

Réduction de la résistance électrique de l'oxyde de zinc ZnO par addition de dopants

Sommaire

1. INTRODUCTION	3
2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	4
2.1. Préparation des échantillons.....	4
2.1.1. Mélange et broyage	4
2.1.2. Humidification.....	4
2.1.3. Pressage	5
2.1.4. Détermination de la masse volumique apparente :	5
2.2. Cuissons.....	6
2.3. Mesure de la résistance	7
2.4. Détermination des effets moyens de facteurs	7
3. RÉSULTATS DES EXPÉRIMENTATIONS	10
3.1. Compositions ELA-01, ELA-02 et ELA-03.....	10
3.1.1. Composition ELA-01 :	10
3.1.2. Composition ELA-02 :	14
3.1.3. Composition ELA-03 :	18
3.1.4. Conclusion sur les compositions ELA-01, ELA-02 et ELA-03	21
3.2. Compositions ELA-04 et ELA-05	21
3.2.1. Composition ELA-04 :	22
3.2.2. Composition ELA-05 :	25
3.2.3. Conclusion sur les compositions ELA-04 et ELA-05	29
3.3. Conclusion sur les résultats expérimentaux	29
4. CONCLUSION.....	31
5. REMERCIEMENTS	31

1. Introduction

L'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde métallique ayant de multiples propriétés et usages. Il peut servir d'activateur dans la fabrication de caoutchouc, d'opacifiant ou d'agent de blanchiment, accroître la résistance aux chocs mécaniques et thermiques dans les verres, prévenir la formation de moisissures, il peut aussi être présent dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique ainsi que dans l'agriculture dans les engrais ou dans les aliments pour animaux. En plus d'être non nocif et peu onéreux, l'oxyde de zinc est aussi un semi-conducteur ayant une largeur de bande de 3,3eV et présente un effet piézoélectrique. C'est en raison de ce comportement électrique qu'il est nécessaire de réduire la résistance électrique de l'oxyde de zinc par l'ajout de dopants dans l'optique de la fabrication d'électrodes avec de l'oxyde de zinc. L'étude qui sera menée aura pour but d'observer de manière quantitative l'effet que peut avoir le dopage sur les caractéristiques de l'oxyde de zinc. Dans cette étude, nous détaillerons dans un premier temps les différentes techniques expérimentales employées pour ensuite présenter et interpréter les résultats obtenus. L'alumine (Al_2O_3) a été choisie comme dopant en raison du nombre d'oxydation de l'aluminium (+III), supérieur à celui du zinc (+II) qui permettrait d'obtenir un semi-conducteur dopé de type N. L'alumine a aussi été choisie pour sa bioinertie chimique et son faible coût, ce qui permettrait de fabriquer des électrodes à moindre coût.

2. Techniques expérimentales

2.1. Préparation des échantillons

2.1.1. Mélange et broyage

Au préalable, les différents composants (oxyde de zinc, alumine, PVA et eau distillée) sont pesés. Pour cela, une balance à 4 décimales est utilisée pour le PVA et une balance à 2 décimales 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 afin d'obtenir une poudre de taille homogène.

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, la poudre est agitée énergiquement pendant environ 30 secondes. Cette agitation est effectuée avant et après les 60 minutes de repos.

Une fois que la poudre est préparée, le calcul de son humidité est réalisé, h_i , à l'aide de la mesure d'humidité (balance d'infrarouges).

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

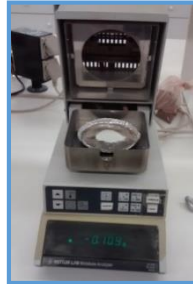
- Procédé de séchage :

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, on procède de la même manière que pour l'humidification.

Ensuite, on vérifie que la poudre a l'humidité souhaitée. Si ce n'est pas le cas, une nouvelle humidification ou un séchage est réalisé, si la valeur est plus petite ou plus grande que celle cherchée. La masse d'eau qui doit être ajoutée ou être éliminée se calculera à nouveau grâce aux équations précédentes.



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.



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 derrière une vitre 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

Hg, M=200,59 g/mol, d=13,55



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 $1 = + - 0,004g$ ($K = 2$). 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.



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 de zinc (ZnO) est effectuée avec un matériau réfractaire recouvert d'une fine couche de ZnO.

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 HC4 ont été programmés de manière informatique.

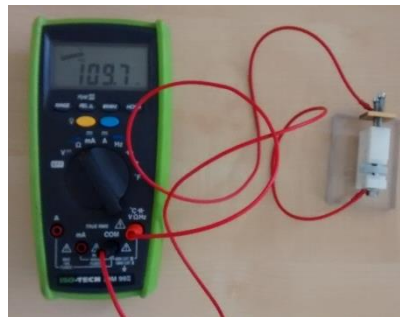
Il est impératif d'utiliser des gants résistant à la chaleur afin de sortir les échantillons du four.



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 :



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.

T_{\max} (°C)	Vitesse de chauffe (°C/min)	Temps de palier (h)	Code		
			T_{\max}	Vitesse de montée en température	Temps de palier
			X1	X2	X3
900	5	4	-1	-1	1
1100	15	4	1	1	1
1100	15	1	1	1	-1
900	15	4	-1	1	1
900	15	1	-1	1	-1
1100	5	1	1	-1	-1
1100	5	4	1	-1	1
900	5	1	-1	-1	-1

Les valeurs de la vitesse de 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 de chaque paramètre de cuisson sur la variation de masse volumique apparente, le calcul suivant a été réalisé :

Équation 1

$$Efecto\ i = 0,25.SUMAPRODUCTO(xi, yi)$$

Où:

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

y_i : est la valeur 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.

T_{\max}	Code		X12	X13	X23	X123
	Vitesse de chauffe	Temps de palier				
X1	X2	X3				
-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
----	----	----	---	---	---	----

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.

Pour le graphe des effets moyens de chaque paramètre, il s'agit de moyenner les valeurs de masse volumique apparente cuite ou de résistance pour chacun des différents paramètres de cuisson. Chaque tableau se présente sous la manière suivante :

Tableau 3.

Resistencia				
Temperatura	900°C			
	1100°C			
Calentamiento	5°C/min			
	15°C/min			
Permanencia	60min			
	240min			

Tableau 4.

Densidad				
Temperatura	900°C			
	1100°C			
Calentamiento	5°C/min			
	15°C/min			
Permanencia	60min			
	240min			

Les graphes correspondant à ces tableaux sont ensuite tracés, ce qui peut permettre de représenter de manière manuelle l'importance de chacun des différents paramètres du cycle de cuisson.

3. Résultats des expérimentations

3.1. Compositions ELA-01, ELA-02 et ELA-03

Ici, nous avons trois compositions contenant de l'oxyde de zinc (ZnO), de l'alumine (Al₂O₃) et un dispersant (PVA).

Tableau 5.

		ELA-01	ELA-02	ELA-03
		(g)	(g)	(g)
ZnO	Panreac	197,5	195	192,5
Al ₂ O ₃	AR 12B5	2,5	5	7,5
PVA	Mowiol 4-88	1,6	1,6	1,6
H ₂ O		200	200	250

3.1.1. Composition ELA-01 :

Après avoir formé les pastilles, on mesure la masse humide, la masse sèche (après 2 heures en étuve à 110°C) la masse de mercure déplacée par l'échantillon (méthode d'immersion en mercure).

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 :

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

Pour chaque cycle de cuisson, on choisit deux pastilles, de sorte que l'écart de densité apparente soit le plus uniforme possible pour chaque cuisson.

Tableau 6.

	Vitesse de montée en température (°C/min)	T _{max} (°C)	Temps de palier (h)	ELA-01	
Cycle 01	5	900	4	1-6	1-14
Cycle 02	15	1100	4	1-15	1-11
Cycle 03	15	1100	1	1-3	1-13
Cycle 04	15	900	4	1-19	1-2
Cycle 05	15	900	1	1-12	1-9
Cycle 06	5	1100	1	1-18	1-20
Cycle 07	5	1100	4	1-17	1-8
Cycle 08	5	900	1	1-10	1-16

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

Après la cuisson, on mesure la masse cuite, l'épaisseur, la résistance électrique et la masse volumique cuite. On doit effectuer 10 mesures pour déterminer la résistance électrique en raison du manque d'homogénéité dans l'échantillon et calculer la valeur moyenne.

Dans la figure 1 on représente la masse volumique apparente en sec et l'humidité de chaque éprouvette :

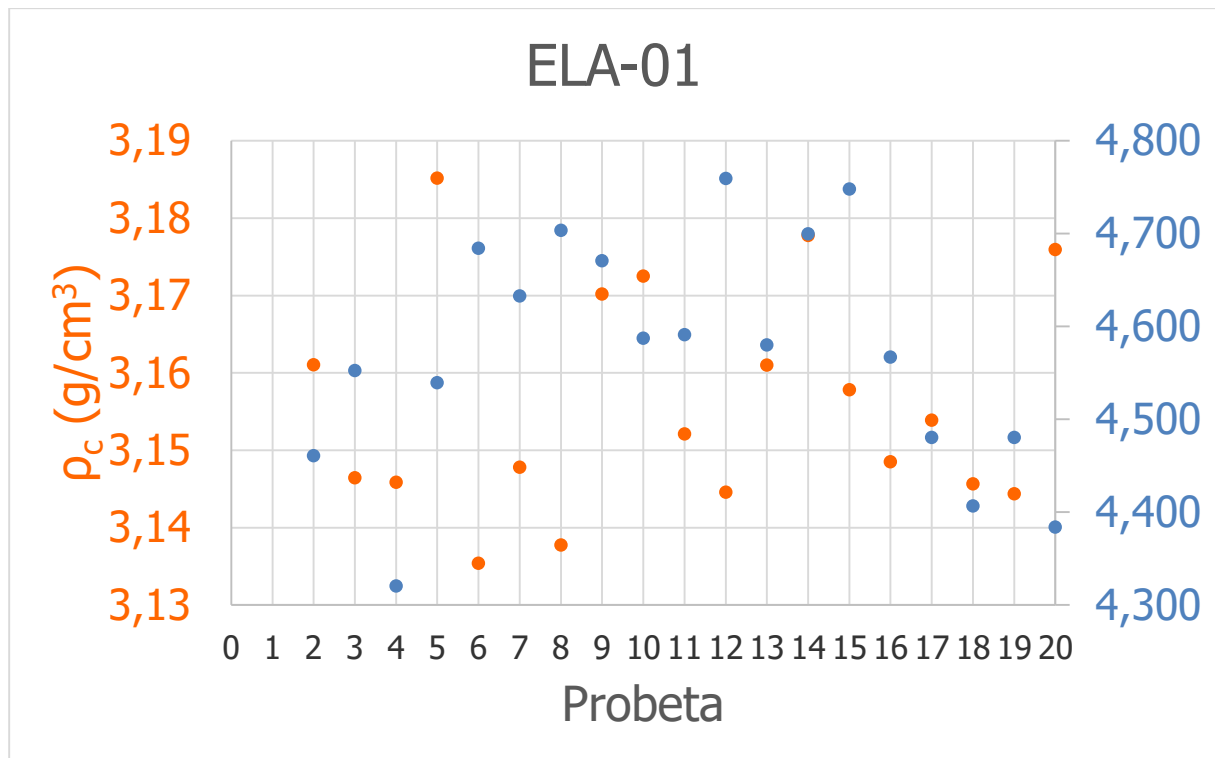


Figure 1 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette

Les valeurs de masse volumique apparente sont comprises entre 3,13 et 3,19 g.cm⁻³ et les valeurs d'humidité sont comprises entre 4,3 et 4,8%. Les valeurs pour ces différents échantillons sont relativement homogènes.

Ensuite, on a effectué un graphique de fréquences des écarts par rapport à la moyenne, tant pour l'humidité que pour la densité apparente en sec :

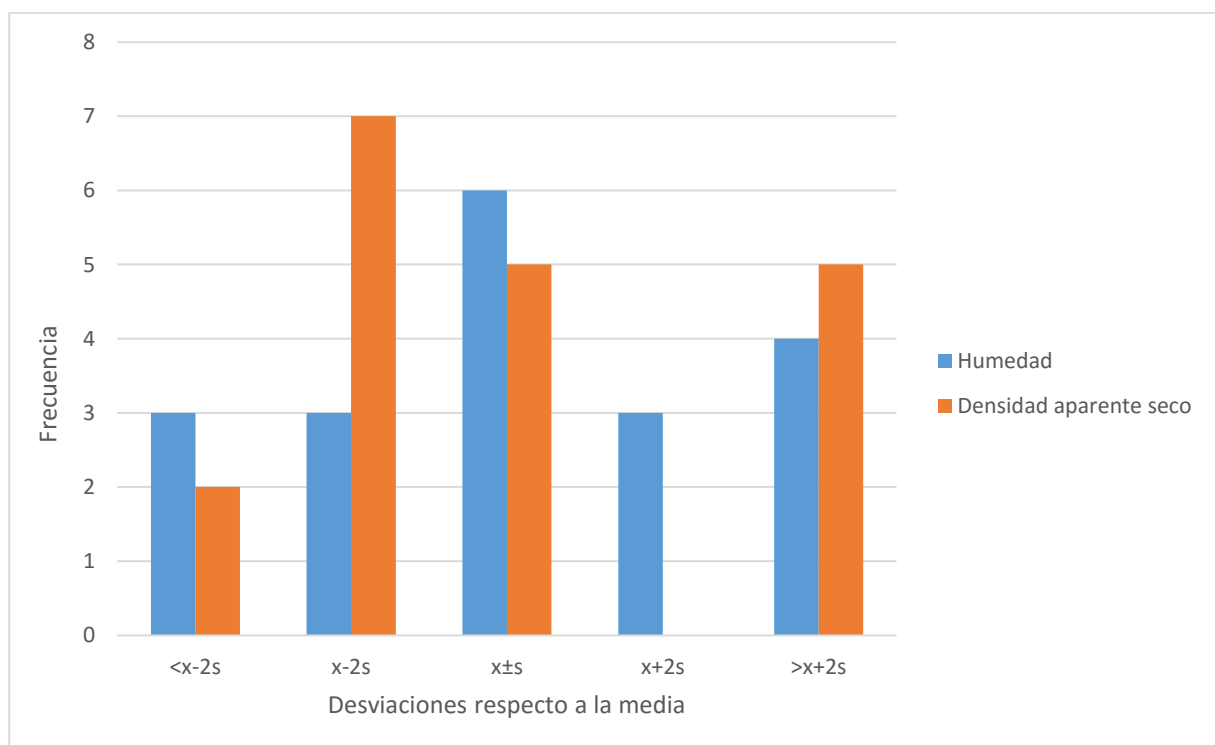


Figure 2 – Graphique de fréquences des écarts par rapport à la moyenne

On observe la présence de valeurs aberrantes pour la masse volumique apparente en sec et une distribution en cloche pour les valeurs d'humidité avec des valeurs aberrantes.

La méthode du pressage manuel pour la fabrication des échantillons permet d'avoir une distribution de masse volumique apparente et d'humidité resserrée mais avec un nombre important de valeurs aberrantes. Cette méthode peut donc être utilisée pour cette composition.

La valeur des effets moyens pour la différence de masse volumique apparente est :

Tableau 7.

	Tmax(°C)	Vitesse de montée en température (°C/min)	Temps de palier (h)				
Effet	T	v	t	T.v	T.t	v.t	T.v.t
Effets moyen	0,792	0,109	0,073	-0,018	0,100	0,010	-0,025

D'après ce tableau, nous pouvons conclure que c'est la température qui a l'effet le plus important sur la variation de masse volumique pendant la cuisson. La vitesse de montée en température et le temps de palier ont un effet plus faible. Plus la température est élevée, plus cette variation sera élevée.

Pour compléter la recherche, deux graphiques représentant les effets de chaque paramètre du cycle de cuisson sur la masse volumique apparente cuite et la résistance moyennes ont été réalisés :

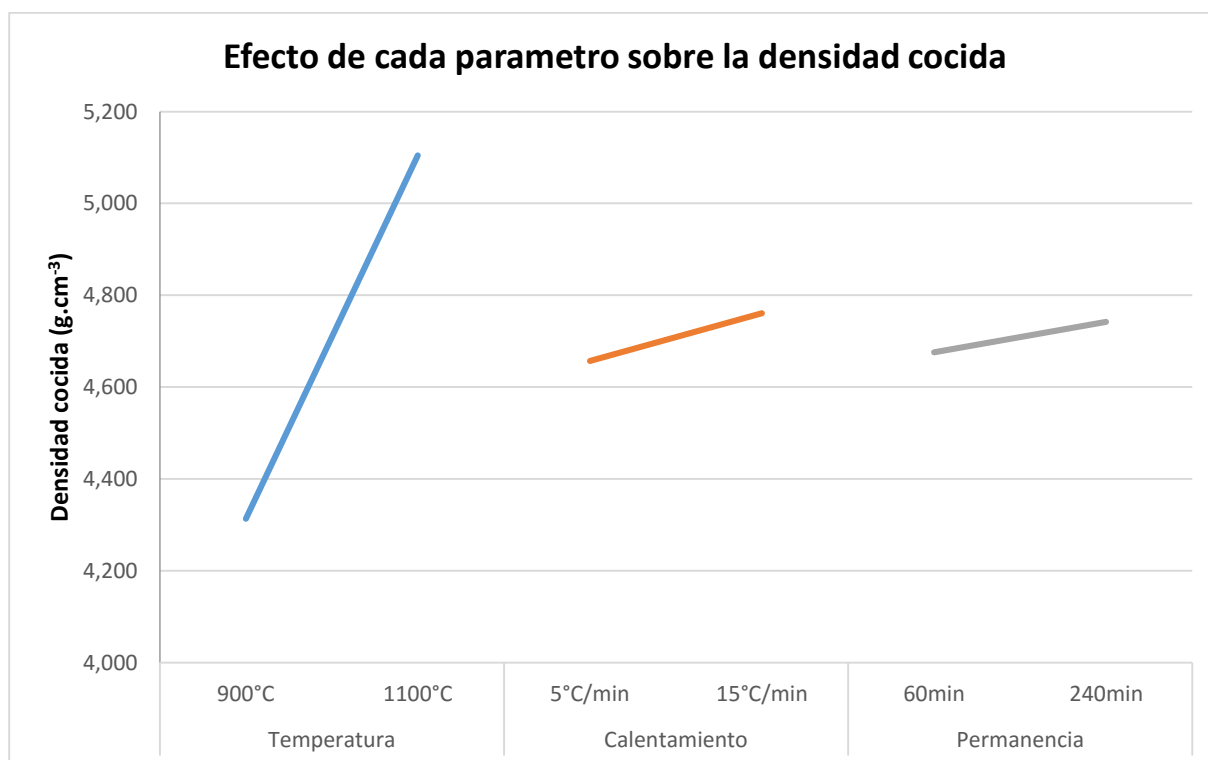


Figure 3 – Effets moyens de chaque paramètre sur la masse volumique apparente cuite

Ce graphique confirme que la température a l'effet le plus grand sur la densité cuite. On peut conclure que la densité sera plus grande pour une température, une vitesse de montée en température et un temps de palier plus importants.

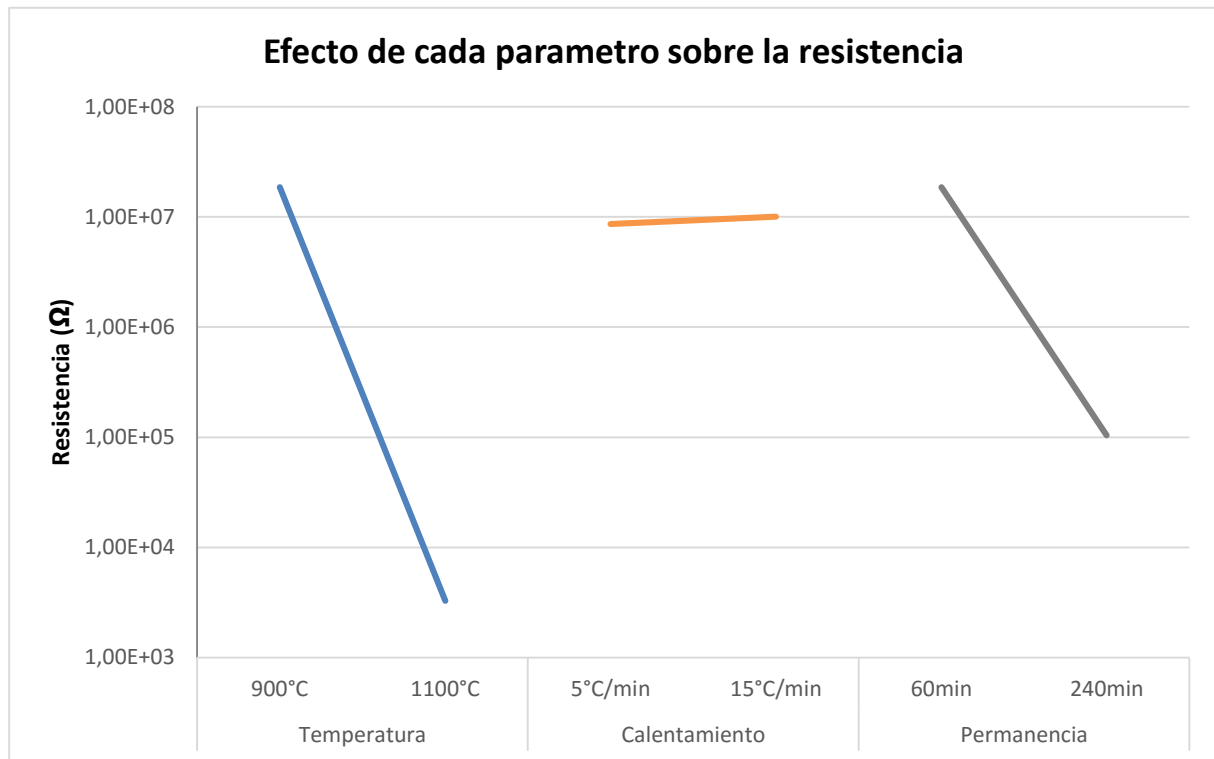


Figure 4 – Effets moyens de chaque paramètre sur la résistance

Ce graphique confirme que la température a l'effet le plus grand sur la résistance. La vitesse de montée en température n'a presque pas d'effet. Plus la température et le temps de palier sont élevés, plus faible sera la résistance. Les valeurs de résistance varient de 300Ω à plus de 40MΩ.

3.1.2. Composition ELA-02 :

Dans la composition ELA-02, la proportion d'alumine est de 5g et celle d'oxyde de zinc est de 195g. L'étude de la composition ELA-02 a été réalisée en appliquant la même méthode que pour ELA-01.

Les cycles de cuisson sont :

Tableau 8.

	Vitesse de montée en température (°C/min)	T _{max} (°C)	Temps de palier (h)	ELA-02	
Cycle 01	5	900	4	2-6	2-15
Cycle 02	15	1100	4	2-2	2-16
Cycle 03	15	1100	1	2-5	2-8
Cycle 04	15	900	4	2-10	2-20
Cycle 05	15	900	1	2-3	2-18
Cycle 06	5	1100	1	2-7	2-9
Cycle 07	5	1100	4	2-1	2-17
Cycle 08	5	900	1	2-14	2-12

Dans la figure 1 on représente la masse volumique apparente en sec et l'humidité de chaque éprouvette :

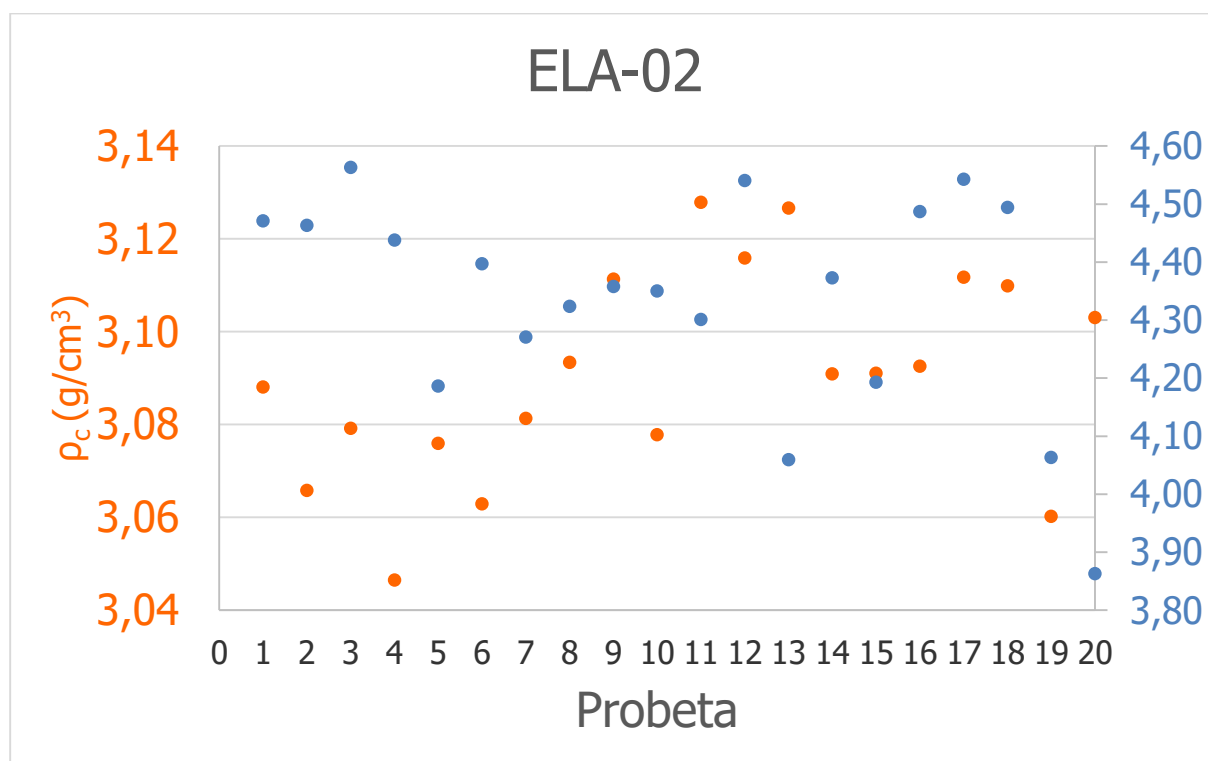


Figure 5 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette

Les valeurs de masse volumique apparente sont comprises entre 3,04 et 3,14 g.cm⁻³ et les valeurs d'humidité sont comprises entre 3,8 et 4,6%. Les valeurs pour ces différents échantillons sont relativement homogènes.

Ensuite, on a effectué un graphique de fréquences des écarts par rapport à la moyenne, tant pour l'humidité que pour la densité apparente en sec :

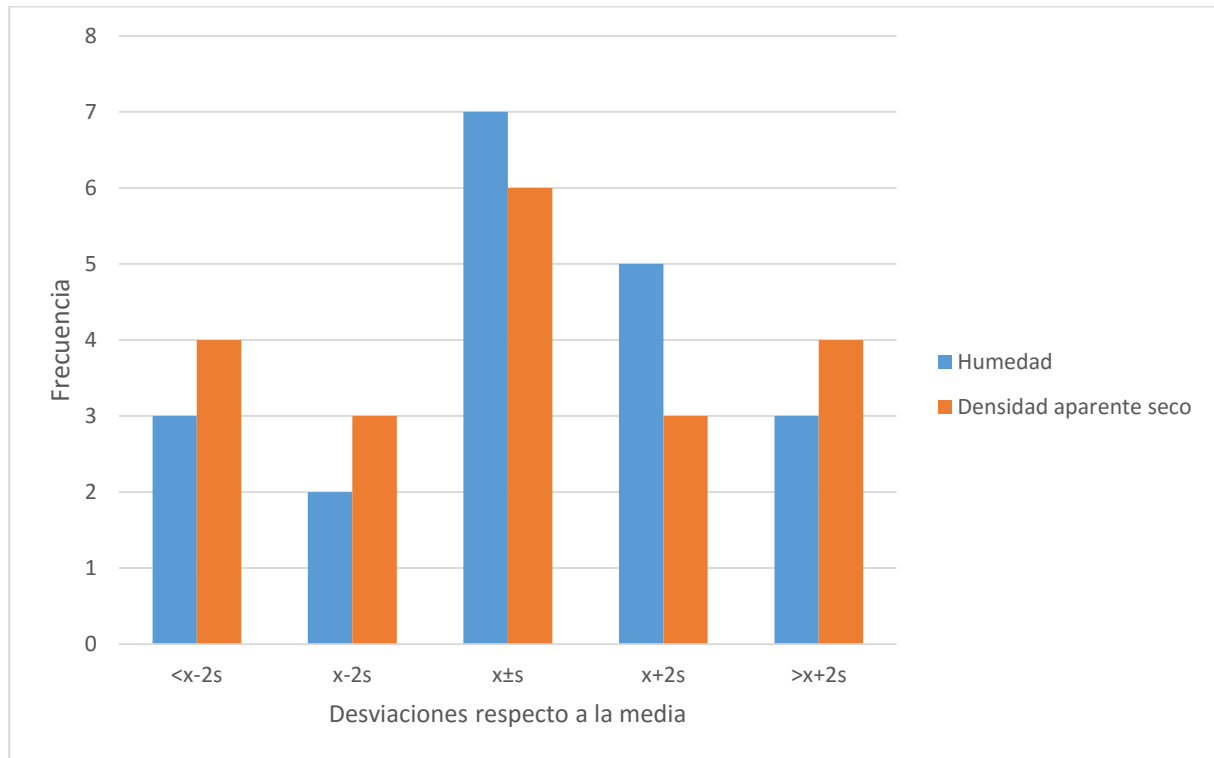


Figure 6 – Graphique de fréquences des écarts par rapport à la moyenne

On observe la présence de valeurs aberrantes pour la masse volumique apparente en sec et une distribution déséquilibrée pour les valeurs d'humidité avec des valeurs aberrantes.

La méthode du pressage manuel pour la fabrication des échantillons permet d'avoir une distribution de masse volumique apparente et d'humidité resserrée mais avec un nombre important de valeurs aberrantes. Cette méthode peut donc être utilisée pour cette composition.

La valeur des effets moyens pour la différence de masse volumique apparente est :

Tableau 9.

	Tmax(°C)	Vitesse de montée en température (°C/min)	Temps de palier (h)				
Effet	T	v	t	T.v	T.t	v.t	T.v.t
Effets moyen	1,007	0,120	0,087	0,013	0,107	-0,014	-0,045

D'après ce tableau, nous pouvons conclure que c'est la température qui a l'effet le plus important sur la variation de masse volumique pendant la cuisson. La vitesse de montée en température et le temps de palier ont un effet plus faible. Plus la température est élevée, plus cette variation sera élevée.

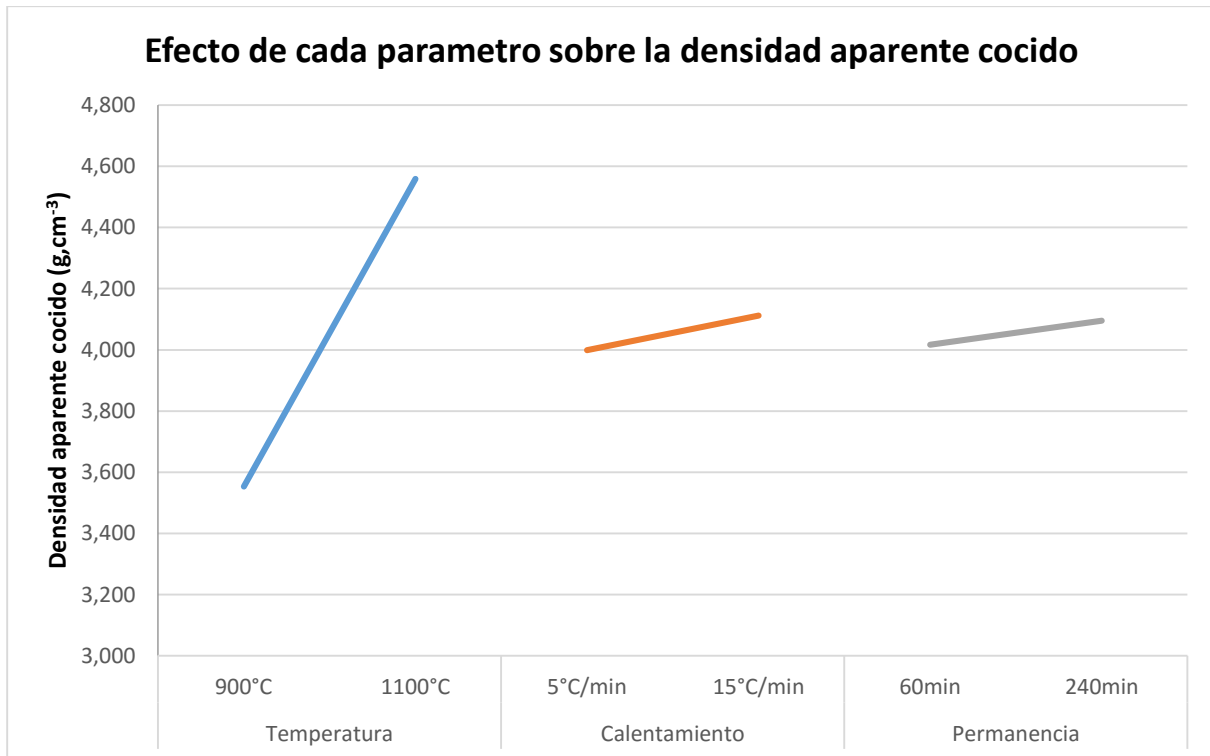


Figure 7 – Effets moyens de chaque paramètre sur la masse volumique apparente cuite

Ce graphique confirme que la température a l'effet le plus grand sur la densité cuite. On peut conclure que la densité sera plus grande pour une température, une vitesse de montée en température et un temps de palier plus importants.

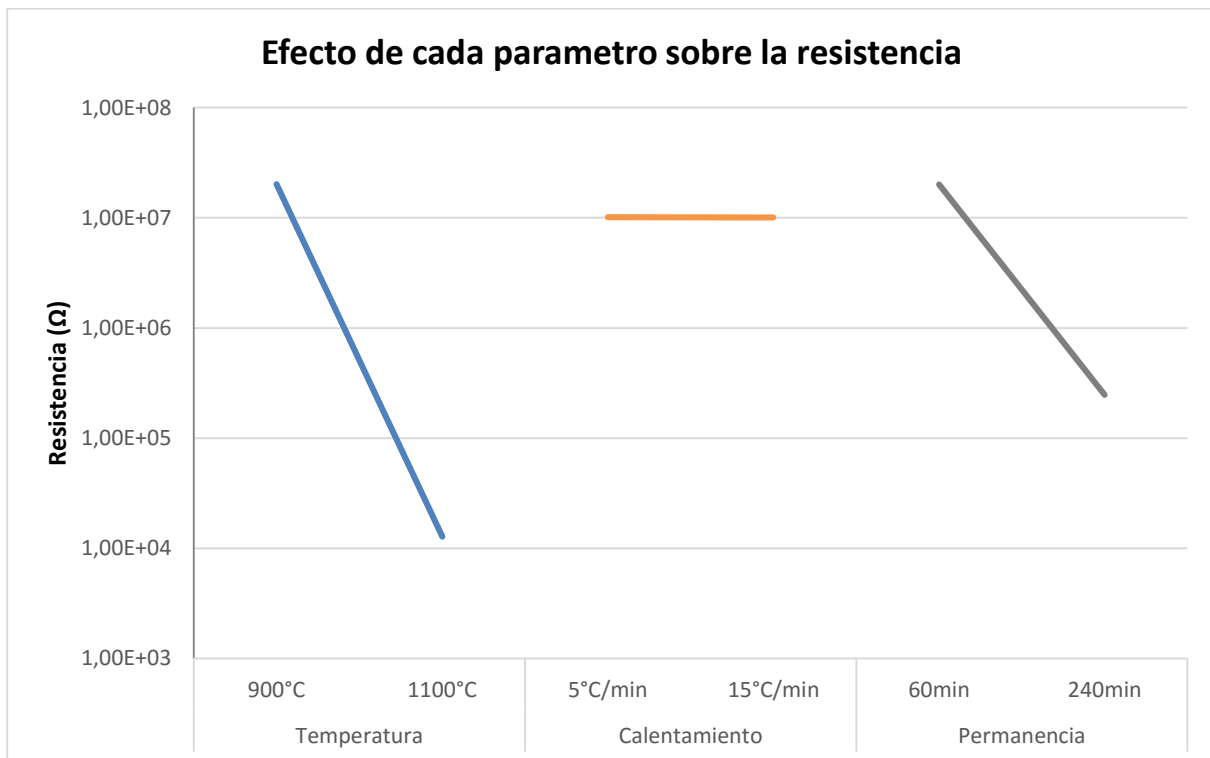


Figure 8 – Effets moyens de chaque paramètre sur la résistance

Ce graphique confirme que la température a l'effet le plus grand sur la résistance. La vitesse de montée en température n'a presque pas d'effet. Plus la température et le temps de palier sont élevés, plus faible sera la résistance. Les valeurs de résistance varient de 3260Ω à plus de $40M\Omega$.

3.1.3. Composition ELA-03 :

Dans la composition ELA-03, la proportion d'alumine est de 7,5g et celle d'oxyde de zinc est de 192,5g. L'étude de la composition ELA-03 a été réalisée en appliquant la même méthode que pour ELA-01.

Les cycles de cuisson sont :

Tableau 10.

	Vitesse de montée en température (°C/min)	T _{max} (°C)	Temps de palier (h)	ELA-03	
Cycle 01	5	900	4	3-12	3-10
Cycle 02	15	1100	4	3-4	3-6
Cycle 03	15	1100	1	3-7	3-5
Cycle 04	15	900	4	3-13	3-2
Cycle 05	15	900	1	3-20	3-3
Cycle 06	5	1100	1	3-14	3-8
Cycle 07	5	1100	4	3-16	3-1
Cycle 08	5	900	1	3-18	3-15

Dans la figure 9 on représente la masse volumique apparente en sec et l'humidité de chaque éprouvette :

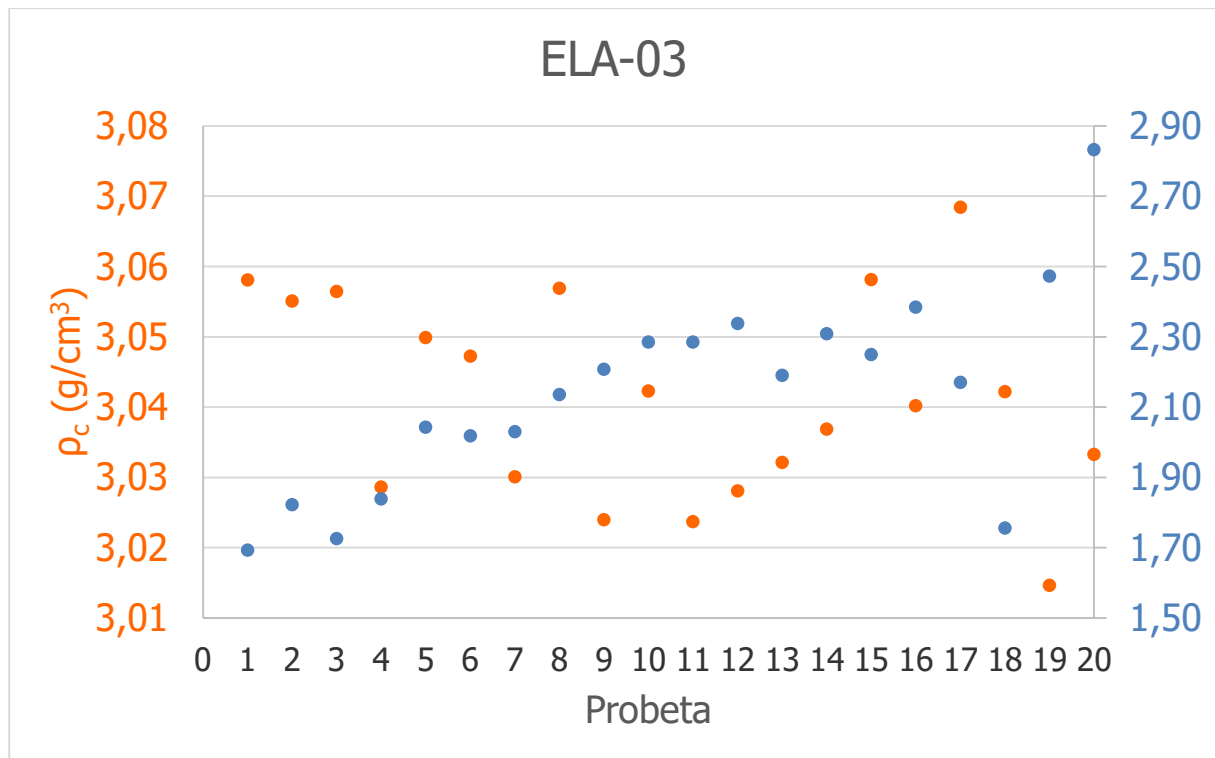


Figure 9 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette

Les valeurs de masse volumique apparente sont comprises entre 3,01 et 3,08 g.cm⁻³ et les valeurs d'humidité sont comprises entre 1,7 et 2,9%. Les valeurs pour ces différents échantillons sont relativement homogènes sauf une.

Ensuite, on a effectué un graphique de fréquences des écarts par rapport à la moyenne, tant pour l'humidité que pour la densité apparente en sec :

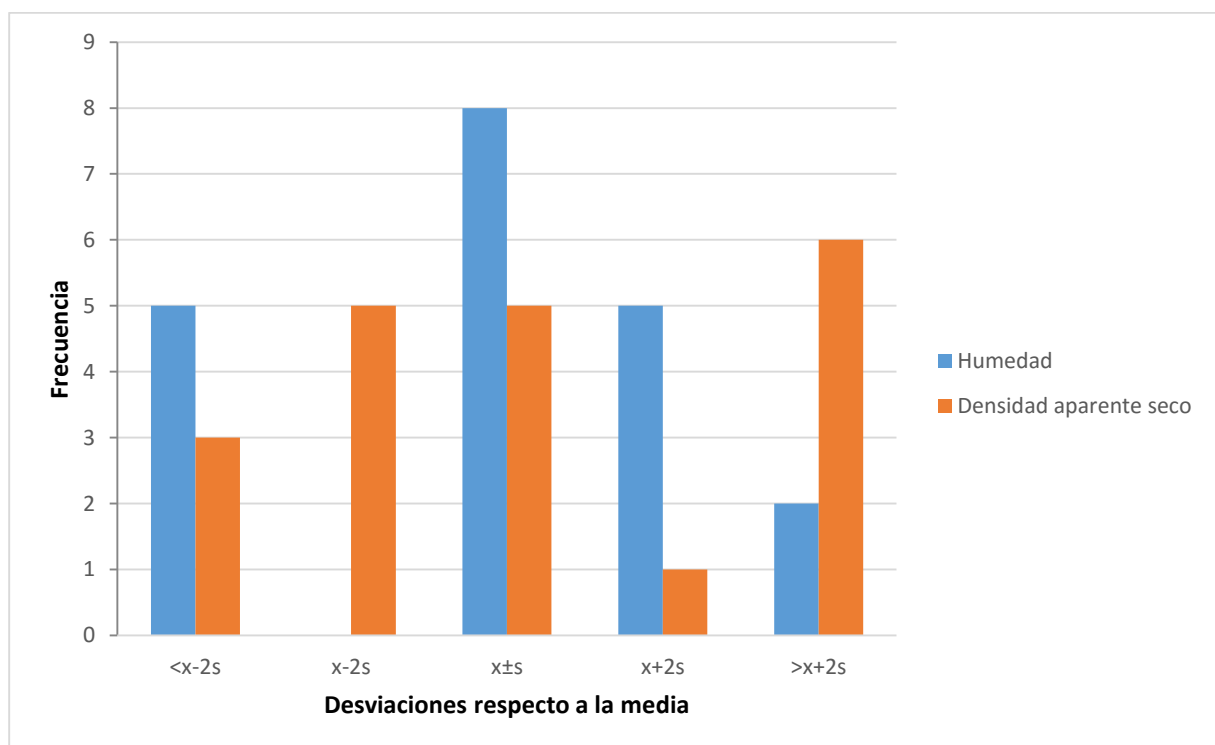


Figure 10 – Graphique de fréquences des écarts par rapport à la moyenne

On observe la présence de beaucoup de valeurs aberrantes pour la masse volumique apparente en sec et une distribution déséquilibrée pour les valeurs d'humidité avec des valeurs aberrantes.

La méthode du pressage manuel pour la fabrication des échantillons permet d'avoir une distribution de masse volumique apparente et d'humidité resserrée mais avec un nombre important de valeurs aberrantes. Cette méthode peut donc être utilisée pour cette composition.

La valeur des effets moyens pour la différence de masse volumique apparente est :

Tableau 11.

	Tmax(°C)	Vitesse de montée en température (°C/min)	Temps de palier (h)				
	X1	X2	X3	X12	X13	X23	X123
Effets moyen	0,946	0,082	0,123	0,022	0,143	0,021	0,010

D'après ce tableau, nous pouvons conclure que c'est la température qui a l'effet le plus important sur la variation de masse volumique pendant la cuisson. La vitesse de montée en température et le temps de palier ont un effet plus faible. Plus la température, la vitesse et le temps de palier sont élevées, plus cette variation sera élevée.

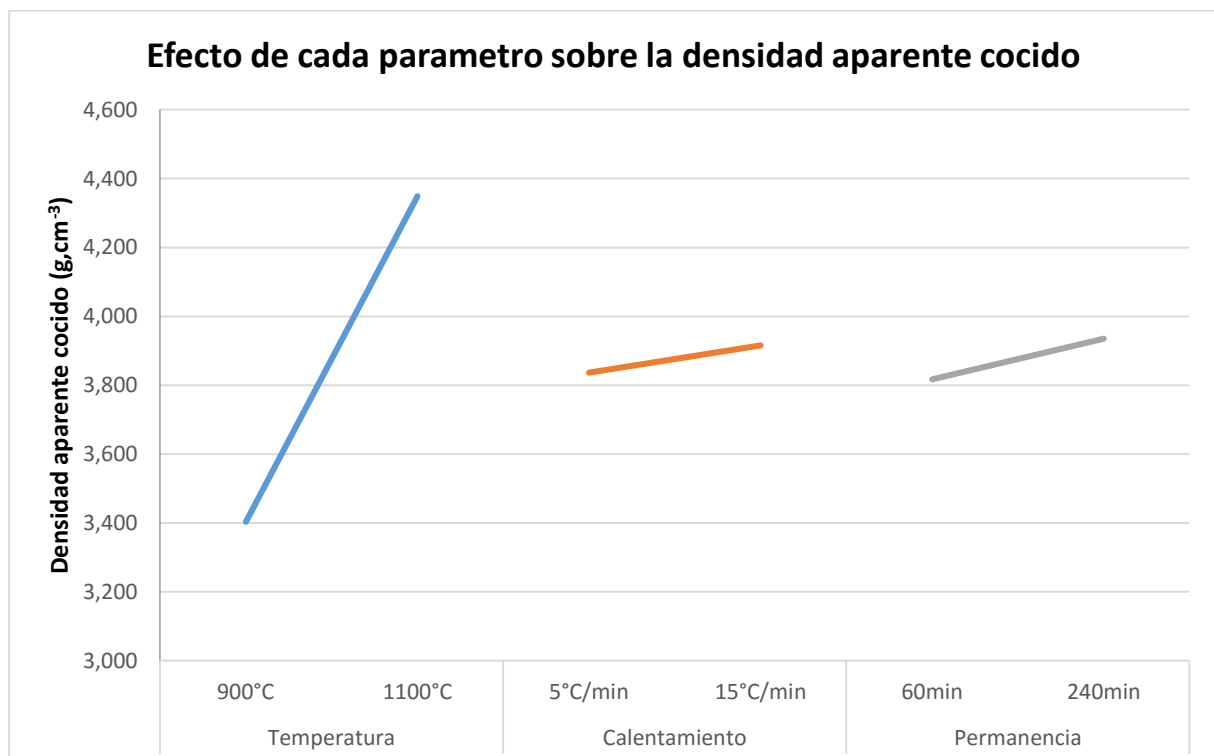


Figure 11 – Effets moyens de chaque paramètre sur la masse volumique apparente cuite

Ce graphique confirme que la température a l'effet le plus grand sur la densité cuite. On peut conclure que la densité sera plus grande pour une température, une vitesse de montée en température et un temps de palier plus importants.

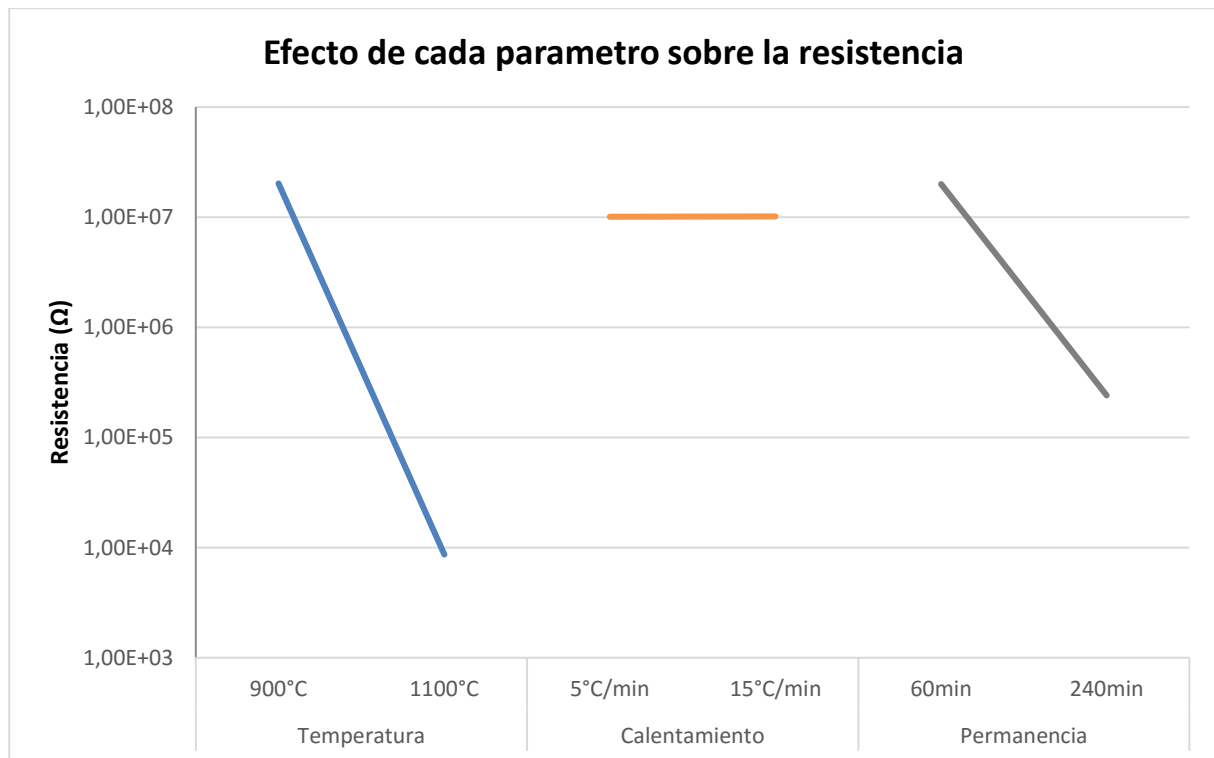


Figure 12 – Effets moyens de chaque paramètre sur la résistance

Ce graphique confirme que la température a l'effet le plus grand sur la résistance. La Vitesse de montée en température n'a presque pas d'effet. Plus la température et le temps de palier sont élevés, plus faible sera la résistance. Les valeurs de résistance varient de 5700Ω à plus de 40MΩ.

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

Grâce aux résultats obtenus pour les compositions ELA-01, ELA-02 y ELA-03, nous pouvons constater que la meilleure composition est la ELA-01 grâce à une résistance électrique minimale plus faible que les autres ainsi qu'une valeur de masse volumique apparente cuite plus élevée.

3.2. Compositions ELA-04 et ELA-05

Deux compositions d'oxyde de zinc et d'alumine seront préparées avec plus ou moins 2,5g d'alumine pour savoir si le minimum de résistance est entre 0 et 2,5g ou entre 2,5 et 3,74g d'alumine.

Tableau 12.

		ELA-04	ELA-05
		(g)	(g)
ZnO	Panreac	198,75	196,26
Al ₂ O ₃	AR 12B5	1,25	3,74
PVA	Mowiol 4-88	1,6	1,6
H ₂ O		250	250

3.2.1. Composition ELA-04 :

Dans la composition ELA-04, la proportion d'alumine est de 1,25g et celle d'oxyde de zinc est de 198,75g. L'étude de la composition ELA-04 a été réalisée en appliquant la même méthode que pour ELA-01.

Les cycles de cuisson sont :

Tableau 13.

	Vitesse de montée en température (°C/min)	T _{max} (°C)	Temps de palier (h)	ELA-04	
Cycle 01	5	900	4	4-2	4-15
Cycle 02	15	1100	4	4-7	4-1
Cycle 03	15	1100	1	4-4	4-18
Cycle 04	15	900	4	4-3	4-19
Cycle 05	15	900	1	4-6	4-11
Cycle 06	5	1100	1	4-16	4-14
Cycle 07	5	1100	4	4-20	4-5
Cycle 08	5	900	1	4-10	4-17

Dans la figure 13 on représente la masse volumique apparente en sec et l'humidité de chaque éprouvette :

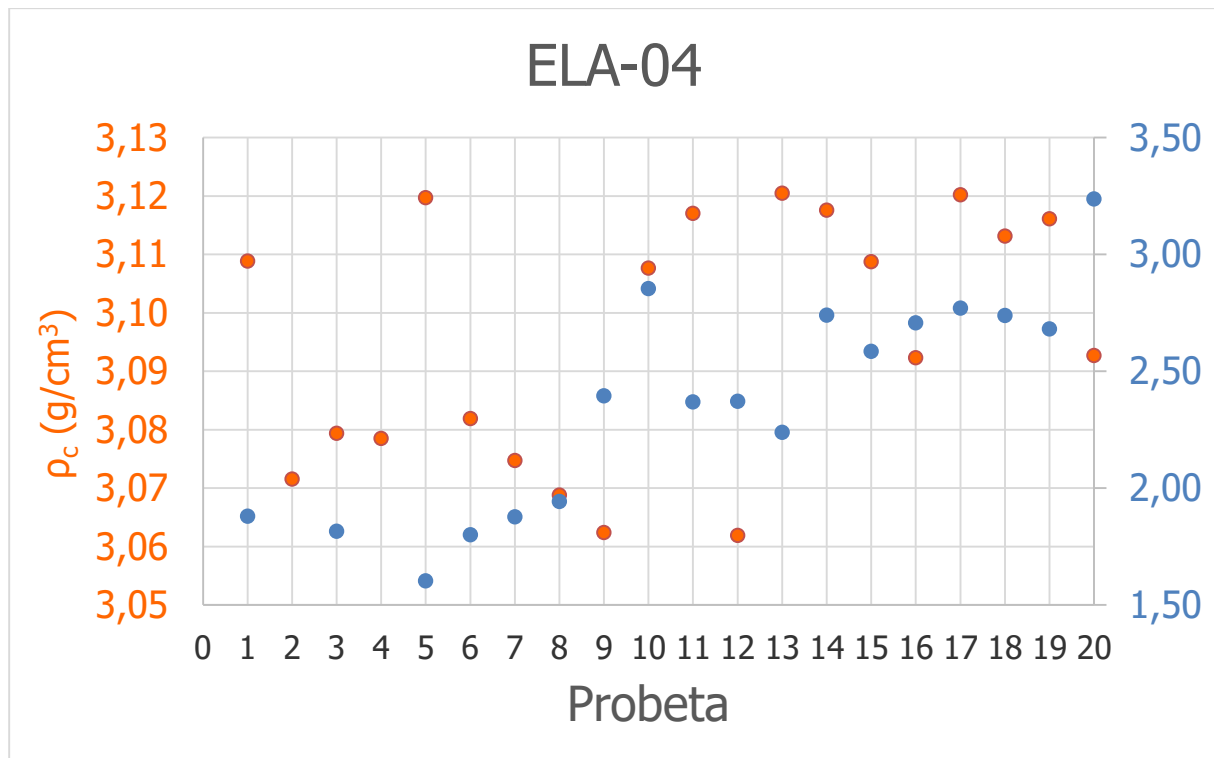


Figure 13 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette

Les valeurs de masse volumique apparente sont comprises entre 3,05 et 3,13 g.cm⁻³ et les valeurs d'humidité sont comprises entre 1,5 et 3,3%. Les valeurs de masse volumique pour ces différents échantillons sont relativement homogènes ce qui permet de supposer qu'aucune valeur n'est aberrante, contrairement à celles d'humidité.

Ensuite, on a effectué un graphique de fréquences des écarts par rapport à la moyenne, tant pour l'humidité que pour la densité apparente en sec :

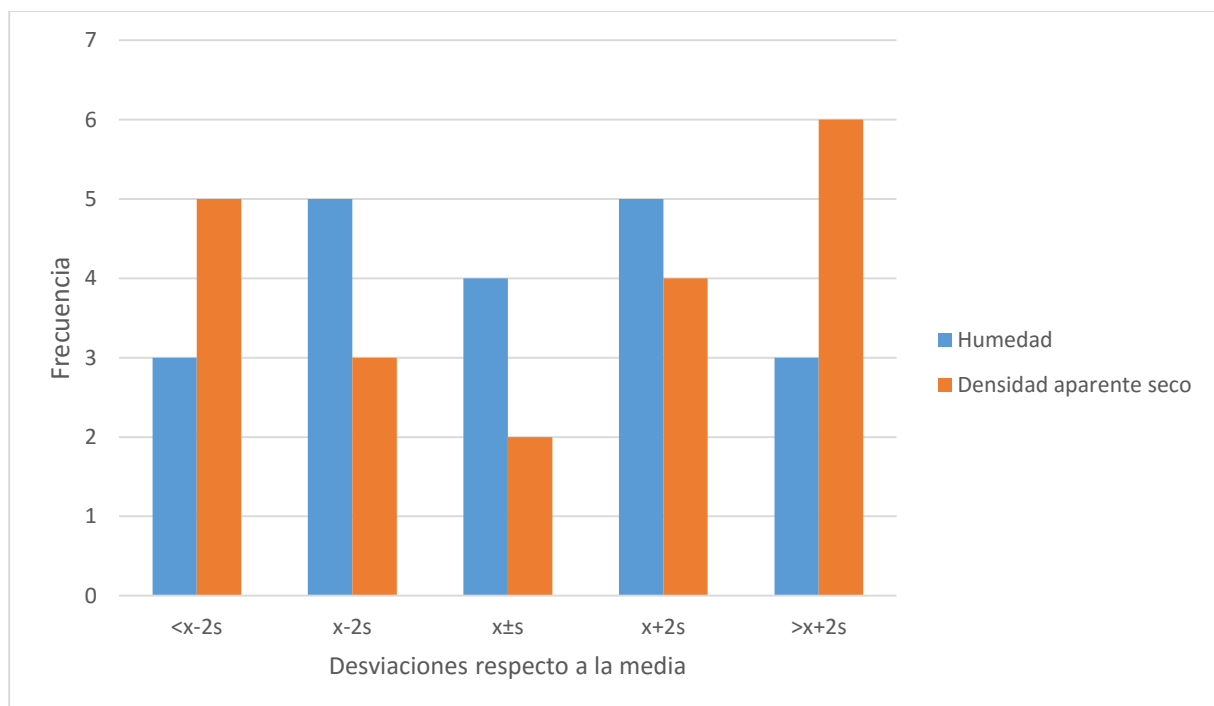


Figure 14 – Graphique de fréquences des écarts par rapport à la moyenne

On observe la présence de beaucoup de valeurs aberrantes pour la masse volumique apparente en sec et une distribution équilibrée pour les valeurs d'humidité avec des valeurs aberrantes.

La méthode du pressage manuel pour la fabrication des échantillons permet d'avoir une distribution de masse volumique apparente et d'humidité resserrée mais avec un nombre important de valeurs aberrantes. Cette méthode peut donc être utilisée pour cette composition.

La valeur des effets moyens pour la différence de masse volumique apparente est :

Tableau 14.

	Tmax(°C)	Vitesse de montée en température (°C/min)	Temps de palier (h)				
	X1	X2	X3	X12	X13	X23	X123
Effets moyen	0,588	-0,301	-0,371	0,106	0,207	0,112	-0,469

D'après ce tableau, nous pouvons conclure que c'est la température qui a l'effet le plus important sur la variation de masse volumique pendant la cuisson. La vitesse de montée en température et le temps de palier ont un effet plus faible. Plus la température est élevée, plus cette variation sera élevée.

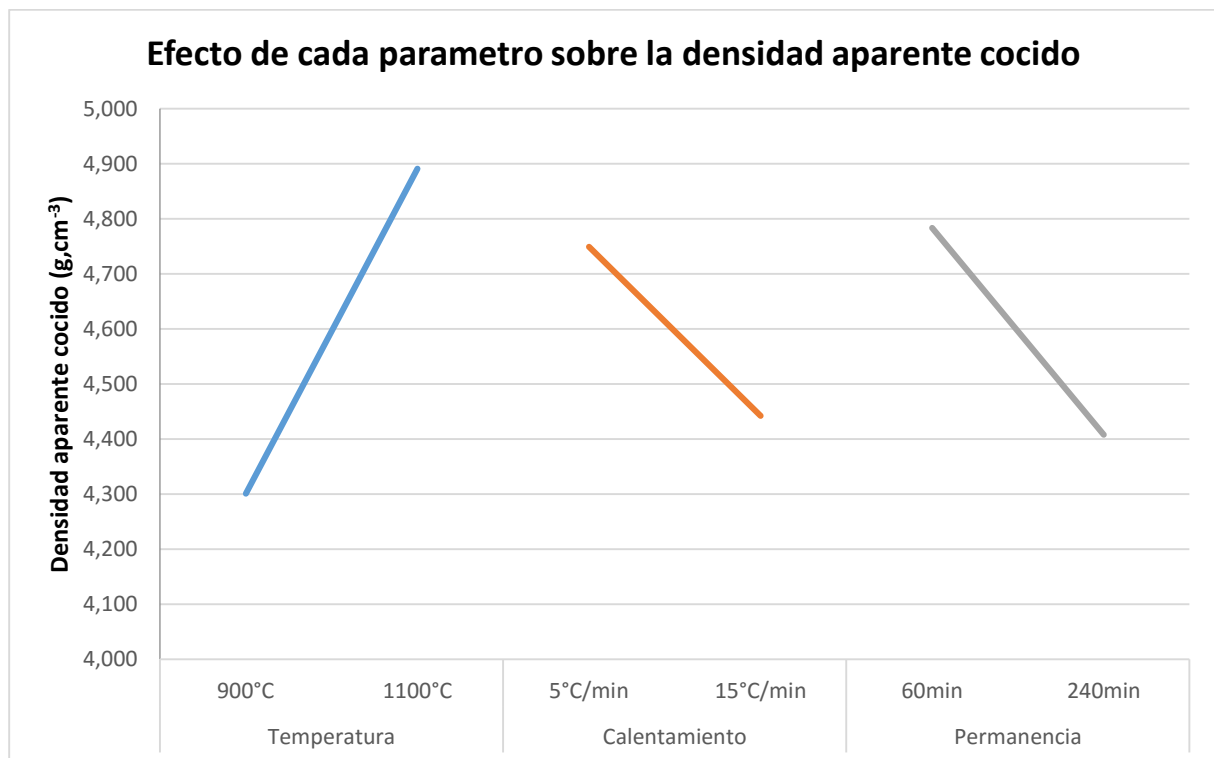


Figure 15 – Effets moyens de chaque paramètre sur la masse volumique apparente cuite

Ce graphique confirme que la température a l'effet le plus grand sur la densité cuite. On peut conclure que la densité sera plus grande pour une température, une vitesse de montée en température et un temps de palier plus important.

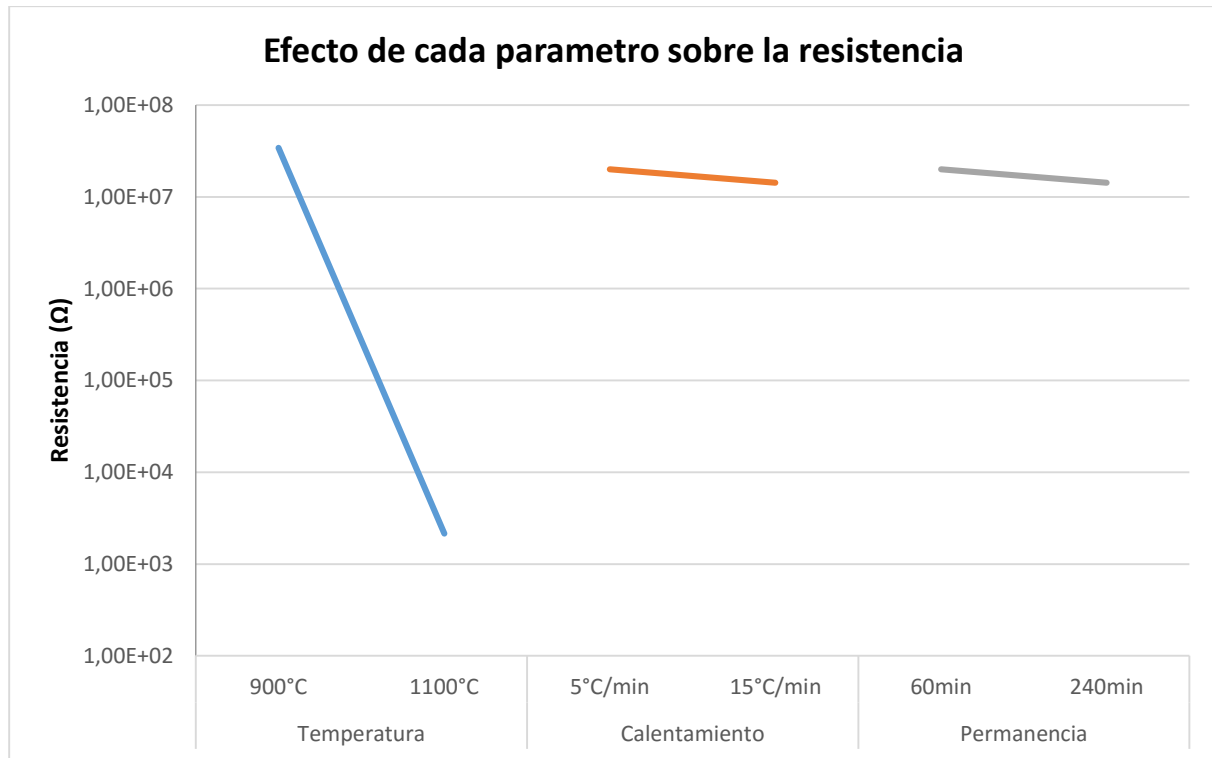


Figure 16 – Effets moyens de chaque paramètre sur la résistance

Ce graphique confirme que la température a l'effet le plus grand sur la résistance. La vitesse de montée en température n'a presque pas d'effet. Plus la température et le temps de palier sont élevés, plus faible sera la résistance. Les valeurs de résistance varient de 500Ω à plus de 40MΩ.

3.2.2. Composition ELA-05 :

Dans la composition ELA-05, la proportion d'alumine est de 3,74g et celle d'oxyde de zinc est de 196,26g. L'étude de la composition ELA-05 a été réalisée en appliquant la même méthode que pour ELA-01.

Les cycles de cuisson sont :

Tableau 15.

	Vitesse de montée en température (°C/min)	T _{max} (°C)	Temps de palier (h)	ELA-05	
Cycle 01	5	900	4	5-15	5-19
Cycle 02	15	1100	4	5-7	5-14
Cycle 03	15	1100	1	5-18	5-13
Cycle 04	15	900	4	5-4	5-2
Cycle 05	15	900	1	5-5	5-16
Cycle 06	5	1100	1	5-20	5-9
Cycle 07	5	1100	4	5-17	5-6
Cycle 08	5	900	1	5-12	5-11

Dans la figure 17 on représente la masse volumique apparente en sec et l'humidité de chaque éprouvette :

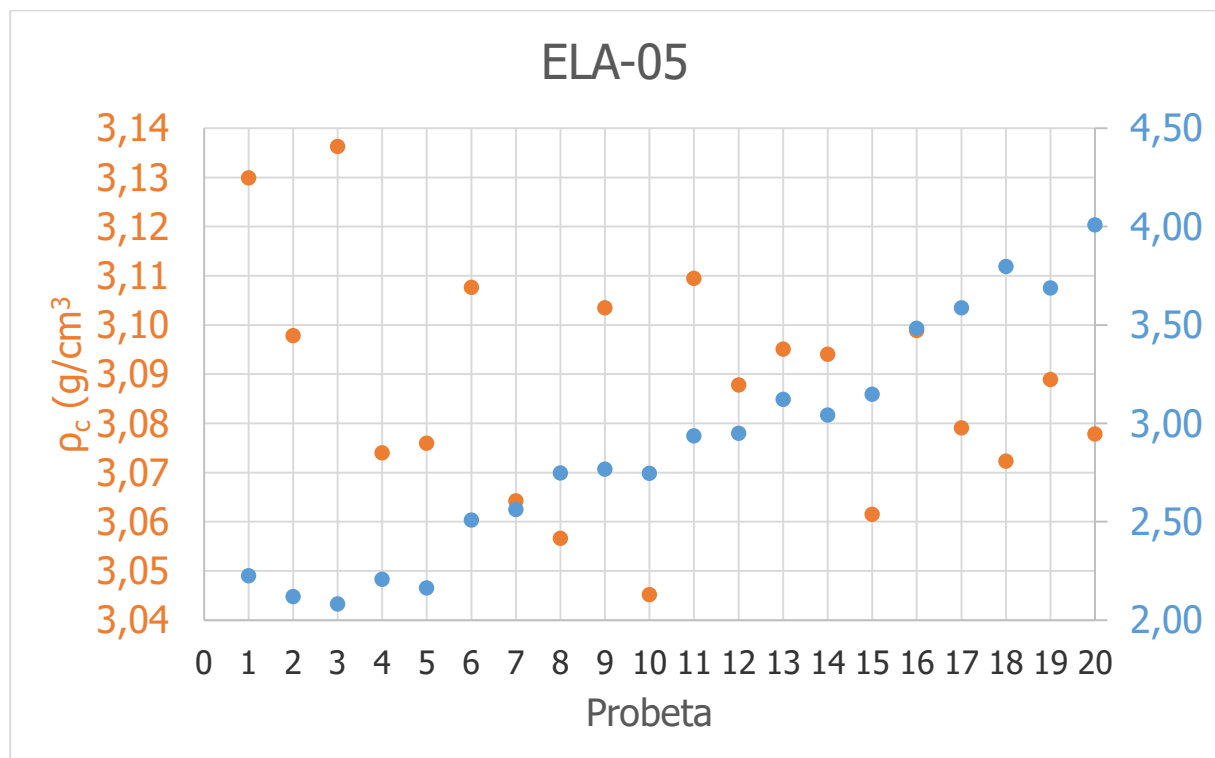


Figure 17 – Distribution de la densité apparente en sec et de l'humidité de chaque éprouvette

Les valeurs de masse volumique apparente sont comprises entre 3,04 et 3,14 g.cm⁻³ et les valeurs d'humidité sont comprises entre 2 et 4 %. Les valeurs de masse volumique pour ces différents

échantillons sont relativement homogènes ce qui permet de supposer qu'aucune valeur n'est aberrante, ce qui n'est pas le cas pour l'humidité.

Ensuite, on a effectué un graphique de fréquences des écarts par rapport à la moyenne, tant pour l'humidité que pour la densité apparente en sec :

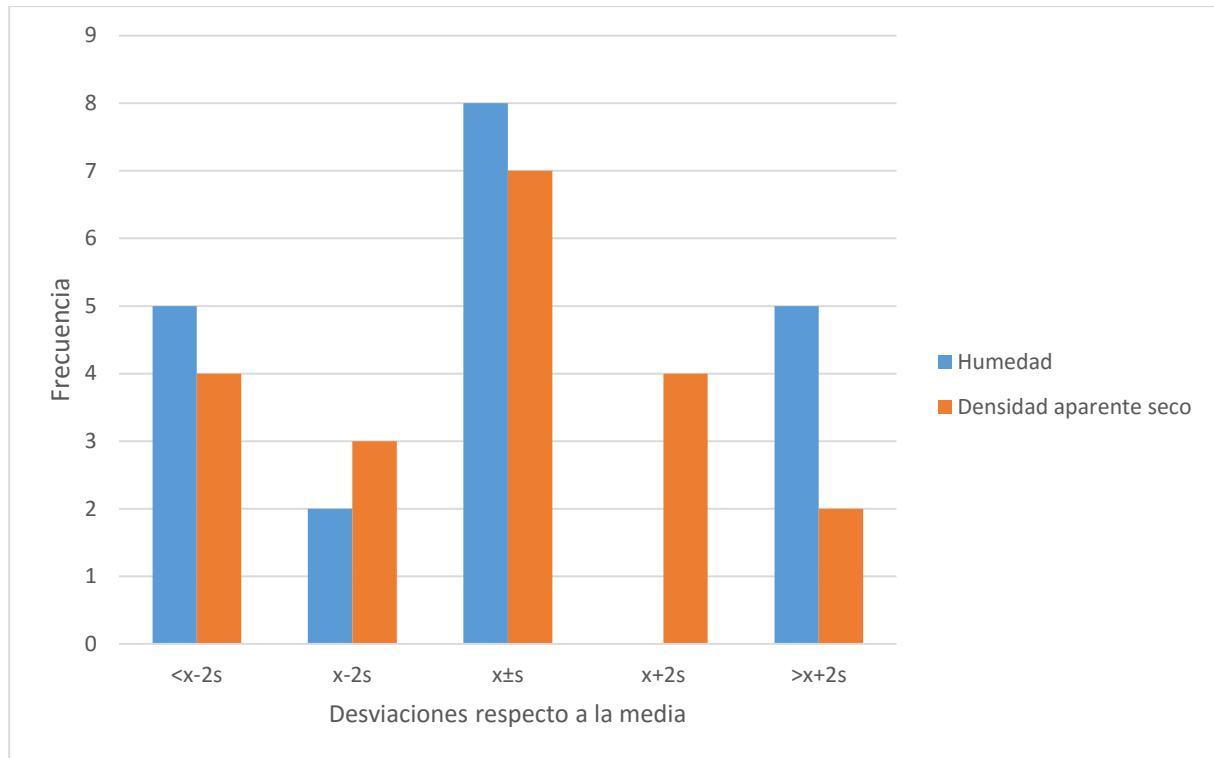


Figure 18 – Graphique de fréquences des écarts par rapport à la moyenne

On observe la présence de beaucoup de valeurs aberrantes pour la masse volumique apparente en sec et une distribution relativement déséquilibrée pour les valeurs d'humidité avec des valeurs aberrantes.

La méthode du passage manuel pour la fabrication des échantillons permet d'avoir une distribution de masse volumique apparente et d'humidité resserrée mais avec un nombre important de valeurs aberrantes. Cette méthode peut donc être utilisée pour cette composition.

La valeur des effets moyens pour la différence de masse volumique apparente est :

Tableau 16.

	Tmax(°C)	Vitesse de montée en température (°C/min)	Temps de palier (h)				
	X1	X2	X3	X12	X13	X23	X123
Effets moyen	1,112	0,144	0,091	-0,021	0,035	-0,013	-0,015

D'après ce tableau, nous pouvons conclure que c'est la température qui a l'effet le plus important sur la variation de masse volumique pendant la cuisson. La vitesse de montée en température et le temps de palier ont un effet plus faible. Plus la température est élevée, plus cette variation sera élevée.

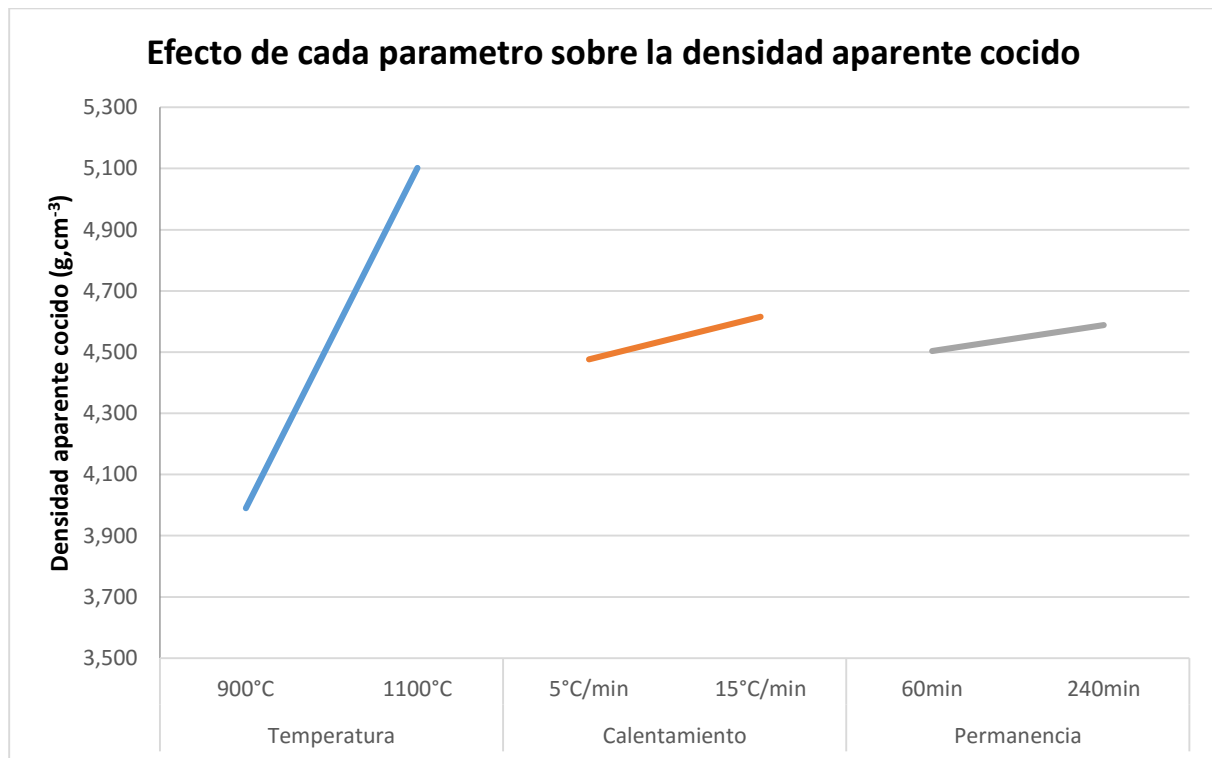


Figure 19 – Effets moyens de chaque paramètre sur la masse volumique apparente cuite

Ce graphique confirme que la température a l'effet le plus grand sur la densité cuite. On peut conclure que la densité sera plus grande pour une température, une vitesse de montée en température et un temps de palier plus importants.

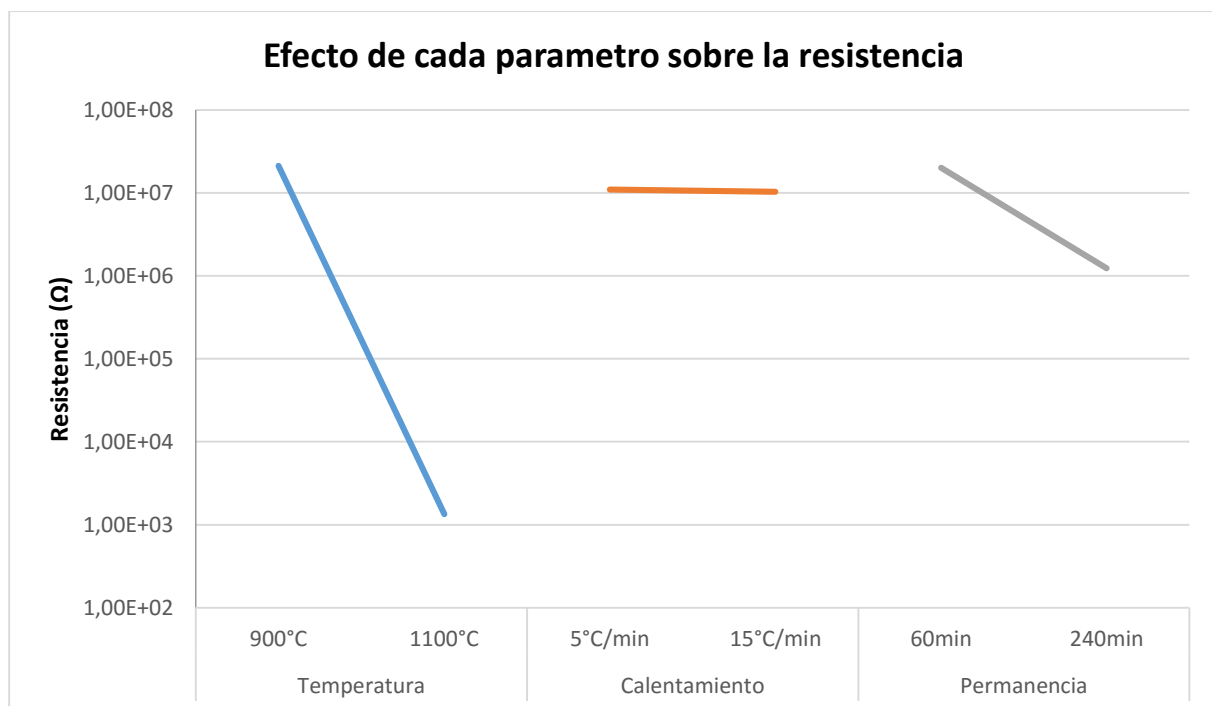


Figure 20 – Effets moyens de chaque paramètre sur la résistance

Ce graphique confirme que la température a l'effet le plus grand sur la résistance. La vitesse de montée en température n'a presque pas d'effet. Plus la température et le temps de palier sont élevées, plus faible sera la résistance. Les valeurs de résistance varient de 203Ω à plus de 40MΩ.

3.2.3. Conclusion sur les compositions ELA-04 et ELA-05

Grâce à ces différentes compositions, nous avons pu observer que le minimum de résistance obtenu est entre 2,5 y 3,74g d'alumine. Le minimum obtenu avec ELA-04 est de 500Ω alors qu'il est de 203Ω pour ELA-05.

La masse volumique apparente cuite des échantillons de la composition ELA-05 est plus élevée que celle de ELA-04. Ceci signifie qu'il y a un meilleur frittage pour ELA-05 que ELA-04.

3.3. Conclusion sur les résultats expérimentaux

Nous avons pu observer que le procédé de fabrication des échantillons est valide puisqu'il permet d'obtenir des valeurs homogènes d'humidité et de masse volumique apparente en sec. Nous avons aussi pu remarquer que c'est la température qui a l'effet le plus important les caractéristiques étudiées parmi les paramètres de cuisson.

Nous avons aussi observé que pour deux cycles de cuisson (2 et 7), les échantillons présentent à la fois une résistance plus faible et une masse volumique apparente cuite plus élevée. Afin de déterminer lequel de ces deux cycles est le plus efficace, la cuisson d'autres échantillons préalablement écartés (pour cause de valeur de masse volumique apparente sèche éloignée de la moyenne) a été effectuée selon l'un ou l'autre des deux cycles. Ainsi, les échantillons suivants ont été cuits selon les cycles suivants :

Tableau 16.

Température (°C)	Vitesse de montée en température (°C/min)	Temps de palier (h)	ELA-01	ELA-02	ELA-03	ELA-04	ELA-05
1100	5	4	7 et 5	4 et 13	19 et 9	12 et 8	10 et 8
1100	15	4	4	19 et 11	11 et 17	9 et 13	1 et 3

Ensuite, la résistance et la masse volumique apparente cuite de chaque échantillon ont été mesurées et consignées dans les tableaux suivants :

Tableau 17.

Température (°C)	Vitesse de montée en température (°C/min)	Temps de palier (h)	ELA-01	ELA-02	ELA-03	ELA-04	ELA-05
1100	5	4	518,7 Ω	5381 Ω	7305 Ω	938,4 Ω	532,4 Ω
1100	15	4	300,5 Ω	4448 Ω	6117 Ω	499,9 Ω	230,7 Ω

Tableau 18.

Température (°C)	Vitesse de montée en température (°C/min)	Temps de palier (h)	ELA-01	ELA-02	ELA-03	ELA-04	ELA-05
1100	5	4	5,15 g.cm ⁻³	4,58 g.cm ⁻³	4,38 g.cm ⁻³	5,06 g.cm ⁻³	5,09 g.cm ⁻³
1100	15	4	5,21 g.cm ⁻³	4,65 g.cm ⁻³	4,49 g.cm ⁻³	4,82 g.cm ⁻³	5,18 g.cm ⁻³

D'après les résultats obtenus, nous pouvons déduire que le cycle de cuisson permettant d'obtenir les meilleures caractéristiques pour les échantillons est le cycle ayant une vitesse de montée en température de 15°C/min.

D'autre part, les compositions ELA-01 et ELA-05 permettent d'obtenir une masse volumique apparente cuite élevée. La composition permettant d'obtenir la meilleure résistance électrique est la composition ELA-05.

Afin d'obtenir les meilleures caractéristiques possibles pour fabriquer des électrodes, il faut utiliser la composition ELA-05 cuite à 1100°C pendant 4 heures avec une vitesse de montée en température de 15°C/min.

4. Conclusion

Cette étude a permis d'observer de manière à la fois qualitative et quantitative l'effet du dopage de l'oxyde de zinc par de l'alumine sur les caractéristiques des échantillons cuits au travers de diverses manipulations et des résultats obtenus. En effet, après avoir défini un intervalle de quantité d'alumine à introduire dans la composition, nous avons pu ensuite déterminer les paramètres de cuisson et la composition permettant d'obtenir les meilleures caractéristiques pour le matériau cuit. Ainsi, la cuisson à une température de 1100°C pendant 4 heures avec une vitesse de montée en température de 15°C/min d'une composition initiale contenant 196,26 g d'oxyde de zinc, 3,74g d'alumine, 1,6g de PVA et 250mL d'eau permet d'obtenir une résistance électrique optimale de 230,7Ω et une masse volumique apparente cuite de 5,18g.cm⁻³. L'ajout d'oxyde de cobalt (Co₂O₃) dans un dopage de type N ou d'oxydes d'azote (NO_x) dans un dopage de type P, malgré sa forte toxicité, pourrait être étudié afin d'encore améliorer les performances obtenues avec l'oxyde de zinc.

5. Remerciements

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 ces heures qu'il a consacré à ce travail. De plus, je souhaite remercier Magda qui m'a accompagné durant toute la durée de ce projet et qui a su expliciter les différentes expérimentations à réaliser. 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.