UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT DE COUCHES ABSORBANTES À BASE DE COMPOSITES Al_2O_3-NiO POUR DES APPLICATIONS EN ÉNERGIE SOLAIRE THERMIQUE

BINTOU OUEDRAOGO

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR

(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)

DÉCEMBRE 2013

© Bintou Ouedraogo, 2013.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

DÉVELOPPEMENT DE COUCHES ABSORBANTES À BASE DE COMPOSITES Al_2O_3-NiO POUR DES APPLICATIONS EN ÉNERGIE SOLAIRE THERMIQUE

présenté par: OUEDRAOGO Bintou

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. TURENNE Sylvain, Ph. D., président

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'état, membre et directeur de recherche

M. MÉNARD David, Ph. D., membre

M. AGBOSSOU Kodjo, Ph. D., membre

DÉDICACE

À la mémoire de mes parents, Karim OUEDRAOGO,

Aoua OUEDRAOGO et Fatimata OUEDRAOGO

Cette thèse est aussi dédicacée à ma fille Christie
Nanawendy Aoua OUEDRAOGO

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, le professeur Oumarou Savadogo, pour m'avoir accueilli dans le Laboratoire des Nouveaux Matériaux pour l'Énergie et l'Électrochimie de l'école Polytechnique de Montréal son laboratoire. Merci de m'avoir confié un projet aussi stimulant et de m'avoir accordé entièrement votre confiance.

Merci d'avoir été bien plus qu'un Directeur de thèse pour moi, j'ai découvert un frère sincère, toujours présent et d'un soutien précieux.

J'exprime toute ma gratitude au Pr Alioune Ouedraogo, Pr Joseph Bathiebo et Pr Jean Koulidiati tous Professeurs titulaires de l'Université de Ouagadougou au Burkina Faso

J'ai toujours trouvé votre porte ouverte et des conseils éclairés auprès de vous. Merci.

Grace à la confiance que vous m'avez témoignée depuis mes premiers pas dans la recherche, j'ai pu mener à bout ce travail

Merci à Farid Bensebaa de m'avoir si bien accueilli au CNRC pour les premiers travaux et de m'avoir généreusement hébergé chez lui durant mon séjour à Ottawa

Merci au professeur Raman Kashyap du département de génie physique pour ces précieux conseils qui m'ont permis de bien réussir mes présentations.

A Carole Massicotte, Éric Duchesne du CM², chaque fois que j'ai été vous consulté, vous m'avez toujours reçu dans la bonne humeur. Merci pour la qualité des travaux effectués, merci pour l'appui et l'encouragement tout au long de cette thèse, merci pour votre confiance.

J'aimerais ´également remercier les professeurs Sylvain Turenne, Kodjo Agbossou et David Menard pour avoir cordialement accepter faire partie du jury. Vos commentaires et suggestions pour améliorer le document sont très appréciés.

Merci au fonds National pour l'Éducation et la Recherche (FONER) du Burkina Faso et à la Fondation Roaster du Canada pour leur soutien financier

Merci à mes compagnons de laboratoire: Kentaro, Lina, Eric, Ali, Seyed et Majid pour avoir créé un cadre de travail et de collaboration des plus agréables.

Finalement, merci à ma famille et amis pour leur soutien constant. Plus personnellement, je remercie mon époux Noufou qui a toujours cru en moi et m'a apporté sans relâche son soutien durant ces années. Un merci tout spécial à mes amis Mme Savadogo Djeneba, Mme Diakio Yvette, Mr Lompo Ounteni pour leurs soutiens inconditionnels durant ces quatre années.

RÉSUMÉ

Une conversion efficace du rayonnement solaire en chaleur utile est caractérisée par la capacité du dispositif de conversion solaire à capter et absorber la plus grande quantité du rayonnement solaire tout en minimisant les pertes par émission thermique. Les performances d'un capteur solaire dépendent de plusieurs paramètres dont les procédés d'élaborations, les propriétés optiques et thermiques des matériaux utilisés. Divers procédés d'élaborations sont employés et des revêtements de composite sont largement étudiés dans le but d'améliorer les rendements et en raison de l'intérêt accru pour le développement et l'utilisation efficace des sources d'énergie renouvelables. Cependant les rendements thermiques des capteurs solaires restent faible (~ 40 %) par rapport aux rendements optiques (~ 80 %) et doivent être améliorés. De plus leurs durabilités doivent être prises en compte car les performances thermiques et chimiques de certains capteurs solaires sur le marché sont médiocres dû à la qualité des matériaux utilisés.

L'objectif principal de cette thèse était de développer des couches absorbantes à base de composites d'alumine et d'oxyde de nickel dans le but d'améliorer les performances optiques et thermiques et éventuellement la durabilité des technologies de conversion de l'énergie solaire en chaleur et/ou électricité. Ces couches absorbantes non émissives ont été développées par la technique de dépôt électrophorétique (EPD) en dispersant des nanoparticules d'oxyde de nickel (NiO) dans une matrice d'alumine (Al_2O_3) sur des substrats en nickel (Ni), aluminium (Al) et acier inoxydable (SS).

L'EPD est basée sur la migration des particules chargées en suspension dans un milieu fluide sous l'influence d'un champ électrique (l'électrophorèse) et la formation du dépôt sur l'électrode de signe contraire à leur charge (dépôt). Les études des mécanismes d'apparition des charges (les particules ne migreront que si elles possèdent une charge suffisante) et de stabilité de la suspension seule une suspension parfaitement stable permet d'obtenir des dépôts de microstructures denses et homogènes) sont des étapes primordiales pour toute expérience d'électrophorèse.

***Le mécanisme d'apparition des charges électriques**:* La surface des particules d'oxydes dans l'air se couvre généralement par des groupes hydroxyles amphotères (H^+ et OH^-). Ces particules en suspension dans un solvant subissent une réaction avec les ions du solvant, et la charge de surface formée autour des particules peut être positive ou négative selon la valeur du pH de la suspension.

***Le mécanisme de stabilité de la suspension**:* La présence des charges de surface autour des particules entraîne la formation d'une atmosphère ionique appelée «double couche» (couche de Stern et couche diffuse). La mesure expérimentale du potentiel à la limite de la couche de Stern donne la valeur du potentiel zêta des particules et permet de prédire la stabilité d'une suspension.

Le premier modèle utilisé pour décrire le processus de l'EPD est attribué à Hamaker [1] qui proposa que la masse déposée par unité de surface soit proportionnelle aux paramètres liés aux propriétés de stabilité de la suspension dont la concentration et la mobilité électrophorétique des particules et aux paramètres liés aux conditions physiques et électriques fixées du dépôt dont la tension et le temps de dépôt. La mobilité électrophorétique (vitesse des particules) est proportionnelle au potentiel zêta et à certains paramètres liés au solvant dont la permittivité et la viscosité. Le solvant a donc une influence directe sur la masse déposée et doit être judicieusement choisi. En EPD, les solvants aqueux (l'eau) et organiques (l'éthanol) sont utilisés. L'eau offre une bonne stabilité et une cinétique de dépôt rapide mais l'électrolyse de l'eau qui accompagne interfère avec les qualités des films déposés [2]. Les solvants organiques comme l'éthanol ont l'avantage d'une densité élevée et conductivité appropriée [3, 4]; cependant la charge électrique sur les particules dans ces solvants est extrêmement faible si bien qu'une suspension stable s'obtient difficilement pour le dépôt des poudres d'oxydes [5].

Dans la première étape de notre étude et dans le but d'atteindre notre objectif global, nous avons jugé nécessaire d'expérimenter deux solvants dont l'éthanol pur et le mélange éthanol-eau. Des films monolithiques de Al_2O_3 et NiO ont été déposés sur du Ni par l'EPD à partir des suspensions de l'éthanol pur et du mélange éthanol-eau, stabilisées avec de l'acide acétique afin de déterminer les paramètres optimums de stabilité et de dépôts de chaque poudre, conditions nécessaires pour synthétiser leurs composites. Les résultats ont montré les microstructures des dépôts d'Al_2O_3 et de NiO homogènes; aussi leurs masses déposées ont augmentées linéairement avec les temps de dépôt et les tensions appliquées en accord avec la loi de Hamaker. Cependant l'étude de comparaison des suspensions a montré le mélange éthanol-eau plus avantageux pour Al_2O_3 et NiO en termes de suspension plus stable, de mobilité électrophorétique plus élevée et des dépôts plus denses et homogènes. C'est donc tout naturellement que ce solvant a été retenu pour la suite de nos travaux. De plus dans ce solvant, à faible pH les particules d'Al_2O_3 et de NiO étaient chargées positivement et les valeurs de leur mobilité électrophorétique étaient proches. Ces résultats ont été très

intéressants pour la suite de nos travaux, car une condition nécessaire pour commander le processus de dépôt des composites de particules à partir du mélange de deux poudres est la même mobilité électrophorétique des deux constituants dans la suspension.

Dans la seconde étape de notre étude, des composites de particules de Al_2O_3-NiO contenant 0 à 100 % de NiO ont été fabriqués à partir du mélange des poudres et de l'éthanol-eau en ajustant les paramètres optimums précédents. Tous les films ont été déposés sur la cathode et leurs épaisseurs pouvaient être contrôlées en ajustant la teneur en NiO, le temps de dépôt ou le potentiel de déposition. Ce qui illustre clairement l'avantage de l'EPD pour la synthèse des composites de Al_2O_3-NiO. Les microstructures ont montré les particules de NiO uniformément dispersées dans la matrice d'Al_2O_3. La distribution devenait plus symétrique avec l'augmentation de NiO, formant une matrice interconnectée qui inhibe ainsi la croissance des grains d'Al_2O_3 et suscite l'intérêt d'étudier la relation microstructure et propriétés mécaniques. Une augmentation de la tension électrique au-delà de 150 V a engendré des microstructures poreuses et une réduction des masses déposées à NiO $\leq$ 40 %, probablement due à la formation du spinelle $NiAl_2O_4$ révélée par XRD.

Dans la troisième étape de notre étude, nous avons étudié les influences de la teneur en NiO, des températures de frittage et des tensions appliquées sur les densités, les propriétés mécaniques et électriques de ces composites. Les résultats ont révélé que contrairement à l'Al_2O_3 monolithique, l'ajout de nanoparticules de NiO $\geq$ 50 % a favorisé le frittage des revêtements à des températures relativement moyennes et une augmentation sensible des densités, des conductivités électriques ainsi que la ténacité des dépôts. La micro-dureté a été trouvé inversement dépendante de la ténacité.

Dans la dernière étape de notre thèse, nous avons caractérisé les propriétés optiques et thermiques des composites de Al_2O_3-NiO contenant 60 à 85 % NiO sur des substrats en Ni, Al et SS. Leurs coefficients d'absorptions solaires et émissivités thermiques ont été déterminés et comparés à partir des mesures de réflectances dans le spectre solaire et dans l'infrarouge respectivement. Les influences du choix du substrat, de la teneur en NiO, des températures de frittage, des tensions électriques et les durées de dépôts sur les propriétés sélectives ont été étudiées et comparées. Les tests de durabilité et de stabilités thermiques ont été effectués. Les résultats expérimentaux de tous ces travaux présentés dans les chapitres V, VI, VII et VIII font l'objet des articles publiés et soumis.

ABSTRACT

Efficient conversion of solar radiation into useful heat is characterized by the ability of the thermal solar conversion systems to capture and absorb the largest amount of solar radiation while minimizing losses by thermal emission. The solar collector performances depend on several parameters such as the elaboration processes, the optical and thermal properties of materials.

Various elaborations methods are employed and the composite coatings based on various materials are widely studied in order to improve yields. This is due to the increased interest in the development and efficient use of renewable energy sources. However, thermal efficiency of solar collectors is low (~ 40 %) compared to optical yields (~ 80 %). These efficiencies, in particular the thermal one, should be significantly improved. In addition their durability should be taken into account, because the thermal and chemical performance of some solar collector on the market are middling due to the poor quality of the materials which are used.

The main objective of this study is to develop layers absorbents based on composites of alumina and nickel oxide in order to improve the optical and thermal performance and possibly the sustainability of the solar energy conversion technologies into heat and / or electricity. The layers have been developed using electrophoretic deposition technique (EPD) of dispersed nickel oxide (NiO) nanoparticles in alumina (Al_2O_3) matrix on nickel (Ni), aluminum (Al) or stainless steel (SS) substrates.

EPD process is based on migration of charged particles suspended in a fluid medium under the influence of an electric field (electrophoresis process) and the formation of deposit onto the oppositely charged electrode (deposition process). The mechanism studies of charges appearance and the suspension stability are primordial for any electrophoresis experience. Effectively, it is important to determine these aspects because the particles in suspension migrate only if they carry sufficient charge and only a very stable suspension is able to produce uniform deposits with high microstructural homogeneity.

Mechanism of creating the charge on particles surface: Oxide particle surfaces in air are usually covered by amphoteric hydroxyl groups. These suffer reaction with the H^+/or OH^- of a suspension

liquid, which ion depending on the suspension pH and depending on pH, the particles surface charge can be positive or negative.

Mechanism of suspension stability: The presence of this surface charge around particles leads to the formation of the ionic atmosphere called the double-layer (Stern and diffuse layer). The measure of the potential at boundary of the Stern layer gives the value of the particles zeta potential is the magnitude characteristic of the state of particles surface charge. The particles zeta potential measurement could predict the stability of the suspension (high zeta potential is the sign of a suspension stability).

The first model used to describe EPD process is attributed to Hamaker [1] who proposed that, the deposited mass per unit area is proportional to the parameters related to the suspension stability properties, which are the suspension concentration and the electrophoretic mobility and those related to the physical and electrical fixed conditions of the deposition which the applied electric field strength and the deposition time. Electrophoretic mobility is proportional to the parameters related to the zeta potential and some parameters related to the solvent properties which the permittivity and the viscosity. The solvent has therefore a direct influence on the deposited mass and must be carefully chosen. Usually in EPD, organic (ethanol) and aqueous (water) solvents are used. Water is benefic because it provides a good stability and a fast kinetic but the disadvantages of electrolysis interferes with the quality of the film deposited [2]. Organic solvents (ethanol) have the advantage of high density and appropriate conductivity [3, 4]. However, the electric charge on the particles in these solvents is very low so that it's difficultly to obtain a stable suspension for oxide powders deposition [5].

In the first step of our study and in order to achieve our overall aim, we found it necessary to experiment two solvents whose pure ethanol and mixture ethanol-water. Monolithic Al_2O_3 and NiO films were deposited separately on Ni substrate by EPD from pure ethanol and mixture ethanol-water suspensions, stabilized with acetic acid in order to determine the optimum parameters of stability and deposits of each powder. However it was found from these studies that ethanol-water was more advantageous than pure ethanol for the electrophoretic deposition of Al_2O_3 and NiO suspensions. This was due to the higher stability and electrophoretic mobility of the powders suspension in this solvent than in pure ethanol. Denser and more homogeneous deposits are also

obtained with the ethanol-water solvent than in ethanol. Furthermore the Al_2O_3 and NiO particles were positive electrical charges and their electrophoretic motilities are similar in this solvent. Accordingly the ethanol-water solvent will be used in the following works of this thesis to optimize the EPD deposition of the Al_2O_3-NiO composites. Therefore these results are very useful for a proper achievement of the following works of the thesis. In particular the similar electrophoretic mobility of Al_2O_3 and NiO particles obtained in the ethanol-water solvent made possible these studies.

In the second step of our study, Al_2O_3-NiO composite containing 0 to 100 % NiO have been fabricated from the mixture powder in ethanol-water suspensions by adjusting the previous optimum parameters. All films were deposited on the cathode and theirs thickness could be controlled by adjusting the NiO content and the deposition time. Our experimental results illustrated clearly the advantage of EPD for the synthesis of Al_2O_3-NiO composites. The microstructures showed that the NiO particles were uniformly dispersed in the matrix of Al_2O_3. If the NiO content increases the particles distribution becomes more symmetrical, forming an interconnected matrix which inhibit Al_2O_3 grain growth. These different aspects spark our interest to study the relationship between the microstructures of the Al_2O_3-NiO composites and their mechanical properties. It was found that increasing the voltage beyond 150 V have generated the porous microstructures and reduced the deposited yield at NiO $\leq$ 40 %, probably due to the formation of spinel $NiAl_2O_4$ revealed by the XRD analysis.

In the third step of our study, we investigated the effects of NiO content, the sintering temperature and the applied voltage on the relative density, mechanical and electrical properties of these composites. The results revealed that, in contrast to the dense monolithic Al_2O_3, the addition of NiO $\geq$ 50 % nanoparticles has promoted sintering of composite coatings at relatively medium temperatures and a marked increment in the density, electrical conductivity and toughness of deposits. The micro-hardness was found inversely dependent of fracture toughness.

In the last step of our work, we have characterized the optical and thermal properties of Al_2O_3-NiO composites containing 60-85 % NiO on Ni, Al and stainless steel substrates. The comparison of their coefficients of solar absorption and thermal emissivity was determined using reflectance measurements in the solar spectrum and in infrared respectively. The effects of the nature of the

substrate, the NiO content, the sintering temperature, the applied voltage of the EPD process and the deposition times on the optical properties of the fabricated composites were studied and analyzed. Durability and thermal stability tests were performed. These various aspects studied in this thesis are presented in chapters V, VI, VII and VIII as four articles published or submitted.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ VI

ABSTRACT IX

TABLE DES MATIÈRES XIII

LISTE DES TABLEAUX XX

LISTE DES FIGURES XXII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XXVII

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I -REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE 3

I.1 Les capteurs solaires 3

I.1.1 Les capteurs solaires plats 3

I.1.2 Les capteurs solaires à concentrations 4

I.1.3 Les composants d'un capteur solaire 5

I.1.4 Utilisation des capteurs solaires thermiques au Canada 6

I.1.5 Principe de fonctionnement d'un capteur solaire vitré 7

I.2 Problématique 11

I.2.1 Nécessité d'améliorer les rendements des capteurs solaires 11

I.2.2 Intérêts des revêtements des surfaces métalliques 14

I.2.3 Motivation de la thèse 15

I.3 Objectif de la thèse 17

I.4 Originalité du travail 17

I.5 Avantages de l'EPD 18

I.6 Structure de la thèse 18

CHAPITRE II - DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEPÔT 20

II.1 Les procédés de dépôts des couches minces 20

II.1.1 Les Procédés physiques 20

II.1.1.1 Évaporation 20

II.1.1.2 Pulvérisation 21

II.1.1.3 Dépôt par projection thermique 22

II.1.2 Les procédés chimiques et électrochimiques 22

II.1.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur 22

II.1.2.2 Dépôt par couches atomiques 23

II.1.2.3 Dépôt électrochimique en phase vapeur 23

II.1.2.4 Le procédé sol-gel 24

II.1.2.5 Sérigraphie 24

II.2 Technique de depot électrophorétique 25

II.2.1 Principe de l'EPD 25

II.2.2 Mécanisme d'apparition des charges électriques 26

II.2.3 Phénomène de stabilité de la suspension 27

II.2.3.1 La double couche électrique et le potentiel zêta 27

II.2.3.2 La théorie de DLVO 30

II.2.4 Cinétique de dépôt 34

II.2.4.1 Relation de Hamaker 34

II.2.4.2 Limite de la relation de Hamaker 36

II.2.4.3 Relation de Sarkar et Nicholson 36

CHAPITRE III - MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE DE LA THÈSE 38

III.1 Matériaux et équipements utilisés 38

III.1.1 Les matériaux utilisés 38

III.1.1.1 L'alumine et l'oxyde de nickel 38

III.1.1.2 Taille des particules 39

III.1.1.3 Caractérisation des poudres par diffraction laser 39

III.1.1.4 Diagramme de phase de NiO et Al_2O_3 43

III.1.1.5 Les substrats 44

III.1.1.6 Les solvants 45

III.1.1.7 Les additifs 47

III.1.2 Équipements et appareils utilisés 47

III.2 Procédure expérimentale 48

III.2.1 Nettoyage des substrats 49

III.2.2 Élaboration des couches minces 49

III.2.2.1 Préparation et caractérisation de la suspension 49

III.2.2.2 Formation des dépôts 50

III.2.3 Séchage 52

III.2.4 Étude de la cinétique 52

III.2.4.1 Détermination de la masse des dépôts 52

III.2.4.2 Détermination de la densité des dépôts 53

III.2.5 Traitement thermique 53

III.2.6 Caractérisation des échantillons élaborés 54

III.2.6.1 Caractérisation physico-chimique 55

III.2.6.1.1 MEB et XRD 55

III.2.6.1.2 Mesure des conductivités électriques 57

III.2.6.2 Caractérisation mécanique 58

III.2.6.3 Caractérisation optique et thermique 59

CHAPITRE IV - ORGANISATION DES ARTICLES ET STRUCTURE DE LA THÈSE 61

CHAPITRE V – ARTICLE 1: ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF ALUMINA AND NICKEL OXIDE PARTICLES 63

V.1 Abstract 63

V.2 Introduction 64

V.3 Experimental 67

V.3.1 Materials 67

V.3.1.1 Dispersed phase 67

V.3.1.2 Solvents 68

V.3.1.3 Suspensions preparation 69

V.3.1.4 Substrates 70

V.3.2 Characterization of the deposition 70

V.4 Results and discussion 71

V.4.1 The effect of solvents on suspensions conductivity, zeta-potential and electrophoretic mobility 71

V.4.2 The effect of solvents and the deposition parameters on the weight gain and microstructure 73

V.5 Conclusion 82

V.6 Acknowledgement 82

CHAPITRE VI – ARTICLE 2: ELECTROPHORETIC DEPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF AL_2O_3-NIO COMPOSITE MATERIALS 83

VI.1 Abstract 83

VI.2 Introduction 84

VI.3 Experimental 86

VI.3.1 Material and suspensions preparation and characterization 86

VI.3.2 EPD deposition parameters and sample characterization 87

VI.4 Results and discussion 88

VI.4.1 Particle size 88

VI.4.2 Effect of nickel oxide content on composite 90

VI.4.2.1 The effect of NiO content on composite weight gain 90

VI.4.2.2 The effect of NiO content on composite crystallite size and orientation 92

VI.4.2.3 The effect of NiO content on composite microstructure and composition 98

VI.4.3 The effect of sintering temperature on composite 102

VI.4.3.1 The effect of sintering temperature on composite crystallite size and orientation 102

VI.4.3.2 The effect of sintering temperature on composite microstructure 105

VI.4.4 The effect of the applied voltage on composite weight gain and microstructure 106

VI.5 Conclusion 107

CHAPITRE VII – ARTICLE 3: EFFECTS OF THE NIO CONTENT ON THE DENSITY, ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF AL_2O_3-NIO COMPOSITE PARTICLES FABRICATED BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION 109

VII.1 Abstract 109

VII.2 Introduction 110

VII.3 Experimental details 111

VII.3.1 Reactif material stability and proprieties 111

VII.3.2 EPD deposition parameters and sample characterization 112

VII.4 Results and discussion 113

VII.4.1 The effect of NiO content on composites microstructure, relative densities, and properties 113

VII.4.2 The effect of sintering temperature on the relative densities microstructure and properties of composites 121

VII.4.3 The effect of applied voltage on composite relative densities and properties 124

VII.5 Conclusion 127

CHAPITRE VIII – ARTICLE 4: FABRICATION OF AL_2O_3-NIO COMPOSITE FILMS BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION FOR SOLAR SELECTIVE ABSORBER 128

VIII.1 Abstract 128

VIII.2 Introduction 129

VIII.3 Experimental 135

VIII.3.1 Suspension preparation and deposition characteristic 135

VIII.3.2 Substrate 136

VIII.3.3 Characterization technique 136

VIII.4 Results and discussion 137

VIII.4.1 Effect of NiO content on composite structure and selectivity 137

VIII.4.2 Effect of heat treatment on the spectral selectivity 142

VIII.4.3 Effect of deposition time and applied voltage on the spectral selectivity 144

VIII.4.4 Long-time thermal stability and degradation tests 147

VIII.4.4.1 Long term thermal stability test and ‘Performance Criterion’ 148

VIII.4.4.2 Degradation tests 149

VIII.5 Conclusion 151

CHAPITRE IX - DISCUSSION GENERALE 152

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 157

REFERENCES 162

ANNEXE I : ÉQUIPEMENTS UTILISÉS POUR LES DÉPÔTS DES COUCHES ABSORBANTES 171

ANNEXE II : ÉQUIPEMENTS UTILISÉS POUR LES CARACTÉRISATIONS DES COUCHES ABSORBANTÉES ÉLABORÉES. 173

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Répartition des applications du chauffage solaire au Canada 7

Tableau I-2: Répartition des exportations des capteurs solaires plats du Canada.....7

Tableau I-3: Revêtements de capteurs thermiques les plus fréquents dans la littérature.....15

Tableau II-1: Caractérisation de stabilité d'une suspension en fonction du potentiel zêta. 30

Tableau III-1: Caractéristiques de la poudre d'alumine.....41

Tableau III-2: Caractéristiques de la nanopoudre d'oxyde de nickel.....41

Tableau III-3: Les phases d'Al_2O_3-NiO formées selon le pourcentage de NiO et pour une température de frittage inférieure à 1700 °C.....43

Tableau III-4: Propriétés physiques générales des matériaux.....45

Tableau III-5: Caractéristiques physico-chimique des solvants utilisés 47

Table V-1: Properties of alumina powder.....67

Table V-2: Properties of nickel (II) oxide nanopowder 68

Table V-3: Physicochemical properties of solvents used.....68

Table V-4: Properties of suspensions used for electrophoretic deposition (pH =3) 69

TableVI-1: Characterization of suspensions used for electrophoretic deposition.....87

Table VI-2: LS Particle Size Analyzer.....90

Table VI-3: Experimental XRD data of NiO nanopowder 94

Table VI-4: Experimental XRD data of Al_2O_3 powder.....95

Table VIII-1 Performance comparison between some spectrally selective absorbers based on NiO and Al_2O_3.....131

TableVIII-2: Characterization of the suspensions used for the electrophoretic deposition of the particle composite 135

TableVIII-3: Normal solar absorbance, thermal emittance and performance criterion values of accelerated life time of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content coated at 150 V for 15 min on Al substrate after constant temperature tests were performed by annealing the sample at 300 ^{0}C, 500 ^{0}C and 700 ^{0}C for 75 h in air 149

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Représentation schématique de quelques capteurs non concentrés 4

Figure I-2: Présentation schématique des capteurs solaires à concentration 5

Figure I-3: Schémas de bilan énergétique d'un capteur solaire 8

Figure I-4: Évolution des pertes d'un capteur en fonction de la différence de température 10

Figure II-1: Quelques procédés de dépôt de couches minces 20

Figure II-2: Schéma et photo de processus de CVD 23

Figure II-3: Les procédés sol-gel: disque tournant (a) et trempage (b).....24

Figure II-4: Schéma illustrant la chimisorption de l'eau et à la surface d'un oxyde métallique ..27

Figure II-5: Formation des couches de solvatation et mesure du potentiel zêta 29

Figure II-6: Diagramme de l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules.....32

Figure III-1: Répartition granulométrique de la poudre d'alumine dispersée dans l'eau distillée.42

Figure III-2: XRD sous incidence 2 thêta des poudres de NiO (a) d'alumine (b) 42

Figure III-3: Images obtenues par MEB des poudres d'Al_2O_3 (a) et de NiO (b).....43

Figure III-4: Diagramme binaire d'Al_2O_3-NiO.....44

Figure III-5: Organigramme de la procédure expérimentale 48

Figure III-6: Schéma illustrant le mode opératoire pour réaliser une suspension stable. 50

Figure III-7: Schéma (a) et Photos (b) illustrant les paramètres des dépôts. 51

Figure III-8: Photographie des composites d'alumine au NiO à des teneurs de NiO variables.....52

Figure III-9: Schéma d'un cycle de traitement thermique 54

Figure III-10: Micrographies d' Al_2O_3-NiO contenant 0; 25 et 100% de NiO. 56

Figure III-11: Spectre d' Al_2O_3-NiO contenant 50 % de NiO. 56

Figure III-12: XRD d'Al_2O_3-NiO contenant 0 et 35 % de NiO 57

Figure III-13: Schéma (a) et photo (b) de la méthode des quatre pointe 58

Figure III-14: Représentation schématique d'une empreinte d'indentation Vickers 59

Figure V-1: The dielectric constant of mixture ethanol-water as function of percentage of water69

Figure V-2: Experimental Setup of EPD.....71

Figure V-3: Zeta-potential (a), electrophoretic mobility (b) and suspension conductivity (c) for Al_2O_3 and NiO in ethanol and ethanol-water versus pH. 73

Figure V-4: Weight gain and conductivity of Al_2O_3 and NiO in ethanol (a) and ethanol-water (b) as a function of deposition time. 75

FigureV-5: Weight gain of Al_2O_3 (a) and NiO (b) in ethanol and ethanol-water as a function of applied voltage. 76

Figure V-6: SEM micrographs of Al_2O_3 films deposited at different applied voltage 77

Figure V-7: SEM micrographs for NiO films deposited at different voltage 78

Figure V-8: Current (a) and applied voltage (b and c) of Al_2O_3 and NiO in ethanol and ethanol-water as function of deposition time 79

Figure V-9: E-calculated of Al_2O_3 and NiO in ethanol (a) and ethanol-water (b) as function of deposition time 80

Figure V-10: The deposition rate and electrical conductivity of Al_2O_3 and NiO in ethanol-water as a function of the number of deposition 81

Figure V-11: Electrical conductivity of Al_2O_3 and NiO in ethanol-water as function of the deposition rate. 81

Figure VI-1: Experimental Setup of EPD 88

Figure VI-2: Particle size distribution of Al_2O_3 ((a) and (b)) and mixture Al_2O_3-NiO (c) powder dispersed in de-ionized water. 89

Figure VI-3: Weight gain of Al_2O_3-NiO composite deposited at 150 V as a function of the deposition time (a) and NiO content (b).....92

Figure VI-4: XRD patterns of Al_2O_3 (b) and NiO (a) powders 95

Figure VI-5: XRD patterns of Al_2O_3-NiO with varying NiO content. Peaks marked as A correspond to Al_2O_3 crystallites, N to NiO and S to $NiAl_2O_4$ crystallites. 97

Figure VI-6: The composite average crystallite size as function of the NiO content. 97

FigureVI-7: SEM images of Al_2O_3-NiO deposits containing 0 to 100 % of NiO. NiO appears as light grey. 100

Figure VI-8: Energy dispersive spectrum of Al_2O_3-NiO composites sintering at 1000 ºC 101

Figure VI-9: XRD patterns of Al_2O_3-NiO with 25 (a), 40 (b) and 70 % (c) of NiO as function of the sintered temperature. Peaks marked A correspond to Al_2O_3, N to NiO and S to $NiAl_2O_4$ 103

Figure VI-10: The crystallite size (a, b and c) and the Average crystallite size (d) as function of the sintering temperature and the NiO content. 104

Figure VI-11: SEM micrograph of Al_2O_3-40 % NiO composites sintered at 700 ºC (a), 1000 ºC (b), 1250 ºC (c) 105

FigureVI-12: The deposition weight gain of composite with variable NiO as function of applied voltage 107

Figure VI-13: SEM picture of the Al2O3-40 % NiO deposits at different applied voltage. 107

Figure VII-1: XRD patterns of Al_2O_3-NiO as function of NiO content. Peaks marked as A correspond to Al2O3 crystallites, N to NiO and S to $NiAl_2O_4$ crystallites. 117

Figure VII-2: Variation of relative density (a) and electrical conductivity (b) with NiO content. 118

Figure VII-3: The fracture toughness and the Vickers hardness as function of NiO content. 118

Figure VII-4: SEM micrographs of Al_2O_3-NiO composite with different NiO (bright phase being NiO). 119

Figure VII-5: SEM micrographs showing the crack propagation from composites with different NiO content 121

Figure VII-6: Variation of relative density (a) and electrical conductivity (b) as functions of sintering temperature and NiO contents. 123

Figure VII-7: The hardness (a) and the fracture toughness (b) at different NiO content as function of sintered temperature. 124

Figure VII-8: The relative density (a) and electrical conductivity (b) at variable NiO as functions of the applied voltage 125

Figure VII-9: The hardness (a) and the fracture toughness (b) at different NiO content as functions of the applied voltage. 126

Figure VIII-1: Experimental Setup of EPD 132

Figure VIII-2: Solar spectral irradiance for AM1.5 and blackbody radiation spectra calculated from Planck's law for three different temperatures 132

FigureVIII-3: Effect of NiO content on crystallite of Al_2O_3-NiO. N correspond to NiO and S to $NiAl_2O_4$ crystallites 138

FigureVIII-4: Effect of NiO content on the microstructure Al_2O_3- NiO. NiO appears as light gray 138

FigureVIII-5: Energy dispersive spectrum of Al_2O_3-NiO composites deposited on SS (a), Ni (b) and Al (c) substrates. 139

Figure VIII-6: Variation of the spectral reflectance with the NiO content of the Al_2O_3-NiO composite deposited on Al, Ni and Stainless Steel substrates 141

Figure VIII-7: Variation of the solar absorbance and thermal emittance with the NiO content of the Al_2O_3-NiO composite deposited on Al, Ni and Stainless Steel substrate 142

Figure VIII-8: Variation of the solar selectivity calculated as $\alpha_{sol}/\varepsilon_{ther}$ with the NiO content of the Al_2O_3 -NiO composite deposited on Al, Ni and Stainless Steel substrates 142

Figure VIII-9: Variation of the spectral reflectance with the wavelength for various temperatures of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content 143

Figure VIII-10: Variation of the solar absorbance and thermal emittance with the temperature of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content.....144

Figure VIII-11: Variation of the figure of merit calculated as $\alpha_{sol}/\varepsilon_{ther}$ with the temperature of the heat treatment of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content.....144

Figure VIII-12: Variation of the solar absorbance and the thermal emittance with the coating time of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content 146

Figure VIII-13: Microstructures of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content coated at various times 146

Figure VIII-14: Variation of the solar absorbance and the thermal emittance with the applied voltage of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content.....147

Figure VIII-15: Microstructures of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content coated at various applied voltages.....147

Figure VIII-16: Variation of the reflectance vs wavelength of the Al_2O_3-NiO content composite fabricated with 70 % NiO coated at 150 V for 15 min on Al substrate before and after their outdoor exposure for eight months (November to July) in the Montreal weather.....150

Figure VIII-17: Variation of the reflectance vs wavelength of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO and coated at 150 V for 15 min on Al substrate before and after their immersion in sulfuric acid for 7 hours. 150

Figure annexe-1: Photos illustrant les différents équipements utilisés pour préparer et caractériser les suspensions 171

Figure annexe-2: Illustration du montage expérimental permettant du montage expérimental permettant les dépôts des films 172

Figure annexe-3: Illustration des montages expérimentaux utilisés pour les mesures des conductivités électriques 173

Figure annexe-4: Photos illustrant les équipements utilisés pour les caractérisations des échantillons.....174

Figure annexe-5: Photo d'un four utilisé pour les traitements thermiques 176

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Sigles

A Surface du capteur [m²]

A_H Constant de Hamaker [ ]

AM Air mass [ ]

C Concentration de la suspension [ ]

Ci Concentration de l'espèce i [ ]

Co Concentration initiale [ ]

C Longueur de la fissure [mm]

D Diamètre des particules [m]

d Distance entre les deux électrodes [m]

E Champ électrique [V. m^{-1}]

G Flux solaire incident [W. m^{-2}]

H Facteur de conduction-convection [W. m^{-2}.K^{-1}]

Hv Vickers hardness [GPa]

I Courant électrique [A]

K Paramètre cinétique [ ]

K_{lC} La ténacité [MPa.$m^{1/2}$]

m Masse déposée [kg]

m_o Masse initiale de la suspension [kg]

ni Nombre de particules par unité de volume [ ]

P indentation [N]

Qu Puissance utile [W]

R Distance centre à centre des particules [m]

r Rayon d'une particule [m]

S Surface de dépôt [m²]

T Température [°C]

t Temps [s]

U Tension électrique appliquée [V]

V Volume de la suspension [m^3]

V_d Volume de dépôt [m^3]

X Facteur de concentration pour les capteurs à concentration [ ].

Symboles Grecs

α_{sol} Coefficient d'absorption solaire [ ]

ε_{ther} Coefficient d'emittance thermique [ ]

ε_s Constant diélectrique de la suspension [ ]

ε_0 Constant diélectrique du vide [ ]

e Charge de l'électron [C]

λ Longueur d'onde [nm]

ρ Masse volumique [kg|cm^3]

ζ Potentiel zêta [mV].

η_{Cap} Rendement de conversion d'un capteur solaire [ ].

η viscosité du solvant [Pa.s]

Ip Distribution de Plank du corps noir [ ]

I_{sol} L'irradiation solaire normal direct [ ]

k Constant de Boltzmann [$W.m^{-2}.K^{-4}$]

K^{-1} Longueur de Debye [m]

λ Longueur d'onde [m]

λt Conductivité thermique [W/m.K]

μe Mobilité électrophorétique [$m^2(V.s)^{-1}$]

Na Nombre d'Avogadro [mol^{-1}]

σ Conductivité de la suspension [μS/cm]

τ Facteur de transmission du vitrage [ ]

R Réflectance spectrale [ ]

Abréviations

Al Aluminium

Al_2O_3 Alumine

Ni Nickel

NiO Oxyde de nickel

EPD Dépôt électrophorétique (Electrophoretic deposition)

CVD Dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition)

FWHM Full-width of the diffraction line at half-maximum intensity

SE Électron secondaire (secondary electrons)

SS Acier inoxydable (Stainless Steel)

IR Infra rouge

UV Ultraviolet

XRD Diffraction des rayons X (X-ray diffraction)

MEB Microscopie électronique à balayage ou SE

INTRODUCTION

La consommation énergétique mondiale est en constante augmentation. Ce fait place les énergies renouvelables au centre des préoccupations des pays développés, soucieux de réduire la consommation de matières premières, le coût énergétique et aussi diminuer l'impact sur l'environnement. L'énergie solaire fait ainsi l'objet de nombreux efforts de fiabilisation et de rentabilisation et sa conversion peut constituer un apport d'énergie non négligeable pour un grand nombre d'applications comme l'énergie solaire thermique à condition que des rendements de conversion élevés puissent être atteints dans une gamme de températures relativement étendue.

L'énergie solaire thermique est la transformation du rayonnement solaire en chaleur par le biais d'un capteur plat ou à concentration pour des applications:

- aux basses températures (T < 60 ºC) pour le chauffage de l'eau sanitaire ou des piscines.

- aux moyennes températures (60 ºC < T < 150 ºC) pour le chauffage des habitations, la réfrigération, la climatisation, le dessalement des eaux et la production d'énergie mécanique.

- aux hautes températures (150 ºC < T < 800 ºC) pour la production d'électricité, la dissociation catalytique de l'eau ou la production d'énergie mécanique.

- aux très hautes températures (T > 800 ºC) pour la dissociation thermique de l'eau, la thermoélectricité.

Pour chacune de ces applications, les performances, ou le rapport coût /performance du capteur décide de l'intérêt du système de conversion de l'énergie solaire par rapport aux autres sources d'énergie disponibles. Les performances d'un capteur solaire dépendent essentiellement des procédés de conception et des propriétés optiques et thermiques des matériaux utilisés.

Afin de maximiser le rendement des capteurs solaires, l'absorbeur doit être sélectif permettant une grande absorption rayonnement, tout en limitant les émissions thermiques, car seule une fraction de l'énergie solaire incidente est transmise à la surface absorbante. En effet, une grande partie de cette énergie est perdue par réflexion (pertes optiques qui ne varient pratiquement pas avec la température) convection, conduction et rayonnement (des pertes thermiques qui varient avec la

température de l'absorbeur et celle du milieu extérieur). Cependant les pertes par conduction-convection sont prépondérantes aux basses températures et peuvent être négligées par rapport aux pertes par rayonnement qui sont plus importantes aux moyennes et hautes températures et qui sont liées aux propriétés optiques des matériaux de l'absorbeur.

L'objectif général de cette étude est de développer des couches absorbantes non émissives à base de composite dans le but d'optimiser les propriétés optiques et thermiques et d'améliorer la durabilité et la stabilité environnementale des capteurs solaires thermiques. Pour cette fin, des nanoparticules de NiO ont été dispersés au sein des matrices Al_2O_3 par la technique de dépôt électrophorétique (EPD). Cette technique dont le principe est basé sur la migration des particules chargées dans une suspension sous l'effet d'un champ électrique, et de leur dépôts à l'électrode de signe contraire à leur charge, ne nécessite qu'un générateur de courant et une cellule de dépôt dans laquelle sont placées la suspension et les électrodes. Sa simplicité de mise en œuvre, son faible coût et sa capacité à réaliser des dépôts de particules de tailles allant du nanomètre à quelques millimètres [6, 7] sont des avantages exploités pour la fabrication des céramiques et composites fonctionnels, des couches minces, des composites de particules et des composites laminaires.

CHAPITRE I -**REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE**

Ce chapitre présente une revue de littérature qui a pour but de placer le lecteur sur le contexte dans lequel se situe nos travaux présentés dans les différents chapitres. Cette revue aussi vise à présenter un résumé des progrès faits dans le but d'améliorer les rendements d'absorption optiques et thermiques des capteurs solaires, la motivation et l'objectif principal de cette recherche ainsi que son originalité. Plusieurs paramètres influencent la performance d'un capteur solaire, entre autres les matériaux utilisés, la technique de fabrication, le gisement solaire, la température de fonctionnement. Ces paramètres peuvent influencer le rendement de conversion d'un capteur solaire. C'est pourquoi il est essentiel d'explorer toutes les facettes de ce système.

I.1 **Les capteurs solaires**

Les capteurs solaires peuvent être plats ou à concentrations

I.1.1 **Les capteurs solaires plats**

Les capteurs solaires plats appelés encore capteurs non concentrés permettent de capter directement le rayonnement solaire sur l'absorbeur qui le convertir en chaleur et le transmet à un fluide caloporteur pour des applications à basses températures comme le chauffage résidentiel et industriel. Les plus utilisés sont les capteurs plans (non vitrés et vitrés) et les capteurs à tubes sous vide.

Les capteurs plans

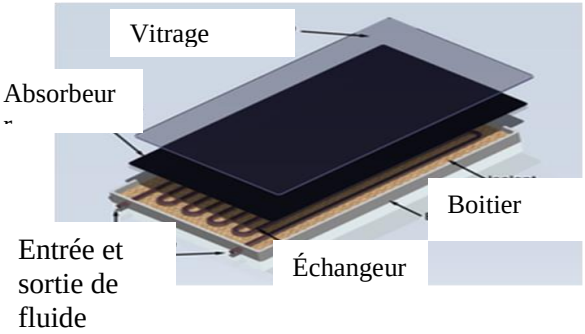
- Les capteurs plans non vitrés sont les plus simples et les moins onéreux: il s'agit d'un absorbeur à l'intérieur duquel circule un liquide à réchauffer. Ils sont utilisés pour des applications à des températures < 30 °C comme le chauffage de piscines et eau chaude sanitaire.

- Les capteurs vitrés: l'ajout de la vitre permet de réduire les pertes thermiques par rayonnement et par convection du capteur. Ces capteurs (Figure I-1a) sont utilisés pour des applications à des températures inférieures à 70 °C telles que les chauffe-eau résidentiels et chauffage locaux.

Les capteurs à tubes sous vide

Le vide assure une isolation limitant déperditions de chaleur par rayonnement et convection. Ces capteurs (Figure I-1b) peuvent être utilisés pour des applications à hautes températures (150 ºC) comme le chauffage de locaux, réfrigération, climatisation industrielle.

a- Capteur plan vitré



b- Capteur à tube

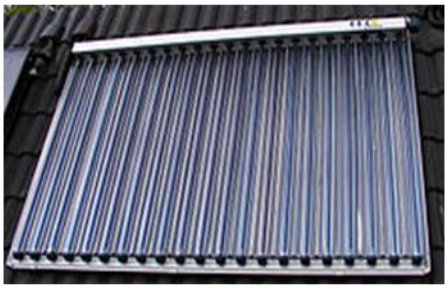


Figure I-1: Représentation schématique de quelques capteurs non concentrés

I.1.2 **Les capteurs solaires à concentrations**

Les capteurs à concentration captent le rayonnement solaire sur un système optique (lentille, réflecteur) qui le concentre sur l'absorbeur, qui à son tour le convertis en chaleur et le transmet au fluide caloporteur pour des applications à hautes températures comme la production d'électricité. Ces capteurs peuvent être du type cylindro-paraboliques, paraboliques ou à tour [8].

Les capteurs cylindro-paraboliques utilisent des miroirs qui concentrent les rayons solaires sur l'axe focal sur lequel se trouve l'absorbeur. Les températures atteintes sont de l'ordre de 400 °C.

- Les capteurs paraboliques utilisent des réflecteurs paraboliques de révolution pour concentrer les rayons solaires sur le capteur. Le fluide transporte la chaleur vers le système de production d'électricité. Des températures supérieures à 1 000 °C peuvent être atteintes.
- Les centrales à tour possèdent un ensemble de grands miroirs qui suivent le mouvement du soleil. Les miroirs concentrent les rayons du soleil sur le récepteur en haut de la tour. Des températures de 750 °C à 1 000 °C sont atteintes.

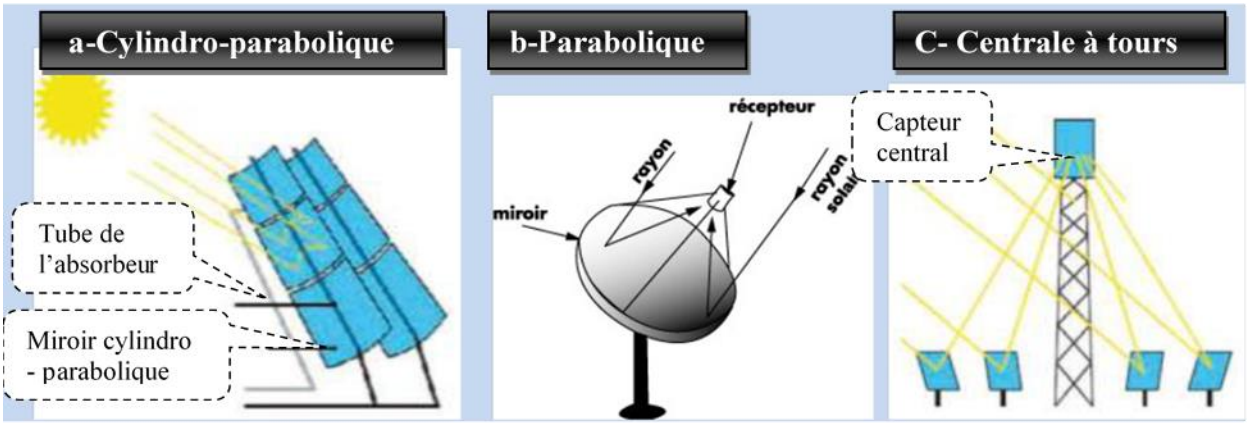


Figure I-2: Présentation schématique des capteurs solaires à concentration

I.1.3 **Les composants d'un capteur solaire**

Un capteur solaire est composé d'un absorbeur, d'un fluide caloporteur, d'une isolation, parfois d'un vitrage et de réflecteurs.

L'absorbeur

L'absorbeur est la partie principale d'un capteur solaire thermique. Il convertit le rayonnement solaire en chaleur. Il se caractérise par deux paramètres qui sont:

- Le coefficient d'absorption solaire α_{sol} (ou absorptivité) qui est le rapport du rayonnement lumineux absorbé par le rayonnement lumineux incident.

- Le coefficient d'émission infrarouge ε_{ther} (ou émissivité) qui est le rapport entre l'énergie rayonnée dans l'infrarouge lorsque l'absorbeur est chaud et celle qu'un corps noir rayonnerait à la même température. Dans les applications de chauffage solaire, on cherche à obtenir le meilleur rapport facteur d'absorption solaire / facteur d'émission infrarouge. Ce rapport est appelé sélectivité; l'absorbeur peut être sélectif ou non, noir ou coloré [9].

Les fluides caloporteurs

Le fluide caloporteur permet d'évacuer la chaleur emmagasinée par l'absorbeur vers le lieu de consommation. Un bon fluide caloporteur doit avoir une bonne chaleur spécifique et conductivité thermique afin de transporter efficacement la chaleur. Il doit être aussi chimiquement stable et posséder des propriétés anticorrosives. Les fluides caloporteurs utilisés sont l'eau pure, l'air et les mélanges eau - glycol.

Les vitrages sélectifs

Le vitrage permet de créer un effet de serre dans la couche d'air emprisonnée entre la vitre et l'absorbeur; ce qui permet d'améliorer le rendement du capteur, car le rayon infrarouge émis par l'absorbeur est piégé par la vitre qui est opaque (mais pas au rayonnement dans le domaine visible). Un vitrage efficace doit absorber au maximum et réfléchir au minimum le rayonnement peu importe son inclinaison; il doit aussi résister dans le temps aux effets de l'environnement (pluie, grêle, ...) et aux variations de températures.

I.1.4 **Utilisation des capteurs solaires thermiques au Canada**

Au Canada, 70 % de l'énergie totale utilisée est destinée au chauffage résidentiel, commercial et institutionnel et les capteurs solaires les plus utilisés dans ce cas restent les capteurs non-concentrés (tableau I-1 à 2). Depuis 2007, une superficie estimée de 544 000 m^2 de capteurs solaires non concentrés ont été installés et produisent une alimentation énergétique d'environ 627 000 GJ, soit 38 000 tonnes de rejets de CO_2 évités par année. Le Canada a un très grand potentiel d'utilisation de l'énergie solaire et est le premier au monde dans le développement et la commercialisation des capteurs solaires non concentrés à air. Le Tableau I-2 montre la répartition

d'exportation des capteurs solaires du Canada vers d'autres continents. Cependant cette énergie est très concurrencée et sa croissance est ralentie au Canada comparativement à certains pays Européens, en raison de la présence d'importantes ressources naturelles telles que l'eau ou l'énergie fossile à des coûts relativement plus faibles et à la faible taxation de ces énergies. Par exemple, le prix du gaz en Alberta est de 9 $/GJ environ et au Québec, l'hydroélectricité coûte 0.0827 $/kWh soit 23 $/GJ [10].

Tableau I-1: Répartition des applications du chauffage solaire au Canada

Revenu par secteur	**Liquide**			**Air**	
	Non vitré	**Vitré**	**Sous vide**	**Non vitré**	**Vitré**
Chauffage piscine résidentiel (%)	99	---	---	---	---
Chauffage eau domestique (%)	--	58	42	1	2
Chauffage locaux résidentiels (%)	---	1	6	---	36
Chauffage eau et locaux résidentiels (%)	---	1	13	---	---
Total secteur résidentiel (%)	99	60	61	1	38
Secteur industriel commercial institutionnel (%)	1	40	22	99	62

Tableau I-2: Répartition des exportations des capteurs solaires plats du Canada

Repartions des exportations des capteurs solaires	**2008**	**2009**
Etats-Unis	84 %	94 %
Amériques centrale et du sud	4 %	2 %
Europe	11 %	4 %
Asie	1 %	-----
Afrique	----	-----
Australie	----	-----

I.1.5 **Principe de fonctionnement d'un capteur solaire vitré**

Le principe de base de la conversion photo thermique du rayonnement solaire est représenté sur la figure I-3. Cette figure montre que seule une fraction de l'énergie solaire incidente est transmise à la surface absorbante.

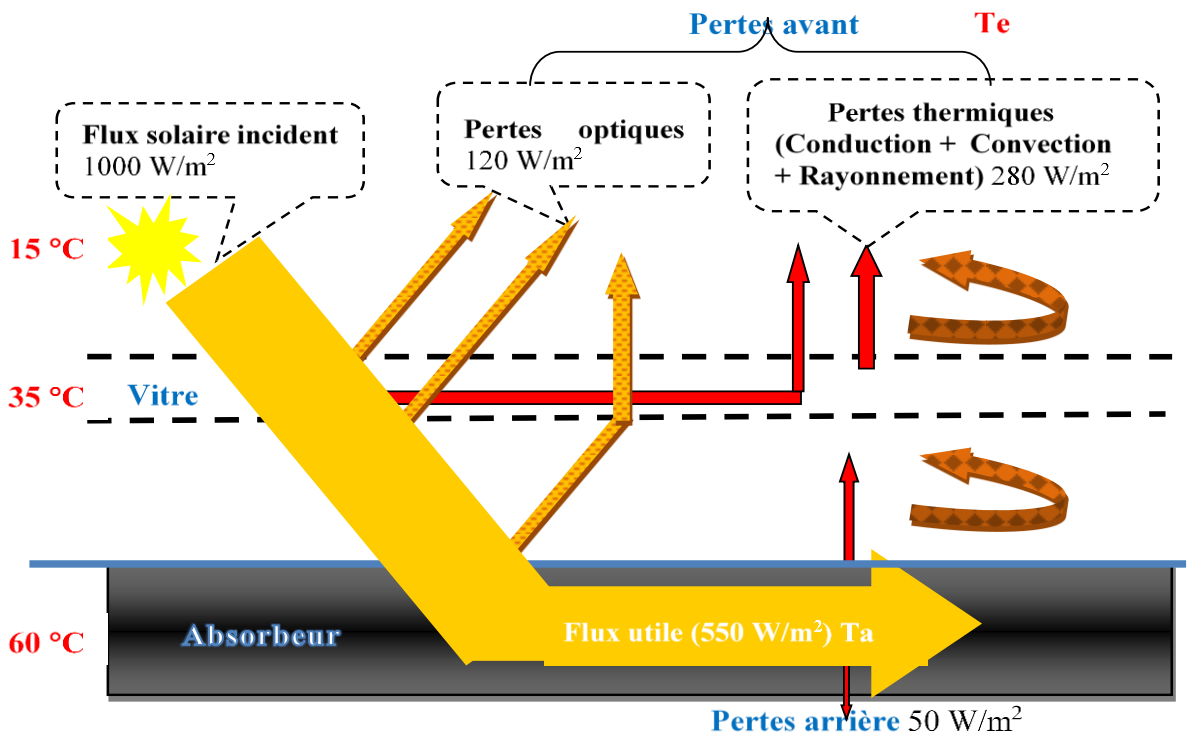


Figure I-3: Schémas de bilan énergétique d'un capteur solaire

En effet, une partie de l'énergie incidente est perdue par réflexion d'abord sur la vitre du capteur, puis sur la surface de l'absorbeur. Ce sont des pertes optiques qui ne varient pratiquement pas avec la température. Une autre partie de la chaleur produite par absorption du rayonnement incident non réfléchie est perdue par convection, conduction et rayonnement. Ce sont des pertes thermiques qui varient avec la température de l'absorbeur et celle du milieu extérieur. La performance d'un capteur solaire thermique peut être définie par son rendement de conversion qui est le rapport de la puissance thermique utile transférée au fluide par l'absorbeur et de la puissance solaire incidente et est donnée par l'Eq. (I-1).

$$\eta_{cap} = \frac{Qu}{A.G} \qquad \text{(I-1)}$$

η_{Cap} est le rendement de conversion du capteur solaire, A (m^2) la surface de l'absorbeur,

G (W/m^2) le flux solaire incident et Q_u la puissance thermique utile transférée au fluide par l'absorbeur. Q_u est la différence entre la puissance absorbée et celle perdue

$$Q_u = \tau . \alpha_{sol} . A . G - Q_l \qquad \text{(I-2)}$$

α_{sol} est le coefficient d'absorption solaire, τ le facteur de transmission du vitrage et Q_l représente les pertes globales par conduction, convexion et rayonnement. Les pertes par convection et conduction sont, en première approximation proportionnelles à la température tandis que les pertes par rayonnement sont proportionnelles à la puissance quatrième de la température conformément à la loi de Stefan-Boltzmann [11].

Les pertes par rayonnement sont données par $\sigma . A . \varepsilon_{ther} . (T_a^4 - T_e^4)$ et les pertes par convection et conduction par $H.A.\ (Ta - Te)$ [12]. Q_l est donc donnée par l'Eq. (I-3).

$$Q_l = \sigma_s A.\ \varepsilon_{ther.} (T_a^4 - T_e^4) + H.A.\ (Ta - Te) \qquad \text{(I-3)}$$

ε_{ther} est le coefficient d'émissivité thermique, H ($W.m^{-2}.K^{-1}$) le facteur de conduction-convection, σ ($W.m^{-2}.K^{-4}$) la constante de Stefan-Boltzmann et Ta et Te (K) sont respectivement les températures de l'absorbeur et du milieu ambiant.

La figure I-4 montre les variations des différentes pertes du capteur en fonction des différences de température. Nous constatons que les pertes par conduction -convection sont prépondérantes aux basses températures et peuvent être négligées par rapport aux pertes par rayonnement qui sont liées aux propriétés optiques des matériaux de l'absorbeur et qui sont plus importantes aux moyennes et hautes températures. En négligeant les pertes par conduction –convection, les équations Eq. (I-3), Eq. (I-2) et Eq. (I-1) deviennent respectivement.

$$Q_l = \sigma . A . \varepsilon_{ther} . (T_a^4 - T_e^4) \qquad \text{(I-4)}$$

$$Q_u = \tau.\alpha_{sol}.A.G - \sigma.A.\varepsilon_{ther}.(T_a^4 - T_e^4) \qquad \text{(I-5)}$$

$$\eta_{cap} = \tau.\alpha_{sol} - \sigma.\frac{\varepsilon_{ther}.(T_a^4 - T_e^4)}{G} \qquad \text{(I-6)}$$

Pour un capteur à concentration, l'équation I-6 devient :

$$\eta_{Cap} = \tau.\alpha_{sol} - \sigma.\frac{\varepsilon_{ther}.(T_a^4 - T_e^4)}{X.G} \qquad \text{(I-7)}$$

X = Sa/Sc. Sa et Sc (m^2) sont respectivement les surfaces de l'absorbeur et de collection du flux solaire.

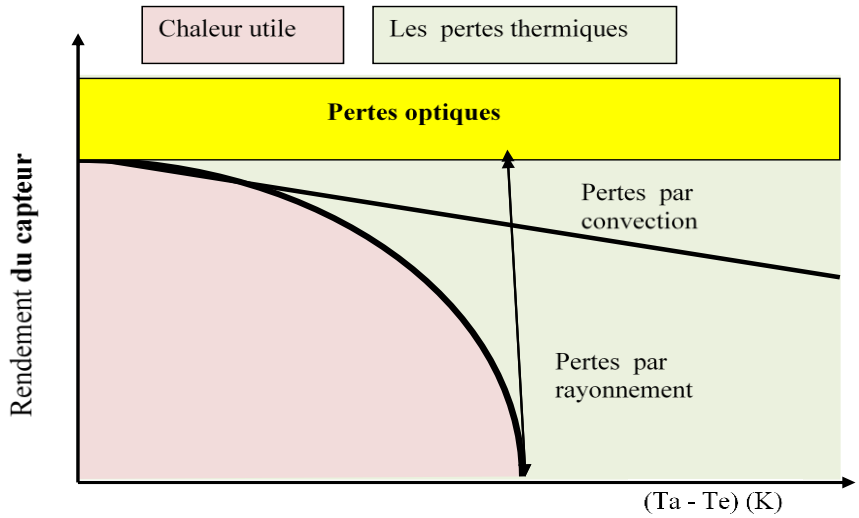


Figure I-4: Évolution des pertes d'un capteur en fonction de la différence de température

I.2 **Problématique**

I.2.1 **Nécessité d'améliorer les rendements des capteurs solaires**

D'après l'équation I-7, à une température de fonctionnement donnée, le rendement d'un capteur peut être amélioré en augmentant le coefficient d'absorption et (ou) en diminuant le coefficient d'émissivité de manière à diminuer la variation des pertes thermiques et (ou) en augmentant le facteur de concentration pour les capteurs à concentration [11].

Différentes méthodes sont proposées afin de diminuer les pertes thermiques:

- Une méthode classique basée sur l'effet de serre permettant de diminuer les pertes par conduction et convection.

- Une autre méthode permet d'utiliser une surface sélective dont les propriétés d'absorption sont très différentes pour le spectre solaire et pour le rayonnement thermique à basse température (figure I-5). De telles surfaces ont une faible réflectance dans le spectre solaire (coefficient d'absorption proche de l'unité) et une réflectance élevée dans le spectre thermique (coefficient d'émissivité tendant vers zéro). Cette combinaison de propriétés est possible à réaliser grâce à la faible superposition des gammes de longueur d'onde du spectre solaire et des radiations émises par la surface de l'absorbeur (spectre du corps noir à la température de fonctionnement généralement de 60 à 100 °C). On peut considérer que pour une longueur d'onde (λ) tendant vers 2.5 à 3 μm (figure I-5), la séparation du spectre solaire et thermique est très nette. Lorsqu'on augmente la température de fonctionnement du collecteur, la superposition entre le spectre solaire incident et le spectre de réémission grandit, limitant ainsi à 400 °C (673K), la température à partir de laquelle la sélectivité n'est plus optimale. Les revêtements sélectifs des surfaces absorbantes seraient donc intéressants pour les systèmes de conversion de l'énergie solaire à basse températures (systèmes non concentrés) et moyenne températures (systèmes à concentration) [13].

Pour caractériser une surface absorbante sélective, il est important de définir les coefficients d'absorption solaire et d'émissivité thermique qui sont les paramètres optiques de la surface sélective.

A) **coefficient d'absorption dans le spectre solaire**

Si on considère un rayonnement polychromatique tombant sur une surface solide opaque (la transmission tendant vers zéro), le coefficient d'absorption solaire α_{sol} est fonction de la répartition spatiale du rayonnement incident et de sa composition spectrale. Pour une longueur d'onde λ donnée, on a

$$\alpha_{sol}(\theta,\gamma) + R(\theta,\gamma) = 1 \qquad \text{(I-8)}$$

Où θ est l'angle d'incidence par rapport à la direction normale à la surface, γ l'angle azimutal et $R(\theta,\gamma)$ le coefficient de réflexion de la surface. Si on note Isol (θ,γ) la densité du flux solaire en un point de la surface provenant de la direction (θ,γ), on peut définir le coefficient d'absorption global directionnel $\alpha_{sol}(\theta,\gamma)$

$$\alpha_{sol(\theta,\gamma)} = \frac{\int_{0.3}^{2.5} Isol(\theta,\gamma)(1-R(\theta,\gamma))d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} Isol(\theta,\gamma)d\lambda} \qquad \text{(I-9)}$$

En générale, dans la littérature, on fait référence au coefficient d'absorption dans la détection normale à la surface ($\theta = 0$) qui est la valeur la plus favorable et est donné par l'expression

$$\alpha_{sol} = \frac{\int_{0.3}^{2.5} Isol(\lambda)(1-R(\lambda))d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} Isol(\lambda)d\lambda} \qquad \text{(I-10)}$$

Habituellement Isol (λ) est l'intensité spectrale solaire normale pour une masse d'air m = 2. Un coefficient d'absorption doit rester élevé jusqu'à des angles d'incidence de 60 à 70, car le rayonnement diffus dont la proportion peut être importante tombe sur le collecteur suivant des incidences allant de 0 à 80 et plus [13].

B) Coefficient d'émissivité thermique

D'après la loi de Kirchhoff, à chaque longueur d'onde on a

$$\alpha_{sol}(\theta,\gamma) = \varepsilon_{ther}(\theta,\gamma) \qquad \text{(I-11)}$$

$\varepsilon_{therm}(\theta,\gamma)$ est le coefficient d'émissivité spectrale de la surface pour la température T

Comme le coefficient d'absorption, on définit le coefficient d'émissivité globale directionnel

$$\varepsilon_{ther}(\theta,\gamma) = \frac{\int_{2.5}^{20} Ip(\theta,\gamma)\,(1-R(\theta,\gamma))d\lambda}{\int_{1.7}^{20} Ip(\theta,\gamma)d\lambda} \qquad \text{(I-12)}$$

On définit l'émissivité globale normale

$$\varepsilon_{ther} = \frac{\int_{2.5}^{20} Ip(\lambda)(1-R(\lambda))d\lambda}{\int_{1.7}^{20} Ip(\lambda)d\lambda} \qquad \text{(I-13)}$$

Ip est l'intensité spectrale émise par un corps noir

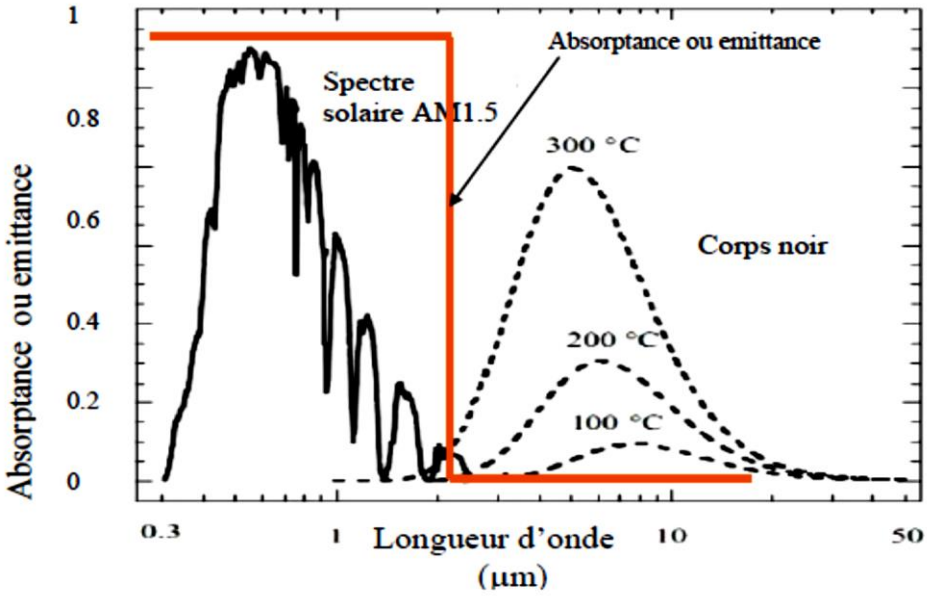


Figure I-5: Densité de puissance du spectre solaire et d'un corps noir à différentes températures

I.2.2 **Intérêts des revêtements des surfaces métalliques**

Il a été montré que les propriétés thermiques des surfaces métalliques pouvaient être modifiées par des revêtements qui agissent comme des surfaces sélectives et qui améliorent les performances thermiques des capteurs solaires (augmentent l'absorption et diminuent l'émissivité) [12, 14]. Aussi, il a aussi été montré que la sélectivité de ces revêtements était principalement liée à leur nature composite [15, 16]. Ainsi des films minces de composites à base métal-diélectriques tels que l'alumine (Al_2O_3) avec des inclusions de nickel parmi tant d'autres sont actuellement étudiés pour cette application en raison de l'intérêt accru dans le développement efficace et l'utilisation des sources d'énergie renouvelables [16, 17]. Plusieurs inclusions métalliques différentes comme Cu, Au, Ag, Mo, Cr, Co, Pt, et W, ont été étudiées [12, 18], [14, 19]. Le tableau I-4 est un résumé des revêtements les plus fréquents.

Tableau I-3: Revêtements de capteurs thermiques les plus fréquents dans la littérature

Matériaux/substrat	**Absorption**	**Émission**	**Techniques d'élaboration**	**Stabilité thermique**	**Stabilité chimique**
Cuivre noir /Cu	0.88-0.91	0.16 à 100 ºC	Oxydation anodique		Attaque complète
V-Al_2O_3/Cu [20] W- Al_2O_3/Cu	0.96 0.932	0.03 0.023 à 100 ºC	électrodéposition		
ZnO / Zn	0.92-0.96	0.2 à 60 ºC	Traitement anodique	150 ºC	Attaque complète
Al_2O_3-Mo-A Al_2O_3 /molybdène	0.95	0.34 à 100 ºC	Dépôt sous vide	< 900 º C	Attaque complète
Ni-Al_2O_3/acier [18]	0.88- 0.92	0.07 à 0.33	Pulvérisation	500 °C	----
Au- Al_2O_3 [18]	0.926	0.02 à 50 ºC 0.058 à 300 ºC	Co-évaporation	---	---
Ni- Al_2O_3/Al [14]	0.82	0.069 à 100 ºC	Électrodéposition	---	---
Ni-Al_2O_3/Al [21]	0.93	0.04	spin-coating		
Mo- Al_2O_3/ /Al	0.96	0.16 à 350	Pulvérisation	350-500ºC	

I.2.3 **Motivation de la thèse**

D'énormes progrès ont été faits dans le but d'améliorer les absorptions optiques et les rendements thermiques des capteurs solaires et diverses techniques d'élaboration et de matériaux sont utilisés pour élaborer ces capteurs solaires (Tableau I-4). Cependant, malgré la diversité des procédés d'élaborations et matériaux utilisés permettant de réaliser des surfaces sélectives, peu de revêtements dans le commerce ont la performance et la stabilité souhaitées pour des fonctionnements à hautes températures. Si les coefficients d'absorption des systèmes de conversion solaire ont été nettement améliorés, de l'ordre de 0.96 conduisant à des pertes optiques de l'ordre 20 %, les pertes thermiques restent de l'ordre de 60 %. Ce phénomène est dû aux valeurs élevées des coefficients d'émissivité thermiques de l'ordre de 0,06 conduisant non seulement à des pertes thermiques très élevées, mais aussi aux systèmes de conversion d'instabilité thermique et chimique. La plus part des revêtements utilisés dans le commerce sont à base de composites métal

diélectrique et ces revêtements présentent certains inconvénients car les particules métalliques ont tendance à s'oxyder surtout dans des environnements à hautes températures.

Intérêts de la stabilité physicochimique des capteurs solaires

L'utilisation d'un capteur solaire à long terme est souvent accompagnée des contraintes externes pouvant entraîner un certain nombre de détériorations de la surface sélective si cette dernière n'a pas une bonne stabilité physico-chimique.

En effet au cours de l'utilisation du capteur solaire, la surface sélective doit supporter la température de fonctionnement, les excursions à sa température de stagnation maximale en cas d'arrêt de la circulation du fluide, et ne doit pas être affectée par les cycles thermiques d'amplitude et de durée très variables auxquels elle sera soumise. Le choix des matériaux et la technique d'élaboration est très important afin d'éviter les détériorations.

Si la surface n'est pas thermiquement stable, les types de détériorations possibles sont:

- détérioration due à un trop grand écart entre les coefficients de dilatation thermiques des substrats et des matériaux (métaux, céramiques ou composites) utilisés pour le revêtement.

- détérioration par inter-diffusion due à une diffusion chimique. C'est le type de détérioration le plus rapide et le risque est particulièrement grand dans le cas où la surface sélective est obtenue par effet d'interférences.

Si la surface sélective n'est pas chimiquement stable ou pour le moins présente une cinétique de réaction très lente, le type de détérioration possible est la corrosion suite à une oxydation sous l'effet de la température ou d'irradiation ultraviolette.

Notre travail vise donc à diminuer les coefficients d'émissivité thermique à 0,02 et à améliorer la stabilité thermique des systèmes de conversion du rayonnement solaire en chaleur ou en électricité tout en maintenant les coefficients d'absorption les plus élevés possibles.

I.3 **Objectif de la thèse**

L'objectif global de cette thèse est de développer des couches absorbantes à base de composites d'alumine (Al_2O_3) et d'oxyde de nickel (NiO) par la technique de dépôt électrophorétique (EPD) visant à améliorer les performances et la durabilité des capteurs solaires thermiques.

Les objectifs spécifiquement sont:

1. Élaborer des films monolithiques d'Al_2O_3 et de NiO par la technique de dépôt électrophorétique (EPD).
2. Élaborer des composites de particules de Al_2O_3-NiO avec la teneur en NiO variant de 0 à 100 % par l'EPD.
3. Étudier les influences des teneurs en NiO et les conditions physiques et électriques de l'EPD sur les microstructures, densités ainsi que les propriétés des composites élaborés.
4. Caractériser les propriétés optiques des composites élaborés par EPD sur des substrats en aluminium (Al), nickel (Ni) et en acier inoxydable (SS).

I.4 **Originalité du travail**

La première originalité de ce travail réside du fait qu'une grande variété de techniques a été utilisée pour développer des couches absorbantes à faible émissivité de la chaleur, mais la technique de dépôt électrophorétique n'a jamais été utilisée à notre connaissance pour élaborer des couches absorbantes de cette famille de composite à faible émissivité de la chaleur pour des applications en énergie solaire thermique.

La deuxième originalité est que la technique de dépôt électrophorétique de composite de Al_2O_3-NiO fait l'objet d'une seule publication dans la littérature [22] mais ne fait pas cas des applications en énergie solaire thermique.

I.5 **Avantages de l'EPD**

Le choix d'une technique particulière d'élaboration dépend de plusieurs facteurs comme la nature du matériau à déposer, du substrat utilisé, la vitesse de dépôt, l'épaisseur souhaitée et l'application désirée. Dans le cadre de cette étude, l'EPD a été retenue grâce à ses nombreux avantages comme le rapport coût/efficacité. C'est une technique de faible coût car elle nécessite qu'un générateur et une cellule de dépôt, capable de réaliser des dépôts de microstructures denses et homogènes avec des épaisseurs modulables sur des substrats de formes complexes. De plus, c'est une technique appropriée pour les poudres céramiques car le rendement de dépôt est indépendant de la taille des particules aussi longtemps que l'EPD est réalisée perpendiculairement à la sédimentation [23, 24]. Au cours des 15 dernières années l'intérêt pour l'EPD a largement augmenté tant dans le milieu universitaire et dans le secteur industriel; en effet sa simplicité de mise en œuvre, son faible coût, sa grande productivité, son automatisation aisée, sa capacité à réaliser des microstructures uniformes avec de multiples matériaux tel que les composites, les métaux et les polymères ainsi que sa capacité à déposer des particules de tailles allant du nanomètre à quelques millimètres, sur des substrats de formes complexes [6, 7] sont des avantages exploités par le milieu académique et industriel pour développer des films minces pour des applications biomédicale [25, 26], piles à combustible [27, 28], supercondensateurs [29].

Ce procédé possède donc des avantages majeurs pour les industries et suscite un vif intérêt pour son développement et son amélioration pour des applications solaires thermiques.

I.6 **Structure de la thèse**

La méthodologie et les résultats découlant des expériences de cette thèse sont exposés dans plusieurs chapitres.

Le Chapitre I présente une revue critique de la littérature qui vise à présenter un résumé des progrès faits dans le but d'améliorer les rendements optiques et thermiques des capteurs solaires; il présente aussi notre motivation, l'objectif principal ainsi que l'originalité de cette étude.

Le chapitre II présente une brève description des techniques les plus utilisées pour l'élaboration des couches absorbantes; il présente aussi une description détaillée de la technique d'élaboration (EPD) utilisée pour cette étude et une brève justification du choix de cette technique ainsi que les matériaux utilisés.

Le chapitre III rapporte la méthodologie générale de la recherche. Il présente les matériaux utilisés, les méthodes expérimentales ainsi et les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Le chapitre IV présente l'organisation des articles soumis ou publiés.

Le chapitre V présente le premier article intitulé: Electrophoretic deposition of alumina and nickel oxide particles.

Le chapitre VI rapporte le deuxième article intitulé: Electrophoretic deposition and physicochemical characterization of Al_2O_3-NiO composite materials.

Le chapitre VII présente le troisième article intitulé: Effects of the NiO content on the density, electrical and mechanical properties of Al_2O_3-NiO composite particles fabricated by electrophoretic deposition.

Le chapitre VIII présente le quatrième article intitulé: Fabrication of Al_2O_3-NiO composite films by electrophoretic deposition for solar selective absorber.

Une discussion générale est présentée dans le chapitre IX faisant ressortir les résultats clés découlant de nos expériences tout en les comparant à la littérature, appuyant ou non certaines de nos observations et théories ayant été émises sur les surfaces absorbantes des capteurs solaires.

Finalement les perspectives futures que suscitent ces travaux sont abordées dans la conclusion de cette thèse.

CHAPITRE II - **DIFFERENTES TECHNIQUES DE DEPÔT**

De nos jours, les techniques de dépôt des surfaces absorbantes sont nombreuses et variées dues probablement à la diversité des applications. Parmi celles-ci on peut distinguer les techniques chimiques ou électrochimiques et des techniques physiques (figure II-1). Dans ce chapitre nous présentons une brève description des techniques d'élaboration des couches minces les plus courantes dans la littérature et une description plus détaillée de l'EPD.

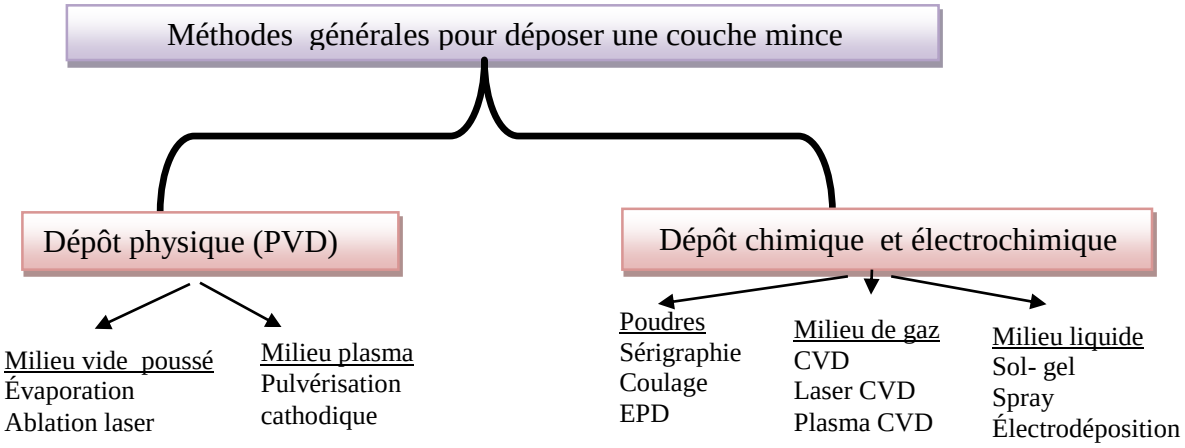


Figure II-1: Quelques procédés de dépôt de couches minces

II.1 **Les procédés de dépôts des couches minces**

II.1.1 **Les Procédés physiques**

II.1.1.1 **Évaporation**

Épitaxie par jet moléculaire (MBE): Cette technique consiste à évaporer une source sous vide par chauffage et le jet moléculaire ainsi créé est envoyé en direction du substrat. C'est une technique qui permet un contrôle de la croissance et des épaisseurs des couches, cependant lente et coûteuse.

Ablation laser: Elle peut être directe et relative

Le principe de la directe consiste à bombarder la cible avec des particules énergétiques et lorsque la densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à la surface, et va se déposer sur le substrat chauffé placé en face.

Le principe de la réactive consiste à vaporiser une cible en présence d'un gaz réactif avec un faisceau laser à impulsion de forte intensité. Le plasma laser qui se forme au-dessus de la cible est susceptible de réagir directement avec le milieu ambiant pour former des molécules et des espèces que l'on peut collecter sur un substrat adéquat.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en œuvre. Elle permet d'avoir un transfert stœchiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas de matériaux complexes, d'utiliser des pressions élevées d'oxygène, de réaliser des structures multicouches de matériaux différents. De plus, cette technique ne nécessite aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte et offre aussi une bonne adhérence. Cependant son principal inconvénient est la formation de gouttelettes de dimension nuisant à l'état de surface des films, la formation d'une plume de plasma, une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur [30].

II.1.1.2 **Pulvérisation**

Pulvérisation classique: Dans cette technique, le matériau à déposer (cible) est fixé à la cathode, et l'anode, servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible. Un gaz neutre ou réactif est introduit dans l'enceinte de dépôt et est ionisé par l'application d'un champ électrique entre les deux électrodes; ainsi les ions négatifs sont attirés par l'anode et des ions positifs par la cible (cathode), la bombarde et des atomes du matériau seront éjectés pour se déposer sur le substrat [31]. Les paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat.

Pulvérisation magnétron: Dans cette technique un champ magnétique est produit par des aimants afin de piéger des électrons dans des configurations de boucles fermées; en effet, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ augmentant considérablement le taux

d'ionisation des atomes du gaz au voisinage de la cathode qui entraîne une vitesse de pulvérisation et donc un dépôt plus important. Cette technique provoque l'ionisation du gaz à une pression plus basse que celle de la pulvérisation classique; ce qui améliore la pureté des revêtements.

Pulvérisation à canon à électron**:** Cette technique consiste à apporter suffisamment d'énergie sur un matériau à l'aide d'un faisceau d'électrons créés par effet thermoélectrique. Sous l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique, la trajectoire du faisceau est focalisée sur la charge à vaporiser (cible). Les atomes pulvérisés sont déposés sur des substrats formant ainsi les couches minces désirées.

Ces différentes techniques ont l'avantage d'une grande popularité en milieu industriel par leur simplicité de mise en œuvre; elles permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire tels que les métaux et les diélectriques. Cependant ils sont moins performants que CVD par exemple au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt. Aussi certains matériaux tels que les solides organiques (peu stables à cause de l'élévation de la température) et les polymères qui possèdent de très longues chaînes moléculaires ne peuvent pas être pulvérisés.

II.1.1.3 **Dépôt par projection thermique**

Le principe consiste à projeter sur un substrat, des particules fondues du matériau à déposer à l'aide d'un plasma thermique généré par RF ou par arc électrique [32].

II.1.2 **Les procédés chimiques et électrochimiques**

II.1.2.1 **Dépôt chimique en phase vapeur**

Le CVD consiste à réaliser sur un substrat chauffé une couche par réaction chimique à partir d'espèces réactives en phase gazeuse (figure II-2). Son avantage est que les dépôts sont homogènes, denses, et présentent une bonne adhérence sur le substrat; les inconvénients sont la

présence de gaz corrosifs dans le réacteur, la nécessité de hautes températures et la faible vitesse de croissance de la couche [33].

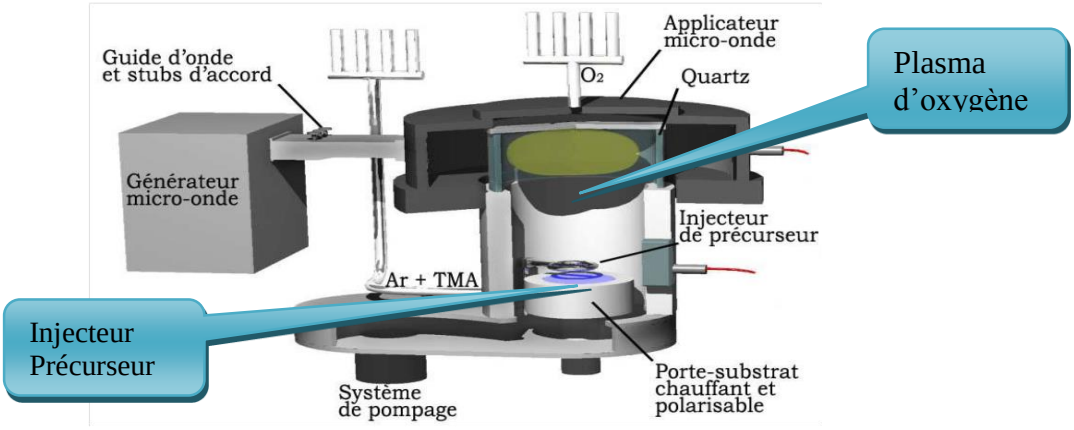


Figure II-2: Schéma et photo de processus de CVD

II.1.2.2 **Dépôt par couches atomiques**

La technique de dépôt chimique en phase vapeur à flux alternés est appelée ALD (Atomic Layer Deposition) ou Atomic Layer Epitaxy (ALE). Elle peut être considérée comme une CVD "séquentielle" car les précurseurs évaporés sont alternativement propulsés sur le substrat et non simultanément. Pour le choix du précurseur il faut tenir compte de la volatilité et la stabilité du précurseur à la température de dépôt [34]. Les molécules de précurseurs doivent présenter une affinité suffisante pour le substrat puis pour la couche en cours de formation. L'ALD est basée sur des réactions de saturation de surface (chimisorption entre le précurseur en phase gazeuse et le substrat). La croissance du film dépend de la pression partielle du précurseur, du temps de mise en contact entre le substrat et le précurseur et du nombre de sites réactionnels sur la surface.

II.1.2.3 **Dépôt électrochimique en phase vapeur**

On distingue deux types de dépôt par EVD

L'électrolyse: Le substrat est pris comme électrode dans un électrolyseur et le dépôt se forme par réduction cathodique ou oxydation anodique de l'espèce dissoute.

Déplacement chimique redox: Dans cette technique, le substrat réduit l'espèce dissoute qui se dépose à sa surface. Ses inconvénients sont les hautes températures, la présence de gaz corrosifs tels que les vapeurs de précurseurs de type halogénures, les vitesses de croissance relativement faibles.

II.1.2.4 **Le procédé sol-gel**

Une solution contenant un mélange d'alkoxydes est placée sur la surface d'un substrat, hydrolysée et poly condensée par évaporation. Comme le montre la figure II-3, le procédé sol-gel peut se faire soit par trempage du substrat dans la solution (dip-coating) ou par projection par un disque tournant (tournette ou spin-coating). Ces procédés sont souvent utilisés pour la préparation des matériaux cathodiques et des matériaux envisageables pour les plaques d'interconnexion [35] [36].

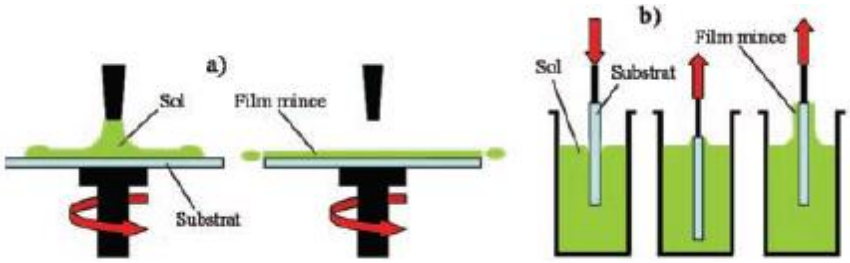


Figure II-3: Les procédés sol-gel: disque tournant (a) et trempage (b).

II.1.2.5 **Sérigraphie**

Le principe de la sérigraphie (Screen printing) consiste à mélanger le matériau avec un diluant chimiquement inerte de viscosité convenable. Ce mélange présente alors des propriétés de thixotropie favorable au passage forcé à travers une grille très fine. Des parties recouvertes de résine étanche et des parties libres à travers lesquelles le mélange peut traverser sous l'effet d'une pression exercée par séchage (évaporation du solvant) sont prévues sur la grille. Après un recuit à

haute température, on obtient des couches épaisses et bien délimitées. Cette méthode permet de préparer des électrolytes d'une épaisseur comprise entre 10 et 200 µm avec un faible coût [37].

II.2 Technique de depot électrophorétique

La technique de dépôt électrophorétique (EPD) qui est une technique électrochimique a été rapportée pour la première fois en 1809 par le scientifique Russe Ruess qui observa la migration des particules d'argile chargées en suspension dans l'eau sous l'action d'un champ électrique [38]. Mais la première utilisation pratique de cette méthode a été brevetée aux États-Unis en 1933 avec le dépôt de particules de thorine sur une cathode de platine pour tube électronique [39]. Actuellement de nombreux matériaux peuvent ainsi être déposés tels que les métaux [28], les polymères [40], les céramiques [41, 42], les composites [43].

II.2.1 Principe de l'EPD

Le principe du dépôt électrophorétique consiste à faire migrer sous l'effet d'un champ électrique des particules chargées pour les déposer sur l'électrode de signe contraire à leur charge. La taille en suspension peut varier de quelques nanomètres à des centaines de micromètres. Le champ électrique est appliqué entre deux électrodes séparées d'une distance connue, dont l'une d'elle est le substrat sur lequel le dépôt a lieu.

Cependant pour comprendre le mécanisme de l'électrophorèse, il est important de préciser deux notions essentielles de la science des colloïdes: à savoir le mécanisme d'apparition des charges électriques et le phénomène de la stabilité de la suspension; car le succès d'un dépôt électrophorétique nécessite la réalisation préalable d'une suspension colloïdale dans un solvant judicieusement choisi avec des paramètres de dépôt bien définis (voltage, temps, pH conductivité…). Pour réaliser une suspension colloïdale, il faut:

- Un milieu de dispersion stable et non corrosif: Le principal facteur de stabilité d'une suspension provient de la répulsion électrostatique entre les particules.

- Une mobilité élevée des composants, qui doit fournir une vitesse raisonnable au dépôt.

- Une conductivité de la suspension pour un dépôt dense et uniforme.

- Des particules non agrégées, car l'agrégation ne permet pas un dépôt dense et homogène et de gros agglomérats ne se déposeront pas sur des zones difficiles d'accès.

II.2.2 **Mécanisme d'apparition des charges électriques**

Sous l'effet du champ électrique, les particules ne migrent que lorsqu'elles possèdent une charge suffisante (Fmig = qE). De manière naturelle lorsque les particules d'oxydes sont dissoutes dans un solvant aqueux ou protique, une charge de surface se forme sur les particules d'oxydes par la chimisorption des molécules d'eau. En effet, les atomes métalliques de surfaces de la particule présentent une coordination insuffisante et des groupements hydroxyles M-OH s'y forment en présence d'eau, comme illustré par le schéma de la Figure II-4.

Compte tenu du caractère acido-basique (amphotère) de ces hydroxyles, deux réactions d'ionisation en surface sont alors possibles dans l'eau.

$$M\text{-}OH + H_2O \leftrightarrow M\text{-}OH^{2+} + OH^- \quad PK_1 \qquad \text{(II-1)}$$

$$M\text{-}OH + H_2O \leftrightarrow M\text{-}O^- + H_3O^+ \quad PK_2 \qquad \text{(II-2)}$$

Ces réactions de protonation-déprotonation entre la surface du solide et la solution sont caractérisées par les constantes d'équilibres PK_1 et PK_2. Selon le pH, la charge de surface des particules peut donc être positive ou négative. La valeur de pH à laquelle les charges négatives et positives se compensent exactement s'appelle le point isoélectrique noté PIE. Si le $pH < pH_{PIE}$ les charges de surface formées sont positives et on parle d'électrophorèse cathodique car le dépôt

se fera à la cathode. Inversement les charges de surface formées sont négatives et on parle d'électrophorèse anodique car le dépôt se fera à l'anode.

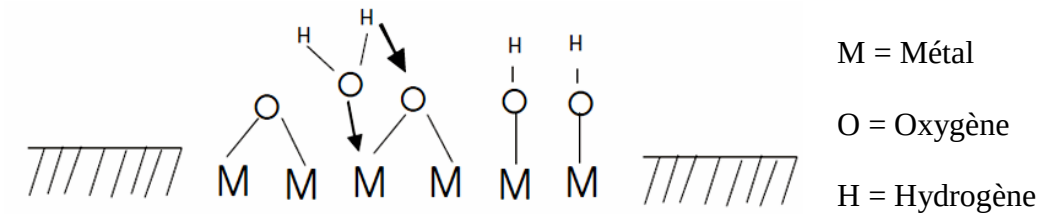


Figure II-4: Schéma illustrant la chimisorption de l'eau et à la surface d'un oxyde métallique

II.2.3 **Phénomène de stabilité de la suspension**

II.2.3.1 **La double couche électrique et le potentiel zêta**

La présence de charge de surface vue précédemment crée une perturbation électrique importante autour des particules caractérisée par une modification de la distribution des ions dans le liquide qui va entraîner la formation de couches de solvatation autour de la particule (couche de Stern et couche diffuse). Les groupements $M\text{-}OH^{2+}$ et $M\text{-}O^{-}$ sont localisés dans un plan assimilé à la surface de la particule qui porte une charge moyenne, notée σ_O, associé à un potentiel électrostatique ψ_O. La couche compacte de Stern est la zone où les ions sont adsorbés et le solvant fortement structuré; un plan de charge σ_β lui est assigné, identifié par le plan interne de Helmholtz (IHP) qui est séparé de la surface de la particule par une distance de l'ordre du rayon ionique. La limite de cette zone structurée est le plan externe de Helmholtz (OHP), de charge moyenne σ_d. Ces deux plans interne et externe déterminent un potentiel $\psi\beta$ et ψd respectivement (Figure II-5). La couche diffuse de Gouy-Chapman qui est la zone de transition entre les couches ordonnées du solvant et l'eau est constituée d'ions de charge opposée à celle de la particule assurant ainsi l'électro neutralité ($\sigma_O + \sigma_\beta + \sigma d = 0$). La double couche électrique a une épaisseur décrite par la longueur de Debye-Hückel (κ^{-1}) donnée par l'Eq. (II-3).

$$K^{-1} = \left(\frac{\varepsilon.k.T}{2.e^2.I.N_A}\right)^{1/2} \qquad \text{(II-3)}$$

κ^{-1}est la longueur de Debye-Hückel, ε la permittivité du milieu, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, e la charge de l'électron, Na le nombre d'Avogadro, I est la force ionique ($1/2\ \Sigma\ Zi^2.Ci$), Zi la charge de l'espèce i (valences) et Ci la concentration de l'espèce i.

κ^{-1} dépend de la concentration et de la charge des ions en suspension. Plus la concentration de particules en suspension est élevée, plus la double couche est comprimée conduisant ainsi à une faible stabilité de la suspension. Le même phénomène se produit lorsque la charge des ions augmente. Pour connaitre la valeur de la charge et le signe d'une suspension, il est nécessaire de se référer au potentiel ψd à la limite de la couche de Stern et diffuse. Ce potentiel qui peut être déterminé en mesurant le potentiel à la limite de la couche de Stern donne la valeur du potentiel zêta de la particule en mV qui est une grandeur caractéristique de l'état de charge de surface des particules. Le potentiel zêta représente la charge qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution et il est un bon indicateur des stabilités colloïdes. Il est généralement considéré qu'une suspension est stable à partir de 30 mV (en valeur absolue). Le tableau II-1 présente une échelle qualitative de stabilité d'une suspension sans additifs en fonction du potentiel zêta (ζ).

Remarque: Dans les solvants organiques non protiques, ce mécanisme de charge ne fonctionne pas puisque le milieu ne contient pas d'ions H^+ ou OH^-. D'autres moyens sont alors employés pour assurer la charge des particules. Il est par exemple possible de greffer ou d'adsorber des ions [44] ou des molécules organiques chargées [45] à la surface des particules avant de les mettre en suspension. Une autre stratégie consiste à utiliser des additifs connus pour former des protons en milieu organique.

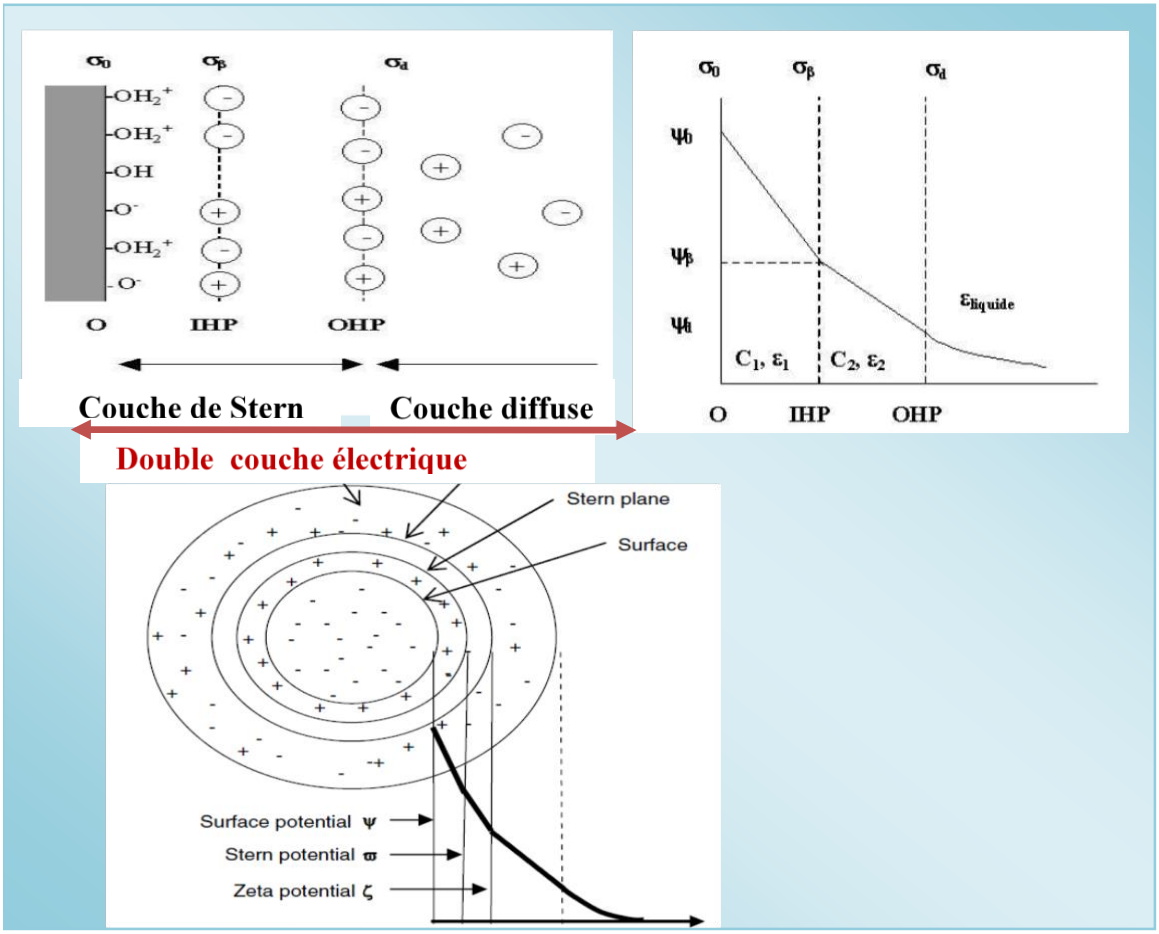


Figure II-5: Formation des couches de solvatation et mesure du potentiel zêta

Tableau II-1: Caractérisation de stabilité d'une suspension en fonction du potentiel zêta.

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

II.2.3.2 **La théorie de DLVO**

La première approche théorique pour décrire l'impact des interactions colloïdales a été développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek [46]. L'initiale de ces quatre auteurs a donné le nom de DLVO à cette théorie. La description des interactions se fait à l'aide d'un terme d'énergie qui est l'énergie nécessaire qu'il faut fournir pour amener une particule de l'infini à une distance notée **d** de l'autre; cette énergie porte le nom d'énergie potentielle d'interaction notée V_T ou KT afin de la comparer à l'énergie Brownienne. Cette théorie suggère que la stabilité d'une particule dans une solution dépend de l'énergie potentielle totale d'interaction V_T qui est la somme l'énergie potentielle d'attraction de Van Der Waals V_A et l'énergie potentielle de répulsion V_R (positive par convention).

$$V_T = V_A + V_R \qquad \text{(II-4)}$$

L'énergie potentielle de répulsion

Deux particules de charges identiques se repoussent lorsqu'elles s'approchent l'une de l'autre; cela s'explique par du fait que les parties diffuses des doubles couches électriques vont se repousser. L'énergie potentielle de répulsion V_R peut être exprimée par l'Eq.II-5

$$V_R = 2\,\pi\,.\varepsilon\,.r\,.\zeta^2\,exp\,(-\kappa.D) \qquad \text{(II-5)}$$

D est la distance entre particules. Les paramètres influençant l'énergie potentielle de répulsion sont le potentiel ζ, la permittivité ε du solvant et la longueur de Debye-Hückel κ^{-1} donc la charge et la concentration de la suspension.

L'énergie potentielle d'attraction de Van der Waals

Une attraction entre les particules est aussi ressentie suite aux forces de Van der Waals qui résultent des interactions de nature dipolaire. Les forces de Van der Waals regroupent l'interaction de Debye (orientation des dipôles au sein d'atomes ou de molécules polarisables par un dipôle permanent), l'interaction de Keesom (orientation de dipôles permanents sous l'effet d'un champ électrique provoqué par un dipôle permanent) et l'interaction de London (orientation de dipôles dans le voisinage d'un dipôle instantané provoqué par une fluctuation dans la distribution de charges électriques). L'énergie potentielle d'attraction V_A est donnée par l'Eq. II-6.

$$V_A = -\frac{A_H}{6}.\left[\frac{2r^2}{R^2-4r^2} + \frac{2r^2}{R^2} + ln\left(\frac{R^2-4r^2}{R^2}\right)\right] \qquad \text{(II-6)}$$

A_H est la constante de Hamaker qui est caractéristique du matériau constituant les particules et de la nature du milieu de dispersion, D est la distance inter particules et R= D+2r la distance centre à centre des particules.

Pour r → R, V_A devient

$$V_A = -\frac{A}{12}\left[\frac{r}{R-2r}\right] \qquad \text{(II-7)}$$

V_A dépend donc de la nature du matériau constituant les particules, de la nature du milieu de dispersion, de la taille des particules et de la distance entre ces dernières.

L'énergie potentielle totale d'interaction V_T qui est la somme de V_A et de V_R dépend donc du potentiel zêta, de la permittivité du solvant, de la charge et concentration de la suspension, de la nature du matériau constituant les particules, de la taille des particules et de la distance entre ces dernières et va décider de la stabilité de la suspension comme décrit sur la figure II-6 [4].

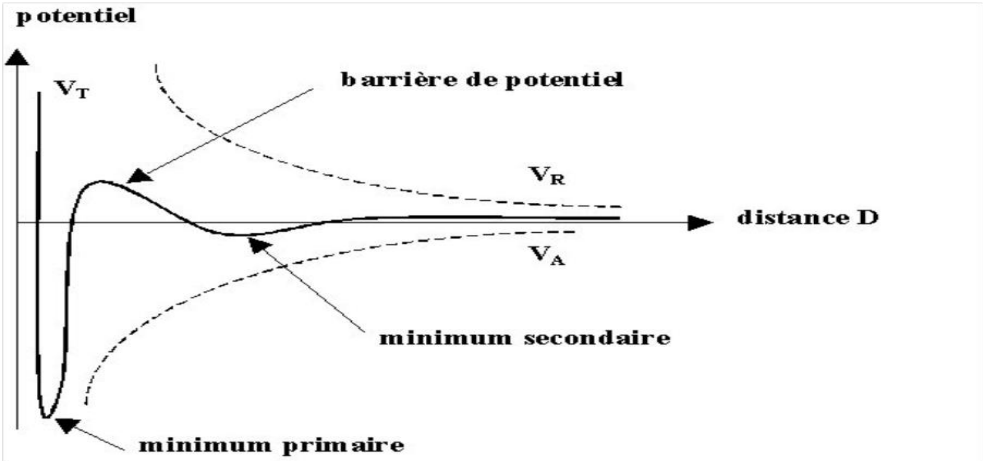


Figure II-6: Diagramme de l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules

Cette courbe d'énergie potentielle totale V_T (trait plein) résultant de la somme des énergies V_R et V_A (traits pointillés) présente trois points intéressant. Lorsque deux particules éloignées se rapprochent, ils s'exercent entre elles une interaction attractive responsable de l'apparition du minimum secondaire correspond à une faible coagulation réversible ou floculation. Si l'énergie est suffisante, alors les particules peuvent franchir la barrière énergétique et atteindre la distance

d'équilibre correspondante au minimum primaire; alors une forte attraction se développe entre les particules et une coagulation irréversible se produit. Lorsque la distance entre particulaire devient très faible, les forces répulsives deviennent importantes par rapport aux forces attractives et provoquent une augmentation rapide de l'énergie potentielle totale due aux forces répulsives, et des agrégats (des amas de particules) peuvent alors se former. La hauteur de la barrière d'énergie potentielle est donc importante et déterminante pour la stabilité de la suspension. Pour une taille donnée de particules, cette hauteur dépend des facteurs suivants [4]:

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

- La nature du solvant: une diminution de la permittivité de la suspension augmente la constante de Hamaker et donc diminue la valeur du maximum; l'utilisation d'un solvant organique diminue donc la barrière de potentiel par rapport à l'eau.

- Le potentiel zêta, le pH, la concentration et la charge des ions adsorbés influencent la valeur de la charge des particules.

Limite de la théorie de DLVO

La théorie de stabilité de DLVO est basée sur une stabilité électrostatique ne tenant pas compte de l'adsorption de polymères non-ioniques. Ces derniers peuvent créer un effet d'empêchement stérique lors de l'approche des particules qui peut se manifester dans la zone d'attraction de Van der Waals. Plus récemment, la théorie de DLVO étendue a permis d'ajouter une contribution de l'énergie d'hydratation V_S due au solvant au niveau de l'énergie potentielle d'interaction totale. Ce type de stabilisation est appelé stérique (polymères non-chargés adsorbés) ou électro stérique (Polymères chargés adsorbés).

II.2.4 **Cinétique de dépôt**

Les mécanismes de formation et de cohésion du dépôt ne sont pas toujours complètement élucidés; de nombreuses études montrent différents mécanismes possibles.

En 1940, Hamaker et Verwey [47] expliquèrent la formation d'un dépôt de manière analogue à la sédimentation (la pression exercée par les particules arrivantes surpasse l'énergie de répulsion et permet une attraction entre les particules).

Koelmans et al.[48] proposent que l'augmentation de la force ionique près de l'électrode après un certain temps de fonctionnement soit responsable de la formation du dépôt, similairement à ce qui se produit au cours d'une électrodéposition d'oxyde.

Une autre explication avancée implique la neutralisation des particules lors du contact avec l'électrode [49].

Sarkar et Nicholson [38] réfutent cette hypothèse en montrant la possibilité d'un dépôt sur une membrane placée entre les deux électrodes.

II.2.4.1 **Relation de Hamaker**

Hamaker fut le premier en 1940 à décrire une loi correspondant aux observations expérimentales; il proposa que la masse déposée m (g) soit proportionnelle à la concentration C ($g.cm^{-3}$), à la mobilité électrophorétique μe ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$), au temps de dépôt t(s), à la surface de dépôt S (m^2) et au champ électrique E ($V.m^{-1}$); cette relation qui porte le nom de loi de Hamaker est donnée par

$$m = C.\ \mu e.\ S.\ E.\ t \qquad \text{(II-8)}$$

La masse de dépôt varie donc linéairement avec le temps et la tension de dépôt. Il faut donc deux paramètres expérimentaux pour vérifier cette équation.

Le premier paramètre dépend des propriétés de la suspension donc la concentration C (supposée constante) et la mobilité électrophorétique μe.

Le second est lié aux paramètres de dépôt (paramètres électriques) dont le champ électrique, la surface des électrodes et le temps de dépôt. Deux facteurs méritent des précisions: la mobilité électrophorétique et le champ électrique.

- **La mobilité électrophorétique**

La mobilité électrophorétique est définie par l'équation suivante

$$\mu e = \frac{\sigma}{e.n_i.Z_{i.}} \qquad \text{(II-9)}$$

σ (S/m) est la conductivité électrique de la suspension, n_i le nombre de particules par unité de volume et Z_i .e est la charge par particule en valeur absolue. En mesurant le potentiel zêta, on peut calculer la valeur de la mobilité électrophorétique

- **Le champ électrique**

La valeur du champ électrique *E* (V/m) est reliée au courant électrique *I* (A), à la conductivité électrique *σ* et à la surface des électrodes *S* selon l'Eq. (II-10):

$$E = \frac{I}{S.\sigma} \qquad \text{(II-10)}$$

En remplacer E par son expression dans l'Eq. (II-10), cette dernière devient:

$$m = C.\,\mu e.\,S.\,\frac{I}{S.\sigma}.\,t = C.\mu e.I.t/\sigma \qquad \text{(II-11)}$$

Des équations II-8 et II-11, on peut noter que la masse déposée dépend du champ électrique et (ou) du courant électrique. Nous avons donc le choix de travailler à tension électrique constante ou à courant électrique constant lors du dépôt. La très grande majorité des travaux rapportés dans la littérature sont cependant réalisés à tension constante; nous avons aussi opté de réaliser nos expériences à tension électrique constante.

La valeur du champ électrique peut être calculée par la relation suivante;

$$E = \frac{U}{d} \qquad \text{(II-12)}$$

U (V) est la tension appliquée et d (m) la distance entre les deux électrodes. Cependant, il faudra noter que la valeur du champ électrique calculée n'est pas forcement égale à la valeur du champ électrique réelle dans la suspension.

II.2.4.2 **Limite de la relation de Hamaker**

L'équation de Hamaker est communément adoptée comme équation de base pour l'étude de la cinétique de dépôt dans le domaine de la technique de l'EPD. Grâce à cette équation, il est aisé d'estimer l'épaisseur de dépôt. Cependant cette relation est valable lorsque tous les paramètres expérimentaux restent constants durant les dépôts. Dans ces conditions, la relation de Hamaker est vérifiée pour des temps des dépôts courts et bon nombre d'auteurs n'ont pas remarqué une perte de linéarité entre la masse déposée et le temps de dépôt. C'est ainsi qu'en 1996, Sarkar et Nicholson discutèrent du domaine de validité de cette équation et formulèrent une équation plus générale de la cinétique par EPD [38].

II.2.4.3 **Relation de Sarkar et Nicholson**

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

$$\frac{dm}{dt} = \mu e.\ A.\ E\ .C\ (t) \qquad \text{(II-13)}$$

En considérant que la variation de concentration dans la suspension est due seulement au phénomène de l'EPD, les égalités suivantes peuvent être avancées:

- À t = 0, la concentration initiale C_0 définie par:

$$C_0 = \frac{m_0}{V} \qquad \text{(II-14)}$$

m_0 est la masse initiale du solide et V le volume de la suspension

-Au temps t, la concentration C (t) peut être définie par:

$$C_0 = \frac{(m_0 - m_t)}{V} \qquad \text{(II-15)}$$

$(m_0 - m_t)$ la masse restante en suspension.

Un paramètre cinétique k peut être définie par l'équation;

$$k = \frac{\mu e.A.E.C_0}{m_0} = \frac{\mu e.A.E}{V} \qquad \text{(II-16)}$$

Après combinaison des différentes équations, la relation suivante est obtenue et cette relation reste valable lorsque la densité de courant à travers la solution reste constante:

$$m(t) = m_0.(1 - e^{-k\,t}) \qquad \text{(II-17)}$$

Dans le cas d'un courant électrique constant, cette relation indique que la masse déposée augmente jusqu'à atteindre un maximum correspondant à la masse initiale de particules dans la suspension, d'où une diminution progressive de la concentration en particules dans la suspension.

CHAPITRE III - **MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE DE LA THÈSE**

III.1 **Matériaux et équipements utilisés**

III.1.1 **Les matériaux utilisés**

III.1.1.1 **L'alumine et l'oxyde de nickel**

Au cours de ces dernières années, la demande de matériaux de haute performance et à faible coût n'a cessé d'augmenter, et dans ce contexte, l'utilisation des céramiques a vu un développement particulier compte tenu de leur large champ d'application dans divers domaines. Parmi les céramiques techniques, un intérêt particulier est porté sur l'alumine en particulier pour des applications d'ingénierie, en raison de sa disponibilité, sa résistance à des températures très élevées, ces excellentes propriétés diélectriques, réfractaires, thermiques et aussi pour son inertie chimique.

Cependant, la fragilité et la faible déformation à la rupture de l'alumine ont limité depuis longtemps ses applications dans le domaine de l'industrie.

Afin de surmonter cette limitation, l'une des approches consiste à intégrer une autre phase de durcissement pouvant interagir avec la propagation des fissures qui apparaissent sous contrainte; de nombreux matériaux durcissant tels que les céramiques et/ou les métaux ont été utilisés avec efficacité pour améliorer sa ténacité. Parmi ces matériaux, le nickel a attiré beaucoup d'attention récemment, et son ajout a effectivement amélioré non seulement les propriétés mécaniques de l'alumine, mais aussi des propriétés électriques, optiques, thermiques et magnétiques [17, 43, 50]. Cependant, les particules métalliques ont souvent tendance à s'oxyder après une période d'exposition en particulier dans les environnements à haute température qui détériorent à long terme la performance optique de l'absorbeur. Pour pallier à cet inconvénient, des matériaux semi-métalliques ou non-métalliques ont été proposés et étudiés [51]. Notre choix en faveur de l'oxyde de nickel (NiO) s'intègre dans ce contexte. Le NiO présente un intérêt particulier lié à ses énormes avantages comme sa stabilité électrochimique, sa densité optique de grande portée mais surtout ces domaines d'applications très variés. En effet NiO est utilisé pour des applications électroniques [52], électriques [53], les condensateurs électrochimiques (CE) [54]. De plus, l'avantage de NiO

par rapport à Ni en en termes de mobilité électrophorétique et de rendement de dépôt plus élevés a été démontré en EPD [22].

Les propriétés remarquables démontrées de l'alumine et de l'oxyde de nickel en font des matériaux de choix pour des surfaces sélectives absorbantes.

III.1.1.2 **Taille des particules**

La granulométrie des particules céramiques peut varier fortement suivant la finalité des produits. Dans le cas des matériaux pour le réfractaire ou l'industrie du bâtiment, la taille des particules varie entre un micromètre et quelques millimètres. À l'opposé, certaines poudres synthétisées par voie chimique ont une taille voisine de la dizaine de nanomètres. De façon générale, l'échelle varie de quelques micromètres à des dizaines de micromètres dans le cas des céramiques traditionnelles, tandis qu'elle est comprise entre une dixième et cent micromètres pour les céramiques techniques.

Pour la technique de dépôt électrophorétique, bien qu'il n'y a pas de règle générale pour imposer la taille de particule appropriée, il a été montré que la fissuration sur des films déposés avec des particules de petite taille est inférieure à celle obtenue avec des grosses particules [55]. Les meilleurs dépôt avec une variété de systèmes de composite ont été réalisés avec des particules de 1 à 20 μm [56]; mais cela ne signifie pas nécessairement que le dépôt de particules en dehors de cette gamme de taille n'est pas faisable. Les tailles des particules d'alumine et d'oxyde de nickel utilisées dans le cadre de ce travail sont de 0.6 μm et < 50 nm respectivement (tableaux III-1 et 2).

III.1.1.3 **Caractérisation des poudres par diffraction laser**

Une poudre est caractérisée par l'étendue de la distribution en taille des particules et par le diamètre médian (notée d50), taille pour laquelle 50 % de la population de particules a une taille inférieure à d50 (figure III-1). De même, on définit un d90 et un d10. Outre leur taille, les particules se différencient également par leur forme. Celle-ci est dictée par la nature du réseau d'atome (maille

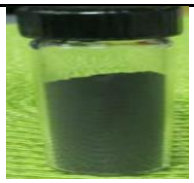
cristalline) et par les procédés d'obtention des poudres. Les particules peuvent ainsi être sphéroïdales, se présenter sous forme de plaquettes, de fibres ou d'aiguilles**.** Ces caractéristiques peuvent être déterminées par différentes techniques dont la méthode de sédimentation (détection par absorption des RX) ou la méthode de diffraction laser. Ces deux techniques calculent généralement un diamètre équivalent des particules sphériques. Dans le cas des particules sphériques ou équiaxes, la valeur calculée est proche de la valeur réelle.

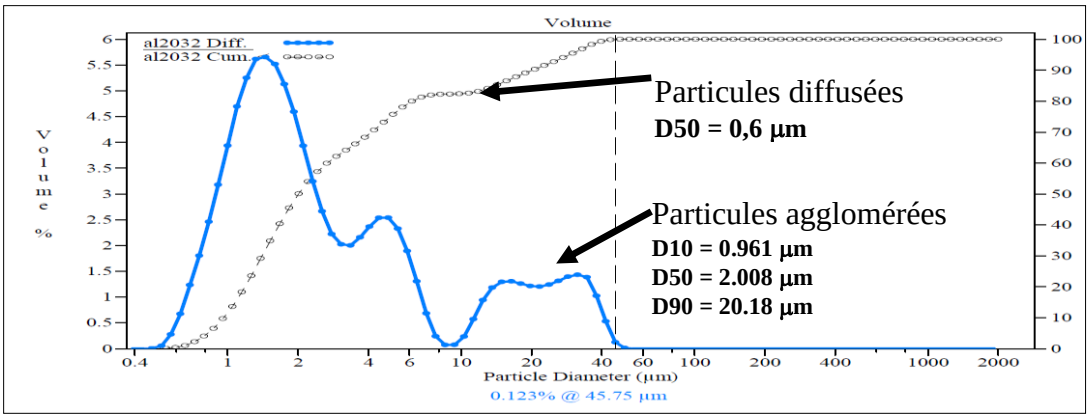
L'alumine utilisée dans ce travail est une poudre blanche commerciale (Baikowski Internationnal corp, USA) tandis que l'oxyde de nickel est une poudre grise commerciale (Sigma-Aldrich, USA). Les caractéristiques de ces deux poudres données par le fournisseur sont présentées dans les tableaux III-1 et 2 respectivement. Nous avons vérifié les informations données par le fournisseur en déterminant la distribution granulométrique des particules de la poudre par diffraction laser grâce à un granulomètre de type COULTER® LS. La figure III-1 qui montre la distribution des particules d'alumine obtenue par diffraction laser, est en accord avec les informations données dans le tableau III-1a. La figure III-1b obtenue après 10 min de bain ultrasonique montre que la distribution des tailles des particules dépend de la qualité de dispersion de ces particules en suspension dans le solvant; plus les particules sont bien dispersées (figure III-1b), moins il y'a d'agglomération. La plage de mesure du granulomètre utilisée étant de 0.04 μm à 2 mm, nous n'avons pas pu déterminer la distribution des particules de la poudre de NiO à cause de sa taille nanométrique (< 0.05 μm). La figure III-2 représente un spectre de diffraction des rayons X des poudres d'Al_2O_3 (a) et de NiO (b). La figure III-2a montre bien que l'alumine retenue (type BRA15) est bien polycristalline de type α-Al_2O_3 (corindon) aussi bien en volume qu'en surface; ces particules sont sphériques (figure III-3a) et on note la présence exclusive de tous les pics du corindon. De même les figure III-2b et III-3b montrent la présence de tous les pics de NiO et que ces particules sont aussi sphériques.

Tableau III-1: Caractéristiques de la poudre d'alumine

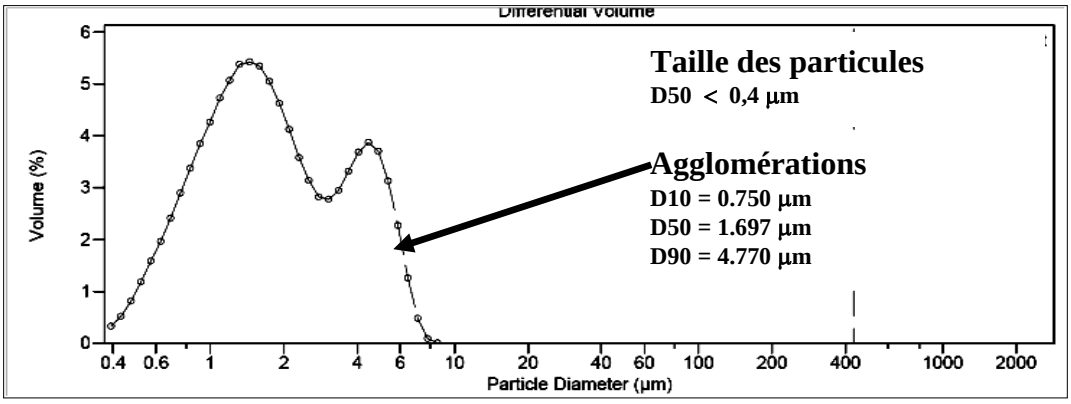
Particulars	**Methods**
Alumina powder	
Crystal Structure	100 % alpha
Ultimate Particle Size / TEM nm)	150.00
Agglomerate Size d_{20} (µm)	0.30
Particle size (d_{50}) (µm)	0.60
Sedigraph d_{90} (µm)	2.60
Total Pore Volume (ml/g)	1.66
Mesopore Volume (ml/g)	0.57
Mesopore Diameter (µm	0.1
Density(g/cm^3)	3.98
Bulk density (g/cm^3)	0.44
Impuretés	Fe, Na, Si, Cu, Mg

Tableau III-2: Caractéristiques de la nanopoudre d'oxyde de nickel

Particulars	**Methods**
Nickel oxide nanopowder	
Purity	99.80 %
Particle Size / TEM nm)	< 50.00
Density(g/cm^3)	6.67
Bulk density(g/ cm^3)	0.51



(a) sans bain ultrasonique



b) avec 10 min de bain ultrasonique

Figure III-1: Répartition granulométrique de la poudre d'alumine dispersée dans l'eau distillée

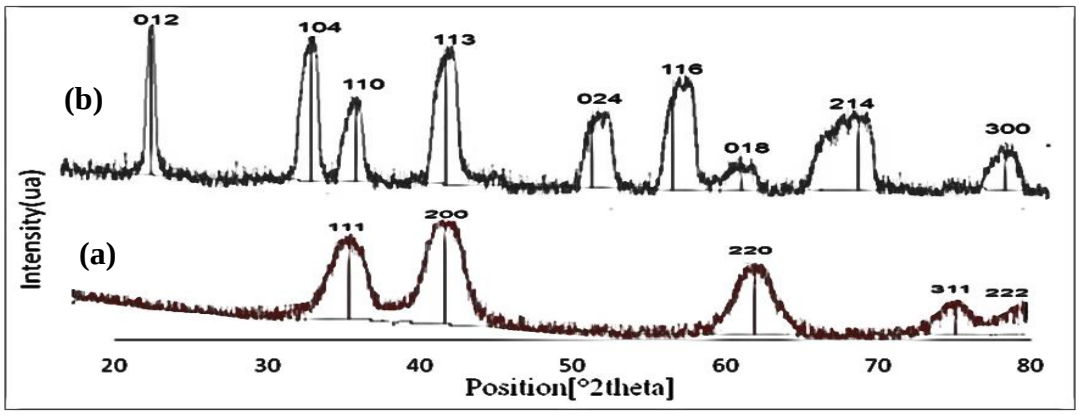
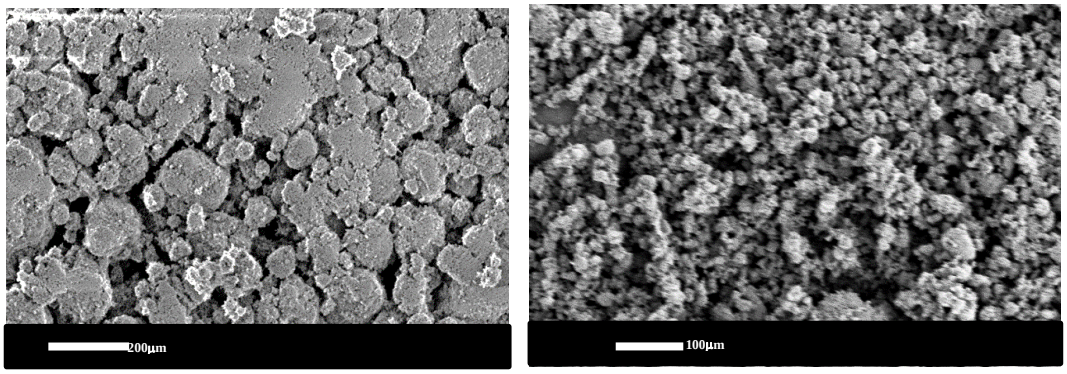


Figure III-2: XRD sous incidence 2 thêta des poudres de NiO (a) d'alumine (b)



(a) **(b)**

Figure III-3: Images obtenues par MEB des poudres d'Al_2O_3 (a) et de NiO (b)

III.1.1.4 **Diagramme de phase de NiO et Al_2O_3**

NiO et Al_2O_3 peuvent aussi réagir pour donner un composé de type spinelle $NiAl_2O_4$. Le diagramme binaire Al_2O_3-NiO est représenté sur la figure III-4. D'après cette figure, la formation du nickel spinelle dépend des pourcentages d'Al_2O_3 et de NiO, de la température de frittage et aussi du milieu de frittage. Sur la figure III-4, la limite de solubilité d'Al_2O_3 dans Al_2O_3-NiO a été déterminée de façon approximative à 1650 °C où les pourcentages sont de 50 à 38 % en mole Al_2O_3. Lors de l'augmentation de température un point caractéristique d'intérêt apparait qui est le point péritectique caractérisé par sa température de décomposition péritectique Tp (1985 °C sous air et pression ambiante) où une fusion se produit et Al_2O_3-NiO se décompose en $NiAl_2O_4$, en Al_2O_3, et en une phase liquide NiO. Selon la teneur en NiO et la température de frittage, Al_2O_3 réagit avec NiO pour former les phases représentées dans le tableau suivant.

Tableau III-3: Les phases d'Al_2O_3-NiO formées selon le pourcentage de NiO et pour une température de frittage inférieure à 1700 °C

Mole (%) de NiO	Phases formées
100 - 99	NiO solide
99 - 50	NiO + $NiAl_2O_4$
50 - 40	$NiAl_2O_4$ solide
40 - 0	$NiAl_2O_4$ solide + Al_20_3

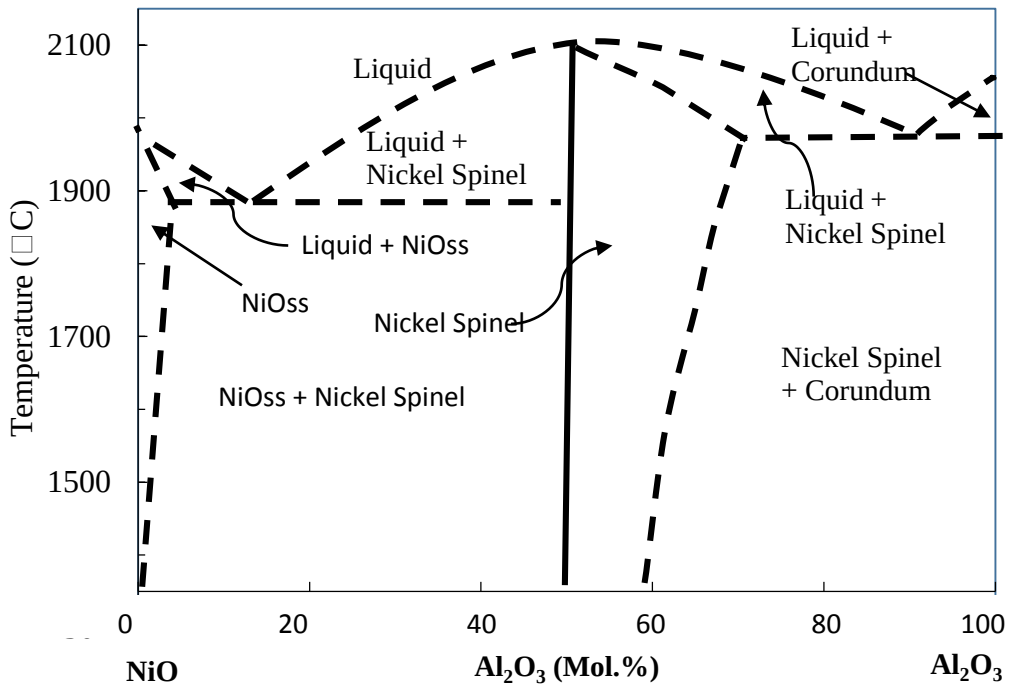


Figure III-4: Diagramme binaire d'Al_2O_3-NiO.

III.1.1.5 **Les substrats**

Le choix d'un substrat dépend du type d'application dont l'échantillon fait l'objet [57]. Pour un capteur solaire, le rôle principal d'un substrat est de rendre la surface du capteur absorbante. Les substrats idéaux doivent avoir des coefficients d'absorption proche de l'unité ($\alpha > 0.95$) dans le spectre solaire et des coefficients d'émissivité thermique proche de zéro dans le spectre thermique ($\varepsilon < 0.15$). De plus, pour NiO, Al_2O_3 et Al_2O_3-NiO, les substrats doivent avoir des coefficients de dilatation thermique et des températures de fusion les plus proches possibles de manière à permettre une bonne adhésion et éviter l'apparition des contraintes lors des traitements thermique. En plus les substrats doivent avoir aussi une bonne stabilité chimique. Le tableau III-4 donne un résumé de quelques propriétés électrique, thermiques et mécaniques de NiO, Al_2O_3, Al_2O_3-NiO et les substrats généralement utilisés dans les capteurs solaires.

Trois plaques métalliques poly-cristallines en aluminium (Al), nickel (Ni) et acier inoxydable (SS) ont été utilisées comme substrats dans le cadre de notre travail.

Al et Ni sont de Sigma-Aldrich de pureté 99.99 % et 98.99 % respectivement et d'épaisseurs 0.5 mm. SS est du type 316 d'Alfa Aesar de pureté 98.99 % et d'épaisseur 1mm. Ils possèdent tous des bonnes propriétés électriques, thermiques et chimiques pour être utilisé comme des absorbeurs solaires et restent les substrats les plus utilisés dans la littérature [58, 59] [60, 61]. Le principal problème pour l'Al et Ni est l'oxydation en présence d'air ou d'humidité, cependant les couches d'oxyde de nickel et d'alumine qui se forment leur offre une résistance acceptable à la corrosion. L'acier inoxydable a une température de fusion proche de celle de NiO et Al_2O_3 et une bonne résistance à la corrosion.

Tableau III-4: Propriétés physiques générales des matériaux

Matériaux	Coefficient de dilatation thermique α (10^6/°C)	Température de fusion (°C)	Conductivité thermique λ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	Conductivité électrique σ (10^{-6} S/m)	Densité (kg/dm^3)
NiO	15.21 à 1100K	1955	20.2		6.67
α-Al_2O_3	11.6 à 1100K	2050	38 à 298 K 6.5 à 1100K		3.94
Al_2O_3-NiO		1400			
Al	22.2	660	250	40	
Cu	16.5	1083	400 à 298K 340 à 1298K	58.5	
Au	14	1063	310	44.2	
Acier inox316	16	1420	16		
Ni	13.1 à 298K 16.9 à 1298K	1455	91à 298K 68.8 à 1298K	14.3	

III.1.1.6 **Les solvants**

La qualité des couches déposées par l'EPD dépend fortement de la stabilité de la suspension utilisée. Étant donné que les composites sont fabriqués par l'accumulation de poudres céramiques à partir d'une suspension sur un substrat en courant ou tension continu, le choix d'un solvant est important dans le procédé de l'EPD afin de bien disperser les poudres céramiques et obtenir une

suspension colloïdale stable. Pour réaliser une suspension stable, plusieurs paramètres doivent être pris en compte comme la conductivité, la constante diélectrique et la viscosité du solvant.

Constante diélectrique du solvant

Une permittivité diélectrique trop faible ou trop élevée entraine un dépôt difficilement par l'EPD; des bons dépôts ont été réalisés avec des constantes diélectriques entre 12 et 25 [62].

Conductivité ionique du solvant

La conductivité ionique du solvant est importante et doit être prise en compte dans les paramètres influençant l'EPD, car si la suspension est trop conductrice, la mobilité des particules est très faible, et si elle est trop résistive, il n'y aura pas de stabilité [63].

Viscosité du solvant

En EPD la charge des solides est faible et la viscosité ne peut pas être utilisée pour évaluer l'état de dispersion; cependant pour avoir une suspension de bonne stabilité dans le temps, la viscosité et la conductivité ionique doivent être faible et la constante diélectrique élevée [63, 64].

Solvant utilisé dans ce cadre de ce travail

Les solvants les plus utilisés en EPD sont l'éthanol et (ou) l'eau [5, 65], [66, 67]. L'eau a l'avantage d'une constante diélectrique et une conductivité ionique élevée et son utilisation est bénéfique dans la préparation des suspensions stables des poudres d'oxydes [4, 68]. Cependant l'électrolyse de l'eau qui accompagne l'EPD interfère avec la qualité de films déposés à haute tension appliquée [63, 69]. Les solvants organiques (l'éthanol) ont l'avantage d'une densité élevée, d'une bonne stabilité chimique et conductivité appropriée [3, 4]. Cependant la charge électrique sur les particules dans ces solvants est extrêmement faible si bien qu'une suspension stable s'obtient difficilement pour le dépôt des poudres d'oxydes [5].

Dans un effort de remédier à cet inconvénient et dans le but d'atteindre notre objectif principal, nous avons estimé qu'il était nécessaire d'expérimenter deux solvants à savoir l'éthanol pur et un mélange d'éthanol et de l'eau dans un rapport de 80 -20 en volume. Nous avons estimé que ce rapport pouvait être un milieu de suspension efficace pour les oxydes de nickel et

d'alumine. Les caractéristiques physico-chimiques de ses solvants sont présentées dans le tableau II-5. Le mélange d'éthanol et de l'eau a fait l'objet de travaux dans la littérature [5] [70].

Les résultats des travaux qui font l'objet d'un article reporté dans le chapitre IV, ont montré que le mélange d'éthanol et de l'eau était plus avantageux pour l'EPD de Al_2O_3 et NiO en termes de meilleure stabilité colloïdale, des valeurs plus élevées de mobilité électrophorétique et d'épaisseurs des dépôts, mais aussi en terme de qualité de microstructures des films monolithiques frittés. C'est donc tout naturellement que ce solvant a été retenu pour la suite de nos travaux.

Tableau III-5: Caractéristiques physico-chimique des solvants utilisés

Solvants (vol %)	**ρ, densité relative à 20 °C (kg.L^{-1})**	**η/η0, viscosité relative (20 °C /eau)**	**Constante diélectrique**
100 % éthanol	0.7893	1.201	24.3
80 % éthanol + 20 % eau	0.8436	1.877	35.42

III.1.1.7 **Les additifs**

Si les alcools sont connus pour être donneurs de protons, il est nécessaire d'ajouter une autre source de protons (H^+) afin d'augmenter encore le potentiel zêta des particules, donc la stabilité de la suspension. Afin de rendre les suspensions plus stables, nous avons utilisé de l'acide acétique comme additif qui a fait l'objet de travaux dans la littérature [22].

III.1.2 **Équipements et appareils utilisés**

La description des équipements utilisés pour les caractérisations de la stabilité des suspensions, des structures, des différentes compositions, des cristallinités des phases, des propriétés électriques, mécaniques et optiques des films élaborés est présentée dans les annexes I et II.

III.2 **Procédure expérimentale**

L'organigramme de notre procédure expérimentale est illustré par le schéma ci-dessous.

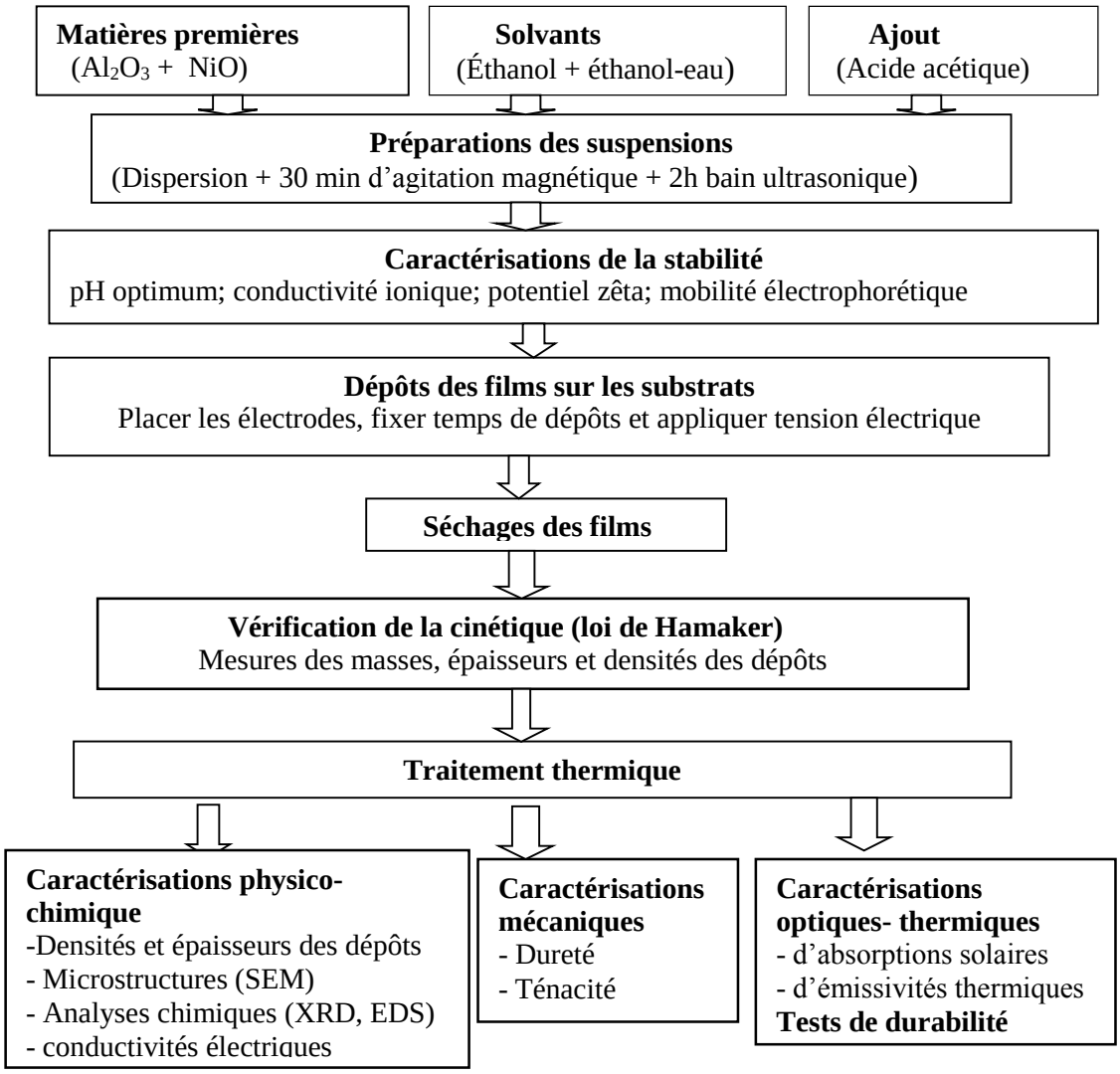


Figure III-5: Organigramme de la procédure expérimentale

III.2.1 **Nettoyage des substrats**

Le nettoyage des substrats joue un rôle fondamental sur l'adhérence du revêtement. Avant les dépôts, les électrodes sont d'abord dépoussiérées et dégraissées grâce au traitement suivant: Nettoyage initiale (polissage) avec un papier en SiC pour enlever toutes les particules de graisse suivi d'un nettoyage aux ultrasons pendant dix minutes d'abord à l'eau déionisée, puis à l'acétone. Afin de les protéger contre la corrosion, le Ni et Al ont été trempés ensuite dans un bain chaud à 60 °C de H_2O_2/acide formique/H_2O dans suivi d'un rinçage à l'eau déionisée. Finalement tous les substrats ont été nettoyés à l'éthanol, puis séchés à l'étuvage à 150 °C pendant 180 min et conservés à l'abri de la poussière.

III.2.2 **Élaboration des couches minces**

De façon générale, tous les dépôts ont été réalisés selon les étapes suivantes:

1. Préparation de la suspension et caractérisation de sa stabilité.

2. Formation des dépôts qui comprend l'immersion des électrodes, application de la tension électrique suivie du dépôt durant un temps t fixé.

3. Retrait des films déposés immédiatement après l'arrêt de l'application de la tension. Pour chaque dépôt, un tableau résumant les conditions de formation des dépôts est présenté (chapitres V, VI et VII). Les électrodes (cathode et anode) sont de même nature et de même dimensions (Ni, Al et SS).

III.2.2.1 **Préparation et caractérisation de la suspension**

Les suspensions ont été préparées suivant le mode opératoire illustré par le schéma ci-dessous.

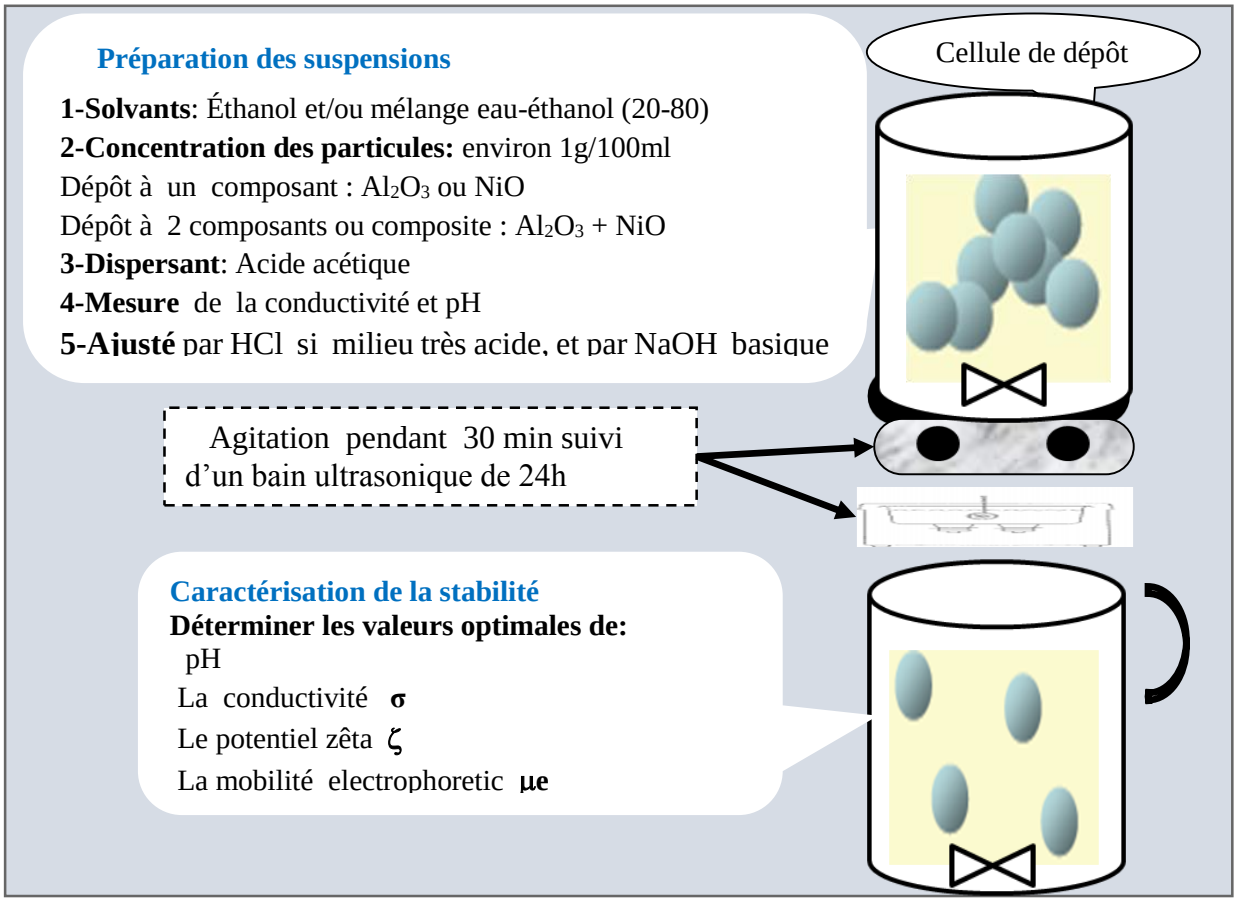
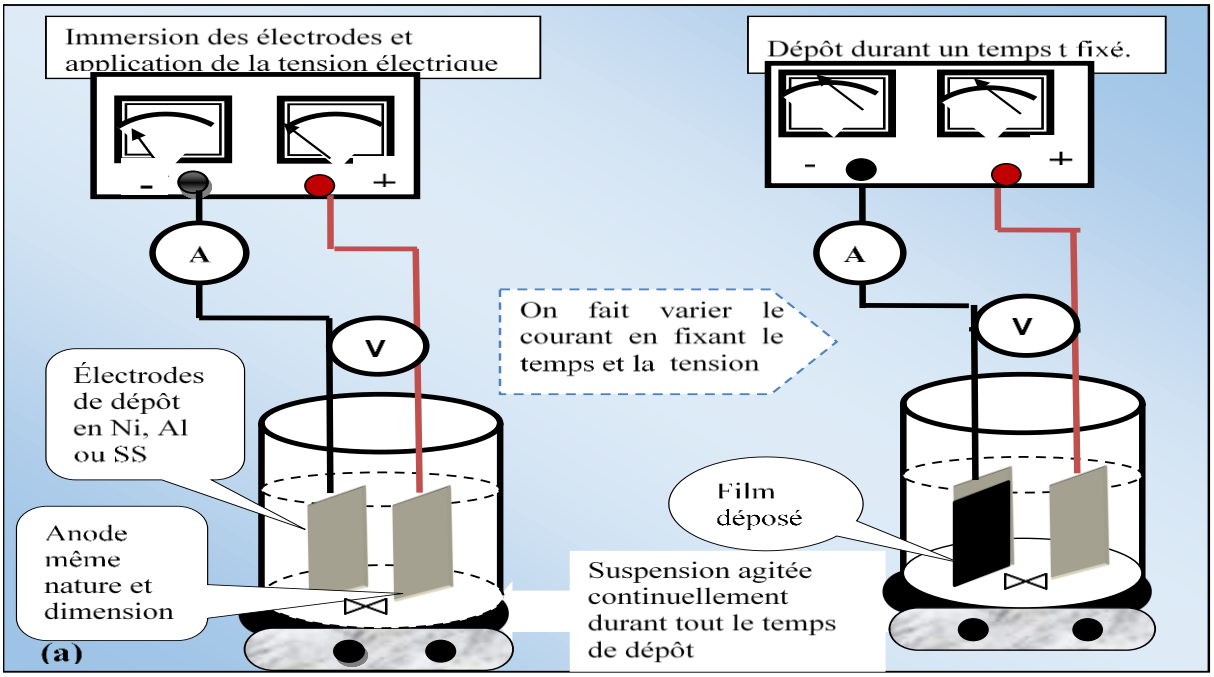


Figure III-6: Schéma illustrant le mode opératoire pour réaliser une suspension stable.

III.2.2.2 **Formation des dépôts**

Afin de réaliser les dépôts, une cellule électrophorétique a été conçue (figure III-5 et figure III-6). Pour les dépôts, les électrodes sont placées verticalement dans la suspension à l'aide de pinces et sont immergées sur environ 20 mm de longueur. La distance entre les électrodes (anode–cathode) est maintenue constante 10 mm. Deux multimètres fonctionnant en ampèremètre (en série) et voltmètre (en dérivation) mesurent respectivement les valeurs de l'intensité du courant et de la tension électrique durant le dépôt. La génératrice haute tension à électrophorèse est munie d'une fonction qui permet de fixer le temps de dépôt; une agitation de la suspension est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique avec une vitesse d'agitation faible afin de ne pas provoquer de

turbulences dans la suspension, ce qui pourrait produire des défauts dans le film. Tous les dépôts ont été réalisés à tension électrique constante entre 25 et 300 V (Figure III-6).



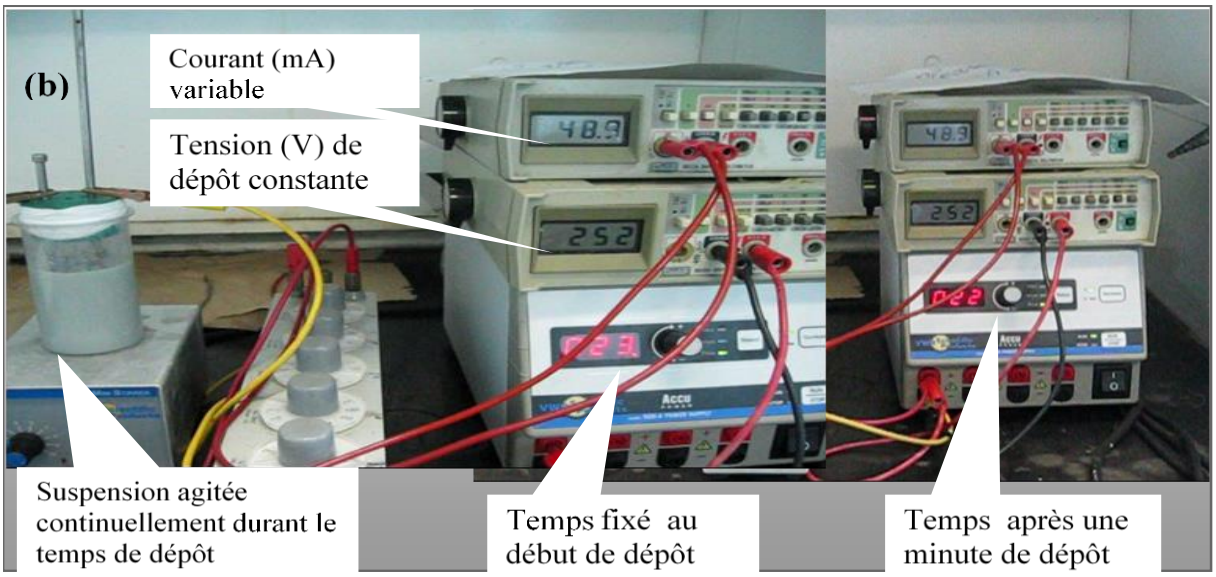


Figure III-7: Schéma (a) et Photos (b) illustrant les paramètres des dépôts.

III.2.3 **Séchage**

Les substrats ont été séchés après le retrait des dépôts d'abord à la température ambiante pendant 30 min, puis à l'étuve de 150 ºC durant 3 heures. La figure III-8 illustre des exemples de dépôts de composites obtenus à des pourcentages de NiO différents.

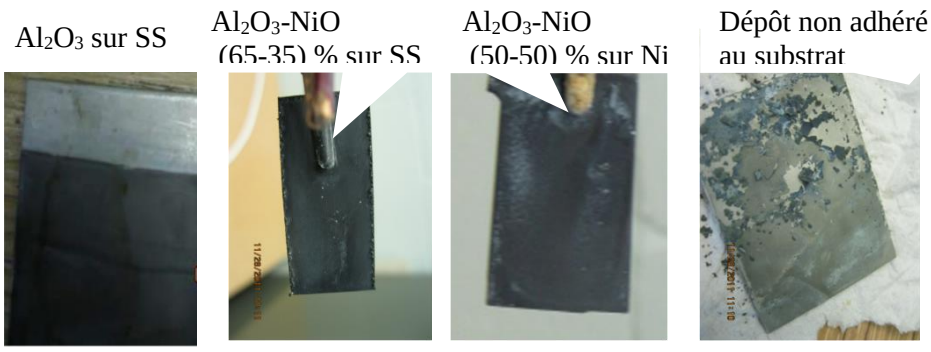


Figure III-8: Photographie des composites d'alumine au NiO à des teneurs de NiO variables.

III.2.4 **Étude de la cinétique**

Après les séchages des dépôts, les rendements des films secs et frittés (masses déposées, densités relatives) ont été déterminés.

III.2.4.1 **Détermination de la masse des dépôts**

Après les séchages, les masses déposées ont été déterminées par pesées multiples à l'aide d'une balance de type Metler de précision de 0.1 mg. La masse du substrat mesurée avant le revêtement porte le nom de masse initiale (m_i) et celle mesurée après le revêtement est la masse finale (m_f); la masse déposée (m_d) est obtenue par la relation suivante:

$$m_d = m_f - m_i \qquad \text{(III-1)}$$

Il est nécessaire de réaliser plusieurs dépôts différents sur plusieurs électrodes afin de limiter les erreurs en faisant une moyenne des mesures et d'évaluer l'influence de ce paramètre sur la cinétique de dépôt. Les résultats de ces mesures ainsi que les différents commentaires sur la validation cinétique sont reportés dans les chapitres V, VI et VII.

III.2.4.2 **Détermination de la densité des dépôts**

Les densités des composites ont été estimées par le principe d'Archimède. À partir de la masse déposée du composite et de sa poussé d'Archimède dans l'eau déionisée, la densité du matériau composite peut être calculée par l'Eq. (III-2).

$$\rho_{comp} = \rho_{eau} \frac{m_{comp}}{P_{comp}} \qquad \text{(III-2)}$$

Où ρ_{comp} (kg/dm^3) et ρ_{eau} (kg/dm^3) sont les densités du composite et de l'eau respectivement, w_{comp} (N) est le poids du composite et P_{comp} (N) la poussée d'Archimède agissant sur le composite quand il est totalement immergé dans de l'eau. Les résultats obtenus sont montrés dans le chapitre VII.

III.2.5 **Traitement thermique**

Afin de caractériser et d'analyser les différentes propriétés et identifier les défauts des couches minces élaborées, des traitements thermiques ont été réalisés sur ces dernières afin de les consolider et d'obtenir des dépôts présentant des propriétés des capteurs solaires.

Le laboratoire des nouveaux matériaux pour l'énergie dispose de plusieurs fours (annexe) Matheson modèle TSKF 766 permettant de faire des traitements thermiques à faible et haute températures, sous atmosphère contrôlée ou vide. Les paramètres considérés dans les traitements thermiques des films élaborés sont les suivants (Figure III-9):

- la température de traitement (Tb = 1500 ^{o}C maximale),

- le temps de maintien à la température Tb (palier de thermo compression),

- la nature chimique de l'atmosphère de travail,

- l'état de surface et la pureté des échantillons.

Nous montrons dans les chapitre V, VI, VII et VIII les différentes températures de traitement ainsi que les atmosphères utilisées.

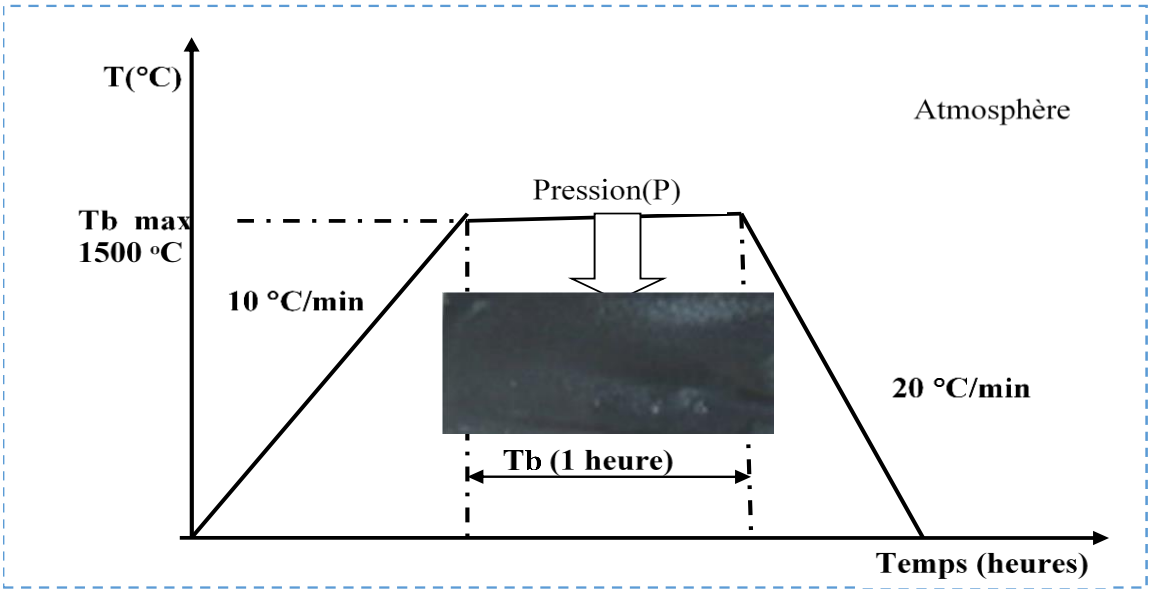


Figure III-9: Schéma d'un cycle de traitement thermique

III.2.6 **Caractérisation des échantillons élaborés**

Les propriétés optiques d'un matériau sont définies par sa structure et sa composition chimique. Ces propriétés sont caractérisées par des méthodes bien précises dans le but de préciser quel type d'information les différentes analyses permettent d'obtenir et comment exploiter les résultats. Ainsi, la microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis de caractériser les microstructures des couches minces élaborées, la diffractométrie de rayons X a permis d'analyser la structure cristalline et la pureté des couches minces, les propriétés mécaniques ont été caractérisées par indentation Vickers et la spectrophotométrie à longueur d'onde a été utilisée pour caractériser les propriétés optiques.

III.2.6.1 **Caractérisation physico-chimique**

III.2.6.1.1 MEB et XRD

Microscopie électronique à balayage

Après des traitements thermiques, pour observer les microstructures et épaisseurs des dépôts, un microscope électronique à balayage MEB Hitachi S3500N a été utilisé (annexe B) en mode électrons secondaires (SE) pour mettre en évidence des informations sur la surface des composites et en mode d'électrons rétrodiffusés (BSE) afin de mettre en évidence la formation éventuelle des phases secondaires. Lors des analyses suite à nos premiers travaux, il est apparu que certains dépôts étaient décrochés ou arrachés partiellement ou totalement, mais après avoir examiné de nombreux dépôts durant nos premiers travaux, nous ne pouvons pas affirmer que l'observation d'un dépôt décroché du substrat en coupe transversale est synonyme d'un dépôt non-adhérent au substrat. Seule la manipulation après recuit (découpe, chocs…) peut nous aider à estimer qualitativement si le dépôt est adhérent ou non. Ce phénomène de décrochage est sans doute dû à l'étape de polissage et une solution trouvée pour la suite de nos expériences est de terminer le polissage des substrats en utilisant une solution d'alumine (0.5 μm). La figure III-10 montre quelques micrographies obtenues par MEB des échantillons d'Al_2O_3-NiO frittés à 1000 ^{0}C en fonction de la teneur de NiO.

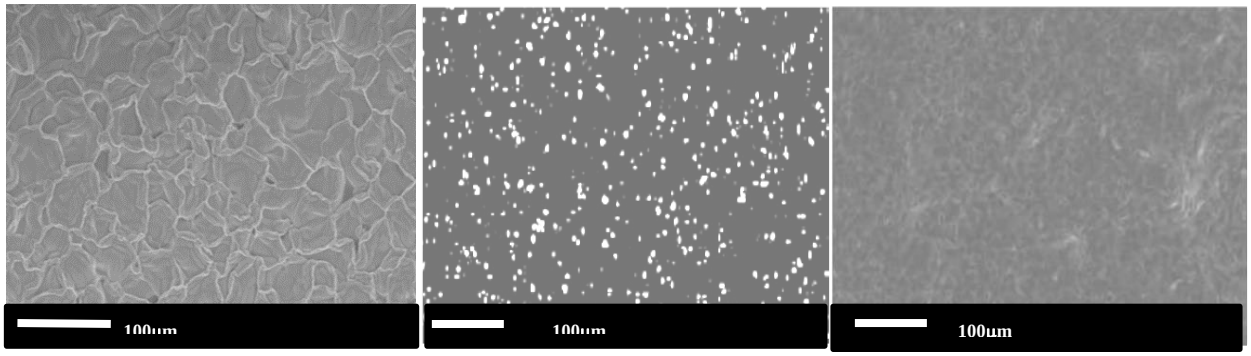
Afin de déterminer la composition chimique des différentes phases observées par MEB, le MEB équipé d'un spectromètre rayons X à sélection d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy) permettant d'effectuer des analyses chimiques a été employé en mode spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). La figure III-11 monte un spectre obtenus par EDS d'un composite d'Al_2O_3-NiO contenant 50 % de NiO et fritté à 1000 ºC. Les résultats des analyses par EDS des films composites en fonction des teneurs en NiO ainsi que les différents commentaires sont reportés dans les chapitres VI et VII et VIII.

La diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) ont été recueillis grâce à un diffractomètre à rayons X Philips X'PERT goniomètre rotatif avec anode en Cu Ka r (λ = 1,5406 Å) et de deux détecteurs rayons X permettant la réalisation de plusieurs types d'analyses. Le Miniflex a une

tension de fonctionnement de 50 kV et de courant de 40 mA. Les balayages ont été acquis à partir de 20 ° à 80 ° (2θ) avec des incréments de 0,03 ° et un temps d'acquisition de 1.2 sec (1.5 °C / min).

Plusieurs dépôts ont été analysés. Al_2O_3-NiO est susceptible d'acquérir une structure cristalline lors d'un traitement thermique à haute température. La figure III-12 montre un spectre obtenus par XRD de Al_2O_3-NiO contenant 0 et 35 % de NiO et frittés à 1000 ºC. Les résultats des XRD présentés dans les chapitres VI, VII et VIII confirment le diagramme de phase de Al_2O_3-NiO précédent qui montre qu'en plus des phases de NiO et Al_2O_3 présentes, il se forme une troisième phase, le nickel spinelle ($NiAl_2O_4$) dépendamment de la température de frittage et de la teneur en NiO. Les pics marqués de A correspondent aux pics de Al_2O_3, N pour NiO et S pour $NiAl_2O_4$.



(a) 0 % NiO (b) 25 % NiO (c) 100% NiO

Figure III-10: Micrographies d' Al_2O_3-NiO contenant 0; 25 et 100% de NiO.

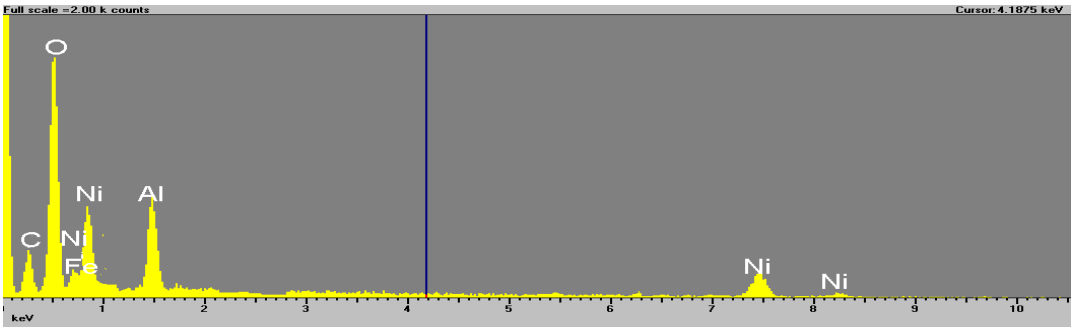


Figure III-11: Spectre d' Al_2O_3-NiO contenant 50 % de NiO.

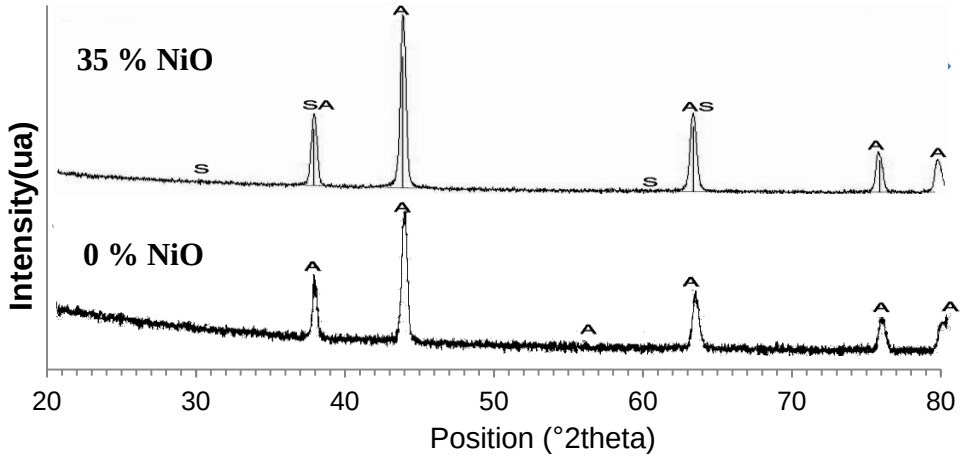


Figure III-12: XRD d'Al_2O_3-NiO contenant 0 et 35 % de NiO

III.2.6.1.2 *Mesure des conductivités électriques*

Afin de caractériser les propriétés électriques notamment la variation de conductivité électriques des composites en fonction de la variation de la teneur en oxyde de nickel dispersée dans la matrice d'alumine et de la température, nous avons déterminé les valeurs des résistances des échantillons (couches minces) par la méthode des 4 pointes. La mesure consistait à imposer un courant à travers le l'échantillon (avec deux pointes par exemple A et D), pendant que les deux autres pointes, maintenues flottantes, étaient utilisées pour mesurer la différence de potentiel (Figure III-13). Etant donné que la mesure de la tension est ainsi découplée de l'injection du courant, l'effet de la résistance de contact est éliminé (l'appareil de mesure de tension ayant une impédance d'entrée très grande); de plus les fils de cuivre utilisés pour les mesures présentent une faible résistance électrique. La résistance est calculée selon la relation suivante:

$$R = 4.53.\frac{V}{I} \qquad \text{(III-3)}$$

R (Ω) est la résistance de l'échantillon, V(V) la différence de potentiel entre les pointes B et C et I (A) l'intensité du courant. Les résultats des mesures des conductivités électriques des films composites déposés en fonction des teneurs en NiO, des températures de frittages et des tensions appliquées ainsi que les différents commentaires sont reportés dans le chapitre VII.

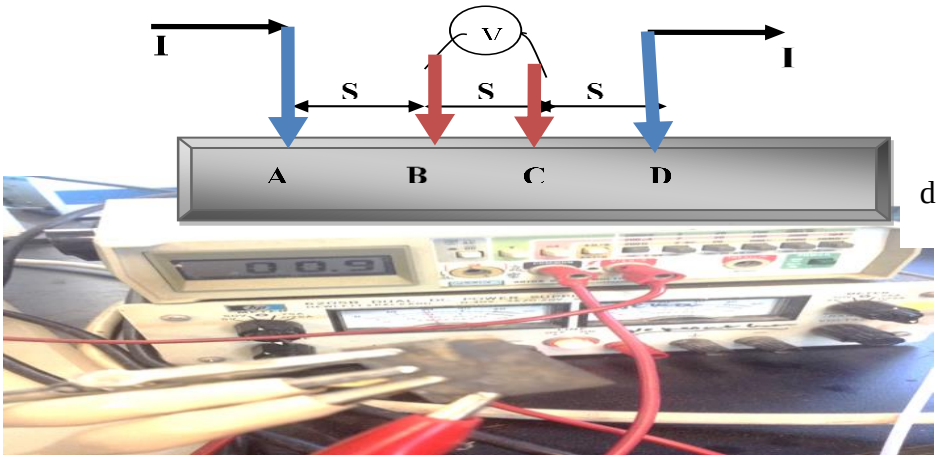


Figure III-13: Schéma (a) et photo (b) de la méthode des quatre pointe

III.2.6.2 **Caractérisation mécanique**

Afin de contrôler la propagation des défauts et fissurations dans les composites élaborés, il est nécessaire d'évaluer certaines propriétés mécaniques telles que la dureté, la ténacité à la rupture, la ductilité. La dureté et la ténacité des échantillons élaborés ont été déterminées par indentation Vickers au moyen d'une machine à essai de micro-dureté de modèle MITUTOYO ATK-600. L'essai Vickers consiste à imprimer dans l'échantillon testé un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidale à base carrée, d'angle au sommet entre deux faces opposées de 136°, sous l'action d'une force connue et on détermine la diagonale moyenne de l'empreinte carrée laissée par le pénétrateur (Figure III-14). La dureté Vickers H_V est définie par l'Eq.III-4 et la ténacité par l'Eq.III-5 [71] [72].

$$Hv = \frac{2F.\ \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{g.d^2} = 1.8544\left(\frac{F}{d^2}\right) \qquad \text{(III-4)}$$

$$K_{IC} = 0.0726\ \frac{F}{C^{\frac{3}{2}}} \qquad \text{(III-5)}$$

Hv (GPa), F (N) la charge appliquée, d (mm)= $(d_1+d_2)/2$ est la moyenne des diagonales, K_{IC} ($MPa.m^{1/2}$) la ténacité, C (mm) la longueur moyenne de la fissure mesurée à partir du centre du trou de l'indentation. Les résultats des mesures des duretés Vickers et des ténacités des films composites déposés en fonction des teneurs de NiO et des températures de frittage sont reportés dans le chapitre VII.

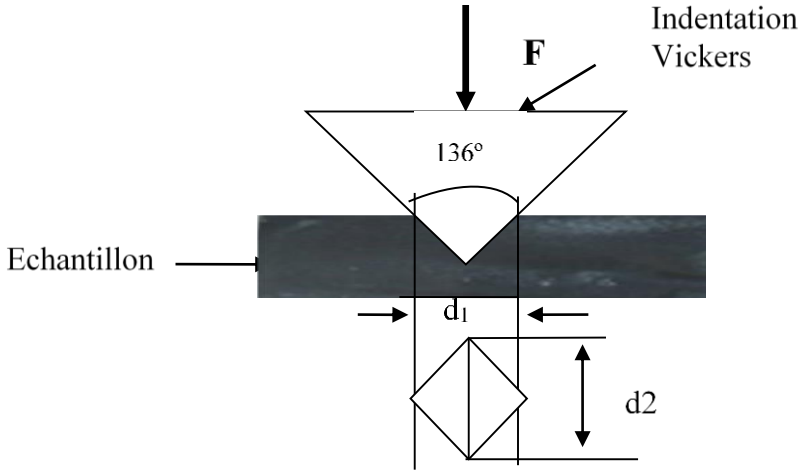


Figure III-14: Représentation schématique d'une empreinte d'indentation Vickers

III.2.6.3 **Caractérisation optique et thermique**

Un spectrophotomètre FT-IR à longueurs d'onde a été utilisé. Les coefficients d'absorption solaire et émissivité thermique ont été déterminés et comparés à partir des mesures des réflectances dans

le spectre solaire de 0.3 à 1.7 µm et dans l'infrarouge de 1.7 à 20 µm respectivement sur les trois substrats avec des teneurs en NiO variables. La pondération du coefficient d'absorption solaire est obtenue en utilisant l'équation suivante :

$$\alpha_{sol} = \frac{\int_{0.3}^{1,7} Isol(\lambda)(1-R(\lambda))d\lambda}{\int_{0.3}^{1.7} Isol(\lambda)d\lambda} \qquad \text{(III-6)}$$

L'émittance thermique a été obtenue en appliquant l'équation suivante.

$$\varepsilon_{ther} = \frac{\int_{1.7}^{20} Ip(\lambda)(1-R(\lambda))d\lambda}{\int_{1.7}^{20} Ip(\lambda)d\lambda} \qquad \text{(III-7)}$$

Les résultats des mesures sont reportés sous forme d'article dans le chapitre VIII.

CHAPITRE IV - **ORGANISATION DES ARTICLES ET STRUCTURE DE LA THÈSE**

Ce qui suit est une brève description de chaque chapitre, Les principales réalisations de cette thèse sont présentées dans les chapitres V à VIII. Chacun de ces chapitres comprend les principaux résultats sous un format d'article scientifique soumis ou publié. Ces chapitres sont organisés de la façon suivante:

- Le chapitre V présente des films monolithiques de céramiques d'Al_2O_3 et NiO fabriqués par la technique électrophorétique sur un substrat en nickel à partir de l'éthanol pure et du mélange d'éthanol et d'eau. Les suspensions préparées à partir de ces solvants ont été stabilisées avec de l'acide acétique. Les stabilités des suspensions d'Al_2O_3 et NiO dans les deux solvants ont été étudiées et comparées en termes de potentiel zêta, de mobilité électrophorétique et de conductivité ionique. L'influence des deux solvants et de certains paramètres physiques et électriques de dépôts tels que la conductivité électrique, la tension appliquée, le temps de dépôt sur les masses déposées ainsi que les morphologies des dépôts ont été évaluées. Cet article a été publié le 1er mars 2013 dans *Journal of Scientific Research & Reports.*

- Le chapitre VI présente des composites de particules de Al_2O_3-NiO contenant 0 à 100 % de NiO fabriqué par l'EPD à partir du mélange des poudres sur un substrat en nickel. Les suspensions ont été préparées à partir d'un mélange de poudre de Al_2O_3 et NiO et du solvant éthanol-eau (80-20 en volume) et stabilisées avec de l'acide acétique. Les influences de la teneur en NiO, des températures, des tensions électriques et temps de dépôt sur les masses déposées, les microstructures et les transformations de phase ont été étudiées. Cet article est soumis dans le *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* le 25 novembre

- Le chapitre VII présente la fabrication par l'EPD des composites de particules de Al_2O_3-NiO avec une teneur en NiO de 0 à 100 % sur un substrat en nickel. Dans ce chapitre, les influences des pourcentages de NiO, des températures de frittage ainsi les tensions appliquées sur les densités, les propriétés électriques et mécaniques des composites ont été étudiées afin d'identifier les meilleurs composites dans le but de caractériser leurs propriétés optiques et thermiques. Cet article est soumis dans le *Journal of Alloys and Compounds* le 28 novembre

- Le chapitre VIII présente des films composites d'Al_2O_3-NiO contenant 60 à 85 % NiO, fabriquées par l'EPD sur des substrats en nickel (Ni), aluminium (Al) et en acier inoxydable (SS) pour des absorbeurs solaires. Les composites contenant 60 à 85 % NiO ont été identifiés dans les chapitres VI et VII comme ayant des meilleurs propriétés entre autres les meilleurs densités, propriétés électriques et mécaniques ainsi que de microstructure homogènes, de stabilité thermique et chimique. Les coefficients d'absorption solaire et d'émissivité thermique ont été déterminés à partir des mesures de réflectance totale dans le spectre solaire et infrarouge. Dans ce chapitre, les performances optiques et thermiques des couches absorbantes en termes de nature substrats ont été étudiées et comparées. Les influences des teneurs en NiO, des températures de frittages, et des paramètres électrophorétiques tels que les tensions électriques et durées de dépôt sur les propriétés sélectives ont été étudiées. Des tests de durabilité et de stabilité thermiques préliminaires ont été effectués. Cet article est soumis dans le *Journal of Materials Science and Engineering A* le 28 novembre

CHAPITRE V – **ARTICLE 1: ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF ALUMINA AND NICKEL OXIDE PARTICLES**

Authors: Bintou Ouedraogo,Oumarou Savadogo

Laboratory of New Materials for Energy and Electrochemistry

Metallurgical Engineering program

Chemical engineering department, Ecole Polytechnique de Montréal, QC, Canada, H3C 3A7

Published in *Journal of Scientific Research & Reports*. Vol 2 (2013), no 1, pages 190-205

V.1 **Abstract**

Electrophoretic deposition (EPD) of alumina and nickel oxide particles on nickel substrate has been investigated. Pure ethanol and a mixture of ethanol and water were used as solvents. The stability of Al_2O_3 and NiO suspension in two solvents was studied and compared in terms of zeta potential, electrophoretic mobility and conductivity. The influence of different solvents and deposition parameters such as electrical conductivity, applied voltage and time of deposition on the weight gain and the morphology of deposits were also evaluated. The results demonstrated that mixture of ethanol and water as a solvent appears to be advantageous over pure ethanol for EPD of Al_2O_3 and NiO from standpoint of a good stability of suspension, a higher electrophoretic mobility and also due to the uniform deposits in terms of microstructures and thicknesses. Studies the relationship between the increase in applied voltage during EPD and the decrease in conductivity, have shown that the increase in voltage was not caused by the creation of an electrical resistive layer at the electrodes but by the decrease in conductivity of suspension.

Keywords**:** *Electrophoretic deposition; solvents; conductivity; Al_2O_3; NiO*

V.2 **Introduction**

Electrophoretic deposition (EPD) was first observed by a Russian scientist Reuss in his experiment with electric field to induce motion of clay particles suspended in water [38]. But the first practical use of this method is patented in the USA in 1933 with the deposition of thoria particles on a platinum cathode for electron tube [39]. EPD has received increasing attention because of its important advantages such as low equipment cost and starting material, possibility to realize unique microstructures and nanostructures as well as novel and complex materials combinations using complex substrates. Many different materials have been deposed by EPD, like ceramics materials [42, 64], functionally graded materials [22, 73], polymers [40] and combinations of different materials [43, 74] for important applications such as optics, thin film, fuel cells, high performance ceramic and composite coatings, biomaterials and electrochemical capacitors. Electrophoretic deposition is a process in which colloidal particles such as ceramics suspended in a liquid medium migrate toward the electrode with the opposite charge under the influence of an electric field (electrophoresis) and are deposited on the substrates. EPD of ceramics was first studied by Hamaker [75] in 1940, who proposed the first model of EPD kinetics (Eq.IV-1) in order to predict the yield of deposition; It relates the deposited mass m (g) with suspension properties, such as concentration C (g m^{-3}), and electrophoretic mobility μ_e (m^2 s^{-1} v^{-1}), with the physical and electrical conditions imposed on the system, as the electric field E (v m^{-1}), deposition area S (m^2), and time t (s).

$$\frac{m}{S} = c.\mu e.E.t \qquad \text{(V-1)}$$

Where m/s (g/m^2) is the weight gain of deposition

E (Eq. (V- 2)) can also be calculated from the relationship between the electric field E, the current I *(A)* flowing through the cell, the suspension conductivity σ (S m^{-1}) and the electrode area S.

$$E = \frac{I}{\sigma.S} \qquad \text{(V-2)}$$

The electrophoretic mobility of the particles is proportional to the zeta potential ζ (mV) and to some solvent properties (dielectric constant ε and viscosity η), as determined by Eq.V- 3 [3].

$$\mu_e = \frac{\zeta.\varepsilon}{1.5.\eta} \qquad \text{(V-3)}$$

Considering Eq.V-1, 2 and 3, we get the following expression given by Eq.V- 4

$$\frac{m}{t} = \frac{C.I.\varepsilon.\zeta}{1.5.\sigma.\eta} = \mathrm{R} \qquad \text{(V-4)}$$

R is the rate of deposition (g/s).

For a single-component suspension, *R* depends on the current density and suspension properties such as conductivity, zeta potential, dielectric constant, viscosity and solid content (initial concentration of the suspension). But, when two powders are mixed, many of the constants in Eq.V- 4 change with respect to the component ratio. The choice of solvent is very important because of the solvent is as a vehicle that carries particles in suspensions and suspension properties are key parameters of the EPD process. The quality of the green forms prepared using the EPD method depended strongly on the stability of the suspension used; the suspension must be stable so that the particles have to remain dispersed throughout the solvent so they can move towards the electrode independently.

In EPD, organic solvents and/or water are used. Water is used as solvent for EPD mainly because of higher-temperature control during the process or a faster kinetics (because of a high dielectric constant), cost benefits [4, 68], and is beneficial in preparing stable suspensions of oxide powders. However, the electrolysis of water that accompanies EPD interferes with the quality of the deposits at high applied voltage [63, 69]. Even at low voltages, electrolysis of water occurs, and gas evolution at the electrodes is inevitable at field strengths high enough to give reasonably good deposits. The electrochemical reaction in the electrodes when current is passed through affects the efficiency of the process and the uniformity of the deposits.

Therefore, organic solvents are more used in general due to the fact that organic solvents eliminate the electrode reactions and gas evolution commonly encountered due to electrolysis of water on application of electric field [38, 61]. However, pure organic solvents have needed high applied voltages. More, in pure organic solvents, the electric charge on the particles is very low which decreases the particle mobility by decreasing the zeta potential and by increasing the suspension viscosity so that a stable suspension cannot be achieved, hence the oxide powders cannot be readily deposited [5]. In an effort to overcome this disadvantage, we have estimated that a mixture of organic solvent and water such as a mixture ethanol and water as solvent could be an effective slurry for Al_2O_3 and NiO or their combinations to obtain uniform, dense and crack-free deposits. Ethanol and water are completely miscible; they may therefore be mixed in all proportions, which is not the case in many other solvents. Several authors have conducted electrophoretic deposition in a variety of different organic solvents. For example, Anné et al. [76] evaluated ethanol solvent and mixture methylethylketone -butylamine on the basis of electrophoretic yield rate and the electric field as a function of deposition time during Al_2O_3 EPD. They revealed that suspension composition determines whether a potential drop is generated at the deposition electrode or not and an electrical resistive layer was formed in ethanol solvent with certain additives. Wang et al. [5] evaluated several organic solvents such as ethanol, acetylacetone, mixture ethanol-acetylacetone and ethanol-water during EPD of YSZ/ Al_2O_3 composite. They related that mixture of ethanol and water was not as colloidally stable as for that of mixture ethanol-acetylacetone solvent, with serious sedimentation occurring after standing for a prolonged period. They also showed that pure ethanol or pure acetone solvent was not colloidally stable, and the green form was difficult to deposit from these suspensions. Novak and Konig [66] compared electrophoretic deposition of alumina powder in ethanolic and in aqueous suspensions, and related that water suspensions appear to be advantageous over ethanol, from standpoint of higher achievable green and sintered densities of the deposits and higher deposition rates. Mao-Sung Wu et al. [77] deposited NiO by EPD from isopropyl alcohol suspension containing iodine and water additives and revealed the well-dispersed suspension due to iodine and water additives. Lebrette et al. [78] evaluated water and mixed water-ethanol rich in water during EPD of TiO_2, and have shown that addition of ethanol makes it possible to keep a suitable stability of the suspension without influence the surface charge. As shown by examples above, Al_2O_3 and/or NiO based coatings have been intensively studied due to

their potential applications in solar absorbers [79], thin film, oxide fuel cell electrode [80, 81], and electrochemical capacitors [77].

In the present work, we study and compare electrophoretic deposition of Al_2O_3 and NiO in pure ethanol and in mixture of 80 vol. % of ethanol and 20 vol. % of water. 20 vol. % of water was considered reasonable to prevent electrochemical reactions at electrodes that could influence the quality of deposits. In addition Wang et al. [5] deposited composites from mixture of ethanol and water with a ratio of 1:1 by volume as solvent and have reported that the suspension was colloidally less stable, with serious sedimentation occurring after standing for a prolonged period and the green form was not densely packed. The influence of different solvents and deposition parameters on the weight gain and the morphology of deposits are investigated.

V.3 **Experimental**

V.3.1 **Materials**

V.3.1.1 **Dispersed phase**

The dispersed phase is commercial high purity powders of α-alumina (Baikowski Internationnal corp, BRA15, USA) with average particle size of 0.6 µm (D50), a specific surface area (BET) of 15 m^2/g, and nickel (II) oxide (Sigma-Aldrich, USA) with particle size < 50 nm (TEM).The detail physicals and chemicals properties of these two are summarized in table V-1 and table V-2 respectively.

Table V-1: Properties of alumina powder

Particulars	**Methods**
Crystal Structure	100 % alpha
Ultimate Particle Size / TEM (nm)	150.00
Agglomerate Size d_{20} (µm)	0.30
Particle size (d_{50}) (µm)	0.60
Sedigraph d_{90} (µm)	2.60
Density (g/cm^3)	3.98
Bulk density (g/cm^3)	0.44

Table V-2: Properties of nickel (II) oxide nanopowder

Particulars	**Methods**
Purity	99.80 %
Particle Size / TEM (nm)	< 50.00
Density (g/cm^3)	6.67
Bulk density (g/ cm^3)	0.51

V.3.1.2 **Solvents**

Two solvents were used. Pure ethanol (purity Aldrich, U.S.A.) and mixture of 80 vol. % of ethanol and 20 % of deionized water. Table IV-3 reports the main features of each mixture composition which has been used to carry out all experiments. The calculations of the dielectric constant of the mixture were based on the following Eq.V-7 [82]:

$$\varepsilon_{Mixture} = \% \, Ethanol * \varepsilon_{Ethanol} + \% \, Water * \varepsilon_{Water} \qquad \text{(V-7)}$$

Where ε is the dielectric .The linear relationship between the dielectric constant of the mixture and percentage of water added at 20 °C is shows on the Figure V-1.

Table V-3: Physicochemical properties of solvents used

Solvent Composition (vol)	**ρ (20 ºC), relative density (kgL^{-1})**	**η/η$_0$ (20 ◦C), relative viscosity to water**	**Dielectric constant**
100% ethanol	0.7893	1.2010	24.3000
80% ethanol+20% water	0.8436	1.8770	35.4200
100% water	0.9982	1.0000	79.9000

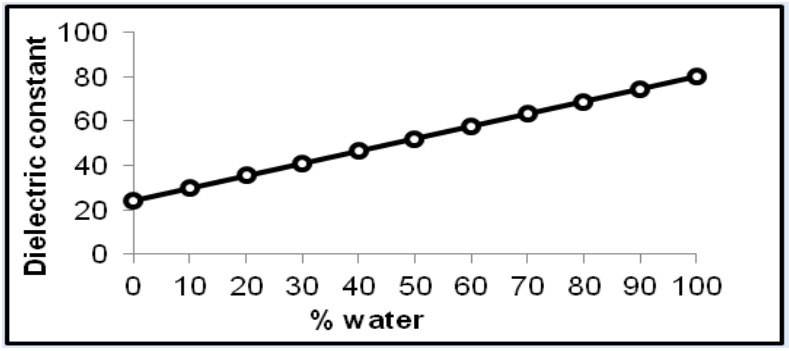


Figure V-1: The dielectric constant of mixture ethanol-water as function of percentage of water

V.3.1.3 **Suspensions preparation**

Suspensions of Al_2O_3 and NiO were prepared separately from pure ethanol and mixture ethanol and water (80/20 in volume) in a glass container. Hydrochloric acid adjusted the pH on acid side and sodium hydroxide on the basic side. Acetic acid was added to the suspension to stabilize the particles. Suspensions were first magnetically stirred for 15 min and then subsequently ultrasonicated in an ultrasonic bath for 24 h to ensure a good dispersion of particles.

Electrophoretic mobility and the zeta potential (ZP) were measured via a Zeta Plus zeta-potential analyzer; the operational pH of the suspensions was measured by means of a pH meter (WTW, 315i) at room temperature (25.0 ºC ± 0.5). The properties of the suspensions which were used for the EPD experiments are listed in Table V-4.

Table V-4: Properties of suspensions used for electrophoretic deposition (pH =3)

Suspensions	**Additives**	**ζ (mV)**	**μe (10^{-8} m^2/ V.s)**	**σ (μS/cm)**
100% ethanol + Al_2O_3	Acetic acid	60.01	1.05	105
100% ethanol + NiO	Acetic acid	45.24	0.84	120
Ethanol-water +NiO	Acetic acid	85.02	1.60	140
Ethanol-water + Al_2O_3	Acetic acid	70.13	1.36	130

V.3.1.4 **Substrates**

For the electrophoretic deposition technique, substrates must be necessarily electrical conductor. A foil metallic nickel (Ni) was used as deposition substrate. The same substrate with the same dimension was used as the counter electrode. They were first ground with a coarse SiC paper and fine SiC paper to remove any dirt and grease particles followed by washing with acetone and finally with ethanol. The electrolytic cell was a glass beaker containing the counter electrode and the working electrode. The effective surface area of cathode and anode was 4 cm^2 each and the distance between working and counter electrode was kept constant at 1 cm during the deposition**.**

V.3.2 **Characterization of the deposition**

During all depositions, constant voltage was applied across the electrodes yielding a variable current of 10–400 mA. VRW™ electrophoresis power supply was used and the cell current has been automatically recorded each minute during electrophoretic deposition. The conductivity of the suspension was measured using an YSI conductometer model. The schematic diagram of the cell used for the deposition is presented in Figure V-2. The substrates were dried after deposition, and the deposition yields were determined by weighing the dried deposits. The deposits were sintered at 1250 ^{0}C for 2 h and the microstructure of the sintered parts was observed by scanning electron microscopy (SEM).

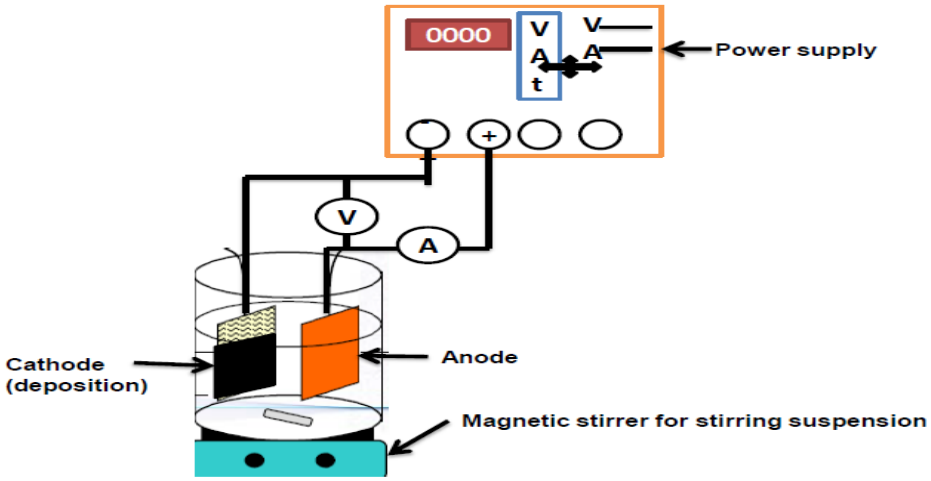


Figure V-2: Experimental Setup of EPD

V.4 **Results and discussion**

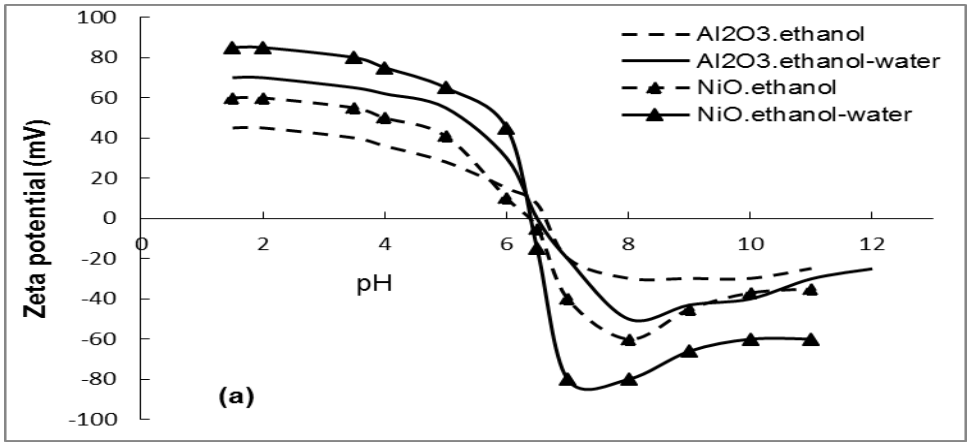
V.4.1 **The effect of solvents on suspensions conductivity, zeta-potential and electrophoretic mobility**

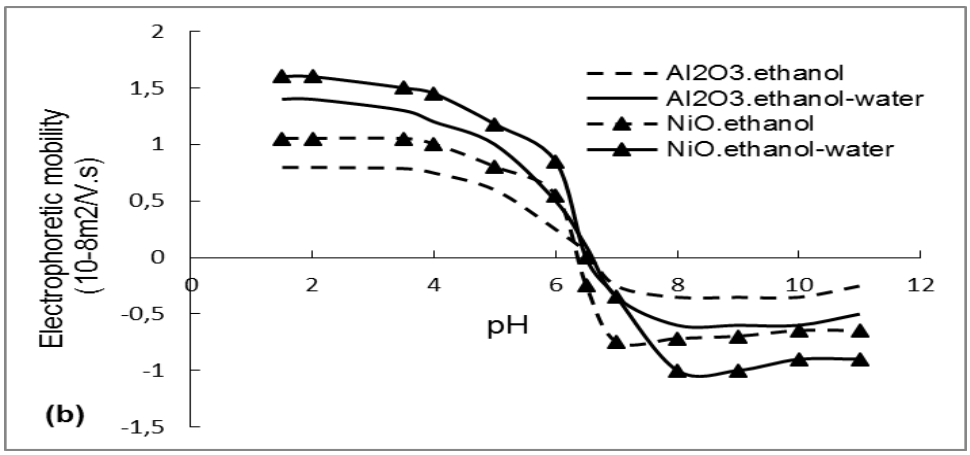
Figure V-3 shows the comparative results obtained with pure ethanol and mixture ethanol-water during electrophoretic deposition. As shown in Figure V-3a (change of zeta-potential as function of pH), at lower pH alumina and nickel oxide particles were positively charged in all solvent and the surface charge changed from positive to negative as the pH increased. These results identify the isoelectric point (IEP) for alumina and nickel oxide particles in all solvents at approximately pH of 6.5. All suspensions are most stable at pH between 2 to 5.

From Figure V-3a and b it can be seen that values of ZP and electrophoretic mobility are much higher in acidic and alkaline regions in ethanol-water compared to pure ethanol solvent. These results suggest that water addition has increased values of zeta potential and electrophoretic mobility, probably due to the increase of dielectric constant in ethanol-water solvent provided by water. The electrostatic stabilization of alumina and nickel oxide particles by ionization is much more effective in ethanol-water solvent, due to the higher dielectric constant of water added. The

activation energy for the ethanol oxidation has been reduced. However the IEP is the same in all suspension. This suggests that integration of water molecules into the ethanol network moves the slipping plane to the surface, increasing the repulsive potential between particles that leads to more suspension stabilization without altering the primitive structure of ethanol.

According to Figure V-3c, the conductivity change with pH in the same direction, and increase sharply with excess acid or base. This shows that addition of water does not influence the particles surface. It is evident that suspension conductivity is higher with ethanol-water suspension than with pure ethanol at the same deposition condition. From Figure V-3, nickel oxide has mobility, ZP and conductivity values close to those of alumina.





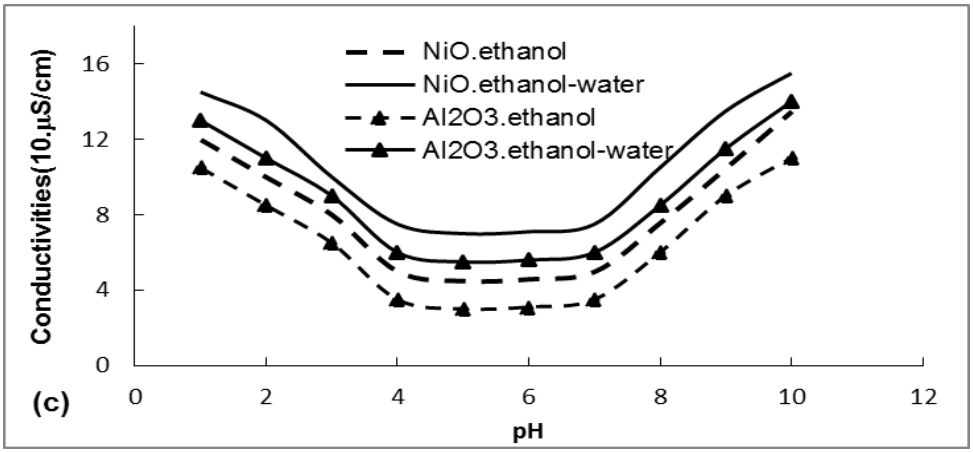


Figure V-3: Zeta-potential (a), electrophoretic mobility (b) and suspension conductivity (c) for Al_2O_3 and NiO in ethanol and ethanol-water versus pH.

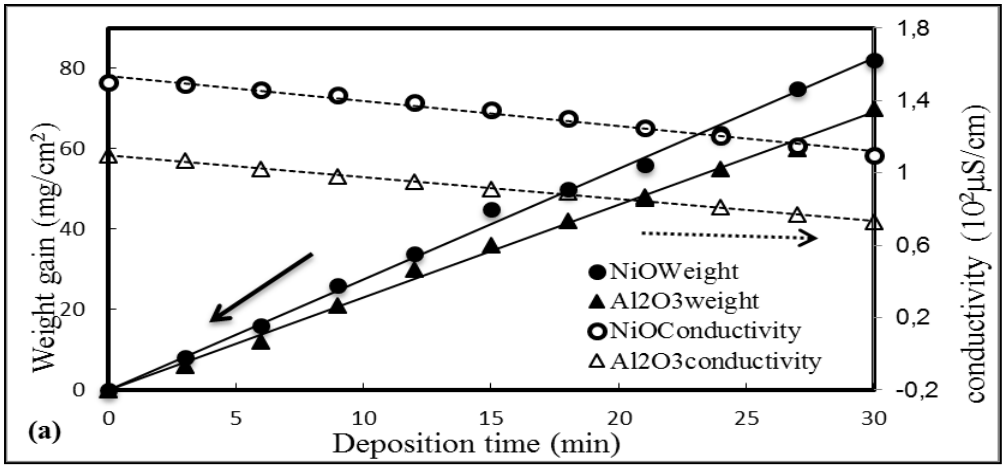
V.4.2 **The effect of solvents and the deposition parameters on the weight gain and microstructure**

Suspensions of Al_2O_3 and NiO particles were prepared at concentration of 1/100 ml with ethanol and ethanol-water under similar conditions to evaluate the influence of different solvents and deposition parameters such as electrical conductivity, applied voltage and time of deposition on the weight gain and the uniformity of deposits.

Figure V-4 shows the weight gain and electrical conductivity of Al_2O_3 and NiO (deposited at 100V) as a function of deposition time. The weight gain is low at lower deposition time and high at higher deposition time in all solvents. This increase of Al_2O_3 and NiO deposits weight gain with increasing deposition time was linear ($R^2 \geq 0.99$) and accordance with Eq. (V-1). Highest weight gain was obtained in ethanol-water suspension with all particles under the same conditions of deposition (Figure V-4b). Eq. (V-1) suggests that the deposition weight gain (mg/cm^2) of the charged particles under EPD depends on a many parameters. However, since the factors $\mathcal{E}$, ζ, and η in this equation are constants, for a given solvent and particles, the weight gain in EPD can be readily controlled

by I, σ, t and C. In addition, the weight gain was linearly increasing with increasing deposition time, but at long deposition times, the adhesion of deposits to the substrate was deteriorated. This was more significant in ethanol-water solvent at very long deposition times of 30 min, which the deposits tend to fall off the substrate. However, at short deposition times, the weight gain of deposits was also low especially in the case in pure ethanol solvent. It is apparent also from Figure V-4a and Figure V-4b, suspensions conductivity of Al_2O_3 and NiO decreases linearly ($R^2 \geq 0.95$) with deposition time, probably due to a decrease or increase in current or voltage, or by the loss of charge carriers from the suspension.

Anné et al. [76] reported also a linear decrease of conductivity versus time for Al_2O_3 in ethanol suspension using additives caused by a significant potential drop, but Dusoulier and al [4], reported an increase of conductivity and a decrease of current during electrophoretic deposition of $YBa_2Cu_3O_7$.



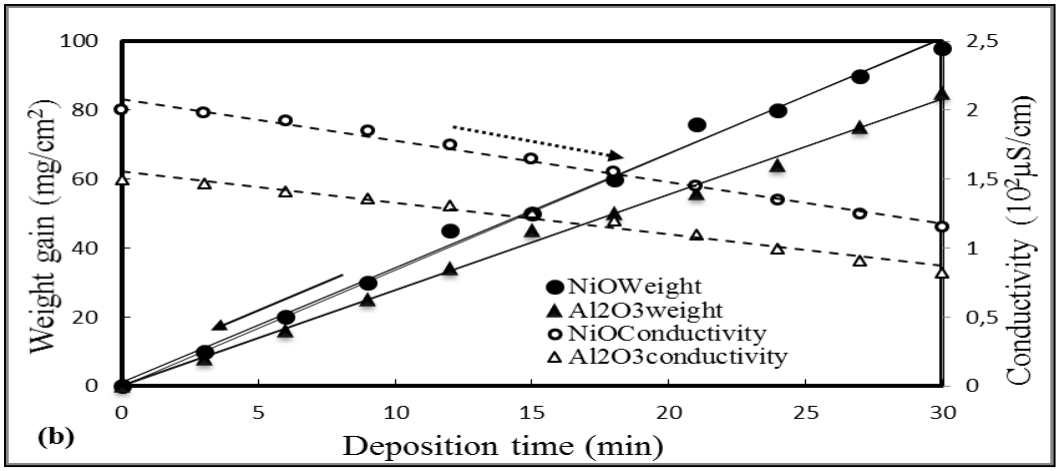
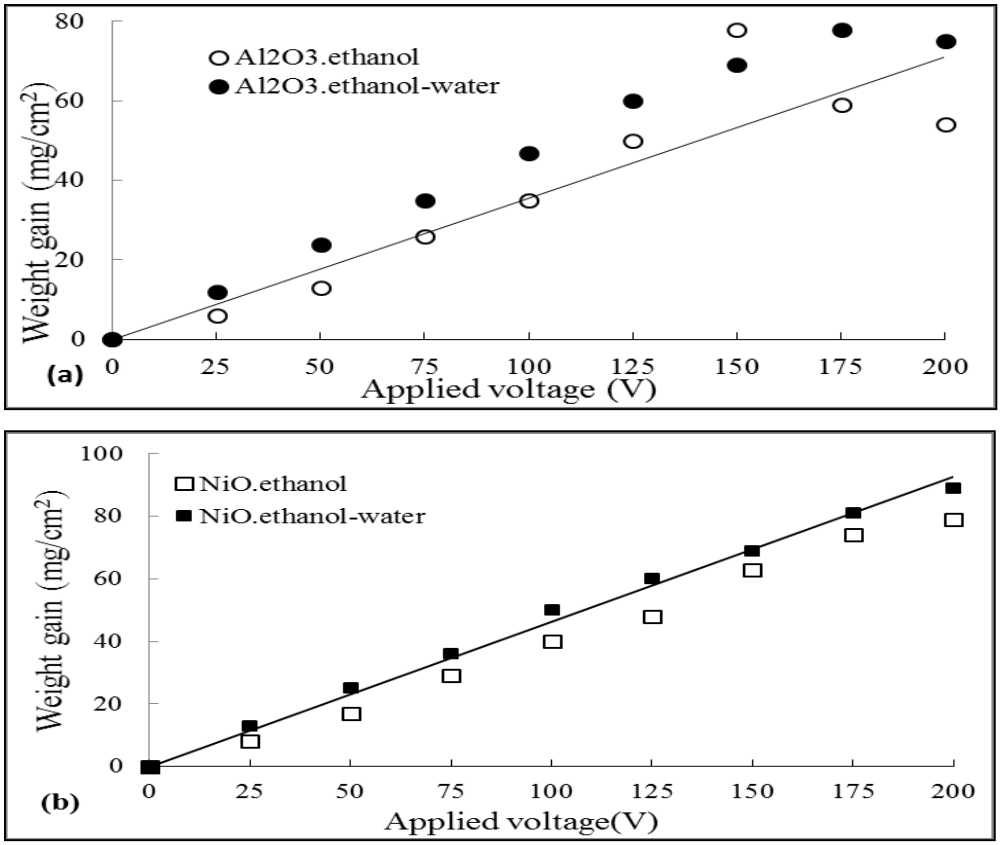


Figure V-4: Weight gain and conductivity of Al_2O_3 and NiO in ethanol (a) and ethanol-water (b) as a function of deposition time.

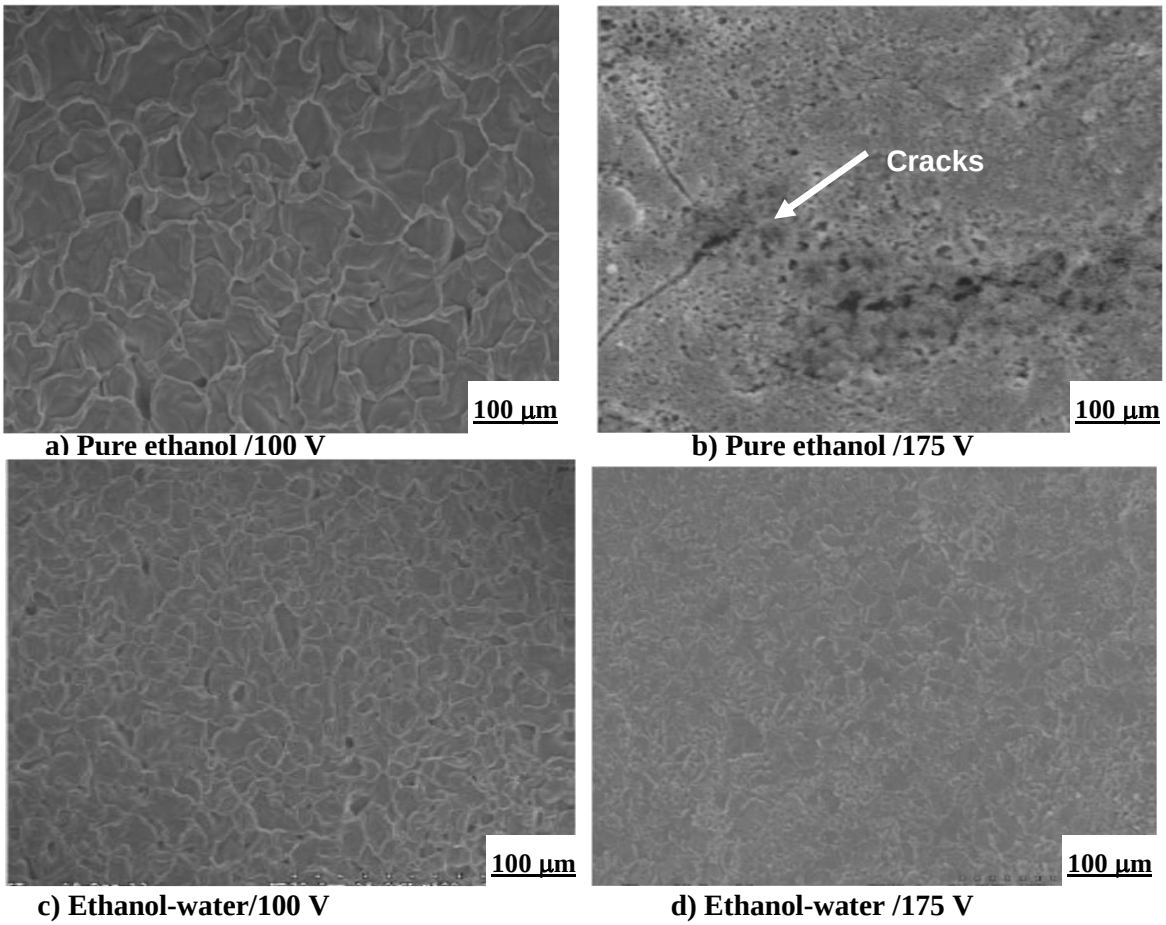
To determine the effect of applied voltage on the deposits weight gain and the morphology of deposits during EPD, several depositions experiments of 15 min were carried with different values of the applied voltage. The weight gain was observed as a function of the applied voltages in Figure V-5 accordance to Eq.V-1. Figure V-5 showed that, for a same deposition time, in ethanol-water suspension the weight gain of Al_2O_3 and NiO increase linearly with the applied voltage. In pure ethanol suspension, the weight gain of Al_2O_3 and NiO deposits increases linearly with the applied voltage less than 150V. However for applied voltage greater than 150V, the weight gain of Al_2O_3 (Figure V-5a) is reduced significantly while the NiO (Figure V-5a) deposits are unaffected. This may be due to the fact that the pure ethanol suspension was not well stabilized, the coarse Al_2O_3 particles (submicrometric) have not been well dispersed due to the lower number of protons generated in the bath; an increase in applied voltage leads to the deposition of the coarse Al_2O_3 particles. Since the thickness of the coating is proportional to the weight of the deposit, the plots of thickness of the coating versus applied voltage followed the same trend as that of the plots of weight versus applied voltage.



FigureV-5: Weight gain of Al_2O_3 (a) and NiO (b) in ethanol and ethanol-water as a function of applied voltage.

The morphologies of Al_2O_3 and NiO films deposited from pure ethanol and mixture of ethanol and water at 100 and 175V are shown in Figure V-6 and Figure V-7 respectively. In ethanol-water, the thicknesses of Al_2O_3 and NiO were increased with increase in applied voltage and the microstructures were relatively dense and uniform with a lower porosity. No bubbles caused by water electrolysis are found. In pure ethanol suspension, the thicknesses of Al_2O_3 and NiO were increased with increase the applied voltage less than 150 V (Figure V-5). However for applied voltage greater than 150 V, the thicknesses and microstructure of Al_2O_3 deposits were significantly deteriorated while those of NiO were unaffected. It can be observed in Figure V-6b that the films deposited at high applied voltage (175 V) were cracked and very inhomogeneous due to probably the particle size of alumina (submicron). One possible explanation is that in pure ethanol solvent, the Al_2O_3 particles not being well dispersed caused by the lower number of protons generated in the bath, increase in applied voltage leads to the deposition of the coarse Al_2O_3 particles which

resulting in rough and inhomogeneity deposits. Such high inhomogeneity, cracking and porosity limit the weight gain, hence thicknesses of deposits. It is also interesting to note that the grain size of Al_2O_3 films (submicron) in pure ethanol was noticeably larger compared to in ethanol-water (Figure V-6a compared to c).



a) Pure ethanol /100 V **b) Pure ethanol /175 V**

c) Ethanol-water/100 V **d) Ethanol-water /175 V**

Figure V-6: SEM micrographs of Al_2O_3 films deposited at different applied voltage

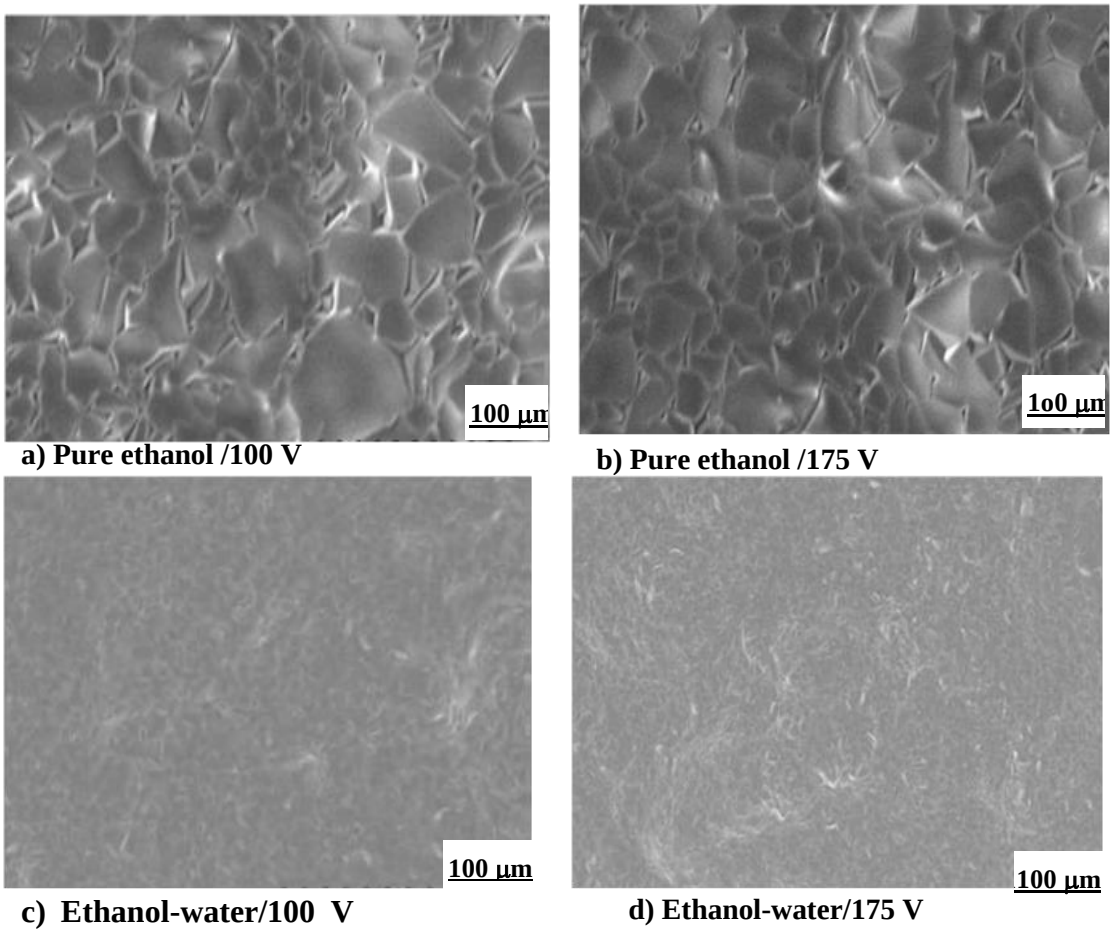


Figure V-7: SEM micrographs for NiO films deposited at different voltage

The current and applied voltages versus EPD time for Al_2O_3 and NiO prepared from pure ethanol and mixture ethanol-water with concentration of 1g/100ml are shown in Figure V-8. It is apparent from Figure V-8a that the current increases rapidly during the first minute of deposition and remain practically constant for longer deposition times in all solvents. Figure V-8b and Figure V-8c and Figure V-9a and Figure V-9b which presented values of field E calculated according to Eq. (V-2) as function of time for different solvents, show that the increase in voltage or the electric field with deposition time during EPD was very slight in all suspensions. This means that the electrical resistance at the electrodes was very low so that the increase in voltages might be due to a decrease in conductivity of suspensions. Currents values are higher in ethanol-water compared to pure ethanol suspensions for all particles due probably to its higher conductivities.

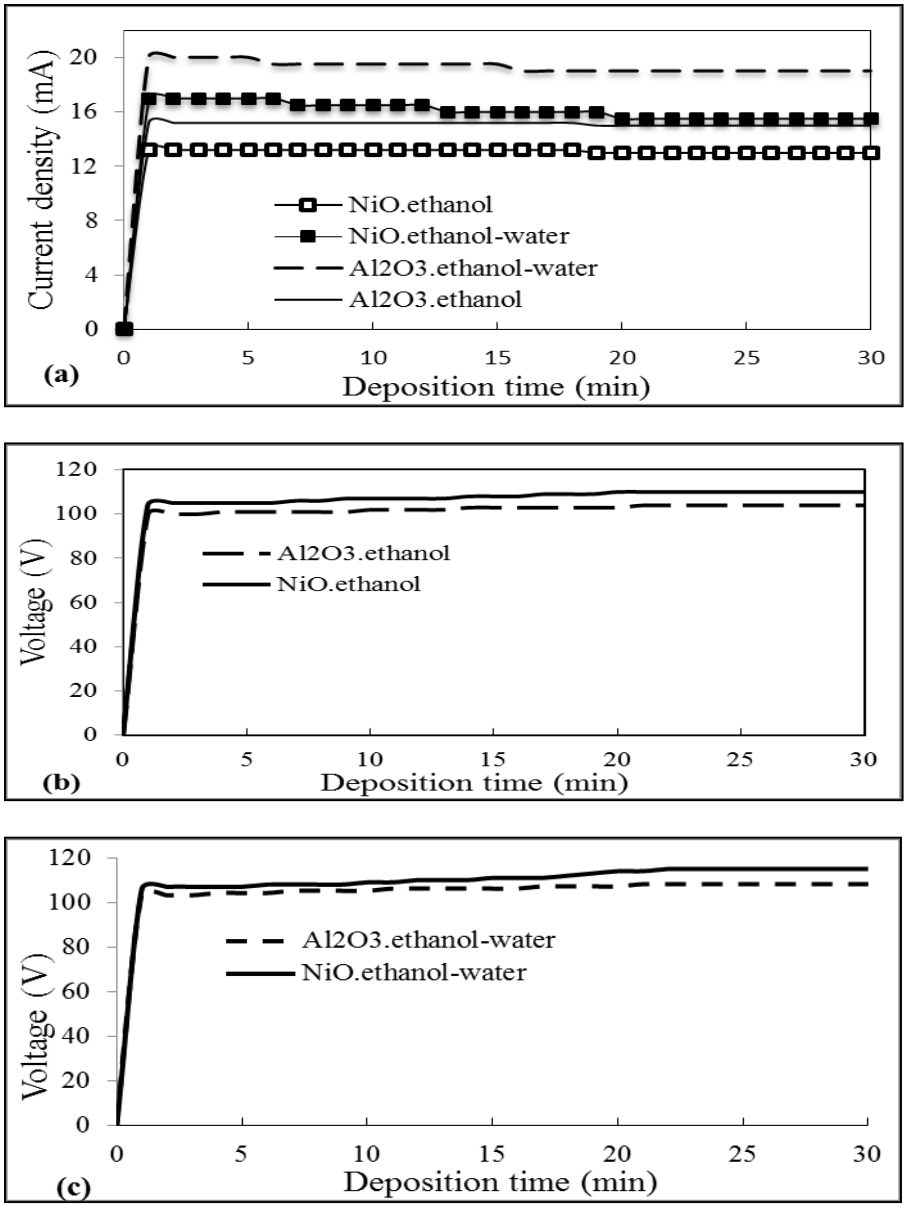


Figure V-8: Current (a) and applied voltage (b and c) of Al_2O_3 and NiO in ethanol and ethanol-water as function of deposition time

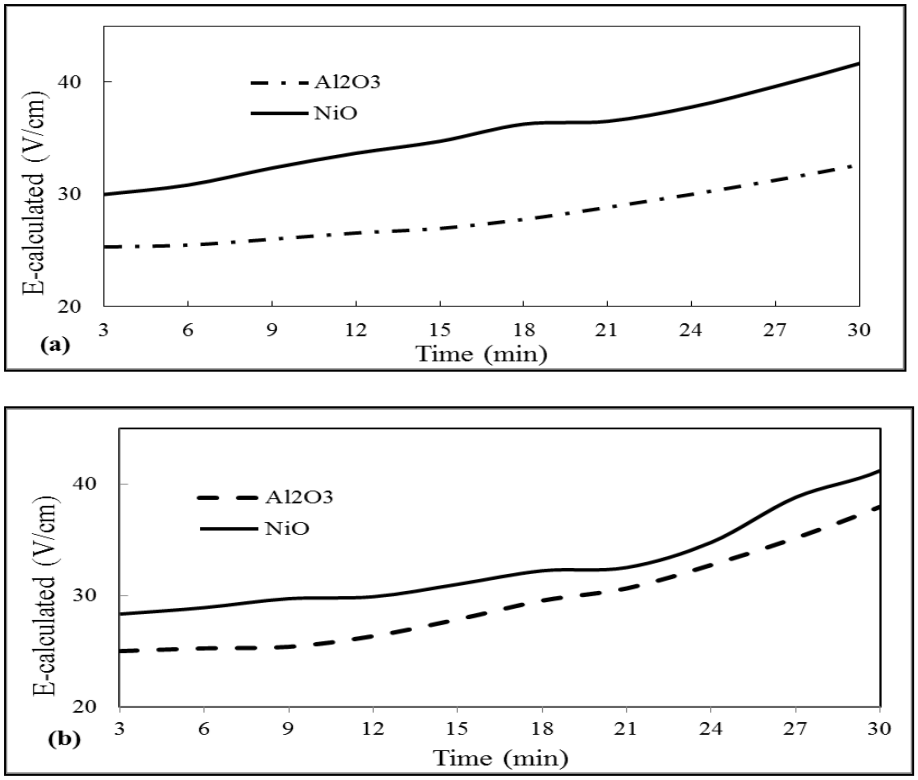


Figure V-9: E-calculated of Al_2O_3 and NiO in ethanol (a) and ethanol-water (b) as function of deposition time

An attempt was made to find a correlation between the deposition rate and the decrease in electrical conductivity. Several experiments from depositions were carried out under the same conditions for Al_2O_3 and NiO from the mixture ethanol-water. Experiments from deposition were carried out successively with the same slurry. The deposition time for each experiment was 2 min and between two experiments, the slurries were stirred for 3 min and conductivity was measured. The counter-electrode was also cleaned to avoid contamination of particles or charges. Figure V-10 shows the deposition rate and the conductivity of Al_2O_3 and NiO deposited at 100 V as function of the number of deposition carried out. It is noticed that after 3 to 4 experiments, the deposition rates were significantly decreases. Meanwhile, the conductivities of slurries decrease. After 5 experiments, the conductivities of slurries (μS/cm) decrease from 2.5 to 1.3 for NiO and 1.75 to 0.75 for Al_2O_3. Simultaneously, the deposition rates (mg/min) decrease from 28 to 9 for NiO and 21 to 6 for Al_2O_3. The deposition rate and the electrical conductivity have practically the same linear correlation

coefficient ($R^2 > 0.99$). Consequently, one can be considered that there is a relationship between the decrease in conductivity and the decrease in charges carriers from the suspension. From Figure V-11, which shows the conductivity (deposited at 100V and with 2 g/100 ml) plotted against the deposition rate during EPD, one can see clearly the relationship between the conductivity and the deposition rate. This indicates clearly that, the decrease in conductivity is completely caused by the decrease in charges carriers from the suspension. Therefore, the increase in applied voltages as function of time during EPD was completely caused by the decrease in electrical conductivity and not by the creation of an electrical resistive layer at the electrodes.

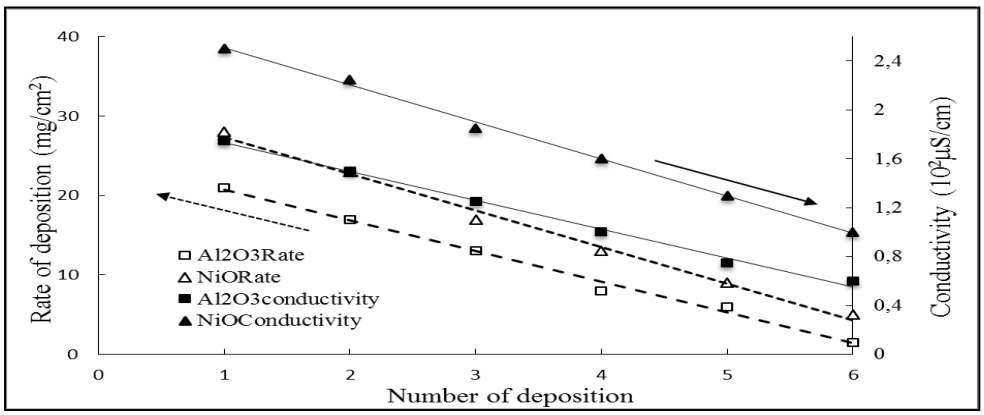


Figure V-10: The deposition rate and electrical conductivity of Al_2O_3 and NiO in ethanol-water as a function of the number of deposition

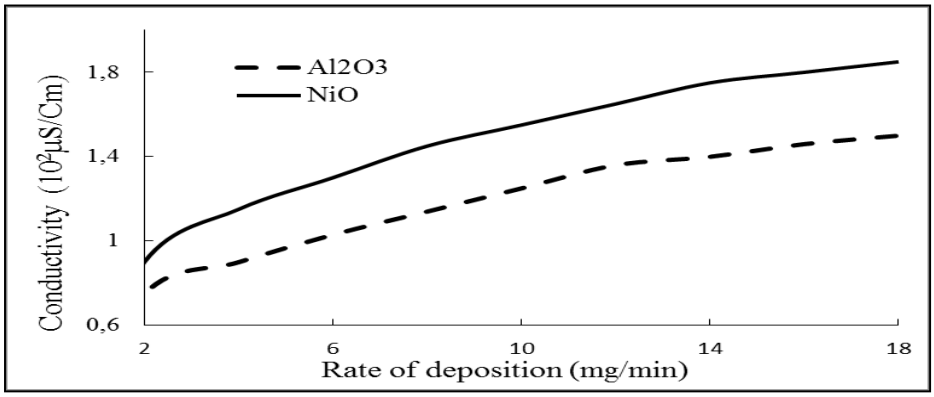


Figure V-11: Electrical conductivity of Al_2O_3 and NiO in ethanol-water as function of the deposition rate.

V.5 **Conclusion**

In this work, we studied and compared electrophoretic deposition of Al_2O_3 and NiO particles in pure ethanol and in mixture of ethanol and water. Acetic acid was used as dispersant to stabilize suspensions. The stability of all suspensions was studied and compared in terms of zeta potential, electrophoretic mobility and conductivity. The influence of different solvents and the suspension parameters such as electrical conductivity, applied voltage and time of deposition on the weight gain and the morphology of deposits were also evaluated.

The results demonstrated that suspensions prepared by mixture of ethanol and water had good stability and higher values of electrophoretic mobility and weight gain. In this solvent, the microstructures of Al_2O_3 and NiO deposits were crack-free, relatively dense and uniform. No bubbles caused by water electrolysis are found. With pure ethanol suspension, the thicknesses and microstructures of Al_2O_3 deposits were significantly deteriorated by varying applied voltages (greater than 150 V), while the NiO deposits were unaffected. This could be due to the coarse size of alumina particle which, have not been well dispersed in pure ethanol solvent caused by the lower number of protons generated in the bath. However, further study is needed to understand the relationship between the particle size, the applied voltage and morphology of the sintered coatings. Future work will be focused towards studying the correlation between the above factors.

The study of the relationship between the increase in applied voltage with time during EPD and the decrease in electrical conductivity have shown that the increase in voltage was completely caused by the decrease in electrical conductivity of suspension and not by the creation of an electrical resistive layer at the electrodes. Additionally, there is a clear relationship between the decrease in electrical conductivity and the deposition rate. In all solvents, Al_2O_3 has electrophoretic mobility, ZP and conductivity values close to those of NiO.

V.6 **Acknowledgement**

My sincere thanks go to my Research Director Professor Savadogo and all technicians and colleagues for their support and encouragement.

CHAPITRE VI – **ARTICLE 2: ELECTROPHORETIC DEPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF AL_2O_3-NIO COMPOSITE MATERIALS**

Authors: Bintou Ouedraogo, Oumarou Savadogo

Laboratory of New Materials for Energy and Electrochemistry

Metallurgical Engineering program

Chemical engineering department, Ecole Polytechnique de Montréal, QC, Canada, H3C 3A7

Submitted to Journal of New Materials for Electrochemical Systems on November 25nd, 2013

VI.1 **Abstract**

Al_2O_3-NiO composites were fabricated by electrophoretic deposition (EPD). Suspensions were prepared from the mixture Al_2O_3 and NiO powder in a mixed ethanol-water electrolyte and were stabilized with acetic acid. The effects of the NiO content, sintering temperature and the deposition parameters such as the EPD applied voltage and deposition time on the deposited weight, microstructure and crystallinity of final composites were been studied. Due to the positive charge of Al_2O_3 and NiO in the mixed ethanol-water solvent, samples were deposited on the cathode and they were not affected by possible solvent electrolysis. Coatings with defect-free microstructure were then obtained. These investigations have revealed that the deposits weight gain increased linearly with NiO content and theirs thickness was controlled by adjusting the NiO content and/or the time of the deposition. By increasing NiO content, the distribution of NiO nano particles in Al_2O_3 matrix became more homogenous forming thereby an interconnected network like-microstructure which inhibits the grain growth of Al_2O_3. This illustrates clearly the advantage of EPD for the synthesis of Al_2O_3-NiO particles. XRD studies have revealed that apart from Al_2O_3 and NiO, a cubic nickel spinel ($NiAl_2O_4$) like phase is formed in the Al_2O_3-NiO composite.

The increase of the applied voltage has resulted in a serious reduction of the deposit weight gain and also to the degradation of their microstructures particularly when the NiO content is lower than 40 %.

Keywords: *Electrophoretic deposition; oxide; Particles ; Al_2O_3-NiO nano-composites*

VI.2 **Introduction**

The demand of high performing oxide composite materials with low cost for various applications is increasing significantly. One the most interest material for various engineering applications is alumina. This is especially due to its availability, high electrical resistance, dielectric proprieties and chemical inertness. However, the brittleness and low toughness of alumina have limited a long time its applications in industry.

In order to overcome this limitation, one of the approaches is to incorporate another phase toughening material to interact with the propagating crack. As more energy is needed to propagate a crack, the resistance of alumina to catastrophic failure is then enhanced. Many toughening materials such as ceramics or metals have been used to improve the toughness of alumina. Among them, metals like nickel incorporation to alumina have attracted much attention recently. Its addition to this oxide has indeed improved not only its mechanical properties, but also its electrical, optical, thermal and magnetic properties.

Many researchers have investigated this composite material using mainly metal nickel dispersed in Al_2O_3 [17, 50], [43, 79]. However, the metallic particles tend often to oxidize after a period of exposure especially in high temperature environments; there is therefore a need to use, semi-metallic or non-metallic particles which have higher temperature stability [51]. In addition, NiO is more appropriate for this application due to its high electrophoretic mobility, rate of deposition ,smooth deposits and better control of the gradient profile [22]. NiO is a highly insoluble thermally stable nickel source suitable for optic and ceramic applications. Nickel oxide is very interesting for this application because it has been used in a variety of applications in electronic [52], thin films [53], electrochemical capacitors (EC) [54]. It is low cost, has an excellent durability and

electrochemical stability with large span optical density. There are several methods to fabricate NiO and Al_2O_3 based composite including conventional powder mixing technique; Spray pyrolysis; chemical and physical vapour deposition (CVD or PVD), sputtering, sol-gel, like thermal and plasma spraying, precipitation approaches and the template synthesis, and electrophoretic deposition (EPD) [43, 83], [84, 85]. Among these methods, EPD is a fairly rapid and inexpensive way capable to producing a dense and uniform coating on substrates with complex geometries. Electrophoretic deposition is a process for ceramics [86] in which colloidal particles such as ceramics suspended in a liquid medium migrate toward the electrode of opposite sign to their charges under the influence of an electric field (electrophoresis) for deposition. EPD was first observed by a Russian scientist Reuss in his experiment with electric field to induce motion of clay particles suspended in water [38]. But the first practical use of this method is patented in the USA in 1933 with the deposition of thoria particles on a platinum cathode for electron tube [39].

EPD is presently used for many applications, such as metals [28], polymers [40], high performance ceramics coatings [42, 64] layered composites [43, 87], functionally graded materials [22, 73] and nanoparticles deposition to produce advanced nanostructured materials [88]. However, there are few reports on Al_2O_3-NiO composites fabricated by EPD technique. As indicated above, the preparation of Al_2O_3-NiO composite is well known [83, 85]. But the possibility of preparing the Al_2O_3-NiO composite of controlled composition by the method of electrophoretic deposition is new. Until now there is no research development on the electrophoretic co-deposition of Al_2O_3-NiO from a mixture of ethanol-water solvent on a nickel foil. In particular in electrophoretic deposition of composite compound, there are particular conditions we may identify for an appropriate control of the deposition process as for example getting the same electrophoretic mobility of the two components in the suspension [89]. We have determined previously the electrophoretic mobility of Al_2O_3 and that of NiO in a mixture ethanol-water suspensions stabilized by acetic acid [90]. Accordingly, we have determined the stability and electrophoretic deposition behavior of NiO or alumina, separately, in a mixture of ethanol-water to optimize the deposition conditions of each of these oxides. The objective of the present study was to study, for the first time, the fabrication using electrophoretic deposition of the Al_2O_3-NiO nano-composite with low content in defects. In particular we report the effect of NiO content on the microstructure, thermal stability and the particular size of the Al_2O_3-NiO nano composite prepared by EPD.

VI.3 **Experimental**

VI.3.1 **Material and suspensions preparation and characterization**

The alumina and nickel oxide based materials used in this work are similar to those of the preceding work [90]. The alumina powder was from Baikowski Internationnal corp, USA. Its crystal structure is 100 % alpha. Its purity is higher than 99.99 % with an average particle size of 0.6 µm. Its specific surface area (S_{BET}) was 15 m^2/g and its density was 3.98 g/cm^2. The nickel (II) oxide was purchased from Sigma-Aldrich, USA. Its particle size was less than 50 nm, purity of 99.8 % and density 6.67 g/cm^2.

All suspensions were prepared by a mixture of a total mass of 1g. It is composed of the two powders with a varying mass ratio of Al_2O_3 and NiO in 100ml of solvent which is formed of ethanol and water in a ratio of 80-20 in volume. Prior to the film deposition, all the suspensions were magnetically stirred for 15 min and subsequently ultrasonicated in an ultrasonic bath for 24hours to ensure a good dispersion of the particles. Acetic acid (99 %) was used as the stabilizing and dispersing agent. HCl (37 %, Fisher Chemicals) adjusted the pH on acid side and NaOH on the basic side. The pH values can range from 2 to 12.

Electrophoretic mobility and the zeta potential (ZP) were measured via a Zeta Plus zeta potential analyzer; the pH of the suspensions was measured by means of a pH meter (WTW, 315i) at room temperature (25.0 ºC ± 0.5).The particle size distribution was measured using laser light diffraction particle size analyzer (LS 230, Coulter-Beckman, Germany). This allows measuring particle sizes from 0.4 µm to 2000 µm by combination of laser light scattering for the determination of the coarse particles and polarization intensity differential scattering (PIDS) for measuring the finer particles. Sedimentation of the particles was investigated in cylinders and by in situ measurements of the particle size distribution with the LS 230. The conductivity of the suspension was measured using an YSI conduct meter.

TableVI-1: Characterization of suspensions used for electrophoretic deposition

Mixing Al_2O_3-NiO (%)	Potential zeta ζ (mV)	electrophoretic mobility μ ($10^{-8}m^2(V.s)^{-1}$)	Suspension conductivity σ (μS/cm)
S1(85/15)	80.06	1.58	192
S2(75/25)	80.01	1.58	201
S3(65/35)	80.02	1.57	204
S4(60/40)	80.02	1.56	208
S5(50/50)	79.01	1.55	212
S6(40/60)	79.00	1.54	213
S7(30/70)	79.00	1.54	214
S8(20/80)	79.00	1.53	214

VI.3.2 **EPD deposition parameters and sample characterization**

Metallic foils of nickel were used as deposition electrode; the same electrodes with the same dimension were used as the counter electrode. The electrodes were cleaned with acetone, ethanol and distilled water in an ultrasonic bath for 15 min before the deposition process. The distance between the working and counter electrodes was kept constant (1cm) during the deposition. The mixed ethanol-water solvent containing Al_2O_3- NiO suspensions were prepared by mixing 1g of Al_2O_3 and NiO (NiO content variable of 0 to 100 %) in 150 ml of mixture ethanol-water. Properties of the suspensions used are summarized in Table VI-1. The composites were deposited at pH 2.5 with a constant voltage in the range of 150-300 V. After deposition, samples were first dried at room temperature for 24 h, and at 70 ^oC for 1 h. The weight gain and the green density of the coatings was evaluated. After drying, they are sintered at temperature ranging from 500 to 1250 ^oC for some subsequent studies. During the electrophoretic deposition of the composite, constant voltages was applied across the electrodes yielding variable currents between 10 to 60 mA. During the depositions, the suspensions in the mixed solvents were continually stirred during the deposition to prevent the sedimentation**.** The deposits were sintered at different temperatures in air for 5h. The XRD patterns of the samples were obtained using X Philips X'PERT X-ray powder diffraction (XRD) with CuK_α (λ = 1.5406 Å at a scanning rate of 1.2 °/min with 2θ range from 20° to 80°. The microstructural observations and chemical composition of the coatings were obtained using scanning electron microscope SEM JEOL JSM840 energy dispersive spectroscopy (EDS).

Prior to SEM analysis, the surfaces of the specimens were polished coated with gold to avoid charging during the SEM observations. The chemical composition of the coating and the nature of the growth were determined using the energy dispersive spectroscopy (EDS).

The particle size of the procured Al_2O_3 and composite powder was analyzed by COULTER® LS Particle Size Analyzer. The powder was dispersed in de-ionized water and stirred magnetically by ultrasonic agitation for 10 min just before the determination of the particle size. Figure VI-1 shows the Schematic illustration of the EPD experimental Setup.

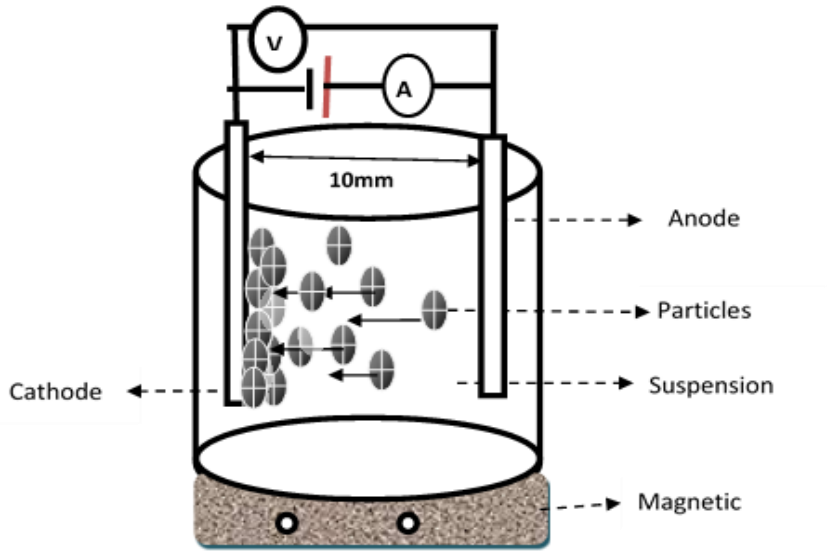


Figure VI-1: Experimental Setup of EPD

VI.4 **Results and discussion**

VI.4.1 **Particle size**

Figure VI-2 shows the particle size distribution of Al_2O_3 (Figure VI-2a and b) and composite (85%Al_2O_3-15%NiO) (Figure VI-2c) powder consists of two peaks. The particle size distribution was therefore bi-modal kind and wide in nature. As seen in Figure VI-2a, the average particle size is 6 μm which is to be expected as this was the specified particle size from the suppliers. The peaks

shown in Figure VI-2a are suggesting there is still some agglomeration of particles occurring due to 90 % of them has a size distribution more than 20 µm (Table VII-2 and Figure VI-2a). However with 10 min ultrasonic, the average particle size of alumina particles is lowered from 0.6 µm to under 0.4 µm (Table VI-2) and 90 % of the particles have a size distribution under 5 µm in size (Figure VI-2b). Figure VI-2c shows that with added 15 % of NiO, the average particle size is very reducing (under 0.1 µm) and 90 % of Al_2O_3-NiO particles have a size distribution under 2 µm in size. This shows that the size of alumina particles can be reduced by ultrasonic stirring and the particle size of the composite is significantly reduced by the addition of NiO particles.

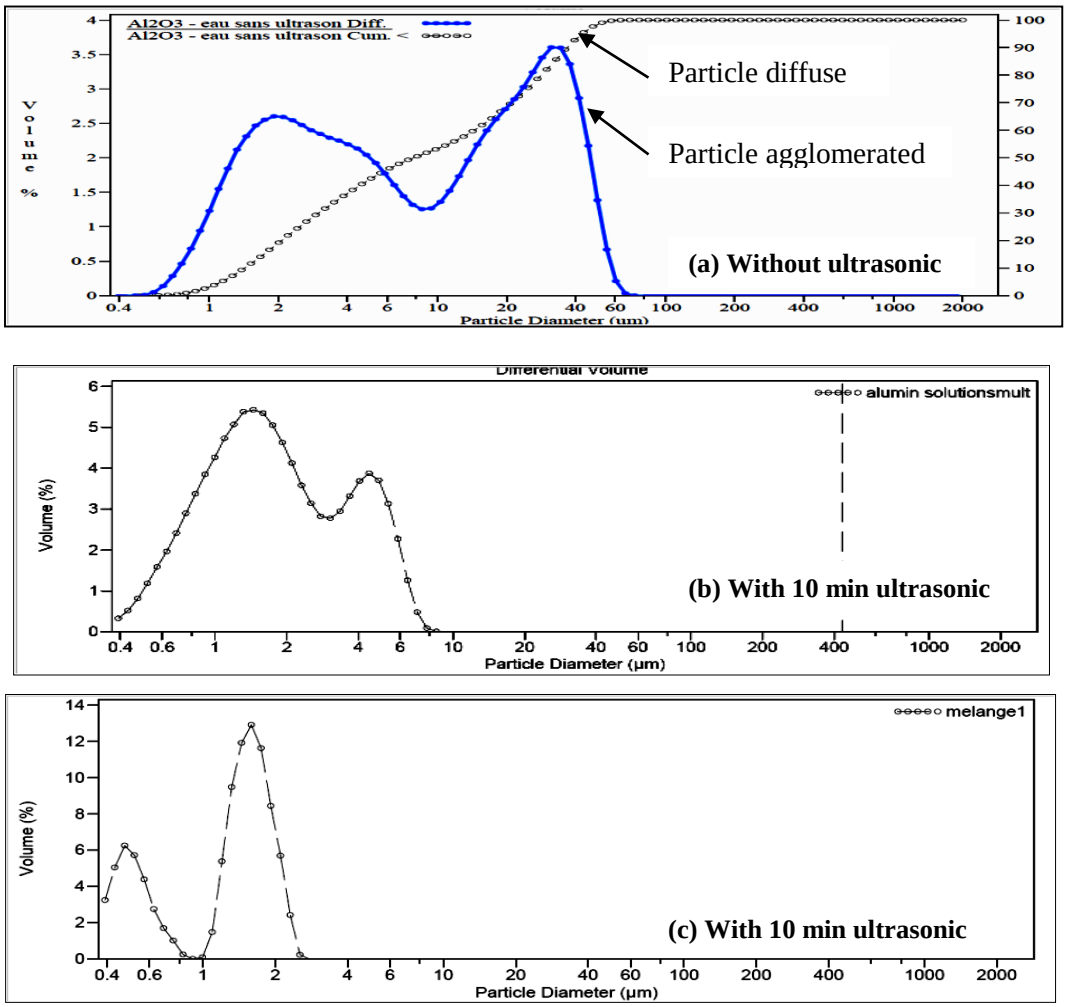


Figure VI-2: Particle size distribution of Al_2O_3 ((a) and (b)) and mixture Al_2O_3-NiO (c) powder dispersed in de-ionized water.

Table VI-2: LS Particle Size Analyzer

Particles (%)	**Particles diameter (μm)**		
	Al_2O_3 dispersed in water without ultrasonic	Al_2O_3 dispersed in water with 10 min ultrasonic	Al_2O_3/15NiO dispersed in water with 10 min ultrasonic
10	0.961	0.750	0.464
25	1.293	1.086	0.606
50	2,008	1.697	1.421
75	4.974	3.180	1.716
90	20.18	4.770	1.975
Mean	**6.022**	**2.263**	**1.290**
Median	**2.008**	**1.697**	**1.421**

VI.4.2 **Effect of nickel oxide content on composite**

VI.4.2.1 **The effect of NiO content on composite weight gain**

Figure VI-3a shows the deposition weight gain of Al_2O_3-NiO composite with different NiO content as a function of deposition time. The results show that the weight of the deposits increases linearly with the deposition time. This is in agreement with the first classical model of Hamaker [75]. This model relates the mass of the film to the deposition parameters as:

$$m = C.\mu e.E.S.t \qquad \text{(VI-1)}$$

Where m (g) is the mass of the deposited film, C (g m^{-3}) the suspension concentration, and μ_e (m^2 s^{-1} V^{-1}) the electrophoretic mobility system, E (V m^{-1}) is the electric field, S (m^2) is the surface area of the sample, t (s) is the deposition time.

The electrical field can be determined through the relationship between the electric field E, the applied voltage U_{ap} (V), the voltage drop in the deposit U_{dep} (V), and the distance between the two electrodes d (cm).

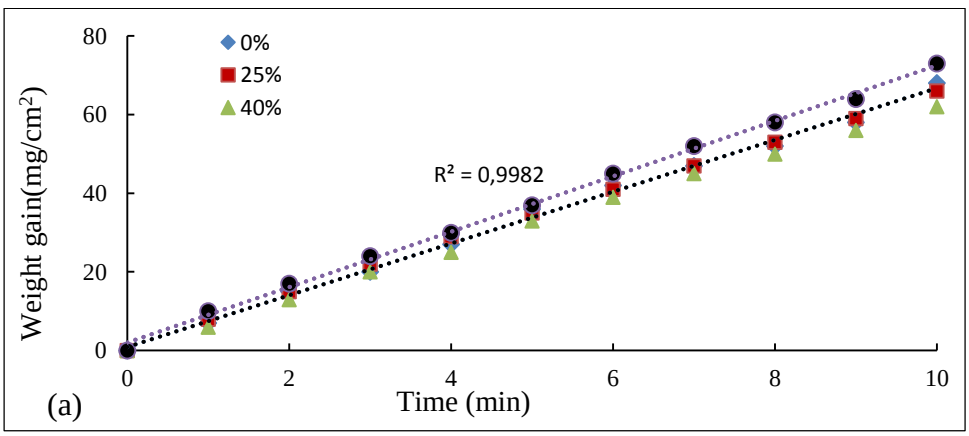
$$E = \frac{U_{ap} - U_{dep}}{d} \qquad \text{(VI-2)}$$

Considering Eq. (VI-1 and 2), the deposition weight gain W (g/cm^2) is determined.

$$\frac{m}{s} = \frac{C.\mu e}{d}.\left(U_{ap-}U_{dep}\right).t = W \qquad \text{(VI-3)}$$

The mass of the deposit increases with time. This indicates that the film thickness can be controlled easily by adjusting the deposition time.

Figure VI-3b shows the variation of the deposition weight gain of the composite deposited for 10 min as a function of the NiO content. These results show that the weight of the deposited composite increased linearly with the NiO content higher than 40. For example, the weight gains of the composite increases from 65 to 74 mg/cm^2 when the NiO content increases from 50 to 80 %. The extrapolation of the value of the weight gain at NiO concentration is zero shows clearly that at NiO content higher than 40 %, the weight gain of the Al_2O_3-NiO composite is higher than that of Al_2O_3 alone. Furthermore, this figure suggests that the deposition thickness of the composites containing more than 50 % of NiO could also be controlled by adjusting the NiO content.



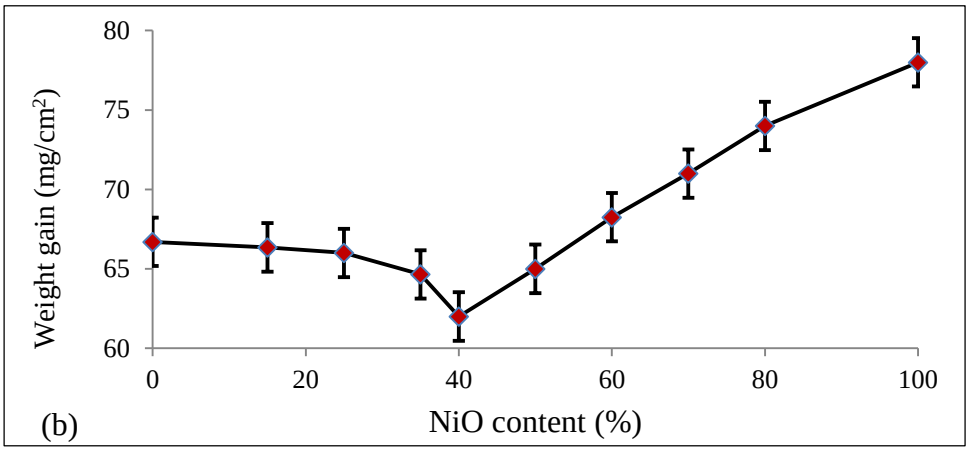


Figure VI-3: Weight gain of Al_2O_3-NiO composite deposited at 150 V as a function of the deposition time (a) and NiO content (b).

VI.4.2.2 **The effect of NiO content on composite crystallite size and orientation**

The X-ray diffraction results for pure Al_2O_3 and NiO powder are presented in Figure VI-4 and in Table VI-(3 and 4). Figure VI-4a clearly shows distinct peaks at 2θ of 37·464, 43·1768, 62·6324, 75·8083, and 78·9872 who have been identified as peaks of cubic NiO crystallites with various diffracting lines (111), (200), (220), (311) and (222). Figure VI-4b was identified the presence of α- Al_2O_3 at 2θ (Miller indices) = 25.594°, 35.197°, 37.804°, 43.381°, 52.588°, 57.538°, 61.333°, 66.547°, 68.230°, and 76.909° corresponding to diffraction line (012),(104), (110), (113), (024), (116), (211), (018), (214), (300) respectively. Table VI-(3 and 4) shows the full width of diffraction peaks at half-maximum (FWHM) for NiO and Al_2O_3 at various peaks. The crystallite sizes for Al_2O_3 and NiO were evaluated from the FWHM **[**°2θ] using the Scherrer's equation.

$$D = \frac{0.94\,\lambda}{FWHM.cos\theta} \qquad \text{(VI-4)}$$

D (nm) is the crystallite size, λ is the X-ray wavelength of CuKα radiation (evaluated as 0.154 nm), FWHM in radians stands for full-width of the diffraction line at half-maximum intensity, while θ the diffraction angle. As shown in Table VI-3 and Table VI-4, the crystallite sizes or grain size

varied between 10 and 38 nm for NiO and between 17 and 62 nm for α-Al_2O_3. The average crystallite sizes were 23.45 nm for NiO and 34.86 nm for α-Al_2O_3.

Figure VI-5a to Figure VI-5j show the XRD patterns of the Al_2O_3-NiO coatings sintered at 1000 °C in air for 5 h as a function of the NiO content. The XRD patterns of all samples are similar, suggesting that they possess close crystallinity and similar phases. The patterns of Figure VI-5a are attributed to those of pure α-Al_2O_3. In this case, only the diffraction peak lines of (110), (113), (018) and (300) were observed. On the other hands, the peaks in Figure VI-5j are attributed to those of the cubic phase of the NiO. All the peaks correspond to those of NiO.

The patterns obtained from Figure VI-5b to Figure VI-5i show that, apart the peaks of Al_2O_3 and NiO, those of $NiAl_2O_4$ are also observed. The most intense reflection peak for each of the samples prepared at different NiO content correspond to (113) at about 43.3° which indicate a strong preferred orientation. All of the data indicate that the films were polycrystalline and the difference in the peak intensities was indicative of different degrees of crystallinity. After only 15 % of NiO was dispersed into the Al_2O_3 matrix, the cubic nickel aluminates spinel phase ($NiAl_2O_4$) is formed. As more NiO is added, the most intense diffraction peak corresponded to (113) of Al_2O_3 crystalline phase gradually increases in intensity until reaching the maximum after added 40 % of NiO, which $NiAl_2O_4$ spinel becomes the sole phase indicating that NiO has completely diffused into the alumina matrix to form the spinel phase. However, Al_2O_3 and $NiAl_2O_4$ phase co-existed on the composite as long as the NiO solid fraction added is less than 35 %. At very high nickel oxide contents (~50 and more), finally the peaks of NiO phases were detectable generating the presence of mixed phases of $NiAl_2O_4$ and NiO on the surface.

XRD analysis suggests that the defect equation as a function of NiO content in Al_2O_3 matrix at 1000 ºC in air for 5 hours might be due to the following reactions:

$$NiO + O_2\ (Cat) \rightarrow Ni^{2+} + O^{2-} + O_2 \qquad \text{(VI-5)}$$

Ni^{2+} could enter the lattice defect to form spinel $NiAl_2O_4$ structure (Ni^{2+} ion is situated in tetrahedral sites and Al^{3+} in octahedral positions in the cubic closed packing of oxygen anions). In order to preserve local electroneutality during the reaction through-out the product, it is necessary,

for every three Ni^{2+} ions that diffuse to the right hand interface, two Al^{3+} ions must diffuse to the left hand interface. The reaction that occur at the two interfaces may be written as

Interface $NiAl_2O_4/Al_2O_3$, the reaction equation is:

$$3Ni^{2+} + 4\ Al_2O_3\ (s) \leftrightarrow 3NiAl_2O_4\ (s) + 2Al^{3+} \qquad \text{(VI-6)}$$

Interface NiO/ $NiAl_2O_4$, the reaction equation is changed to:

$$2Al^{3+} + 4NiO\ (s) \leftrightarrow NiAl_2O_4\ (s) + 3Ni^{2+} \qquad \text{(VI-7)}$$

Considering Eq.VI-6 and Eq.VI-7, NiO is consumed with Al_2O_3 to form $NiAl_2O_4$ as

$$NiO\ (s) + Al_2O_3\ (s) \leftrightarrow NiAl_2O_4\ (s) \qquad \text{(VI-8)}$$

The average crystallite sizes of Al_2O_3-NiO coatings were evaluated from the most intense reflections peaks using the Scherrer's equation. Figure VI-6 shows the average crystallite size of composite as function of the NiO content. We can see on Figure VI-6 that the average grain size of the particles is smaller than those of the Al_2O_3-NiO composite materials. The addition of NiO nanoparticles has therefore restrained the growth of Al_2O_3 grains.

Table VI-3: Experimental XRD data of NiO nanopowder

Pos. [°2Th.]	**FWHM [°2Th.]**	**d-spacing [Å]**	**Rel. Int. [%]**	**Identification (NiO)**	**Crystallite size (nm)**	**Average crystallite size (nm)**
37.4566	0.3423	2.4015	54.04	(111)	26.10	23.45
43.1768	0.3149	2.0952	100.00	(200)	28.90	
62.6324	0.9446	1.4832	38.28	(220)	10.48	
75.8083	0.7872	1.2548	11.33	(311)	13.62	
78.9872	0.2880	1.2111	8.97	(222)	38.07	

Table VI-4: Experimental XRD data of Al_2O_3 powder

Pos. [°2Th.]	**FWHM [°2Th.]**	**d-spacing [Å]**	**Rel. Int. [%]**	**Identification (α-Al_2O_3)**	**Crystallite size (nm)**	**Average crystallite size (nm)**
25.6168	0.1378	3.4775	100.00	(012)	62.97	
35.5993	0.3542	2.5219	57.30	(104)	25.09	34.86
37.1925	0.3149	2.4175	14.47	(110)	28.35	
43.3815	0.1920	2.0669	74.16	(113)	47.43	
52.1493	0.5510	1.7539	19.56	(024)	17.09	
57.5200	0.2362	1.6023	47.34	(116)	40.86	
58.4099	0.2755	1.5800	33.32	(211)	35.18	
62.0010	0.3936	1.4968	4.25	(018)	25.08	
68.2221	0.3149	1.3747	24.92	(214)	3245	
76.1077	0.2362	1.2507	3.53	(300)	45.49	

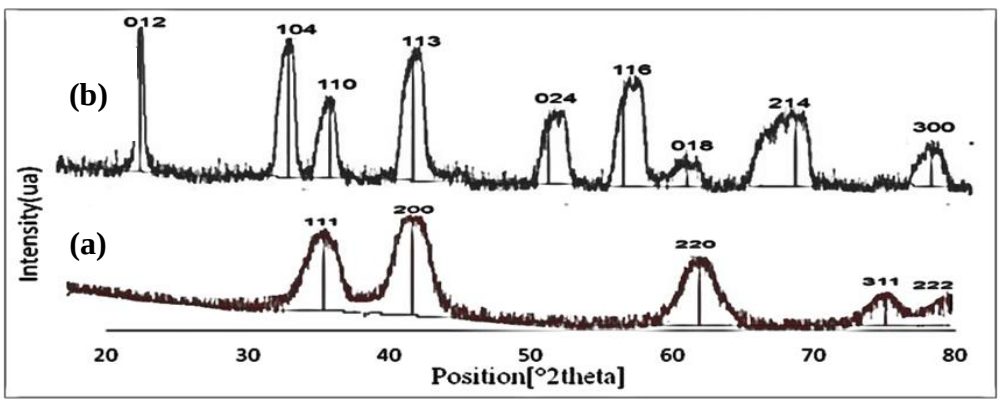
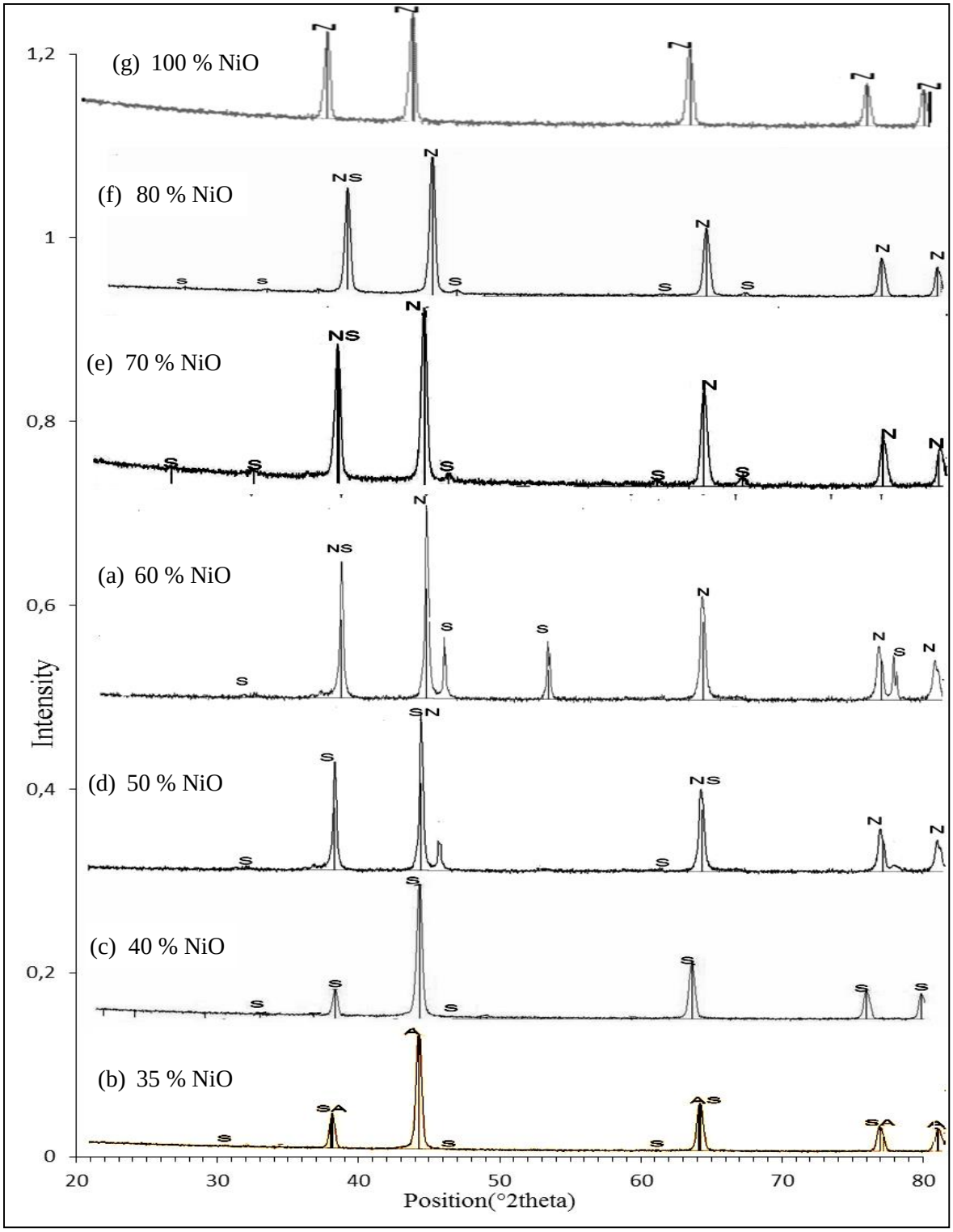


Figure VI-4: XRD patterns of Al_2O_3 (b) and NiO (a) powders


(g) 100 % NiO
(f) 80 % NiO
(e) 70 % NiO
(a) 60 % NiO
(d) 50 % NiO
(c) 40 % NiO
(b) 35 % NiO
Intensity
Position(°2theta)
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
20
30
40
50
60
70
80

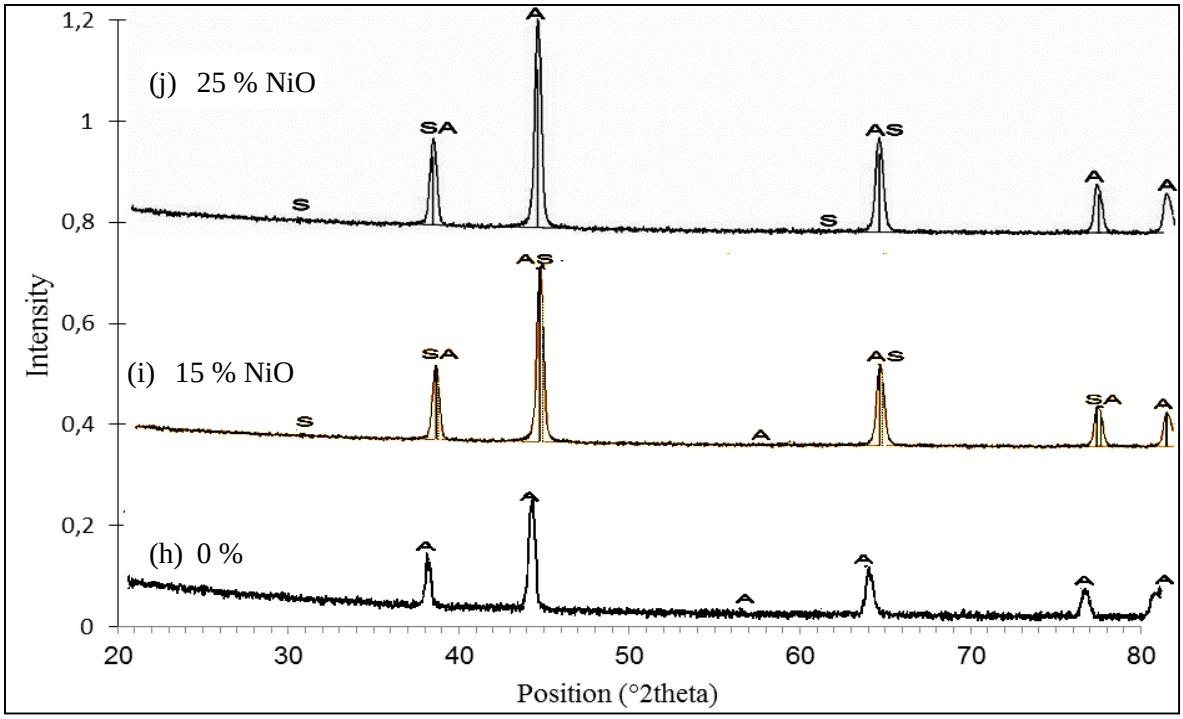


Figure VI-5: XRD patterns of Al_2O_3-NiO with varying NiO content. Peaks marked as A correspond to Al_2O_3 crystallites, N to NiO and S to $NiAl_2O_4$ crystallites.

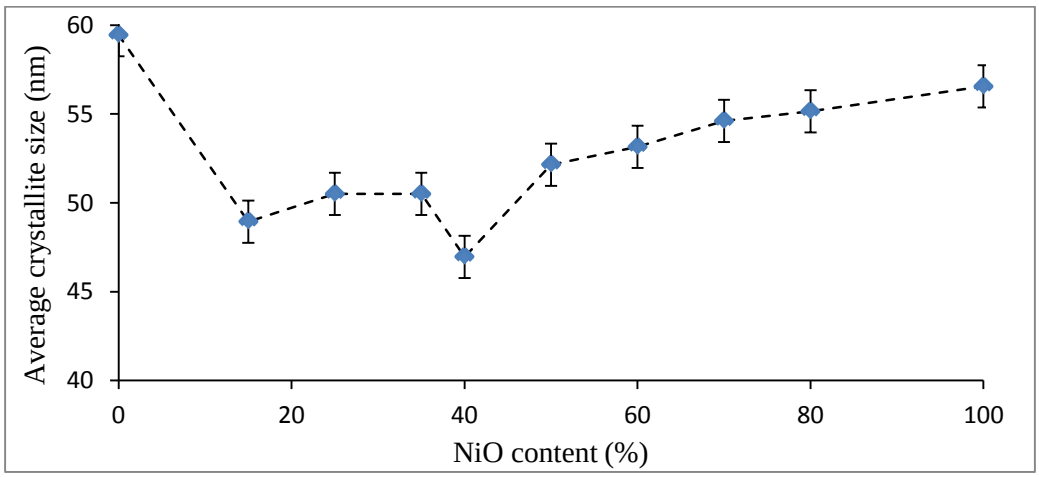
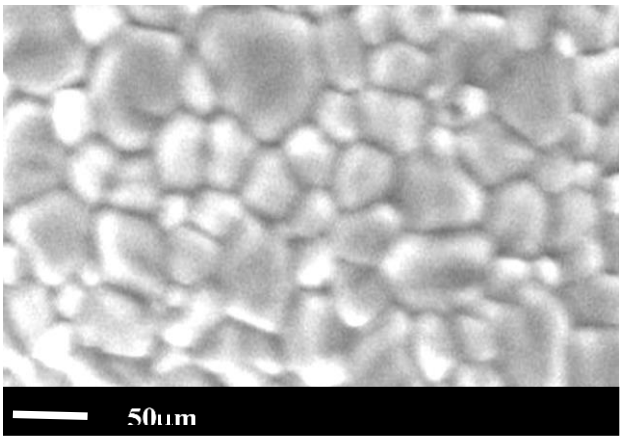


Figure VI-6: The composite average crystallite size as function of the NiO content.

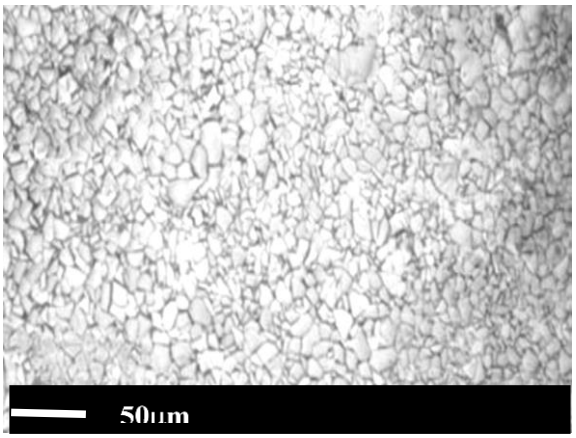
VI.4.2.3 **The effect of NiO content on composite microstructure and composition**

Figure VI-7a to 7j show the SEM images of the Al_2O_3-NiO composites deposited on a Ni substrate at 150 V for 10 min and sintered at 1000 ^{0}C for 5h as function of NiO content. In the SEM images of these samples, the color of NiO was light gray and the color of Al_2O_3 was dark. As we can see from Figure VI-7(b and c), NiO particles were distributed mainly on the grain boundaries and triple points of Al_2O_3 matrix, in the form of finely divided and uniformly distributed particles. Furthermore, the microstructures of the composite are uniform. Hence, in this investigation the composite can be defined as inter granular-type. When the content of NiO increases, NiO distribution become more symmetric, and most of them are in contact with one another, forming an interconnected network- like-microstructure which could inhibit the grain growth of Al_2O_3 so as to improve the mechanical properties of the composite, such as fracture toughness. Evidently, the composites have a fine matrix grain size when compared with the monolithic Al_2O_3 (Figure VI-2, Figure VI-6 and Table VI-2)**.** A feature important at noting is the uniformity of the NiO phase distribution. The homogeneity increases with increasing the NiO content illustrating the advantage of EPD for the synthesis of these particles composites. The similar microstructure was reported elsewhere in Al_2O_3-NiO EPD for Functional Grade Material [22].

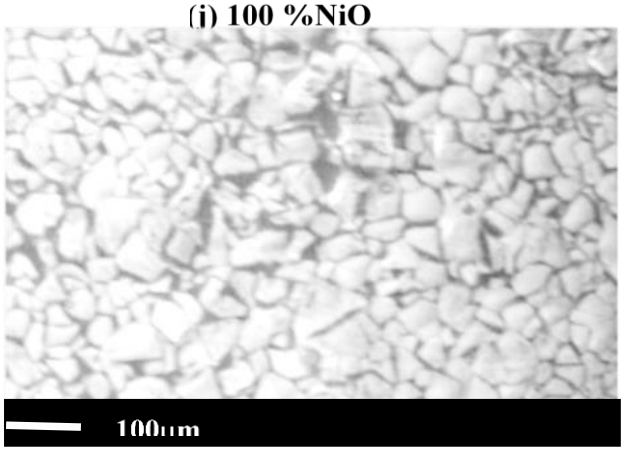
To determine the chemical composition of the different phases observed in Figure VI-7, energy dispersive spectroscopy (EDS) study was performed on different regions on the coated surface. Individual analysis was done on full sample surface viewed under 2000 X magnification with accelerating voltage of 15 kV, sampling time of 60 seconds and with a spot size of 50 nm. The overall spectrum of the Al_2O_3-NiO composites with different contents of NiO sintered at 1000 ^{0}C in air is shown in Figure VI-8**.** The results show clearly the presence of Al, Ni and O, as expected for the NiO and Al_2O_3 confirming hence that the powder mixture was composed entirely of NiO and Al_2O_3. The copper peak was attributed to the impurities in the underlying nickel electrode.



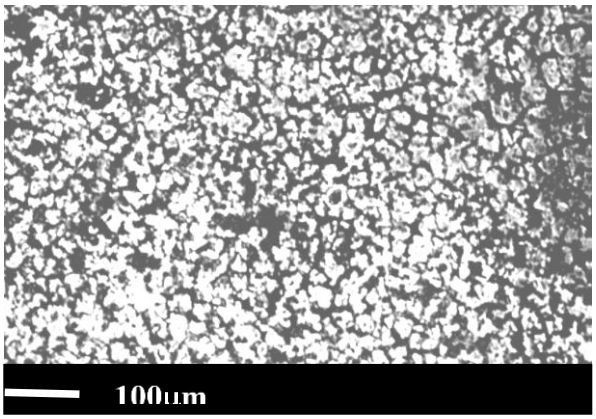
(j) 100 %NiO



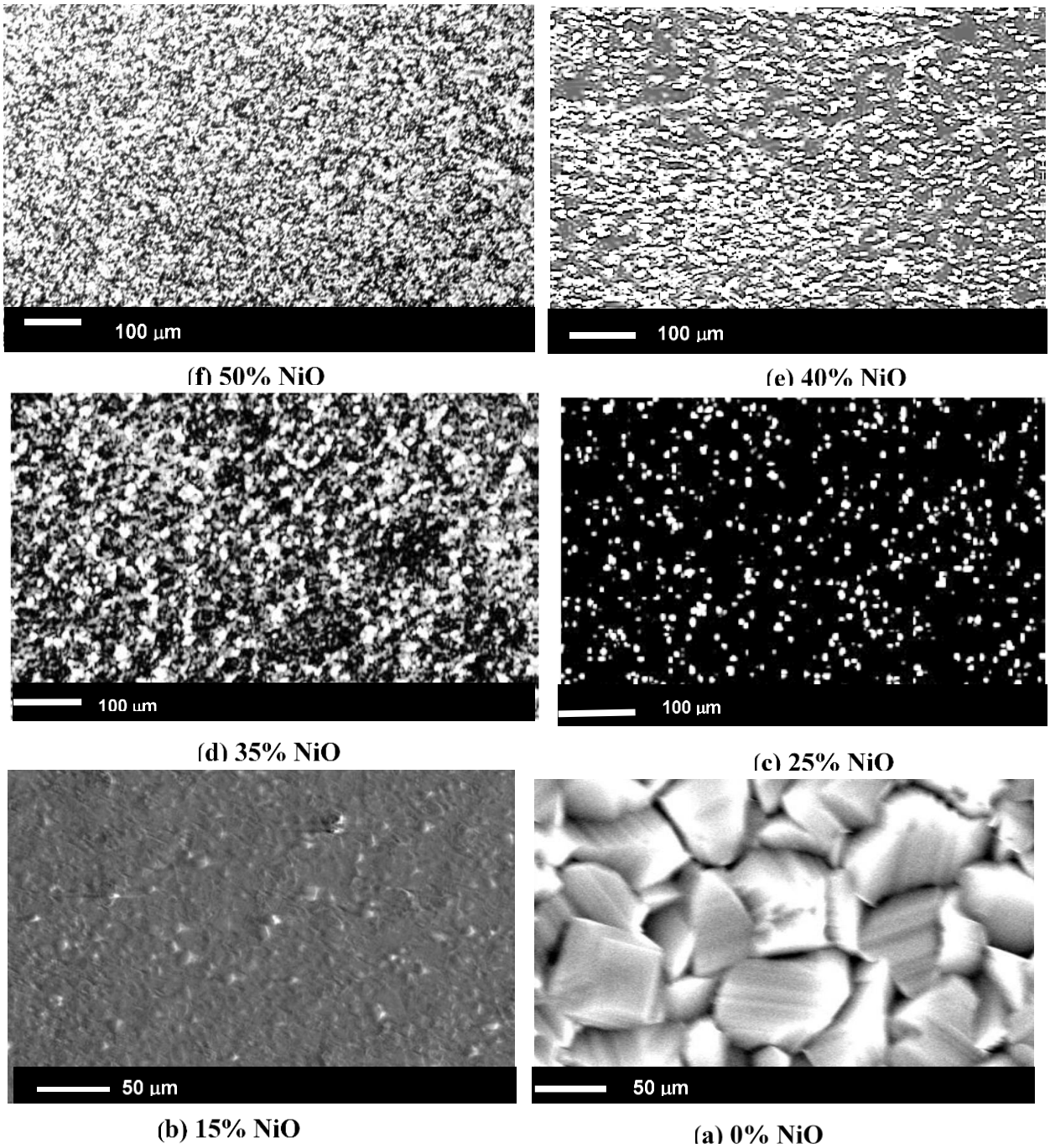
(i) 80% NiO



(h) 70 NiO



(g) 60NiO



FigureVI-7: SEM images of Al_2O_3-NiO deposits containing 0 to 100 % of NiO. NiO appears as light grey.

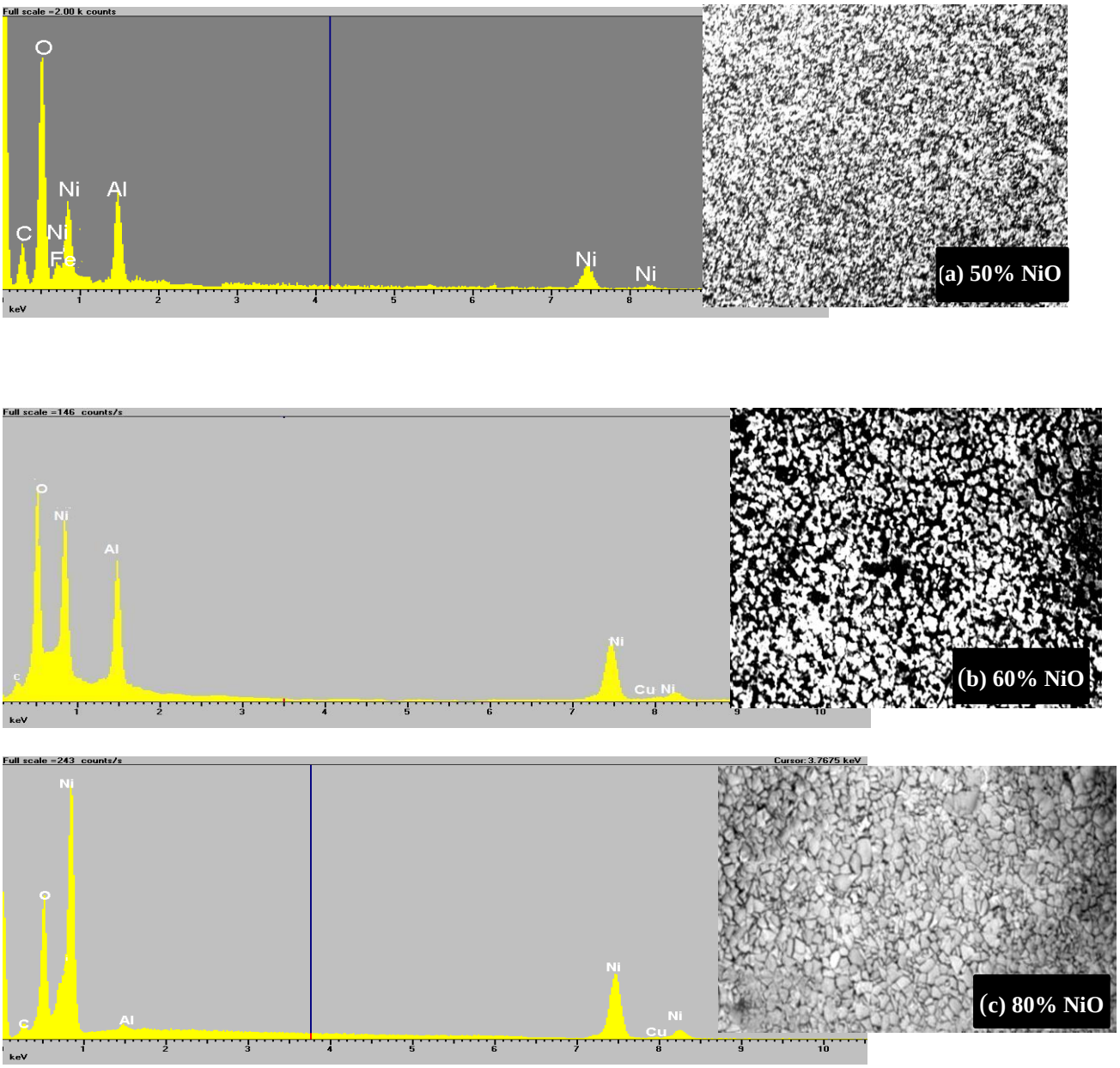


Figure VI-8: Energy dispersive spectrum of Al_2O_3-NiO composites sintering at 1000 ºC

VI.4.3 **The effect of sintering temperature on composite**

VI.4.3.1 **The effect of sintering temperature on composite crystallite size and orientation**

The XRD patterns of the Al_2O_3-NiO fabricated with various NiO contents at 150 V for 10 min and annealed between 500 and 1250 °C for 5 h, are shown in Figure VI-9a to 9c. For these various samples, a cubic nickel spinel ($NiAl_2O_4$) like phase is formed. The samples heated at 500 °C present a lower crystallinity, while the samples sintering at 1000 °C and 1250 °C are substantially crystalline and their diffraction patterns are relatively similar. From Figure VI-9a to 9c, it is evident that Al_2O_3-NiO films texturing is strongly dependent on the sintering temperature. The peaks intensity increases with the sintering temperature. However the number of peaks is reduced with the sintering temperature. The most important diffraction peaks of the composites have been observed for samples sintered at higher temperature (up to 1250 °C).

The crystallite size was calculated using the Scherrer's formula. The crystallite and the average crystallite size as function of the sintering temperature and NiO content are shown in Figure VI-10a to 10d**.** The average crystallite size of the samples increases with the sintering temperature. In Figure VI-10a (25 % of NiO content), the main phases were Al_2O_3 and $NiAl_2O_4$ and the crystallite size of $NiAl_2O_4$ and Al_2O_3 could be obtained from the width of (110) and (113) diffraction peak respectively. According to Figure VI-10a**,** the rate of the crystallite size of $NiAl_2O_4$ is lower than those of the crystallite size of Al_2O_3 between 500 °C and 1000 °C.

As shown in Figure VI-10b (40 % of NiO content), the sol phase is $NiAl_2O_4$. The crystallite size of $NiAl_2O_4$ increased very slowly from 19 to 27nm as the sintering temperature between 500 °C and 1000 °C, but increased rapidly from 27 to 92 nm between 1000 °C and 1250 °C. Therefore the crystallite size of $NiAl_2O_4$ (110) decreased from 75 to 64 nm between 1000 °C and 1250 °C.

The crystallite size is measured in direction normal to the reflection plane, and, the increase in the crystallite size may be interpreted in terms of a columnar grain growth. This is mainly due to the increase of the particles agglomeration at higher temperatures.

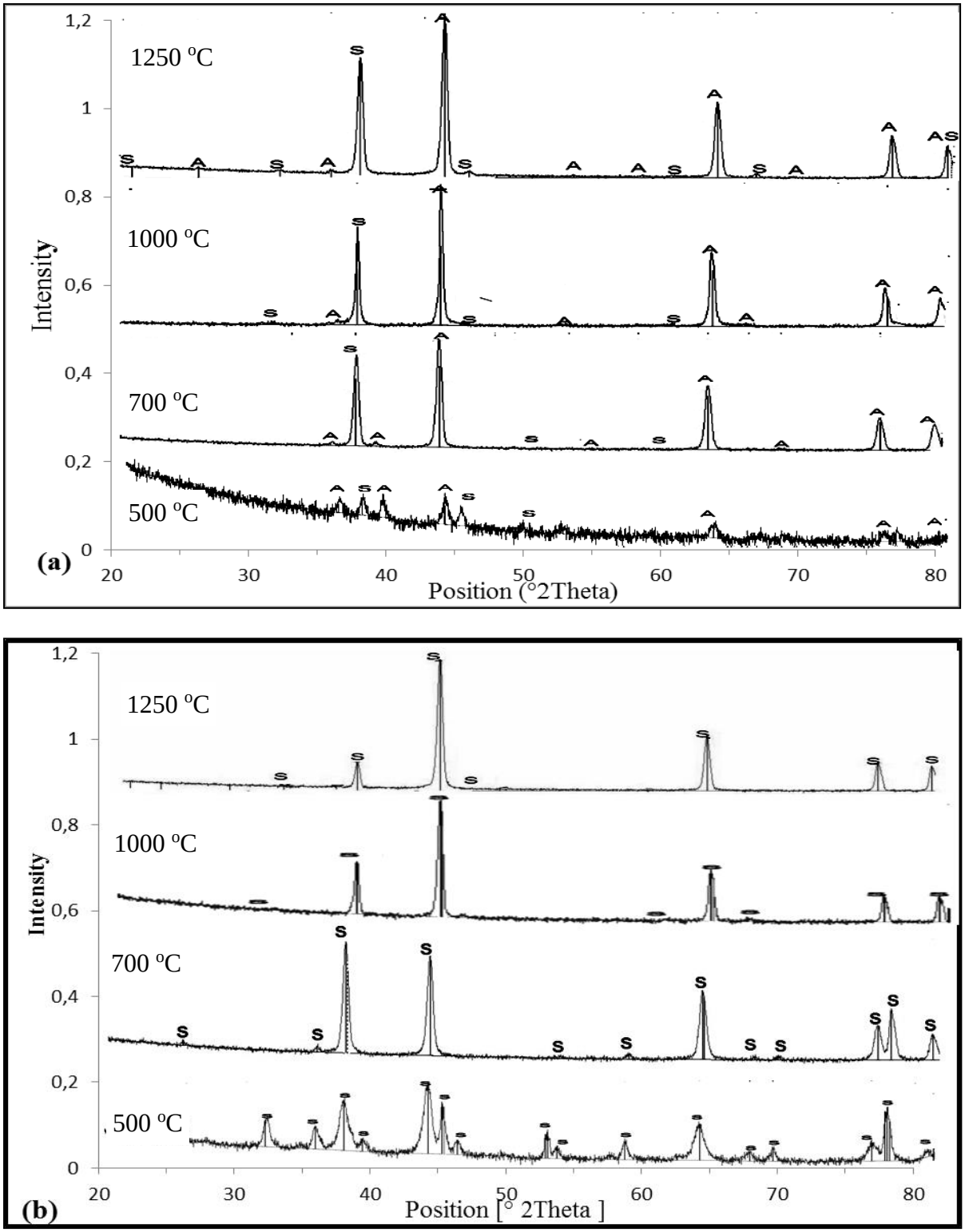


Figure VI-9: XRD patterns of Al_2O_3-NiO with 25 (a), 40 (b) and 70 % (c) of NiO as function of the sintered temperature. Peaks marked A correspond to Al_2O_3, N to NiO and S to $NiAl_2O_4$

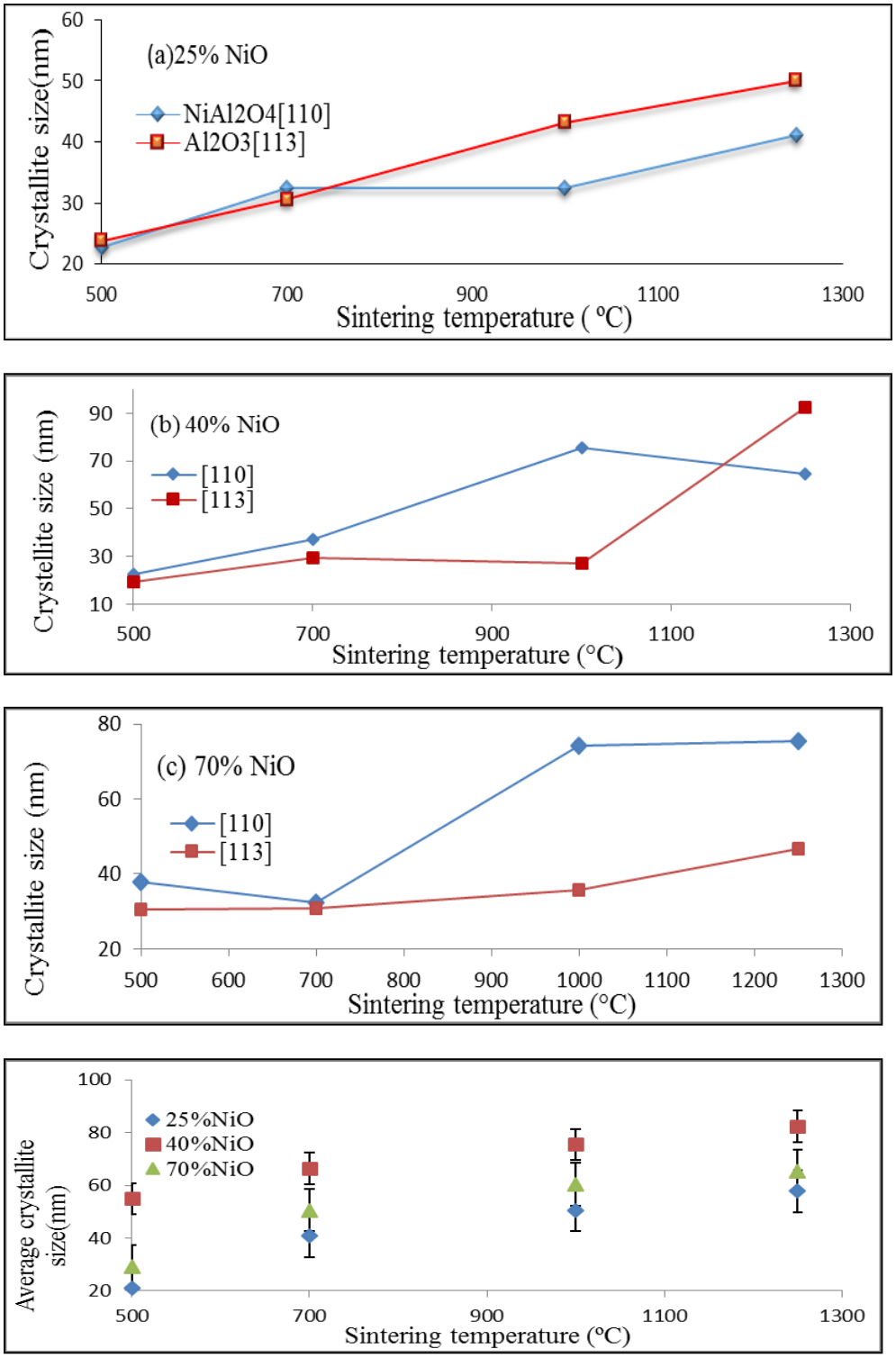


Figure VI-10: The crystallite size (a, b and c) and the Average crystallite size (d) as function of the sintering temperature and the NiO content.

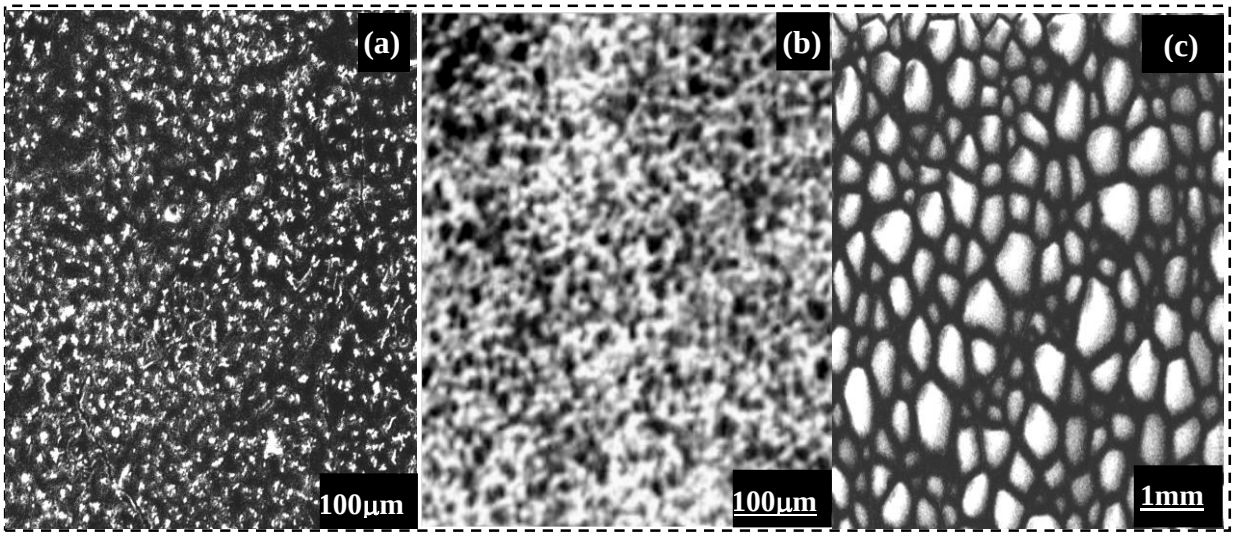


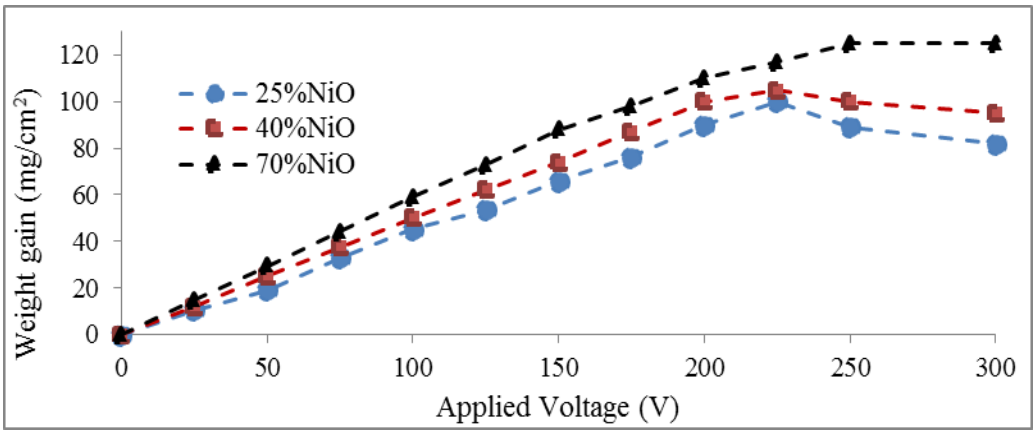
Figure VI-11: SEM micrograph of Al_2O_3-40 % NiO composites sintered at 700 ºC (a), 1000 ºC (b), 1250 ºC (c)

VI.4.3.2 **The effect of sintering temperature on composite microstructure**

Figure VI-11 shows the microstructure of fracture surfaces of Al_2O_3-40% NiO composites fabricated at 150 V for 10 min and sintered at various temperatures (700 ºC, 1000 ºC, 1250 ºC). It can be noticed that the NiO particles (white color on the SEM images) were uniformly dispersed in the Al_2O_3 matrix (gray color), and there are a lot of pores for the sample sintered at 700 ºC (a), a few pores for the sample sintered at 1000 ºC (Figure VI-11b) and no pores were seen on the micrograph when the sample is sintered at 1250 ºC (Figure VI-11c); however micrograph of sample sintered at 1250 ºC clearly reveal that NiO grains are agglomerated. This reason is probably due to the fact that the NiO particles in the coating layer are very fine. According to the micrographs of the composites, it is evident that the particle grain size of NiO increases with the sintering temperature. This is mainly due to the particles agglomeration at high temperatures.

VI.4.4 **The effect of the applied voltage on composite weight gain and microstructure**

During EPD, one of the most important parameters is the electric field, which is applied either through constant current density or constant voltage across the electrodes immersed in the suspension electrolyte. In agreement with Eq. (VI-.3), the deposit weight gain was found to increase with the deposition time and⁄or voltage. Composite samples were prepared at different applied voltages under similar conditions (for 10 min and sintered at 1000 °C) to evaluate the deposition weight gain. Results are shown in Figure VI-12**.** It was found that, the weight gain of the composites is greatly affected by the increase in the applied voltage. Indeed, when the applied voltage is less than 200 V, a linear weight gain is obtained and is in agreement with Eq. (VI-.4). Accordingly, the rate of growth of the films is similar for all the deposited composites materials. However, when the applied voltage is greater than 200 V, the weight gain of the composites containing 25 and 40 % of NiO were reduced significantly in comparison to those of the composite containing 70 % of NiO The decrease in the deposition weight gain with the increase of the voltage at lower NiO contents can be attributed to the coarser Al_2O_3 particles with lower nobilities. Figure VI-13 shows the SEM micrographs of Al_2O_3-40 % NiO composite, deposited by EPD at applied voltages of 50, 150 and 250 V on Ni substrate for 10 min. It can be noted that, when the voltage is greater than 150 V, a porous microstructure was visible on most parts. The big particles and higher porosity can be clearly observed on the composite prepared at constant voltage of 250 V. After the measurements of the deposited mass we have found that the deposition rate increases, of course, with the applied potential. The porous microstructure of the deposits is observed for applied voltage.



FigureVI-12: The deposition weight gain of composite with variable NiO as function of applied voltage

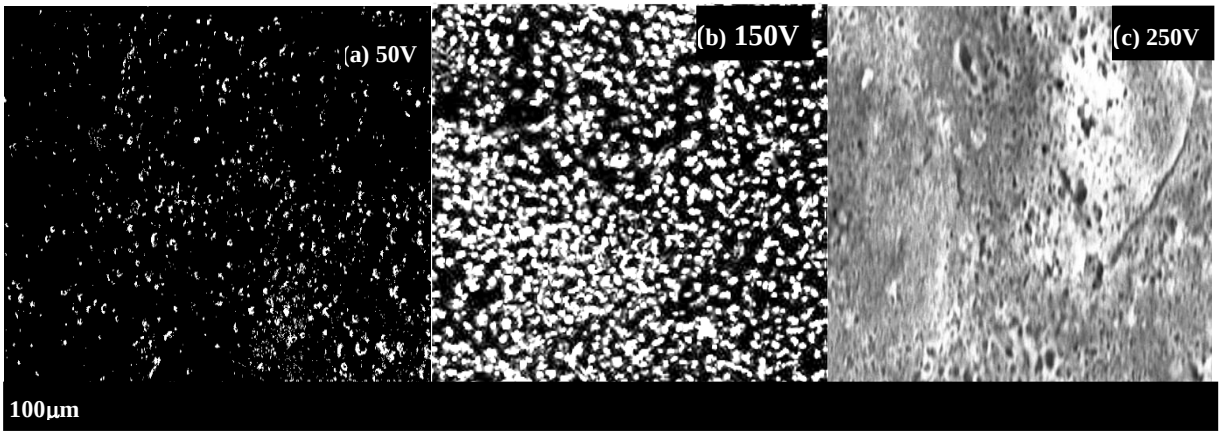


Figure VI-13: SEM picture of the Al2O3-40 % NiO deposits at different applied voltage.

VI.5 **Conclusion**

This work has shown that it is possible to fabricate Al_2O_3-NiO composite particles by EPD from the mixtures of alumina and nickel oxide nanopowders in an ethanol-water solvent. It was also shown that the deposition weight gain increases with the NiO content. The thickness of the deposit can be easily controlled by the deposition time or NiO content. Microstructure studies have

indicated that the NiO particles were uniformly dispersed on the grain boundaries and triple points of Al_2O_3 matrix. This illustrates clearly the advantage of the EPD for the synthesis of Al_2O_3-NiO composite particles. When the NiO content increases, the particles distribution becomes more symmetric and homogenous forming thereby an interconnected network like-microstructure which inhibited grain growth of Al_2O_3. This could help in the improvement of the mechanical properties of the composites. XRD studies have revealed that the composites possess the close crystallinity, and apart from Al_2O_3 and NiO, a cubic nickel spinel ($NiAl_2O_4$) like phase is formed and the average crystallite size of the samples increase with the sintering temperature, mainly due to the particles agglomeration between at higher temperatures. However high applied voltage of the composite fabrication is not beneficial for the formation of homogeneous and crystalline composites at lower NiO contents ($\leq$ 40 %). The composite deposited at high voltage exhibit porous microstructure. Future studies of these composites materials must focus on mechanical, electrical and selective optical properties measurements

CHAPITRE VII – **ARTICLE 3: EFFECTS OF THE NIO CONTENT ON THE DENSITY, ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF AL_2O_3-NIO COMPOSITE PARTICLES FABRICATED BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION**

Authors: Bintou Ouedraogo, Oumarou Savadogo

Laboratory of New Materials for Energy and Electrochemistry

Metallurgical Engineering program

Chemical engineering department, Ecole Polytechnique de Montréal, QC, Canada, H3C 3A7

Submitted to Journal of Alloys and Compounds on November 28nd, 2013

VII.1 **Abstract**

Al_2O_3-NiO composite materials with different NiO contents have been fabricated for the first time from electrophoretic deposition (EPD). The effects of NiO content and the sintering temperature on the relative densities, and the electrical and mechanical properties of coatings were studied.

The study has determined the dependence of the relative densities, the electrical conductivities, the fracture toughness and the micro-hardness of the fabricated composites on the NiO content, the sintering temperature and the voltage of the electrophoretic deposition. The effects of these various deposition parameters of the composite coatings on their microstructures and mechanical properties were also shown. The results obtained from these studies suggest that the higher values of the relative density, electrical conductivities and toughness, and also the lower values of the hardness could be obtained with high NiO content (≥ 50 %), a sintering temperature of at least 1000 ^{0}C and at an applied voltage of 150V, when compared to those of pure alumina.

Keywords: *Electrophoretic deposition; mechanical and electrical properties; relative density*

VII.2 **Introduction**

Alumina ceramics are essential structural materials possessing high hardness, high dielectric strength together with good chemical stability. Alumina powders are utilized in many industries such as electronics, metallurgy, solar energy and fine ceramic composites, but their low mechanical properties have long limited their applications.

In order to improve these mechanical properties, new types of composite or nanocomposite based on ceramic-ceramic and ceramic-metal materials are widely investigated [91, 92]. Thereby, mechanical properties of alumina based composites were improved by dispersing nanoparticles in alumina matrix. Furthermore, nanostructured materials are expected to possess superior physical properties (as electric, magnetic and optical) due to their microstructure. The synergetic combination of improved mechanical, electrical and optical properties and excellent functionality are expected if the ceramic/ceramic or ceramic/metal nanocomposite systems are fabricated and used. Accordingly, current research are focused on the nickel dispersed in alumina matrix based composite systems [16, 22],[83]. Al_2O_3-Ni composites are currently the most used materials in a wide range of high strength and fracture toughness combinations and/with good oxidation and corrosion resistance especially at elevated temperature [93] [93]. Al_2O_3-Ni composites have been prepared by several methods, such as plasma spraying, common powder metallurgy, chemical and physical vapour deposition (CVD, PVD,) sol-gel, and colloidal processing [22, 94], [79, 92]. Amongst these techniques, electrophoretic (EPD) deposition is a fairly rapid process and low cost, capable to produce a dense and uniform coating on substrates with complex geometry. EPD is gaining increasing attention both in science as in industry. The principle of EPD consists of two processes. In the first processes an electric field is applied between two electrodes and charged particles suspended in a solvent move toward the electrode of opposite sign to their charges (electrophoresis). In the second step the accumulated particles are deposited on the electrode (deposition). At present numerous applications of EPD have been developed for the fabrication of high performance ceramics coating, layered and particles composite, functionally graded materials and nanoparticles deposition to produce advanced nanostructured materials [26, 91]. Until now there are no systematic studies on the fabrication of Al_2O_3-NiO nano-composite materials using

EDP methods. The correlation between the EPD experimental parameters of the coatings and their phsico chemical properties including mechanical properties are missing in the literature.

The aim of this investigation was to fabricate and characterize Al_2O_3-NiO nanocomposite by EPD and to investigate the effects of NiO content, the applied voltage and the sintering temperature on the relative density, the mechanical and the electrical properties of Al_2O_3-NiO deposits.

VII.3 **Experimental details**

VII.3.1 **Reactif material stability and proprieties**

The alumina and nickel oxide based materials used in this work are similar to those of the preceding work [90]. The alumina powder was from Baikowski Internationnal corp, USA. Its crystal structure is 100 % alpha. Its purity is higher than 99.99 % with an average particle size of 0.6 µm. Its specific surface area (SBET) was 15 m^2/g and its density was 3.98 g/cm^2. The nickel (II) oxide was purchased from Sigma-Aldrich, USA. Its particle size was less than 50 nm and its, purity 99.8 % and density 6.67 g/cm^2. The suspensions were prepared by a mixture of a total mass of 1g. It is composed of the two powders with a varying mass ratio of Al_2O_3 and NiO in 100 ml of solvent which is formed of ethanol and water in a ratio of 80-20 in volume. Prior to the film deposition, the suspensions were magnetically stirred for 15 min and subsequently ultrasonicated in an ultrasonic bath for 24 hours to ensure a good dispersion of the particles. Acetic acid (99 %) was used as the stabilizing and dispersing agent. HCl (37 %, Fisher Chemicals) adjusted the pH on acid side and NaOH on the basic side. The pH values can range from 2 to 12.

Electrophoretic mobility and the zeta potential (ZP) were measured via a Zeta Plus zeta potential analyzer; the pH of the suspensions was measured by means of a pH meter (WTW, 315i) at room temperature (25.0 ºC ± 0.5).

VII.3.2 **EPD deposition parameters and sample characterization**

During electrophoretic deposition of composite, metallic foils of nickel were used as the deposition electrode; the same electrodes with the same dimension were used as the counter electrode a constant voltage were applied across the nickel electrodes yielding a variable current of 10 to 60 mA. The distance between the working (where the composite is deposited) and the counter electrodes (nickel foil) was kept constant (1cm) during the deposition. The mixed ethanol-water solvent containing Al_2O_3-NiO suspensions were prepared by mixing 1g of Al_2O_3 and NiO (NiO content variable of 0 to 100 %) in 150 ml of mixture ethanol-water. The suspension is continually stirred during the deposition to prevent the sedimentation**.** The deposits were dried after deposition, weighted and the green density was determined. The deposits were sintered at different temperatures in air for 5h. The XRD patterns of the samples were obtained using X Philips X'PERT X-ray powder diffraction (XRD) with CuKα (λ = 1.5406 Å at a scanning rate of 1.2°/min with 2θ range from 20° to 80°.

Their relative density was determined using the Archimedes' principle; from the weight of a composite and its buoyant force (weight of displaced fluid) in de-ionized water, the density of the composite can be calculated according to the following relation [95].

$$\rho_{comp} = \rho_{water} \frac{w_{comp}}{P_{comp}} \qquad \text{(VII-1)}$$

Where ρ_{comp} (kg/dm^3) and ρ_{water} (kg/dm^3) are the densities of the composite and water (at the temperature when the measurements were taken), respectively. W_{comp} (N) is the weight of the composite and P_{comp} (N) *is* the buoyant force acting on the composite when it is totally submerged in water.

The microstructural observations and chemical composition of the coatings were obtained using scanning electron microscope SEM JEOL JSM840 energy dispersive spectroscopy (EDS). Prior to SEM analysis, the surfaces of the composites were polished and coated with gold to avoid charging

during the SEM observations. The chemical composition of the coating and the nature of the growth were determined using the energy dispersive spectroscopy (EDS).

The hardness and the fracture toughness of the composites after their sintering were determined using a Vickers pyramid diamond hardness testing machine and calculated from the following Eq.(VII-2) and Eq.(VII-3) respectively [71, 72]. The reported values were the average of data obtained from five to ten indentation tests.

$$Hv = 1.8544(\frac{F}{d^2}) \qquad \text{(VII-2)}$$

$$K_{IC} = 0.0726\ \frac{F}{C^{\frac{3}{2}}} \qquad \text{(VII-3)}$$

Where Hv, K_{IC} ($MPa.m^{1/2}$), F (N), d (mm), and C (mm) stand for the Vickers hardness, the fracture toughness, the applied indentation load (9.8 N over the as-polished surface for 15 seconds), the mean length of diagonal and the mean crack length of the indented marks respectively.

VII.4 **Results and discussion**

Suspensions of ~1g of mixture Al_2O_3 and NiO powder with different NiO contents in ethanol-water were prepared to study the effects of NiO content, sintering temperature and the EPD applied voltage on the microstructural, relative density, electrical and mechanical properties of the EPD coatings

VII.4.1 **The effect of NiO content on composites microstructure, relative densities, and properties**

Figure VII-1 shows the XRD patterns of Al_2O_3-NiO composites (applied voltage of 150 V and deposition time of 10 min) sintered at 1000 °C for 5 h as function of NiO content. The patterns of. The patterns of Figure VII-1a (0 % of NiO content) correspondent of course to those of pure α-Al_2O_3, only the diffraction peak lines of (110), (113), and (018) and (300) were observed.

The patterns of Figure.VII-1b to Figure.VII-1e are those of the Al_2O_3-NiO composites for various NiO contents. These difractogrammes show that, a part Al_2O_3 and NiO phases, the cubic nickel aluminates spinel phase ($NiAl_2O_4$) has been found in the sintered composites. All of the data indicate that the films were polycrystalline and the difference in the peak intensities was indicative of the various degrees of crystallinity. At 40 % of NiO content, $NiAl_2O_4$ becomes the sole phase indicating that NiO has completely diffused into the alumina matrix to form the spinel phase. However, at very high NiO contents (≥ 50), $NiAl_2O_4$ and NiO phase co-existed in the composite. The results from XRD analysis suggests that the equation of the formation of the aluminates spinel phase ($NiAl_2O_4$) as a function of NiO content in Al_2O_3 matrix may be written as (the oxygen from air may accelerate this decomposition reaction):

$$NiO + O_2\,(Cat) \rightarrow Ni^{2+} + O^{2-} + O_2 \qquad \text{(VII-4)}$$

Interface $NiAl_2O_4$/ Al_2O_3, Ni^{2+} could enter the lattice defect to form spinel $NiAl_2O_4$ structure (Ni^{2+}) ion is situated in tetrahedral sites and Al^{3+} in octahedral positions in the cubic closed packing of oxygen anions) the reaction equation is:

$$3Ni^{2+} + 4\,Al_2O_3\,(s) \leftrightarrow 3NiAl_2O_4\,(s) + 2Al^{3+} \qquad \text{(VII-5)}$$

Interface NiO/ $NiAl_2O_4$, the reaction equation is changed to:

$$2Al^{3+} + 4NiO\,(s) \leftrightarrow NiAl_2O_4\,(s) + 3Ni^{2+} \qquad \text{(VII-6)}$$

Considering Eq. (VII-5) and Eq. (VII-6), NiO is consumed with Al_2O_3 to form $NiAl_2O_4$ as

$$NiO\,(s) + Al_2O_3\,(s) \leftrightarrow NiAl_2O_4\,(s) \qquad \text{(VII-7)}$$

The relative density of the composites was determined using the method of the Archimedes' Principle. Changes in the relative density and the electrical conductance, using the four probes

method, of Al_2O_3-NiO composites deposited at an applied voltage of 150 V for 10 min (at a room temperature and sintered at 1000 ºC) as a functions of NiO contents are shown in Figure VII-2a and Figure VII-2b respectively. As shows Figure VII-2a, the relative density of the composite exhibited a slightly decrease at the beginning of the transformation and attained an approximate minimum value at NiO content of ~ 40 %. The relative density of the composite slightly decreases from 76.6 to 75 % when its NiO content increases from 0 to 40 %. This might be due to the formation of $NiAl_2O_4$. When NiO content is higher than 40 %, the formation of $NiAl_2O_4$ is completed and the relative density increases with the increase of NiO content. This indicates that the addition of NiO nanoparticles allowed the densification of alumina matrix. It is clear that, for higher NiO content (> 40 %), the relative densities of the sintered composite were relatively higher than those of the monolithic Al_2O_3 ceramic. The electrical conductivity also decreases by addition of a low NiO content (≤ 40). Its minimum value is obtained for the NiO content of ~ 40 %. For the NiO contents higher than 40 %, it increases with of NiO concentration (Figure VII-2b). This behavior of the electrical conductivity can be correlated to the morphological changes of the composites material for various NiO contents. In fact, the reaction of Eq. (VII-7) represents the formation of the second phase of the $NiAl_2O_4$ by the reaction of NiO with Al_2O_3 above the solubility limit. In the case of reaction of Eq. (VII-5), if a small NiO is added (< 40 %), the conductance would be reduced due to the formation of $NiAl_2O_4$, which acts as a blocking material for the conductivity. Then if the NiO contents are higher than 40 %, the conductance increases to the value of those of the 100 % of NiO. The reaction of Eq. (VII-5) represents the occupation each of three Ni^{2+} ions in an interstitial site of Al_2O_3, and creates two Al^{3+} cations to maintain the charge neutrality. Thus, the conductance would be increased with NiO addition if the reaction Eq. (VII-6) occurs. Figure VII-2 suggests that, the highest relative density and conductivity were obtained for NiO content of at least 70 % of NiO content.

Many properties are controlled by the propagation of defects within the material. It is necessary to evaluate certain properties (hardness, ductility, strength etc). Figure VII-3 shows the variation of micro-hardness and the toughness values measured on the coated (applied voltage of 150V and deposition time of 10 min) surface as a function of the NiO content. The hardness (which is definite as the resistance of a material to plastic indentation) values were measured with 98N load confirming that the values are not affected by the substrate. In Figure VII-3 the hardness is almost

constant (its change is from 5.5 to 5.76) when the NiO content increases in the range of 0 to 40 %. In contrary, its value decreases rapidly from 4.7 to 2.7 when the NiO content increases from 40 % to 100 %.

The toughness describes the ability of a material to withstand crack propagation. Its variation as a function of NiO content is also shown in Figure VII-3. At lower NiO content (0 to 40 %) the fracture toughness values of the composites are almost the same (3.6 to 3.3). But the toughness increases with the NiO content for higher of NiO (≥ 50 %). The maximum toughness value of 7.7 is obtained at NiO content of 90 %. The decrease of the hardness and the increase in toughness when the NiO content in the range increases from 0 to 40 % are attributed to the formation of the nickel spinel. The increase in the toughness at NiO content higher than 40 % can be due to the phase transformation phenomenon between NiO and Al_2O_3. In particular it can be due to the dispersion of the NiO phase, in the Al_2O_3 matrix which could generate a toughening behavior. This results in a mechanical interlocking among different phases to increase fracture toughness and to create extra resistance to the propagating crack front. It is mainly due to the increase in composite density. Accordingly the crack will be stopped or close due to reduction of stress energy. Figure VII-3 also suggests that the optimum mechanical properties, both hardness and fracture toughness could be obtained on Al_2O_3-NiO composites having NiO contents higher than those of 60 %.

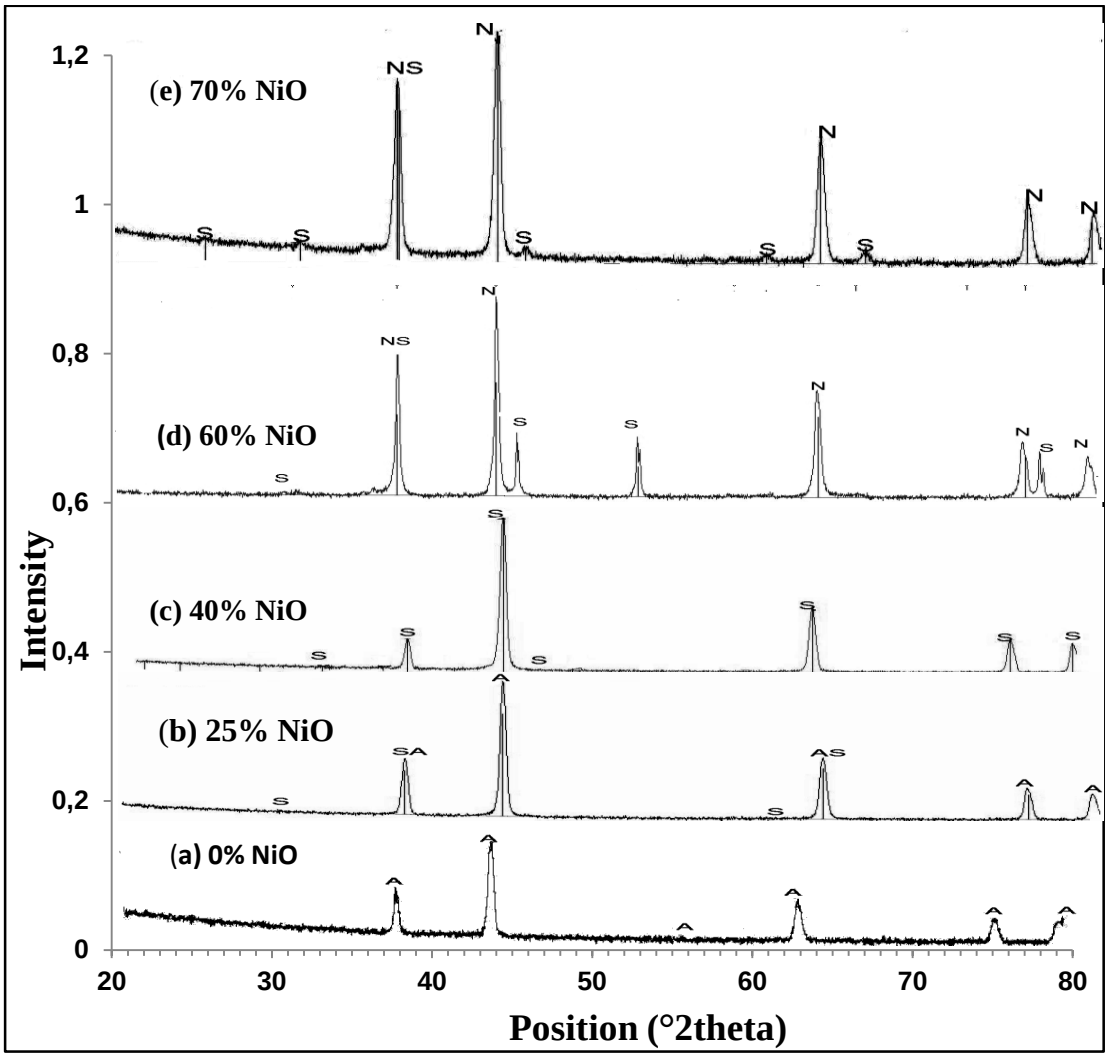


Figure VII-1: XRD patterns of Al_2O_3-NiO as function of NiO content. Peaks marked as A correspond to Al2O3 crystallites, N to NiO and S to $NiAl_2O_4$ crystallites.

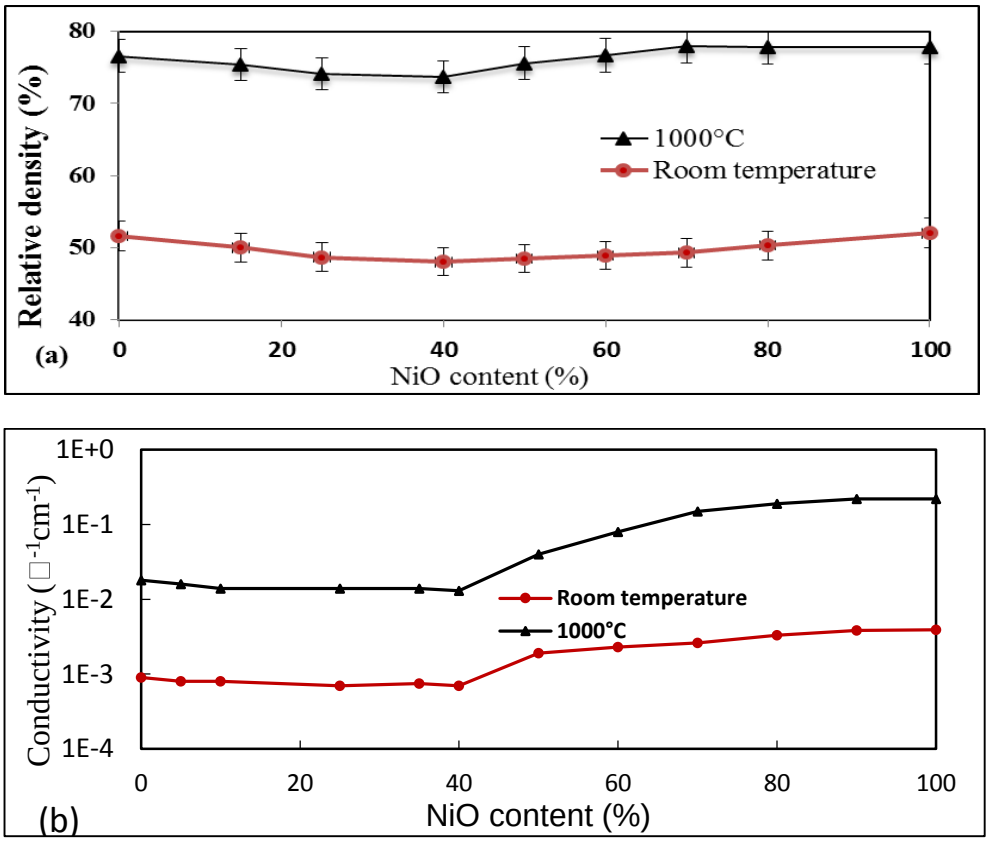


Figure VII-2: Variation of relative density (a) and electrical conductivity (b) with NiO content.

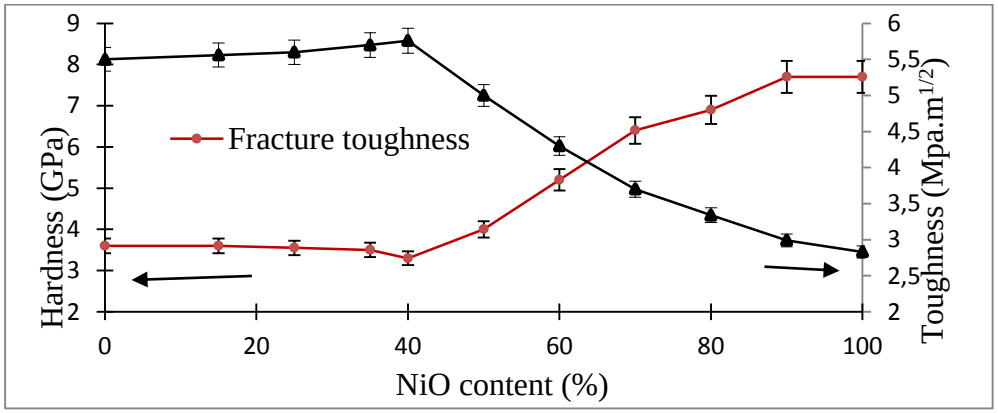
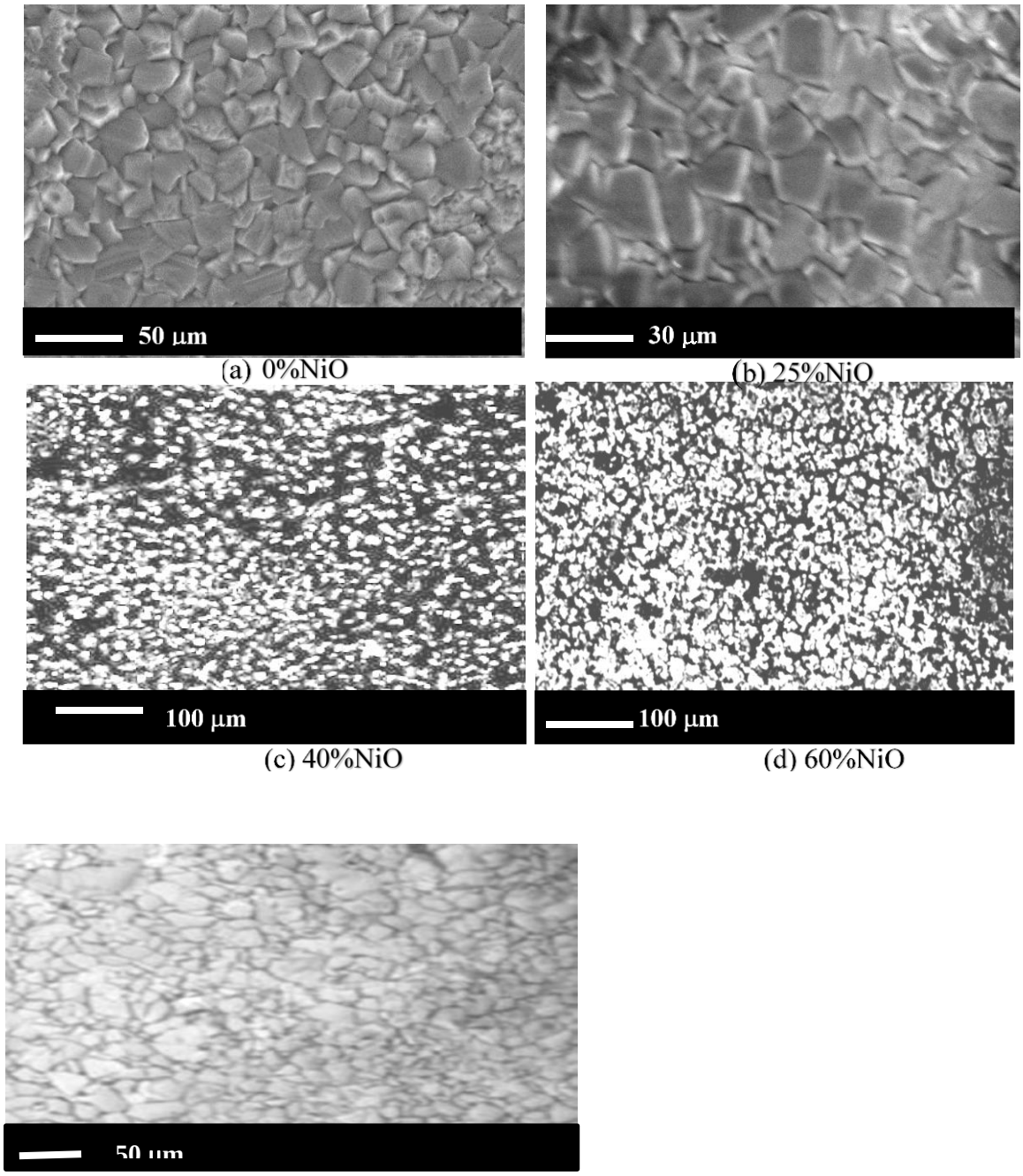


Figure VII-3: The fracture toughness and the Vickers hardness as function of NiO content.



(a) 0%NiO (b) 25%NiO

(c) 40%NiO (d) 60%NiO

(e) 70%NiO

Figure VII-4: SEM micrographs of Al_2O_3-NiO composite with different NiO (bright phase being NiO).

Figure VII-4 shows the backscattered SEM micrographs of Al_2O_3-NiO composite with different NiO contents deposited by EPD (time of deposition 10 min) and sintered at 1000 °C for 5h. The

light gray particles are NiO phases and the black matrix is those of Al_2O_3. The micrographs clearly reveal that NiO nanoparticles were located at the grain boundaries and the triple junctions (Figure VII-4b), and homogeneously dispersed in Al_2O_3 matrix in all samples. By increasing the NiO content, the distribution became more homogenous and symmetric, and most of them are in contact together; forming an interconnected network- like-microstructure (Figure VII-4d and Figure VII-4e). This network could inhibit the grain growth of Al_2O_3 and might be responsible in the improvement of the mechanical properties of the composite such as fracture toughness. However at low NiO content (less than 40 %), the micrographs show clearly that NiO grain are agglomerated (Figure VII-4c).

Figure VII-5 shows the backscattered SEM morphology of the Vickers hardness indentation of the consolidated samples with different NiO contents. It can be observed from Figure VII-5a that the fracture mode of monolithic Al_2O_3 is basically intergranular fracture and tends to follow the grain boundary in a ziz-zag manner. Figure VII-5b and Figure VII-5c show that the cracks introduced by indentation in the composites were also intergranular. Cracks were straight and almost travelled along the interface between the Al_2O_3 and the NiO nanoparticles without any obvious deflection and were partly bridged by NiO nanoparticles (Figure VII-5c). This effect can be explained as follow: the fracture toughness increased with the NiO content when it is higher than 40 %. For NiO content at 40 % (Figure VII-5b), the fracture toughness value of the composite is lower than those the monolithic alumina due to the phase transformation. Due to the low value of the fracture toughness, cracks travel along the composite interface with very little crack bridging because the adhesion is poor. However, a high NiO content leads to more important fracture toughness. Therefore this might generate a mechanical interlocking among different phases to create extra resistance to the propagating crack front. When the crack intersected the NiO phase, it cannot propagate directly through it. The crack would be deflected by the NiO phase and pinned due to reduction of stress energy.

Figure VII-5d shows the fracture model changes from intergranular to transgranular model with the increase of NiO content. The change in fracture mode with increases NiO content can be explained on the basis of thermal stresses. When the composite is cooled down from a sintering temperature to the room temperature, the thermal stresses could be generated in the composite due to the possible thermal coefficient mismatch between the matrix and the inclusions. Since the

thermal expansion coefficient at 1000 °C of NiO is 14.5×10^{-6} °C^{-1} [96], is larger than that of Al_2O_3 (8.4×10^{-6} °C^{-1}), a radial tensile stress and tangential compressive stress are produced in Al_2O_3 matrix by increasing NiO content. This interpretation is in agreement with the theory proposed in previous works on the internal stress occurrence in ceramics and Al_2O_3/Ni interface mechanical properties [97, 98], a radial tensile stress and tangential compressive stress are produced in Al_2O_3 matrix by increasing NiO content.

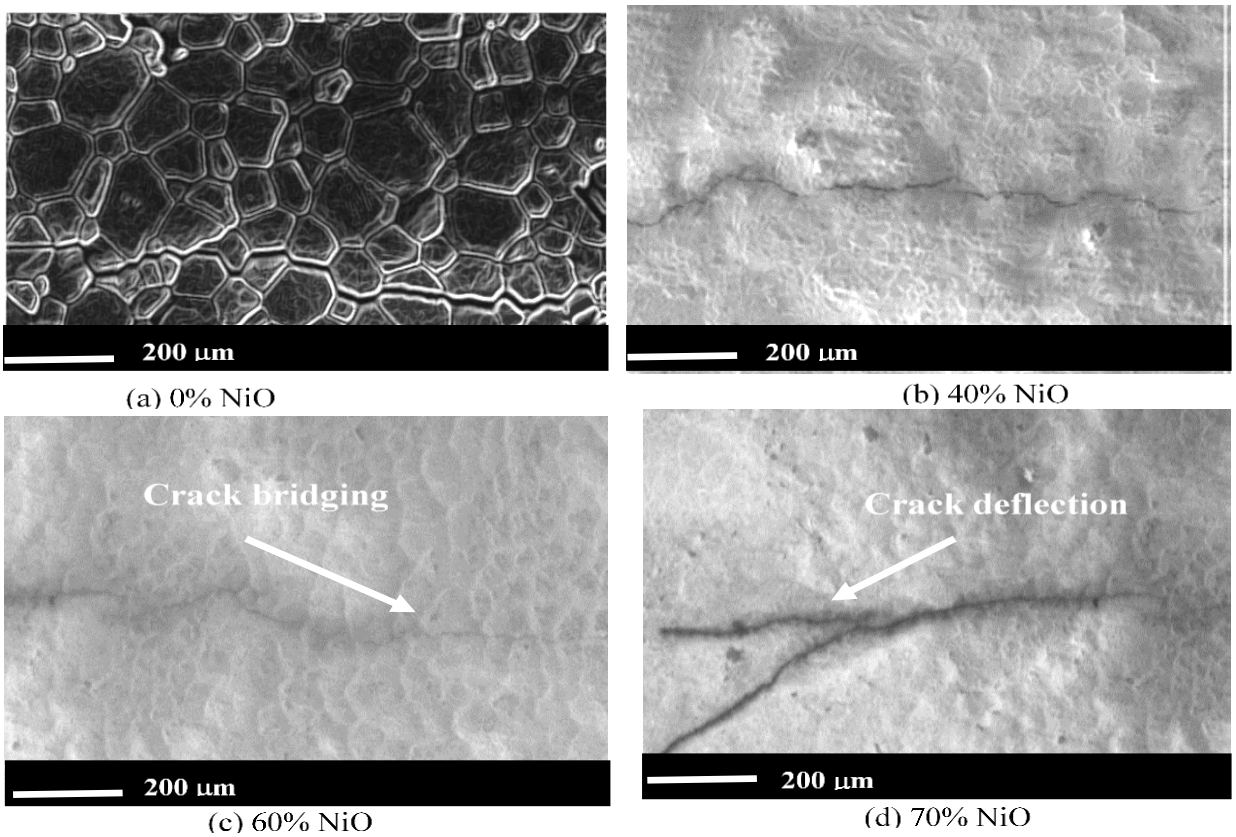


Figure VII-5: SEM micrographs showing the crack propagation from composites with different NiO content

VII.4.2 **The effect of sintering temperature on the relative densities microstructure and properties of composites**

Figure VII-6 shows the variation of the relative densities and the conductance of Al_2O_3/NiO composites containing various NiO with their sintering temperature. The samples were prepared and deposited at the same conditions (applied voltage of 150V and deposition time of 10 min). Figure VII-6a shows a significant enhancement (from 50-55 % to 80-90 %) of the relative density of the samples when the sintering temperature increases from 500 to 1250 ˚C. For a NiO content of 70 % the highest relative density of 90 % is obtained with the composite sintered at 1250 ºC. In contrast for monolithic Al_2O_3 ceramic, at the same temperature, its relative density is around 85 %. Also, we can notice also that for a sintering temperature of 1000 ºC, the composite containing 70 % of NiO has a relative density of 80 %; whereas at the same relative density, the sintering temperature of monolithic Al_2O_3 ceramic is 1100 ºC.

In Figure VII-6b, the conductivity of the composites also increases with the sintering temperature. The highest conductivity (0.061 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$) is obtained with the composite sintered at 1000 ºC and 70 % of NiO content. However, at the same temperature, the monolithic Al_2O_3 ceramic had a lower conductivity (0.028 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$). Also we can notice that at a sintering temperature of 850 ºC, the conductivity of the composite containing 70 % of NiO is 0.01 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, while at the same electrical conductivity, the sintering temperature of monolithic Al_2O_3 ceramic is 900 ºC. This result indicates that the conductivity of the composite materials is better than those of blank alumina.

These investigations show that, the addition of nano NiO in Al_2O_3 could reduce the sintering temperature of the composite, when compared to blank alumina. These results suggest also that the composite material containing 70 % of NiO and sintered at 1000 ^{0}C has the highest relative densities and conductivities, while the lowest values of these parameters are obtained with the composite containing 40 % of NiO. The decrease in relative density and conductivity in the composite containing 40 % of NiO is essentially attributed to the formation of the spinel structure. Effectively the composite containing 40 % of NiO exhibits a pure spinel structure.

The variation of the mechanical properties of the Al_20_3-NiO composites with different NiO contents (0, 25, 40 and 70 %) on the sintering temperature is shown in Figure VII-7. It can be seen that the hardness and the toughness of the composite exhibit similar tendencies. The micro hardness and toughness increased with the sintered temperature. This change was probably caused by the increased of the relative density shown in Figure VII-6a or the coalescence of NiO particles which

induced crack propagation with a large deflection. In general, sintered samples with higher relative densities exhibited greater fracture toughness values.

In Figure VII-7, the composite containing 40 % NiO shows a high hardness and a small fracture toughness. The optimum values of the hardness (small values) and fracture toughness (high values) were obtained with the composite containing 70 % of NiO.

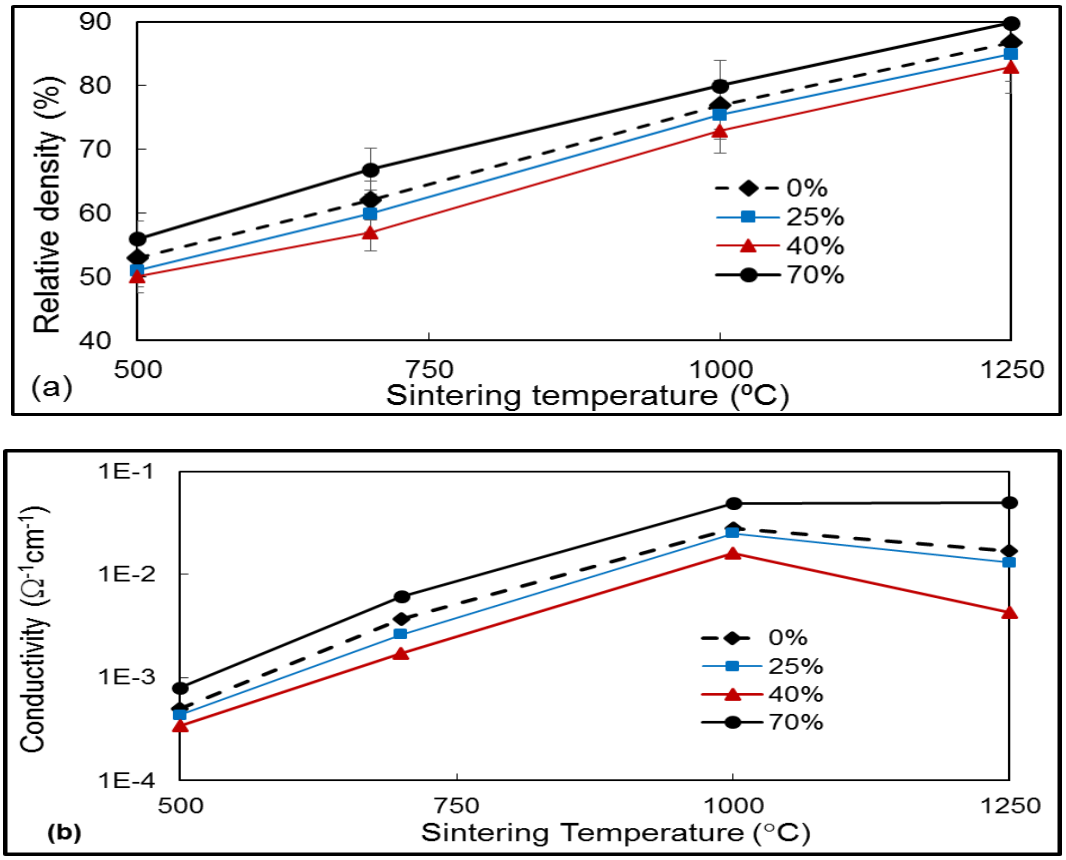


Figure VII-6: Variation of relative density (a) and electrical conductivity (b) as functions of sintering temperature and NiO contents.

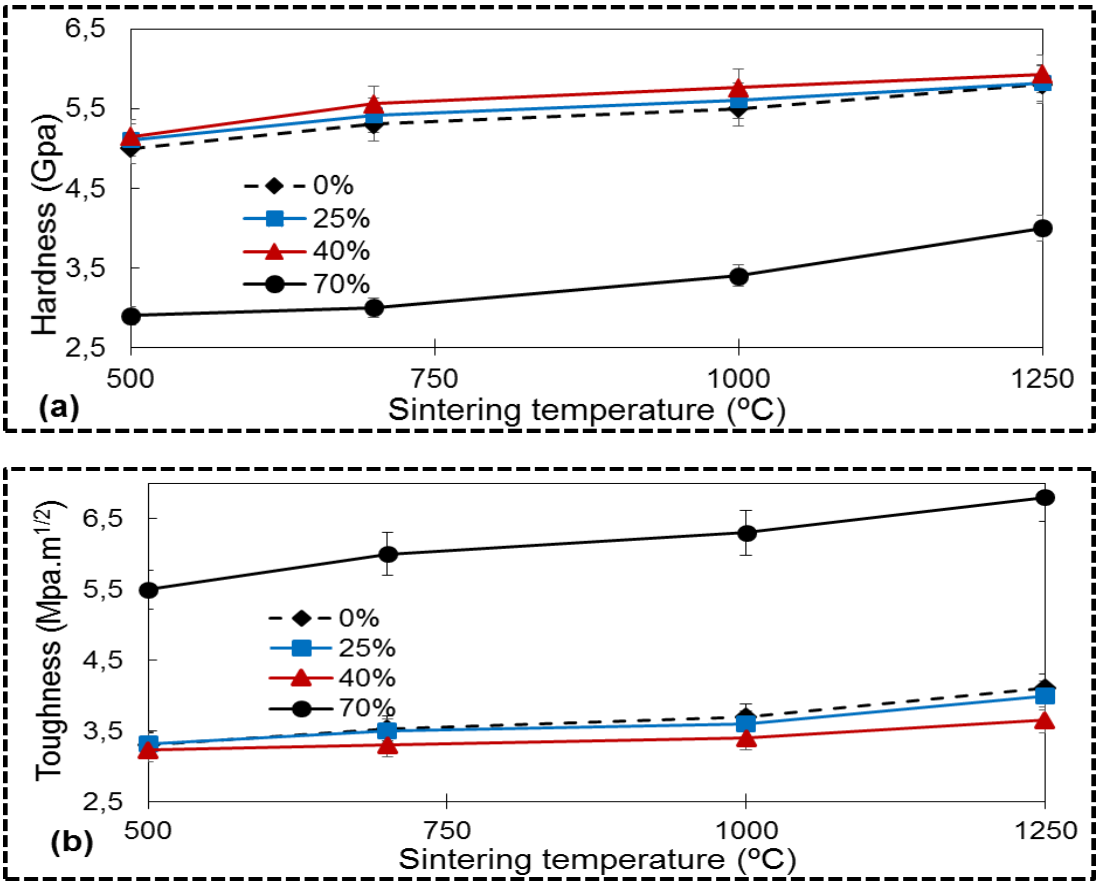


Figure VII-7: The hardness (a) and the fracture toughness (b) at different NiO content as function of sintered temperature.

VII.4.3 **The effect of applied voltage on composite relative densities and properties**

Figure VII-8 and Figure VII-9 show that the relative density, conductivity, hardness and the fracture toughness of the composites samples increase with the applied voltage up to 175V. These composites samples were prepared and deposited at different applied voltage (deposition time of 10 min) under similar conditions and sintering at 1000 ºC. For the applied voltage greater than 175 V, the density and the conductivity, the hardness and the fracture toughness of composites containing 25 and 40 % of NiO decrease significantly while those of the composite containing 70 % of NiO is not affected. This may be due to the fact that, as the size of NiO is nanometric and that

of Al_2O_3 sub micrometric, when the fine particles content is relatively lower than the coarse particles in the composite (for example $75Al_2O_3$-25NiO), an increase in applied voltage leads to the deposition of the high coarse Al_2O_3 particles, which is resulting in the formation of non-homogeneous deposits containing cracks and pore. This limits the relative densities and the conductivities of the deposits. If the Al_2O_3 content is high, the size of the coarse Al_2O_3 particles increases with the applied voltage. Accordingly the relative density and the conductivity will decrease. These results suggest that the optimum values of relative densities, electrical conductivities, hardness and the fracture toughness could be obtained at the applied voltage of 150 V.

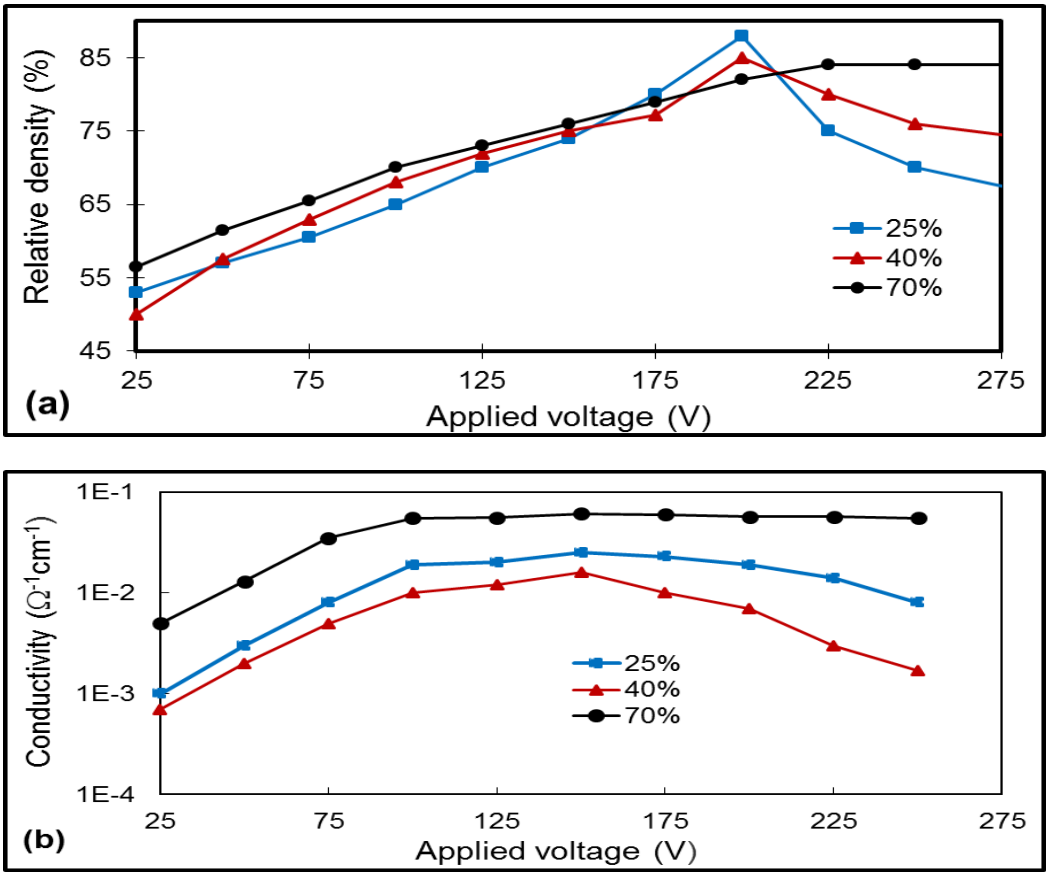


Figure VII-8: The relative density (a) and electrical conductivity (b) at variable NiO as functions of the applied voltage

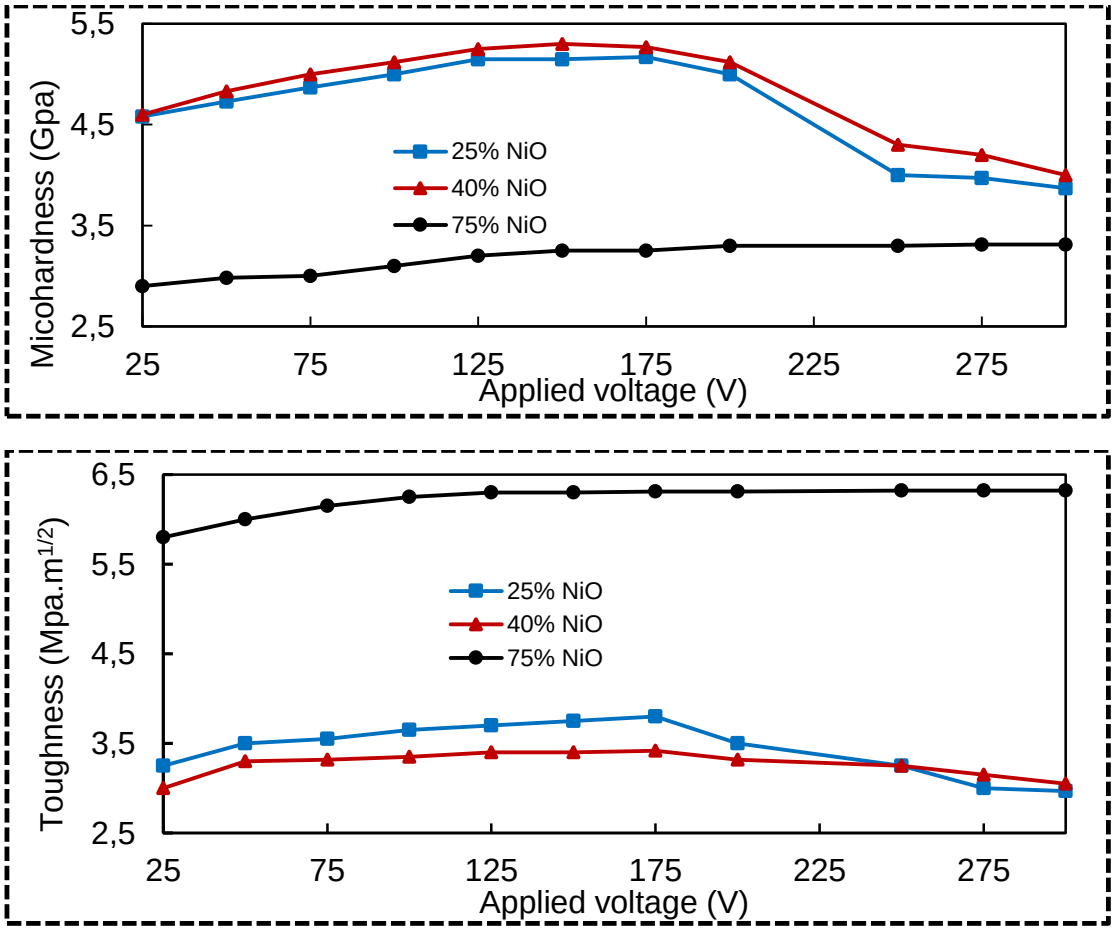


Figure VII-9: The hardness (a) and the fracture toughness (b) at different NiO content as functions of the applied voltage.

VII.5 **Conclusion**

Based on the results obtained in this work, it may be concluded that:

1) Al_2O_3-NiO based composites containing various NiO contents were fabricated by EPD from powder mixtures in ethanol-water solvent.
2) The micro structural, relative density, and conductivity of the composites materials depends on the NiO content, the sintering temperature and the EPD applied voltage
3) The NiO particles which were homogeneously dispersed in Al_2O_3 matrix, have not only allows the fabrication of free-crack composites, but have also promoted sintering of composite coatings at relatively medium temperatures.
4) The relative density, conductivity and toughness have decreased with composite containing NiO content up to 40 %.
5) The relative density, conductivity and toughness increases with the sintering temperature and the NiO content with an optimal values obtained for composite with 70 % of NiO content.
6) These results suggest that the optimized values of the relative density, electrical conductivities and toughness, and also the lower values of the hardness could be obtained with high NiO content ($\geq$ 50 %), a sintering temperature of at least 1000 ^{0}C and at an applied voltage of 150 V.
7) Future works include the measurements of spectrally selective optical properties of the films based on Al_2O_3-NiO composites containing a high NiO content solar thermal applications.

CHAPITRE VIII – **ARTICLE 4: FABRICATION OF AL_2O_3-NIO COMPOSITE FILMS BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION FOR SOLAR SELECTIVE ABSORBER**

Authors: Bintou Ouedraogo, Oumarou Savadogo

Laboratory of New Materials for Energy and Electrochemistry

Metallurgical Engineering program

Chemical engineering department, Ecole Polytechnique de Montréal, QC, Canada, H3C 3A7

Submitted to Journal of Materials Science and Engineering A on November 28, 2013.

VIII.1 **Abstract**

Al_2O_3-NiO composite films have been prepared by electrophoretic deposition (EPD) and exhibit good optical properties for application as selective solar absorber coatings. Films were prepared by dispersing 60 to 85 % of NiO nanoparticle in Al_2O_3 dielectric matrix from mixture ethanol-water suspension stabilized with acetic acid. Stainless Steel (SS), aluminum (Al) and nickel (Ni) substrates were used. The normal solar absorptivity (α) and the thermal emissivity (ε) were evaluated from reflectance measurements in the UV-Vis and infrared ranges. The influences of NiO content, substrate choice, sintering temperatures and electrophoretic deposition parameters such as applied voltage and deposition time on the optical properties have been studied and compared. Results have shown that the optical properties of Al_2O_3-NiO are directly dependent on these parameters. The optimal values of normal solar absorbance and the thermal emissivity were obtained with the composite containing 70 % of NiO deposited on aluminum (Al) substrate at 150 V for 15 min and heat treated at 500 °C. Adhesion on the substrate, durability tests and chemical attacks on the resistance of the composites were also determined. The stability of the spectral

selectivity (α/ε) of this sample before and after heat-treatment was studied. The results showed a clear relationship between the quality of the microstructure and the optical selectivity.

Keywords: Electrophoretic deposition; Selective solar absorber; emissivity, Composite; *Al_2O_3; NiO*

VIII.2 **Introduction**

Solar absorber coatings have attracted significant interest because the efficiency of solar thermal conversion systems is strongly dependent on the ability of the solar absorber to convert solar radiation into heat. Spectrally selective coatings used in solar collectors are known to enhance their efficiency. The main requirements for the solar selective absorbers applications are high absorbance in the solar radiation spectrum (0.3–2.0 μm) and low emittance in the infrared region (2.0–25 μm). The ideal characteristics of a thermal solar converter can be approximated by an absorber reflector in which the reflector is coated with a material which is highly absorbing over the visible region and is transparent in infrared region (IR). However, the thermal losses are always too high due to the materials used for coatings and substrates. There are multiple classes of structures designed specifically for selective absorption, such as intrinsic materials, semiconductor-metal tandems, multi-layer absorbers, metal-dielectric composite coatings, coated blackbody-like absorbers. However absorbers based on metal-dielectric composite, which normally consists of metal or metal oxide particles embedded in a dielectric matrix applied on a metal surface have been shown to have good properties (table VIII-1). A major advantage with a composite is that it offers a high degree of flexibility. By varying the choice of the type of particle, the particle size, the particle orientation and shape, the film thickness and particle concentration in the film, innumerable combinations can be created. Thus the spectral selectivity can easily be achieved. Electroplating, sputtering, anodization, chemical and physical vapor deposition are some of the techniques that are generally used to produce absorber coatings [99, 100] [101].

However, absorber coatings can be easily produced by electrophoretic deposition (EPD) since it is very simple, and has several advantages. EPD is usually carried out in a two electrode cell, as schematically shown in Figure VIII-1. Since its discovery in 1808 [38], its development over the

decades has made possible the fabrication of high performance of materials and composites for various applications. This include composite coatings Recently, EPD has been employed for high performance ceramic and composite coatings [42, 64] functionally graded materials [22, 73], polymers [40] and combinations of different materials [43, 74] ceramic-ceramic nanocomposite coatings [102] for important applications such as optics, thin film, fuel cells, biomaterials and electrochemical capacitors and also for the deposition of nanoparticles and carbon nanotubes to produce advanced nanostructured. The increasing significance of this technique processing follows from its high versatility for application with different materials and combinations of materials, its cost-effectiveness, simplicity due to the requirement of only basic equipment and the ability to be scaled-up to large product volumes and sizes. Moreover, in comparison with other processing methods based on the packing of particles, EPD is able to produce uniform deposits with microstructural homogeneity, to provide adequate control of deposit thickness and to deposit coatings on a wide range of shapes and complex and porous structures [91, 103],[88].

In this paper, the composite based selective solar absorbers are fabricated using the electrophoretic deposition (EPD) technique. Composites consist of nickel oxide (NiO) nanoparticles dispersed in a dielectric matrix of alumina (Al_2O_3). As shown in table VIII-1, Ni- Al_2O_3 based composites have been found very good metal-dielectric materials for solar selective coatings. However the metallic particles tend often to oxidize after a period of exposure especially in high temperature environments which will decrease the solar absorbance of the coating. There is therefore a need to use semi-metallic or non-metallic particles which have temperature stability up to about 300 °C [51]. Furthermore, it was found that EPD of NiO is more advantageous than Ni in terms of high electrophoretic mobility, rate of deposition and smooth deposits [22].

Al_2O_3 and NiO are known for their very specific optical properties and their exceptional physicochemical properties. Low refractive index dielectric material (NiO) used with high refractive index dielectric (Al_2O_3) as composite may help to get the selective absorbers with optimum performance for thermal solar applications. Since metals exhibit the lowest thermal emittance values, absorber coatings in this work are prepared on metal substrates (aluminum, nickel and steel stainless); these substrates also have a high thermal conductivity. By applying the coating on a poor thermal emitter as in this case a low thermal emittance value could be obtained.

To the best of our knowledge, this is the first time that the electrophoretic deposition is used for thermal solar absorbers coating based on Al_2O_3-NiO.

Table VIII-1 Performance comparison between some spectrally selective absorbers based on NiO and Al_2O_3

Material using	Deposition method	Absorption	Emittance	Reference
Ni- Al_2O_3/ Stainless Steel	Pulverization	0.88 - 0.92	0.33- 0.07	[79]
Ni- Al_2O_3/Al	Electrodeposition	0.82	0.07	[14]
V-Al_2O_3/Cu W-Al_2O_3/Cu		0.96 0.932	0.03 0.023	[104]
C–SiO_2 /Al C–ZnO/Al C–NiO/Al	sol-gel	0.9 0.89 0.93	0.31 0.14 0.10	[51]
Ni- Al_2O_3 Ni- Al_2O_3 with AR NiO- Al_2O_3	Electroplating Electroplating spin-coating	0.96 0.93 0.83 0.93 with AR	0.2 0.13 0.03 0.04 with AR	[16] [21] [21]

Nomenclature

Symbol	***Quantity***
αsol	Solar absorptance
ε_{ther}	Thermal emittance
R	Reflectance
Isol	Direct normal solar irradiance
Ip	Planck black body distribution
λ	Wavelength
AM	Air mass

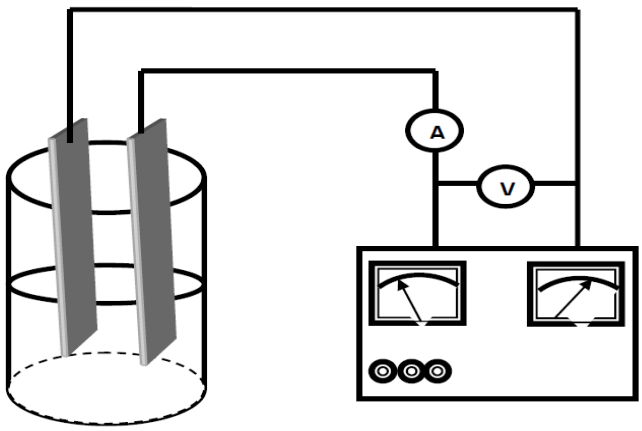


Figure VIII-1: Experimental Setup of EPD

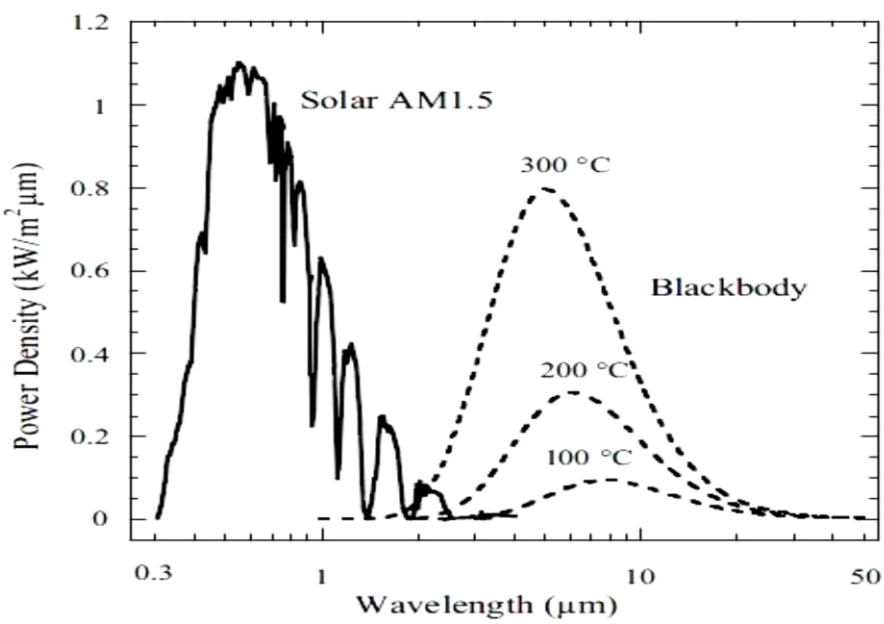


Figure VIII-2: Solar spectral irradiance for AM1.5 and blackbody radiation spectra calculated from Planck's law for three different temperatures

Theoretical considerations

At the surface of material, the reflected fraction of incident light intensity at a specific wavelength λ is called reflectance $R(\lambda)$; the absorbed fraction is called absorbance, $\alpha_{sol}(\lambda)$ and the transmitted

fraction is called transmittance *T (λ)*. Solar reflectance measurements are usually performed at near normal angle of incidence using spectrophotometers equipped with an integrating sphere. The reason is due to the fact that most sample surfaces show microscopic roughness causing scattering, which usually is fairly homogeneously distributed over the hemisphere. In this case, the integrating sphere will collect all signals of the scattering samples[105, 106].

The following discussion refers to normal incidence unless differently specified.

The solar absorbance is one important parameter that characterizes the performance of the absorber. Energy conservation gives

$$\alpha_{sol}(\lambda) + R(\lambda) + T(\lambda) = 1 \qquad \text{(VIII-1)}$$

The definition of emittance, $\varepsilon_{ther}(\lambda)$ is the ratio between infrared light emitted from a surface and that emitted from a perfect blackbody at the same wavelength and the same temperature. According to Kirschoff's law the absorbance is equal to the emittance

$$\alpha_{sol}(\lambda) = \varepsilon_{ther}(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \qquad \text{(VIII-2)}$$

For an opaque material (T (λ) = 0 in Eq. (VIII-2)) and the spectral absorptance (the spectral emittance) can be expressed in terms of the total reflectance R (λ), as:

$$\alpha_{sol}(\lambda) = \varepsilon_{ther}(\lambda) = 1 - R(\lambda) \qquad \text{(VIII-3)}$$

Where λ is the wavelength. The total solar absorptance of a solar collector surface calculated with a normal angle of incidence is obtained by weighting of the absorbed radiation to that incident on the surface and is given by:

$$\alpha_{sol} = \frac{\int_{0.3}^{1.7} Isol(\lambda)(1-R(\lambda))d\lambda}{\int_{0.3}^{1.7} Isol(\lambda)d\lambda} \qquad \text{(VIII-4)}$$

Where R (λ) is the spectral reflectance of the surface and I_{sol} (λ) is the direct normal solar irradiance defined according to the ISO standard 9845-1 (1992) where an air mass (AM) of 1.5 is used. The normal thermal emittance ε_{ther} (λ) may be defined equally as a weighted fraction but, between emitted radiation and the Planck blackbody distribution Ip at 100 °C.

$$\varepsilon_{ther} = \frac{\int_{1.7}^{20} Ip(\lambda)(1-R(\lambda))d\lambda}{\int_{1.7}^{20} Ip(\lambda)d\lambda} \qquad \text{(VIII-5)}$$

The solar spectrum and blackbody spectra at three different temperatures are shown in Figure VIII-2. An ideal absorber surface should have high absorptance (i.e. low reflectance) in the solar spectral range (0.3 < λ< 3 μm) to maximize the capture of solar energy and low emittance (i.e. high reflectance in the thermal spectral range (3<λ<50 μm) [21, 107, 108].

Usually the selectivities of different absorbance surfaces are compared by the ratio of solar absorptance to thermal emittance. The higher the value of ξ, the better the selectivity.

$$\xi = \frac{\alpha_{sol}}{\varepsilon_{ther}} \qquad \text{(VIII-6)}$$

In this work, reflectance values, R (λ) of produced samples depending on the NiO content, heating temperature and type of substrate are presented. The objective was to create a highly efficient, flexible, inexpensive and durable coating for solar absorbers using simple techniques.

VIII.3 **Experimental**

VIII.3.1 **Suspension preparation and deposition characteristic**

The same ceramic materials were used as in the preceding work [90]; commercial high purity powders of α-alumina (Baikowski Internationnal corp, BRA15, USA) with average particle size of 0.6 µm (D50), a specific surface area (BET) of 15 m^2/g, and Nickel (II) oxide (Sigma-Aldrich, USA) with particle size < 50 nm (TEM). The detail physicals and chemicals properties of these two materials are given our previous work [90]. The suspensions were prepared by mixing Al_2O_4 and NiO powders to get a mixture of ~1g in 100 ml of an ethanol-water solvent (80/20 in volume). Before the deposition, the suspensions were magnetically stirred for 15 min and subsequently ultrasonicated in an ultrasonic bath for 24 hours to ensure good dispersion of the particles. HCl (37 %, Fisher Chemicals) and NaOH were used respectively to adjust the pH on acid side and on the basic side. Acetic acid (99 %) was used as the stabilizing and dispersing agent. Electrophoretic mobility and the zeta potential of the specific suspensions were measured via a Zeta Plus zeta-potential analyzer; the pH of the electrolyte containing the suspensions was measured using a pH meter (WTW, 315i) at room temperature (25.0 ºC ± 0.5). During the deposition, a constant voltage was applied across the electrodes yielding a variable current of 10 to 400 mA.

TableVIII-2: Characterization of the suspensions used for the electrophoretic deposition of the particle composite

Mixing Al2O3/NiO (%)	Potential zeta ζ (mV)	electrophoretic mobility μ ($10^{-8}m^2(V.s)^{-1}$)	Suspension conductivity σ (µS/cm)
S1 (40/60)	77.00	1.52	211
S2 (35/65)	79.00	1.53	213
S3 (30/70)	80.00	1.54	213
S4 (25/75)	80.60	1.54	214
S5 (20/80)	78.04	1.51	213

VIII.3.2 **Substrate**

For solar absorbers and EPD, substrates must have a high thermal conductivity and a low thermal emittance. They must have also a good chemical stability. Three types of substrates, namely stainless steel (SS), aluminum (Al) and nickel (Ni) were used. The three substrates were degreased by successive ultrasonic cleaning processes in acetone, ethanol and distilled water for about 20 min to remove a protective oxide layer; then, Al and Ni were subsequently etched and cleaned at room temperature by dilute 10M NaOH and 20 % HNO_3 respectively, finally washed with distilled water and dried in air. The same substrates with the same dimensions were used as the counter electrode. The electrolytic cell was a glass beaker containing the counter electrode and the working electrode. The effective surface areas of both cathode and anode were 4 cm^2 each and the distance between the two electrodes was kept constant at 1cm during the deposition.

VIII.3.3 **Characterization technique**

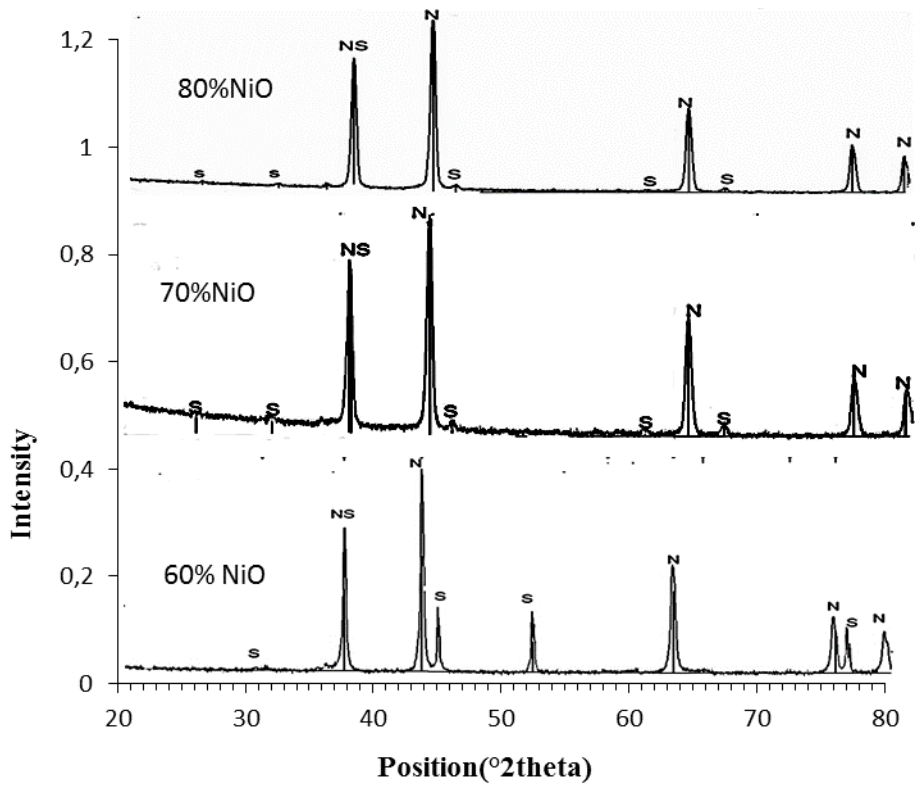
Scanning electron microscopy was used to determine the structure of the selective absorber surface and the thickness of the coatings. The normal reflectance of the deposit were measured in the wavelength interval of 0.3 to 20 μm in two different ranges; in the UV-Vis-NIR region (0.3 to 1.7μm) using a Perkin-Elmer Lambda 9 double beam spectrophotometer equipped with an integrating sphere of 60 mm of diameter. The infrared (IR) wavelength interval 1.7 of 20 μm, was covered with a Bomen Michelson 110 FTIR spectrophotometer. An evaporated gold mirror was used as a reference mirror for the measurements done with the infrared spectrophotometer. The measurements were combined to create one spectrum and α_{sol} and ε_{ther} values were calculated using Eq. (VIII-4 and 5).

VIII.4 **Results and discussion**

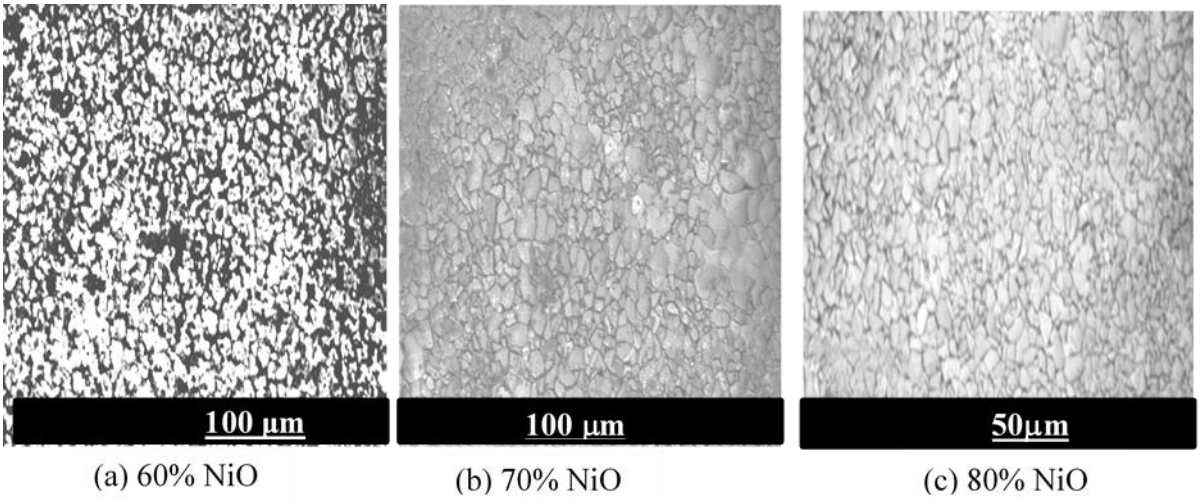
VIII.4.1 **Effect of NiO content on composite structure and selectivity**

FigureVIII-3 shows the XRD patterns of the Al_2O_3-NiO coatings fabricated on an aluminum support using EPD for NiO content of 60, 70 and 80 %, respectively. The samples were then sintered at 1000 °C in air for 5 h. The peaks of the XRD patterns of the various samples are similar and exhibit sharp peaks. This suggests that they possess close crystallinity and the same phase pattern. The XRD analysis reveals also that crystalline NiO and $NiAl_2O_4$ are the only phases in the sintered composites. No Al_2O_3 was detectable.

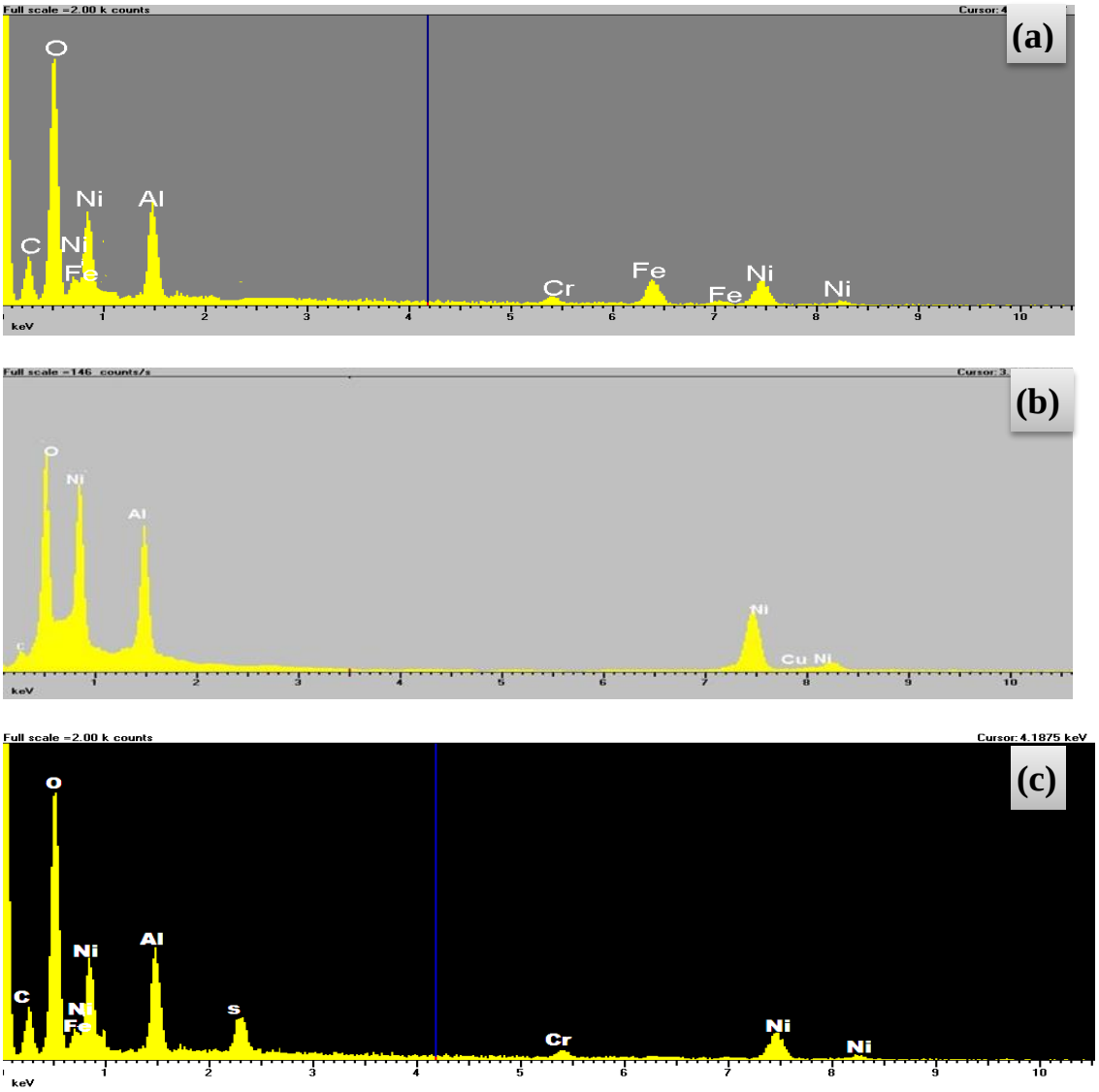
FigureVIII-4 shows the backscattered SEM micrographs of Al_2O_3-NiO coatings sintered at 1000 °C in air for 5h. In the figure, the gray particles are NiO phases and the black matrix is Al_2O_3. The SEM pictures reveal a homogenous and crack-free film. To determine the chemical composition of the different phases observed in FigureVIII-4, energy dispersive spectroscopy (EDS) study was performed. The overall spectrum is shown in FigureVIII-5. The results show clearly the presence of Al, Ni and O, as expected for the NiO and Al_2O_3 confirming hence that the powder mixture was composed entirely of NiO and Al_2O_3. The iron, the chrome and the sulfur peaks shown in Figure VIII-(5a, b and c) were attributed to the underlying SS, Ni and Al substrate respectively.



FigureVIII-3: Effect of NiO content on crystallite of Al_2O_3-NiO. N correspond to NiO and S to $NiAl_2O_4$ crystallites



FigureVIII-4: Effect of NiO content on the microstructure Al_2O_3- NiO. NiO appears as light gray



FigureVIII-5: Energy dispersive spectrum of Al_2O_3-NiO composites deposited on SS (a), Ni (b) and Al (c) substrates.

Several samples with different NiO content (60 to 85 %) were prepared in the same conditions (at 150V for 15 min) to study the effects of NiO on composites selectivity and to ensure reproducibility in the results. We have verified experimentally that the thickness of Al_2O_3-NiO containing 0 to 100 % of NiO prepared by EPD could be controlled by adjusting the NiO content. All samples have been subjected to the same heat treatment at 300 ºC (which was the stagnation temperature for most

domestic solar collector). Spectral selectivity was determined form the corresponding reflectivity spectra measured in the range of 0.3 to 20 μm.

FigureVIII-6 shows the reflectance spectra of Al_2O_3-NiO selective films deposited on Al, Ni and Stainless Steel with different NiO contents as a function of the wavelength. The reflectance spectra exhibit the similar trends, although the slight variations in the films' color reflected in the small changes in the interference patterns noted in the IR spectral range. However, slight color changes were expected and were due to the small variations in the films' thickness. It was, however, observed from TEM images, which are not presented here, that the thickness range of the samples investigated here was between 0.8 and 1.0 μm. The various samples have low reflectance in the visible region and high reflectance in the IR region. Solar absorbance and thermal emissivity calculated using Eq. VIII-(4 and 5) as a function of NiO content for the various substrates are shown in FigureVIII-7. It is clear from FigureVIII-6 and FigureVIII-7 that the selectivity properties are dependent on the NiO content and the optimum optical selectivity were obtained with composite containing 70 % of NiO on the substrates. The optimum sample is fabricated with 70 % of NiO on the Al, Ni and Stainless Steel substrates that had the normal solar absorbance values of 0.97, 0.93 and 0.91 respectively, while the thermal emittance values were 0.0185, 0.07 and 0.1 respectively. It is evident from these results that the samples deposited on Al substrate exhibit the better optical properties expected from a selective solar absorber than those deposited on Ni and Stainless Steel. The figure of merit (or selectivity) calculated from Eq. (VIII-6), and shown in FigureVIII-8 supports the performance of Al substrate when compared to those of Ni and Stainless Steel substrates. The optical properties of the coatings on Ni and Stainless Steel substrates are almost the same. These results show a clear dependence of optical properties on the type of substrate. The results obtained in this work are in agreement with some other studies in the literature on the influence of the substrate on the optical properties of the solar absorber coating [109, 110].

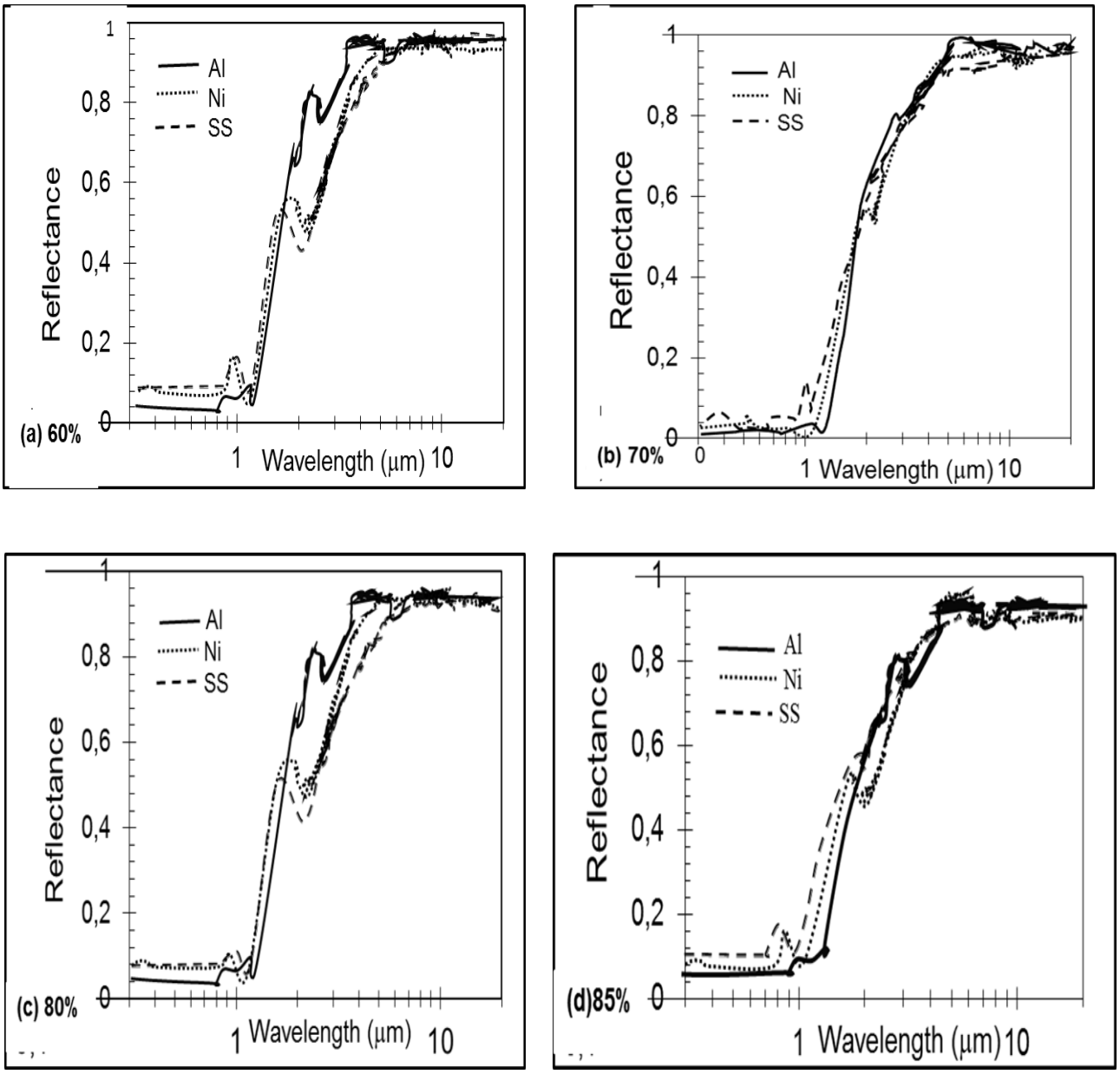


Figure VIII-6: Variation of the spectral reflectance with the NiO content of the Al_2O_3-NiO composite deposited on Al, Ni and Stainless Steel substrates

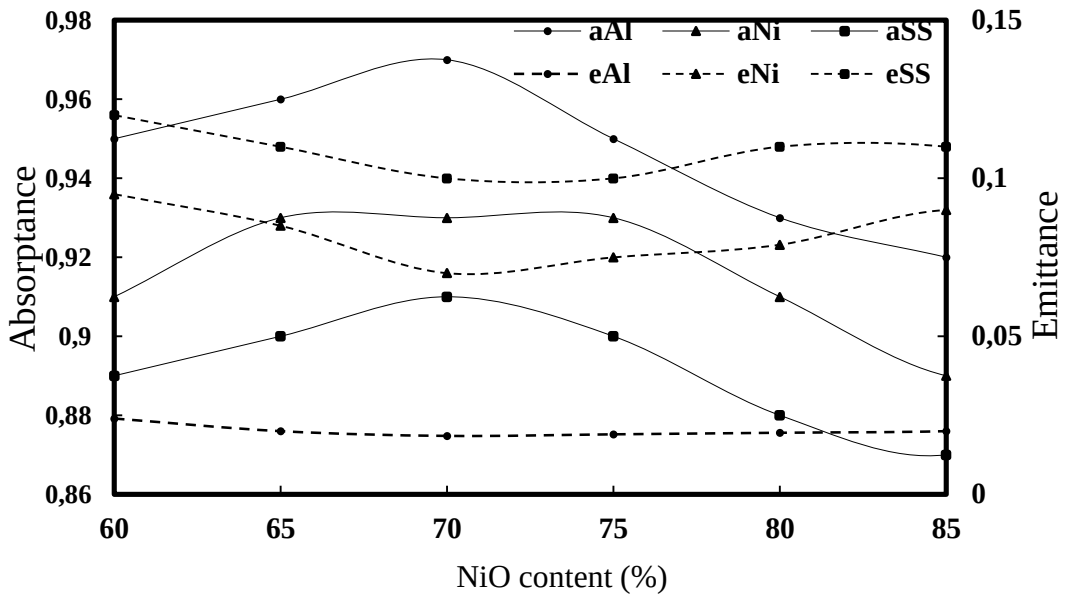


Figure VIII-7: Variation of the solar absorbance and thermal emittance with the NiO content of the Al_2O_3-NiO composite deposited on Al, Ni and Stainless Steel substrate

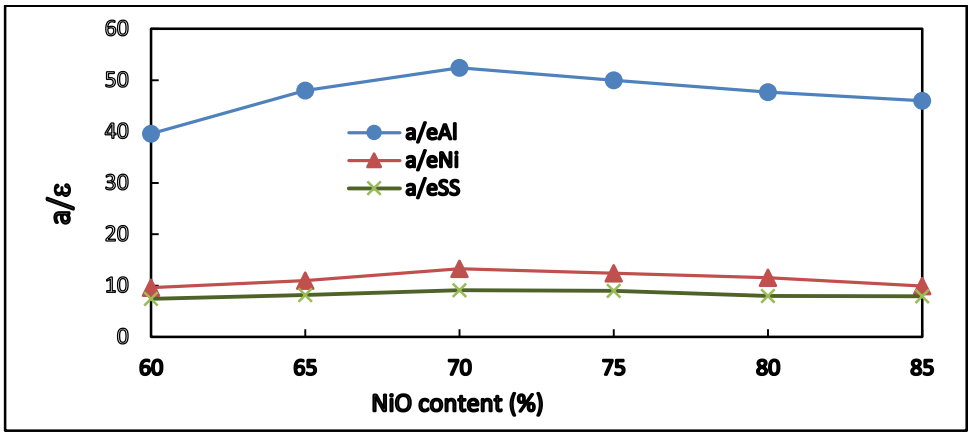


Figure VIII-8: Variation of the solar selectivity calculated as $\alpha_{sol}/\varepsilon_{ther}$ with the NiO content of the Al_2O_3 -NiO composite deposited on Al, Ni and Stainless Steel substrates

VIII.4.2 **Effect of heat treatment on the spectral selectivity**

Thermal stability of the solar absorber is very important because the absorber degrades at higher operating temperature which causes a decrease in the solar selectivity. Several samples with 70 %

of NiO content deposited on Al substrate that can be used as solar absorber were heat treated in air (heating rate of 5 °C/min) at temperatures in the range of 300, 500, 700 and 1000 °C for 3 h. Figure VIII-9 shows the reflectance spectra of the samples after heat treatment. All the samples exhibit low reflectance in the visible region and high reflectance in the IR region. The calculated values of the absorbance and emittance are shown in Figure VIII-10, and the figure merit or the selectivity calculated according to Eq. (VIII-6) is in Figure VIII-11. From Figure VIII-11, the selectivity of the samples depends strongly on the temperature of the heat treatment. At 1000 °C, a drastic decrease in the solar selectivity was observed. This is caused by the decrease in the absorbance value and the increase in the emittance value (Figure VIII-10). For the samples annealed at 300, and 500 °C, Figure VIII-11 shows that the solar selectivity increases from 52.3 to 57. This is due to the increase of the absorbance and the decrease of the emittance Sample heating at 700 °C has a solar selectivity of 23.5 practically the same as those of the non-heat treated sample which has a solar selectivity of 23.25. These results indicate that the best properties for the selectivity (0.97/0.017 = 57) were obtained for the samples heated at 500 °C. But the samples are thermally stable up 700 °C and at this temperature the solar selectivity is 23.5 (0.94/0.04).

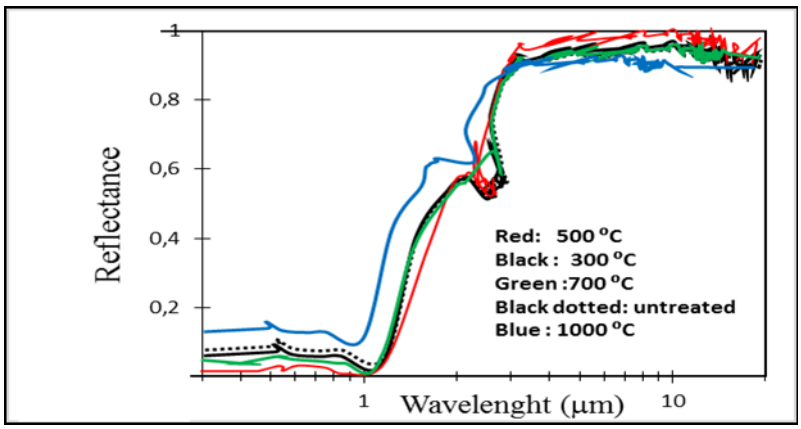


Figure VIII-9: Variation of the spectral reflectance with the wavelength for various temperatures of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content

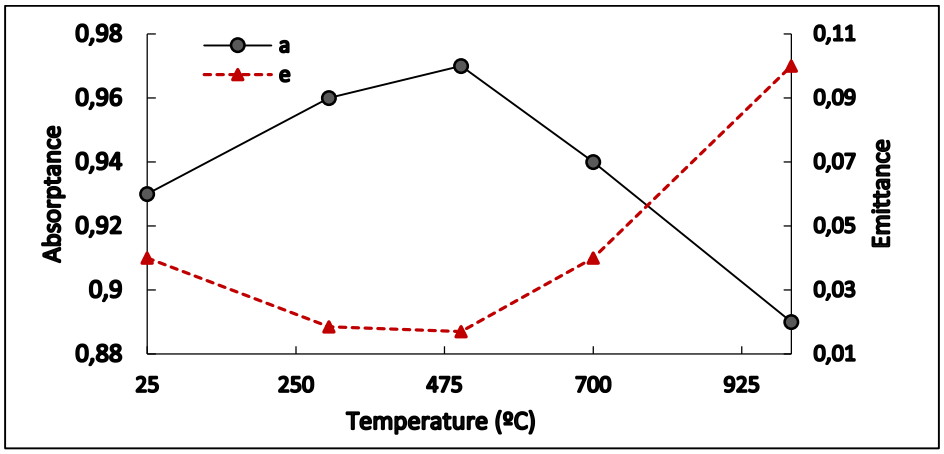


Figure VIII-10: Variation of the solar absorbance and thermal emittance with the temperature of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content

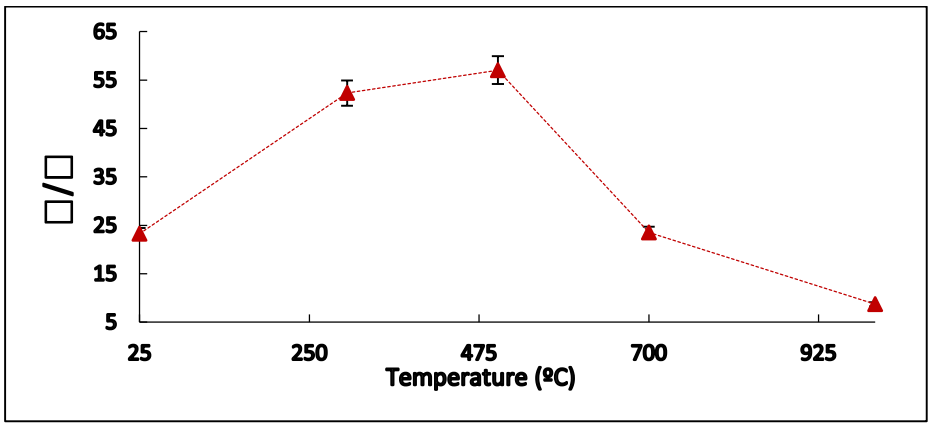


Figure VIII-11: Variation of the figure of merit calculated as $\alpha_{sol}/\varepsilon_{ther}$ with the temperature of the heat treatment of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content

VIII.4.3 **Effect of deposition time and applied voltage on the spectral selectivity**

To study the effects of electrophoretic deposition parameters such as deposition time and applied voltage on the optical properties, Al_2O_3-NiO with 70 % of NiO content samples were deposited on Al substrate at similar condition and sintered at 500 ºC. The effect of the deposition time on the solar absorbance and thermal emittance, and on the microstructure of the samples deposited at 150

V is shown on Figures VIII-12 and 13 respectively. Also the effect of applied voltage on the solar absorbance and thermal emittance, and on the microstructure of samples deposited during 15 min is shown in Figures VIII-14 and 15 respectively.

At lower deposition times (5 min) even with moderate applied voltage of 150 V, and at lower voltages (50 V) even with a relatively normal deposition time (15 min), a low thicknesses (substrate is visible in Figures VIII-13a) and a non-uniform coating (Figure VIII-15a) with low solar absorbance value is obtained (Figures VIII-12 and 14). At medium applied voltage (150 V) increasing the deposition time up 15 min increases the films solar absorbance (Figures VIII-12 and 14) due probably to the increasing in films thicknesses. For longer deposition times (25 min) even with medium applied voltages (150 V), and for higher applied voltages (250 V) even with a medium deposition time (15 min), the solar absorbance of the films reaches a maximum and then decreases (Figures VIII-12 and 14). This is due the important hydrogen evolution which is accumulated on the cathode and is responsible of the creation pores and the inhomogeneity in the deposited film. For the same reasons, the thermal emissivity remains constant for films deposited from 50 to 150 V and then increases for higher voltage of deposition. Since increasing the deposition time does not increase the film porosity significantly. But the film thickness and inhomogeneity significantly increases with the deposition time (Figure VIII-13c). From these results, it can be concluded that the optimal deposition conditions are: the time of deposition is 15min and the applied voltage of 150 V which lead to of the best optical properties (higher absorbance, lower emissivity) (Figure VIII-12 and 14) and microstructures (Figure VIII-13b and 15b). These results showed a clear relationship between microstructures and optical properties. They-are consistent with the results obtained elsewhere [111] which indicate that the absorbance of the coated nickel by electroless is related to its morphology. Our results are also supported by the studies which have shown the correlation between the changes in the optical spectral properties with the variation of microstructure and component distribution [112] for Mo-Al_2O_3 coatings.

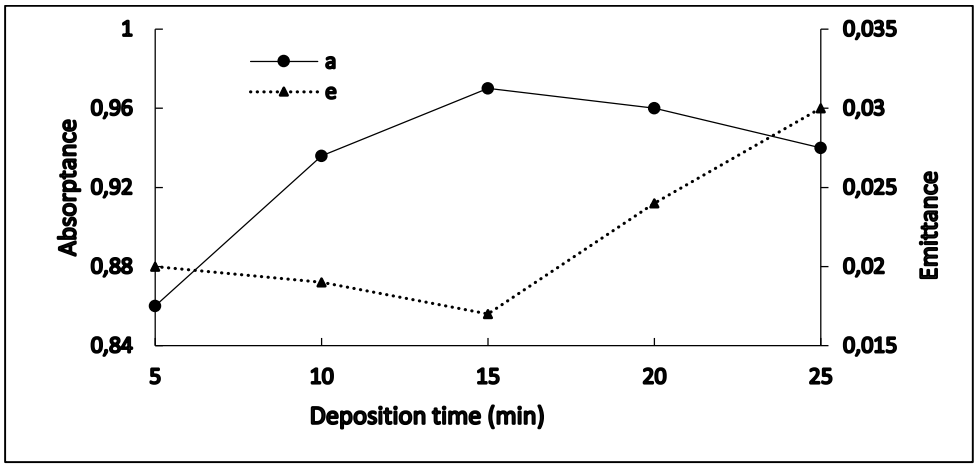


Figure VIII-12: Variation of the solar absorbance and the thermal emittance with the coating time of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content

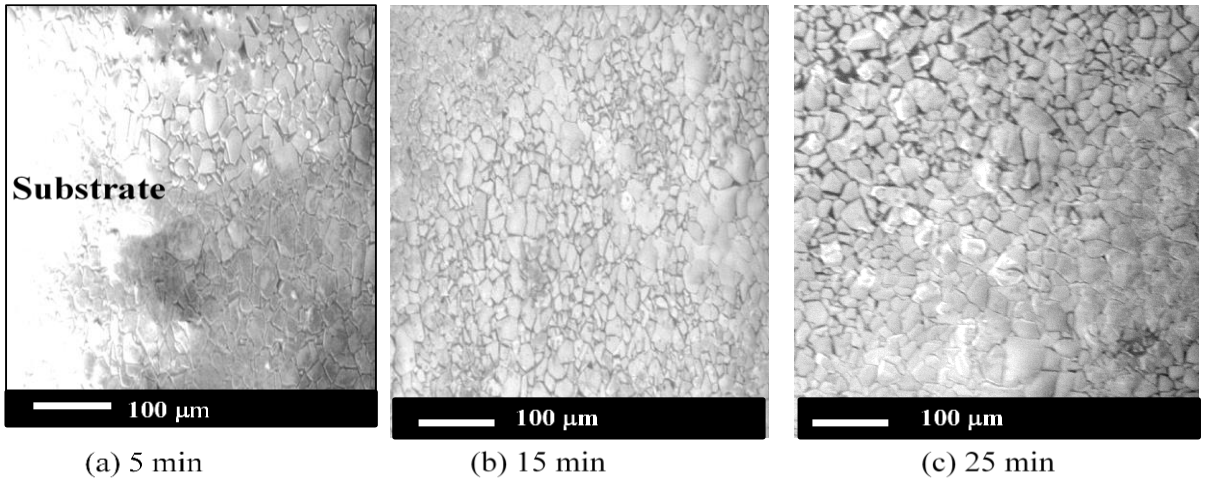


Figure VIII-13: Microstructures of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content coated at various times

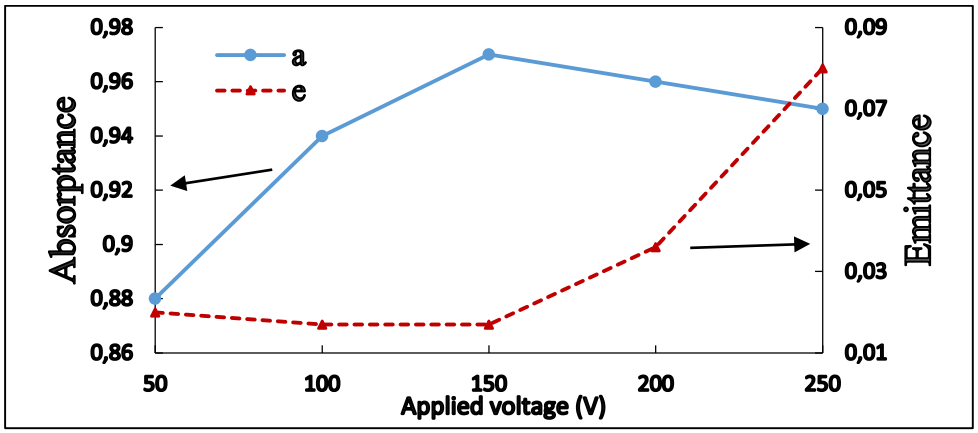


Figure VIII-14: Variation of the solar absorbance and the thermal emittance with the applied voltage of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content.

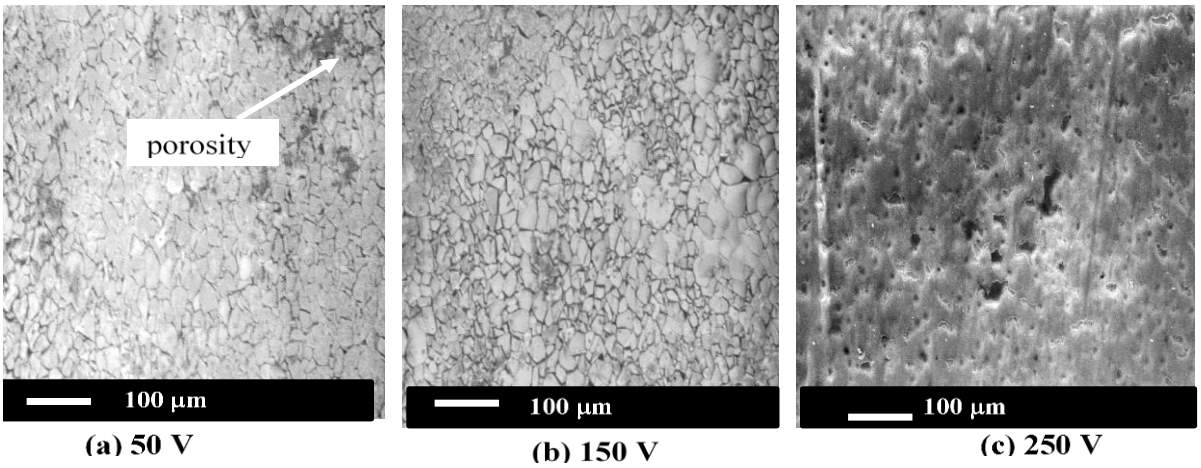


Figure VIII-15: Microstructures of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content coated at various applied voltages.

VIII.4.4 **Long-time thermal stability and degradation tests**

Several samples with 70 % NiO content were coated at 150V for 15 min on Al substrate at similar conditions in the aim to perform long term thermal stability and degradation tests.

VIII.4.4.1 **Long term thermal stability test and 'Performance Criterion'**

Long term thermal stability is sometimes based on the thermal properties of the individual materials used and also on the processing temperature of the coatings. A solar absorber must keep its selective properties even after a long period at the stagnation temperature reached during a cooling water failure. In order to quantify the influence of the optical properties of an absorber coating on the system performance, constant temperature tests were performed by annealing the sample at 300 ^{0}C 500 ^{0}C and 700 ^{0}C for 75 h in air. The accelerated ageing characteristics were quantified according to the International Energy Agency (IEA) task X performance criterion (PC) (developed for flat-plate collector selective absorber testing) [113, 114]:

$$PC = -\Delta\alpha_{sol} + 0.25\Delta\varepsilon_{ther} \leq 0.05 \qquad \text{(VIII-7)}$$

The PC describes the influence in the change of the solar absorption ($\Delta\alpha_{sol}$) and its emittance ($\Delta\varepsilon_{therm}$) on the solar fraction, assuming a service lifetime of at least 25 years and a decrease in the annual solar fraction of a typical domestic hot water system by 5 %. A PC value more than 0.05 indicates that the surface is not a condensing proof, and has poor resistance towards moisture and hence there is no use in continuing the test. The parameters ε_{therm}, α_{sol} and PC for the aged sample can be found in table 3. It is clear that samples treated at 300 ^{0}C (PC = - 0.0025) and 500 ^{0}C (PC = 0.022) have passed the accelerated ageing test at 75 h according to the conditions given in Eq.(VIII-7) and further ageing tests under the same conditions will be carried out later for exposure times of up to 600 h. However, Samples treated at 700 ^{0}C have exceeded the limit of the performance criterion at 75 h and no further testing was needed. Further ageing tests under the same conditions will be carried out later for exposure times of up to 600 h Thermal stability test must be followed with an adhesion test. The adhesion of the coating is tested by a simple tape test and all the samples except those heated at 700 ^{0}C passed the adhesion tape test before and after the thermal stability test.

VIII.4.4.2 **Degradation tests**

Many factors are relevant to the degradation of solar energy absorber surfaces such as: high-temperature degradation (oxidation), degradation by the action of moisture or condensed water on the absorber surface (hydration or hydrolysis). Furthermore, the degradation caused by the high humidity of the air containing a small concentration of sulphur dioxide as an airborne pollutant, (atmospheric corrosion) [114, 115] can be very effective. To evaluate the environmental influences and time transformation on the absorber surface, sample were exposed outdoor for eight months (November to July) in the Montreal weather (about -25 °C to 30 °C). The reflectance of the sample before and after being exposed is shown in Figure VIII-16. From these experimental reflectance spectra values, the optical properties remain the same except for a very minor shift toward the infrared wavelengths. To evaluate the resistance of composite coating against the corrosive ground atmosphere, an accelerated corrosion test was conducted. The sample was immersed in an 8% solution of sulfuric acid for 7 hours. Figure VIII-17 shows the variation of the reflectance vs wavelength of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO and coated at 150 V for 15 min on Al substrate before and after their immersion in 8 % of sulfuric acid for 7 hours. The results show no changes of the reflectance spectra before and after sulfuric acid immersion. The optical properties of the films are not affected by the acid immersion.

TableVIII-3: Normal solar absorbance, thermal emittance and performance criterion values of accelerated life time of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO content coated at 150 V for 15 min on Al substrate after constant temperature tests were performed by annealing the sample at 300 ^{0}C, 500 ^{0}C and 700 ^{0}C for 75 h in air

Ts (°C)	α_{sol} (0 h)	ε_{ther} (0 h)	α_{sol} (75 h)	ε_{ther} (75 h)	**PC**
300	0.93	0.04	0.93	0.03	**-0.0025**
500	0.93	0.04	0.91	0.05	**0.022**
700	0.93	0.04	0.88	0.1	**0.06**

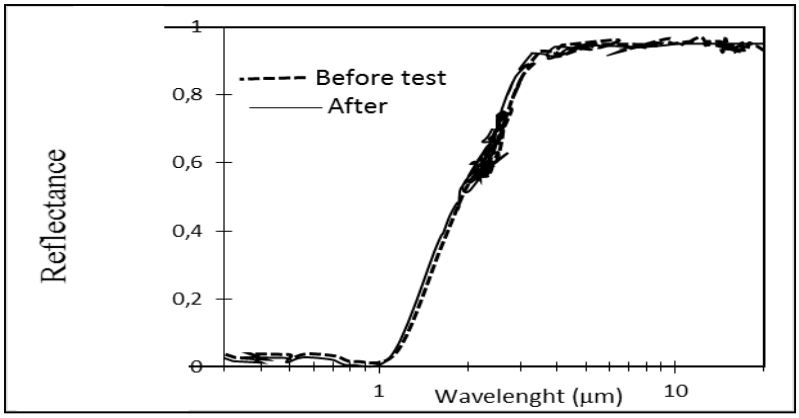


Figure VIII-16: Variation of the reflectance vs wavelength of the Al_2O_3-NiO content composite fabricated with 70 % NiO coated at 150 V for 15 min on Al substrate before and after their outdoor exposure for eight months (November to July) in the Montreal weather

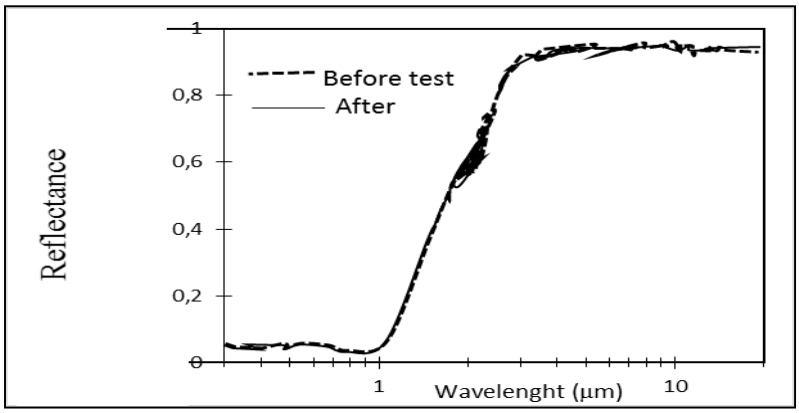


Figure VIII-17: Variation of the reflectance vs wavelength of the Al_2O_3-NiO composite fabricated with 70 % NiO and coated at 150 V for 15 min on Al substrate before and after their immersion in sulfuric acid for 7 hours.

VIII.5 **Conclusion**

The experimental method of the electrophoresis deposition of Al_2O_3-NiO composites at various NiO contents in an ethanol-water solvent stabilized with acetic acid was determined. The effect of the NiO content, the deposition voltage and time, the sintering temperature and the types of the substrate on the optical selectivity properties was also determined. The optimum optical performance as a solar absorber for solar thermal applications was obtained for the Al_2O_3-NiO composite with 70 % NiO content deposited at 150 V for 15 minutes on an aluminum substrate. This optimised sample exhibits a normal solar absorbance of 0.97 and a thermal emittance of 0.017. These performances were also related to the intrinsic absorption of the NiO particles. A high spectral selectivity (α/ε) of this sample was also found even after its heat-treatment at 500 °C in air for 75 h. Preliminary durability tests and chemical immersion tests were performed and it was found that the composites are resistant to high temperature, weathering and chemical attacks.

CHAPITRE IX - **DISCUSSION GENERALE**

L'objectif de ce chapitre est une discussion générale sur tous les travaux de la thèse faisant ressortir les résultats clés découlant de nos expériences. Nous effectuerons un retour sur chacun de nos objectifs spécifiques qui a été proposé au chapitre I, tout en comparant les résultats obtenus à la littérature, appuyant ou non certaines de nos observations et théories ayant été émises sur l'EPD et les surfaces absorbantes des capteurs solaires. Les limitations spécifiques seront également exposées dans cette section.

Synthèse des travaux

Objectif spécifique 1. Élaborer des films monolithiques d'Al_2O_3 et de NiO

L'EPD est basée sur la migration des particules chargées en suspension dans un milieu fluide sous l'influence d'un champ électrique (l'électrophorèse) et la formation du dépôt sur l'électrode de signe contraire à leur charge (dépôt). Les études des mécanismes d'apparition des charges électriques (les particules ne migreront que si elles possèdent une charge suffisante) et de la stabilité de la suspension (seule une suspension parfaitement stable permet d'obtenir des dépôts de microstructures denses et homogènes) est une étape primordiale pour toute expérience d'électrophorèse. Aussi le solvant doit être judicieusement choisi car son influence directe sur la stabilité des suspensions, les masses déposées, les qualités et cristallinité des dépôts a été démontré [78, 116].

Notre travail primordial s'est donc focalisé sur la conception d'une cellule électrophorétique, le choix du solvant et l'étude des mécanismes de stabilité des suspensions. En EPD les solvants aqueux (l'eau) et organiques (l'éthanol) sont utilisés. L'eau est bénéfique car offre une bonne stabilité et une cinétique de dépôt rapide mais l'électrolyse de l'eau qui accompagne interférait avec les qualités des films déposés [2]. Les solvants organiques (l'éthanol) ont l'avantage d'une densité élevée, d'une bonne stabilité chimique et conductivité appropriée [3, 4]; cependant la charge électrique sur les particules dans ces solvants est extrêmement faible si bien qu'une suspension stable s'obtient difficilement pour le dépôt des poudres d'oxydes [5]. Dans un effort de remédier à cet inconvénient et dans le but d'atteindre notre objectif principal, nous avons estimé

qu'il était nécessaire d'expérimenter deux solvants dont l'éthanol pur et le mélange éthanol-eau dans un rapport de 80-20 en volume. Nous avons estimé que ce rapport pouvait être un milieu de suspension efficace pour les oxydes de nickel et d'aluminium.

Afin d'atteindre notre premier objectif spécifique, nous avons élaboré des films monolithiques d'Al_2O_3 et de NiO par l'EPD à partir des suspensions d'éthanol pur et du mélange éthanol-eau, stabilisées avec de l'acide acétique afin de déterminer les paramètres optimums liés à la stabilité des suspensions dont la concentration, la mobilité électrophorétique des particules, le pH et ceux liés aux conditions physiques et électriques des dépôts dont la tension électrique et le temps de dépôt; ces paramètres sont nécessaires pour synthétiser les composites d'Al_2O_3 et de NiO étant donné que chaque composant possède sa propre cinétique. Tous les films ont été déposés à tension électrique constante (entre 25 et 300 V) en faisant varier le courant électrique et les temps de dépôt (de 1 à 30 min). Étant donné que la stabilité des suspensions est une condition nécessaire pour réaliser des dépôts denses et homogènes par EPD, les stabilités des suspensions d'Al_2O_3 et NiO dans l'éthanol pur et dans le mélange éthanol-eau ont été étudiées et comparées.

Les résultats découlant de ces premiers travaux ont relaté que les suspensions préparées à partir mélange éthanol-eau étaient plus avantageux pour Al_2O_3 et NiO en termes de bonne stabilité, de valeurs plus élevées de mobilité électrophorétique et de rendement de dépôts ainsi que des microstructures relativement plus denses et homogènes avec moins de défauts et fissures; de plus les microstructures n'ont pas été alternées par électrolyse de l'eau. C'est donc tout naturellement que ce solvant a été retenu pour la suite de nos travaux. Aussi, dans ce solvant, les particules d'Al_2O_3 et de NiO portaient des charges de même signe (positif) et avaient des valeurs de mobilité électrophorétique proches. Ces résultats ont été très intéressant pour la suite de nos travaux, car une condition nécessaire pour commander le processus de dépôt des composites par EPD à partir de mélange de poudres est la même mobilité électrophorétique des deux constituants dans la suspension. Il faut noter qu'une diminution linéaire de la conductivité des suspensions avec les temps de dépôt a été observée. Cette observation est en accord de celle d' Anné et al.[76] qui ont rapporté une décroissance linéaire de la conductivité en fonction du temps durant l'EPD d' Al_2O_3 à par des suspensions d'éthanol stabilisée avec certains additifs, et diffère de celle de Dusoulier et al.[4] qui ont rapporté une augmentation de la conductivité des suspensions durant l'EPD de $YBa_2Cu_3O_7$ à par des suspensions d'acétone stabilisée avec de l'iode.

Les résultats de ces premiers travaux ont établi une relation claire entre la diminution de la conductivité ionique durant le dépôt électrophorétique et les rendements des dépôts.

<u>Objectif spécifique2</u>. Élaborer des composites de particules de Al_2O_3- NiO par l'EPD

Nous avons pu élaborer des composites de particules de Al_2O_3-NiO contenant 0 à 100 % de NiO par EPD à partir du mélange de leurs poudres et des suspensions d'éthanol-eau en ajustant les paramètres optimums précédents. Les influences de la teneur en NiO, des températures de frittage, des tensions électriques appliquées et temps de dépôt sur les rendements, les microstructures et les cristallinités des composites élaborés ont été évalués. Les résultats ont montré tous les films déposés sur la cathode et leurs masses déposées augmentées linéairement avec les temps de dépôts et les teneurs en NiO illustrant clairement que les épaisseurs des films composites pouvaient être contrôlées en ajustant la teneur en NiO ou le temps de dépôt. L'étude des microstructures a montré les particules de NiO uniformément dispersées sur les joints de grains et les points triples de la matrice d'Al_2O_3. En augmentant la teneur en NiO, la distribution devenait plus homogène et symétrique de manière à former une microstructure de type réseau interconnecté inhibant la croissance des grains d'Al_2O_3 et illustrant ainsi l'avantage d'EPD pour la synthèse des composites d'Al_2O_3-NiO. Ces observations sont en accord de celle de Nagarajan et Nicholson.[22] qui ont rapporté l'avantage de l'EPD pour la synthèse des matériaux à gradient fonctionnel durant l'EPD d'Al_2O_3-NiO. L'étude de XRD a révélé que tous les composites ont eu des cristallinité proches, et en plus des phases cristallines de Al_2O_3 et NiO, le nickel spinelle cubique ($NiAl_2O_4$) est formé sur la surface de tous les composites. Cependant une augmentation de la tension électrique de 150 à 200 V a engendré des microstructures poreuses et une réduction des masses déposées particulièrement à NiO $\leq$ 40 %, probablement due à la formation du spinelle $NiAl_2O_4$.

<u>Objectif spécifique3</u>. Étudier les influences de la teneur en NiO et les paramètres de l'EPD sur les densités, les propriétés mécaniques et électriques des composites élaborés

Les résultats précédents ont suscité l'intérêt d'étudier la relation microstructure et propriétés mécaniques. Nous avons dont évalué les influences de la teneur en NiO, des températures de

frittage et des tensions appliquées sur les densités relatives, les conductivités électriques, les propriétés mécaniques tels que la ténacité et la dureté des films composites. Les résultats ont révélés que, contrairement à l'Al_2O_3 monolithique, l'ajout de nanoparticules de NiO ≥ 50 % a favorisé le frittage des revêtements à des températures relativement moyennes et une augmentation sensible des densités relatives, conductivités électriques ainsi que le ténacité dont l'amélioration a été attribuée à la déviation, bifurcation et pontage des fissures par les nanoparticules de NiO. La micro-dureté a été trouvé inversement dépendante de la ténacité. Globalement, les meilleurs résultats en terme de dépôts plus épais et uniformes, structure stable, meilleures propriétés électriques et mécaniques ont été obtenus avec les composites à forte teneur en NiO (≥ 50 %), déposés à des tensions appliquées de 150 V et frittés à des températures d'au moins 1000 ^{0}C comparés à l'alumine pure. Cependant, une augmentation de la tension appliquée supérieure à 175 V a entraîné le dépôt des grosses particules de Al_2O_3 notamment au contenu NiO ≤ 40 % provoquant des microstructures poreuses et fissurées et affectant sérieusement les densités, les propriétés électriques et mécaniques des composites.

<u>Objectif spécifique4</u>. Caractériser les propriétés optiques des composites élaborés par EPD sur des substrats en Al, Ni et SS

Dans la dernière étape de notre thèse, nous avons caractérisé les propriétés optiques et thermiques des composites de Al_2O_3–NiO contenant 60 à 85 % NiO sur des substrats en Ni, Al et SS. Leurs coefficients d'absorptions solaires et émissivités thermiques ont été déterminés à partir des mesures de réflectances dans le spectre solaire et dans l'infrarouge respectivement. Les influences du choix du type de substrat, de la teneur en NiO, des températures de frittage et des paramètres de dépôt électrophorétique comme la tension appliquée et le temps de dépôt sur les propriétés optiques ont été étudiées et comparées. Les résultats ont montré les propriétés optiques d'Al_2O_3-NiO directement dépendantes de la teneur en NiO, des températures de frittage, du type de substrat utilisé, des paramètres optimum de l'EPD tels que les et tensions appliquées et les durées de dépôt. Ces résultats sont en accord avec bien de travaux où l'influence du substrat sur les propriétés optiques de l'absorbeur solaire des revêtements est bien documentée [109, 110]. Les valeurs optimales du coefficient d'absorption solaire normale de 0,97 et d'émissivité thermique normale de

0017 ont été obtenues avec le matériau composite contenant 70 % de NiO déposé sur un substrat en Al à 150 V de tension pendant une durée de 15 min et fritté à 500 ºC. Ces résultats ont montré une relation claire entre les microstructures et les propriétés optiques, en concordances avec Saxena et al. [111] qui ont attribué le coefficient d'absorption élevé du revêtements de nickel noirs à la morphologie de la surface et à la formation de NiO et Ni_2O_3, et avec avec Xinkang et al.[112] qui ont attribué les changements dans les propriétés optiques à la variation de la microstructure et à la distribution des composants. Des tests de durabilité et de stabilité préliminaires effectués ont montré les composites résistants à des hautes températures jusqu'à 500 ºC pendant 75 h selon le critère de performance de l'agence internationale de l'énergie (AIE), aux intempéries et aux agressions chimiques. Ces propriétés optiques, durabilités et stabilités font certainement de ces absorbeurs solaires appropriés pour une conversion de l'énergie solaire thermique, comparables ou meilleurs à ceux qui sont sur le marché.

Limitations

Bien que des études portant sur l'EPD des matériaux céramiques et composites ont été publiées, il existe très peu de travaux sur l'EPD de Al_2O_3-NiO et il apparaît que très peu se sont intéressés de manière systématique et approfondie aux propriétés physicochimiques et mécaniques des composites d'Al_2O_3-NiO. C'est pourquoi dans le cadre de ce travail, nous avons été sous plusieurs aspects, au-delà d'une simple expérimentation afin de comprendre les principes fondamentaux de l'EPD, et d'explorer en profondeurs les influences de la teneur en NiO (0 à 100 %), des températures de frittage, des paramètres électrophorétiques tels que la tension appliquée et la durée de dépôt sur les microstructures, les changements de phase, les cristallinités, densités, propriétés électriques, mécaniques et optiques des dépôts d'Al_2O_3-NiO. Si nous avons montré les influences des substrats, des températures de frittage, de la teneur en NiO, les microstructures sur les propriétés optiques et confronté nos résultats à la littérature qui sont bien documentés, ça n'a pas été le cas des paramètres électrophorétiques par manque de donnés.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Ce chapitre présente des conclusions tirées de cette étude et des recommandations basées sur les résultats obtenus, permettant d'orienter des futures recherches sur les capteurs solaires tant sur l'optimisation des rendements optiques, le choix de l'EPD que des nouveaux matériaux de revêtement.

Conclusions

Cette thèse portait sur le développement de nouveaux revêtements pour absorbeurs solaires thermiques à base de composites visant à améliorer les performances optiques et thermiques et éventuellement la durabilité des technologies liées à la conversion de l'énergie solaire en chaleur et/ou électricité. Cette thèse a répondu avec succès à l'ensemble des objectifs. En effet nous avons y a présenté des films non émissifs à base de nanoparticule d'oxyde de nickel (NiO) dispersées dans une matrice d'alumine (Al_2O_3). Ces films ont été développés par la technique de dépôt électrophorétique (EPD) à partir des suspensions d'éthanol-eau stabilisé avec de l'acide acétique. De nombreuses conclusions peuvent être tirées de cette étude et voici-les principales.

1. Le paramètre clé pour réussir l'EPD est l'obtention des suspensions stables. Seule une suspension parfaitement stable permet d'obtenir des dépôts de microstructures denses et homogènes. Les dépôts par l'EPD sont pratiquement impossibles avec des suspensions non stables.
2. Si une suspension est relativement stable, il est possible de faire 3 à 4 dépôts dans la même suspension sans modifier les qualités des dépôts; au-delà, une diminution importante de la masse déposée est observée due à une diminution de la conductivité ionique donc des charges des particules.
3. En EPD, l'obtention des films de microstructures denses et homogènes d'Al_2O_3-NiO avec d'excellentes propriétés électriques, mécaniques et optiques est subordonné à la sélection des paramètres adéquats liés à la stabilité des suspensions dont la concentration et ceux liés aux

dépôts dont la tension appliquée et le temps de dépôt: En effet, une concentration, une tension appliquée et un temps de dépôt plus faible que 0.5 g/100 ml, 50 V et 3 min respectivement conduisent à des inhomogénéités, à des faibles épaisseurs et engendrent ainsi de mauvaises propriétés électriques, mécaniques et optiques notamment une faible absorption. Tandis qu'une concentration, une tension appliquée et un temps de dépôt supérieur à 1.5 g/100 ml, 200 V et 25 min respectivement conduisent à des films épais avec des microstructures poreuses et fissurées engendrant ainsi de mauvaises propriétés électriques, mécaniques et optiques notamment une grande émissivité. Ces observations indiquent une relation claire entre microstructures et propretés des composites.

4. Les densités d'Al_2O_3-NiO par EPD, les propriétés mécaniques, électriques et optiques sont directement dépendantes de la teneur en NiO dans la composite et des températures de frittage.
5. Durant l'EPD d'Al_2O_3, de NiO et d'Al_2O_3-NiO, la validité de la loi de Hamaker, les microstructures denses et homogènes avec d'excellentes propriétés électriques, mécaniques et optiques sont obtenues avec les paramètres optimums suivants: pH entre 2 et 2.5, mobilités électrophorétique (10^{-8} $m^2(V.s)^{-1}$) variant de 1.36 à 1.60, conductivités (µS/cm) ioniques de 130 à 214, tensions électriques de 100 à 150 V, temps de 10 à 15 min concentration ~1 g/100 ml et une teneur en NiO ≥ 60 % pour les composites.
6. L'uniformité et la conductivité du substrat est un paramètre critique important à la qualité des dépôts par l'EPD.
7. La surface de l'électrode de dépôt doit être égale ou atteindre au moins 50 % de celle du contre électrode afin d'éviter la formation d'un dépôt sur les bords.
8. La qualité de l'adhérence un facteur important à l'obtention d'un meilleur revêtement sélectif solaire
9. Les valeurs optimales de l'absorption solaire normale de 0.97 et d'émissivité thermique de 0,017 sont obtenues avec le composite contenant 70 % de NiO déposé sur un substrat en Al à 150 V de tension pendant une durée de 15 min, fritté à 500 ^{0} C.

Contributions

Cette étude contribue à l'avancement des connaissances sur le plan scientifiques et technologiques. En effet sur le plan scientifique, la technique de dépôt électrophorétiques (EPD) a été employée avec succès pour une première à notre connaissance pour produire des revêtements de couches absorbantes avec d'excellentes propriétés optiques et thermiques. De nouvelles connaissances sur le mécanisme et la cinétique du dépôt électrophorétique ont été développées notamment avec les études des influences des teneurs en NiO sur les rendements et propriétés physicochimiques des composites d'Al_2O_3-NiO. Aussi des corrélations entre des quantités de NiO, les propriétés physico-chimiques, les conditions physiques et électriques des dépôts et les performances optiques et thermiques des couches absorbantes d'Al_2O_3-NiO ont été développées. Un nouveau solvant a été développé ; car si le mélange éthanol-eau a déjà été utilisé, le rapport de volume 80 % d'éthanol et 20 % d'eau est une première à notre connaissance.

Sur le plan technologique, l'échantillon optimal obtenu qui a atteint un coefficient d'absorption solaire normal de 0.97 et une émissivité thermique normale de 0.017 est certainement comparable à des surfaces sélectives existantes dans le commerce. De plus, la simplicité du processus de l'EPD, son utilisation des produits chimiques disponibles et ces équipements non sophistiqués le rend accessible non seulement pour les pays industrialisés mais aussi en développement et pourrait contribuer à la diminution des prix des capteurs solaire et donc à l'utilisation des énergies renouvelables.

Recommandations

Cette thèse nous a permis de mieux comprendre certains aspects liés à l'EPD qui a été utilisée avec succès pour produire des revêtements des couches absorbantes avec d'excellentes propriétés optiques. Cependant, afin de rendre les surfaces sélectives compétitives sur une base de production à grande échelle (industrielle), les recommandations suivantes sont proposées:

1. Il est nécessaire d'effectuer davantage de recherches dans des conditions différentes sur le mécanisme de stabilité à long terme des suspensions. En effet, les suspensions suffisamment stable et à long terme permettront de produire des revêtements en masse et de très bonnes qualités. Ce qui pourrait faire des économies en temps, en matières première et aussi améliorer les performances des systèmes de conversions.
2. Des tests de durabilité et de stabilité à très long termes doivent être effectués afin de déterminer dans quelles conditions de production les absorbeurs deviennent plus durables.
3. Il est possible avec plus de recherches d'améliorer la sélectivité optique des absorbeurs:

- par ajout d'un revêtement antireflet (AR) aux absorbeurs solaires; un revêtement AR approprié répondant aux exigences de durabilité pourrait augmenter l'absorption solaire tout en gardant l'émissivité thermique constante [21, 117].

- par un revêtement multi couches de composite de nanoparticules dispersées dans une matrice diélectrique comme Al_2O_3-NiO qui pourrait générer un gradient de teneur en particules; la couche la plus interne pourrait avoir une teneur élevée de nanoparticules (NiO $\geq$ 60 %) afin de diminuer l'émissivité thermique et la couche la plus externe (en faible épaisseur) doit avoir une faible teneur en nanoparticule (NiO ~ 0 % ou 100 % Al_2O_3) afin d'augmenter l'absorption solaire.

4. Il est nécessaire d'évaluer les performances des absorbeurs en chauffant une certaine masse d'eau à partir de sa température ambiante de manière à évaluer les pertes optiques et thermiques et donc leurs rendements.

En plus, le développement des couches absorbantes par l'EPD étant relativement une première à notre connaissance, il y a encore beaucoup de possibilités de recherches disponibles. En plus d'explorer en profondeur les influences des différents paramètres de dépôt (tension, courant et temps de dépôt) sur les paramètres optiques, les études de l'influence des paramètres liés à la stabilité des suspensions tels que les solvants, les additifs, la durée de dispersion sur les propriétés optiques et thermiques sont d'un intérêt.

1. En EPD, lors des dépôts des films, l'expérimentateur a le choix d'imposer une tension électrique constante ou bien imposer un courant électrique constant. Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués à tension électrique constante, et son influence sur les

microstructures, densités, propriétés mécaniques, électriques et optiques a été démontrée. Il sera donc intéressant d'explorer l'influence du courant électrique sur ces différents paramètres et propriétés.

2. Étudier la possibilité d'utiliser d'autres matériaux composites, additifs ou solvants. En effet, les influences du type de solvant et/ou additifs utilisés sur les microstructures, les densités ainsi que les propriétés mécaniques et électriques ont été démontrés en EPD [76, 118, 119].

REFERENCES

[1] H. C. Hamaker, "Formation of a deposit by electrophoresis," *Transactions of the Faraday Society,* vol. 35, pp. 279-287, 1940.

[2] J. Widegren and L. Bergström, "The effect of acids and bases on the dispersion and stabilization of ceramic particles in ethanol," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 20, pp. 659-665, 2000.

[3] G. Baudet, *L'Industrie Ceramique 754(712)*, 1981.

[4] L. Dusoulier, "Elaboration de dépôts d'YBa2Cu3O7-x par électrophorèse et projection plasma.," FS - Département de chimie, Université de Liege, Doctorat en sciences 2007.

[5] Z. Wang, J. Shemilt, and P. Xiao, "Fabrication of ceramic composite coatings using electrophoretic deposition, reaction bonding and low temperature sintering," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 22, pp. 183-189, 2002.

[6] N. Ogata, J. Van Tassel, and C. A. Randall, "Electrode formation by electrophoretic deposition of nanopowders," *Materials Letters,* vol. 49, pp. 7-14, 2001.

[7] K. Maca, H. Hadraba, and J. Cihlar, "Electrophoretic deposition of alumina and zirconia: I. Single-component systems," *Ceramics International,* vol. 30, pp. 843-851, 2004.

[8] Greepeace, "Le Potentiel des Energie solaire au Quebec," Septembre 2011.

[9] C. M. Lampert, "Coatings for enhanced photothermal energy collection I. Selective absorbers," *Solar Energy Materials,* vol. 1, pp. 319-341, 1979.

[10] www.rncan.gc.ca, "Ressouces naturelles Canada " 2010.

[11] J. Spitz, A. Aubert, J. M. Behaghel, S. Berthier, J. Lafait, and J. Rivory, "Matériaux sélectifs pour la conversion photothermique de l'énergie solaire," *Rev. Phys. Appl. (Paris),* vol. 14, pp. 67-80, 1979.

[12] C. G. Granqvist, "SPECTRALLY SELECTIVE COATINGS FOR ENERGY EFFICIENCY AND SOLAR APPLICATIONS," *Physica Scripta,* vol. 32, pp. 401-407, 1985.

[13] J. P. Petitjean and H. Vander Poorten, "Les revêtements sélectifs et leur rôle dans l'amélioration des performances des collecteurs solaires," *Surface Technology,* vol. 11, pp. 229-258, 1980.

[14] P. A. Galione, A. L. Baroni, J. R. Ramos-Barrado, D. Leinen, F. Martin, R. E. Marotti, and E. A. Dalchiele, "Origin of solar thermal selectivity and interference effects in nickel-alumina nanostructured films," *Surface and Coatings Technology,* vol. 204, pp. 2197-2201, 2010.

[15] C. G. Granqvist and O. Hunderi, "SELECTIVE ABSORPTION OF SOLAR ENERGY IN ULTRAFINE METAL PARTICLES: MODEL CALCULATIONS," *Journal of Applied Physics,* vol. 50, pp. 1058-1065, 1979.

[16] Å. Andersson, O. Hunderi, and C. G. Granqvist, "Nickel pigmented anodic aluminum oxide for selective absorption of solar energy," *Journal of Applied Physics,* vol. 51, pp. 754-764, 1980.

[17] S. Süzer, F. Kadirgan, H. M. Söhmen, A. J. Wetherilt, and I. E. Türe, "Spectroscopic characterization of Al2O3-Ni selective absorbers for solar collectors," *Solar Energy Materials and Solar Cells,* vol. 52, pp. 55-60, 1998.

[18] Q. C. Zhang and D. R. Mills, "NEW CERMET FILM STRUCTURES WITH MUCH IMPROVED SELECTIVITY FOR SOLAR THERMAL APPLICATIONS," *Applied Physics Letters,* vol. 60, pp. 545-547, Feb 1992.

[19] J. A. Thornton and J. L. Lamb, "Sputter-deposited PtAl2O3 graded cermet selective absorber coatings," *Solar Energy Materials,* vol. 9, pp. 415-431, 1984.

[20] J. A. Duffie, "Solar heating and cooling," *ISA Trans,* vol. 15, pp. 301-5, 1976.

[21] T. Boström, E. Wäckelgård, and G. Westin, "Solution-chemical derived nickel–alumina coatings for thermal solar absorbers," *Solar Energy,* vol. 74, pp. 497-503, 2003.

[22] N. Nagarajan and P. S. Nicholson, "Nickel-alumina functionally graded materials by electrophoretic deposition," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 87, pp. 2053-7, 2004.

[23] A. R. Boccaccini and I. Zhitomirsky, "Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing," *Current Opinion in Solid State and Materials Science,* vol. 6, pp. 251-260, 2002.

[24] F. Harbach and H. Nienburg, "Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions. I. Basic concepts and application to zirconia," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 18, pp. 675-83, 1998.

[25] A. R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, and I. Zhitomirsky, "Electrophoretic deposition of biomaterials," *Journal of the Royal Society Interface,* vol. 7, pp. S581-S613, 2010.

[26] K. Yamashita, E. Yonehara, X. Ding, M. Nagai, T. Umegaki, and M. Matsuda, "Electrophoretic coating of multilayered apatite composite on alumina ceramics," *Journal of Biomedical Materials Research,* vol. 43, pp. 46-53, 1998.

[27] I. Krkljuš, Z. Branković, K. Đuriš, V. Vukotić, G. Branković, and S. Bernik, "The Electrophoretic Deposition of Lanthanum Manganite Powders for a Cathode-Supported Solid Oxide Fuel Cell in Planar and Tubular Configurations," *International Journal of Applied Ceramic Technology,* vol. 5, pp. 548-556, 2008.

[28] Y.-H. Qin, H.-H. Yang, X.-S. Zhang, P. Li, X.-G. Zhou, L. Niu, and W.-K. Yuan, "Electrophoretic deposition of network-like carbon nanofibers as a palladium catalyst support for ethanol oxidation in alkaline media," *Carbon,* vol. 48, pp. 3323-3329, 2010.

[29] W. Sugimoto, K. Yokoshima, K. Ohuchi, Y. Murakami, and Y. Takasu, "Fabrication of Thin-Film, Flexible, and Transparent Electrodes Composed of Ruthenic Acid Nanosheets by Electrophoretic Deposition and Application to Electrochemical Capacitors," *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 153, pp. A255-A260, 2006.

[30] I. Taniguchi, L. R. C. van, and J. Schoonman, "Fabrication of La1-xSrxCo1-yFeyO3 thin films by electrostatic spray deposition," *Solid State Ionics,* vol. 156, pp. 1-13, 2003.

[31] H. Alius and R. Schmidt, "INTERFERENCE METHOD FOR MONITORING THE REFRACTIVE-INDEX AND THE THICKNESS OF TRANSPARENT FILMS DURING DEPOSITION," *Review of Scientific Instruments,* vol. 61, pp. 1200-1203, Apr 1990.

[32] D. Stoever, D. Hathiramani, R. Vassen, and R. J. Damani, "Plasma-sprayed components for SOFC applications," *Surf. Coat. Technol.,* vol. 201, pp. 2002-2005, 2006.

[33] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, and L. J. Gauckler, "Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics,* vol. 131, pp. 79-96, 2000.

[34] C. Bernay, A. Ringuede, P. Colomban, D. Lincot, and M. Cassir, "Yttria-doped zirconia thin films deposited by atomic layer deposition ALD: a structural, morphological and electrical characterisation," *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* vol. 64, pp. 1761-1770, Sep-Oct 2003.

[35] C. Suciu, A. C. Hoffmann, A. Vik, and F. Goga, "Fuel cells and nanoparticles," *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia,* vol. 52, pp. 3-12, 2007.

[36] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis," *Solid State Ionics,* vol. 166, pp. 229-239, 2004.

[37] R. Peng, C. Xia, X. Liu, D. Peng, and G. Meng, "Intermediate-temperature SOFCs with thin Ce0.8Y0.2O1.9 films prepared by screen-printing," *Solid State Ionics,* vol. 152-153, pp. 561-565, 2002.

[38] P. Sarkar and P. S. Nicholson, "Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 79, pp. 1987-2002, Aug 1996.

[39] E. Harsanyi, "Coating radiant bodies such as thermionic valve cathodes," US1897902, 1933.

[40] K. M. Wu, P. Imin, A. Adronov, and I. Zhitomirsky, "Electrophoretic deposition of poly 3-(3-N,N-diethylaminopropoxy)thiophene and composite films," *Materials Chemistry and Physics,* vol. 125, pp. 210-218, Jan 2011.

[41] B. Ferrari and R. Moreno, "Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips," *J. Eur. Ceram. Soc.,* vol. 17, pp. 549-556, 1997.

[42] L. Vandeperre, D. B. O. Van, F. Bouyer, J. Persello, and A. Foissy, "Electrophoretic forming of silicon carbide ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.,* vol. 17, pp. 373-376, 1997.

[43] W. H. Tuan, H. H. Wu, and T. J. Yang, "The preparation of Al2O3/Ni composites by a powder coating technique," *J. Mater. Sci.,* vol. 30, pp. 855-9, 1995.

[44] J. M. Horn, Jr. and G. Y. Onoda, Jr., "Surface charge of vitreous silica and silicate glasses in aqueous electrolyte solutions," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 61, pp. 523-7, 1978.

[45] R. Moreno, "The role of slip additives in tape-casting technology: part I - solvents and dispersants," *Am. Ceram. Soc. Bull.,* vol. 71, pp. 1521-31, 1992.

[46] B. V. Derjaguin and L. D. Landau *Acta Physicochem. URSS,* vol. 14, pp. 633-652, 1941.

[47] H. C. Hamaker and E. J. W. Verwey, "Role of the forces between the particles in electro-depositions and other phenomena," *Trans. Faraday Soc.,* vol. 36, pp. 180-5, 1940.

[48] H. Koelmans, "Suspensions in nonaqueous media," *Philips Res. Rep.,* vol. 10, pp. 161-93, 1955.

[49] F. Grillon, D. Fayeulle, and M. Jeandin, "Quantitative image analysis of electrophoretic coatings," *J. Mater. Sci. Lett.,* vol. 11, pp. 272-5, 1992.

[50] T. C. Wang, R. Z. Chen, and W. H. Tuan, "Oxidation resistance of Ni-toughened Al2O3," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 23, pp. 927-934, 2003.

[51] G. Katumba, G. Makiwa, T. R. Baisitse, L. Olumekor, A. Forbes, and E. Wäckelgård, "Solar selective absorber functionality of carbon nanoparticles embedded in SiO2, ZnO and NiO matrices," *physica status solidi (c),* vol. 5, pp. 549-551, 2008.

[52] M. K. Carpenter, R. S. Conell, and D. A. Corrigan, "The electrochromic properties of hydrous nickel oxide," *Solar Energy Materials,* vol. 16, pp. 333-346, 1987.

[53] A. Hakim, J. Hossain, and K. A. Khan, "Temperature effect on the electrical properties of undoped NiO thin films," *Renewable Energy,* vol. 34, pp. 2625-2629, 2009.

[54] M.-S. Wu, M.-J. Wang, and J.-J. Jow, "Fabrication of porous nickel oxide film with open macropores by electrophoresis and electrodeposition for electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources,* vol. 195, pp. 3950-3955, 2010.

[55] N. Sato, M. Kawachi, K. Noto, N. Yoshimoto, and M. Yoshizawa, "Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films," *Physica C: Superconductivity,* vol. 357-360, pp. 1019-1022, 2001.

[56] N. Heavens. (1990). *Advanced ceramic processing and technology vol. 1*.

[57] http://fr.wikipedia.org, "conductivité thermique," in *Encyclopedie libre*, ed.

[58] M. Farooq and M. G. Hutchins, "Optical properties of higher and lower refractive index composites in solar selective coatings," *Solar Energy Materials and Solar Cells,* vol. 71, pp. 73-83, 2002.

[59] T. Moller, T. Schwarz, and D. Honicke, "Solar Selective Properties of Electrolytically Formed Thin Layers on Aluminum," *Journal of Solar Energy Engineering,* vol. 122, pp. 101-105, 2000.

[60] M. B. Leonardo, "Revêtements protecteurs à base d'oxyde de cobalt, de titane ou de cérium pour la cathode de nickel des piles à combustible à carbonates fondus ",

Chimie analytique, Uinversité Paris 6, Paris, 2003.

[61] L. Besra, P. Samantaray, S. Bhattacharjee, and B. Singh, "Electrophoretic deposition of alumina on stainless steel from non-aqueous suspension," *Journal of Materials Science,* vol. 42, pp. 5714-5721, 2007.

[62] R. W. Powers, "Electrophoretic forming of beta-alumina ceramic," *J. Electrochem. Soc.,* vol. 122, pp. 490-500, 1975.

[63] B. Ferrari and R. Moreno, "The conductivity of aqueous Al2O3 slips for electrophoretic deposition," *Materials Letters,* vol. 28, pp. 353-355, 1996.

[64] B. Ferrari and R. Moreno, "Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 17, pp. 549-556, 1997.

[65] F. Bouyer and A. Foissy, "Electrophoretic Deposition of Silicon Carbide," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 82, pp. 2001-2010, 1999.

[66] S. Novak and K. Konig, "Fabrication of alumina parts by electrophoretic deposition from ethanol and aqueous suspensions," *Ceramics International,* vol. 35, pp. 2823-2829, 2009.

[67] Z. S. Hua, G. C. Yao, H. J. Luo, M. Lv, J. Ma, L. Wang, and Z. G. Zhang, *Study on Dispersion of NiO Particles in Ethanol*. Shengyang: Northeastern Univ Shengyang, 2009.

[68] R. Moreno and B. Ferrari, "Effect of the slurry properties on the homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition," *Materials Research Bulletin,* vol. 35, pp. 887-897, 2000.

[69] B. Ferrari and R. Moreno, "Electrophoretic forming of ceramics in aqueous media," *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio,* vol. 37, pp. 369-381, 1998.

[70] S. Lebrette, C. Pagnoux, and P. Abélard, "Fabrication of titania dense layers by electrophoretic deposition in aqueous media," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 26, pp. 2727-2734, 2006.

[71] Jean-Paul Bailon and J.-M. Dorlot, *Des Matériaux*, Presses Internationales Polytechnique ed. Canada, 2000.

[72] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 64, pp. 533-538, 1981.

[73] P. Sarkar, S. Datta, and P. S. Nicholson, "Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition," *Composites Part B: Engineering,* vol. 28, pp. 49-56, 1997.

[74] S. Put, J. Vleugels, G. Anné, and O. Van der Biest, "Functionally graded ceramic and ceramic–metal composites shaped by electrophoretic deposition," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* vol. 222, pp. 223-232, 2003.

[75] H. C. Hamaker, "Formation of a deposit by electrophoresis," *Transactions of the Faraday Society,* vol. 35, 1940.

[76] G. Anné, K. Vanmeensel, J. Vleugels, and O. Van der Biest, "Influence of the suspension composition on the electric field and deposition rate during electrophoretic deposition," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* vol. 245, pp. 35-39, 2004.

[77] M.-S. Wu, C.-Y. Huang, and K.-H. Lin, "Electrophoretic deposition of nickel oxide electrode for high-rate electrochemical capacitors," *Journal of Power Sources,* vol. 186, pp. 557-564, 2009.

[78] S. Lebrette, C. Pagnoux, and P. Abélard, "Stability of aqueous TiO2 suspensions: influence of ethanol," *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 280, pp. 400-408, 2004.

[79] T. S. Sathiaraj, R. Thangaraj, and O. P. Agnihotri, "Ni-Al2O3 cermet solar absorbers by RF planar magnetron sputtering for high temperature applications," *Solar Energy Materials,* vol. 18, pp. 343-356, 1989.

[80] L. Besra, S. Zha, and M. Liu, "Preparation of NiO-YSZ/YSZ bi-layers for solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition," *J. Power Sources,* vol. 160, pp. 207-214, 2006.

[81] H. N. Elahe , H. Niloofar, G. Mohammadali, and H. Alireza, "A New Approach to Synthesizing NiO-YSZ Nanocomposite as Solid-Oxide Fuel-Cell Anode Functional Layers by Electrophoretic Deposition," *Journal of Materials Science Research,* vol. 1 No. 2, April 2012.

[82] A Moreno, VM Bolanos-Garcia, and M. Soriano-Garcia, "The Influence of Dielectric Constant upon Protein Crystallization by Dynamic Light Scattering Investigations," *Journal Biomolecular Techniques, 1998 - abrf.org,* 1998.

[83] T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda, and K. Niihara, "Reduction and Sintering of a Nickel–Dispersed-Alumina Composite and Its Properties," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 80, pp. 1139-1148, 1997.

[84] E. Kiš, R. Marinković-Nedučin, G. Lomić, G. Bošković, D. Ž. Obadović, J. Kiurski, and P. Putanov, "Structural and textural properties of the NiO□Al2O3 catalyst," *Polyhedron,* vol. 17, pp. 27-34, 1998.

[85] S. A. Makhlouf and K. M. S. Khalil, "Humidity sensing properties of NiO/Al2O3 nanocomposite materials," *Solid State Ionics,* vol. 164, pp. 97-106, 2003.

[86] C. You, D. L. Jiang, and S. H. Tan, "SiC/TiC laminated structure shaped by electrophoretic deposition," *Ceramics International,* vol. 30, pp. 813-815, 2004.

[87] H. Hadraba, K. Maca, and J. Cihlar, "Electrophoretic deposition of alumina and zirconia: II. Two-component systems," *Ceramics International,* vol. 30, pp. 853-863, 2004.

[88] I. Corni, M. P. Ryan, and A. R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 28, pp. 1353-1367, 2008.

[89] d. B. O. O. Van and L. J. Vandeperre, "Electrophoretic deposition of materials," *Annu. Rev. Mater. Sci.,* vol. 29, pp. 327-352, 1999.

[90] O. Bintou and S. Oumarou, "Electrophoretic Deposition of Alumina and Nickel Oxide Particles," *Journal of Scientific Research & Reports,* vol. 2, pp. 190-205, 22nd March 2013 2013.

[91] P. Sarkar, X. Huang, and P. S. Nicholson, "Zirconia/alumina functionally gradiented composites by electrophoretic deposition techniques," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 76, pp. 1055-6, 1993.

[92] B. Ferrari, A. J. Sánchez-Herencia, and R. Moreno, "Nickel-alumina graded coatings obtained by dipping and EPD on nickel substrates," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 26, pp. 2205-2212, 2006.

[93] T. Theerabornkul and S. Kangwantrakool, "Fabrication of Al2O3-Ni Composites Using Ceramic Nanoparticles," *Chiang Mai University Journal,* vol. 4, pp. 59-66, 2005.

[94] E. D. Rodeghiero, O. K. Tse, J. Chisaki, and E. P. Giannelis, "Synthesis and properties of Ni-α-Al2O3 composites via sol-gel," *Materials Science and Engineering: A,* vol. 195, pp. 151-161, 1995.

[95] P. Xiong-Skiba, D. Engelhaupt, R. Hulguin, and B. Ramsey, "Effect of Pulse Plating Parameters on the Composition of Alumina/Nickel Composite," *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 152, pp. C571-C576, January 1, 2005 2005.

[96] J. E. Keem and J. M. Honig, " Selected Electrical and Thermal Properties of Undoped Nickel Oxide," AUG 1978.

[97] J. Selsing, "Internal Stresses in Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 44, pp. 419-419, 1961.

[98] L. I. Guo-Jun, R. E. N. Rui-Ming, H. Xiao-Xian, and G. U. O. Jing-Kun, "Microstructure and mechanical properties of Al?2?O?3?/Ni composites," *Ceramics International,* vol. 30, pp. 977-982, 2004.

[99] Y. Mastai, S. Polarz, and M. Antonietti, "Silica-carbon nanocomposites-a new concept for the design of solar absorbers," *Adv. Funct. Mater.,* vol. 12, pp. 197-202, 2002.

[100] D. Ding, W. Cai, M. Long, H. Wu, and Y. Wu, "Optical, structural and thermal characteristics of Cu-CuAl2O4 hybrids deposited in anodic aluminum oxide as selective solar absorber," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells,* vol. 94, pp. 1578-1581, 2010.

[101] T. Boström, G. Westin, and E. Wäckelgård, "Optimization of a solution-chemically derived solar absorbing spectrally selective surface," *Solar Energy Materials and Solar Cells,* vol. 91, pp. 38-43, 2007.

[102] M. F. De Riccardis, D. Carbone, and A. Rizzo, "A novel method for preparing and characterizing alcoholic EPD suspensions," *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 307, pp. 109-115, 2007.

[103] W. E. Windes, J. Zimmerman, and I. E. Reimanis, "Electrophoretic deposition applied to thick metal-ceramic coatings," *Surface and Coatings Technology,* vol. 157, pp. 267-273, 2002.

[104] J. A. Duffie and W. A. Beckman, "Solar heating and cooling," *Science,* vol. 191, pp. 143-9, 1976.

[105] S. Zhao, *Spectrally Selective Solar Absorbing Coatings Prepared by dc Magnetron Sputtering [Elektronisk resurs]*. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2007.

[106] A. Roos, "Use of an integrating sphere in solar energy research," *Solar Energy Materials and Solar Cells,* vol. 30, pp. 77-94, 1993.

[107] S. S. Kanu and R. Binions, "Thin films for solar control applications," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science,* vol. 466, pp. 19-44, 2010.

[108] J. A. Duffie and W. A. Beckman, " Solar Engineering of Thermal Processes," presented at the Wiley-Interscience New York (1991)

[109] K. Gelin, T. Boström, and E. Wäckelgård, "Thermal emittance of sputter deposited infrared reflectors in spectrally selective tandem solar absorbers," *Solar Energy,* vol. 77, pp. 115-119, 2004.

[110] M. Lira-Cantú, A. Morales Sabio, A. Brustenga, and P. Gómez-Romero, "Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells,* vol. 87, pp. 685-694, 2005.

[111] V. Saxena, R. U. Rani, and A. K. Sharma, "Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application," *Surface and Coatings Technology,* vol. 201, pp. 855-862, 2006.

[112] D. Xinkang, W. Cong, W. Tianmin, Z. Long, C. Buliang, and R. Ning, "Microstructure and spectral selectivity of Mo–Al2O3 solar selective absorbing coatings after annealing," *Thin Solid Films,* vol. 516, pp. 3971-3977, 2008.

[113] G. Katumba, L. Olumekor, A. Forbes, G. Makiwa, B. Mwakikunga, J. Lu, and E. Wäckelgård, "Optical, thermal and structural characteristics of carbon nanoparticles embedded in ZnO and NiO as selective solar absorbers," *Solar Energy Materials and Solar Cells,* vol. 92, pp. 1285-1292, 2008.

[114] B. Carlsson, K. Möller, M. Köhl, U. Frei, and S. Brunold, "Qualification test procedure for solar absorber surface durability," *Solar Energy Materials and Solar Cells,* vol. 61, pp. 255-275, 2000.

[115] S. Brunold, U. Frei, B. Carlsson, K. Möller, and M. Köhl, "Accelerated life testing of solar absorber coatings:: Testing procedure and results," *Solar Energy,* vol. 68, pp. 313-323, 2000.

[116] I. Hod, Y. Mastai, and D. D. Medina, "Effect of solvents on the growth morphology of DL-alanine crystals," *CrystEngComm,* vol. 13, pp. 502-509, 2011.

[117] T. K. Boström, E. Wäckelgård, and G. Westin, "Anti-reflection coatings for solution-chemically derived nickel—alumina solar absorbers," *Solar Energy Materials and Solar Cells,* vol. 84, pp. 183-191, 2004.

[118] S. Dor, S. Rühle, A. Ofir, M. Adler, L. Grinis, and A. Zaban, "The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO2 nanoparticle agglomerates," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* vol. 342, pp. 70-75, 2009.

[119] G. Wang, P. Sarkar, and P. S. Nicholson, "Influence of Acidity on the Electrostatic Stability of Alumina Suspensions in Ethanol," *Journal of the American Ceramic Society,* vol. 80, pp. 965-972, 1997.

ANNEXE I : ÉQUIPEMENTS UTILISÉS POUR LES DÉPÔTS DES COUCHES ABSORBANTES

Figure annexe-1: Photos illustrant les différents équipements utilisés pour préparer et caractériser les suspensions

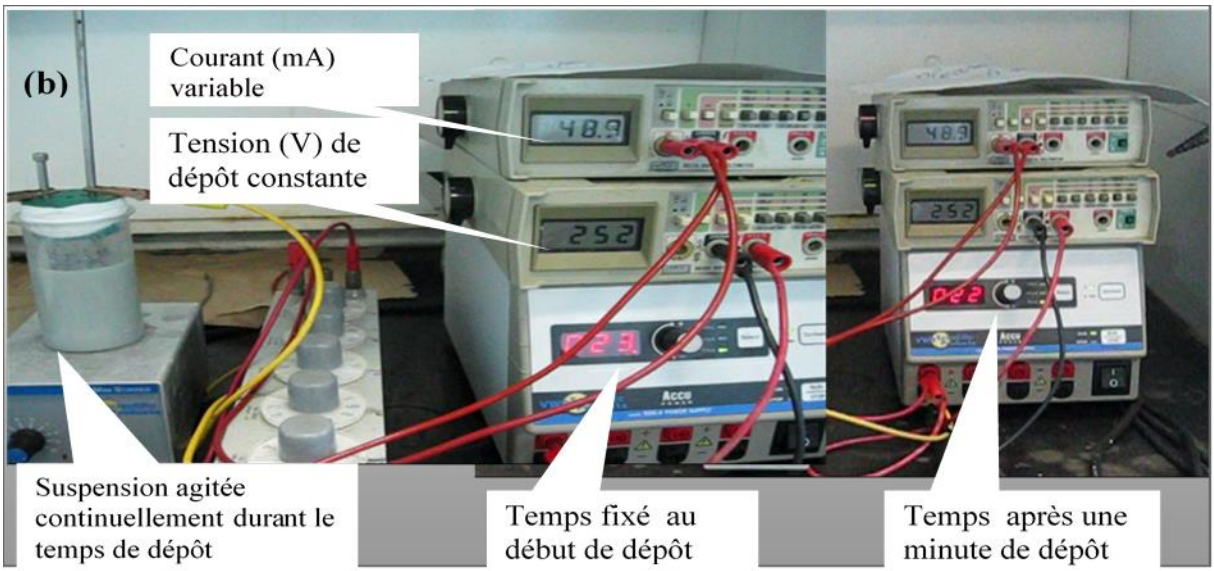


Figure annexe-2: Illustration du montage expérimental permettant du montage expérimental permettant les dépôts des films

La Figure annexe-1 montre les différents équipements qui ont été utilisés d'une part pour préparer et caractériser les stabilités des suspensions et d'autres parts pour déposer les échantillons par EPD. En effet les poudres dissous dans les solvants forment les suspensions et ces dernières sont agitées 15 à 60 min par un agitateur magnétique(1) suivi de 24 à 72h dans un bac à ultrason (2) afin de disperser et stabiliser les suspensions. La stabilité est caractérisée par des mesures de pH, de conductivités ioniques et du potentiel zêta, respectivement par un pH-mètre (3), un conductance-mètre (4) et un Zeta mètre (5). La taille des particules des particules et les qualités des dispersions ont été analysées par LS Particle Size Analyzer (8). Les poudres ont été dissoutes dans de l'eau désionisée suivi d'une agitation magnétique à ultrasons pendant 10 minutes juste avant les mesures. La Figure annexe-2 illustre une photo d'un montage ayant été utilisée pour le dépôt des échantillons. Les électrodes sont placées verticalement et immergées sur environ 20 mm de longueur dans la cellule de dépôt contenant la suspension, fixés à l'aide de pinces. Deux multimètres (Figure annexe-2), un en série fonctionnant en ampèremètre et l'autre en dérivation fonctionnant en voltmètre mesure respectivement les valeurs des intensités du courant et des tensions électriques durant les dépôts. La génératrice haute tension à électrophorèse (7) est menue d'une fonction qui permet de fixer le temps de dépôt.

ANNEXE II : ÉQUIPEMENTS UTILISÉS POUR LES CARACTÉRISATIONS DES COUCHES ABSORBANTÉES ÉLABORÉES.

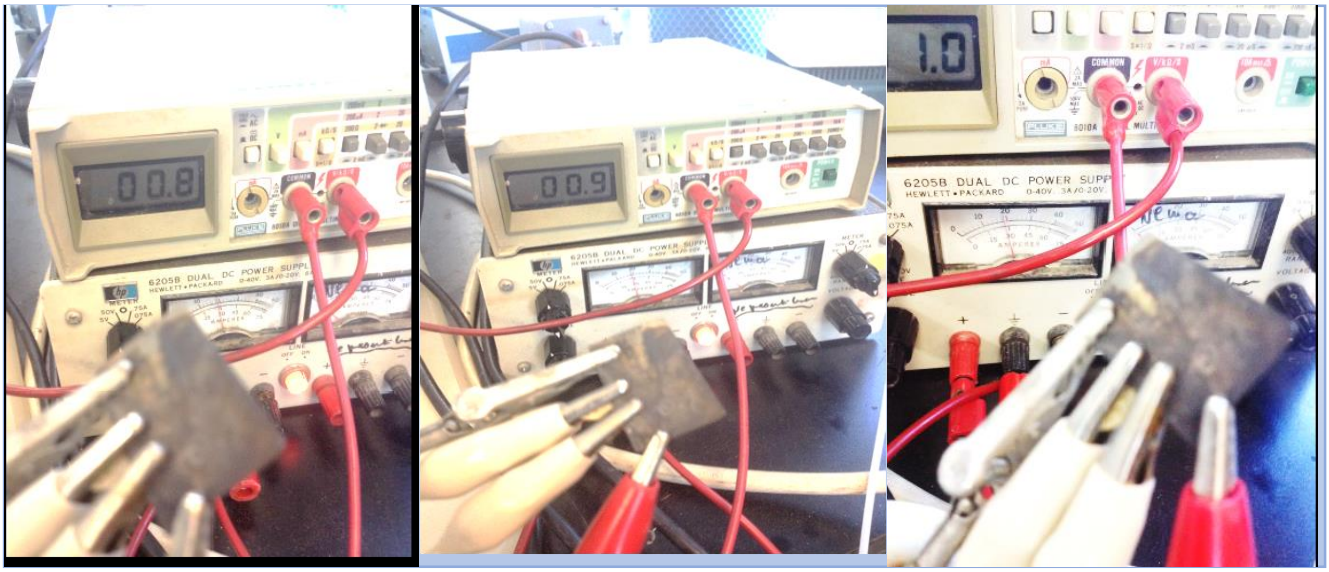


Figure annexe-3: Illustration des montages expérimentaux utilisés pour les mesures des conductivités électriques

(a) Diffractomètre

(b) MEB

(c) MEB JEOL

(d) spectrophotomètre

(e) Machine à essais micro-dureté MITUTOYO ATK-600

Figure annexe-4: Photos illustrant les équipements utilisés pour les caractérisations des échantillons

-Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) ont été recueillies grâce à un diffractomètre rayons X Philips X'PERT goniomètre rotatif avec Anode en Cu Ka r (λ = 1,5406 Å) et de deux détecteurs rayons X permettant la réalisation de plusieurs types d'analyses. Le Miniflex a une tension de fonctionnement de 50 kV et de courant de 40 mA. Les balayages ont été acquises à partir de 20 ° à 80 ° (2θ) avec des incréments de 0,03 ° et un temps d'acquisition de 1,2 sec (1,5 ° C / min) (figure annexe-4a).

-Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) est de bombarder la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, et en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé, 10-50 kV. L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit placé dans une chambre à vide pour l'observation. Les images des électrons qui sont réfléchis et ceux qui sont arrachés à la surface d'un échantillon sont ensuite numérisées lors du balayage. Deux types d'image peuvent être pris à partir des observations au microscope électronique à balayage Hitachi S3500N (Figure annexe-4b). Il s'agit des images en électrons rétro-diffusés (BSE = back-scattered electron) et des images en électrons secondaires (SE = secondary electron). À partir des images, on peut déterminer la composition minéralogique du remblai par analyse spectrale en électrons dispersés. La métallisation des échantillons non conducteurs se fait au carbone afin d'éviter les effets de charges surfaciques pouvant entraîner une distorsion du champ magnétique et affecter la qualité des images. Cependant, le MEB Hitachi S3500N est un microscope permettant de réaliser une imagerie de bonne qualité à faible pression sans métallisation préalable et ce en mode BSE.

a) Images en électrons rétro-diffusés (BSE)

Il s'agit d'images prises en mode électrons retro-diffusés BSE. Les conditions d'analyse sont : une pression de 25 Pa (basse pression), une tension d'accélération des électrons de 20 kV et un courant de 130 µA environ. Ces images permettent une bonne visualisation du contraste chimique des zones observées. Elles donnent aussi la possibilité d'étudier la microstructure de ces zones.

b) Images en électrons secondaires (SE)

Il s'agit d'images prises en mode électrons secondaires SE. Les conditions d'analyse sont : une pression d'environ 135 Pa (haute pression), une tension d'excitation des électrons de 20 kV et un courant de 130 µA environ. Ces images permettent de mieux distinguer le relief de l'échantillon, de rendre compte de l'organisation des pores et de distinguer les phases microscopiques en haute résolution. La métallisation est nécessaire pour ce mode d'observation.

c) Analyse spectrale en dispersion d'énergie (EDS)

Le JEOL JSM840 (figure annexe-4c) est un microscope électronique à balayage équipé d'un spectromètre rayons X à sélection d'énergie (EDS= Energy Dispersive Spectroscopy) qui a permis

d'effectuer des analyses chimiques et de déterminer la composition chimique minéralogique des échantillons élaborés. À partir des éléments chimiques identifiés on peut remonter à la composition minéralogique de l'échantillon. Il s'agit d'une semi-quantification des éléments chimiques à partir de spectres comparés à ceux de standards internes avec l'appareillage de microanalyse aux rayons X.

Figure annexe-5: Photo d'un four utilisé pour les traitements thermiques

La figure annexe-5 est une photo illustrant un four Matheson modèle TSKF 766 utilisé pour le frittage des échantillons après les dépôts. Il est à résistance en **MgO** dont la température est contrôlée par un régulateur chauffant, un tube horizontal en alumine étanche. Sur une des extrémités de ce tube sont fixées : les entrées et sorties de gaz pour les traitements sous atmosphère contrôlée, les prises de vide (primaire ou secondaire) et la jauge de mesure du vide