

## Proposition de sujet de thèse – 2019

**Titre : Compréhension et optimisation des conditions de déposition de nanoparticules par électrophorèse en mode pulsé**

**Responsables :** Bruno VUILLEMIN / Frédéric BOUYER  
**Axe(s) scientifique(s) :** INTERFACES / NANOSCIENCES  
**Equipe(s) de recherche :** ASTER / BH2N

### Contexte scientifique général, caractère innovant et impact global du sujet

Dans le cadre de leurs activités de recherche et développement menées pour le compte d'une entreprise privée, les équipes Aster et BH2N du Laboratoire ICB ont développé des compétences dans le domaine des dépôts électrophorétiques de matériaux céramiques. Ces dépôts, réalisés initialement en régime de polarisation continu (potentio- ou galvano-statique) à partir de suspensions de nanoparticules en milieu organique ont fait l'objet de plusieurs brevets [1-6] et d'études théoriques développées non seulement pour comprendre les processus mis en jeu au voisinage de l'électrode lors de la déposition, mais aussi pour optimiser les conditions de dépôt en termes de vitesse de formation des dépôts et de densités des couches déposées. En raison des contraintes liées à l'utilisation de solvants organiques dans des procédés industriels, une autre voie, faisant appel à des suspensions aqueuses de nanoparticules a été développée. Compte tenu du domaine limité de stabilité électrochimique de l'eau, une stratégie de dépôt en mode pulsé a été mise en œuvre. Si cette approche a montré son efficacité, elle n'a, jusqu'à présent, été optimisée que par empirisme compte tenu du nombre important de paramètres de déposition tels que la forme du signal *ac* (*courant alternatif*), sa fréquence, son amplitude, ... A ce jour, aucune étude théorique n'a pu relier ces paramètres de déposition, ainsi que les caractéristiques physicochimiques de la suspension utilisée (concentration, taille/potentiel zêta des nanoparticules, ...) aux propriétés du dépôt en termes d'épaisseur, d'adhérence et de porosité. Le développement d'une approche modélisatrice permettrait donc de comprendre et d'optimiser ces conditions de dépôts en régime pulsé. Il faut noter que ces modèles permettraient aussi de simuler la relaxation du pH au voisinage d'une électrode polarisée en régime pulsé, ce qui constituerait non seulement une avancée dans la compréhension du processus de déposition électrophorétique, mais aussi dans le domaine de dépôts électrolytiques en mode pulsé étudiés actuellement en collaboration avec le Laboratoire Utinam de L'Université de Franche Comté.

### Objectif du projet

L'objectif de ce projet est de développer par simulation numérique une approche multi-échelle du procédé de déposition par électrophorèse en mode *ac* de nanoparticules en suspension sur substrat métallique. Des modèles utilisant la méthode de simulation par éléments finis sous Comsol Multiphysics seront développés sur la base de travaux similaires déjà réalisés en régime *dc* (courant continu) pour des dépôts électrophorétiques en phase organique [7-10], ainsi que sur la base d'études réalisées dans le domaine des dépôts électrolytiques par courants pulsés.

Cette approche vise une meilleure maîtrise du processus de déposition en développant:

- i)* une approche macroscopique des lois électrocinétiques impliquant le couplage entre transport de matière et réactions électrochimiques se déroulant à la surface de l'électrode en régime de polarisation *ac*.
- ii)* une approche mésoscopique du mécanisme de déposition à l'échelle des nanoparticules en vue d'optimiser les conditions d'obtention d'un dépôt adhérent, compact et uniforme.

L'enjeu technique et scientifique de la thèse repose sur:

- Une description quantitative de la technique de déposition de nanoparticules sur substrat métallique. En particulier, le contrôle et l'optimisation du mode de polarisation et des pertes de charges aux interfaces.

- La détermination des processus à l'échelle des nanoparticules gouvernant la stabilité du mécanisme de déposition (décharges électriques des particules). On cherchera à mieux décrire l'influence des propriétés physico-chimiques des nanoparticules (charges, taille, etc...) sur les conditions d'apparition d'instabilités hydrodynamiques près du dépôt, en particulier à la limite du dépôt (effets de bords).

## Travail proposé

Le travail s'appuiera sur une démarche non seulement numérique, en reprenant des modèles de déposition par voie électrophorétique réalisés en mode dc dans le cadre de cette problématique, mais aussi expérimentale en faisant appel à des suspensions modèles monodisperses, ainsi qu'à des méthodes de mesures de gradients de pH au proche voisinage de l'électrode au moyen de microélectrodes de pH (technique existant au sein de l'équipe d'accueil ASTER). Une étude paramétrique devra être menée sur l'influence :

- des propriétés physicochimiques de la suspension : pH, conductivité, concentration, tailles/potentiel zêta de particules,
- des conditions de dépôts : durée, amplitude et forme des signaux ac principalement.

Les dépôts ainsi réalisés seront caractérisés en termes d'adhérence, d'épaisseur et de porosité par MEB-FIB selon un protocole déjà mis en œuvre par l'équipe d'accueil.

1. F. Gaben, F. Bouyer and B. Vuillemin, *Method for the production of thin films of solid electrolyte for lithium ion batteries*, WO 2013/064772 A1.
2. F. Gaben, F. Bouyer and B. Vuillemin, *Method for the production of electrodes for fully solid batteries*, WO 2013/064773 A1.
3. F. Gaben, F. Bouyer and B. Vuillemin, *Method for producing dense thin films by electrophoresis*, WO 2013/064776 A1.
4. F. Gaben, F. Bouyer and B. Vuillemin, *Method for the production of thin-film lithium-ion microbatteries and resulting microbatteries*, WO 2013/064777 A1.
5. F. Gaben, F. Bouyer and B. Vuillemin, *Method for manufacturing all-solid-state thin-films batteries*, WO 2013/064779 A1.
6. F. Gaben, F. Bouyer and B. Vuillemin, *Fully solid thin-film batteries and method for producing fully solid thin-film batteries*, WO 2013/064781 A1.
7. F. Bouyer, *Elaboration de matériaux céramiques par électrophorèse*, Thèse Université de Franche-Comté, 1999.
8. G. Anne, K. Vanmeensel, J. Vleugels and O. Van der Biest, *A mathematical description of the kinetics of the electrophoretic deposition process for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based suspensions*, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 2036-2039.
9. B. Ferrari and R. Moreno, *EPD kinetics: A review*, Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 1069–1078.
10. A. Chavez-Valdez, A.R. Boccaccini, *Innovations in electrophoretic deposition: Alternating current and pulsed direct current methods*, Electrochim Acta, 65 (2012) 70-89.

## Contact

Bruno Vuillemin

Tel : (33) 3 80 39 61 08 / e-mail : [bruno.vuillemin@u-bourgogne.fr](mailto:bruno.vuillemin@u-bourgogne.fr)

Frederic Bouyer

Tel : (33) 3 80 39 91 10 / e-mail : [frederic.bouyer@u-bourgogne.fr](mailto:frederic.bouyer@u-bourgogne.fr)