_{in} + 2bt_0) - bt \quad \text{pour } t > t_0 \quad (\text{éq. 8b})$$

avec b la vitesse de balayage de potentiel à l'aller, -b la vitesse de balayage de potentiel au retour,  $E_{in}$  le potentiel de départ.

A partir d'un cycle de potentiel, la figure obtenue est un « voltampérogramme cyclique » (fig. 4). La variation du courant au balayage retour est ici différente de celle du balayage aller. En effet, les flux de diffusion sont tributaires du temps écoulé depuis le début de l'opération (régime non stationnaire). La réaction électrochimique produite pendant le balayage aller ayant modifié la composition dans la couche de diffusion, le balayage retour immédiat et rapide va modifier à nouveau la composition par production de la réaction inverse, si celle-ci est réalisable. La forme de la partie retour du voltampérogramme dépend donc du temps  $t_0$  d'inversion du balayage, c'est-à-dire de la valeur  $E_{fin}$  correspondante. Le pic

(encore appelé vague) anodique du balayage aller ( $b > 0$ ) se transforme ainsi, au balayage retour ( $-b < 0$ ), en un pic cathodique.

Un système électrochimique est dit réversible, quasi-réversible ou irréversible selon la cinétique de réaction de transfert de charge. Avec  $I_p$  et  $E_p$  représentant respectivement la hauteur et le potentiel maximum du pic, il est démontré que, si le système est rapide, le rapport  $-I_p(\text{retour})/I_p(\text{aller})$  est égal à 1 et l'intervalle de potentiel entre les deux pics aller et retour est approximativement égal à  $E_p(\text{aller}) - E_p(\text{retour}) = (1,115 RT/nF)$  soit à  $20^\circ\text{C}$ ,  $\Delta E_p \approx 0,056/n$  (éq. 9), à la condition où  $E_{\text{fin}} - E_p$  est au moins égal à  $200/n$  mV. Cette relation est illustrée par la figure 4.



**Figure III 4 : Différents aspects de voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système - (a) Cas d'un système rapide, (b) cas d'un système « quasi-rapide », (c) cas d'un système très lent, (d) cas d'une réaction irréversible [Trémillon, 1993]**

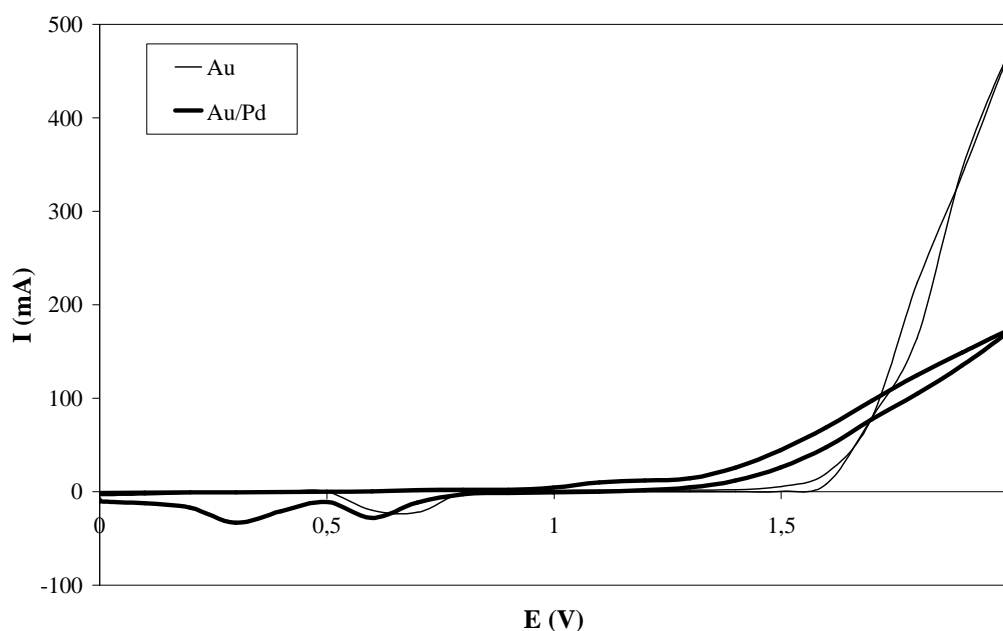
Dans le cas d'un système lent, cet intervalle est naturellement plus grand. Avec un système extrêmement lent, voire totalement irréversible, le voltampérogramme ne fait pas apparaître de pic retour, indiquant que la réaction inverse de celle subie par la substance électroactive au balayage aller n'a pas lieu (fig. 4). Cette analyse est particulièrement intéressante car elle apporte des informations sur la réversibilité des réactions et la rapidité

des systèmes. Cette caractéristique fait considérer cette méthode comme la plus appropriée pour l'étude des processus réactionnels en électrochimie.

## 2) Etude des solutions

### 2.1) Etude d'une solution aqueuse en milieu acide

Les suspensions utilisées pour la mise en œuvre des expériences d'électrophorèse constituent un milieu acide ( $5 < \text{pH} < 6,5$ ). Des voltampérogrammes ont donc été réalisés à partir d'une solution aqueuse contenant  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide perchlorique, l'anion  $\text{ClO}_4^-$  n'étant pas réactif. L'influence de la nature des électrodes (Au ou Au / Pd) a également été étudiée. Le domaine de potentiel exploré est compris entre 0 et 2 V. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 5.



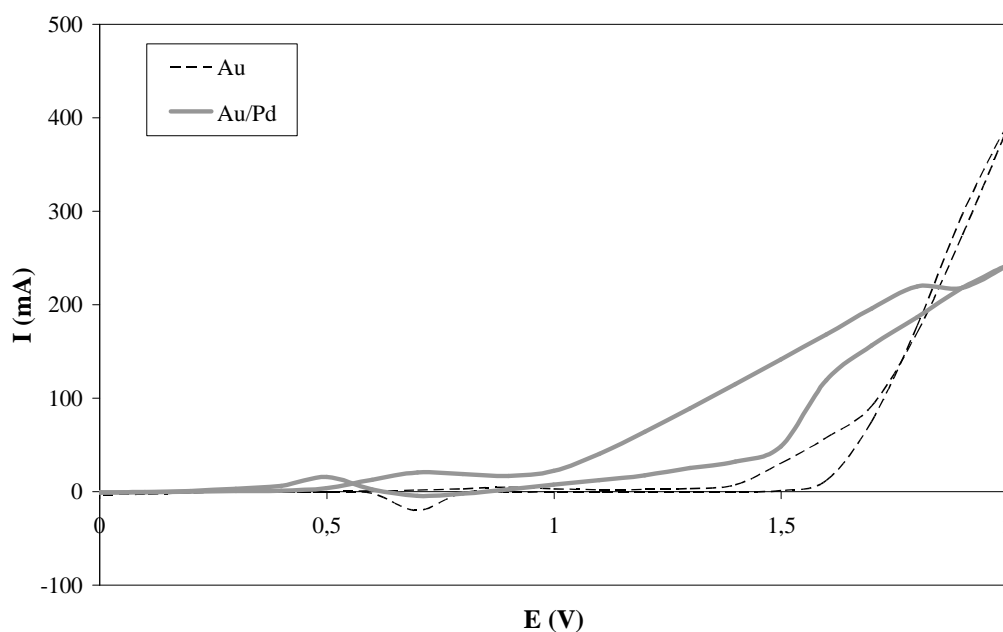
**Figure III 5 : Voltampérogrammes obtenus à partir de solutions contenant  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide perchlorique dans l'eau pure sur des électrodes or et or-palladium**

Dans le cas des électrodes d'or, le courant augmente rapidement à partir de  $E = 1,6 \text{ V}$ . Parallèlement, un dégagement gazeux est observé à l'électrode. Ces effets peuvent être attribués à la réaction d'oxydation de l'eau :  $2 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$ . Un pic cathodique est observé pour  $0,65 \text{ V}$ , qui semble correspondre à la réduction, lors du balayage retour, du dioxygène formé lors du balayage aller. Aucun pic ne peut être clairement attribué à l'oxydation de l'or. Ce phénomène semble très peu intense et est probablement masqué par l'oxydation de l'eau.

Dans le cas de l'alliage or-palladium, l'augmentation du courant a lieu dès  $E = 1,3$  V. La pente de la courbe  $I = f(E)$  est plus faible que dans le cas de l'or. Ces différences peuvent s'expliquer par l'influence de la nature de l'électrode sur la cinétique de la réaction d'oxydation de l'eau. De plus, la probable oxydation partielle de Pd peut également modifier l'allure du voltampérogramme. Comme l'oxyde de Pd présente un domaine de stoechiométrie très étendu, l'oxydation du métal doit s'étendre sur un large intervalle de potentiel. Les pics cathodiques observés pour 0,6 et 0,25 V peuvent être attribués à la réduction du dioxygène et des oxydes de palladium.

## 2.2) Etude du système eau-éthanol en milieu acide

Pour l'étude de l'effet de l'éthanol, des voltampérogrammes ont été réalisés à partir d'une solution aqueuse contenant  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide perchlorique et  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  d'éthanol. Les résultats, établis sur le domaine de potentiel compris entre 0 et 2 V et avec des électrodes de deux natures (Au et Au / Pd), sont regroupés sur la figure 6.



**Figure III 6 : Voltampérogrammes obtenus à partir de solutions contenant  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide perchlorique et  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  d'éthanol sur des électrodes or et or-palladium**

A l'oxydation de l'eau, se superpose une réaction supplémentaire, qui se caractérise par une augmentation régulière du courant, de 1 à 1,9 V sur or-palladium, de 1,4 à 1,7 V, intervalle plus réduit, sur or. Dans ces domaines de potentiel, aucun dégagement gazeux n'est observé à l'électrode indicatrice. Tremiliosi-Filho a montré que l'électro-oxydation de

l'éthanol en milieu acide sur l'or conduit, pour des potentiels supérieurs à 1 V, à la formation essentiellement d'acétaldéhyde, l'acide acétique étant un produit secondaire [Tremiliosi-Filho, 1998]. Suite à ces résultats, nous pouvons donc conclure qu'en présence d'éthanol, la réaction d'oxydation de l'eau est remplacée par celle de l'alcool en acétaldéhyde puis en acide acétique dans un intervalle de potentiel plus étendu dans le cas de l'alliage or-palladium que dans celui de l'or.

L'électroactivité de l'alliage or-palladium en milieu acide est plus élevée que celle de l'or vis-à-vis de l'oxydation de l'éthanol. Les électrodes or-palladium permettent donc, plus efficacement que celles en or pur, de retarder l'oxydation de l'eau en milieu acide et en présence d'éthanol. Dans ces circonstances, elles apparaissent plus intéressantes pour la réalisation de dépôts homogènes, denses et adhérents et seront donc utilisées dans la suite de cette étude. De plus, ces résultats nous confortent dans le choix de l'alliage or-palladium comme matériau de l'électrode de dépôt pour la mise en œuvre de l'électrophorèse dans le chapitre II. Enfin, ces expériences reflètent l'influence de la nature de l'électrode sur le comportement électrochimique d'un système et donc, dans le cas présent, sur les conditions de dépôt par électrophorèse.

### 2.3) Etude du système eau-tiron

Afin de mieux comprendre le rôle du tiron dans les transferts électroniques à l'anode, plusieurs voltampérogrammes cycliques ont été réalisés sur des solutions aqueuses contenant des concentrations de tiron égales à 0,007, 0,014 et 0,028 mol.l<sup>-1</sup> jusqu'à un potentiel de 1,1 V (fig. 7). L'erreur de mesure sur la position des pics est estimée à 0,1 V et celle sur l'intensité à 1 mA. Parallèlement à l'apparition d'un pic anodique vers 0,8 V, une coloration jaune orangé est observée au niveau de l'électrode indicatrice. L'intensité de la vague anodique augmente et la coloration s'intensifie avec la concentration en tiron.

Une analyse par spectrométrie UV a permis d'identifier l'espèce à l'origine de cette coloration. La figure 8 représente le spectre obtenu à partir d'une solution aqueuse contenant 0,007 mol.l<sup>-1</sup> de tiron avant et après l'application d'un courant. Lorsqu'un zoom est effectué sur la zone comprise entre 350 et 550 nm du spectre d'absorption, un pic est localisé autour de 430 nm de longueur d'onde pour les solutions après l'application du courant alors qu'il n'apparaît pas initialement.

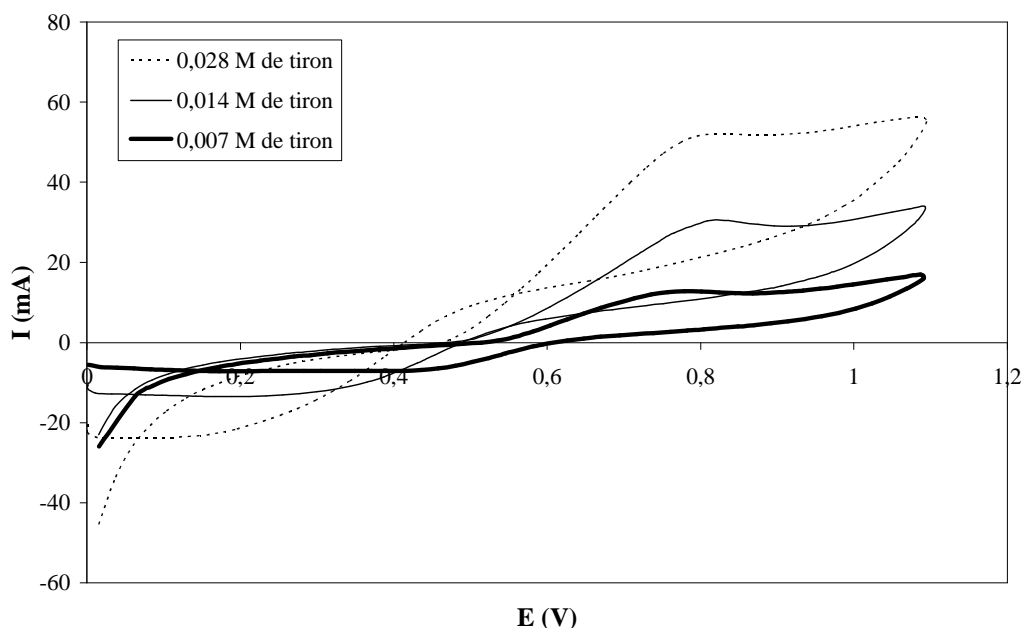


Figure III 7 : Voltampérogrammes obtenus à partir de solutions aqueuses de concentration de tiron variable (balayage de potentiel de 0 à 1,1 V)

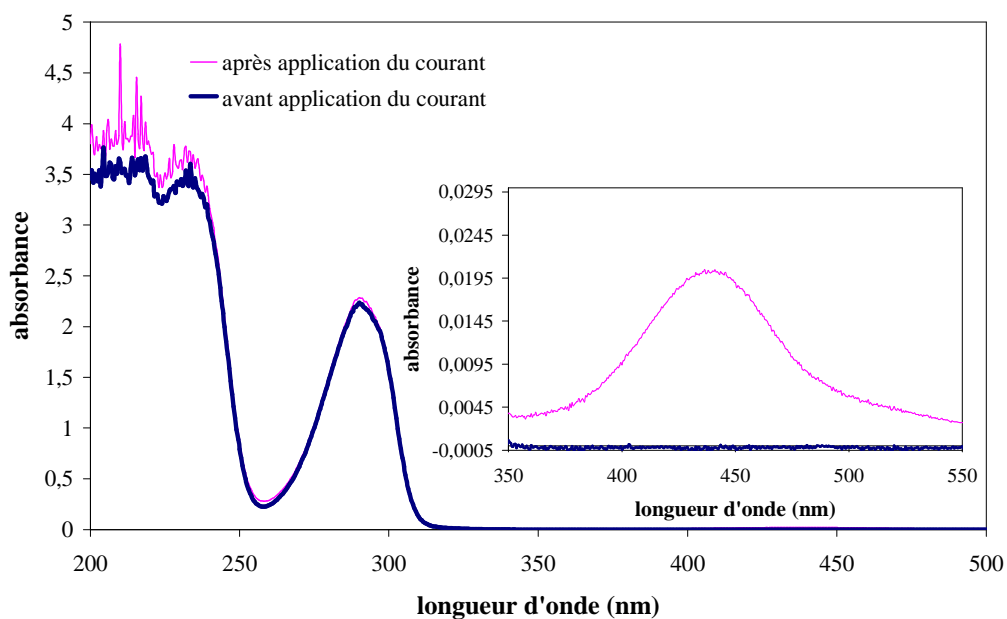
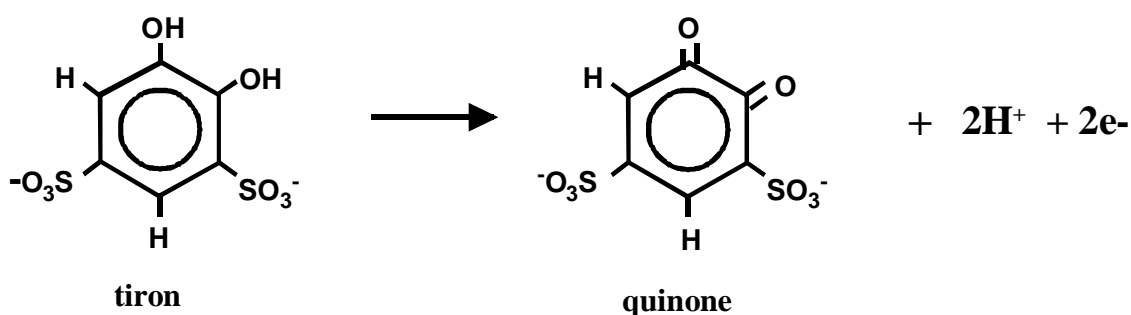


Figure III 8 : Spectre obtenu par spectroscopie UV à partir d'une solution aqueuse contenant  $0,007 \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron avant et après application d'un courant de 10 mA

Ce phénomène a déjà été observé par Rein, qui a étudié le comportement, en milieu basique ( $\text{pH} = 10$ ), d'une solution aqueuse contenant  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron soumise à un potentiel d'électrode compris entre 0,5 et 0,8 V. Il a conclu à la présence de quinone, produit

de l'oxydation du tiron, se caractérisant par un pic d'absorption vers 435 nm [Rein, 2000]. Nous pouvons donc attribuer le pic anodique à l'oxydation du tiron en quinone. La quantité de tiron oxydé est cependant faible car nous n'observons pas d'atténuation significative de l'amplitude du pic à 290 nm, caractéristique de la forme non oxydée du tiron. Mais elle suffit à colorer fortement les solutions. Nos résultats confirment par ailleurs ceux obtenus par Atkinson, qui s'est intéressé à l'oxydation du tiron par électrolyse anodique d'une solution contenant  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  à pH basique sur une électrode de Pt à de très faibles courants. Il a proposé la réaction d'oxydation suivante à laquelle il a notamment attribué la présence de pics anodiques à 0,75 et 1,15 V [Atkinson, 1957] :

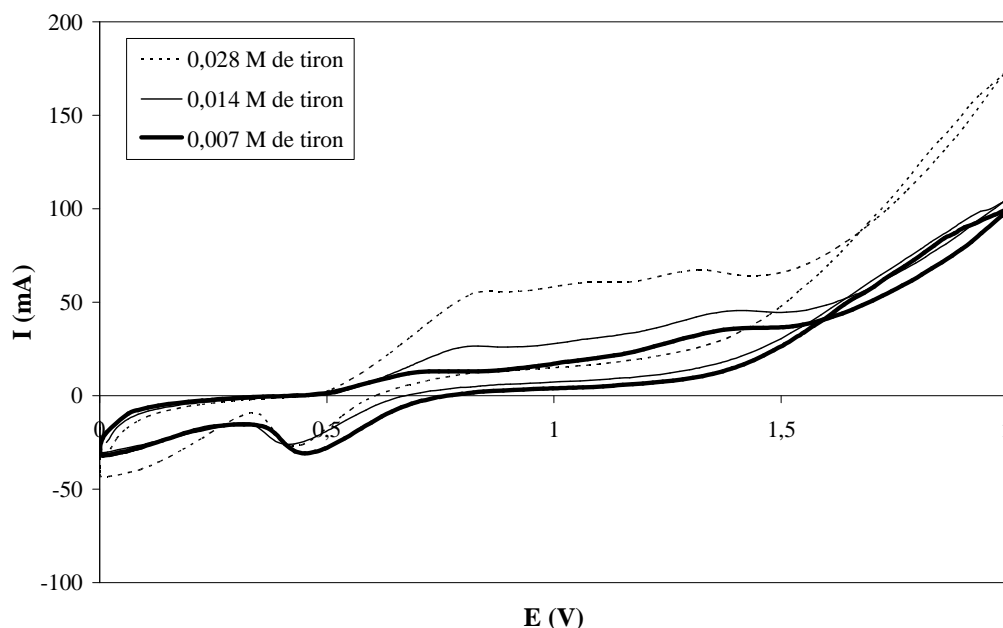


Le pic cathodique de faible amplitude, observé sur le voltampérogramme à un potentiel proche de 0,4 V pour  $0,007 \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron, doit traduire une réversibilité partielle de la réaction décrite ci-dessus (fig. 7).

Remarque : Une coloration jaune vif est également observée à la contre-électrode (cathode) où se déroule la réduction des ions  $\text{H}^+$  en dihydrogène de potentiel standard  $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0 \text{ V}$  et caractérisée par un fort dégagement gazeux. Cette coloration traduit une augmentation du pH à cette électrode. Elle est due à la déprotonation en milieu basique d'un des groupements OH du tiron. La forme réduite du tiron se caractérise par un pic d'absorption à 307,4 nm sur les spectres UV [Laucournet, 2000].

Nous avons voulu déterminer dans quelle mesure l'oxydation de l'eau ( $2 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$ ) de potentiel standard  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  intervenait dans les transferts de charges aux électrodes du système eau-tiron. Dans ce but, des voltampérogrammes ont été réalisés sur des solutions contenant  $0,007$ ,  $0,014$  et  $0,028 \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron jusqu'à un potentiel de 2 V. Ils sont regroupés sur la figure 9. Un dégagement gazeux est observé à l'anode à partir d'environ 1,5 V, ce qui se traduit, sur les cycles, par le début d'une augmentation rapide du courant. Il est attribué à la formation de  $\text{O}_2$  par oxydation des molécules d'eau. Deux vagues

anodiques sont observées. La première, à environ 0,8 V, correspond à l'oxydation du tiron. La seconde située à 1,35 V n'a pas été observée dans le cas de l'eau en milieu acide (fig. 5). Elle peut être attribuée à l'oxydation de l'or présent dans l'alliage or-palladium de l'électrode.



**Figure III 9 : Voltampérogrammes obtenus à partir de solutions aqueuses de concentration de tiron variable (balayage de potentiel de 0 à 2 V)**

En effet, le potentiel standard d'oxydation de l'or en présence d'eau ( $2 \text{ Au} + 3 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Au}_2\text{O}_3 + 6 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^-$ ) vaut en effet  $E^0 = 1,457 - 0,0591 \text{ pH}$  [Frankenthal, 1984]. Dans le cas d'une solution à  $0,007 \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron de pH égal à 4,26,  $E^0$  est donc égal à 1,2 V, valeur très proche de celle relevée expérimentalement (1,35 V). Pour  $0,028 \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron, un pic anodique de faible amplitude peut être observé pour 1,1 V environ. Les travaux de Atkinson nous incitent à l'attribuer à l'oxydation du tiron [Atkinson, 1957]. Les pics cathodiques observés vers 0,5 et 0,1 V correspondent certainement à la réduction du tiron, du dioxygène et des oxydes d'or. Cette étude démontre l'implication du tiron dans le mécanisme de transfert de charges à l'anode.

### 2.3) Etude du système eau-tiron-éthanol

Pour mieux comprendre le rôle de l'éthanol dans les transferts de charges, des voltampérogrammes ont été réalisés à partir de solutions contenant  $0,007 \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron et un pourcentage croissant d'éthanol (0, 10 et 20 % vol.). Deux domaines de potentiel ont été étudiés, de 0 à 1,1 V et de 0 à 2 V (fig. 10 et 11).



L'influence de l'éthanol est visible sur les voltampérogrammes. Le pic anodique du tiron, situé vers 0,8 V, s'atténue lorsque le pourcentage d'éthanol augmente et tend même à disparaître à 20 % vol. (fig. 10). Parallèlement, une atténuation de la coloration jaune orangé est observée.

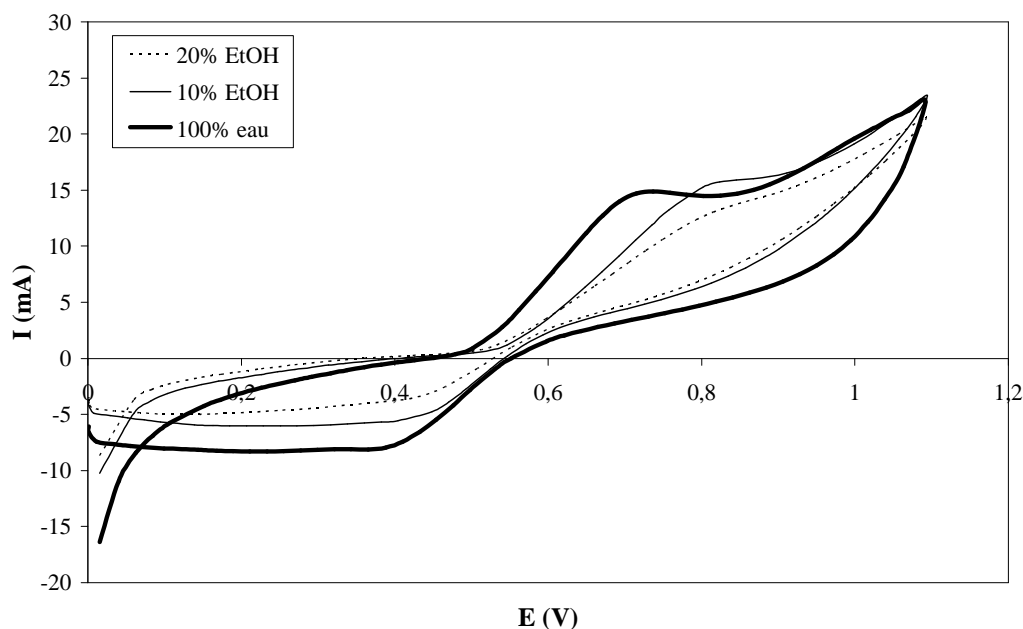


Figure III 10 : Voltampérogrammes obtenus à partir de solutions contenant  $0,007 \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron et 0, 10, 20 % vol. d'éthanol (balayage de potentiel de 0 à 1,1 V)

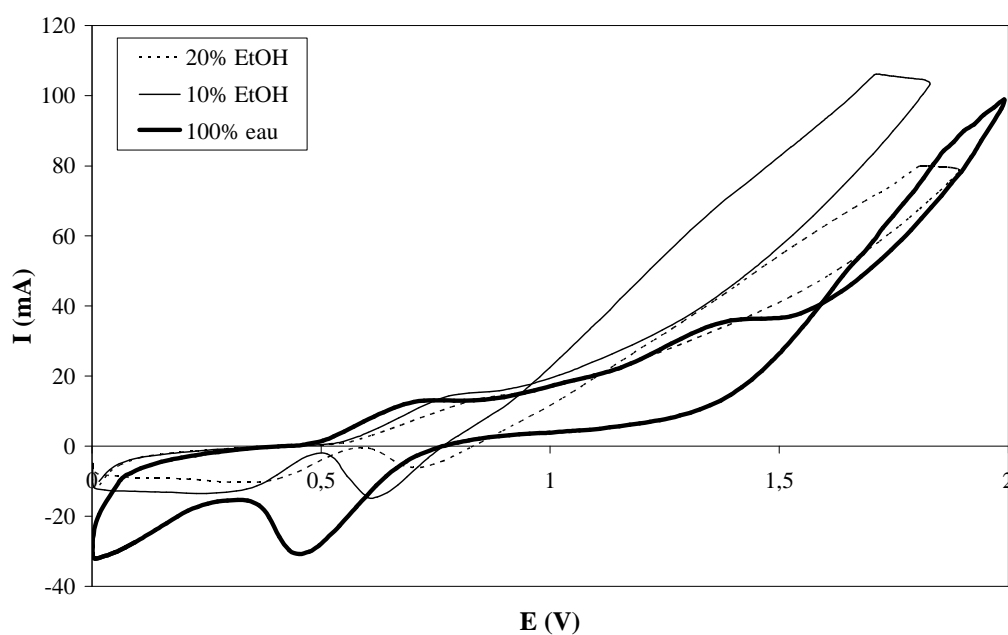


Figure III 11 : Voltampérogrammes obtenus à partir de solutions contenant  $0,007 \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron et 0, 10, 20 % vol. d'éthanol (balayage de potentiel de 0 à 2 V)

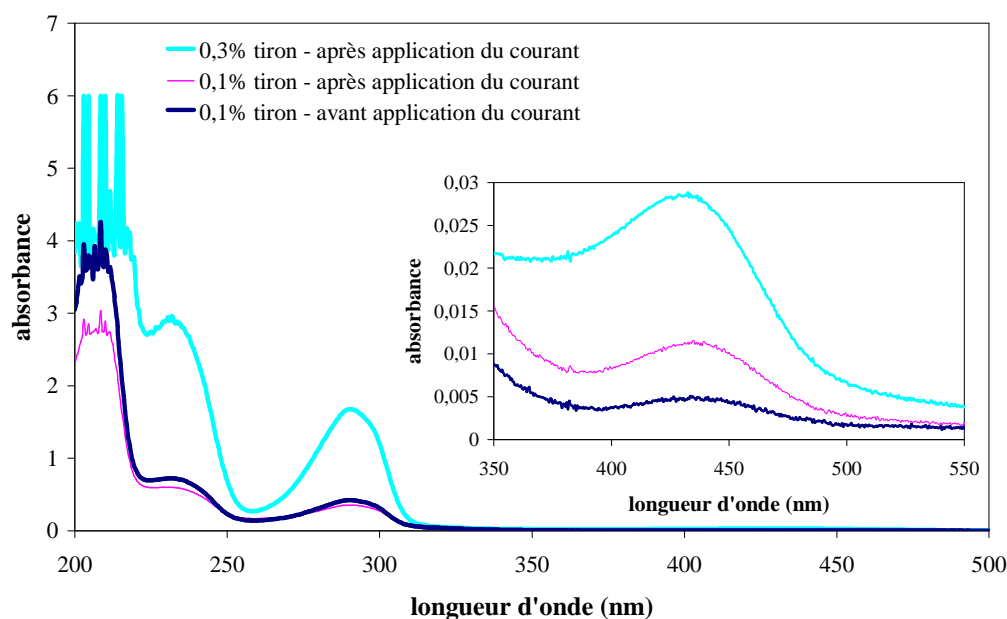
Pour un intervalle de mesure compris entre 0 et 2 V, l'allure des cycles obtenus change également lorsque le pourcentage d'éthanol augmente. Le pic d'oxydation de l'or observé précédemment vers 1,35 V disparaît en présence d'éthanol. De plus, à partir de 1 V, l'effet de l'éthanol se traduit par un changement des vitesses de montée en courant. Le courant augmente plus rapidement pour 10 % vol. d'éthanol que dans le cas de l'eau pure. Ce changement de vitesse s'atténue lorsque le pourcentage d'éthanol atteint 20 % vol. Comme en l'absence de tiron, aucun dégagement gazeux n'est observé à l'anode en présence d'éthanol. Ce phénomène peut encore être attribué à l'apparition de la réaction d'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde :  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ .

Afin de confirmer cette hypothèse, des tests chimiques ont été réalisés avec un réactif permettant de détecter la présence d'aldéhyde, la di-nitro-phénol-hydrazone DNPH, sur des solutions contenant de l'eau,  $0,007 \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron et 10 % vol. d'éthanol, après avoir été soumises à un courant de 10 mA pendant 10 minutes. Ils ont mis en évidence la présence d'aldéhyde par la formation d'un précipité jaune orangé. Ces tests réalisés sur les mêmes solutions quelques heures après la coupure du courant n'ont fait apparaître aucun précipité au sein de la solution. Cette expérience illustre le fait que l'aldéhyde est instable et qu'il s'oxyde spontanément en acide acétique. Ces résultats sont en accord avec les études réalisées sur l'électro-oxydation de l'éthanol sur des électrodes de nature différente. Hitmi s'est intéressé au processus d'oxydation de l'éthanol sur des électrodes en Pt en milieu acide et a identifié les produits de réaction (aldéhyde et acide acétique) par des analyses de spectroscopie IR [Hitmi, 1994]. Andrade a étudié l'oxydation de l'éthanol sur des électrodes Ti/RuO<sub>2</sub> à partir de solutions acides contenant  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  de HClO<sub>4</sub> et a détecté la présence d'acétaldéhyde par analyse chromatographique suite à cette réaction [Andrade, 1998]. Enfin, Tremiliosi-Filho a observé l'oxydation de l'éthanol sur des électrodes d'or en milieu acide et basique et, par analyse chromatographique, a identifié les produits de cette réaction comme étant l'acétaldéhyde puis l'acide acétique [Tremiliosi-Filho, 1998].

### 3) Etude des suspensions

Des mesures de spectroscopie UV nous ont permis de vérifier la validité de ces résultats dans le cas des suspensions. Pour cela, les surnageants issus de la centrifugation de suspensions stabilisées avec tiron et ayant été soumises à un courant de 10 mA pendant 10 min, sont analysés par cette méthode (annexe).

La figure 12 représente le spectre obtenu à partir des surnageants issus de la centrifugation de suspensions aqueuses contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisées avec du tiron, avant et après l'application du courant.



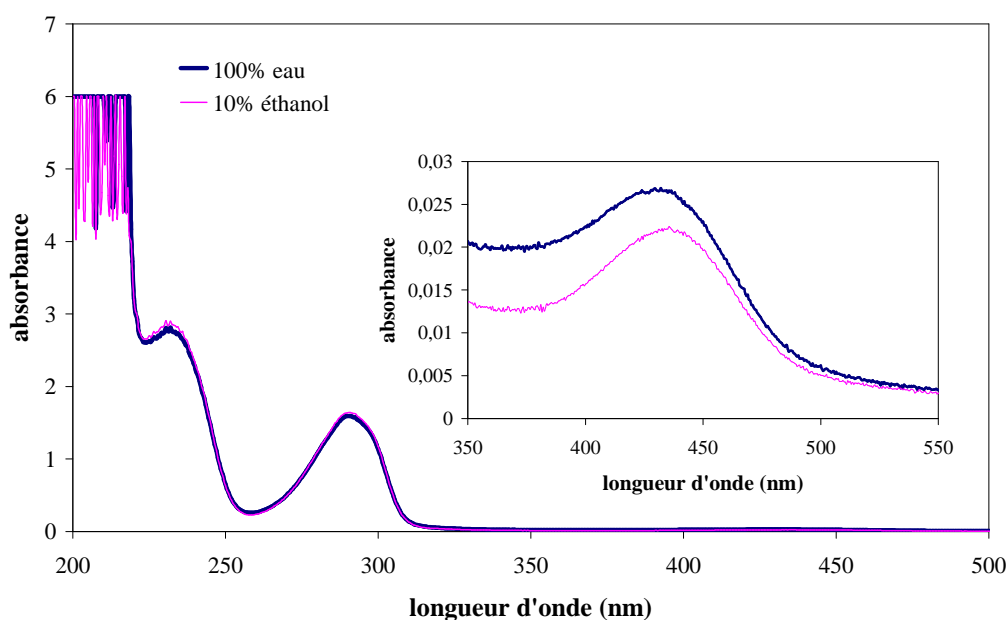
**Figure III 12 : Spectre obtenu par spectroscopie UV à partir des surnageants issus de la centrifugation de suspensions aqueuses contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisées avec 0,1 et 0,3% de tiron, avant et après application d'un courant de 10 mA**

Lorsqu'un zoom est effectué sur la zone comprise entre 350 et 550 nm du spectre d'absorption, le pic localisé autour de 430 nm, correspondant à la quinone, voit son amplitude augmenter après l'application d'un courant. Les résultats observés pour les solutions sont donc transposables aux suspensions. Toutefois, contrairement aux solutions, un pic apparaît déjà à 430 nm dans les surnageants avant l'application du courant. La présence de  $\text{TiO}_2$  semble favoriser l'oxydation du tiron. Les réactions d'adsorption du tiron sur la surface des particules de  $\text{TiO}_2$  ainsi que de complexation des ions  $\text{Ti}^{4+}$  par le dispersant peuvent être envisagées comme étant responsables des phénomènes observés. Cependant, cette explication reste une hypothèse difficile à justifier au regard de nos connaissances.

La figure 12 permet également d'étudier l'influence de la concentration initiale de tiron sur son oxydation. L'amplitude du pic localisé à 290 nm caractéristique du tiron, augmente avec le pourcentage introduit. Il en est de même pour celle du pic localisé à 430 nm caractéristique de la quinone, produit de l'oxydation du tiron. La quantité de tiron oxydé augmente donc avec la quantité de l'espèce initialement introduite.

L'influence de l'éthanol sur l'oxydation du tiron est illustrée sur la figure 13 qui représente le spectre obtenu par spectroscopie UV à partir des surnageants issus de la centrifugation de suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$ , dans l'eau pure et avec 10 % vol. d'éthanol, stabilisées avec 0,3% de tiron après l'application d'un courant. Nous avons utilisé une concentration en tiron supérieure à l'optimum déterminé dans le chapitre I afin d'étudier le comportement du tiron libre non adsorbé à la surface de  $\text{TiO}_2$ .

L'amplitude du pic localisé à 430 nm caractéristique de la quinone, est plus faible en présence de 10 % vol. d'éthanol que dans l'eau pure. L'oxydation de l'éthanol se substitue à l'oxydation du tiron pour permettre le transfert de charge à l'anode, ce qui justifie la couleur jaune moins intense observée en présence de co-solvant organique. Ces explications concordent avec les mesures effectuées sur les solutions à l'aide du potentiostat-galvanostat.



**Figure III 13 : Spectre obtenu par spectroscopie UV à partir des surnageants issus de la centrifugation de suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  dans l'eau pure et avec 10 % vol. d'éthanol stabilisées avec 0,3% de tiron après l'application d'un courant de 10 mA**

La voltampérométrie cyclique a permis d'identifier les réactions d'oxydoréduction assurant le transfert de charges à l'anode pendant l'électrophorèse des suspensions étudiées. Ce sont les oxydations du tiron en quinone vers 0,8 V, de l'éthanol en acétaldéhyde à partir de 1 V, de l'or vers 1,35 V et de l'eau en oxygène à partir de 1,5-2 V selon la composition du solvant.

### III) COMPRÉHENSION DES TRANSPORTS DE MATIÈRE MIS EN JEU À COURANT CONSTANT

Les expériences d'électrophorèse sont réalisées à courant constant (chap. II). Pour comprendre les phénomènes de transport des charges dans la suspension et leur transfert à l'anode pour maintenir l'intensité du courant, des mesures de la surtension à l'électrode de dépôt (anode) en fonction du temps ont été effectuées à différents courants. Elles sont obtenues par potentiométrie.

#### 1) Protocole expérimental

La potentiométrie consiste à appliquer un courant constant entre l'électrode indicatrice (EI) et la contre-électrode (CE) au moyen d'un galvanostat et à enregistrer la surtension entre l'électrode de référence (ER) et EI. Il est alors possible de tracer les potentiogrammes représentant la variation du potentiel d'électrode en fonction du temps. Le dispositif expérimental est celui de la voltampérométrie cyclique décrit dans le paragraphe II.1.2. Les électrodes utilisées sont constituées par des couches d'alliage or-palladium déposées sur des substrats en alumine. Des essais ont été réalisés sur des solutions puis sur des suspensions.

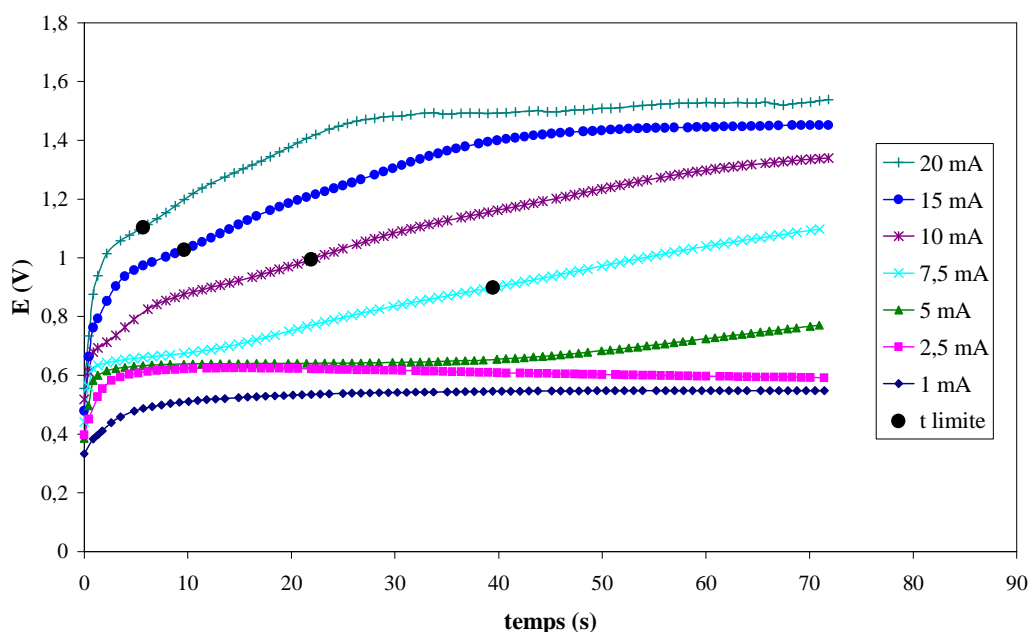
#### 2) Résultats

##### 2.1) Etude du système eau-tiron

Des potentiogrammes ont été réalisés sur une solution contenant  $0,007 \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron pour des intensités de courant variant de 1 à 20 mA appliquées pendant 70 secondes. Ils sont regroupés sur la figure 14.

Ces résultats montrent qu'opérer à intensité imposée ne permet pas de réaliser sélectivement une réaction d'oxydoréduction. En effet lorsque la concentration de l'espèce électroactive devient trop faible, son transfert de masse vers l'électrode de travail devient insuffisant et l'intensité ne peut être maintenue qu'au prix d'un accroissement de la surtension à l'anode et de la mise en jeu d'une autre réaction électrochimique. Ainsi, pour une solution contenant  $0,007 \text{ mol.l}^{-1}$  de dispersant, l'oxydation de celui-ci en quinone, qui démarre vers 0,5 V, suffit à assurer le maintien de courants d'intensité comprise entre 1 et 2,5 mA. A partir de 5 mA, cette réaction ne suffit plus pour permettre le transfert de charges et donc la surtension à l'anode augmente au bout d'un temps qui diminue quand l'intensité du courant augmente (40 secondes pour 5 mA). Pour des courants supérieurs à 15 mA, un plateau apparaît à des

potentiels supérieurs à 1,4 V. Il peut être attribué à l'oxydation de l'eau qui assure seule le transfert de charges à l'anode. Nous allons tenter de justifier cette interprétation par une analyse semi-quantitative.



**Figure III 14 : Potentiogrammes obtenus à partir d'une solution aqueuse contenant 0,007 mol.l<sup>-1</sup> de tiron pour différentes intensités de courant**

Les mobilités des ions tiron et sodium valent respectivement  $\Lambda_{\text{tiron}} = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Lambda_{\text{Na}^+} = 5,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Un courant total de 20 mA par exemple est assuré pour 5,7 mA par la migration sous champ du tiron, pour 14,3 mA par celle des ions sodium. Un fonctionnement stationnaire supposerait que l'anode fournisse des ions sodium, compensant ainsi l'appauvrissement en  $\text{Na}^+$  au voisinage de l'électrode dû à la migration de ces espèces vers la cathode. Ce phénomène est impossible et d'autres mécanismes doivent prendre le relais pour maintenir l'intensité du courant et compenser la contribution des ions  $\text{Na}^+$  au courant n'ayant plus lieu près de l'anode :

- l'oxydation du tiron présent dans la solution au voisinage de l'électrode. Ce mécanisme, qui va créer un gradient de concentration, ne pourra se maintenir que si le processus de diffusion assure un flux suffisant de tiron.

- l'oxydation d'autres espèces. Les oxydations de l'eau ou de l'alcool ont lieu pour des potentiels redox inférieurs à celui correspondant à l'oxydoréduction du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  (-2,71 V). De plus dans le cas de l'eau, le réservoir est quasiment infini de par la réaction  $\text{OH}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

Nous avons cherché à estimer le temps à partir duquel l'oxydation du tiron n'est plus la réaction permettant le transfert de charges à l'anode grâce à l'analyse semi-quantitative suivante. Soit  $V$ , le volume de la couche de solution contenant les espèces parvenant par diffusion à l'électrode pendant le temps  $t$ , égal à  $Sx$ , avec  $S$  et  $x$  respectivement sa surface ( $m^2$ ) et son épaisseur ( $m$ ) ( $S$  est donc la surface immergée de l'électrode en solution et est proche de  $11 \text{ cm}^2$ ). Le nombre de charges transférées à l'anode par diffusion vaut :

$$I_d t = 2 q S x N \quad (\text{éq. 10}) \quad \text{car tiron} \rightarrow \text{quinone} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$$

où  $I_d$  est le courant de diffusion attribué aux ions tiron et permettant de compenser la contribution des ions  $\text{Na}^+$  ( $A$ ),  $N$  est la concentration volumique en tiron ( $\text{particules.m}^{-3}$ ),  $q$  est la charge élémentaire d'un électron ( $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ).

Nous pouvons en déduire :

$$\frac{I_d t}{2 q S N} = x \quad (\text{éq. 11}), \quad \text{soit } x = A I_d t \quad \text{avec } A = \frac{1}{2 q S N} \quad (\text{éq. 12})$$

En supposant que le tiron assure seul le transport des charges au voisinage de l'anode, l'épaisseur de la couche de diffusion suit une loi du type :  $x^2 = Dt$  (éq. 13) avec  $D$  le coefficient de diffusion des ions tiron [Omar, 1975].

Le tracé des courbes  $x = f(t)$  réalisé à partir des équations 12 et 13, et représenté sur la figure 15, permet de montrer que la diffusion ne peut être un mécanisme efficace que pendant un certain temps.

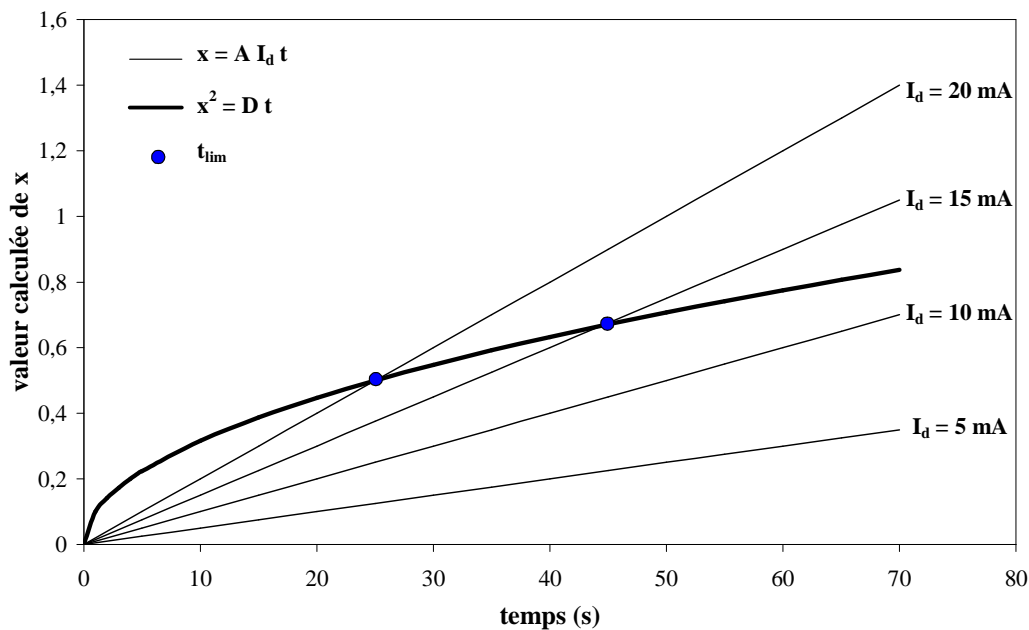


Figure III 15 : Représentation des valeurs de  $x$  calculées à partir des équations  $x = A I_d t$  (éq. 12) et  $x^2 = Dt$  (éq. 13)

Pour les courants de diffusion de faible intensité, l'épaisseur de la couche de diffusion est suffisante, même à des temps très longs, pour fournir la quantité de tiron nécessaire. Pour des courants plus élevés, au bout d'un temps limite  $t_{lim}$  qui diminue quand l'intensité augmente, l'épaisseur de la couche de diffusion déduite de l'équation 13 devient inférieure à l'épaisseur nécessaire pour maintenir constante l'intensité du courant, définie par l'équation 12. Le tiron présent dans cette couche est en quantité insuffisante pour assurer par son oxydation les transferts de charges. D'autres espèces, telles que l'eau ou l'éthanol (lorsqu'il est présent), sont alors sollicitées.

Des équations 12 et 13, nous pouvons déduire la loi :

$$t_{lim} = D / (A^2 I_d^2) \quad \text{avec } D = \Lambda_{tiron} kT / q, I_d = I \Lambda_{Na^+} / (\Lambda_{Na^+} + \Lambda_{tiron})$$

Les valeurs de  $t_{lim}$  obtenues à partir de cette loi, pour des courants variant de 10 à 50 mA, sont regroupées dans le tableau 1.

Courant imposé	5 mA	7,5 mA	10 mA	15 mA	20 mA
$t_{lim}$ (secondes)	88	39	22	9,75	5,5

**Tableau III 1 : Calculs des valeurs de  $t_{lim}$  pour des intensités de courant allant de 5 à 20 mA**

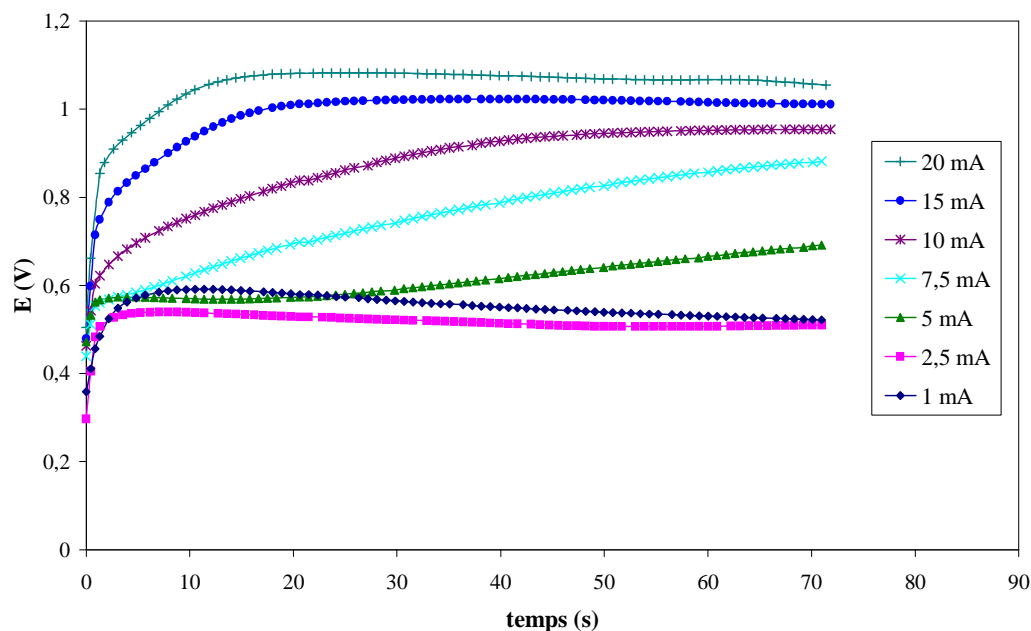
Ces valeurs du temps limite  $t_{lim}$ , reportées sur la figure 14, sont en très bon accord avec les potentiogrammes réalisés car elles correspondent assez bien à la zone d'inflexion des courbes  $E = f(t)$  c'est-à-dire au démarrage d'une nouvelle réaction d'oxydoréduction permettant le transfert de charges.

## 2.2) Etude du système eau-tiron-éthanol

Les potentiogrammes obtenus à partir de solutions contenant  $0,007 \text{ mol.l}^{-1}$  de tiron et 10 % vol. d'éthanol sont regroupés sur la figure 16.

L'effet de l'éthanol se traduit sur ces courbes par l'abaissement des potentiels de plateaux par rapport à ceux d'une solution sans alcool par comparaison avec les courbes de la figure 14. A 20 mA, le potentiel de plateau est égal à 1,1 V pour 10 % vol. d'éthanol et à 1,5 V dans l'eau pure. Ces résultats sont en accord avec les voltampérogrammes cycliques obtenus à partir de la solution contenant 10 % vol. d'éthanol (fig. 11). Les plateaux observés à partir de 10 mA en présence d'éthanol correspondent à des potentiels de 1 à 1,1 V attribués au début de l'oxydation de l'alcool en acétaldéhyde.



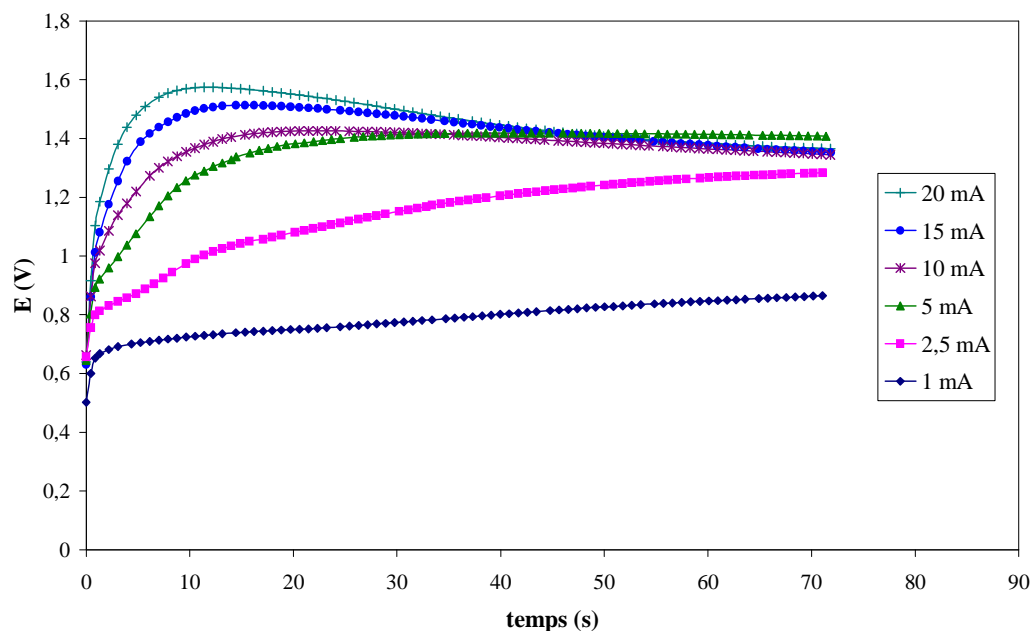


**Figure III 16 : Potentiogrammes obtenus à partir d'une solution contenant  $0,007 \text{ mol.l}^{-1}$  et 10 % vol. d'éthanol pour différentes intensités de courant**

### 2.3) Etude d'une suspension

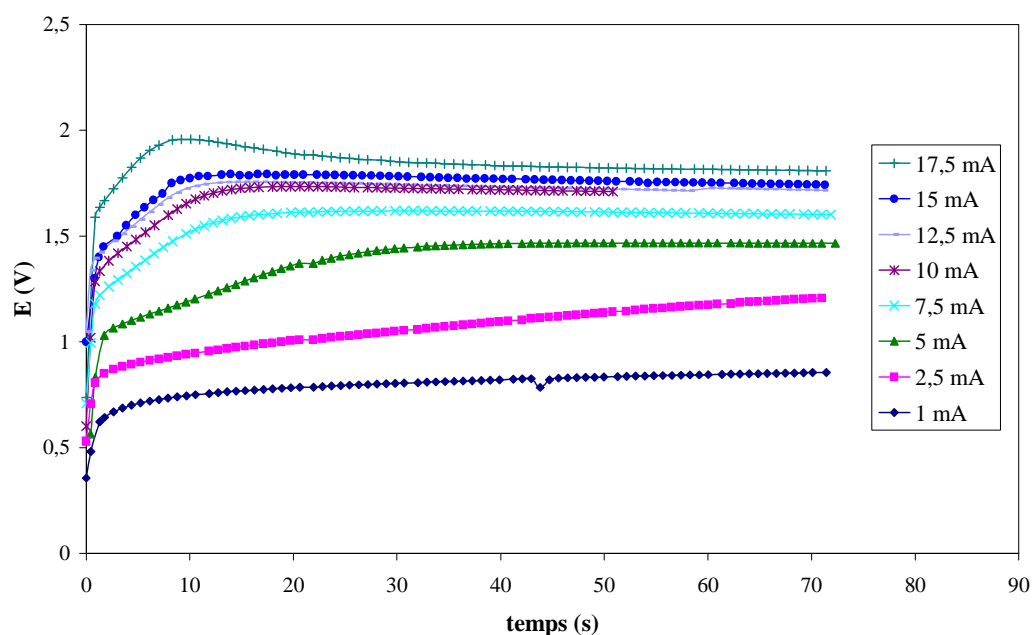
Les suspensions étudiées contiennent 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  dispersé dans 115 ml de solvant avec 0,1% de tiron (correspondant à la concentration optimale déterminée dans le chapitre I). Les potentiogrammes obtenus à partir de ces suspensions dans l'eau pure ou avec 10 % vol. d'éthanol sont représentés respectivement sur les figures 17 et 18.

Dans le cas de l'eau pure, les transferts de charges sont assurés en premier lieu par l'oxydation du tiron non adsorbé en quinone puis par celle de l'eau. Ces résultats se différencient de ceux obtenus en solution essentiellement par la diminution, au bout de quelques dizaines de secondes, du potentiel de l'anode aux forts courants (supérieurs à 5 mA). Celle-ci apparaît à des temps de plus en plus courts et s'accroît lorsque le courant augmente (fig. 17). Nous l'attribuons à une libération des ions tiron adsorbés à la surface des grains de poudre  $\text{TiO}_2$  dans la suspension. Ces ions, une fois relargués, peuvent en effet participer avec l'eau aux transferts de charges à l'électrode et entraîner ainsi une diminution du potentiel. Le flux des particules augmentant avec le courant, un réservoir d'ions tiron de plus en plus important se constitue à l'électrode ce qui explique l'abaissement de plus en plus rapide et accentué de la surtension aux intensités élevées. La libération des ions n'est pas instantanée, une dizaine de secondes est nécessaire pour un courant de 20 mA. Le système doit vaincre les forces d'adsorption du tiron sur les grains.



**Figure III 17 : Potentiogrammes obtenus à partir d'une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $TiO_2$  stabilisée avec 0,1% de tiron pour différentes intensités de courant**

Les mêmes phénomènes de relargage du tiron sont observés en présence d'éthanol (fig. 18). Les différences observées par rapport aux courbes établies dans l'eau pure proviennent de la mise en jeu de la réaction d'oxydation de l'éthanol pour le transfert de charges à la place de l'oxydation de l'eau.



**Figure III 18 : Potentiogrammes obtenus à partir d'une suspension contenant 15 % vol. de  $TiO_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisée avec 0,1% de tiron pour différentes intensités de courant**

## IV) COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES DE RELARGAGE DES CONTRE-IONS

### 1) Problématique

Sarkar a proposé un mécanisme de dépôt basé sur la théorie DLVO et la distorsion de la double couche lors de l'application d'un champ électrique (schéma 2).

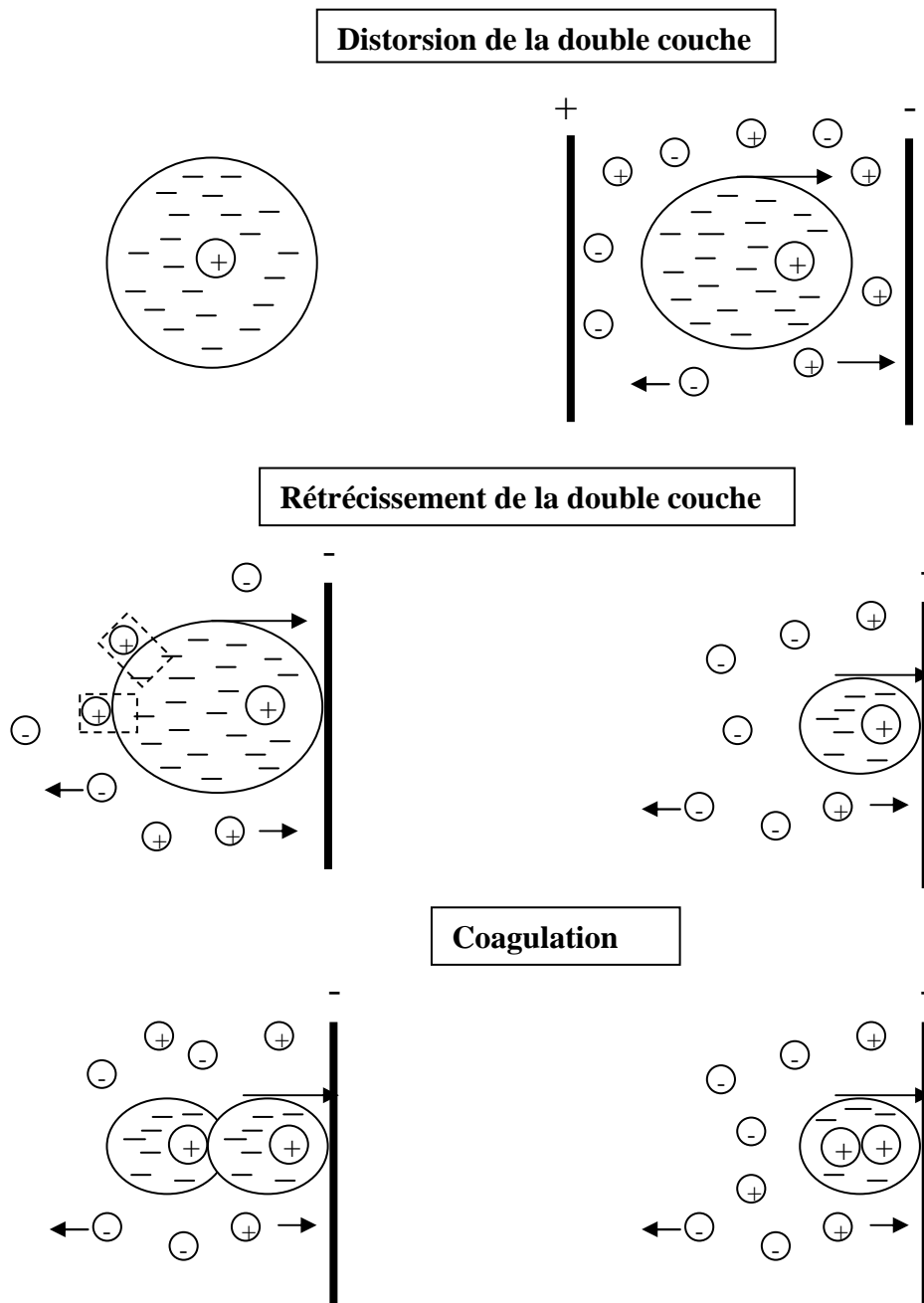


Schéma III 2 : Schéma illustrant le mécanisme de dépôt envisagé par Sarkar

Le champ électrique induit une distorsion du nuage ionique entourant la particule. Lorsque cette dernière se déplace vers l'électrode de signe opposé, les co-ions en excès réagissent avec les contre-ions présents dans la double couche déformée et entraînent son rétrécissement. La particule suivante qui arrive à l'électrode ayant subi le même phénomène, peut donc s'approcher suffisamment près pour que les forces attractives dominent et conduisent à la coagulation [Sarkar, 1996].

Des expériences d'analyse chimique effectuées par ICP, sur des solutions issues de la dissolution des dépôts, ont effectivement démontré l'absence d'ions  $\text{Na}^+$ . Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle les contre-ions sont relargués dans la suspension au cours du dépôt, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la résistance électrique de la suspension au cours de l'électrophorèse. Lorsqu'un courant continu  $I$  est appliqué, la mesure de la tension continue  $V$  entre les deux électrodes n'est pas celle appliquée à la suspension. Il existe en effet à chaque électrode une tension de polarisation dont il faut tenir compte.

La tension mesurée aux bornes des électrodes est égale à :

$$V = \Delta\phi_a + I R_d d_1 + I R_s (d - d_1) + \Delta\phi_c \quad (\text{éq. 14})$$

avec  $\Delta\phi_a$  et  $\Delta\phi_c$  les tensions de polarisation à l'anode et à la cathode,  $d$  la distance entre les électrodes,  $d_1$  l'épaisseur du dépôt,  $R_d$  la résistance par unité de longueur du dépôt,  $R_s$  la résistance par unité de longueur de la suspension.

En travaillant uniquement en régime stationnaire, du fait de l'existence de ces tensions de polarisation de valeur inconnue à chaque électrode, il n'est pas possible de déterminer la valeur de la résistance de la suspension et donc celle du champ électrique  $E$ . En revanche, en régime dynamique, par application d'un signal alternatif, le dispositif étudié peut être assimilé à un montage en série de circuits RC en parallèle, chaque circuit RC correspondant à chaque partie du système, c'est-à-dire l'anode, la suspension et la cathode (schéma 3). La contribution du dépôt est incluse dans le circuit RC correspondant à l'anode.

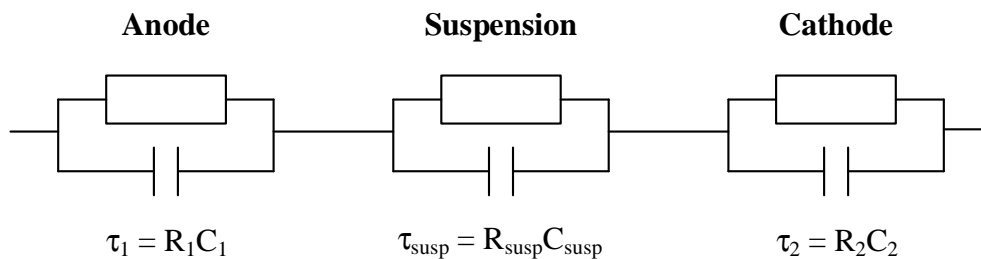


Schéma III 3 : Circuit électrique équivalent du système anode / suspension / cathode

L'impédance  $Z$  de ce circuit vaut, à une pulsation  $\omega$  (avec  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  étant la fréquence) :

$$Z = \sum_i \frac{R_i}{1 + j\omega \tau_i} \quad (\text{éq. 15a})$$

où  $\tau_i = R_i C_i$  est la constante de temps du circuit  $(RC)_i$ . La réponse théorique en tension  $U$  d'un tel système est de la forme :

$$U = U_\infty (1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (\text{éq. 15b}) \quad \text{avec } U_\infty \text{ la tension à un temps infini.}$$

En raison de la faible épaisseur de la double couche électrique présente au voisinage de l'électrode, la capacité de cette dernière est très supérieure à celle de la suspension, ce qui permet d'écrire :

$$\tau_{\text{susp}} = R_{\text{susp}} C_{\text{susp}} \ll \tau_1, \tau_2 \text{ et } 1 \ll \tau_1, \tau_2$$

De cette relation, nous pouvons déduire qu'aux fréquences élevées, la réponse en impédance correspond à celle de la suspension et aux faibles fréquences à celles des électrodes.

La figure 19 présente le tracé de l'impédance complexe d'une suspension contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisée avec 0,3% de tiron dans l'eau.  $\text{Re}(Z)$  représente la partie réelle de l'impédance et  $\text{Im}(Z)$  sa partie imaginaire.

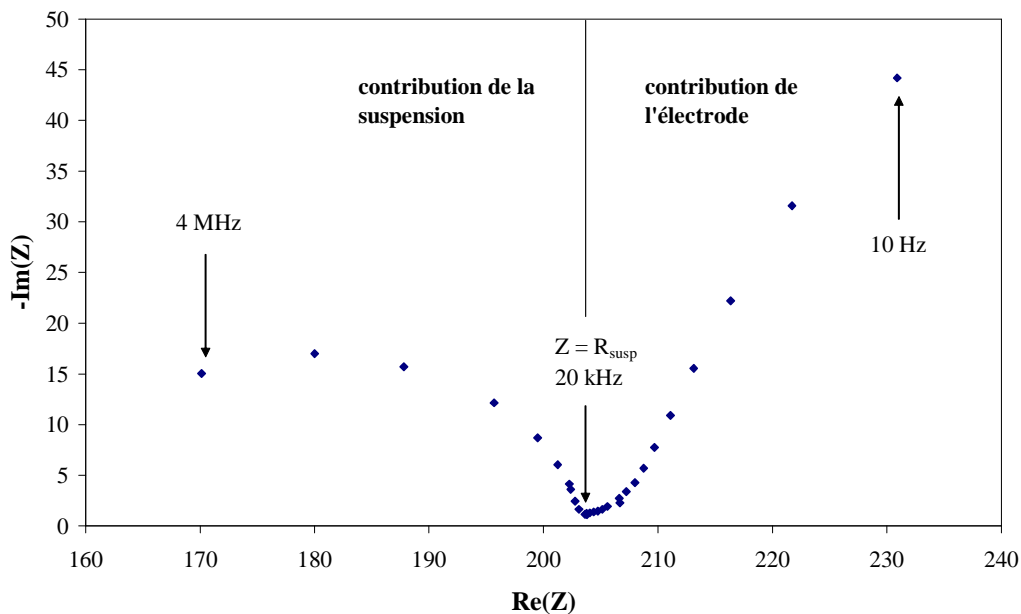


Figure III 19 : Représentation dans le plan complexe de  $\text{Re}(Z)$  et  $-\text{Im}(Z)$  mesurés à partir d'une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisée avec 0,3% de tiron

Il existe une valeur de fréquence (égale dans notre cas à 20 kHz) pour laquelle  $\text{Im}(Z)$  est très faible ( $-800 \text{ m}\Omega$ ). Dans ce cas, l'impédance  $Z$  correspond donc à la résistance de la suspension  $R_{\text{susp}}$  car  $\omega\tau_{\text{susp}} \ll 1$  et  $1 \ll \omega\tau_1, \omega\tau_2$  [Wang, 2001]. Le champ électrique appliqué à la suspension vaut donc :

$$E = \frac{I R_{\text{susp}}}{d} \quad (\text{éq. 16}) \quad \text{avec } d \text{ la distance entre les deux électrodes.}$$

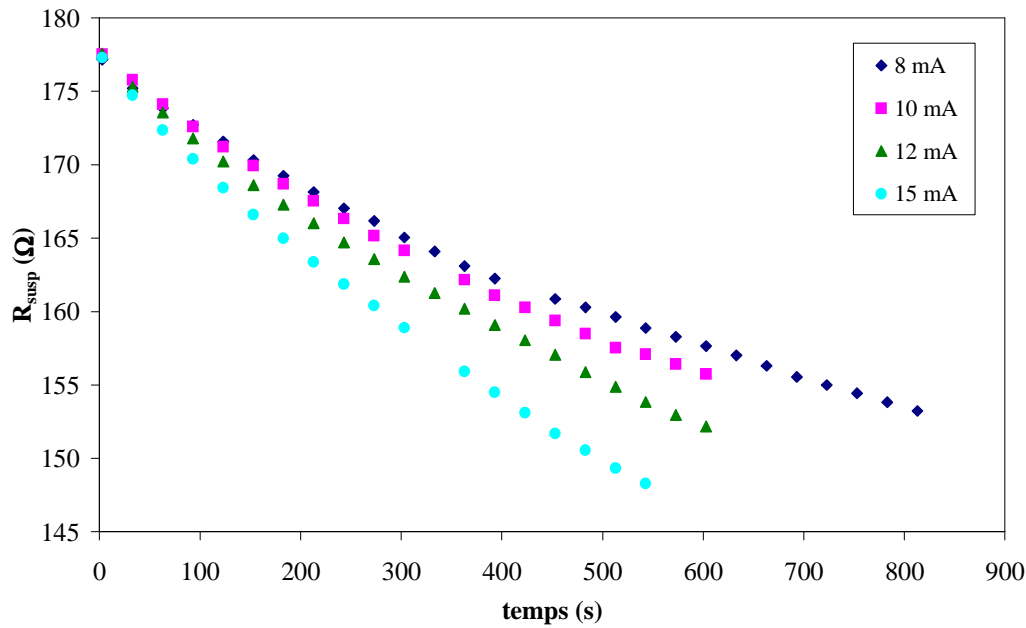
## 2) Protocole expérimental

Le système étudié est une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisée avec 0,3% de tiron. La cuve utilisée est identique à celle décrite précédemment. Les essais sont réalisés avec un volume de suspension de 110 ml. Les électrodes (anode et cathode) utilisées sont constituées d'une couche de l'alliage (Au 80% / Pd 20%) déposée par pulvérisation cathodique sur un substrat d'alumine.

La mesure de la résistance électrique de la suspension se fait à l'aide de l'analyseur d'impédance Schlumberger, Solartron 1260 Impedance / Gain-Phase Analyser, qui permet la caractérisation électrique d'échantillons dans la gamme de fréquence comprise entre 10 mHz et 32 MHz. Il comporte un générateur délivrant une tension et un courant alternatifs de faible amplitude à laquelle il est possible de superposer une polarisation continue. Pour les mesures d'impédance, seule est analysée la composante alternative. Les deux électrodes sont placées dans les glissières de la cuve en plexiglas à une distance de 2 cm l'une de l'autre et sont reliées à l'analyseur d'impédance. La fréquence utilisée est de 20 kHz de manière à mesurer la résistance de la suspension. L'évolution de la résistance de la suspension en fonction du temps a été mesurée pour des courants de 8, 10, 12 et 15 mA, gamme d'intensité utilisée lors de la mise en œuvre de l'électrophorèse. La reproductibilité des mesures a préalablement été vérifiée.

## 3) Résultats

La figure 20 représente l'évolution de la résistance électrique d'une suspension contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisée avec 0,3% de tiron dans l'eau lors de l'électrophorèse pour différentes intensités de courant.



**Figure III 20 :** Représentation de la résistance électrique d'une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $TiO_2$  stabilisée avec 0,3% de tiron en fonction du temps pour différentes intensités de courant

La résistance de la suspension  $R$  diminue avec le temps de dépôt d'autant plus vite que l'intensité du courant est élevée. Pour expliquer ce phénomène, nous avons effectué une analyse semi-quantitative. Le flux de masse de particules arrivant à l'électrode pendant l'électrophorèse s'écrit :

$$\frac{dm}{dt} = J_m S = m_0 J_p S = m_0 N_p v_p S \quad (\text{éq. 17})$$

$$\text{avec } v_p = \mu_p E \text{ et } E = \frac{RI}{d}$$

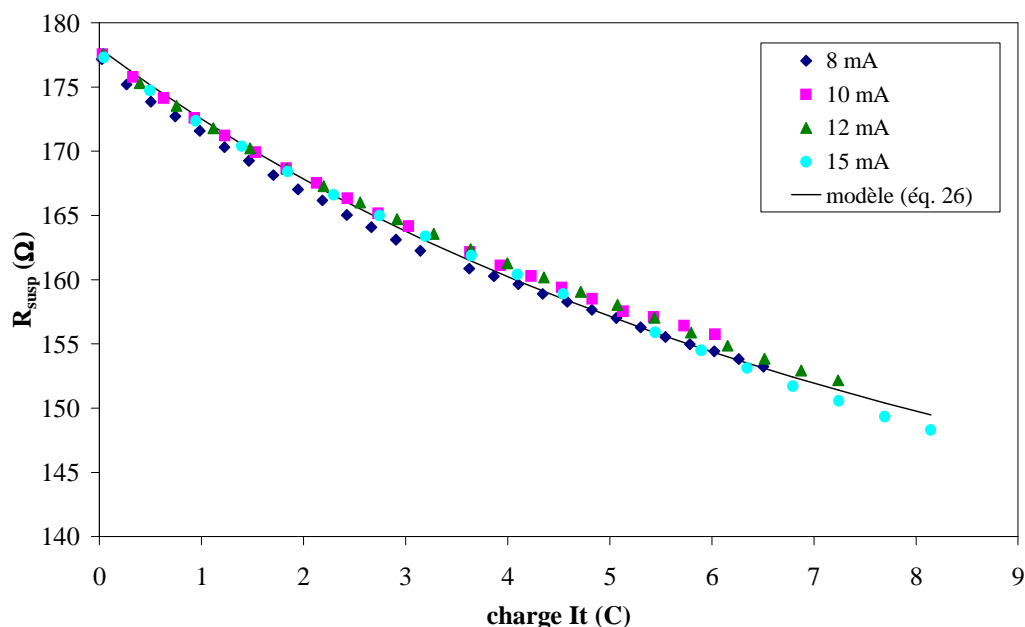
$$d'où \frac{dm}{dt} = m_0 N_p \mu_p \frac{RI}{d} S \quad (\text{éq. 18})$$

avec  $J_m$  la densité de flux massique ( $kg.s^{-1}.m^{-2}$ ),  $m_0$  la masse de solide dans la suspension avant dépôt (kg),  $J_p$  la densité de flux de particules ( $particules.s^{-1}.m^{-2}$ ),  $N_p$ ,  $v_p$  et  $\mu_p$  respectivement la concentration ( $particules.m^{-3}$ ), la vitesse ( $m.s^{-1}$ ) et la mobilité électrophorétique ( $m^2.V^{-1}.s^{-1}$ ) des particules dans la suspension,  $I$  l'intensité du courant appliqué (A).

En supposant que  $N_p$ ,  $\mu_p$ ,  $R$  ne varient pas avec le temps de dépôt, comme  $m_0$ ,  $d$ ,  $S$  sont des constantes, nous retrouvons la loi de Hamaker [Hamaker, 1940] :

$$m \propto It \quad (\text{éq. 19})$$

La masse est proportionnelle à la charge  $Q = It$ . Il nous est donc apparu intéressant de tracer les courbes  $R = f(It)$  pour tenter de relier l'évolution de la résistance électrique de la suspension à celle de la masse, elle-même proportionnelle à  $It$ . Ces courbes sont représentées sur la figure 21.



**Figure III 21 :** Représentation de la résistance électrique d'une suspension aqueuse contenant 15 % vol. de  $TiO_2$  stabilisée avec 0,3% de tiron en fonction de la charge pour différentes intensités de courant – Comparaison des données expérimentales avec la courbe obtenue par calcul à partir de l'équation 26

La résistance de la suspension est, comme la masse déposée, une fonction de la charge  $It$ . La variation de résistance observée semble donc être reliée aux mécanismes de dépôt.

#### 4) Interprétation

Pour rendre compte de la diminution de la résistance de la suspension avec la charge  $It$ , deux effets ont été considérés : la libération des contre-ions du nuage ionique à l'arrivée des particules à la surface de l'électrode et l'appauvrissement de la suspension en particules.

##### - 1<sup>er</sup> effet : libération des contre-ions du nuage ionique autour de la particule

Nous supposons, en relation avec la théorie développée par Sarkar et Nicholson, que les particules de  $TiO_2$  à la surface desquelles sont adsorbées des molécules de tiron, libèrent les contre-ions, c'est-à-dire les ions  $Na^+$  liés au tiron, lors du dépôt électrophorétique [Sarkar,



1996]. En l'absence de courant, les particules de  $\text{TiO}_2$  sont entourées des contre-ions  $\text{Na}^+$  et forment des ensembles neutres.  $\alpha$  représente le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  liés à chaque particule de  $\text{TiO}_2$ . Lorsqu'un courant est appliqué, la particule chargée négativement se déplace vers l'anode et le nuage des contre-ions positifs se déforme. A l'approche de la surface de l'électrode, ces derniers sont repoussés et relargués induisant une évolution de leur concentration dans la suspension  $\Delta C_{\text{Na}}$ . La conductivité de la suspension  $\sigma$  peut s'écrire :

$$\sigma = \sum_i \Lambda_i q_i C_i$$

où  $\Lambda_i$  est la mobilité des ions  $i$  dans la suspension ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $q_i$  leur charge (C) et  $C_i$  leur concentration ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

$$\frac{d\sigma}{dt} = \Lambda_{\text{Na}} q_{\text{Na}} \frac{d\Delta C_{\text{Na}}}{dt} \quad (\text{éq. 20}) \quad \text{avec} \quad \frac{d\Delta C_{\text{Na}}}{dt} = \alpha \frac{J_p S}{V_{\text{sol}}} \quad (\text{éq. 21})$$

où  $V_{\text{sol}}$  est le volume de la suspension dans lequel les ions  $\text{Na}^+$  sont libérés,  $S$  est la surface de l'électrode plongée dans la suspension ( $12,5 \text{ cm}^2$ ).

Au final, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \alpha \frac{\Lambda_{\text{Na}} q_{\text{Na}}}{V_{\text{sol}}} N_p \mu_p \frac{RIS}{d} = \alpha \Lambda_{\text{Na}} \frac{q_{\text{Na}} N_p}{\sigma V_{\text{sol}}} \mu_p I \quad (\text{éq. 22})$$

### - 2<sup>ème</sup> effet : appauvrissement de la suspension en particules

La concentration de particules  $N_p$  dans la suspension diminue au cours de l'électrophorèse car certaines sont piégées dans la couche déposée. En écrivant la loi de conservation de la masse, comme dans le chapitre II (§ IV.1.), nous en déduisons :

$$V_{\text{sol}} \frac{dN_p}{dt} = -J_p S = -\frac{N_p \mu_p}{\sigma} I \quad (\text{éq. 23})$$

en supposant que le volume concerné par la variation de  $N_p$  est le même que celui affecté par la variation de concentration en  $\text{Na}^+$ .

La variation de  $\sigma$  reste faible pour les temps de dépôt étudiés. La concentration de particules  $N_p$  est donc égale à ( $N_p^0$  étant sa valeur initiale à  $t = 0$ ) :

$$N_p = N_p^0 \exp\left(-\frac{It}{\lambda}\right) \quad (\text{éq. 24}) \quad \text{avec } \lambda \text{ une charge (C) égale à } \lambda = \frac{\sigma_0 V_{\text{sol}}}{\mu_p}$$

L'équation différentielle régissant  $\sigma$  s'écrit alors :

$$\sigma d\sigma = \alpha \frac{\Lambda_{\text{Na}} q_{\text{Na}} \mu_p}{V_{\text{sol}}} N_p^0 \exp\left(-\frac{It}{\lambda}\right) d(It) \quad (\text{éq. 25})$$

L'expression de  $\sigma_0$  est la suivante :

$$\sigma_0 = \Lambda_{\text{Na}} q_{\text{Na}} C_{\text{Na}} + \Lambda_{\text{tiron}} q_{\text{tiron}} C_{\text{tiron}} \quad \text{avec } q_{\text{tiron}} = 2 q_{\text{Na}} = 2q \text{ et } C_{\text{Na}} = C_0 = 2 C_{\text{tiron}},$$

$$\sigma_0 = (\Lambda_{\text{Na}} + \Lambda_{\text{tiron}}) q C_0 \quad \text{où } C_0 \text{ est la concentration en ions } \text{Na}^+.$$

En mettant en facteur  $\sigma_0^2$  dans chaque terme de l'intégrale de l'équation 25, puis en remplaçant  $\sigma_0$  par son expression, nous déduisons l'expression de la résistance de la suspension R ( $R_0$  étant sa valeur initiale à  $t = 0$ ) :

$$R = \frac{R_0}{\sqrt{1 + 2 \frac{\Lambda_{\text{Na}}}{\Lambda_{\text{Na}} + \Lambda_{\text{tiron}}} \frac{N_p^0}{C_0} \alpha \left[ 1 - \exp\left(\frac{-It}{\lambda}\right) \right]}} \quad (\text{éq. 26})$$

avec  $\Lambda_{\text{Na}} = 5,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Lambda_{\text{tiron}} = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$\alpha$  et  $\lambda$  ont été déterminés par une méthode graphique, permettant de minimiser la variance entre les valeurs expérimentales et calculées de R :

$$2 \frac{\Lambda_{\text{Na}}}{\Lambda_{\text{Na}} + \Lambda_{\text{tiron}}} \frac{N_p^0}{C_0} \alpha = 0,98 \quad \text{et} \quad \lambda = 14,7 \text{ C}$$

Afin de calculer la valeur de  $\alpha$ , il faut au préalable déterminer les valeurs de  $N_p^0$  et  $C_0$ .  
Expérimentalement,  $R_0$  est égal à  $179 \Omega$ , la conductivité initiale vaut donc :

$$\sigma_0 = \frac{d}{R_0 S} = 8,9 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{et } \sigma_0 = (\Lambda_{\text{Na}} + \Lambda_{\text{tiron}}) F C_0$$

$$\text{d'où } C_0 = \frac{\sigma_0}{(\Lambda_{\text{Na}} + \Lambda_{\text{tiron}}) F} \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$$

L'application numérique donne  $C_0 = 12,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  soit  $12,6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  ou  $7,6 \cdot 10^{24}$  particules. $\text{m}^{-3}$ . Le pourcentage volumique de particules  $\Phi$  est de 15 % donc :

$$\Phi = 4/3 \pi R^3 N_p^0 = 0,15$$

en assimilant les particules de  $\text{TiO}_2$  à des sphères, avec R le rayon d'une particule égal à  $0,2 \mu\text{m}$  et  $N_p^0$  la concentration de particules (particules. $\text{m}^{-3}$ ).

L'application numérique donne  $N_p^0 = 4,48 \cdot 10^{12}$  particules. $\text{cm}^{-3}$  soit  $4,48 \cdot 10^{18}$  particules. $\text{m}^{-3}$ .  $\alpha$  est donc estimé à  $11,6 \cdot 10^5$  ions  $\text{Na}^+$  par particule. Les mesures d'adsorption effectuées par spectroscopie UV dans le chapitre I nous ont permis d'évaluer la concentration de tiron adsorbé à  $2,1 \cdot 10^5$  molécules par particule dans le cas d'une suspension aqueuse contenant 3 % vol. de solide stabilisée avec 0,3% de dispersant. Le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  liés à une particule est deux fois plus élevé c'est-à-dire égal à  $4,2 \cdot 10^5$  ions par particule. L'écart entre ces deux valeurs peut s'expliquer par les approximations faites dans le calcul partant de la résistance de la suspension. Les grandeurs ( $N_p$ ,  $C_0 \dots$ ) sont considérées comme uniformes.

Or des gradients de concentration en solide et en ions doivent s'établir au sein de la suspension. De plus, les résultats de l'étude montrent que la détermination des volumes affectés par les transports de matière est délicate et l'hypothèse selon laquelle le volume concerné par la variation de  $N_p$  est le même que celui affecté par la variation de concentration en  $Na^+$  ne peut pas être vérifiée. Quant à la mesure par spectroscopie UV, elle peut être perturbée par la centrifugation effectuée pour récupérer le surnageant destiné à l'analyse. Enfin, la fraction en solide des suspensions n'est pas identique pour les deux expériences.

Le paramètre  $\alpha$  est très intéressant car il nous permet de remonter à la charge de surface de la particule égale à  $\alpha q/4\pi R^2$ , en faisant l'hypothèse que la charge de surface d'une particule est compensée par la charge des contre-ions  $Na^+$  qu'elle a relargués. La charge de surface ainsi calculée est de  $-370 \text{ mC.m}^{-2}$ . Ce résultat est proche de la valeur de la charge d'une particule au sein d'une suspension aqueuse contenant 20 % vol. de  $TiO_2$  stabilisée avec 0,3% de tiron, égale à  $-280 \text{ mC.m}^{-2}$ , obtenue par Bach. Au cours de ses travaux, elle est parvenue à évaluer la conductivité de surface des grains à partir de la modélisation de la conductivité complexe de suspensions céramiques [Bach, 1998]. Cet écart relativement faible observé entre les deux valeurs obtenues par deux méthodes totalement différentes tend à prouver la validité de notre interprétation.

$\lambda$  a été évalué à 14,7 C. Afin de connaître le volume de la suspension concerné par la libération des contre-ions lors de l'électrophorèse, des mesures ont été réalisées à 10 mA en disposant les électrodes à différentes distances l'une de l'autre. Les résultats obtenus montrent que cette distance n'influe pas sur la variation de la résistance de la suspension en fonction de la charge. Cette constatation nous amène à conclure que les contre-ions sont libérés dans un volume plus petit que celui compris entre les deux électrodes. Une valeur raisonnable de la mobilité d'environ  $5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$  conduit à évaluer le volume de suspension concerné par la libération des ions  $Na^+$  à une valeur proche de  $8 \text{ cm}^3$ , volume bien inférieur au volume de suspension compris entre les électrodes ( $25 \text{ cm}^3$  pour une distance de 2 cm entre les électrodes).

Les valeurs de la résistance électrique de la suspension calculée à partir de l'équation 26 et de  $\alpha = 11,6 \cdot 10^5$  et  $\lambda = 14,7 \text{ C}$  sont comparées aux données expérimentales sur la figure 21 et sont en très bon accord avec ces dernières. Malgré les approximations effectuées sur la valeur de  $V_{sol}$ , le modèle envisagé dans cette étude décrit convenablement la variation de résistance électrique observée expérimentalement.

## V) CONCLUSION

L'utilisation de techniques électrochimiques pour l'étude des phénomènes de transfert de charges et de transport de matière ayant lieu pendant le procédé d'électrophorèse s'est avérée particulièrement intéressante pour expliquer les mécanismes mis en jeu aux électrodes. La voltampérométrie cyclique nous a permis d'identifier les espèces participant aux transferts de charges à l'anode, qui sont le tiron, l'eau et l'éthanol qui s'oxydent respectivement en quinone, oxygène et acétaldéhyde (puis acide acétique). Les expériences de potentiométrie ont montré qu'opérer à intensité imposée ne permettait pas de réaliser sélectivement une réaction d'oxydoréduction. Aux faibles intensités de courant, le tiron est en quantité suffisante pour assurer seul le transfert de charges nécessaire au maintien de cette intensité. En revanche lorsque ce courant est élevé, la concentration de cette espèce devient trop faible et l'intensité ne peut être maintenue qu'au prix d'un accroissement de la surtension à l'anode et du déroulement d'une autre réaction électrochimique (oxydation de l'eau ou de l'éthanol). Les potentiogrammes obtenus à partir d'une suspension ne diffèrent de ceux réalisés en solution que par une diminution de la surtension aux forts courants au cours du temps. Nous l'avons attribuée à une libération des ions tiron adsorbés à la surface des grains de poudre  $\text{TiO}_2$  dans le milieu qui, une fois désorbés, participeraient aux transferts de charges à l'anode. Le mécanisme de désorption semble toutefois lent et difficile car l'analyse chimique effectuée par ICP sur les solutions issues de la dissolution des dépôts a révélé une forte concentration d'ions tiron. La mesure de la résistance de la suspension en fonction du temps à l'aide d'un analyseur d'impédance a montré que celle-ci diminue avec la charge échangée à l'anode. Deux effets ont permis d'expliquer et de modéliser les résultats expérimentaux : la libération de cations de la surface des particules au contact de l'électrode et l'appauvrissement de la suspension en particules piégées dans le dépôt.

Le mécanisme complet de dépôt peut donc être décrit selon la chronologie suivante. Lorsqu'un courant est appliqué, le nuage des contre-ions positifs, entourant les particules chargées négativement et donc attirées par l'anode, se déforme. A l'approche de la surface de l'électrode, ils sont repoussés et relargués dans la suspension. Les transferts de charges à l'électrode sont assurés dans un premier temps par l'oxydation du tiron libre puis, quand celui-ci n'est plus présent au voisinage de l'anode, par celle de l'eau ou de l'éthanol s'il est présent. Le tiron adsorbé sur la surface des grains de poudre déposés est alors désorbé et libéré dans la suspension et peut donc participer aux transferts de charges à l'anode.

La compréhension de ces phénomènes devrait nous permettre d'optimiser les caractéristiques des couches déposées, objet d'étude du chapitre IV.

## VI) BIBLIOGRAPHIE

- [Andrade, 1998] : Ethanol electro-oxidation in ruthenium-oxide-coated titanium electrodes – A.R. ANDRADE, P.M. DONATE, P.P.D. ALVES, C.H.V. FIDELLIS – *J. Electrochem. Soc.*, **145** [11] 3839-3843 (1998)
- [Atkinson, 1957] : Oxidation of the analytical reagent “tiron” (disodium-4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulphonate) – G.F. ATKINSON, W.A.E. McBRYDE – *Can. J. Chem.*, **35** 477-487 (1957)
- [Bach, 1998] : Etude de la dispersion en fréquence de la conductivité électrique de suspensions céramiques concentrées - G. BACH - *Thèse soutenue le 22 décembre 1998 - Université de Limoges*
- [Bard, 2001] : Electrochemical methods – Fundamentals and applications – A.J. BARD, L.R. FAULKNER – *John Wiley & Sons Inc. (2001)*
- [Beden, 1987] : Electrocatalytic oxidation of saturated oxygenated compounds on gold electrodes – B. BEDEN, I. CETIN, A. KAHYAOGU, D. TAKKY, C. LAMY – *J. Catalysis*, **104** 37-46 (1987)
- [Casalot, 1993] : Chimie inorganique – A. CASALOT, A. DURUPHY – *Hachette (1993)*
- [Frankenthal, 1984] : Equilibrium diagrams Pourbaix – M. FRANKENTHAL, P. ROBERT, J. KRUGER – *Corrosion Division, Electrochem. Soc., Collection Proceedings*, **84** [9] (1984)
- [Hamaker, 1940] : Formation of a deposit by electrophoresis - H.C. HAMAKER - *Trans. Faraday Soc.*, **36** 279-287 (1940)
- [Hitmi, 1994] : A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium – H. HITMI, E.M. BELGSIR, J.M. LEGER, C. LAMY, R.O. LEZNA – *Electrochimica Acta*, **39** [3] 407-415 (1994)
- [Laucournet, 2001] : Dispersions d'alumine en milieu aqueux : préparation de suspensions concentrées et mise en forme d'objets par coagulation - R. LAUCOURNET - *Thèse soutenue le 15 janvier 2001 - Université de Limoges*
- [Omar, 1975] : Elementary solid state physics : Principles and applications – M.A. OMAR – *Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1975)*
- [Rein, 2000] : Changing the electrochemical behavior of catechols by means of their conversion into the corresponding ruthenium(III)-dioxolene complexes – F.N. REIN, R.C. ROCHA, H.E. TOMA – *J. Electroanalyt. Chem.*, **494** 21-29 (2000)
- [Sarkar, 1996] : Electrophoretic deposition (EPD) : Mechanisms, kinetics, and application to ceramics - P. SARKAR, P.S. NICHOLSON - *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [8] 1987-2002 (1996)
- [Sarrazin, 1991] : L'oxydoréduction – Concepts et expériences – J. SARRAZIN, M. VERDAGUER – *Ellipses, Marketing (1991)*
- [Trémillon, 1993] : Electrochimie analytique et réactions en solution – Tome 2 : Réactions et méthodes électrochimiques – B. TREMILLON – *Masson (1993)*
- [Tremiliosi-Filho, 1998] : Electro-oxidation of ethanol on gold : analysis of the reaction products and mechanism – G. TREMILIOSI-FILHO, E.R. GONZALES, A.J. MOTHEO, E.M. BELGSIR, J.M. LEGER, C. LAMY – *J. Electroanalyt. Chem.*, **444** 31-39 (1998)
- [Wang, 2001] : Heterocoagulation in ionically stabilized mixed-oxide colloidal dispersions in ethanol – G. WANG, P.S. NICHOLSON – *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [6] 1250-1256 (2001)



*Chapitre IV : Caractérisation des  
échantillons séchés et frittés*



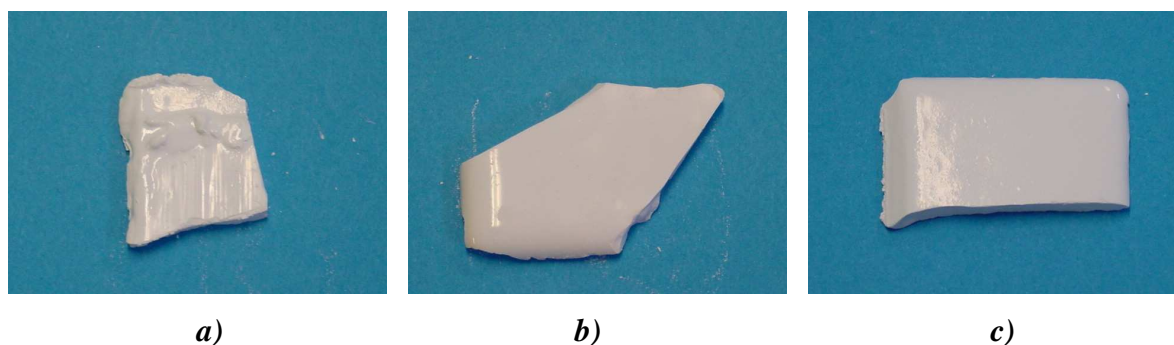


## I) OBSERVATION DES ÉCHANTILLONS APRÈS SÉCHAGE

Les conditions de séchage sont identiques à celles décrites dans le chapitre II (§ III.1.).

### 1) Etat de surface des dépôts

La nature du dispersant influe sur l'état de surface des dépôts obtenus par électrophorèse. Lorsque l'électrode est retirée du bain électrophorétique, dans le cas de l'utilisation de la base forte, une partie du dépôt se désagrège en raison de sa faible cohésion. Il en résulte un état de surface inhomogène (photo 1a). Dans le cas de l'utilisation du tiron ou du  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$ , la cohésion du dépôt est beaucoup plus élevée et la couche électroformée présente alors un excellent état de surface (photos 1b et 1c). Pour la suite de l'étude, l'utilisation de la base forte a donc été abandonnée.

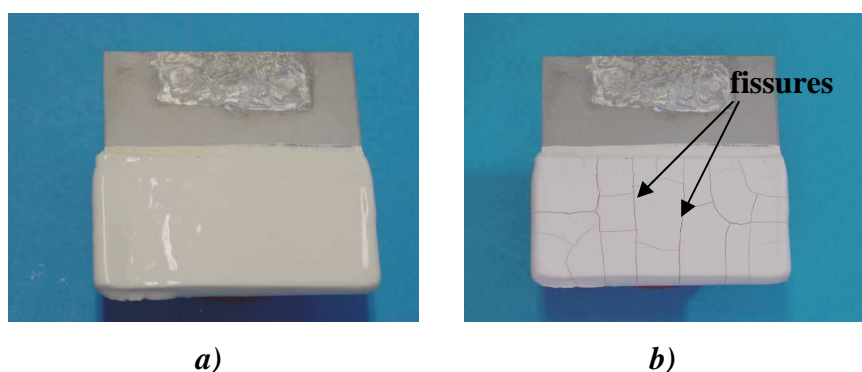


*Photos IV 1 : Dépôts obtenus à partir de suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol et stabilisées avec a)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ , b) tiron, c)  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$*

### 2) Résistance à la fissuration

Des fissures peuvent apparaître au cours du séchage en raison de contraintes imposées par le substrat en alumine à la couche électrodéposée, qui s'opposent au retrait dimensionnel de cette dernière (photos 2a et 2b).

Plus la porosité de la couche déposée est élevée, plus le retrait observé lors du séchage est important et plus les fissures apparaissant au sein du dépôt sont nombreuses. Seul l'ajustement d'un paramètre nous a permis de remédier à l'apparition de ces fissures : le pourcentage de  $\text{TiO}_2$ .

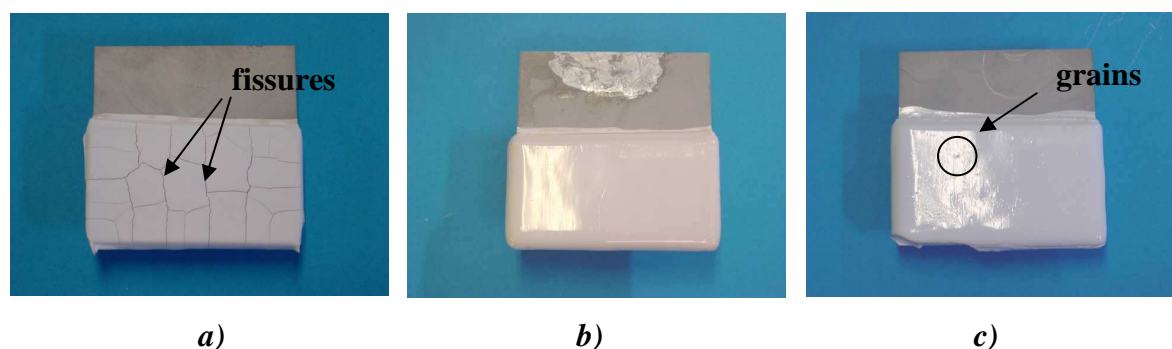


**Photos IV 2 : Dépôt obtenu à partir d'une suspension contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol et stabilisée avec 0,1% de tiron a) avant séchage et b) après 24 h de séchage**

Le tableau 1 rassemble les caractéristiques des dépôts obtenus à partir de suspensions contenant 10 % vol. d'éthanol stabilisées avec 0,1% de tiron en fonction de la fraction de solide. Seul un pourcentage égal à 35 % vol. de  $\text{TiO}_2$  permet d'éviter l'apparition dans le dépôt de fissures et d'hétérogénéités appelées « grains ». Ces « grains » observés pour 40 % vol. de  $\text{TiO}_2$  peuvent être attribués à une dispersion insuffisante des particules dans le solvant en raison d'une trop forte concentration en solide, conduisant à la formation d'agrégats dans la suspension qui se retrouvent ensuite dans le dépôt sous forme d'hétérogénéités (photos 3).

% vol. de $\text{TiO}_2$	Fissures	« Grains »
< 35	Présence de fissures	Aucun
35	Aucune	Aucun
40	Aucune	Quelques « grains »

**Tableau IV 1 : Caractéristiques des dépôts obtenus à partir de suspensions stabilisées avec 0,1% de tiron contenant 10 % vol. d'éthanol et un pourcentage variable de  $\text{TiO}_2$**



**Photos IV 3 : Dépôts obtenus à partir de suspensions contenant 10 % vol. d'éthanol et a) 15, b) 35, c) 40 % vol. de  $\text{TiO}_2$**

Dans le cas de l'ajout de  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$ , ce compromis est impossible à obtenir car, comme nous l'avons montré dans le chapitre I, le polyélectrolyte est un dispersant moins efficace que le tiron (tableau 2). Le tiron se révèle être la molécule la plus efficace parmi les trois testées pour la mise au point de suspensions permettant d'obtenir des dépôts homogènes.

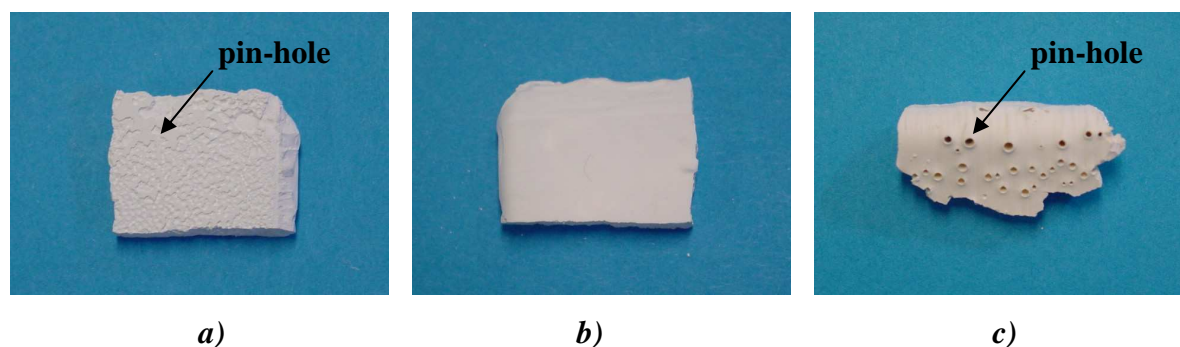
% vol. de $\text{TiO}_2$	Fissures	« Grains »
< 35	Présence de fissures	Aucun
35	Quelques fissures	Quelques « grains »
40	Aucune	Présence de « grains »

**Tableau IV 2 : Caractéristiques des dépôts obtenus à partir de suspensions stabilisées avec 0,3% de  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  contenant 10 % vol. d'éthanol et un pourcentage variable de  $\text{TiO}_2$**

### 3) Observation des défauts

#### 3.1) Utilisation de suspensions aqueuses

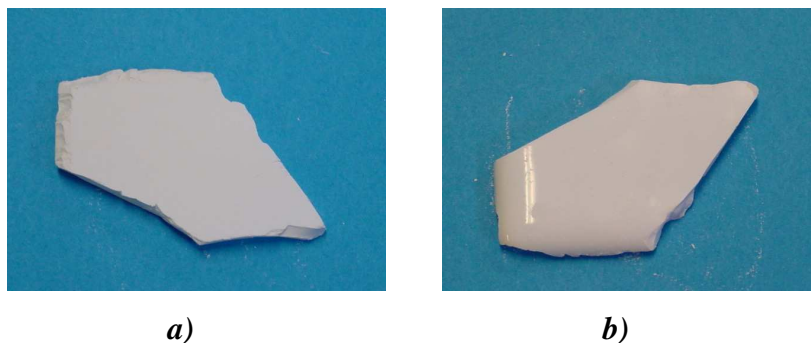
Suite à la comparaison des résultats préalables obtenus avec les trois dispersants, cette étude a été réalisée à partir de suspensions stabilisées avec tiron. Dans le cas de suspensions sans ajout d'éthanol, des défauts dus à l'électrolyse de l'eau sont observés et leurs caractéristiques varient avec l'intensité du courant. Pour 10 mA, les bulles dues au dégagement gazeux de dioxygène ne semblent pas traverser le dépôt et conduisent à la formation de pin-holes localisées à l'interface dépôt/électrode où elles ont été formées (photos 4a et 4b). Pour une intensité de courant très élevée (100 mA), les bulles issues du dégagement gazeux de dioxygène parviennent à traverser le dépôt et génèrent des pin-holes à la surface de la couche déposée (photo 4c).



**Photos IV 4 : Dépôts réalisés à partir de suspensions aqueuses stabilisées avec 0,1% de tiron à a) 10 mA (vue de l'interface), b) 10 mA (vue de la surface), c) 100 mA (vue de la surface)**

### 3.2) Influence de l'ajout d'éthanol

L'ajout de 10 % vol. d'éthanol dans les suspensions permet de faire disparaître les défauts précédemment observés (photos 5). Ils peuvent donc définitivement être attribués à l'électrolyse de l'eau et au dégagement gazeux qui l'accompagne.



*Photos IV 5 : Dépôts réalisés à partir d'une suspension contenant 10 % vol. d'éthanol et stabilisée avec 0,1% de tiron à 10 mA - a) Vue de l'interface et b) vue de la surface*

## 4) Conclusion

Pour obtenir des dépôts présentant une qualité optimale, par électrophorèse à une intensité de courant de l'ordre de 10 mA, il faut mettre en œuvre ce procédé à partir d'une suspension contenant :

- 35 % vol. de TiO<sub>2</sub>,
- 10 % vol. d'éthanol,
- 0,1% de tiron par rapport à la masse de poudre.

Dans ce cas, le dépôt électrodéposé ne présente aucune fissure, aucune hétérogénéité et aucune pin-hole à l'interface dépôt/électrode.

## II) POROSITÉ DES ÉCHANTILLONS

Nous nous sommes intéressés à l'influence de plusieurs paramètres tels que la composition de la suspension (% de TiO<sub>2</sub>, % d'éthanol, nature et % de dispersant) et les conditions d'électrophorèse (temps d'application et intensité du courant) sur la porosité des dépôts.

### 1) Consolidation des échantillons

Les échantillons une fois séchés sont frittés à la température, la plus faible possible, permettant d'une part de conserver un état structural proche de celui du dépôt avant le frittage et d'autre part de les consolider et de permettre ainsi leur manipulation en vue des analyses.

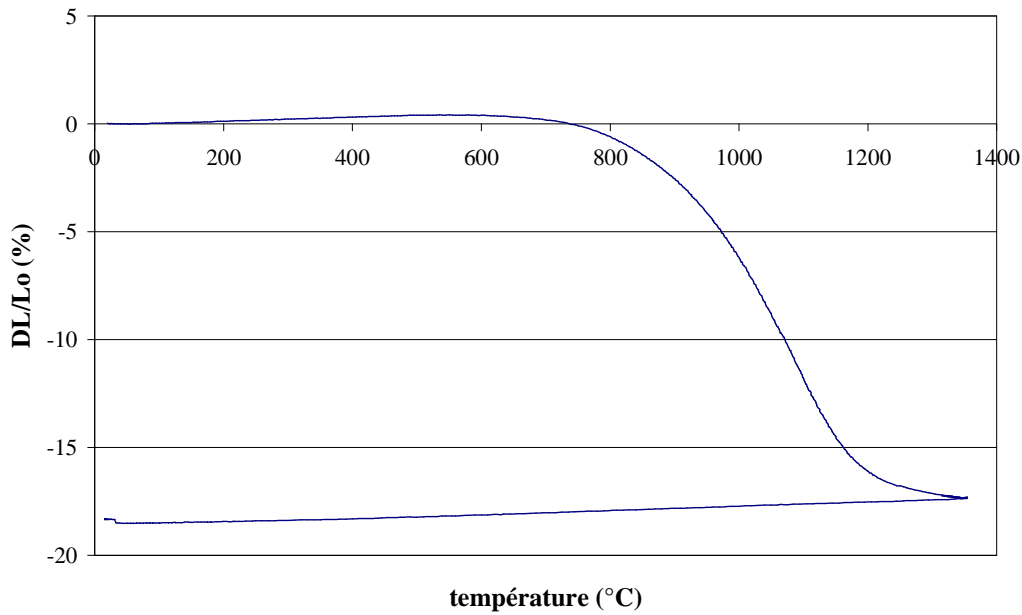
Une étude a été effectuée afin de connaître l'influence de la température de frittage sur la résistance mécanique des échantillons. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3. Ces expériences ont montré qu'une température de frittage de 800°C est nécessaire pour rendre l'échantillon suffisamment résistant mécaniquement et donc manipulable.

Température de frittage (°C)	Observations
< 700	Très fragile et friable
700	Fragile et friable
800	Manipulable
> 800	Résistant

**Tableau IV 3 : Caractéristiques des échantillons frittés selon la température de frittage**

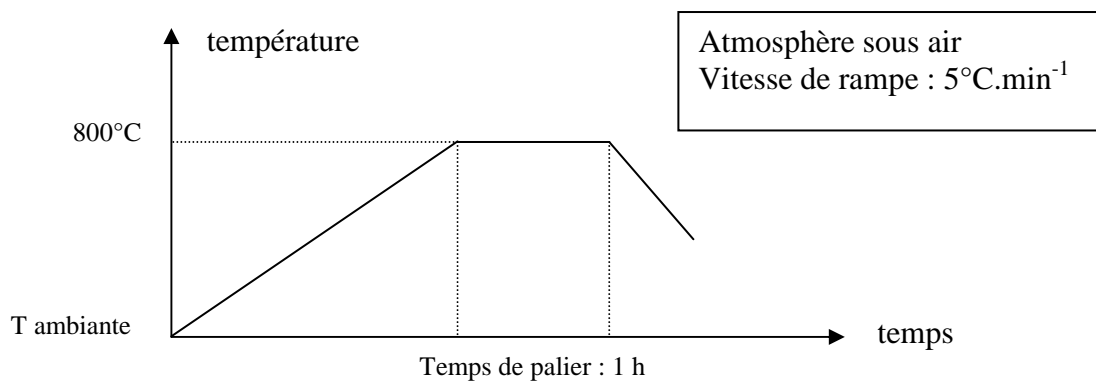
L'action de la température sur un matériau provoque, en général, des variations de son volume apparent. La connaissance de ces variations permet de caractériser de nombreux phénomènes physiques qui interviennent au cours du traitement thermique au sein du matériau. Celui-ci subit une transformation irréversible qui s'accompagne d'un retrait correspondant à sa densification.

Afin d'estimer le retrait que subit l'échantillon lors du frittage, une étude dilatométrique a été effectuée sur une pastille de TiO<sub>2</sub>, pressée à quelques centaines de MPa, de 8 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur. Sa densité relative en cru est égale à 55% environ. Nous n'avons pas pu effectuer la mesure sur un échantillon réalisé par électrophorèse car avant frittage, il n'est pas suffisamment résistant pour être découpé aux dimensions précises imposées par l'appareillage de dilatométrie sans s'effriter. L'appareil utilisé est un dilatomètre Adamel DI10 qui permet de déterminer la variation de la longueur de l'échantillon, directement proportionnelle à la variation de volume ( $dV/V = 3 dL/L$ ), au cours du cycle thermique imposé (5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1400°C). La figure 1 représente la variation de l'épaisseur de la pastille en fonction de la température. La densification commence à 750°C, résultat correspondant aux observations précédentes concernant la résistance mécanique des échantillons –ils sont consolidés à partir de 800°C– (tab. 3).



**Figure IV 1 : Courbe dilatométrique représentant la variation relative de l'épaisseur de la pastille de  $TiO_2$  en fonction de la température du cycle de frittage**

Cependant, le retrait mesuré à  $800^{\circ}C$  est très faible ( $dL/L = -0,6\%$  donc  $dV/V = -1,8\%$ ) et correspond à une augmentation de la densité relative de l'échantillon égale à 1%, écart inférieur à l'erreur de mesure du porosimètre. Le frittage à  $800^{\circ}C$  nécessaire à la consolidation des échantillons influe très peu sur la densité du matériau. Ainsi, les mesures de porosimétrie effectuées sur les échantillons consolidés reflètent les caractéristiques initiales des dépôts. La densification de l'échantillon est achevée à  $1400^{\circ}C$ , résultat conforme aux valeurs relevées dans la bibliographie [Galakhov, 1996; Moritz, 2000]. Le cycle thermique utilisé pour consolider les échantillons réalisés par électrophorèse, déduit des mesures présentées ci-dessus, est représenté sur le schéma 1.



**Schéma IV 1 : Cycle de frittage utilisé pour consolider les échantillons**

## 2) Technique de porosimétrie au mercure

Les propriétés d'un grand nombre de matériaux dépendent du volume total des pores et de leur distribution en taille. La porosimétrie est dans ce cas un outil analytique très efficace pour évaluer le comportement de ces matériaux. L'appareil utilisé est l'Autopore II 9215 de Micromeritics. Il permet la détermination du volume et de la distribution en taille des pores d'un échantillon ainsi que le calcul de sa densité apparente. Il est adapté pour l'étude de tout matériau dont la taille des pores est comprise entre 0,003 et 360  $\mu\text{m}$ . La pénétration du mercure dans l'échantillon à analyser se fait en immergeant ce dernier dans le liquide et en augmentant la pression de manière isostatique. La taille du pore pénétré est inversement proportionnelle à la pression appliquée. Le mercure est un liquide idéal car il ne mouille pas la plupart des matériaux (son angle de contact se situe entre 110 et 160°) et ne réagit pas avec ceux-ci. Le volume des pores est déterminé à partir du volume de pénétration du mercure. Le diamètre des pores  $D$  est calculé grâce à l'équation de Washburn reliant cette grandeur à la pression appliquée  $P$  :

$$D = -4\gamma \cos\theta / P$$

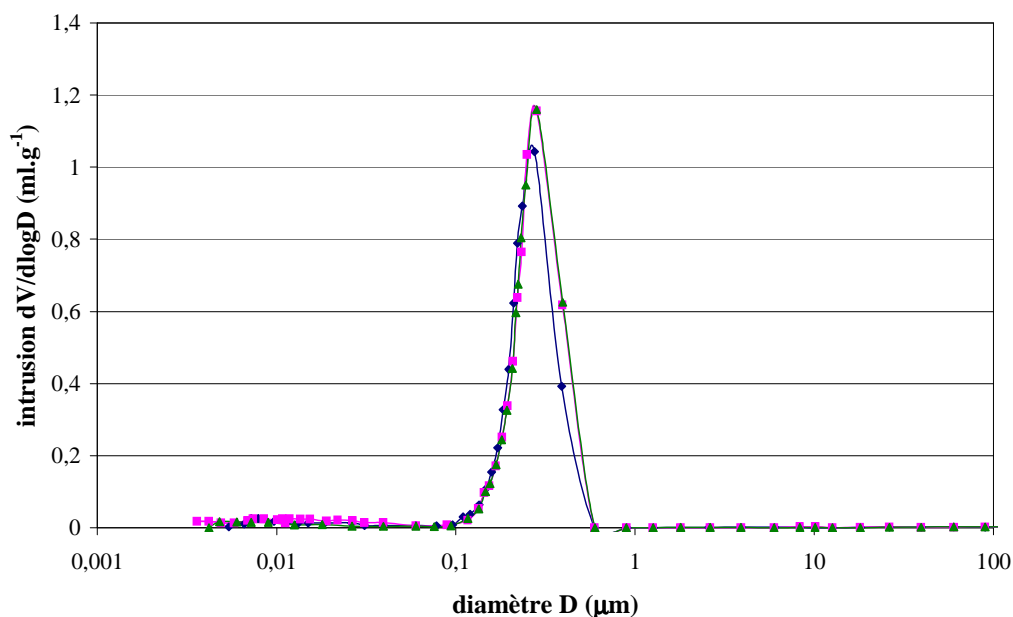
avec  $\gamma$  la tension superficielle du mercure ( $485 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $\theta$  l'angle de contact du mercure avec le rutile (110°).

La densité apparente est égale à la masse de l'échantillon divisée par son volume apparent. Celui-ci est déduit du volume de mercure nécessaire pour remplir la cellule de mesure à basse pression, c'est-à-dire avant que le métal ne pénètre dans les pores. Les mesures sont effectuées sur des échantillons dont la masse est comprise entre 0,4 et 1 g. La distribution en taille des pores est représentée par la dérivée logarithmique de l'intrusion cumulative du volume  $V$  de mercure ( $dV/d\log D$ ) en fonction du diamètre  $D$  des pores. La précision de la mesure est de  $\pm 1,5$  pour la densité relative et de  $\pm 3\%$  pour le diamètre.

## 3) Résultats

### 3.1) Influence du pourcentage d'éthanol

La figure 2 représente la distribution en taille des pores d'échantillons réalisés par électrophorèse à 10 mA pendant 10 min. Ils ont été obtenus à partir de suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et un pourcentage variable d'éthanol stabilisées avec 0,1% de tiron. Pour les trois compositions testées (0, 10 ou 20 % vol. d'éthanol), le diamètre moyen des pores est égal à 0,25  $\mu\text{m}$ .



**Figure IV 2 : Distribution en taille des pores d'échantillons réalisés, à partir de suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  avec 0 (◆), 10 (■), 20 (▲) % vol. d'éthanol stabilisées avec 0,1% de tiron, par électrophorèse à 10 mA pendant 10 min**

Quant aux valeurs de densité apparente de ces mêmes échantillons, elles sont réunies dans le tableau 4. La densité relative est proche de 51-52% dans les trois cas étudiés. L'ajout d'éthanol n'a donc pas d'influence sur la répartition de la taille des pores, ni sur la densité des échantillons pour les conditions électrophorétiques utilisées. Pour cette intensité de courant (10 mA), les défauts dus à l'électrolyse de l'eau sont localisés à l'interface dépôt/électrode et ne modifient pas la structure interne du dépôt. Dans la suite de l'étude, nous avons choisi d'analyser des échantillons obtenus à partir de suspensions contenant 10 % vol. d'éthanol et ne présentant donc pas de défauts issus de l'électrolyse de l'eau.

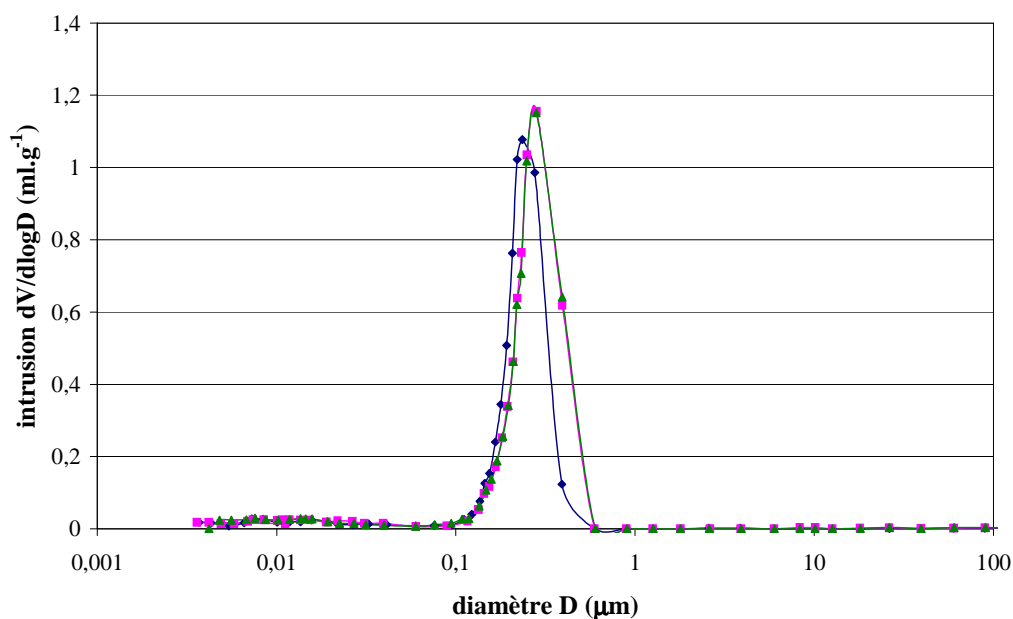
% vol. d'éthanol	Densité relative (%)
0	52,3
10	51,7
20	51,0

**Tableau IV 4 : Densité relative d'échantillons réalisés, à partir de suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et un pourcentage variable d'éthanol stabilisées avec 0,1% de tiron, par électrophorèse à 10 mA pendant 10 min**



### 3.2) Influence du pourcentage de tiron

La figure 3 représente la distribution en taille des pores d'échantillons réalisés, à partir de suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisées avec différents pourcentages de tiron, par électrophorèse à 10 mA pendant 10 minutes. La répartition en taille de pores est légèrement décalée vers les diamètres plus faibles pour 0,05% (diamètre moyen égal à 0,225  $\mu\text{m}$ ) par rapport à 0,1 et 0,2% de tiron (diamètre moyen égal à 0,245  $\mu\text{m}$ ).



**Figure IV 3 : Distribution en taille des pores d'échantillons réalisés, à partir de suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisées avec 0,05 (◆), 0,1 (■), 0,3 (▲) % de tiron, par électrophorèse à 10 mA pendant 10 min**

Le tableau 5 rassemble les valeurs de densité apparente de ces mêmes échantillons. La densité relative est légèrement plus élevée pour 0,05% (54%) par rapport à 0,1 et 0,2% de tiron (51,7%). Mais ces écarts restent faibles et peu significatifs compte tenu de l'erreur de mesure estimée à  $\pm 1,5$ .

% de tiron	Densité relative (%)
0,05	54,1
0,1	51,7
0,2	51,7

**Tableau IV 5 : Densité relative d'échantillons réalisés, à partir de suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisées avec un pourcentage variable de tiron, par électrophorèse à 10 mA pendant 10 min**

De ces résultats, nous pouvons donc conclure que le pourcentage de tiron, compris entre 0,05 et 0,2%, n'a pas d'influence significative sur la répartition en taille des pores, ni sur la densité des échantillons électrodéposés.

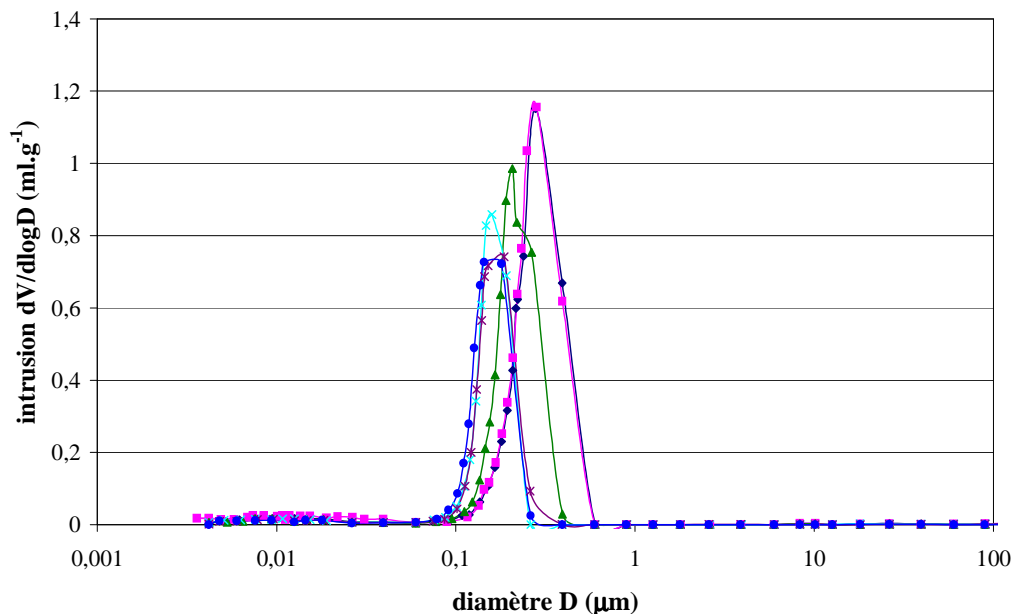
Remarque : L'étude n'a pas pu être réalisée au-delà de 0,2% de tiron car pour un pourcentage de tiron trop élevé, le dépôt se désagrège lorsque l'électrode est retirée du bain électrophorétique et il est impossible de prélever un échantillon à analyser (chap. II § III.2.).

### 3.3) Influence des conditions d'électrophorèse

Quelle que soit l'intensité du courant appliqué comprise entre 5 et 15 mA et quel que soit le temps d'application de ce courant compris entre 5 et 10 min, le diamètre moyen des pores des échantillons est égal à 0,25  $\mu\text{m}$  et la densité relative atteint 52%. Les conditions d'électrophorèse n'influent donc pas sur la structure du dépôt.

### 3.4) Influence du pourcentage de $\text{TiO}_2$

Les distributions en taille des pores d'échantillons obtenus, à partir de suspensions contenant un pourcentage variable de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisées avec 0,1% de tiron, sont représentées sur la figure 4.



**Figure IV 4 : Distribution en taille des pores d'échantillons réalisés, à partir de suspensions contenant 10 (◆), 15 (■), 20 (▲), 30 (×), 35 (\*), 40 (●) % vol. de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisées avec 0,1% de tiron, par électrophorèse à 10 mA pendant 10 min**

Entre 10 et 20 % vol. de TiO<sub>2</sub>, aucune modification n'est à noter au niveau de la distribution en taille des pores. A partir de 20 % vol., elle se décale vers les faibles diamètres quand le pourcentage de TiO<sub>2</sub> augmente. Elle se stabilise à partir de 35 % vol., concentration pour laquelle le diamètre moyen est égal à 0,15 µm alors qu'il atteint 0,25 µm pour 10 % vol. de TiO<sub>2</sub>. La densité relative des dépôts est maximale pour 35 et 40 % vol. de TiO<sub>2</sub> et est alors égale à 64% (tab. 6).

% vol. de TiO <sub>2</sub>	Densité relative (%)
10	51,6
15	51,7
20	56,8
30	63,6
35	64,0
40	64,1

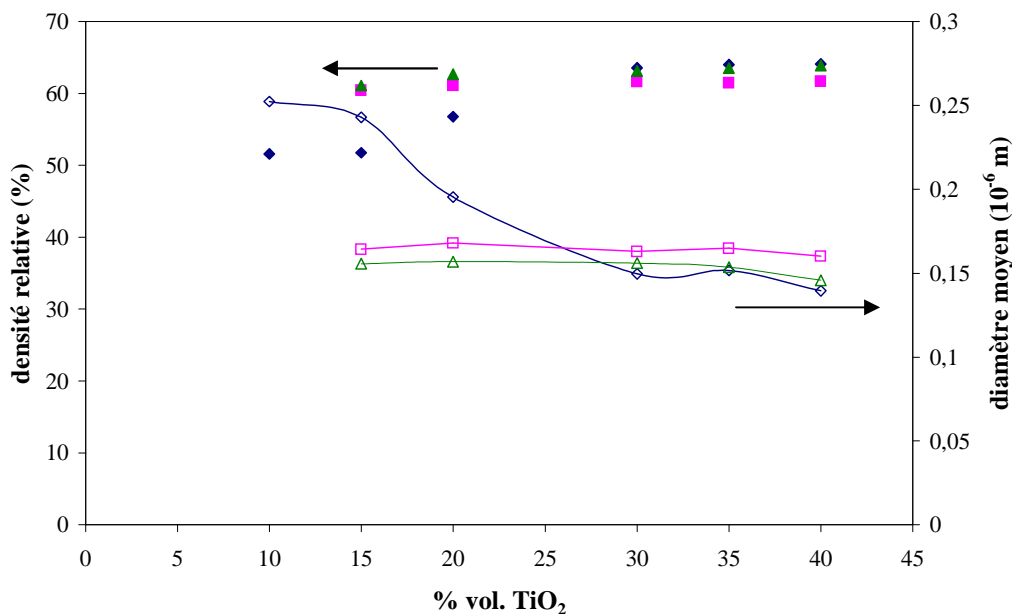
**Tableau IV 6 : Densité relative d'échantillons réalisés, à partir de suspensions contenant un pourcentage variable de TiO<sub>2</sub> et 10 % vol. d'éthanol stabilisées avec 0,1% de tiron, par électrophorèse à 10 mA pendant 10 min**

### 3.5) Influence de la nature du dispersant

L'influence de la nature du dispersant est illustrée sur la figure 5. Contrairement au tiron, dans le cas de la base forte et du PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, le diamètre moyen des pores ne varie pas avec le pourcentage de TiO<sub>2</sub> introduit initialement et est égal respectivement à 0,15 et 0,16 µm. De même, la densité varie peu avec la fraction en solide des suspensions. Elle est égale à 61% pour 0,3% de PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> et est comprise entre 61 et 63% pour 0,3% de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH. Aux faibles concentrations en solide, la porosité est plus fine lorsque la suspension utilisée pour la mise en œuvre de l'électrophorèse est stabilisée par la base forte ou par PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>. Aux fortes concentrations en solide, les résultats obtenus sont proches pour les trois dispersants testés.

La nature du dispersant semble influencer sur l'empilement des particules se déposant à l'anode. Le procédé d'électrophorèse ne peut conduire qu'à un arrangement aléatoire des grains de poudre. Dans le cas d'un empilement aléatoire « lâche » de sphères monomodales, la densité avoisine 50%. Cette valeur correspond à la densité mesurée pour des échantillons obtenus à partir de suspensions contenant des fractions de solide relativement faibles (< 20 % vol.) et stabilisées avec le tiron. En revanche, l'utilisation du PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> ou de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH,

ou encore du tiron mais à de fortes fractions de solide, conduit à une densité proche de 64%, valeur correspondant à un empilement aléatoire optimal. Le mode d'empilement mis en jeu au sein du dépôt peut être relié aux forces d'interaction exercées entre les particules. En effet, à courte distance interparticulaire, les forces répulsives s'opposent à l'arrangement des grains. Les différences de la valeur de densité observées en fonction de la nature du dispersant peuvent s'expliquer par des variations de la cinétique de décharge des particules arrivant à l'électrode de dépôt. Ce phénomène semble plus facile lorsque la charge de surface a été obtenue par la mise en œuvre du  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  ou de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  que dans le cas du tiron. Aux fortes fractions de solide, l'influence de la nature du dispersant est atténuée. La pression appliquée, sur le dépôt, par le flux élevé de matière tend à optimiser l'arrangement des particules.



**Figure IV 5 : Densité relative / diamètre moyen des pores d'échantillons réalisés, à partir de suspensions contenant un pourcentage variable de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisées avec 0,1% de tiron (◆ / ◇), 0,3% de  $\text{PMAA}^-\text{Na}^+$  (■ / □), 0,3% de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$  (▲ / △), par électrophorèse à 10 mA pendant 10 min**

#### 4) Conclusion

La composition de suspension mise au point pour obtenir un dépôt homogène et sans défaut après séchage (35 % vol. de  $\text{TiO}_2$ , 10 % vol. d'éthanol, 0,1% de tiron) permet d'atteindre une densité relative de 64% et des pores de taille fine et homogène (diamètre moyen égal à 0,15  $\mu\text{m}$ ). Ces données correspondent aux valeurs optimales (densité la plus

forte et taille de pores la plus faible) que nous avons pu obtenir en faisant varier les différents paramètres de la suspension et les conditions d'électrophorèse.

La valeur de densité obtenue est très satisfaisante par rapport à celles relevées dans la bibliographie. Harbach a mis en œuvre le procédé d'électrophorèse sur des électrodes en acier à partir de suspensions contenant 60 % mass. de zircone dispersée dans du propanol avec une intensité de courant égale à 2 mA. Il a ainsi élaboré des couches de densité relative en cru égale à 58,5% [Harbach, 1998]. Quant à Ferrari, elle a utilisé des suspensions aqueuses contenant 5 % mass. d'alumine pour mettre en forme des dépôts de densité relative égale à 53% sur des électrodes en graphite pour 3-13 mA.cm<sup>-2</sup> [Ferrari, 1997].

Les valeurs de densité obtenues expérimentalement sont comparées aux valeurs calculées dans le chapitre II (§ III.2.) dans le tableau 7.

<b>% vol. de TiO<sub>2</sub></b>	<b>Valeur calculée</b>	<b>Valeur expérimentale</b>
10	31	52
15	52	52
20	63	57
35	76	64

**Tableau IV 7 : Valeurs calculées (d'après la méthode présentée dans le chapitre II) et expérimentales de la densité relative en cru des échantillons déposés en fonction de la fraction en solide des suspensions**

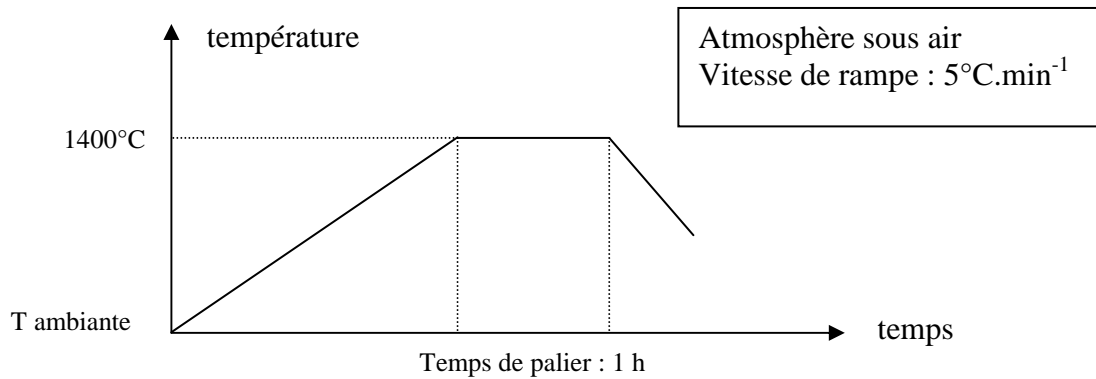
La méthode de calcul donne des valeurs relativement proches de celles déterminées expérimentalement dans le cas de fractions moyennes de solide et essentiellement pour 15 % vol. de TiO<sub>2</sub>. Pour 10 et 35 % vol. de TiO<sub>2</sub>, l'écart entre les valeurs calculées et expérimentales est relativement important. La poussée d'Archimède exercée par un milieu hétérogène sur un corps poreux immergé est complexe à définir. Les bases établies pour le calcul de la densité ne semblent pas valables pour tous les cas étudiés. Elles permettent une estimation de la valeur de la densité dans le cas où la fraction de solide est proche de 15 % vol. de TiO<sub>2</sub>.

### III) MICROSTRUCTURE DES ÉCHANTILLONS FRITTÉS

Nous avons étudié l'influence de trois paramètres sur la microstructure des dépôts (% d'éthanol, % de dispersant, % de TiO<sub>2</sub>).

### 1) Protocole expérimental

Les dépôts, une fois séchés et détachés de l'électrode, sont frittés à 1400°C selon le cycle thermique représenté sur le schéma 2.



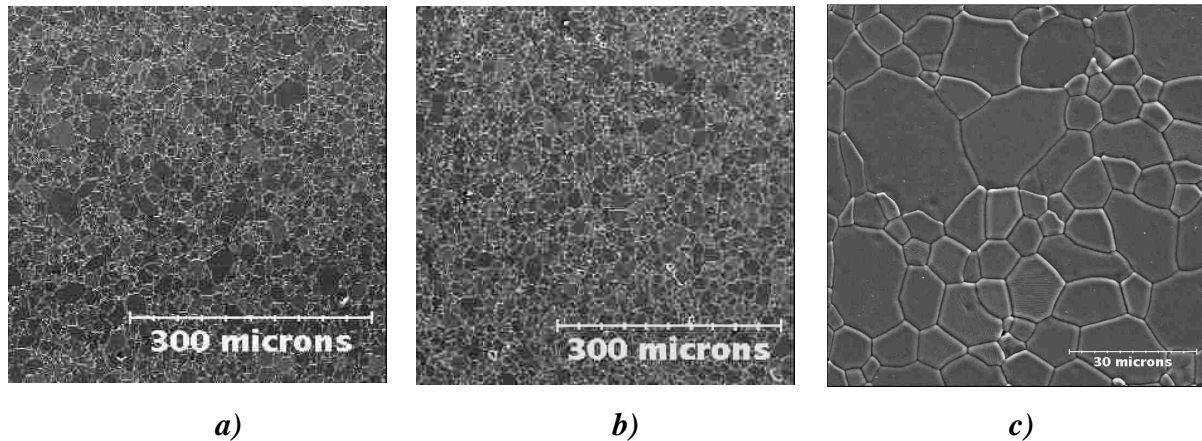
**Schéma IV 2 : Cycle de frittage utilisé pour fritter les échantillons destinés à l'observation microstructurale**

Des échantillons issus des dépôts frittés sont ensuite polis et soumis à une attaque thermique à 1350°C pendant 10 minutes afin de révéler les joints de grains. Leur observation microstructurale est ensuite effectuée au microscope électronique à balayage.

Remarque : Le traitement thermique à 1400°C permet d'apporter une forte cohésion aux couches déposées détachées de l'électrode. Nous avons tenté de fritter l'ensemble composé du dépôt et du substrat. Les essais ont été réalisés à des températures comprises entre 800 et 1300°C, afin d'éviter la fusion de l'alliage Au/Pd, qui se produit vers 1350°C [West, 1982]. Dans tous les cas, le dépôt n'adhère pas au substrat après frittage. La plaque l'alumine revêtue de l'alliage Au/Pd n'est pas un matériau adapté pour établir de fortes liaisons avec la couche de TiO<sub>2</sub> lors du frittage. Une étude plus approfondie testant des substrats d'autres natures serait nécessaire pour expliquer ces résultats. Toutefois, il faut souligner que la plaque d'alumine, déjà frittée à haute température, n'évolue pas au niveau de ses dimensions lors du traitement thermique que nous lui imposons contrairement à la couche de TiO<sub>2</sub>, ce qui peut en partie expliquer l'absence d'adhérence observée à l'interface dépôt/substrat.

## 2) Résultats

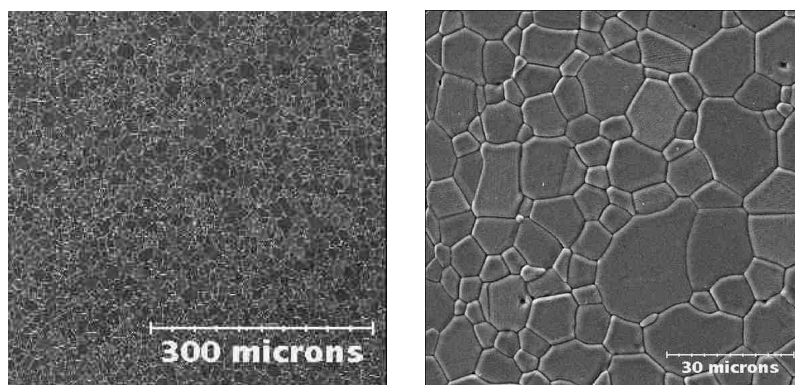
Les microstructures d'échantillons obtenus à partir de suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisées avec 0,1% de tiron dans l'eau pure ou avec 10 % vol. d'éthanol à une intensité de courant de 10 mA sont représentées sur les photographies 6.



**Photos IV 6 : Observation au MEB d'échantillons obtenus à partir de suspensions contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisées avec 0,1% de tiron a) dans l'eau pure, b et c) avec 10 % vol. d'éthanol**

La présence d'éthanol dans les suspensions n'a pas d'influence sur la microstructure des dépôts obtenus. Dans les deux cas étudiés, c'est-à-dire dans l'eau pure et avec 10 % vol. d'éthanol, les échantillons semblent assez bien densifiés et la microstructure est relativement homogène. La taille des grains est comprise entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ .

De même, le pourcentage de dispersant (tiron) n'influe pas de façon significative sur la microstructure (photos 6b, 6c et 7).



**Photos IV 7 : Observation au MEB d'échantillons obtenus à partir d'une suspension contenant 15 % vol. de  $\text{TiO}_2$  et 10 % vol. d'éthanol stabilisée avec 0,05% de tiron**

## IV) CONCLUSION

Par l'optimisation de la composition des suspensions, nous avons pu réaliser des dépôts homogènes ne présentant aucune fissure et aucun défaut issu de l'électrolyse de l'eau. Pour une température de frittage faible (800°C), la densité optimale des dépôts est de l'ordre de 64%. Cette valeur correspond à la densité maximale d'empilement aléatoire de sphères et est comparable à ce qui peut être obtenu par pressage. De plus, la taille des pores est homogène et centrée autour de 0,15 µm. A la vue de ces résultats, l'électrophorèse en milieu aqueux avec ajout d'éthanol comme co-solvant apparaît comme une technique prometteuse pour des applications de mise en forme de produits de porosité homogène et contrôlée tels que les membranes.

## V) BIBLIOGRAPHIE

- [Ferrari, 1997]** : Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips - B. FERRARI, R. MORENO - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 549-556 (1997)
- [Harbach, 1998]** : Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions - *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 675-692 (1998)
- [Galakhov, 1996]** : Sinterability of monodisperse TiO<sub>2</sub> powders – A.V. GALAKHOV, M.I. YANOVSKAYA, N.V. GOLUBKO, L.I. PODZOROVA – *Refractories Ind. Ceram.*, **37** [9] 303-305 (1996)
- [Moritz, 2000]** : Simulation and investigation of pore size graded titania layers during sintering – T. MORITZ, H. RIEDEL, G. WERNER, G. TOMANDL – *J. Mat. Sci.*, **35** 2235-2240 (2000)
- [West, 1982]** : Ternary equilibrium diagrams : Second Edition – D.R.F. WEST – *Chapman and Hall* (1982)



## Conclusion générale

Le développement de systèmes aqueux performants pour l'élaboration de couches céramiques par électrophorèse, a constitué le fil directeur de ce travail. Cette technique de mise en forme est largement utilisée dans l'industrie des céramiques techniques où elle a été mise au point à partir de solvants organiques tels que l'éthanol. Les préoccupations concernant l'environnement nécessitent le développement de solutions alternatives.

L'électrophorèse est une méthode de dépôt sur un substrat par application d'un champ électrique au sein d'une suspension. Elle implique un transport de particules chargées et un transfert de charge aux électrodes, ce deuxième aspect étant souvent négligé. Ce travail constituant la première étude à caractère fondamental consacrée à cette technique au laboratoire, nous avons voulu l'aborder dans sa globalité. L'étude de la stabilité de la suspension est une étape primordiale, préalable à toute expérience d'électrophorèse. En effet, seul un état parfaitement défloculé permet d'obtenir un dépôt dense et d'éviter la sédimentation de la suspension au cours du temps. Une description simplifiée, établie à partir de la loi de conservation de masse, conduit à la loi de Hamaker, qui stipule que la masse déposée est proportionnelle à la charge  $Q$  échangée aux électrodes ( $Q$  étant le produit du

courant  $I$  et du temps de dépôt  $t$ ) :  $m = \frac{N_p \mu_p}{\sigma} It$ . Elle est aussi proportionnelle à la

concentration de particules  $N_p$  dans la suspension. Il est donc essentiel de préparer une suspension à forte teneur en solide et parfaitement défloculée, sujet largement étudié au laboratoire. L'expérience acquise sur les suspensions de rutile explique le choix de ce matériau, qui de plus présente des propriétés intéressantes pour des applications industrielles. Selon la théorie DLVO, le facteur principal à prendre en considération pour la stabilité des suspensions est le potentiel zêta des particules dont la valeur doit être suffisamment élevée. C'est aussi ce même potentiel zêta qui fixe la mobilité des particules,  $\mu_p = \zeta/\eta$  (avec  $\eta$  la viscosité du solvant). La relation de Hamaker montre également que la conductivité  $\sigma$  de la suspension doit être minimisée. Le principe de l'électrophorèse suppose que les particules soient électriquement chargées, ce qui interdit un effet purement stérique du dispersant utilisé. Trois voies ont été choisies avec des modes d'action très différents pour disperser les particules dans le solvant :

- 1) L'ajout de la base forte  $(C_2H_5)_4NOH$  conduit à la désorption des protons des groupements OH de la surface et donc à leur ionisation. Les propriétés d'écrantage du cation organique au niveau des charges de surface permettent de conserver un potentiel zêta élevé.
- 2) L'adsorption d'un électrolyte faible, le tiron, à la surface des particules stabilise les suspensions avec la même efficacité que la base forte mais ce sont les groupements  $SO_3^-$  de la molécule qui créent une charge de surface élevée.
- 3) Enfin un polyélectrolyte ( $PMAA^{+}Na^{-}$ ) classiquement utilisé dans le domaine des céramiques, qui combine des effets électrostatique et stérique, a complété l'étude sur la dispersion de la poudre de rutile.

Avec l'ajout d'un de ces trois composés, des suspensions stables, dont la teneur en poudre est comprise entre 15 et 50 % vol., ont pu être préparées en milieu aqueux. L'état de dispersion a été caractérisé par des mesures rhéologiques. La viscosité des suspensions augmente avec la fraction volumique de poudre et ceci de façon très rapide lorsque celle-ci approche d'une valeur critique  $\Phi_c$ . Ce paramètre fait intervenir le rayon des particules assimilées à des sphères ainsi que l'épaisseur de la couche compacte  $\kappa^{-1}$  à la surface de la particule, qui est fonction du potentiel zêta. Un état parfaitement dispersé est associé à une valeur minimale de la viscosité. Celle-ci est identique dans le cas du tiron et de la base forte, et constante dans un large domaine de pourcentage d'additif. En revanche, cet intervalle est beaucoup plus limité et la viscosité minimale est plus élevée dans le cas du  $PMAA^{+}Na^{-}$ . L'effet stérique du dispersant se traduit par une diminution de la fraction volumique critique de poudre et donc par une augmentation de la viscosité. Les conductivités ioniques des suspensions sont comparables dans les trois cas étudiés.

Le courant est de nature ionique dans la suspension et électronique dans les électrodes et les fils métalliques de connexion. Des réactions d'oxydoréduction assurent le transfert de charge aux électrodes. Dans le cas de suspensions aqueuses, la décomposition de l'eau en dihydrogène et dioxygène est la réaction prédominante, ce qui est préjudiciable à la qualité du dépôt. A partir des formulations mises au point, nous avons montré que d'autres réactions d'oxydoréduction à l'anode, où s'effectue le dépôt, sont prépondérantes, notamment l'oxydation du tiron en quinone. Cependant, les quantités de dispersant introduites ne sont pas suffisantes pour permettre le passage d'un courant important et il n'est pas possible d'augmenter indéfiniment la concentration en tiron sans augmenter la conductivité et la viscosité de la suspension. En revanche, une concentration de 10 % vol. d'éthanol dont l'oxydation conduit à la formation d'acétaldéhyde puis d'acide acétique est suffisante pour obtenir un dépôt dense et homogène. Il est donc possible de diminuer fortement la quantité de

solvant organique utilisée habituellement, tout en évitant l'électrolyse de l'eau. La nature chimique de l'électrode est aussi à prendre en considération. Ainsi, la mise en œuvre d'un alliage Au/Pd à la place de l'or seul diminue les valeurs de surtension anodique nécessaires aux réactions d'oxydoréduction.

Compte tenu du rôle positif que peut jouer un faible ajout d'éthanol du point de vue de l'oxydoréduction, les conséquences de son utilisation, en tant que co-solvant, sur la dispersion ont été plus particulièrement étudiées. Nous avons montré que l'addition d'éthanol n'affecte pas la densité de charge de surface mesurée par titration et conduit à une diminution du potentiel zêta. De plus une augmentation de la viscosité et une diminution de l'intervalle de viscosité minimale sont observées. Ces différentes observations traduisent une forte réduction du potentiel de répulsion entre les particules. Notons que ces conclusions ne dépendent pas de la nature du dispersant mis en œuvre et qu'en ce qui concerne le tiron, la présence d'éthanol favorise son adsorption, l'effet étant particulièrement sensible aux pH basiques. L'addition d'éthanol modifie donc le mécanisme d'établissement de la charge de surface. Le logiciel FITEQL, mettant en œuvre le modèle de la triple couche, a permis de reproduire à la fois les courbes de titration et de potentiel zêta en fonction du pH. L'ensemble des résultats obtenus nous permet de conclure que l'insertion des molécules d'éthanol dans le réseau formé par les molécules d'eau modifie la distribution des espèces dans la couche de Stern. La taille plus importante des molécules d'alcool conduit à éloigner le plan de glissement de la surface des particules et donc à diminuer le potentiel zêta, alors que le potentiel de surface  $\Psi_0$  est inchangé et que l'épaisseur de la couche compacte de Stern est plus importante. Dans le cas du tiron, d'autres alcools linéaires ont été testés, mettant en évidence l'influence de la longueur de la chaîne sur ce mécanisme.

La masse des dépôts a été mesurée in situ lors de l'application du champ électrique puis après séchage et consolidation par frittage à 800°C. Cette étude nous a permis de suivre la cinétique de croissance du dépôt et de déterminer la compacité de la couche ainsi formée. Le dégagement gazeux résultant de l'électrolyse de l'eau est très préjudiciable à l'adhérence du dépôt sur le substrat. Nous avons montré que les bulles de gaz restent essentiellement confinées à l'interface dépôt/électrode. La nature du dispersant influe sur la cohésion du dépôt. Ainsi, dans le cas de la base forte, des chutes brutales de la masse sont observées au cours du dépôt même en présence d'éthanol, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres dispersants utilisés. La cohésion la plus forte est obtenue avec le  $\text{PMAA}^+\text{Na}^-$ , ce qui peut être attribué à la propriété liante du polymère.

Globalement, les meilleurs résultats sont obtenus avec le tiron, la viscosité de la suspension étant plus faible. C'est donc avec ce dispersant, qu'une interprétation quantitative des résultats a été possible. La loi de Hamaker est très bien vérifiée, la masse déposée étant proportionnelle à la charge échangée aux électrodes. La connaissance de la concentration en solide et de la conductivité de la suspension permet le calcul de la mobilité des particules. Cette étude met en évidence une diminution de sa valeur, engendrée par l'ajout d'alcool. Il est encore possible de comparer ces valeurs de mobilité à celles calculées à partir des mesures de signal ESA, qui diffèrent d'un facteur 2. Il n'est pas possible d'incriminer la différence des fractions volumiques de poudre, 49 % vol. dans le cas des expériences d'électrophorèse et 3 % vol. dans celui des mesures de signal ESA, la mobilité étant plus faible pour les suspensions les moins chargées, mais plutôt les hypothèses de base des théories servant à l'interprétation. Des mesures d'impédance complexe, complétées par des analyses chimiques du dépôt, ont permis de confirmer le mécanisme proposé par Sarkar. A l'approche de l'anode, les contre-ions qui écrantent le potentiel électrique de la particule chargée, sont rapidement libérés. Le suivi de la surtension à l'anode en fonction du temps met en évidence le relargage du tiron de la surface des particules du dépôt mais avec une cinétique plus lente. Il n'a pas été possible de quantifier ce phénomène qui, comme le montrent les analyses chimiques, reste limité.

La fraction volumique de solide a un effet sensible sur la compacité des dépôts dans le cas du tiron. Elle augmente de 52% environ, valeur observée pour des suspensions peu chargées en solide, à une valeur limite égale à 64%. Ces résultats correspondent aux valeurs extrêmes obtenues pour un empilement aléatoire, respectivement lâche et de densité optimale, de sphères de distribution monomodale. Un flux important de solide permet donc un réarrangement optimal des particules dans le dépôt. Ceci est confirmé par une étude porosimétrique qui démontre que la taille des pores, de distribution monomodale, diminue lorsque la fraction volumique de solide croît et que la compacité augmente. Enfin, il apparaît que l'ajout d'alcool en tant que co-solvant n'influe pas sur la microstructure.

Pour mettre en œuvre l'électrophorèse en milieu aqueux, il existe donc d'autres solutions que l'insertion d'une membrane devant l'électrode de dépôt, qui passent par la maîtrise des réactions d'oxydoréduction assurant le transfert de charge. Celles-ci mettent en jeu la nature de l'électrode et la formulation des suspensions, l'objectif étant de réaliser des échanges électroniques à un potentiel inférieur à celui de l'électrolyse de l'eau. Le compromis entre une parfaite dispersion des particules et une faible conductivité de l'électrolyte, conduit à une marge étroite pour affiner la composition de la suspension. Comme le montre l'exemple

du tiron, la conductivité est le plus souvent fixée par les ions du dispersant qui ne sont pas piégés dans la double couche à la surface des particules chargées. C'est ainsi que l'augmentation de la teneur en poudre dans les suspensions permet d'optimiser le rapport  $N_p/\sigma$  et la compacité du dépôt. Préparer des suspensions fortement concentrées en solide avec des dispersants et des solvants appropriés, en particulier vis-à-vis de réactions d'oxydoréduction, apparaît comme la condition essentielle pour la réussite de la mise en œuvre de ce procédé.



*Annexe : Techniques expérimentales*  
*pour l'étude des suspensions*





## **I) CARACTÉRISATION DES POUDRES**

### **1) Densité de la poudre**

La densité de la poudre a été vérifiée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics (Norcross, USA), modèle Multivolume Pycnometer 1305. Cette technique consiste à mettre sous pression d'hélium la cellule contenant l'échantillon. La variation de pression du gaz due à la présence de l'échantillon de masse connue permet de calculer son volume et donc sa densité.

### **2) Surface spécifique de la poudre**

La surface spécifique de la poudre, reflet de la forme et de la taille des particules, a été mesurée par un appareil Micromeritics Desorb 2300 A. La mesure est basée sur l'adsorption d'un gaz à basse température sur les particules d'une poudre (méthode BET- Brunauer Emmett Teller). La surface développée d'un échantillon accessible à un volume de gaz d'azote introduit dans la cellule de mesure, c'est-à-dire sa surface spécifique, est déduite de la quantité de molécules d'azote adsorbées, sachant que l'aire occupée par une molécule à la surface de la poudre est de  $0,16 \text{ nm}^2$ . Avant la mesure, un dégazage sous balayage d'azote de l'échantillon permet d'éliminer toute trace d'humidité préjudiciable aux résultats.

### **3) Distribution granulométrique de la poudre**

La répartition granulométrique de la poudre est mesurée à l'aide d'un sédigraphe 5100 Micromeritics. Le principe de cette analyse repose sur la sédimentation des particules en suspension dans un liquide. Un faisceau de rayons X traverse une cellule contenant la poudre étudiée en suspension dans une phase liquide. Un détecteur situé face au faisceau de rayons X permet de connaître la quantité de rayons absorbée par la poudre, quantité proportionnelle à la masse de poudre. La loi de Stokes permet d'en déduire la taille des particules supposées sphériques. Ce système est adapté pour des tailles de particules comprises entre 300 et  $0,1 \mu\text{m}$ . Pour effectuer cette analyse, des suspensions de  $\text{TiO}_2$  de concentration en poudre égale à 1 % vol. sont préparées, dispersées avec 0,3% de tiron par rapport à la masse de poudre.

## II) PRÉPARATION DES SUSPENSIONS

### 1) Différents produits utilisés

L'eau utilisée dans cette étude est de l'eau osmosée obtenue à l'aide d'un dispositif USF Elga de Vivendi Water. Les différents solvants organiques sont de type R.P. Normapur AR, commercialisés par Prolabo. Les caractéristiques des alcools et des dispersants sont indiquées respectivement dans les tableaux 1 et 2.

	Méthanol	Ethanol	Propanol
<b>Masse molaire</b> (g.mol <sup>-1</sup> )	32,04	46,07	60,10
<b>Constante diélectrique</b> relative	32,6	24,3	20,1
<b>Masse volumique</b> (g.cm <sup>-3</sup> )	0,791 - 0,792	0,790	0,801 - 0,804

Tableau annexe 1 : Caractéristiques des alcools utilisés

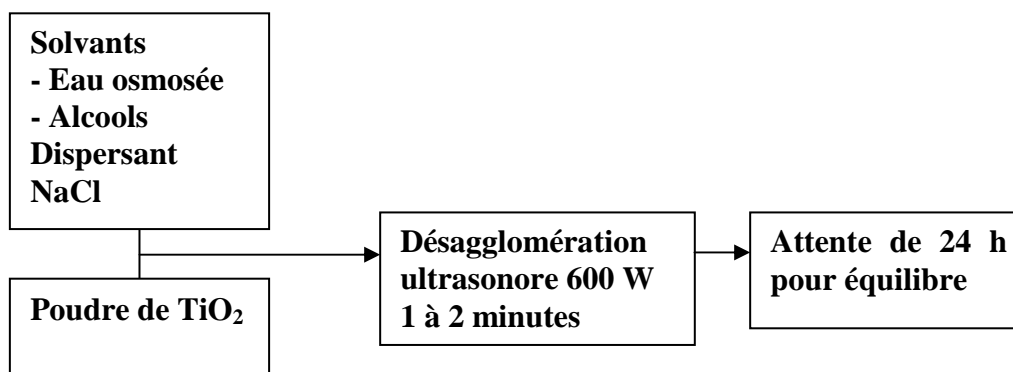
Formule	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NOH	(CH <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> ) <sub>n</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> (Na <sup>+</sup> ) <sub>2</sub>
<b>Nom</b>	Hydroxyde de tétraéthylammonium	Sel de sodium de l'acide polyméthacrylique (PMAA <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> )	Sel de sodium de l'acide 4,5-dihydroxy-1,3-benzène disulfonique (tiron)
<b>Fournisseur</b>	ALDRICH	ALDRICH	ALDRICH
<b>Conditionnement</b>	Solution aqueuse à 35 % massique	Solution aqueuse à 30 % massique	Poudre
<b>Masse molaire</b> (g.mol <sup>-1</sup> )	147,26	9500	332,21
<b>Masse volumique</b> (g.cm <sup>-3</sup> )	1,023	1,180	-

Tableau annexe 2 : Caractéristiques des dispersants utilisés

Les solutions de dosage de HCl et de NaOH sont obtenues à partir de Normadoses commercialisées par Prolabo et Riedel de Haën.

## 2) Protocole de dispersion de la poudre de TiO<sub>2</sub> en milieu aqueux

Le protocole de préparation de suspensions de TiO<sub>2</sub> reste le même, quelle que soit la concentration en poudre de l'échantillon. La quantité de dispersant ajoutée est exprimée en pourcentage de la masse de poudre de TiO<sub>2</sub>. La quantité de solvant organique ajoutée à l'eau est exprimée en pourcentage du volume total de solvant de la suspension. Les différentes étapes de la préparation de suspensions de TiO<sub>2</sub> sont représentées sur l'organigramme suivant (schéma 1).



*Schéma annexe 1 : Organigramme du mode de préparation des suspensions*

Chaque technique d'analyse impose une concentration en poudre des suspensions. Dans le cas des mesures d'acoustophorométrie et d'adsorption du tiron à la surface de TiO<sub>2</sub> avec variation du pH ou de la concentration en dispersant, la force ionique du milieu doit être fixée par l'ajout de 10<sup>-2</sup> mol.l<sup>-1</sup> de NaCl.

La désagglomération ultrasonore a été choisie pour disperser la poudre dans la phase liquide en raison de son efficacité et de la limitation du risque de pollution en comparaison avec le broyage en jarre avec billes. Le principe de cette technique repose sur la propagation d'ondes de vibration dans la suspension. Ces ondes sont émises par un générateur Sonics & Materials modèle Vibracell (Danbury, Connecticut, USA) réglé en mode pulsé. Les microbulles résultant de ces ondes coalescent et en éclatant, libèrent une forte énergie susceptible de briser les agglomérats de poudre. Après plusieurs minutes d'application, un échauffement peut être observé notamment pour les suspensions concentrées. Pour éviter l'évaporation du solvant, il est donc nécessaire de limiter la durée de désagglomération à une ou deux minutes. Un temps de mise en équilibre de 24 heures est respecté pour stabiliser la température des échantillons à l'ambiante.

Le tableau 3 regroupe les conditions de préparation des suspensions pour les différentes techniques d'analyse utilisées.

<b>Technique d'analyse</b>	<b>[NaCl]</b>	<b>Concentration en poudre</b>
<b>Adsorption</b>	$10^{-2}$ M	3 % vol.
<b>Acoustophorométrie</b>	$10^{-2}$ M	3 % vol.
<b>Titration</b>	$10^{-2}$ M	3 % vol.
<b>Solubilité</b>	$10^{-2}$ M	3 % vol.
<b>Rhéologie</b>	-	36-43-49 % vol.
<b>Electrophorèse</b>	-	5 à 40 % vol.

Tableau annexe 3 : Conditions de préparation des suspensions en fonction des techniques d'analyse

### III) CARACTÉRISATION DES SUSPENSIONS

#### 1) Adsorption du dispersant

Des mesures d'adsorption du tiron à la surface de  $\text{TiO}_2$  ont été réalisées en fonction du pH et de la concentration initiale en dispersant. Les suspensions sont préparées selon le protocole décrit précédemment. Le pH est ajusté par de faibles ajouts volumiques de solutions de HCl et NaOH à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Après un temps de mise en équilibre de 24 heures, une centrifugation (16000 G pendant 8 minutes) permet d'extraire les surnageants en vue de leur analyse. La concentration des molécules de dispersants adsorbées à la surface des particules est déduite de la concentration initiale et de celle mesurée dans le surnageant.

La concentration en tiron des surnageants est mesurée par la technique de spectrométrie UV. Cette technique repose sur l'absorption de la lumière à certaines longueurs d'onde, fonction de la structure électronique de la molécule, résultant du passage des électrons d'orbitales à l'état fondamental vers des orbitales d'état excité d'énergie supérieure. Les mesures sont effectuées avec des cellules en quartz parfaitement transparentes qui contiennent les échantillons.

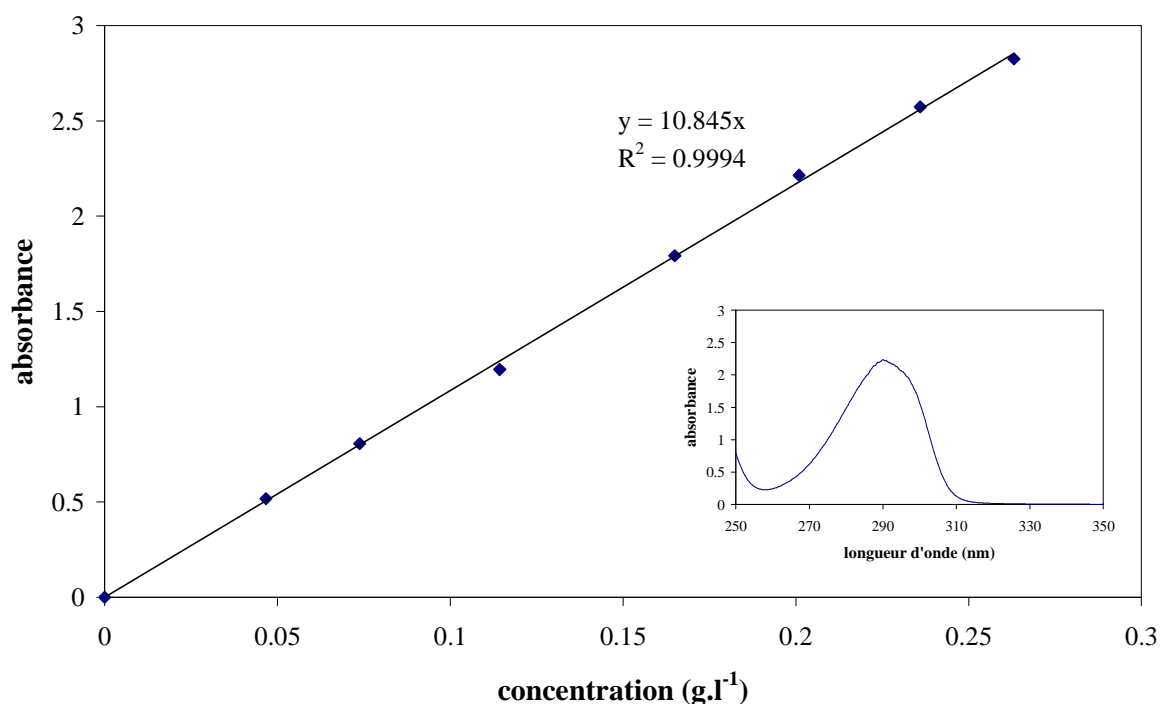
Une relation existe entre l'énergie absorbée  $\Delta E$  au cours de la transition électronique et la longueur d'onde  $\lambda$  de la radiation liée à la transition :

$$\Delta E = hc / \lambda \quad \text{où } h \text{ est la constante de Planck, } c \text{ la vitesse de la lumière.}$$

La loi de Beer-Lambert relie l'absorbance  $A$  à l'épaisseur de l'échantillon  $b$  et à la concentration des espèces absorbantes  $C$  :

$$A = k C b \quad \text{où } k \text{ est une constante caractéristique du soluté.}$$

L'appareil utilisé dans cette étude est un spectromètre UV / Visible à double faisceau Perkin Elmer (Norwalk, USA), modèle Lambda 40. La position et l'intensité de la raie d'absorption caractéristique de la molécule dépendent de l'ionisation des fonctions hydroxyles du cycle c'est-à-dire du pH. Le tiron est un diacide faible. Dans le cas de cette molécule, les groupes auxochromes liés au cycle benzénique entraînent un déplacement de la bande d'absorption B (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) de la double liaison du noyau aromatique. Cette bande apparaît à 290,3 nm en milieu acide ( $\text{pH} \ll \text{pK}_{a1}$ ) et à 307,4 nm en milieu basique ( $\text{pH} \gg \text{pK}_{a1}$ ) avec une intensité plus forte. Une droite d'étalonnage a été établie en milieu acide qui relie la concentration de tiron dans une solution avec l'absorbance pour la longueur d'onde associée c'est-à-dire à 290,3 nm (fig. 1).



**Figure annexe 1 : Droite d'étalonnage avec en incrusté le pic caractéristique du tiron en milieu acide à  $\lambda = 290,3 \text{ nm}$**

Le domaine linéaire du détecteur est compris entre 0 et 0,30  $\text{g.l}^{-1}$ . La dilution des surnageants est donc nécessaire pour permettre une mesure correcte. L'ajout d'une solution de HCl à 0,1  $\text{mol.l}^{-1}$  permet d'abaisser le pH des surnageants en dessous du  $\text{pK}_{a1}$ .

## 2) Solubilité de la poudre

Pour étudier la solubilité de  $\text{TiO}_2$  dans l'eau, la concentration des espèces ioniques incluant l'élément titane dans le surnageant est déterminée par analyse élémentaire ICP.

L'analyse ICP est une spectrométrie atomique d'émission utilisant une source plasma d'argon comme moyen d'excitation des atomes. L'appareil disponible au laboratoire est le modèle Iris commercialisé par la société Thermo Jarrell (Cheshire, Angleterre). Les mesures peuvent être effectuées sur des solutions ou des suspensions de particules très fines ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Les molécules contenues dans les solutions sont dissociées suivant le processus ci-dessous.

Par excitation des atomes libérés, un ou plusieurs électrons migrent à des niveaux d'énergie supérieurs ( $E_2$ ) dans lesquels ils sont instables et retournent spontanément à leur état fondamental ( $E_1$ ) en libérant une énergie ( $E_2 - E_1$ ). L'intensité  $I$  des raies issues de ces transitions est proportionnelle à la concentration  $C$  de l'élément dans le plasma. Les mesures sont effectuées avec des solutions diluées pour lesquelles la concentration de l'élément à doser est inférieure à  $1 \text{ g.l}^{-1}$  pour se situer dans le domaine linéaire.

La droite d'étalonnage est établie avec deux points expérimentaux : le point zéro est obtenu à partir de l'analyse du solvant et le 2<sup>ème</sup> point est réalisé à l'aide d'une solution étalon de concentration  $1000 \pm 0,5 \text{ mg.l}^{-1}$  de l'élément à doser.

## 3) Mesure du potentiel zêta des particules

### 3.1) Interface oxyde / eau

En milieu aqueux, la surface des particules d'oxydes est constituée de groupements hydroxyles  $\text{M-OH}$  dont le caractère amphotère permet, selon le pH, de libérer ou de capter des protons. Ces réactions d'échanges à la surface hydratée de l'oxyde sont à l'origine de l'établissement d'une charge électrique superficielle. Les groupements de surface polarisés  $\text{M-OH}_2^+$  et  $\text{M-O}^-$  développent de très fortes interactions avec l'eau et exercent un effet structurant sur le liquide. La couche d'eau d'hydratation, fortement structurée à la surface des particules constitue la couche de Stern où sont adsorbés spécifiquement des ions. Le plan externe d'Helmoltz OHP constitue la limite de la zone structurée du solvant. Au-delà de ce plan s'étend la couche diffuse constituée d'ions du solvant distribués sous l'action combinée des interactions électrostatiques et de l'agitation thermique. C'est à proximité du plan externe d'Helmoltz OHP que s'effectue le glissement du solvant. Le potentiel sur ce plan est assimilé au potentiel électrocinétique zêta de la particule en mouvement dans la solution sous l'action d'un champ électrique, grandeur calculable à partir de la mobilité électrophorétique.

### 3.2) Principe de l'acoustophorométrie

Cette technique de mesure repose sur un phénomène électroacoustique qui se produit dans les suspensions de particules chargées. Lorsqu'un champ électrique alternatif de haute fréquence (1 MHz) est appliqué à une suspension colloïdale, les particules chargées se déplacent à cause de leur potentiel zêta. S'il existe une différence de densité significative entre les particules solides et le liquide, ce mouvement oscillatoire des particules donne lieu au développement d'une onde acoustique de même fréquence que le champ électrique appliqué. L'amplitude de cette onde sonore est notée ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude). Son unité est le  $\text{mPa}\cdot\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$ . Elle est mesurée par un capteur piézo-électrique qui délivre un signal électrique proportionnel à l'ESA. Le mouvement relatif des charges de surface par rapport à la particule s'effectue au niveau du plan de glissement de la double couche électrique et dépend de la valeur du potentiel à ce plan. L'ESA est donc représentative du potentiel zêta.

Cette technique de mesure est adaptée à une gamme de concentrations limitée par la fluidité des suspensions. La viscosité doit en effet être suffisamment faible pour permettre le mouvement oscillatoire des particules. Une concentration de 3 % vol. de poudre, valeur choisie dans cette étude, permet de se situer dans le domaine de linéarité entre le signal ESA et la concentration en solide.

Plusieurs facteurs peuvent affecter la valeur ESA :

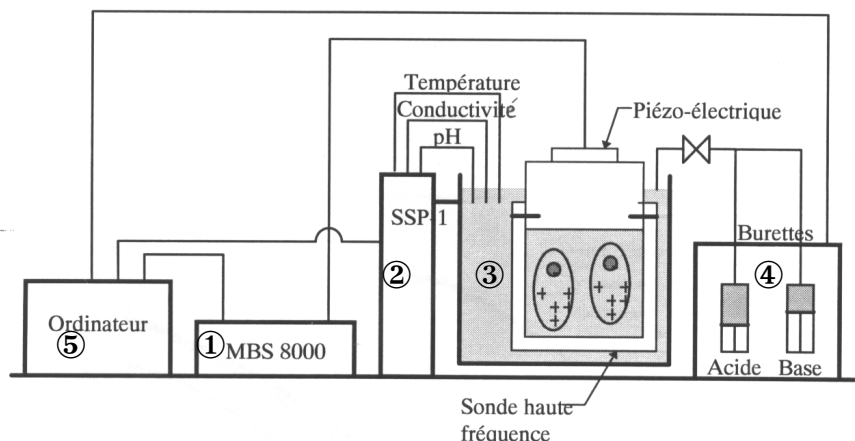
- 1) les propriétés physiques du solvant qui influent sur le signal ESA sont sensibles à la température qui doit donc être contrôlée.
- 2) les ions en solution génèrent un signal ESA. Il est donc nécessaire que la conductivité ionique du solvant soit inférieure à  $10000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  c'est-à-dire que la concentration en NaCl soit inférieure à  $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  pour ne pas perturber la mesure.
- 3) l'homogénéité de la suspension doit être maintenue pendant la mesure afin que la concentration en solide au niveau de la sonde ESA soit constante.

### 3.3) Description de l'appareil

L'acoustophoromètre Matec ESA 8000 (Northborough, USA), utilisé dans cette étude, est constitué de plusieurs unités (schéma 2):

- un générateur de haute fréquence (MBS 8000) délivre les ondes électriques pour effectuer la mesure et permet l'acquisition de la fréquence et de l'amplitude des ondes acoustiques générées,

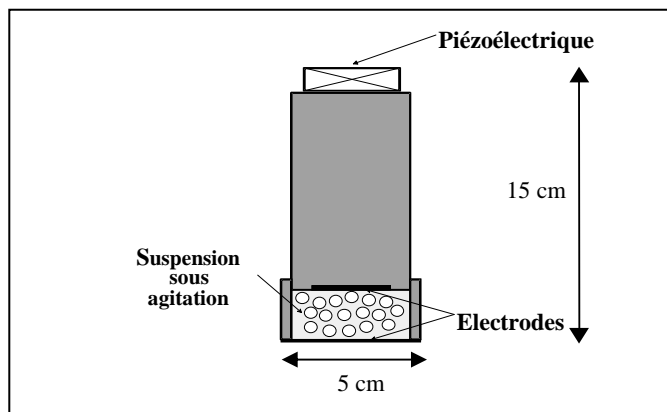
- un module (SSP) relié à l'ensemble des électrodes (pH, conductivité, température et signal ESA) qui contient le système électronique nécessaire aux différentes mesures,
- une cellule en Téflon, contenant la suspension à analyser et où sont placées les électrodes de mesure et les pipettes de titrage,
- deux burettes automatiques pouvant délivrer un volume minimum de 1  $\mu$ l,
- un ordinateur permettant l'acquisition des données.



**Schéma annexe 2 : Schéma de l'appareillage ESA 8000 MATEC**

### 3.4) Description de la sonde ESA

La sonde de mesure ESA de référence PPL-80 comprend, à l'une de ses extrémités, une cellule piézo-électrique qui délivre un signal électrique proportionnel à l'amplitude de l'onde sonore et, à l'autre, une électrode plane en or. La seconde électrode consiste en une barrette fixée sur un chapeau amovible qui se visse sur la sonde. La distance séparant ces deux électrodes est égale à  $\lambda/2$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde du signal électrique délivré par la sonde (schéma 3). C'est dans cet intervalle qu'est mesurée l'amplitude de l'onde sonore ESA.



**Schéma annexe 3 : Schéma de la cellule de mesure ESA**



### 3.5) Procédure expérimentale

Avant toute analyse, l'étalonnage des électrodes et de la sonde ESA doit être effectué :

- l'électrode de pH est étalonnée à l'aide de 3 solutions tampons de pH 4, 7 et 10,
- l'électrode de conductivité est étalonnée à l'aide d'une solution de KCl de conductivité égale à  $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ,
- la sonde ESA est étalonnée à l'aide d'une suspension de silice colloïdale Ludox TM Dupont dont les caractéristiques sont :  $\zeta = -38,0 \text{ mV}$ ,  $\text{pH} = 9,1$ ,  $\sigma = 2100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Des solutions de HCl et NaOH de concentration  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  sont utilisées pour faire varier le pH de la suspension. Le pH naturel des suspensions étant proche de 5, deux expériences sont nécessaires pour étudier tout l'intervalle de pH, la première effectuée du pH naturel à un pH égal à 2 par ajout de HCl, la seconde effectuée à partir d'un nouvel échantillon du pH naturel à un pH égal à 12 par ajout de NaOH.

L'analyse est pilotée à l'aide du logiciel ESA Software.

### 3.6) Conversion de l'amplitude sonore électrocinétique en potentiel zêta

Le système Matec ESA utilise la théorie de O'Brien sur les effets électro-acoustiques des particules sphériques dans des suspensions diluées, pour calculer le potentiel zêta à partir de la mesure ESA [O'Brien, 1988]. Ce calcul est valide sous ces conditions :

- le pourcentage de phase solide doit être suffisamment faible ( $< 10 \%$  vol.) pour se situer dans le domaine de linéarité du signal ESA en fonction de la concentration de la suspension,
- l'épaisseur de la double couche électrique doit être faible par rapport au rayon de la particule,
- la distribution en taille des particules doit être étroite.

L'équation reliant l'amplitude ESA au potentiel zêta est égale à :  $\zeta = \frac{\text{ESA}\eta}{\varepsilon\Phi\Delta\rho C} G(\alpha)^{-1}$

avec  $\eta$  et  $\varepsilon$  la viscosité et la constante diélectrique du solvant,  $\Phi$  la fraction volumique de solide,  $\Delta\rho$  la différence de densité entre les particules et le liquide,  $C$  la vitesse du son dans la suspension,  $G(\alpha)$  terme correctif complexe, fonction de la fréquence angulaire, du rayon et de la densité des particules, de la viscosité et de la constante diélectrique du solvant.

Toutes les mesures d'acoustophorométrie sont présentées à travers le signal ESA. Le facteur de proportionnalité reliant le signal ESA et le potentiel zêta a été calculé en fonction

des paramètres physiques qui dépendent de la composition des solvants utilisés. Les valeurs de ce facteur sont reportées dans le tableau suivant.

Composition	100% eau	10 % vol. MetOH	10 % vol. PropOH	1 % vol. EtOH	5 % vol. EtOH	10 % vol. EtOH	20 % vol. EtOH
Facteur	10,1	14,0	16,1	11,6	13,1	15,3	21,9

Leurs variations ne justifient pas totalement les différences observées au niveau du signal ESA. En effet, la présence d'alcool a une influence significative sur la valeur du potentiel zêta calculée à partir du signal ESA (fig. 2).

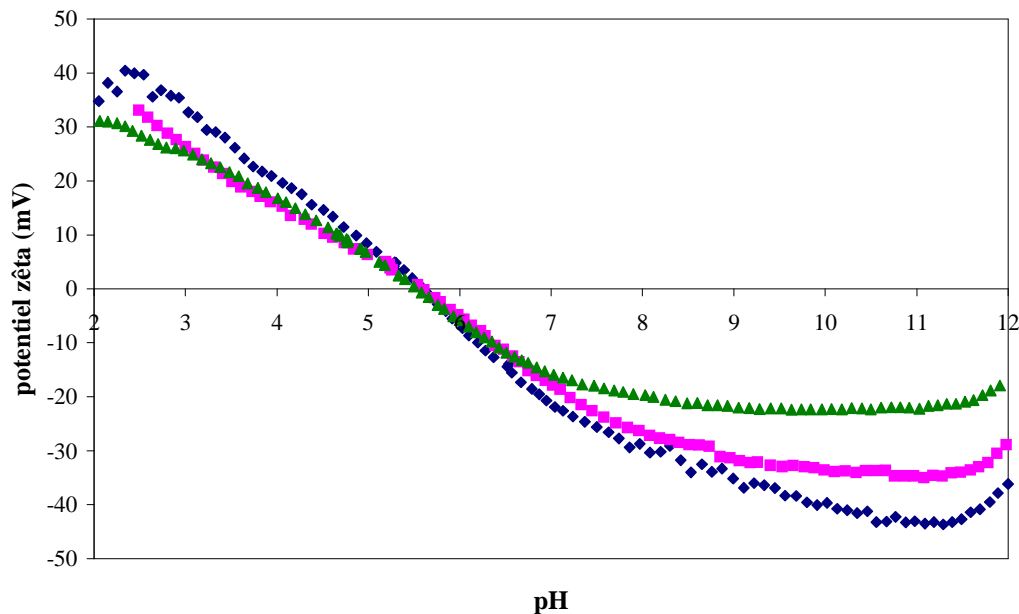


Figure annexe 2 : Représentation en fonction du pH du potentiel zêta de suspensions diluées de TiO<sub>2</sub> (3 % vol.) dans l'eau pure (◆) et avec 10 (◻), 20 (▲) % vol. de EtOH

#### 4) Mesure de la charge de surface des particules

##### 4.1) Principe

La charge nette de surface due aux protons est calculée à partir des expériences de titration. En chaque point de la courbe exprimant le pH en fonction du volume de titrant ajouté, la formule suivante peut être appliquée [Stumm, 1992; Tombacz, 2001] :

$$\sigma_H = \frac{C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{S_a} F \quad (\text{C.m}^{-2})$$

avec  $F$  la constante de Faraday,  $S$  la surface spécifique de la poudre,  $a$  la concentration de poudre dans la suspension,  $C_A$  et  $C_B$  les concentrations, dans la suspension, d'acide et de base ajoutés.

#### 4.2) Procédure expérimentale

Les titrations des suspensions contenant 3 % vol. de  $TiO_2$  et dont la force ionique est fixée avec  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  de  $NaCl$  sont effectuées à l'aide d'un titrimètre Titroline Alpha (Schott Geräte) par ajout de solutions de  $HCl$  et  $NaOH$  à  $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ . Les valeurs des paramètres intervenant dans la formule de la charge de surface sont précisées ci-dessous :

<b>F</b>	<b>S</b>	<b>a</b>	<b><math>C_A</math> (mol.l<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>C_B</math> (mol.l<sup>-1</sup>)</b>
96500 C.mol <sup>-1</sup>	6,75 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	136 g.l <sup>-1</sup>	$(V_A \times 0,1) / V_T$	$(V_B \times 0,1) / V_T$

avec  $V_A$  et  $V_B$  les volumes d'acide et de base ajoutés dans la suspension en ml,  $V_T$  le volume total de suspension en ml.

Au cours de la mesure, la suspension est homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique. Les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- une durée d'agitation de 40 s avant le début de l'analyse,
- un ajout de 0,04 ml de titrant entre chaque mesure de pH,
- une durée de stabilisation du pH de 70 s entre chaque ajout de titrant,
- l'arrêt de l'analyse pour un pH de 3 du côté acide et de 9,5 du côté basique.

La précision de la mesure est de 0,15% sur le volume de titrant versé et de 0,03 sur la valeur du pH.

### 5) Caractérisation rhéologique des suspensions

#### 5.1) Principe [Bergstrom, 1994]

La rhéologie décrit la réponse des matériaux à une contrainte ou à une déformation appliquée. De nombreux matériaux, comme les suspensions concentrées, se caractérisent par une réponse à la fois élastique et visqueuse, c'est-à-dire par un comportement viscoélastique. La viscosité représente quant à elle la résistance au glissement opposée, par deux couches de substance proches l'une de l'autre, à une contrainte appliquée dans leur plan. Plusieurs grandeurs sont à définir :

- contrainte tangentielle  $\sigma$  ( $\text{N.m}^{-2}$ )

La contrainte résultant de l'application de la force  $F$  est égale au rapport de cette force à la surface sur laquelle elle est appliquée :  $\sigma = F/S$

- gradient de vitesse  $\gamma$  ( $\text{s}^{-1}$ )

La vitesse  $V$  du plan supérieur par rapport au plan inférieur permet de définir le gradient de vitesse de déformation. Le fluide se comporte comme une série de couches parallèles dont les vitesses sont proportionnelles à leur distance au plan fixe.

- viscosité dynamique  $\eta$  ( $\text{Pa.s}$ )

La viscosité dynamique est donnée par la relation :  $\eta = d\sigma/d\gamma$ . La corrélation entre le gradient de vitesse et la contrainte tangentielle définissant la capacité d'écoulement d'un fluide est exprimée par une courbe d'écoulement dans laquelle  $\sigma$  est reportée en fonction de  $\gamma$ . Plusieurs comportements peuvent être observés (fig. 3).

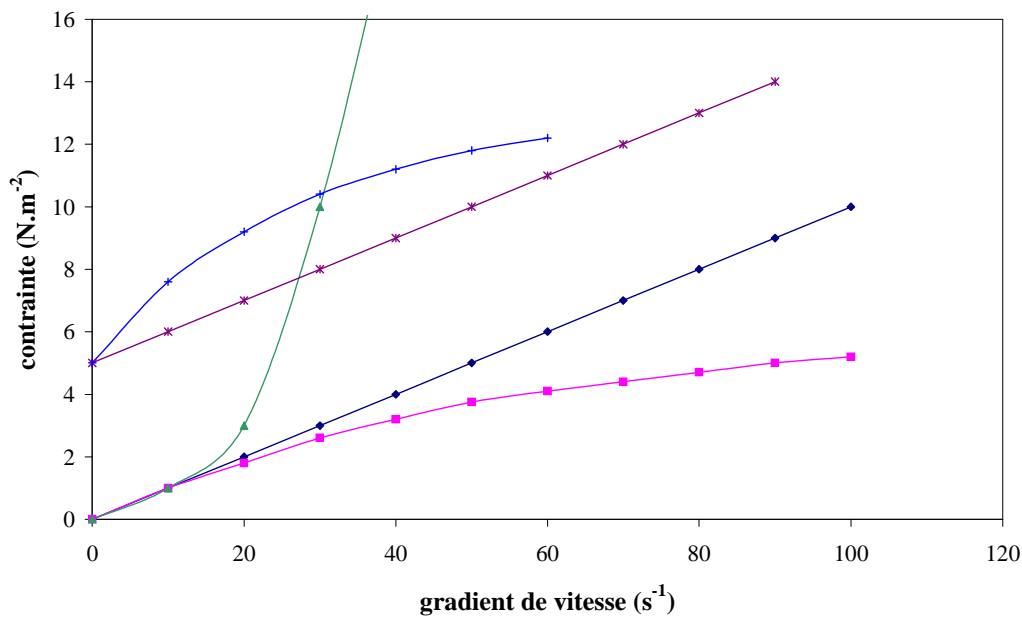


Figure annexe 3 : Différents comportements rhéologiques : newtonien ( $\blacklozenge$ ), fluidifiant ou pseudoplastique ( $\blacksquare$ ), épaississant ( $\blacktriangle$ ), binghamien ( $\ast$ ), plastique non linéaire ( $\blackplus$ )

## 5.2) Protocole expérimental

Les suspensions étudiées présentent une fraction volumique de  $\text{TiO}_2$  de 49 % suffisamment élevée pour nous permettre de mettre en évidence l'influence du pourcentage de dispersant sur les propriétés rhéologiques.

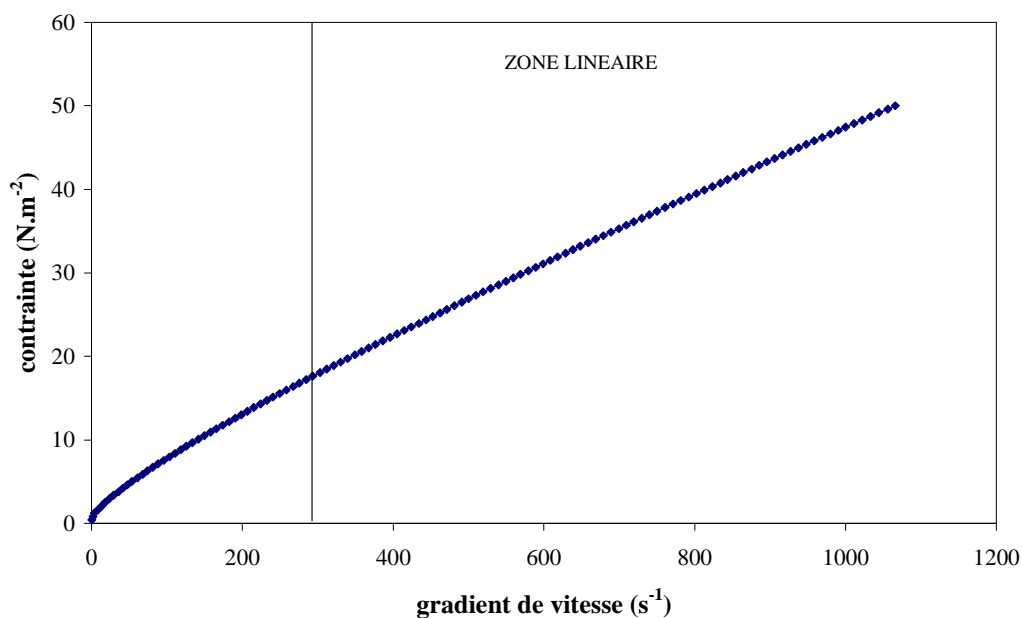
L'appareil utilisé est un rhéomètre à contrainte imposée de marque Carrimed modèle CSL 100 (Rheo, Dorking, Grande-Bretagne). Pour éviter l'évaporation du solvant au cours de

la mesure, un piège à solvant est utilisé. Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été étudiées en mode écoulement et en configuration plan / cône. L'échantillon à analyser est placé dans l'entrefer situé entre la surface du plan fixe et celle du cône rotatif. Cette configuration permet d'obtenir une vitesse de cisaillement uniforme au sein de l'échantillon. Le choix du cône est imposé par la viscosité de l'échantillon. Dans cette étude, le cône utilisé a un diamètre de 4 cm et un angle de 2°, ce qui implique un entrefer de 55  $\mu\text{m}$  et un volume d'échantillon de 0,5 ml. Pour effectuer une mesure correcte, la taille de l'entrefer doit être de 5 à 10 fois supérieure au diamètre des particules de la suspension.

Le rhéomètre applique une contrainte linéaire en fonction du temps et mesure un gradient de vitesse. Il permet donc de déterminer le comportement viscoélastique des suspensions. Le système est thermostaté à 20°C. Les conditions expérimentales suivantes ont été utilisées pour caractériser nos échantillons :

- un temps d'attente de 10 s permet de stabiliser le système après la montée du plan,
- la contrainte croît linéairement pendant 2 minutes pour atteindre une valeur de 50 à 80  $\text{N.m}^{-2}$  suivant la viscosité des suspensions puis décroît jusqu'à revenir à une valeur nulle au bout de 2 minutes.

Les suspensions étudiées ont un comportement rhéologique proche du type pseudoplastique (fig. 4).



**Figure annexe 4 : Exemple de courbe d'écoulement obtenue pour une suspension aqueuse contenant 49 % vol. de  $\text{TiO}_2$  stabilisée avec 0,1% de tiron**

Pour un gradient de vitesse suffisamment élevé, la contrainte croît linéairement avec le gradient de vitesse. Au cours de notre étude, la viscosité représentée est la viscosité dynamique ( $\eta_{\text{dyn}}$ ) mesurée dans la zone linéaire lors de la montée en contrainte. Elle est égale à la pente de la courbe représentant la contrainte  $\sigma$  en fonction du gradient de vitesse  $\gamma$  car dans cette zone, la relation suivante peut être appliquée :

$$\sigma = \gamma \eta_{\text{dyn}} + \sigma_s \quad \text{avec } \sigma_s \text{ une constante.}$$

#### **IV) BIBLIOGRAPHIE**

- [Bergstrom, 1994]** : Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing - Surfactant science series Volume 51 - L. BERGSTROM - *Marcel Dekker Inc. (1994)*
- [O'Brien, 1988]** : Electro-acoustic effects in a dilute suspension of spherical particles - R.W. O'BRIEN - *J. Fluid. Mech.*, **190** 71-86 (1988)
- [Stumm, 1992]** : Chemistry of the solid-water interface – W. STUMM - *Wiley Interscience (1992)*
- [Tombacz, 2001]** : Interfacial acid-base reactions of aluminium oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions. 1. Potentiometric study on the effect of impurity and dissolution of solid phase - E. TOMBACZ, M. SZEKERES - *Langmuir*, **17** 1411-1419 (2001)



## Résumé

Le procédé d'électrophorèse repose sur le déplacement de particules chargées au sein d'une suspension sous l'application d'un champ électrique et leur dépôt sur l'électrode de signe opposé immergée dans le bain électrophorétique. Cette étude concerne la mise en œuvre de cette technique à partir de milieux essentiellement aqueux contenant un faible pourcentage d'éthanol en tant que co-solvant. La dispersion du matériau modèle, le rutile, dans le solvant (eau pure ou mélange eau/éthanol), étape primordiale à l'obtention de dépôts denses et homogènes, a été réalisée à l'aide d'une des trois molécules ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH, tiron et PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>). L'ajout d'éthanol influe sur les propriétés électrocinétiques et rhéologiques des suspensions. Cet effet est attribué à la pénétration des molécules d'alcool dans la couche compacte de Stern, conduisant à un déplacement du plan de glissement à la surface des particules. L'influence de la composition de la suspension et des conditions électriques sur la cinétique de croissance et l'adhérence des dépôts a été étudiée à travers la mesure de la masse déposée. Le tiron et le PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> se sont révélés plus efficaces que (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH pour l'obtention de dépôts de forte cohésion, démontrant que la stabilité des suspensions n'est pas un paramètre suffisant à la mise en œuvre du procédé. Quant à l'ajout d'éthanol, il permet d'augmenter fortement l'adhérence du dépôt sur son substrat par la réduction du phénomène d'électrolyse de l'eau. Par des mesures électrochimiques et électriques, les mécanismes mis en jeu aux électrodes ont été identifiés à travers la compréhension des phénomènes de transfert de charges et de transport de matière ayant lieu lors de l'électrophorèse. Les transferts de charges sont assurés par l'oxydation du tiron libre, de l'eau et de l'éthanol respectivement en quinone, en dioxygène et en aldéhyde. Les dépôts obtenus à partir d'une suspension de formulation optimale sont homogènes. Leur densité relative en cru est élevée (64%) et la distribution en taille des pores est centrée autour de 0,15 µm.

**Mots-clés :** Rutile, milieu aqueux, éthanol, tiron, dispersion, propriétés électrocinétiques, électrophorèse, électrochimie, densité

---

### **Influence of ethanol on dispersion of rutile in aqueous medium - Elaboration of ceramic layers by electrophoretic deposition**

#### *Abstract*

Electrophoretic deposition involves charged particle motion in a suspension by application of an electrical field and deposition on the oppositely-charged electrode, submerged in the electrophoretic bath. This present study deals with the application of this process from essentially water-based media, with a low percentage of ethanol as co-solvent. The dispersion of rutile in the solvent (pure water or mixture water / ethanol), important step to make dense and homogeneous deposits, is made with one of these three molecules ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH, tiron and PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>). Addition of ethanol has influence on electrokinetic and rheological properties of suspensions. This effect is assigned to the presence of ethanol molecules in the Stern compact layer, leading to shift the slipping plane away from the surface of particles. The influence of suspension's composition and electrical conditions on the kinetics of growth and the adherence of deposits is studied by measuring the deposited weight. Tiron and PMAA<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> are more efficient than (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NOH in order to obtain deposits of strong cohesion, showing that stability of suspensions is not a sufficient parameter to the application of the process. Addition of ethanol leads to increase deposit's adherence on its substrate by lowering water electrolysis. By electrochemical and electrical measures, mechanisms at the electrodes are identified through understanding phenomena of charge transfer and matter transport, which are taking place during electrophoretic deposition. Charge transfers are provided by tiron, water and ethanol oxidations respectively into quinone, dioxygen and acetaldehyde. Deposits obtained from suspension of optimal formulation are homogeneous. Their green relative density is high (64%) and pore size distribution is centred around 0.15 µm.

**Key words :** Rutile, aqueous medium, ethanol, tiron, dispersion, electrokinetic properties, electrophoretic deposition, electrochemistry, density

---

Discipline : Sciences des Matériaux Céramiques et des Traitements de Surface

Laboratoire : UMR n°6638 SPCTS 47 à 73 avenue A. Thomas 87065 LIMOGES Cedex



