

Réduction de la résistance électrique du dioxyde d'étain SnO_2 par addition de dopants

Table des matières

Table des matières	2
Introduction.....	4
1. Objectifs.....	4
2. Techniques expérimentales.....	5
2.1. Préparation des échantillons	5
2.1.1. Mélange et broyage.....	5
2.1.2. Humidification	5
2.1.3. Pressage.....	6
2.1.4. Détermination de la masse volumique apparente.....	6
2.2. Cuissons	7
2.3. Mesure de la résistance.....	8
2.4. Détermination des effets moyens de facteurs	8
2.5. Méthode ANOVA	10
3. Expérimentations et résultats	12
3.1. Oxyde d'étain SnO_2 dopé avec de l'antimoine Sb_2O_3	12
3.1.1. Composition ELC-01 :.....	12
3.1.2. Composition ELC-02 :.....	17
3.1.3. Composition ELC-03 :.....	22
3.1.4. Conclusion sur les compositions ELC -01, ELC -02 et ELC-03 :.....	27
3.1.5. Cycles de cuisson additionnels	27
3.2. Oxyde d'étain SnO_2 dopé avec de l'antimoine Sb_2O_3 et du Bismuth Bi_2O_3	29
3.2.1. Composition ELC-04 :.....	29
3.2.2. Composition ELC-05 :.....	31
3.2.3. Détermination des effets moyens des compositions ELC -04 et ELC -05	33
3.2.4. Conclusion sur les compositions ELC -04 et ELC -05.....	35
3.3. Oxyde d'étain SnO_2 dopé avec de l'antimoine Sb_2O_3 en suspension colloïdale	35

3.3.1. Composition ELC -06..... 35

3.3.2. Comparaison des résultats entre la composition ELC -01 et la composition ELC -06 37

3.3.3. Conclusion sur la composition ELC -06 39

4. Conclusion 40

Remerciements 40

Table des illustrations..... 41

Bibliographie..... 43

Introduction

Le dioxyde d'étain (ou oxyde d'étain (IV)) a pour formule chimique SnO_2 . C'est un solide diamagnétique incolore et semiconducteur. Il se trouve généralement sous la forme d'une poudre cristallisée blanche. Lorsqu'il est mélangé à l'oxyde d'indium (In_2O_3), il forme l'oxyde d'indium-étain (ITO) qui représente le matériau idéal pour réaliser les fines électrodes transparentes recouvrant les écrans LCD.

Lors de ce projet, le dioxyde d'étain sera dopé avec de l'antimoine (ou plus précisément du trioxyde d'antimoine Sb_2O_3) qui est un composé inorganique. Il sera également dopé avec l'oxyde de bismuth (III) Bi_2O_3 qui est présent sous la forme d'une poudre cristallisée jaune. Ces dopants auront pour rôle d'améliorer le frittage et la conductivité du dioxyde d'étain.

1. Objectifs

Lors de ce projet, le but sera d'établir une composition du dioxyde d'étain pour laquelle la conductivité électrique sera la plus élevée. Par ailleurs, un bon frittage de cette composition sera également recherché. Pour ce faire, le dioxyde d'étain sera dopé avec divers dopants et sera sujet à divers cycles de cuisson.

Dans un premier temps, la préparation des pastilles et la vérification de la répétabilité du processus utilisé pour la création des échantillons seront étudiés. L'étude de la masse volumique apparente et de l'humidité donneront ces informations. Après la cuisson, les résultats de la densité apparente et de la résistance seront étudiés. À l'aide de ces données, les effets moyens des différents facteurs seront calculés. Par la suite, la méthode ANOVA permettra de conclure sur l'étude des effets moyens des facteurs.

L'analyse précédente permettra de déterminer les cycles de cuisson optimaux pour obtenir la meilleure résistance et le meilleur frittage possible. Diverses compositions seront réalisées afin de connaître les meilleures concentrations de dopants à ajouter ainsi que la taille idéale de particules à introduire au sein de la composition chimique. Enfin une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) pourrait permettre d'explicitier et de mieux comprendre la microstructure étudiée.

De surcroît, une analyse de diffraction des rayons X sera effectuée et explicitera la composition chimique obtenue après frittage. La connaissance des phases en présence pourrait permettre de comprendre les variations de résistance entre les échantillons.

Enfin, cette étude permettra d'avoir une première approche sur des dopants qui donnent une bonne conductivité à l'oxyde d'étain. Ainsi, une recherche complémentaire sur la taille des particules du dopant utilisé sera faite afin de connaître l'influence et le rôle joué par l'introduction de nanoparticules.

2. Techniques expérimentales

2.1. Préparation des échantillons

2.1.1. Mélange et broyage

Pour commencer, les différents composants sont pesés. Pour cela, une balance à 4 décimales pour le PVA et une balance à 2 décimales sont utilisées pour les autres composants ainsi que pour l'eau. Chaque composant est ensuite introduit dans une jarre et le tout sera mélangé en utilisant un broyeur planétaire pendant 1h à 260 tr/min. Ensuite, le mélange est séché dans une étuve de laboratoire avec recirculation d'air à 110°C pendant 24 heures, en remuant le mélange fréquemment. Une fois sec, la composition se désagglomère et est tamisé avec un tamis de 600µm.

2.1.2. Humidification

- Procédé d'humidification :

Ensuite, la poudre est humidifiée à hauteur de 5%. Après que le mélange soit passé à l'étuve, l'humidité de la poudre est nulle. La quantité, notée A, d'eau à ajouter à la poudre afin que celle-ci atteigne 5% d'humidité se calcule grâce à l'équation suivante :

$$A = m \cdot \frac{1 + \frac{h_f}{100}}{1 + \frac{h_i}{100}} - m$$

Où m est la masse initiale de l'échantillon déterminée avec une précision de ±0.1g.

L'humidification est effectuée par pulvérisation d'eau sur toute la surface de la poudre en utilisant un humecteur (pistolet de pulvérisation). La poudre humide est gardée dans un sac plastique au moins 60 minutes afin qu'elle puisse s'homogénéiser. Pour favoriser cette homogénéisation une agitation énergique de l'échantillon est effectuée pendant environ 30 secondes. Cette agitation est effectuée avant et après les 60 minutes de repos.

Une fois que la poudre est préparée, le taux d'humidité, h_i , est calculé à l'aide de la balance à infrarouges.

Si l'humidité est d'environ 5% la poudre peut être utilisée pour presser. Au contraire, si elle est très inférieure à 5% il faut humidifier de nouveau et si elle est très supérieure à 5% elle doit être séchée.

- Procédé de séchage :

La quantité d'eau à éliminer se calcule en utilisant l'équation suivante :

$$A = m - m \cdot \frac{1 + \frac{h_f}{100}}{1 + \frac{h_i}{100}}$$

Le séchage se fera à l'air libre, en remuant de temps en temps l'échantillon à l'aide d'une cuillère. Une fois sec, le même procédé que pour l'humidification est employé.

Ensuite, une vérification pour que la poudre ait l'humidité souhaitée est faite. Si ce n'est pas le cas, une nouvelle humidification ou un nouveau séchage sera réitéré. L'eau qui doit être ajoutée ou être éliminée se calculera de nouveau grâce aux équations précédentes.



Figure 1 – Balance infrarouge

2.1.3. Pressage

Le pressage est effectué grâce à une presse manuelle (Robima S.A). La pression utilisée est de 250 kg/cm² au niveau de la poudre. La pression se calcule au niveau de la presse avec la formule suivante :

$$P_{\text{presse}} = P_{\text{poudre}} \frac{D_{\text{piston poudre}}^2}{D_{\text{piston presse}}^2}$$

Il faut nettoyer le moule après chaque utilisation avec de l'acétone. La poudre (4g) est introduite et il faut presser trois fois avec la presse manuelle. La troisième fois il faut maintenir la pression 3 secondes. On obtient alors des échantillons sous forme de pastille cylindrique d'une épaisseur d'environ 5 mm. Finalement, l'échantillon pressé est démoulé il sera pesé.



Figure 2 – Moule utilisé pour le pressage



Figure 3 – Presse manuelle

1.1.4. Détermination de la masse volumique apparente

Afin de déterminer la valeur de la masse volumique apparente, le mercure liquide est utilisé. En raison de sa forte toxicité, le port de gants est obligatoire. Les manipulations doivent être effectuées sous une hotte qui doit être activée aussi bien pendant le déroulement de la manipulation mais également lors du nettoyage du mercure. En effet, le mercure a des effets néfastes sur la santé humaine : ses effets toxiques peuvent causer des dommages au cerveau, aux reins et aux poumons. Le mercure est également dangereux pour l'environnement. C'est pourquoi la gestion des déchets est importante : les déchets générés par le nettoyage du mercure sont placés dans un récipient prévu à cet effet.

Mercure

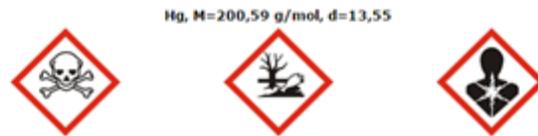


Figure 4 – Pictogrammes d'information sur le mercure

La détermination de la masse volumique apparente d'un échantillon est effectuée de la manière suivante :

Le récipient contenant le mercure est placé sur une balance fixe de précision $l = + - 0,004g$ ($K = 2$). Le système d'immersion se déplace verticalement jusqu'à ce que le pointeur soit en contact avec la surface du mercure. La balance est alors tarée. Puis le système d'immersion est relevé et l'échantillon, qui doit être à la température ambiante, est déposé dans le récipient sans toucher les bords de celui-ci. L'échantillon est alors plongé dans le mercure à l'aide du système d'immersion jusqu'à ce que le pointeur de celui-ci touche la surface du mercure. La valeur inscrite sur la balance est alors relevée.



Figure 5 : Balance et système d'immersion des échantillons dans le mercure

Une fois le test terminé, le mercure doit être nettoyé par décantation.

Les échantillons doivent alors être placés dans l'étuve située dans le laboratoire où est manipulé le mercure pendant plusieurs heures. Cette étape permet l'évaporation du mercure et donc la manipulation des pastilles sans risques.

La masse volumique apparente des échantillons est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$D_{ap} = \frac{W_1}{W_2} d_{Hg}$$

Avec D_{ap} = masse volumique apparente (g/cm^3)
 W_1 = masse de l'échantillon (g)
 W_2 = masse de mercure déplacé (g)
 d_{Hg} = masse volumique du mercure = $13,53 g/cm^3$

Les pastilles, qui ont été mise à l'étuve, sont pesées à l'aide d'une balance à 4 décimales.

2.2. Cuissons

Afin d'éviter la contamination des fours lors des cuissons, les échantillons sont déposés sur un support réfractaire. Pour certains matériaux, ce matériau réfractaire est protégé à l'aide d'une couche de poudre : la cuisson des échantillons contenant de l'oxyde d'étain (SnO_2) est effectuée avec un matériau réfractaire recouvert d'une fine couche de SnO_2 . De plus, les cuissons d'échantillons de différentes compositions sont effectuées séparément afin d'éviter leur contamination par les vapeurs. Les cuissons ont été effectuées dans le four HC5. Les échantillons (qui sont totalement secs) sont soumis à un cycle de cuisson qui dépend du type de matériau et du produit final que l'on souhaite obtenir. Les cycles de cuissons réalisés par le four HC5 ont été programmés de manière manuelle.

Il est impératif d'utiliser des gants résistant à la chaleur afin de sortir les échantillons du four.



Figure 6 – Four HC5

Ensuite, la mesure de la masse des échantillons cuits est effectuée à l'aide d'une balance à quatre décimales. Pour réaliser cette mesure, les échantillons (qui sont encore chauds) sont déposés sur un matériel réfractaire afin de ne pas endommager la balance.

2.3. Mesure de la résistance

Un dispositif a été créé afin de réaliser la mesure des résistances des échantillons. Il est composé d'un multimètre, d'un système de maintien de l'échantillon et de câbles, comme il est visible sur l'image suivante :



Figure 7 – Dispositif de mesure des résistances

Pour chaque échantillon, dix mesures de résistances ont été effectuées afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon. Une moyenne des dix mesures est ensuite effectuée. Ces valeurs permettront de connaître les effets principaux et les interactions entre eux.

Finalement, les techniques expérimentales décrites ci-dessus permettront l'obtention de la masse humide, sèche et cuite des échantillons, ainsi que l'obtention de la résistance des échantillons. Ces valeurs permettront par la suite de calculer l'humidité des échantillons en cru, ainsi que la masse volumique des échantillons en cru.

2.4. Détermination des effets moyens de facteurs

Les facteurs sont au nombre de trois et disposent chacun de deux combinaisons possibles. Ces paramètres sont codés de la façon suivante :

Tableau 1 : Codage des effets moyens des facteurs

Montée en température (°C/min)	Tmax (°C)	Palier (h)	Code		
			Montée en température (°C/min)	Tmax (°C)	Palier (h)
			v	T	t
5	1100	1	-1	-1	-1
5	1100	4	-1	-1	1
5	1300	1	-1	1	-1
5	1300	4	-1	1	1
15	1100	1	1	-1	-1
15	1100	4	1	-1	1
15	1300	1	1	1	-1
15	1300	4	1	1	1

Les valeurs de la montée en température (5; 15 °C/min) de la température maximale (1100; 1300 °C) et du temps de palier (1; 4 heures) sont assimilées au code (-1; 1).

Afin de connaître les valeurs des effets principaux, le calcul suivant a été réalisé :

$$\text{Efecto}_i = 0,25 * \text{SUMAPRODUCTO}(x_i; y_i)$$

Equation 1

Où:

x_i : est la valeur de l'effet à la ligne i.

y_i : est la valeur de la résistance ou de la différence de densité à la ligne i.

Par la suite, des colonnes supplémentaires sont ajoutées pour obtenir les interactions entre les effets moyens des facteurs. Ces colonnes sont représentées ci-dessous :

Tableau 2 : Codage des effets moyens des facteurs et des interactions entre les facteurs

Code			v,T	v,t	T,t	v,T,t
Montée en température (°C/min)	Tmax (°C)	Palier (h)				
v	T	t				
-1	-1	-1	1	1	1	-1
-1	-1	1	1	-1	-1	1
-1	1	-1	-1	1	-1	1
-1	1	1	-1	-1	1	-1
1	-1	-1	-1	-1	1	1
1	-1	1	-1	1	-1	-1
1	1	-1	1	-1	-1	-1
1	1	1	1	1	1	1

Dans cette table, x_{12} représente l'interaction entre l'effet principal 1 de la montée en température et l'effet principal 2 de la température maximale. Chaque valeur de x_{12} est le résultat du produit entre x_1 et x_2 .

Les interactions entre les effets se calculent par la même méthode que le calcul des effets principaux en utilisant la colonne correspondante à chaque interaction.

Ainsi, cette méthode présente les résultats des différents effets moyens des facteurs et, par conséquent, l'influence de chacun des effets sur le résultat final.

2.5. Méthode ANOVA

L'analyse de la signification des effets moyens des facteurs se réalise à l'aide de la méthode ANOVA.

Le plan expérimental comporte 16 expériences et deux niveaux possibles pour chaque variable.

La somme totale des carrés est la somme des carrés des écarts par rapport à la moyenne avec 15 degrés de liberté.

La somme totale des carrés se calcule ainsi :

$$S_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad n = 2^k \quad v = 2^k - 1 \quad \mathbf{k=4} \quad \mathbf{Equation 2}$$

La somme totale des carrés se décompose en trois termes :

- Effets principaux
- Interactions
- Résidu

Chaque effet principal et chaque interaction dispose d'un degré de liberté et le résidu a 8 degrés de liberté.

La somme des carrés de chaque effet se calcule ainsi :

$$S_E = \frac{N}{4} * (efecto)^2 \quad v_E = 1 \quad \mathbf{Equation 3}$$

La variance des effets ou du résidu se calcule à partir des expressions suivantes :

$$s_E^2 = \frac{S_E}{v_E} \quad \mathbf{Equation 4} \quad s_R^2 = \frac{S_R}{v_R} \quad \mathbf{Equation 5}$$

La relation entre les variances de chaque effet et la variance du résidu est :

$$RF_i = \frac{S_E^2}{S_R^2}$$

Equation 6

La probabilité s'obtient à partir de la fonction suivante :

$$P = \text{DISTR.F}(RF_i; \nu_E; \nu_R)$$

Equation 7

Selon la valeur de la probabilité, la signification de chaque effet peut être déterminée comme suit :

- Si la valeur de la probabilité est élevée, l'effet n'est pas significatif ($P > 0,05$)
- Si la valeur de la probabilité est faible, l'effet est significatif ($P < 0,05$)

3. Expérimentations et résultats

3.1. Oxyde d'étain SnO₂ dopé avec de l'antimoine Sb₂O₃

Trois compositions contenant de l'oxyde d'étain (SnO₂) et de l'antimoine (Sb₂O₃) ont été réalisées. Le tableau 3 indique la composition chimique de chacune des poudres.

Tableau 3 : Description des compositions ELC-01 ELC-02 ELC-03

		ELC-01	ELC-02	ELC-03
		(g)	(g)	(g)
SnO ₂	Quimialmel	196,2	192,4	188,7
Sb ₂ O ₃	AlfaAe sar	3,8	7,6	11,3
PVA	Mowiol 4-88	1,6	1,6	1,6
H ₂ O		200	200	250

3.1.1. Composition ELC-01 :

Après avoir formé les échantillons par pressage uniaxial, la masse humide, la masse sèche (après 2 heures en étuve à 110°C) et la masse de mercure déplacée par l'échantillon (méthode d'immersion en mercure) sont mesurées.

Ensuite, l'humidité est déterminée avec l'équation suivante :

$$\%humidité = \frac{m_{humide} - m_{sec}}{m_{sec}} \cdot 100$$

La masse volumique apparente sèche (g.cm⁻³) se calcule en utilisant la relation suivante :

$$\rho_{apparente,sèche} = \frac{m_{sec}}{m_{Hg}} \cdot 13,53$$

Dans la figure 8, la masse volumique apparente en sec et l'humidité de chaque échantillon sont représentées :

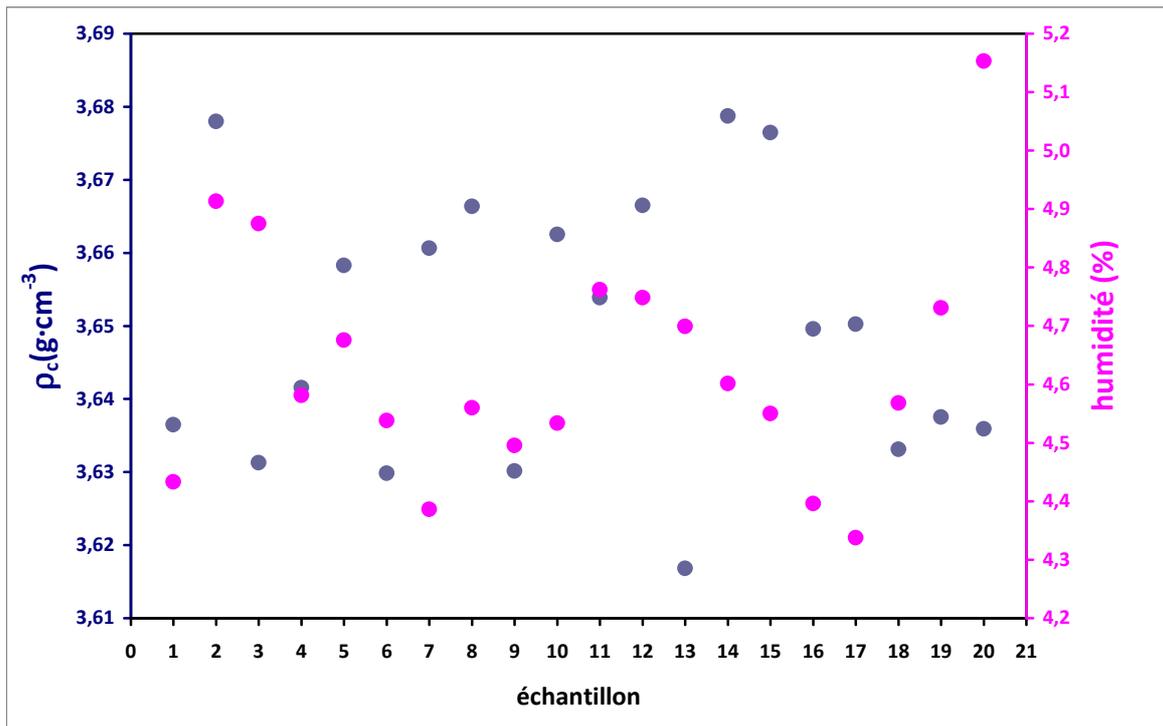


Figure 8 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque échantillon de ELC -01

Les valeurs de masse volumique apparente sont comprises entre 3.61 et 3.68 g.cm⁻³ et les valeurs d'humidité sont comprises entre 4.3 et 5.2%. Les valeurs pour ces différents échantillons sont relativement homogènes ce qui permet de supposer qu'aucune valeur n'est aberrante.

Par la suite, un graphique de fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne, tant pour l'humidité que pour la masse volumique apparente en sec, a été réalisé :

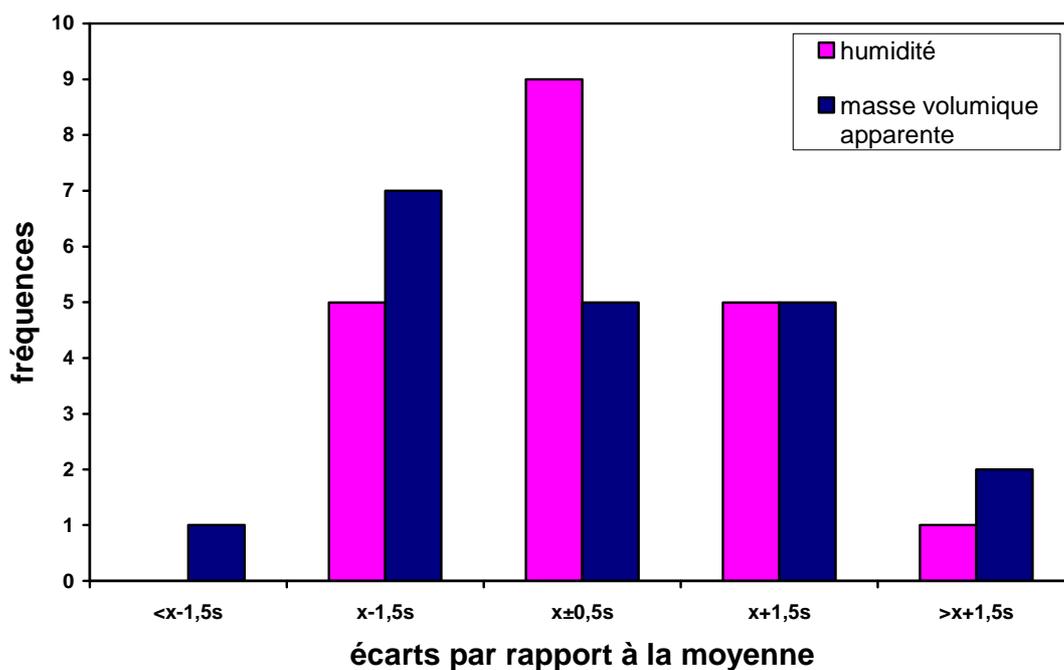


Figure 9 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -01

Ce graphique permet de confirmer le fait que les valeurs des échantillons ne sont pas aberrantes. En effet, aux extrémités du graphique la fréquence est très faible ce qui signifie que peu ou pas de valeurs sont situés au-delà de $x \pm 1,5s$. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de $x \pm 0,5s$. Cette information démontre une homogénéité des valeurs aussi bien pour l'humidité que pour la masse volumique apparente. Ainsi, le protocole mis en place pour la réalisation des échantillons est donc recevable.

Après s'être assuré de la validité du procédé de conception des pastilles, ces pastilles vont subir différents cycles de cuisson. Pour chaque cycle de cuisson, deux pastilles sont choisies, de sorte que l'écart de densité apparente soit le plus uniforme possible pour chaque cuisson. Le tableau 4 indique les cycles subis pour chaque pastille.

Tableau 4 : Cycles de cuisson de la composition ELC-01

	Vitesse de montée (°C/min)	T _{max} (°C)	Permanence (h)	ELC-01	
Cycle 01	15	1100	1	1-6	1-16
Cycle 02	5	1100	1	1-9	1-17
Cycle 03	15	1300	1	1-3	1-11
Cycle 04	5	1300	4	1-18	1-5
Cycle 05	5	1100	1	1-20	1-7
Cycle 06	5	1100	4	1-1	1-10
Cycle 07	15	1100	4	1-19	1-8
Cycle 08	15	1300	4	1-4	1-12

L'ordre dans les cycles de cuisson est établi de manière aléatoire.

Après la cuisson, la masse cuite, l'épaisseur, la résistance électrique et la masse volumique cuite sont mesurées. Afin de déterminer la résistance électrique 10 mesures sont effectuées en raison du manque d'homogénéité dans l'échantillon et ces valeurs permettent de calculer la valeur moyenne de la résistance électrique.

Les valeurs des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente pour les différents paramètres ont été reportées dans la table suivante :

Tableau 5 : Effets moyens des facteurs sur la différence de densité apparente pour ELC-01

	vitesse de montée (°C/min)	T _{max} (°C)	palier (h)	v.T	v.t	T.t	v.T.t
	v	T	t				
Effets moyens	0,0040	0,0617	0,0038	0,0024	-0,0005	0,0042	0,0016

À l'aide de la détermination des effets moyens on peut ainsi évaluer le rôle des différents facteurs sur le frittage de nos pastilles.

Un graphique représentant les effets moyens sur la densité apparente pour chaque effet principal du cycle de cuisson a été réalisé :

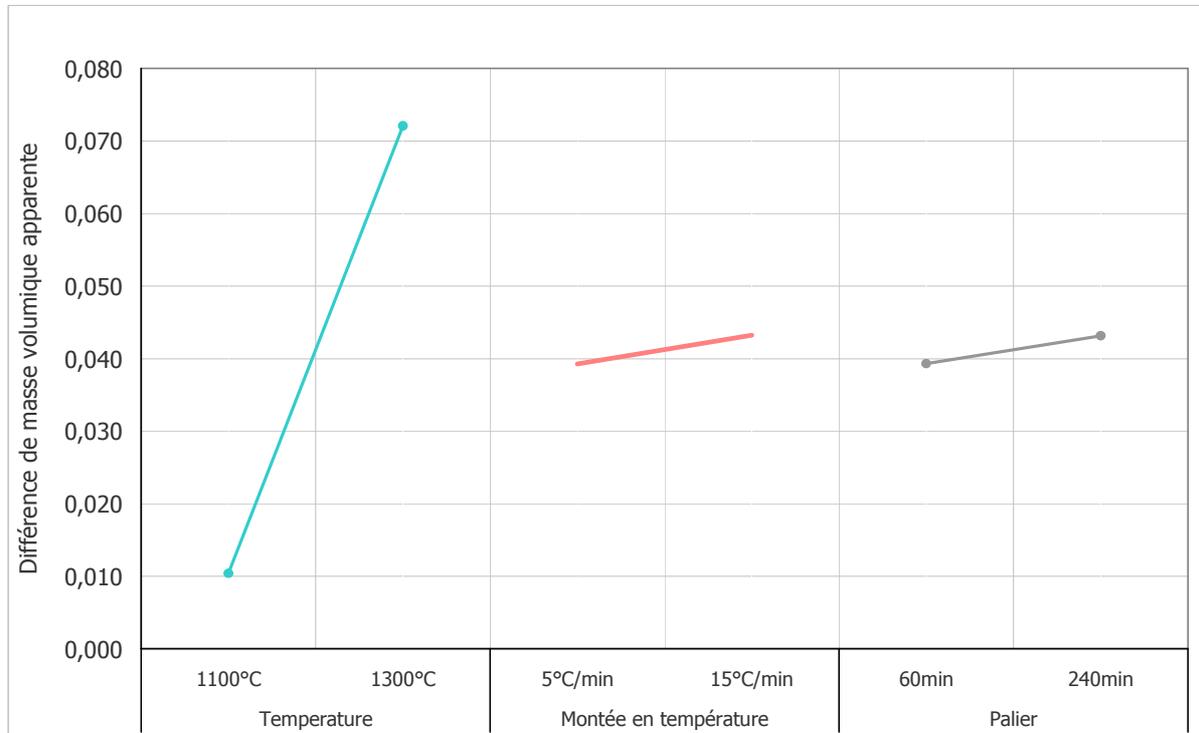


Figure 10– Influence des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente de ELC-01

Ce graphique confirme le fait que la température a l'effet le plus grand sur le frittage. Ainsi, le frittage sera meilleur pour une température plus proche de 1300°C. Par ailleurs, plus la vitesse de montée en température et le palier sont importants plus le frittage sera bon. Cependant ces deux paramètres ont une influence moindre par rapport à l'effet de la température.

Afin d'affiner un peu ces résultats une méthode plus précise est utilisée, il s'agit de la méthode ANOVA détaillée dans les techniques expérimentales.

Tableau 6 : Méthode ANOVA sur la différence de densité apparente pour ELC-01

	v (degrés de liberté)	P	Significatif
Total	15		
v	1	0,4379	NO
T	1	0,0000	SI
t	1	0,1411	NO
v*T	1	0,4379	NO
v*t	1	1,0000	NO
T*t	1	0,1411	NO
v*T*t	1	1,0000	NO
RESIDUO	8		

Le tableau 6 montre l'effet significatif de la température et donc confirme ce qui est montré sur le graphique représentant l'influence des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente. La méthode de détermination des effets moyens est complémentaire dans ce cas ci avec la méthode ANOVA.

Les valeurs des effets moyens sur la résistance pour les différents paramètres ont été reportées dans la table suivante :

Tableau 7 : Effets moyens des facteurs sur la résistance pour ELC-01

	vitesse de montée (°C/min)	Tmax (°C)	palier (h)				
	v	T	t	v.T	v.t	T.t	v.T.t
Effets moyens	-0,915	1,8275	1,7	-0,465	-1,4625	0,79	-1,2775

À l'aide de la détermination des effets moyens on peut ainsi évaluer le rôle des différents facteurs sur la résistance de nos pastilles.

Un graphique représentant les effets moyens sur la résistance pour chaque effet principal du cycle de cuisson a été réalisé :

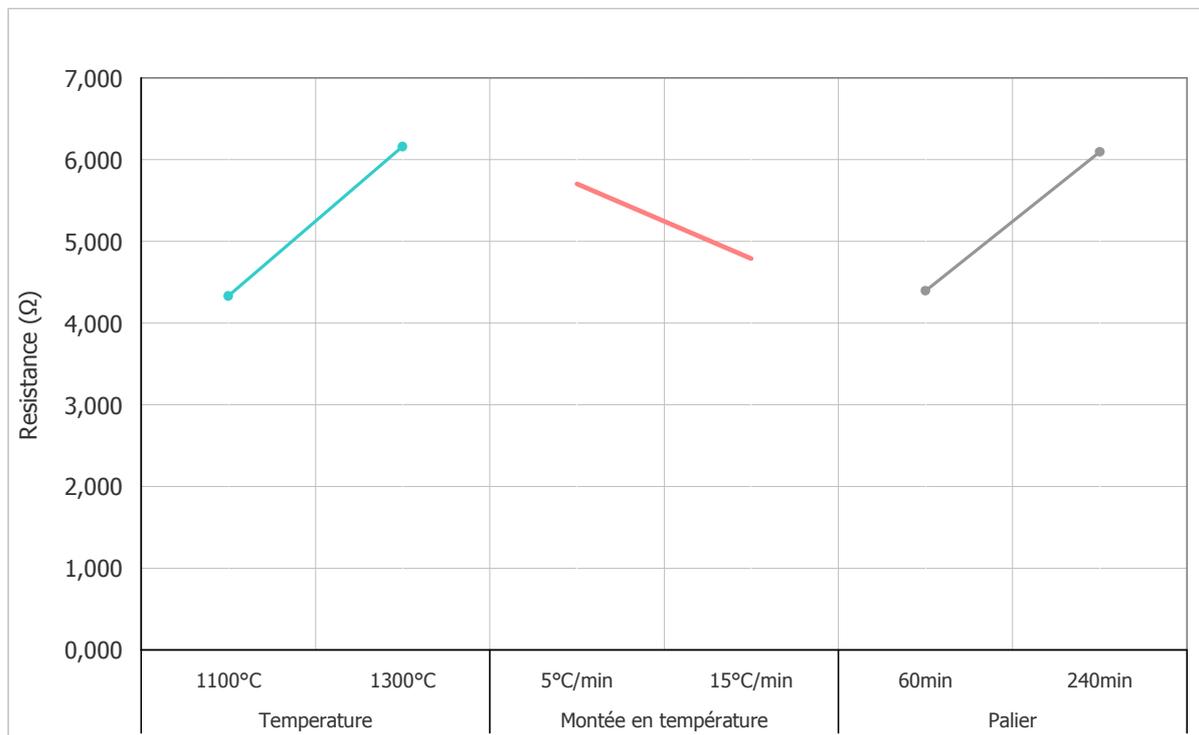


Figure 11– Influence des effets moyens sur la résistance de ELC -01

Ce graphique montre que la température, la vitesse de montée en température et le palier ont tous un effet sur la résistance. À la vue de ces résultats la résistance sera la plus faible pour une température maximale de 1100°C, une vitesse de montée en température de 15°C/min et un temps de palier de 60 minutes.

Afin d'affiner un peu ces résultats une méthode plus précise est utilisée, il s'agit de la méthode ANOVA détaillée dans les techniques expérimentales.

Tableau 8 : Méthode ANOVA sur la résistance pour ELC-01

	v (degrés de liberté)	P	Significatif
Total	15		
v	1	0,0265	SI
T	1	0,0006	SI
t	1	0,0010	SI
v*T	1	0,2051	NO
v*t	1	0,0025	SI
T*t	1	0,0472	NO
v*T*t	1	0,0053	SI
RESIDU	8		

Le tableau 8 montre les effets significatifs de plusieurs effets moyens tels que les trois effets principaux ce qui appuie les résultats trouvés précédemment. De plus l'interaction entre les trois effets est également significative sur cette table ANOVA. Ceci est un phénomène peu commun et est dû au fait qu'il y ait un grand écart-type entre les différentes valeurs des échantillons. En effet, la résistance n'est pas homogène dans tout l'échantillon, il faudrait donc relever plus de valeurs de résistance pour pouvoir palier à ce phénomène. La méthode de détermination des effets moyens est complémentaire dans ce cas-ci avec la méthode ANOVA. Par ailleurs cette méthode montre également les limites de notre méthode de mesure de la résistance due à l'hétérogénéité au sein des échantillons. Enfin, la méthode ANOVA qui a été utilisée comporte 15 degrés de liberté tandis qu'en réalité les pastilles ont été cuites 2 par 2 pour un gain de temps lors des cuissons. De façon plus rigoureuse, il y aurait uniquement 7 degrés de liberté et cette méthode ne serait alors pas recevable.

3.1.2. Composition ELC-02 :

Cette composition comporte 7,6 g de Sb_2O_3 et 192,4g d'oxyde d'étain SnO_2 comme indiqué dans le tableau 3. La quantité de Sb_2O_3 a presque été doublée par rapport à la composition ELC -01 et la quantité de PVA reste inchangée.

Pour la réalisation de cette poudre le procédé est identique au protocole explicité pour la composition ELC -01.

Dans la figure 12, la masse volumique apparente en sec et l'humidité de chaque échantillon sont représentées :

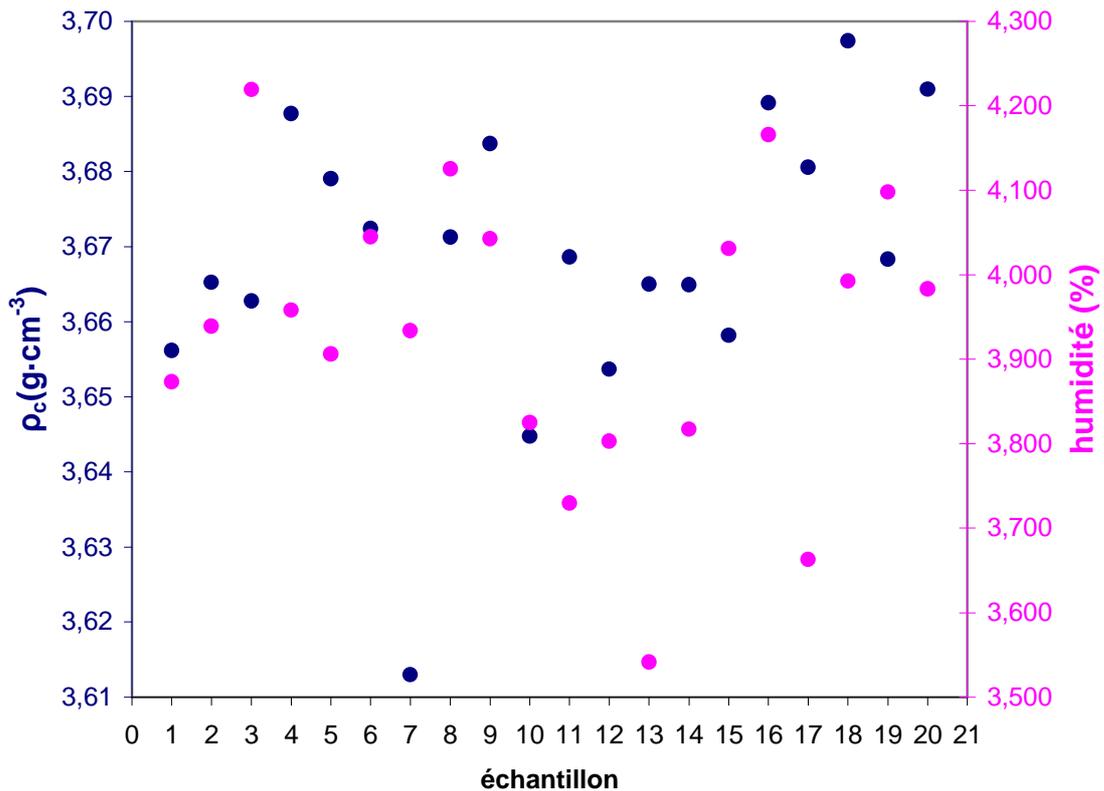


Figure 12 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque échantillon de ELC -02

Les valeurs de masse volumique apparente sont comprises entre 3.61 et 3.70 g.cm⁻³ et les valeurs d'humidité sont comprises entre 3.5 et 4.3%. Les valeurs pour ces différents échantillons sont relativement homogènes ce qui permet de supposer qu'aucune valeur n'est aberrante.

Par la suite, un graphique de fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne, tant pour l'humidité que pour la masse volumique apparente, a été réalisé :

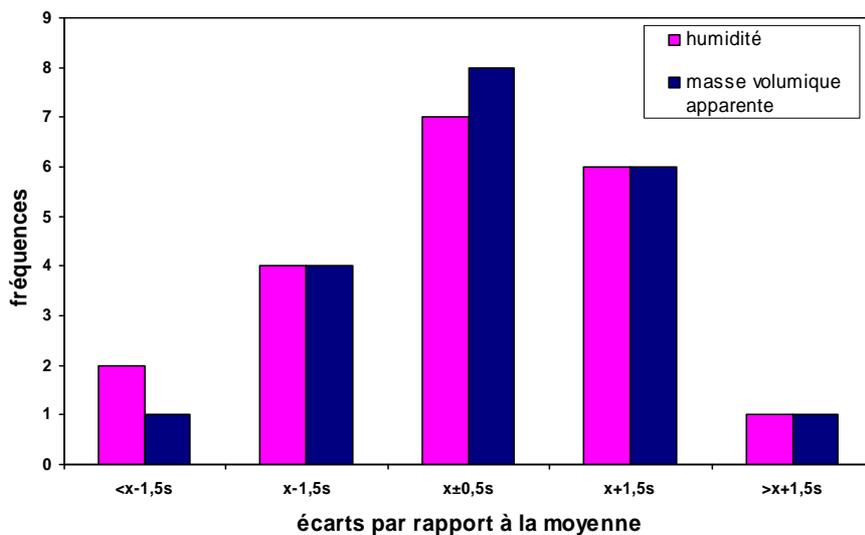


Figure 13 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -02

Ce graphique permet de confirmer le fait que les valeurs des échantillons ne sont pas aberrantes. En effet, aux extrémités du graphique la fréquence est très faible ce qui signifie que peu ou pas de valeurs sont situés au-delà de $x \pm 1,5s$. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de $x \pm 0,5s$. Cette information démontre une homogénéité des valeurs aussi bien pour l'humidité que pour la masse volumique apparente. Ainsi, le protocole mis en place pour la réalisation des échantillons est donc recevable.

Après s'être assuré de la validité du procédé de conception des pastilles, ces pastilles vont subir différents cycles de cuisson. Pour chaque cycle de cuisson, deux pastilles sont choisies, de sorte que l'écart de densité apparente soit le plus uniforme possible pour chaque cuisson. Le tableau 9 indique les cycles subis pour chaque pastille.

Tableau 9 : Cycles de cuisson de la composition ELC-02

	Vitesse de montée (°C/min)	T _{max} (°C)	Permanence (h)	ELC-02	
Cycle 01	15	1100	1	2-12	2-11
Cycle 02	5	1100	1	2-1	2-8
Cycle 03	15	1300	1	2-15	2-6
Cycle 04	5	1300	4	2-3	2-5
Cycle 05	5	1100	1	2-14	2-17
Cycle 06	5	1100	4	2-13	2-9
Cycle 07	15	1100	4	2-2	2-4
Cycle 08	15	1300	4	2-19	2-16

L'ordre dans les cycles de cuisson est établi de manière aléatoire.

Les valeurs des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente pour les différents paramètres ont été reportées dans la table suivante :

Tableau 10 : Effets moyens des facteurs sur la différence de densité apparente pour ELC-02

	vitesse de montée (°C/min)	Tmax (°C)	palier (h)	v.T	v.t	T.t	v.T.t
	v	T	t				
Effets moyens	0,0033	0,0897	0,0114	0,0074	0,0098	0,0020	0,0096

À l'aide de la détermination des effets moyens on peut ainsi évaluer le rôle des différents facteurs sur le frittage de nos pastilles.

Un graphique représentant les effets moyens sur la densité apparente pour chaque effet principal du cycle de cuisson a été réalisé :

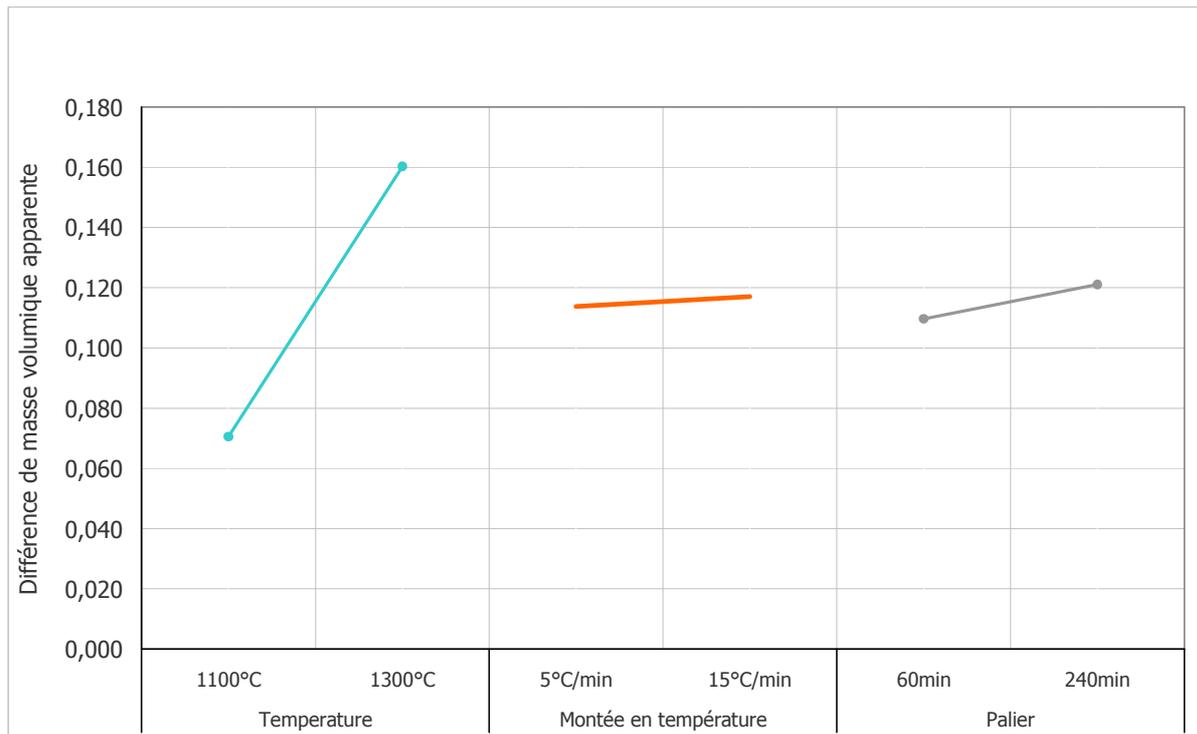


Figure 14– Influence des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente de ELC -02

Ce graphique confirme le fait que la température a l'effet le plus grand sur le frittage. Ainsi, le frittage sera meilleur pour une température plus proche de 1300°C comme pour les échantillons de ELC -01. Par ailleurs, la vitesse de montée en température et le palier ne semblent pas avoir un effet considérable sur le frittage.

Afin d'affiner un peu ces résultats une méthode plus précise est utilisée, il s'agit de la méthode ANOVA détaillée dans les techniques expérimentales.

Tableau 11 : Méthode ANOVA sur la différence de densité apparente pour ELC-02

	v (degrés de liberté)	P	Significatif
Total	15		
v	1	0,0320	NO
T	1	0,0000	SI
t	1	0,0002	SI
v*T	1	0,0051	SI
v*t	1	0,0007	SI
T*t	1	0,0827	NO
v*T*t	1	0,0002	SI
RESIDU	8		

Le tableau 11 montre l'effet significatif de la température et donc confirme ce qui est montré sur le graphique représentant l'influence des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente. Cependant il faut noter aussi d'autres effets significatifs, notamment pour le temps de palier et les interactions entre les trois paramètres des cycles de cuisson. Cette constatation montre la limite de la

méthode ANOVA pour le frittage de cette poudre. En effet, les différences de densité entre les échantillons avant et après cuisson sont très faibles ce qui indique un mauvais frittage des pastilles. Ainsi, ces légères variations de densité apparente ne permettent pas de juger de l'effet des paramètres des cycles de cuisson sur le frittage des pastilles.

Les valeurs des effets moyens sur la résistance pour les différents paramètres ont été reportées dans la table suivante :

Tableau 12 : Effets moyens des facteurs sur résistance pour ELC-02

	vitesse de montée (°C/min)	Tmax (°C)	palier (h)				
	v	T	t	v.T	v.t	T.t	v.T.t
Effets moyens	-0,205	0,8525	1,5075	-0,285	-0,315	2,7125	-0,8

À l'aide de la détermination des effets moyens on peut ainsi évaluer le rôle des différents facteurs sur la résistance de nos pastilles.

Un graphique représentant les effets moyens sur la résistance pour chaque effet principal du cycle de cuisson a été réalisé :

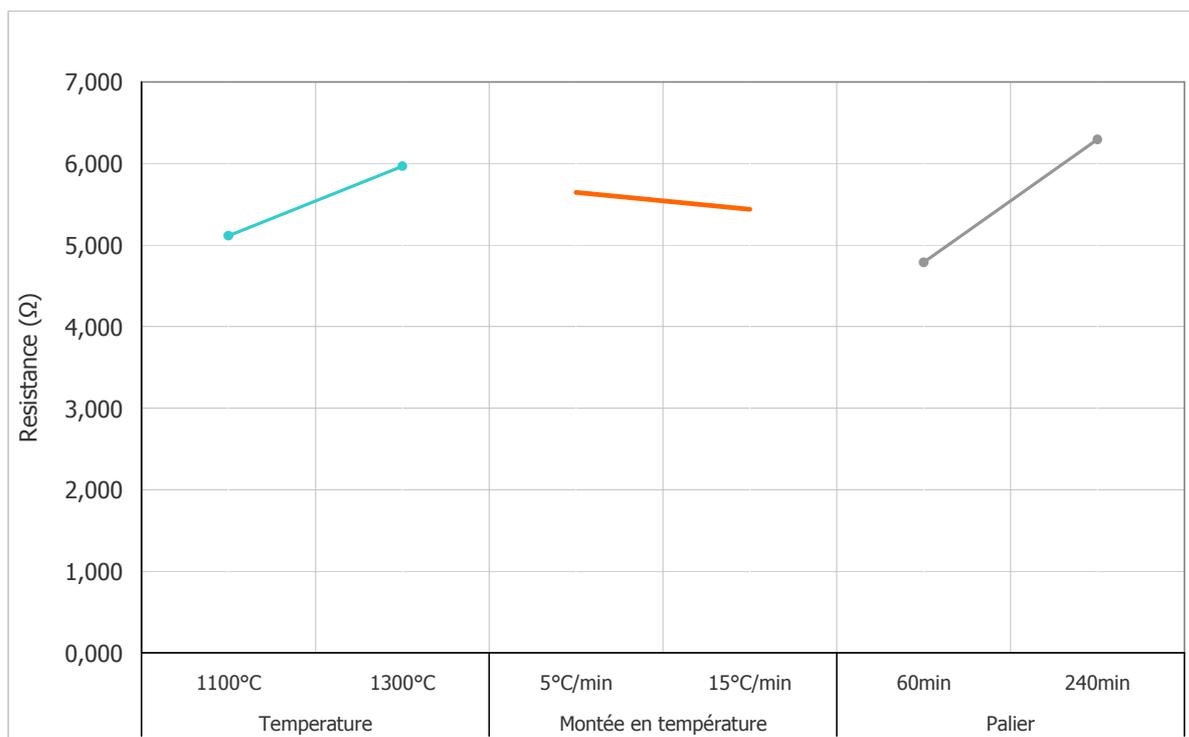


Figure 15– Influence des effets moyens sur la résistance de ELC -02

Ce graphique montre que la température et le palier ont un effet sur les valeurs de résistance. À la vue de ces résultats la résistance sera la plus faible pour une température maximale de 1100°C, une vitesse de montée en température de 15°C/min et un temps de palier de 60 minutes. Ces résultats sont similaires à ceux observés pour la composition ELC -01. Seule la vitesse de montée en température semble avoir un effet moins significatif que les autres effets principaux.

Afin d'affiner un peu ces résultats une méthode plus précise est utilisée, il s'agit de la méthode ANOVA détaillée dans les techniques expérimentales.

Tableau 13 : Méthode ANOVA sur la résistance pour ELC-02

	v (degrés de liberté)	P	Significatif
Total	15		
v	1	0,5583	NO
T	1	0,0347	SI
t	1	0,0020	SI
v*T	1	0,4205	NO
v*t	1	0,3755	NO
T*t	1	0,0000	SI
v*T*t	1	0,0443	NO
RESIDU	8		

Le tableau 13 montre les effets significatifs de plusieurs effets moyens tels que les effets principaux de la température maximale et le temps de palier ce qui appuie les résultats trouvés précédemment. De plus l'interaction entre la température maximale et le temps de palier serait également significatif. Contrairement à la composition ELC -01, cette nouvelle composition semble disposer d'une composition chimique plus homogène au sein de chaque échantillon. Enfin, l'interaction entre les trois effets pourrait être prise en compte puisqu'elle est légèrement inférieure à 0,05. Cependant, comme expliqué précédemment ceci peut être simplement dû au fait que notre utilisation de la méthode ANOVA n'est pas strictement rigoureuse du fait que les pastilles ont été cuites deux par deux pour un gain de temps lors des cuissons.

3.1.3. Composition ELC-03 :

Cette composition comporte 11,3 g de Sb_2O_3 et 188,7g d'oxyde d'étain SnO_2 comme indiqué dans le tableau 3. La quantité de Sb_2O_3 a presque été triplée par rapport à la composition ELC -01 et la quantité de PVA reste inchangée.

Pour la réalisation de cette poudre le procédé est identique au protocole explicité pour la composition ELC -01.

Dans la figure 16, la masse volumique apparente en sec et l'humidité de chaque échantillon sont représentées :

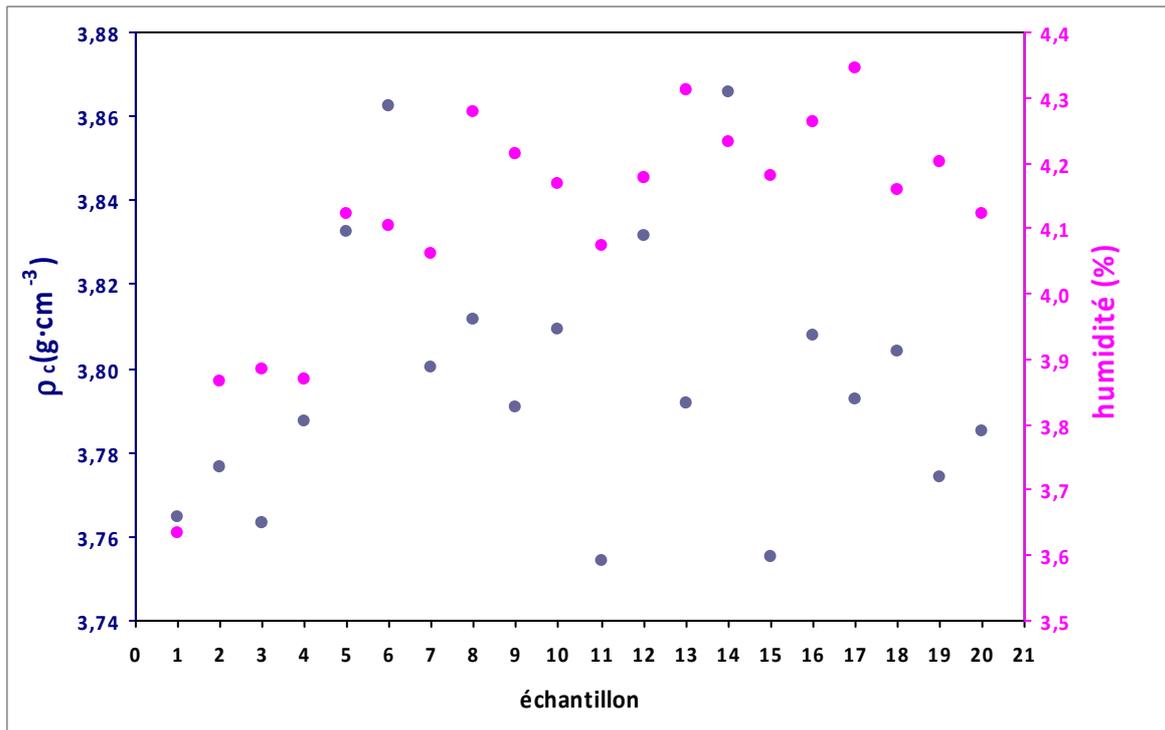


Figure 16 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque échantillon de ELC -03

Les valeurs de masse volumique apparente sont comprises entre 3.74 et 3.88 g.cm⁻³ et les valeurs d'humidité sont comprises entre 3.5 et 4.4%. Les valeurs pour ces différents échantillons sont relativement homogènes ce qui permet de supposer qu'aucune valeur n'est aberrante.

Par la suite, un graphique de fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne, tant pour l'humidité que pour la masse volumique apparente en sec, a été réalisé :

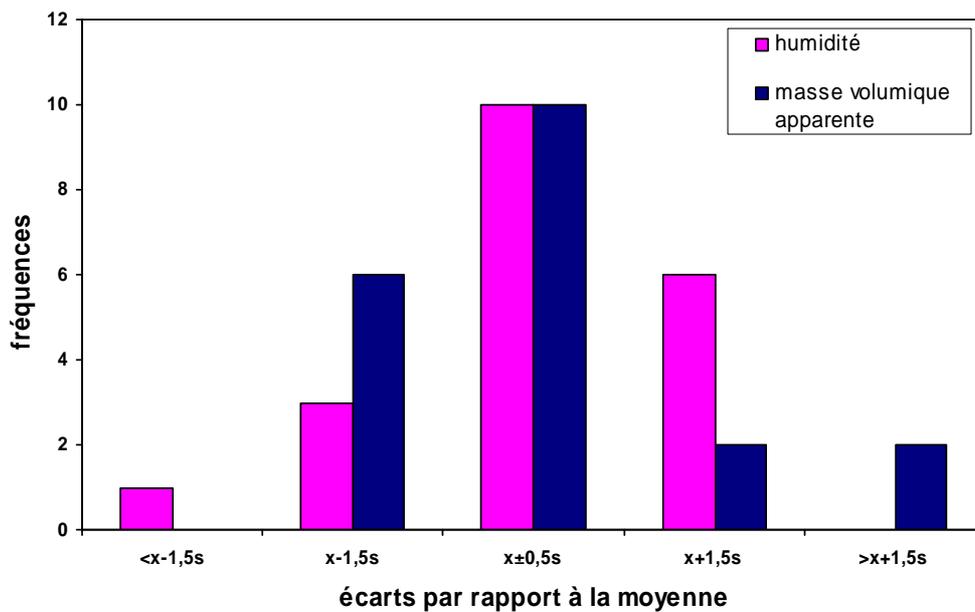


Figure 17 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -03

Ce graphique permet de confirmer le fait que les valeurs des échantillons ne sont pas aberrantes. En effet, aux extrémités du graphique la fréquence est très faible ce qui signifie que peu ou pas de valeurs sont situés au-delà de $x \pm 1,5s$. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de $x \pm 0,5s$. Cette information démontre une homogénéité des valeurs aussi bien pour l'humidité que pour la masse volumique apparente. Ainsi, le protocole mis en place pour la réalisation des échantillons est donc recevable.

Après s'être assuré de la validité du procédé de conception des pastilles, ces pastilles vont subir différents cycles de cuisson. Pour chaque cycle de cuisson, deux pastilles sont choisies, de sorte que l'écart de densité apparente soit le plus uniforme possible pour chaque cuisson. Le tableau 14 indique les cycles subis pour chaque pastille.

Tableau 14 : Cycles de cuisson de la composition ELC-03

	Vitesse de montée (°C/min)	T _{max} (°C)	Permanence (h)	ELC-03	
Cycle 01	15	1100	1	3-3	3-17
Cycle 02	5	1100	1	3-1	3-7
Cycle 03	15	1300	1	3-19	3-18
Cycle 04	5	1300	4	3-2	3-16
Cycle 05	5	1100	1	3-20	3-10
Cycle 06	5	1100	4	3-4	3-8
Cycle 07	15	1100	4	3-9	3-12
Cycle 08	15	1300	4	3-13	3-5

L'ordre dans les cycles de cuisson est établi de manière aléatoire.

Les valeurs des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente pour les différents paramètres ont été reportées dans la table suivante :

Tableau 15 : Effets moyens des facteurs sur la différence de densité apparente pour ELC-03

	vitesse de montée (°C/min)	T _{max} (°C)	palier (h)				
	v	T	t	v.T	v.t	T.t	v.T.t
Effets moyens	0,0085	0,0580	0,0112	0,0000	0,0147	0,0227	0,0001

À l'aide de la détermination des effets moyens on peut ainsi évaluer le rôle des différents facteurs sur le frittage de nos pastilles.

Un graphique représentant les effets moyens sur la densité apparente pour chaque effet principal du cycle de cuisson a été réalisé :

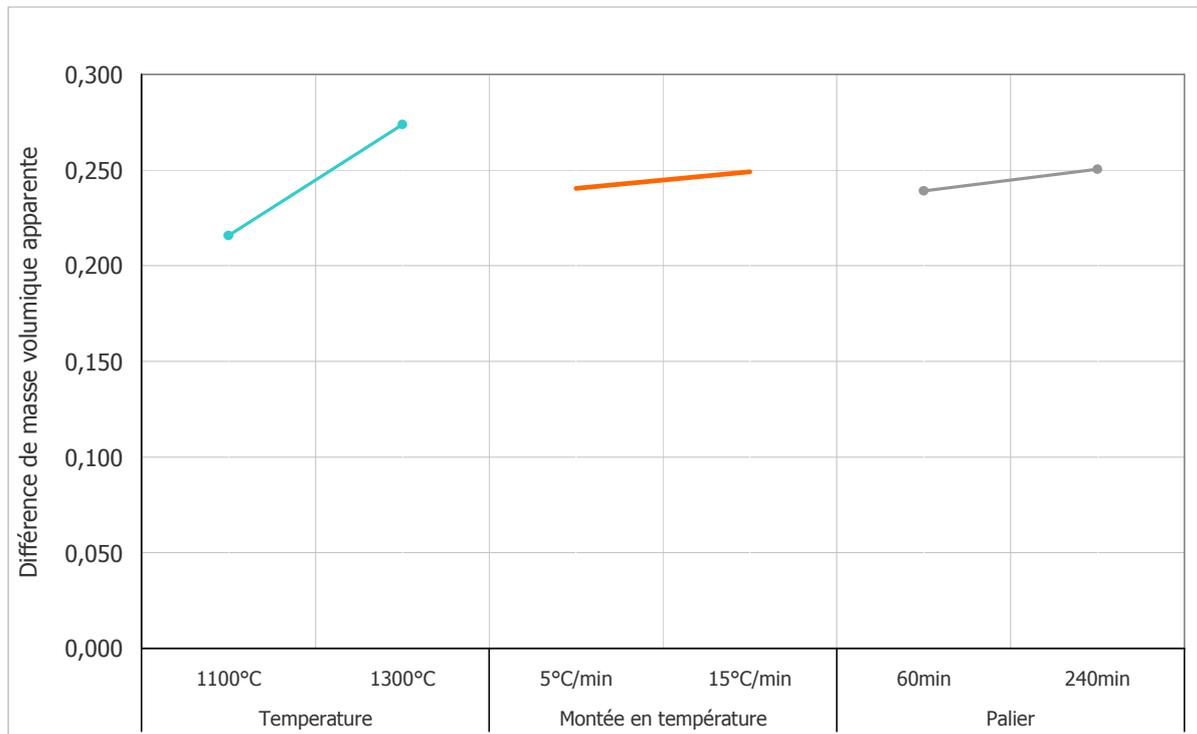


Figure 18– Influence des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente de ELC -03

Ce graphique confirme le fait que la température a l'effet le plus grand sur le frittage. Ainsi, le frittage sera meilleur pour une température plus proche de 1300°C comme pour les échantillons des compositions ELC -01 et ELC -02. Par ailleurs, la vitesse de montée en température et le palier ne semblent pas avoir un effet considérable sur le frittage.

Afin d'affiner un peu ces résultats une méthode plus précise est utilisée, il s'agit de la méthode ANOVA détaillée dans les techniques expérimentales.

Tableau 16 : Méthode ANOVA sur la différence de densité apparente pour ELC-03

	v (degrés de liberté)	P	Significatif
Total	15		
v	1	0,0122	SI
T	1	0,0000	SI
t	1	0,0029	SI
v*T	1	0,9875	NO
v*t	1	0,0005	SI
T*t	1	0,0000	SI
v*T*t	1	0,9792	NO
RESIDU	8		

Le tableau 16 montre l'effet significatif de la température et donc confirme ce qui est montré sur le graphique représentant l'influence des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente. Cependant, il faut noter aussi d'autres effets significatifs, notamment pour le temps de palier et les interactions entre le temps de palier et la température maximale. Cette constatation montre la limite de la méthode ANOVA pour le frittage de cette poudre. En effet, comme pour les compositions précédentes, les différences de densité entre les échantillons avant et après cuisson sont très faibles

ce qui indique un mauvais frittage des pastilles. Ainsi, ces légères variations de densité apparente ne permettent pas de juger de l'effet des paramètres des cycles de cuisson sur le frittage des pastilles.

Les valeurs des effets moyens sur la résistance pour les différents paramètres ont été reportées dans la table suivante :

Tableau 17 : Effets moyens des facteurs sur la résistance pour ELC-03

	vitesse de montée (°C/min)	Tmax (°C)	palier (h)				
	v	T	t	v.T	v.t	T.t	v.T.t
Effets moyens	-0,5950	0,3875	0,5950	-0,3325	-0,3250	2,2825	-0,5475

À l'aide de la détermination des effets moyens on peut ainsi évaluer le rôle des différents facteurs sur la résistance de nos pastilles.

Un graphique représentant les effets moyens sur la résistance pour chaque effet principal du cycle de cuisson a été réalisé :

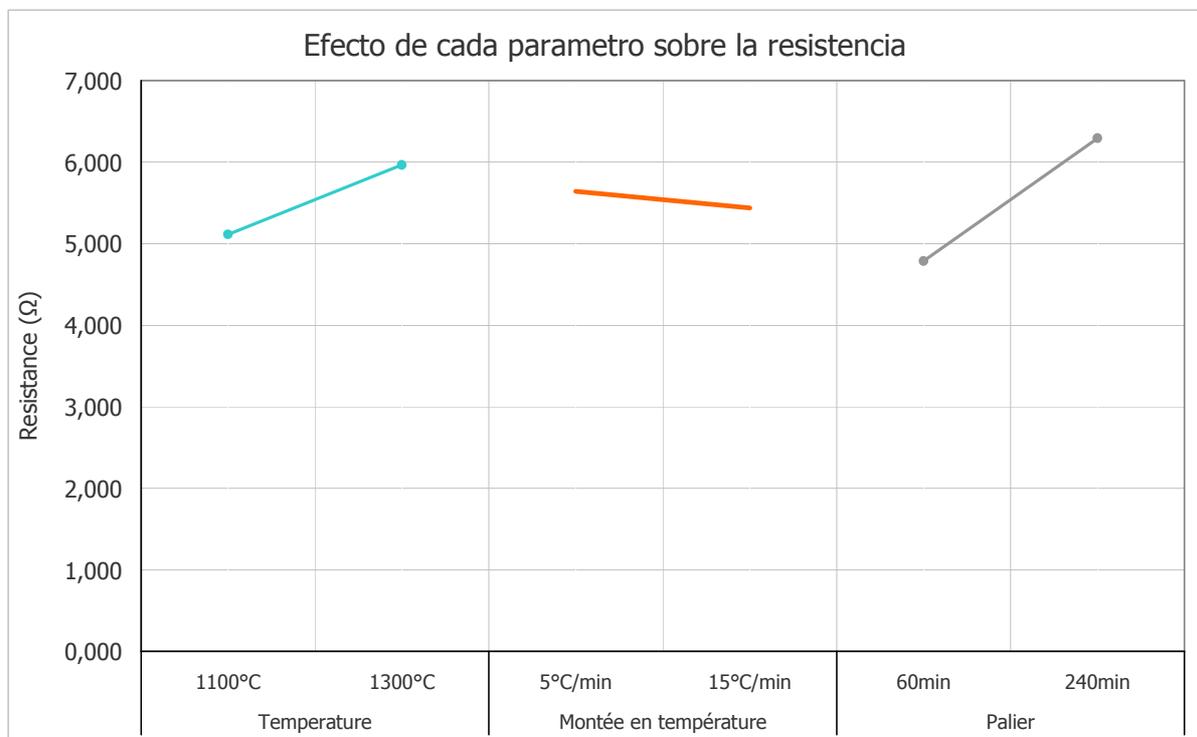


Figure 19– Influence des effets moyens sur la résistance de ELC-03

Ce graphique montre que la température et le palier ont un effet sur les valeurs de résistance. À la vue de ces résultats la résistance sera la plus faible pour une température maximale de 1100°C, une vitesse de montée en température de 15°C/min et un temps de palier de 60 minutes. Ces résultats sont similaires à ceux observés pour les compositions ELC -01 et ELC -02. Seule la vitesse de montée en température semble avoir un effet moins significatif que les autres effets principaux.

Afin d'affiner un peu ces résultats une méthode plus précise est utilisée, il s'agit de la méthode ANOVA détaillée dans les techniques expérimentales.

Tableau 18 : Méthode ANOVA sur la résistance pour ELC-03

	v (degrés de liberté)	P	Significatif
Total	15		
v	1	0,1284	NO
T	1	0,3015	NO
t	1	0,1284	NO
v*T	1	0,3710	NO
v*t	1	0,3814	NO
T*t	1	0,0002	SI
v*T*t	1	0,1573	NO
RESIDU	8		

Le tableau 18 montre l'effet significatif de l'interaction entre la température maximale et le temps de palier comme pour la composition ELC -02. De façon surprenante, les effets principaux ne jouent pas un rôle prépondérant pour cette composition. La méthode ANOVA montre alors que la précision qu'elle apporte permet de mieux comprendre les phénomènes à la base des variations des valeurs de résistance. Elle contredit ici ce qui a été supposé à partir du graphique représentant les effets moyens sur la résistance.

3.1.4. Conclusion sur les compositions ELC -01, ELC -02 et ELC-03 :

Dans chacun de ces compositions, la teneur en Sb_2O_3 est distincte avec la plus faible teneur pour ELC -01 et la plus forte pour ELC -03. Les répartitions en humidité et en masse volumique apparente avant cuisson sont acceptables. En effet, la répartition des valeurs des échantillons pour ces deux paramètres semble être homogène et donc la méthode de préparation des échantillons est valide. Par ailleurs, Le frittage des échantillons n'est pas concluant. En effet, la différence de densité apparente avant et après cuisson est très faible ce qui indique un mauvais frittage. De ce fait, les variations des paramètres des cycles de cuisson ne vont que peu influencer sur le frittage, bien que la température semble être un des effets dominant.

En revanche, les valeurs de résistance sont variables et les paramètres des cycles de cuisson jouent un rôle prépondérant. La valeur de résistance souhaitée serait la plus faible possible. Or, les trois compositions chimiques fournissent un résultat identique avec le tracé des effets moyens qui est que la résistance sera la plus faible pour une température maximale de 1100°C, une vitesse de montée en température de 15°C/min et un temps de palier de 60 minutes. Cependant, la méthode ANOVA a également relevé que l'effet de la montée en température n'est pas significatif.

A l'aide de ces différentes informations, deux nouveaux cycles de cuisson ont été réalisé afin de compléter notre étude sur ces compositions.

3.1.5. Cycles de cuisson additionnels

Deux cycles de cuisson additionnels ont été effectués chacun sur deux pastilles de chacune des compositions chimique. Le premier cycle a une température maximale de 1100°C et un palier de 8h,

le second cycle a une température maximale de 1200°C et un temps de palier de 4h. La vitesse de montée en température est de 15°C/min et est la même pour ces deux cycles

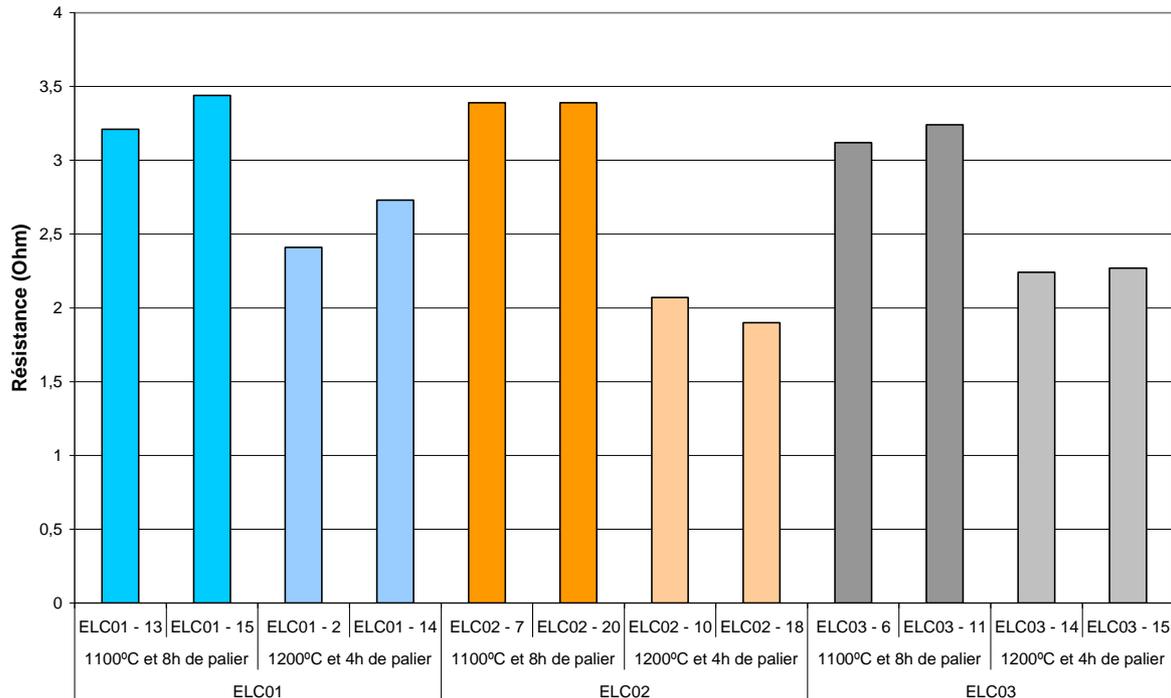


Figure 20– Valeur des résistances des trois compositions pour les 2 cycles additionnels

La figure 20 représente les valeurs des résistances obtenues pour chacune des compositions pour les deux cycles additionnels. La première remarque est la diminution des valeurs de résistance entre les deux cycles qu'importe la composition. En effet pour ELC -01 la résistance passe de 3,5 Ω à 2,5 Ω, pour ELC -02 elle diminue de 3,5 Ω à environ 2 Ω, enfin pour ELC -03 elle change de 3 Ω à 2,2 Ω. Le cycle ayant pour température maximale 1200°C et 4h de palier fournit la résistance la plus faible. Par ailleurs, la différence de résistance entre les compositions est très faible. Ainsi, pour la suite des expériences, la concentration la plus faible en antimoine sera utilisée puisque c'est un produit chimique relativement coûteux et que son introduction en forte proportion n'apporte pas des résultats suffisamment significatifs.

3.2. Oxyde d'étain SnO_2 dopé avec de l'antimoine Sb_2O_3 et du Bismuth Bi_2O_3

Deux compositions contenant de l'oxyde d'étain (SnO_2) dopé avec de l'antimoine (Sb_2O_3) et du bismuth Bi_2O_3 ont été réalisées. Le tableau 19 indique la composition chimique de chacune des poudres.

Tableau 19 : Description des compositions ELC-04 ELC -05

		ELC-04	ELC-05
		(g)	(g)
SnO_2	Quimialmel	193,2	190.2
Sb_2O_3	AlfaAe sar	3,8	3.8
Bi_2O_3	Fluka	3.0	6.0
PVA	Mowiol 4-88	1,6	1,6
H_2O		250	250

Lors de l'analyse précédente, le frittage n'était pas concluant en présence uniquement d'antimoine Sb_2O_3 . L'ajout de bismuth Bi_2O_3 devrait permettre d'améliorer le frittage des échantillons. Cependant, le but sera de parvenir à conserver une résistance relativement faible de l'ordre de la dizaine d'ohms tout en améliorant le frittage.

Ces deux compositions seront étudiées simultanément puisque les trois paramètres qui jouent le rôle d'effets principaux sont : la température maximale, le temps de palier et la concentration en bismuth.

3.2.1. Composition ELC-04 :

Cette composition comporte 3.8g de Sb_2O_3 3.0g de Bi_2O_3 et 193,2g d'oxyde d'étain SnO_2 comme indiqué dans le tableau 19. La quantité de PVA reste inchangée comme dans les anciennes compositions.

Pour la réalisation de cette poudre le procédé est identique au protocole explicité pour la composition ELC -01.

Dans la figure 21, la masse volumique apparente en sec et l'humidité de chaque échantillon sont représentées :

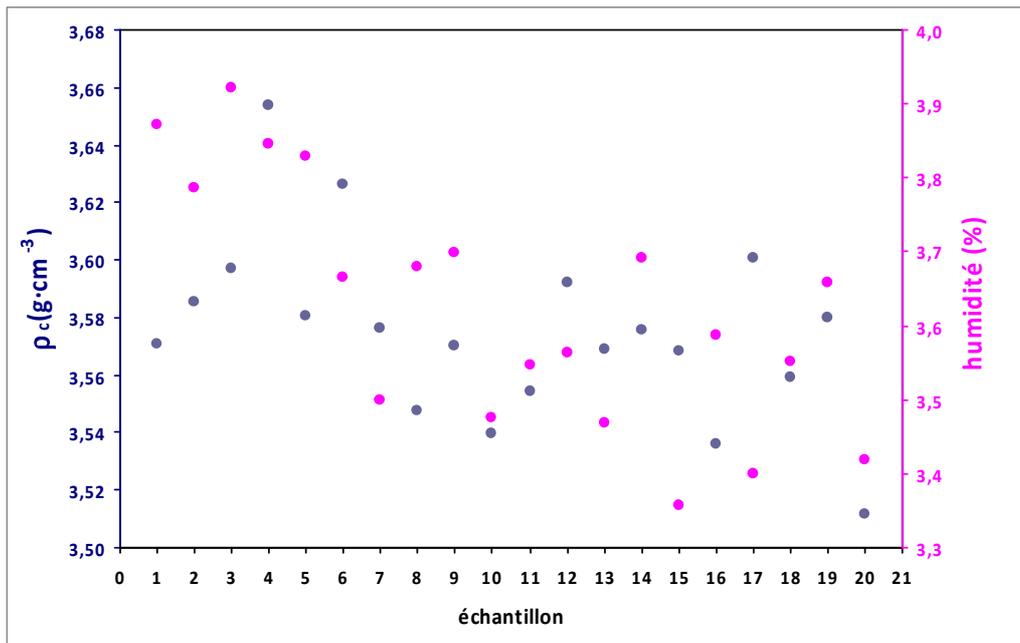


Figure 21 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque échantillon de ELC -04

Les valeurs de masse volumique apparente sont comprises entre 3.50 et 3.68 g.cm⁻³ et les valeurs d'humidité sont comprises entre 3.3 et 4.0%. Les valeurs pour ces différents échantillons sont relativement homogènes ce qui permet de supposer qu'aucune valeur n'est aberrante.

Par la suite, un graphique de fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne, tant pour l'humidité que pour la masse volumique apparente, a été réalisé :

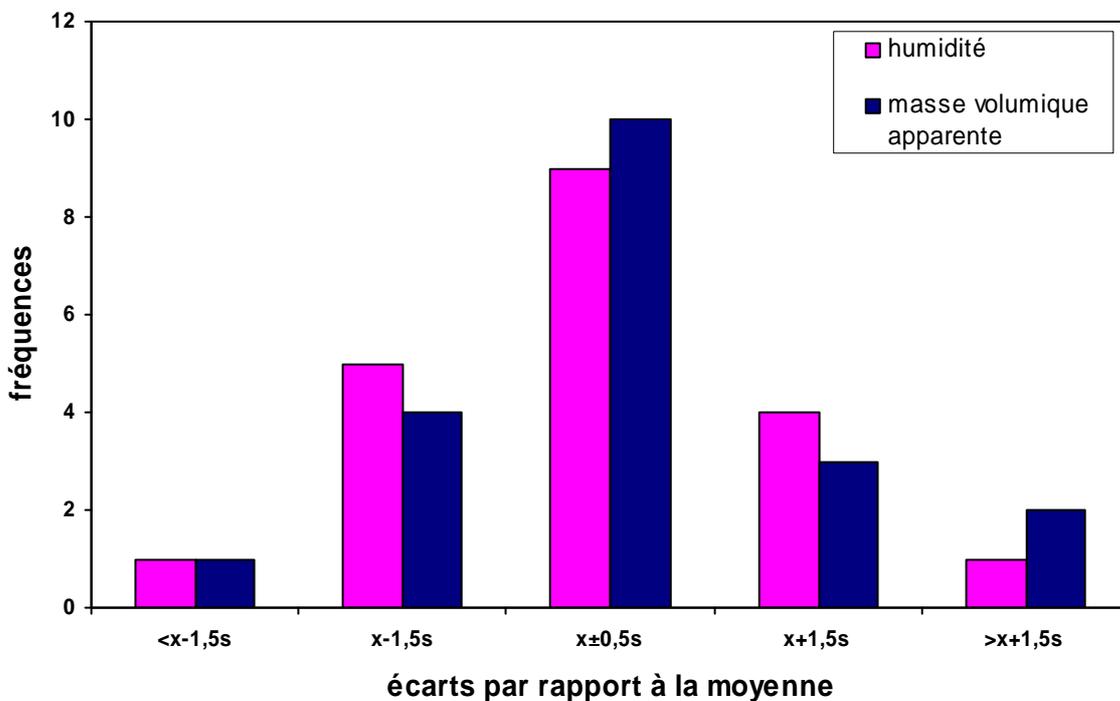


Figure 22 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -04

Ce graphique permet de confirmer le fait que les valeurs des échantillons ne sont pas aberrantes. En effet, aux extrémités du graphique la fréquence est très faible ce qui signifie que peu ou pas de valeurs sont situés au-delà de $x \pm 1,5s$. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de $x \pm 0,5s$. Cette information démontre une homogénéité des valeurs aussi bien pour l'humidité que pour la masse volumique apparente. Ainsi, le protocole mis en place pour la réalisation des échantillons est donc recevable.

Après s'être assuré de la validité du procédé de conception des pastilles, ces pastilles vont subir différents cycles de cuisson. Pour chaque cycle de cuisson, deux pastilles sont choisies, de sorte que l'écart de densité apparente soit le plus uniforme possible pour chaque cuisson. Le tableau 20 indique les cycles subis pour chaque pastille.

Tableau 20 : Cycles de cuisson de la composition ELC-04

	Vitesse de montée (°C /min)	T _{max} (°C)	Permanence (h)	ELC-04	
Cycle 01	15	1300	1	4-1	4-18
Cycle 02	15	1100	4	4-14	4-15
Cycle 03	15	1300	4	4-7	4-13
Cycle 04	15	1100	1	4-9	4-19

L'ordre dans les cycles de cuisson est établi de manière aléatoire.

Après avoir décrit la composition ELC -05, le calcul des effets principaux sera effectué.

3.2.2. Composition ELC-05 :

Cette composition comporte 3.8g de Sb_2O_3 , 6.0g de Bi_2O_3 et 190,2g d'oxyde d'étain SnO_2 comme indiqué dans le tableau 19. La quantité de PVA reste inchangée comme dans les anciennes compositions.

Pour la réalisation de cette poudre le procédé est identique au protocole explicité pour la composition ELC -01.

Dans la figure 23, la masse volumique apparente en sec et l'humidité de chaque échantillon sont représentées :

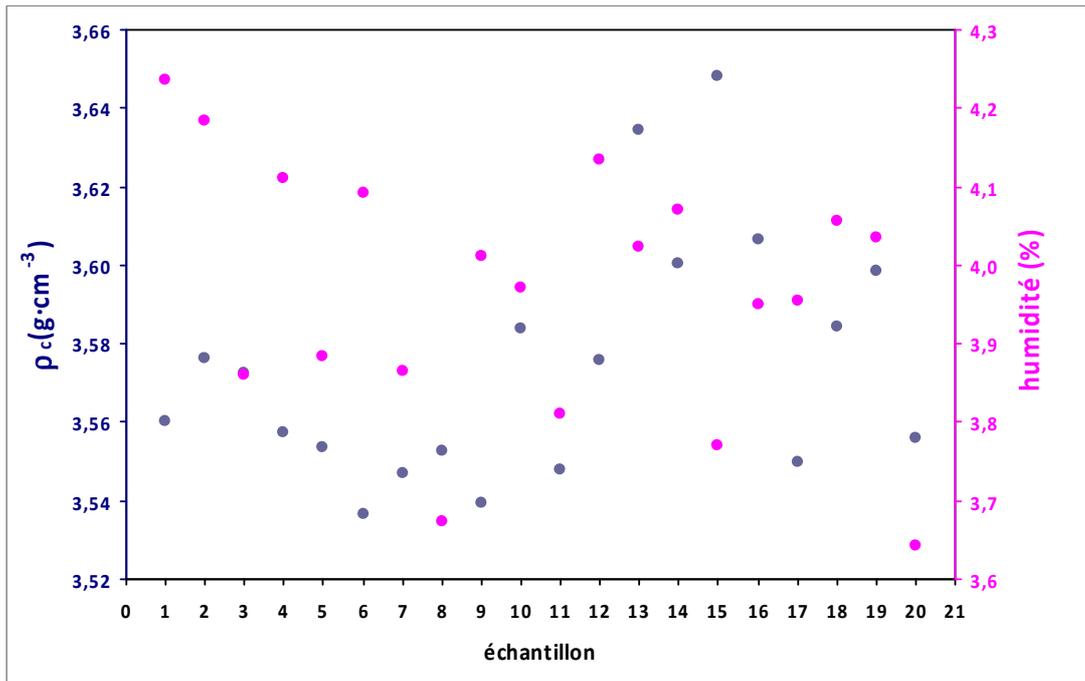


Figure 23 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque échantillon de ELC -05

Les valeurs de masse volumique apparente sont comprises entre 3.52 et 3.66 g.cm⁻³ et les valeurs d'humidité sont comprises entre 3.6 et 4.3%. Les valeurs pour ces différents échantillons sont relativement homogènes ce qui permet de supposer qu'aucune valeur n'est aberrante.

Par la suite, un graphique de fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne, tant pour l'humidité que pour la masse volumique apparente, a été réalisé :

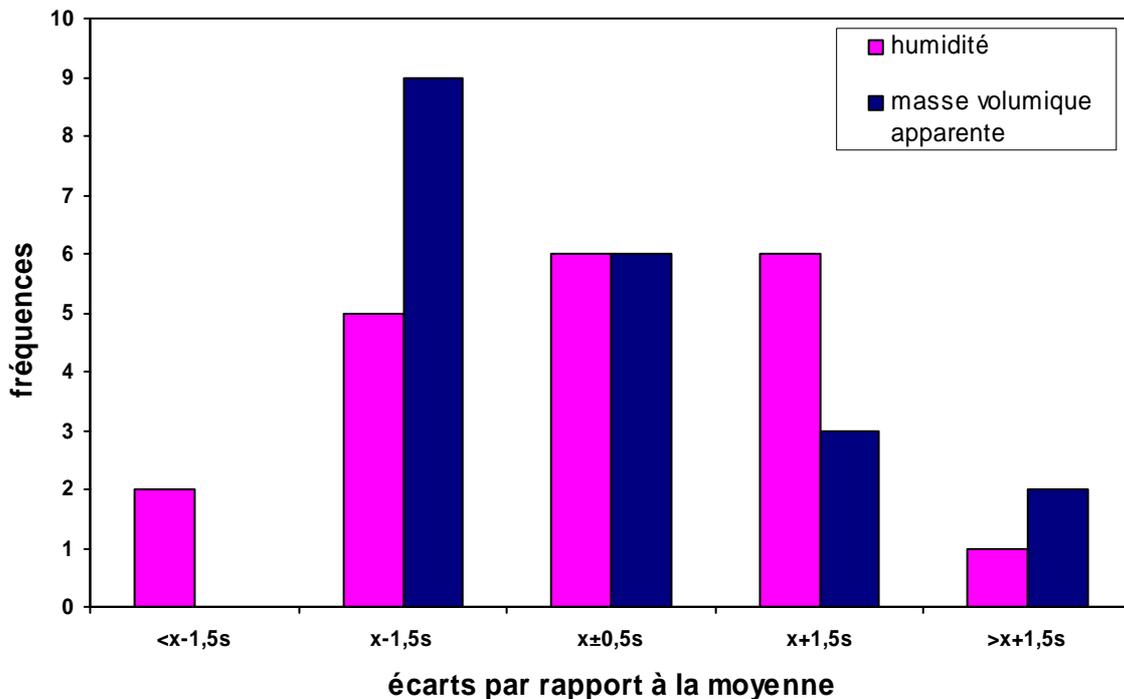


Figure 24 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -05

Ce graphique permet de confirmer le fait que les valeurs des échantillons ne sont pas aberrantes. En effet, aux extrémités du graphique la fréquence est très faible ce qui signifie que peu ou pas de valeurs sont situés au-delà de $x \pm 1,5s$. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de $x \pm 0,5s$. Cette information démontre une homogénéité des valeurs aussi bien pour l'humidité que pour la masse volumique apparente. Ainsi, le protocole mis en place pour la réalisation des échantillons est donc recevable.

Après s'être assuré de la validité du procédé de conception des pastilles, ces pastilles vont subir différents cycles de cuisson. Pour chaque cycle de cuisson, deux pastilles sont choisies, de sorte que l'écart de densité apparente soit le plus uniforme possible pour chaque cuisson. Le tableau 21 indique les cycles subis pour chaque pastille.

Tableau 21 : Cycles de cuisson de la composition ELC-05

	Vitesse de montée (°C/min)	T _{max} (°C)	Permanence (h)	ELC-05	
Cycle 01	15	1300	1	5-12	5-20
Cycle 02	15	1100	4	5-2	5-4
Cycle 03	15	1300	4	5-1	5-10
Cycle 04	15	1100	1	5-3	5-18

L'ordre dans les cycles de cuisson est établi de manière aléatoire.

3.2.3. Détermination des effets moyens des compositions ELC -04 et ELC -05

Le paramètre de montée en température est constant à 15°C/min. A présent dans les effets principaux on retrouve la masse de Bismuth Bi₂O₃, ainsi que la température maximale et le temps de palier.

Les valeurs des effets moyens sur la résistance pour les différents paramètres ont été reportées dans la table suivante :

Tableau 22 : Effets moyens des facteurs sur la résistance pour ELC-04 et ELC -05

	masse de Bismuth (g)	Tmax (°C)	palier (h)				
	m	T	t	m.T	m.t	T.t	m.T.t
Effets moyens	402,2750	88,4550	-11,8950	96,3825	15,6175	120,9325	91,9300

À l'aide de la détermination des effets moyens on peut ainsi évaluer le rôle des différents facteurs sur la résistance de nos pastilles.

Un graphique représentant les effets moyens sur la résistance pour chaque effet principal du cycle de cuisson a été réalisé :

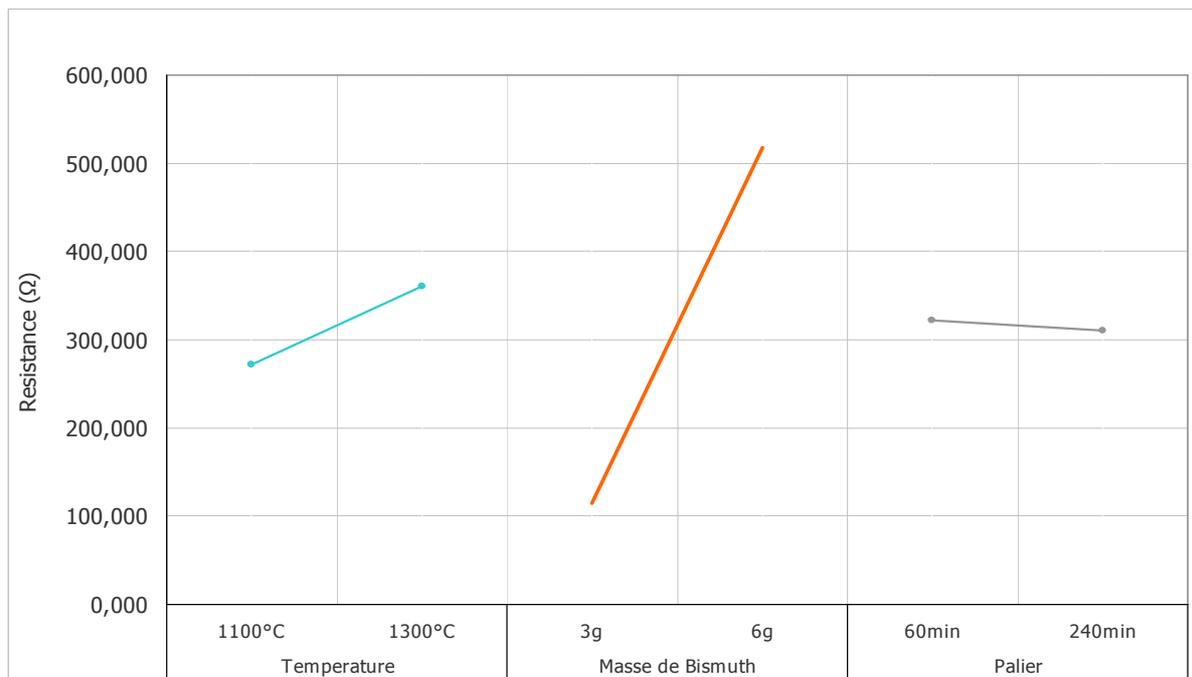


Figure 25 – Influence des effets moyens sur la résistance de ELC -04 et ELC -05

Ce graphique montre que la masse en bismuth a un rôle primordial sur les valeurs de résistance. Par ailleurs, la température maximale semble également avoir une influence conséquente. À la vue de ces résultats la résistance sera la plus faible pour une température maximale de 1100°C, une masse de bismuth de 3g.

Afin d'affiner un peu ces résultats une méthode plus précise est utilisée, il s'agit de la méthode ANOVA détaillée dans les techniques expérimentales.

Tableau 23 : Méthode ANOVA sur la résistance pour ELC-04 et ELC -05

	v (degrés de liberté)	P	Significatif
Total	15		
m	1	0,000	SI
T	1	0,095	NO
t	1	0,806	NO
m.T	1	0,073	NO
m.t	1	0,747	NO
T.t	1	0,032	SI
m.T.t	1	0,085	NO
RESIDU	8		

Le tableau 23 montre l'effet significatif de l'interaction entre la température maximale et le temps de palier comme pour les compositions ELC -02 et ELC -03. L'effet principal provenant de la masse de bismuth introduit joue un rôle majeur. Cependant la température n'est un pas effet principal à tenir en compte d'après les résultats de la table ANOVA. La méthode ANOVA montre alors que la précision qu'elle apporte permet de mieux comprendre les phénomènes à la base des variations des valeurs de résistance. Elle contredit ici ce qui a été supposé à partir du graphique représentant les effets moyens sur la résistance.

3.2.4. Conclusion sur les compositions ELC -04 et ELC -05

Dans chacun de ces compositions, la teneur en Sb_2O_3 est constante et la teneur en bismuth Bi_2O_3 est plus faible pour ELC -04 et donc est plus forte pour ELC -05. Les répartitions en humidité et en masse volumique apparente avant cuisson sont acceptables. En effet, la répartition des valeurs des échantillons pour ces deux paramètres semble être homogène et donc la méthode de préparation des échantillons est valide. Par ailleurs, Le frittage des échantillons n'est pas concluant. En effet, la différence de densité apparente avant et après cuisson est très faible ce qui indique un mauvais frittage. De ce fait, l'ajout de bismuth n'a pas apporté l'effet escompté et les résultats obtenus ne permettent pas de faire un tracé des effets moyens correct.

Pour ce qui est des valeurs de résistance, elles sont plus élevées que celles rencontrées sans présence de bismuth qui étaient de l'ordre de la dizaine d'ohms tandis qu'il y a plusieurs centaines de ohms à présent.

Pour conclure, la présence de bismuth n'améliorant pas le frittage et détériorant la résistance, il sera inutile d'en introduire dans les compositions suivantes.

Par la suite, une nouvelle composition similaire à ELC -01 sera établie mais cette fois avec l'antimoine Sb_2O_3 présent sous forme colloïdale (sous forme de nanoparticules).

3.3. Oxyde d'étain SnO_2 dopé avec de l'antimoine Sb_2O_3 en suspension colloïdale

3.3.1. Composition ELC -06

Une nouvelle composition contenant de l'oxyde d'étain (SnO_2) dopé avec de l'antimoine (Sb_2O_3) a été réalisée. Cependant cette fois ci l'antimoine (Sb_2O_3) se trouve sous forme colloïdale et donc avec des particules nanométriques. Le tableau 24 indique la composition chimique :

Tableau 24 : Description des compositions ELC-06

		ELC-06
		(g)
SnO_2	Quimialmel	196,2
Sb_2O_3	AlfaAe sar	9,3 (mL)
PVA	Mowiol 4-88	1,6
H_2O		250

Cette composition a pour but d'étudier l'influence de la taille des particules du dopant sur la résistance et l'homogénéité au sein de notre échantillon.

Pour la réalisation de cette poudre le procédé est identique au protocole explicité pour la composition ELC -01.

Dans la figure 26, la masse volumique apparente en sec et l'humidité de chaque échantillon sont représentées :

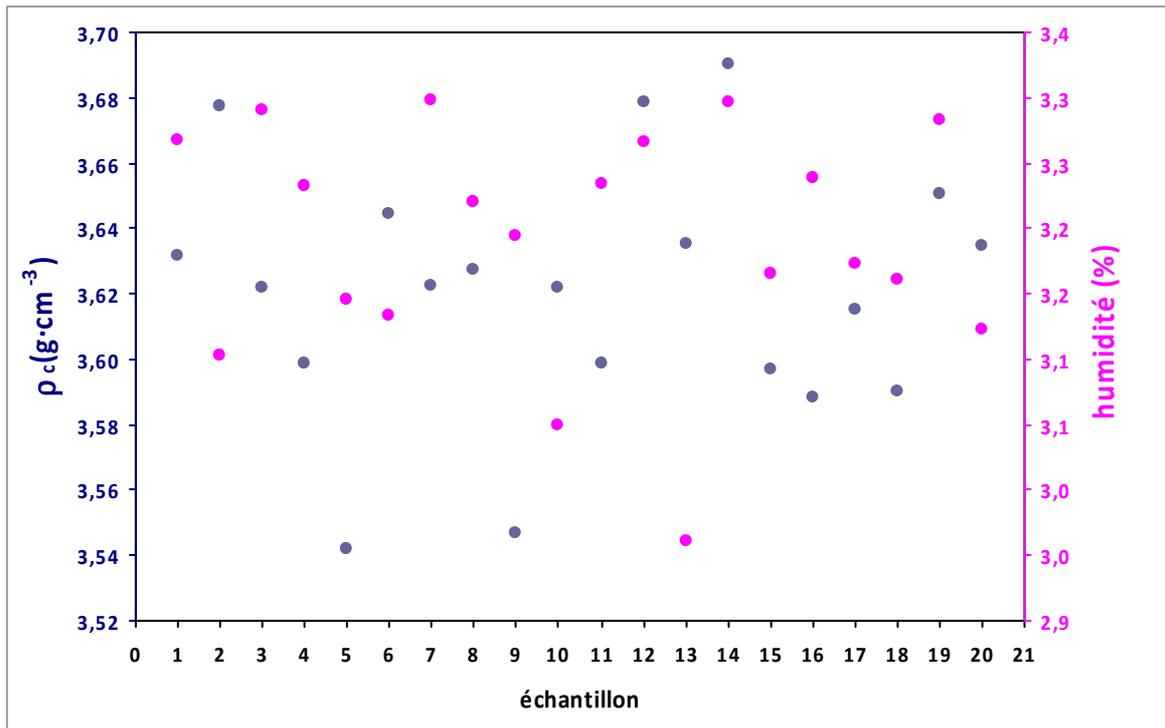


Figure 26 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque échantillon de ELC -06

Les valeurs de masse volumique apparente sont comprises entre 3,52 et 3,70 g.cm⁻³ et les valeurs d'humidité sont comprises entre 2,9 et 3,4%. Les valeurs pour ces différents échantillons sont relativement homogènes ce qui permet de supposer qu'aucune valeur n'est aberrante.

Par la suite, un graphique de fréquences en fonction des écarts par rapport à la moyenne, tant pour l'humidité que pour la masse volumique apparente en sec, a été réalisé :

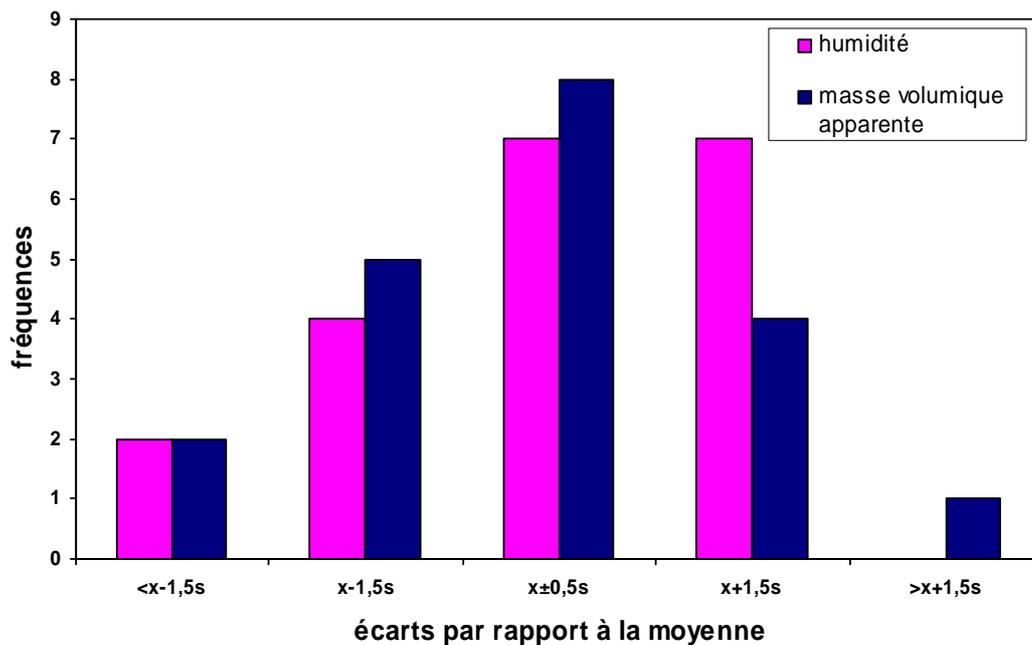


Figure 27 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -06

Ce graphique permet de confirmer le fait que les valeurs des échantillons ne sont pas aberrantes. En effet, aux extrémités du graphique la fréquence est très faible ce qui signifie que peu ou pas de valeurs sont situés au-delà de $x \pm 1,5s$. De plus, la forme logarithmique du graphique montre une concentration des valeurs autour de $x \pm 0,5s$. Cette information démontre une homogénéité des valeurs aussi bien pour l'humidité que pour la masse volumique apparente. Ainsi, le protocole mis en place pour la réalisation des échantillons est donc recevable.

Après s'être assuré de la validité du procédé de conception des pastilles, ces pastilles vont subir différents cycles de cuisson. Pour chaque cycle de cuisson, deux pastilles sont choisies, de sorte que l'écart de densité apparente soit le plus uniforme possible pour chaque cuisson. Le tableau 20 indique les cycles subis pour chaque pastille.

Tableau 25 : Cycles de cuisson de la composition ELC-06

	Vitesse de montée (°C /min)	T _{max} (°C)	Permanence (h)	ELC-06	
Cycle 01	15	1300	1	6-4	6-10
Cycle 02	15	1100	4	6-11	6-7
Cycle 03	15	1300	4	6-17	6-8
Cycle 04	15	1100	1	6-1	6-3
Cycle 05	15	1200	1	6-5	6-20
Cycle 06	15	1200	4	6-9	6-13

L'ordre dans les cycles de cuisson est établi de manière aléatoire.

3.3.2. Comparaison des résultats entre la composition ELC -01 et la composition ELC -06

La composition ELC -06 se rapproche le plus de la composition ELC -01 puisqu'elle contient 9,3 mL de solution d'antimoine colloïdale dont environ 30% de particules d'antimoine au sein de cette suspension. Ainsi la comparaison entre ces deux compositions pourra déterminer l'effet de particules nanométriques au sein de la composition chimique.

Le graphique suivant montre les différentes valeurs de résistance obtenues pour la composition ELC -06 en comparaison avec les valeurs obtenues pour les mêmes cycles avec la composition ELC -01.

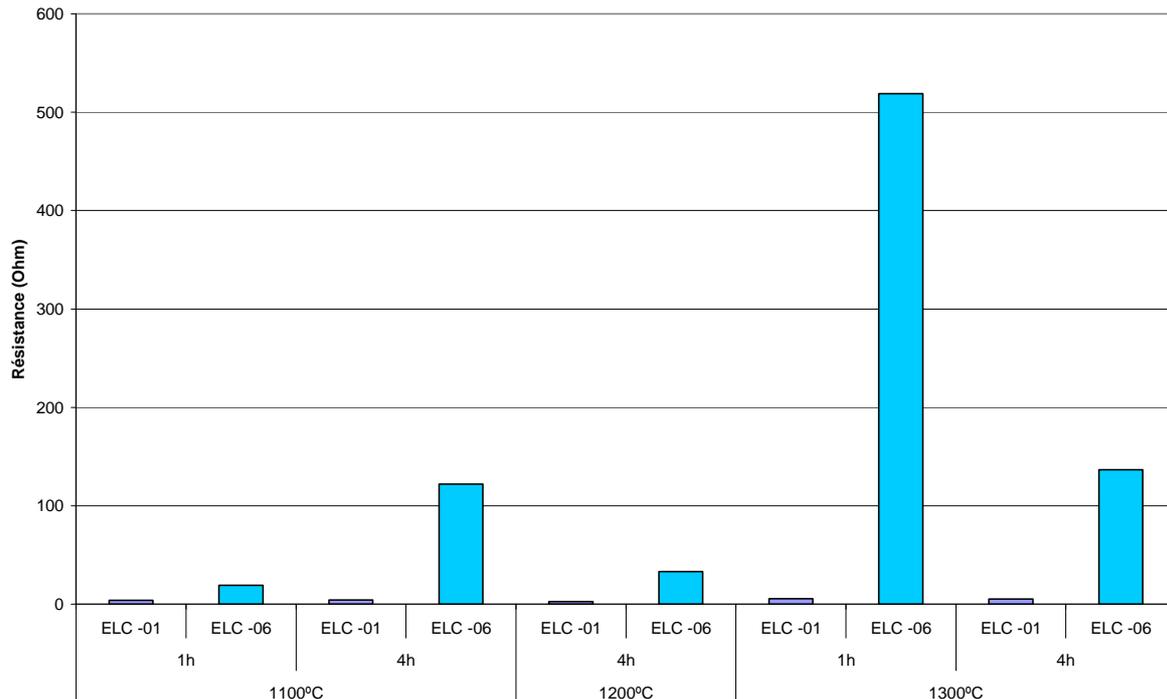


Figure 28 – Comparaison des valeurs de résistance entre la composition ELC -01 et la composition ELC -06

Pour les mêmes cycles de cuisson la composition ELC -06 dispose toujours d’une résistance parfois bien supérieure à celle rencontrée pour la composition ELC -01. De plus, l’homogénéité au sein de l’échantillon n’est pas nécessairement meilleure. En effet, les valeurs de résistances mesurées pour les échantillons ELC -06 disposent d’un écart type conséquent. Par ailleurs, deux cycles de cuissons (à un température maximale de 1100°C et un palier de 1h et à une température de 1200°C et un palier de 4h) ont des valeurs bien plus proches entre les deux différents échantillons.

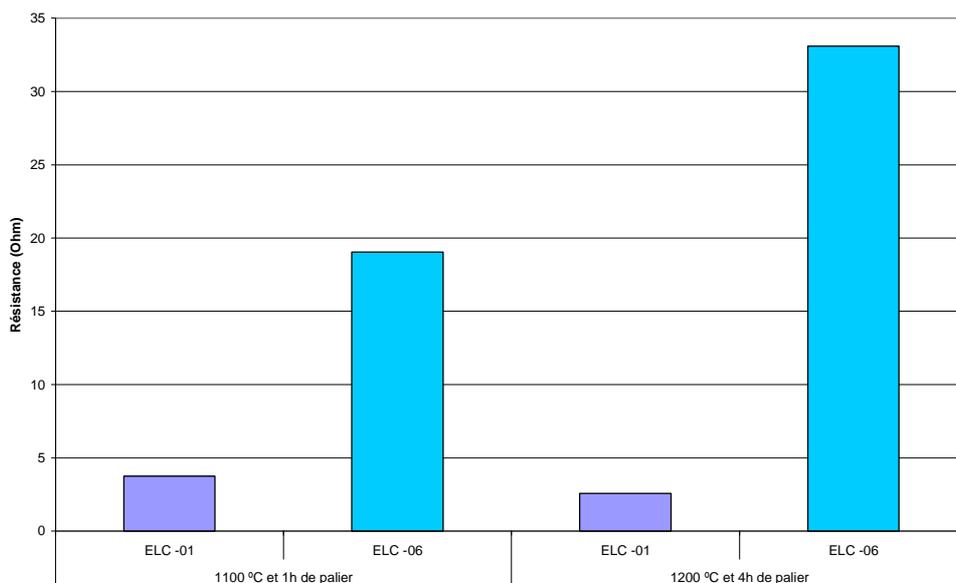


Figure 29 – Comparaison des valeurs de résistance les plus faibles entre la composition ELC -01 et la composition ELC -06

Dans la figure ci-dessus, pour un cycle de cuisson de 1h de palier et une température maximale de 1100°C la résistance de ELC -01 avoisine les 4 Ω et celle de ELC -06 est à environ 20 Ω . Pour un cycle de cuisson de 4h de palier et une température maximale de 1300°C la résistance de ELC -01 avoisine les 2.5 Ω et celle de ELC -06 est à environ 33 Ω . De façon pragmatique, les valeurs résistance de ELC-01 sont toujours plus faibles donc cette composition a une meilleure conductivité. Cependant, pour des cycles de cuisson appropriés les valeurs de résistance de la composition ELC -06 sont également très basses.

3.3.3. Conclusion sur la composition ELC -06

Les nanoparticules d'antimoine en solution colloïdale ne semblent pas jouer un rôle primordial sur les valeurs de résistance. En effet, avec l'antimoine sous forme de poudre utilisé dans la composition ELC -01 les valeurs de résistances pour des cycles de cuisson équivalents étaient meilleures. De surcroît, les différentes valeurs de résistance relevées pour chaque échantillon n'ont pas un écart type plus faible pour la composition ELC -06. Cela signifie que le rôle recherché avec des nanoparticules d'antimoine n'a pas été rempli. Effectivement, on aurait pu s'attendre à une meilleure homogénéité au sein de l'échantillon ce qui ne semble pas être le cas.

Par ailleurs, il faudrait essayer une composition avec un taux plus élevé en solution d'antimoine colloïdale afin de disposer de davantage de données pour connaître le réel effet des nanoparticules au sein de la composition.

4. Conclusion

Lors de ce projet, une étude de la conductivité de l'oxyde d'étain dopé a été réalisée. Dans un premier temps, la répétabilité et la reproductibilité du processus de fabrication des échantillons a été vérifiée. Tout au long du projet, les cycles de cuissons et leurs effets sur les valeurs de résistances ont été évalués. Ainsi les paramètres primordiaux influant sur les valeurs finales des résistances ont pu être déterminés.

Dans une première partie l'ajout d'antimoine comme dopant sous forme de poudre dans diverses concentrations a été effectué. L'analyse des résultats a donné une résistance très bonne pour une concentration en antimoine relativement faible. Cependant, le frittage n'était pas concluant. Par ailleurs, le rôle de la température maximale et du temps de palier sont très importants pour les valeurs de résistances finales.

Afin de remédier aux problèmes rencontrés lors du frittage, l'ajout d'un second dopant sensé améliorer le frittage (le bismuth B_2O_3) a été effectué. Malheureusement, ce dopant altère la résistance de l'échantillon sans pour autant améliorer de façon significative le frittage. Ainsi, la composition avec les deux dopants, antimoine et bismuth, n'a pas abouti aux résultats escomptés.

Enfin, l'influence de la taille des particules dans la composition chimique a été étudiée grâce à l'ajout d'une solution d'antimoine colloïdale. Les valeurs de résistance étaient plus élevées avec des particules nanométriques. Cela signifie que la conductivité sera moins bonne avec la solution colloïdale. Cependant, il faudrait effectuer des études complémentaires avec un taux d'antimoine en solution colloïdale plus élevé afin de pouvoir en tirer des conclusions plus précises.

Finalement, dans cette étude, la résistance du dioxyde d'étain a bien été diminuée grâce à la présence de dopants. Pour poursuivre cette étude, il faudrait détenir les informations sur la composition chimique ce qui pourra être réalisé via une étude au microscope électronique à balayage et une étude de diffraction des rayons X.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon superviseur du travail final de master, Monsieur Sergio Mestre Beltrán, qui a su répondre à toutes mes interrogations et pour toutes ses heures consacrées lors de ce travail d'investigation. De plus, je souhaite remercier Madame Lorente-Ayza qui m'a accompagné tout au long de ce projet et qui a su expliciter les différentes expérimentations réalisées. Enfin, je souhaite remercier ma tutrice Ana Gozalbo Nebot et l'ensemble du personnel de l'Institut de Technologie Céramique (ITC) qui m'ont aidé lors de ce projet.

Table des illustrations

Figure 1 – Balance infrarouge	6
Figure 2 – Moule utilisé pour le pressage	
Figure 3 – Presse manuelle	6
Figure 4 – Pictogrammes d’information sur le mercure	7
Figure 5 : Balance et système d’immersion des échantillons dans le mercure	7
Figure 6 – Four HC5	8
Figure 7 – Dispositif de mesure des résistances	8
Tableau 1 : Codage des effets moyens des facteurs	9
Tableau 2 : Codage des effets moyens des facteurs et des interactions entre les facteurs	9
Tableau 3 : Description des compositions ELC-01 ELC -02 ELC -03	12
Figure 8 – Distribution de la densité apparente en sec et de l’humidité de chaque échantillon de ELC -01.....	13
Figure 9 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -01.....	13
Tableau 4 : Cycles de cuisson de la composition ELC-01.....	14
Tableau 5 : Effets moyens des facteurs sur la différence de densité apparente pour ELC-01.....	14
Figure 10– Influence des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente de ELC -0115	
Tableau 6 : Méthode ANOVA sur la différence de densité apparente pour ELC-01	15
Tableau 7 : Effets moyens des facteurs sur la résistance pour ELC-01	16
Figure 11– Influence des effets moyens sur la résistance de ELC -01.....	16
Tableau 8 : Méthode ANOVA sur la résistance pour ELC-01.....	17
Figure 12 – Distribution de la densité apparente en sec et de l’humidité de chaque échantillon de ELC -02.....	18
Figure 13 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -02....	18
Tableau 9 : Cycles de cuisson de la composition ELC-02.....	19
Tableau 10 : Effets moyens des facteurs sur la différence de densité apparente pour ELC-02.....	19
Figure 14– Influence des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente de ELC -0220	
Tableau 11 : Méthode ANOVA sur la différence de densité apparente pour ELC-02	20
Tableau 12 : Effets moyens des facteurs sur résistance pour ELC-02	21

Figure 15– Influence des effets moyens sur la résistance de ELC -02.....	21
Tableau 13 : Méthode ANOVA sur la résistance pour ELC-02.....	22
Figure 16 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque échantillon de ELC -03.....	23
Figure 17 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -03....	23
Tableau 14 : Cycles de cuisson de la composition ELC-03.....	24
Tableau 15 : Effets moyens des facteurs sur la différence de densité apparente pour ELC-03.....	24
Figure 18– Influence des effets moyens sur la différence de masse volumique apparente de ELC -0325	
Tableau 16 : Méthode ANOVA sur la différence de densité apparente pour ELC-03	25
Tableau 17 : Effets moyens des facteurs sur la résistance pour ELC-03	26
Figure 19– Influence des effets moyens sur la résistance de ELC -03.....	26
Tableau 18 : Méthode ANOVA sur la résistance pour ELC-03.....	26
Figure 20– Valeur des résistances des trois compositions pour les 2 cycles additionnels	28
Tableau 19 : Description des compositions ELC-04 ELC -05.....	29
Figure 21 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque échantillon de ELC -04.....	30
Figure 22 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -04....	30
Tableau 20 : Cycles de cuisson de la composition ELC-04.....	31
Figure 23 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque échantillon de ELC -05.....	32
Figure 24 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -05....	32
Tableau 21 : Cycles de cuisson de la composition ELC-05.....	33
Tableau 22 : Effets moyens des facteurs sur la résistance pour ELC-04 et ELC -05	33
Figure 25 – Influence des effets moyens sur la résistance de ELC -04 et ELC -05.....	34
Tableau 23 : Méthode ANOVA sur la résistance pour ELC-04 et ELC -05.....	34
Tableau 24 : Description des compositions ELC-06.....	35
Figure 26 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque échantillon de ELC -06.....	36
Figure 27 – Graphique de fréquence en fonction des écarts par rapport à la moyenne de ELC -06....	36

Tableau 25 : Cycles de cuisson de la composition ELC-06.....	37
Figure 28 – Comparaison des valeurs de résistance entre la composition ELC -01 et la composition ELC -06.....	38
Figure 29 – Comparaison des valeurs de résistance les plus faibles entre la composition ELC -01 et la composition ELC -06.....	38

Bibliographie

Jianyin Zhanga, Zhiyong Wanga, Yanzhong Honga, Shengxian Lia, Xianbo Jina, George Z. Chena, Electrochemical fabrication of porous Sn/SnSb negative electrodes from mixed SnO₂-Sb₂O₃, january 2014

Xueming Chena, Peidong Yaoa, Dahui Wanga, Xingzheng Wub, Antimony and cerium co-doped tin oxide electrodes for pollutant degradation, Chemical engineering journal, april 2009

Yanan Yua, Wen Sua, Mengwei Yuana, Yingyi Fua, Jingbo Hu, Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on nickel ion implanted-modified indium tin oxide electrode, Journal of power sources, july 2015

Sumanta Janaa, , Gopinath Mondalb, Bibhas Chandra Mitrac, Pulakesh Berab, Anup Mondal, Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of SnO₂, Pt-SnO₂ thin films for methanol oxidation, Chemical physics, august 2014

George E.P.Box Norman R.Draper, Empirical model-building and response surfaces, 1987

George E.P.Box, J.Stuart Hunter, Wiliam G.Hunter, Estadística para Investigadores Diseño, innovación y descibrimiento, Secunda edición, 2008