

# Synthèse des pérovskites $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ pour condensateurs multicouches à armatures métalliques non nobles

Pierre-André GOUJON (Doctorant 2<sup>nd</sup>e année)

Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg, EA 4253

Mohamed MOUYANE, Jean-Michel Reboul, Alexis NGUETEU KAMLO, Jérôme BERNARD, David HOUIVET



# Sommaire

- Contexte
- Problématiques
- Etudes rhéologiques des mélanges de poudres
- Synthèses des phases par voie solide
- Conclusions et perspectives

- Condensateurs céramiques

- $C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$

- Paramètres importants:

- Permittivité relative :  $\epsilon_r$
- Pertes diélectriques :  $\tan \delta$
- Résistivité électrique :  $\rho$
- Influence de la température

20-30

< à  $10^{-3}$ > à  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 

Stable entre -50 et +150°C

- But : réaliser des condensateurs avec des électrodes en cuivre pour réduire les coûts et augmenter la conductivité des électrodes

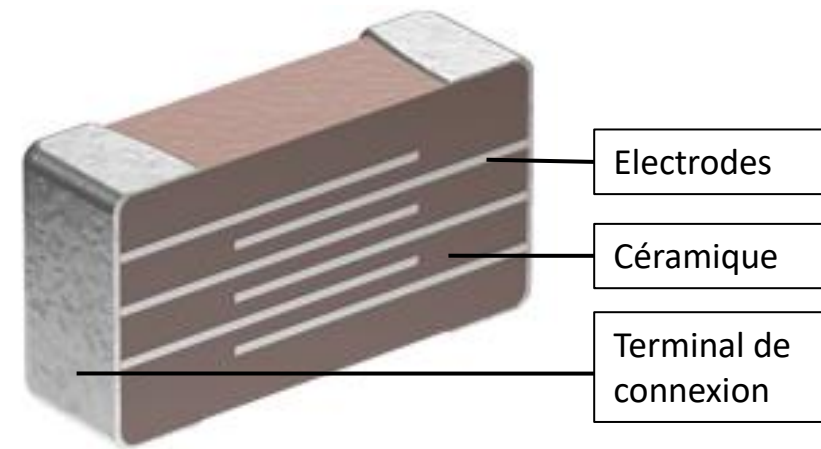
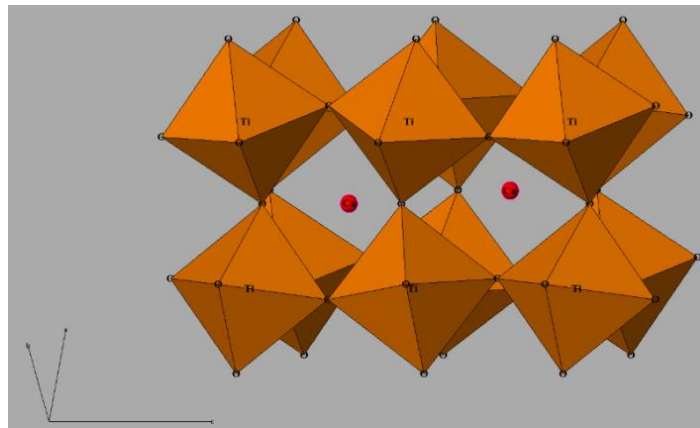
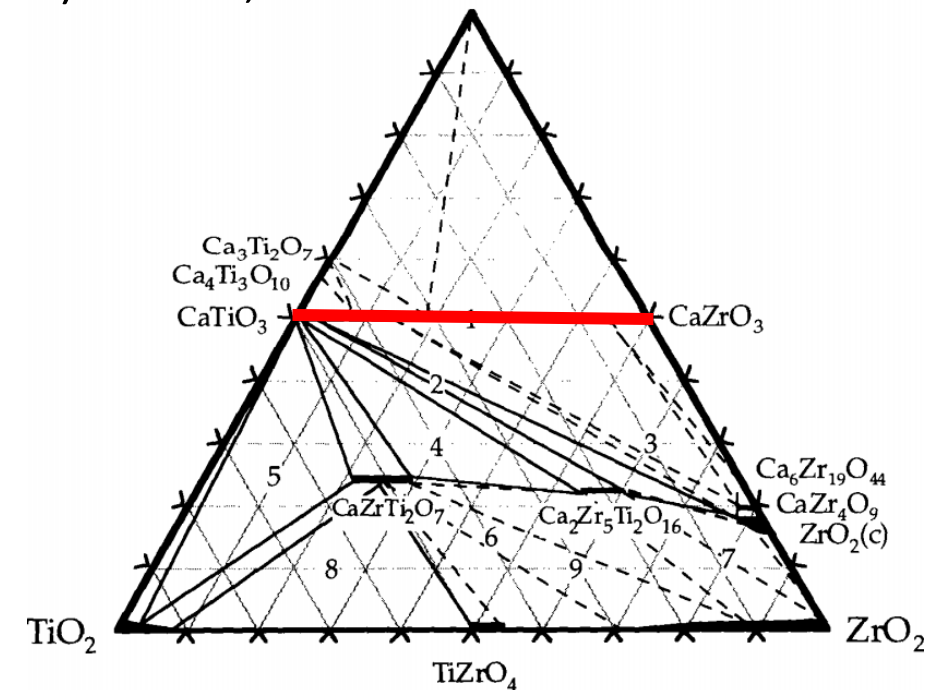


Schéma en coupe d'un condensateur multicouche

# Contexte

- Problématique : parvenir à la co-fritter avec du cuivre
- Problèmes :
  - $T^{\circ}$  fusion cuivre  $\ll$   $T^{\circ}$  frittage céramique  $\rightarrow$   $T^{\circ}$  frittage à baisser
  - Présence de cuivre  $\rightarrow$  frittage sous atmosphère réductrice
- Objectifs à atteindre :
  - Obtenir densification importante à basse température
  - Garder le caractère isolant après frittage
- Première étape à optimiser : le mélangeage broyage

- Choix du matériau diélectrique : système  $\text{Ca}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  avec  $0 \leq x \leq 1$  :
  - Système non entièrement étudié
    - Lee et al./Journal of the American Ceramic Society 96 (2013)  $\rightarrow 0,1 \leq x \leq 0,25$
    - Parida et al./Journal of Alloys and Compounds 546 (2013)  $\rightarrow 0 \leq x \leq 1$  mais non pure
    - Zhou et al. / Journal of Alloys and Compounds 688 (2016)  $\rightarrow 0,5 \leq x \leq 1 \text{CaO}$
  - Formulation assez peu onéreuse
- Structure pérovskite orthorhombique

Structure de  $\text{CaTiO}_3$  à  $T^\circ_{\text{amb}}$ 

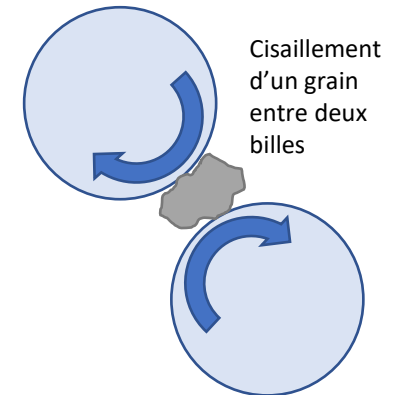
Swenson et al., Journal of the American Ceramic Society 1998

# Broyage par attrition

- Broyage effectué dans un attriteur de laboratoire
- Billes mise en mouvement par rotation de la tige à bras
- Broyage par cisaillement, abrasion, choc et compression
- Paramètres importants :
  - Rapport granulométrie des poudres /diamètre des billes
  - Temps de broyage
  - Vitesse de broyage
  - Comportement rhéologique de la barbotine broyée

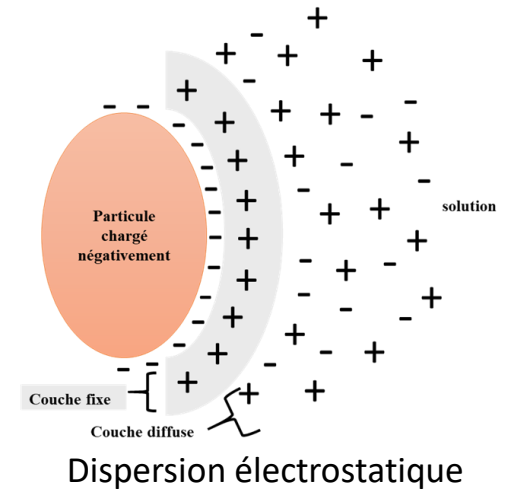
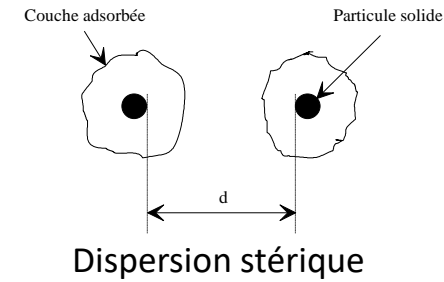


Broyeur à attrition

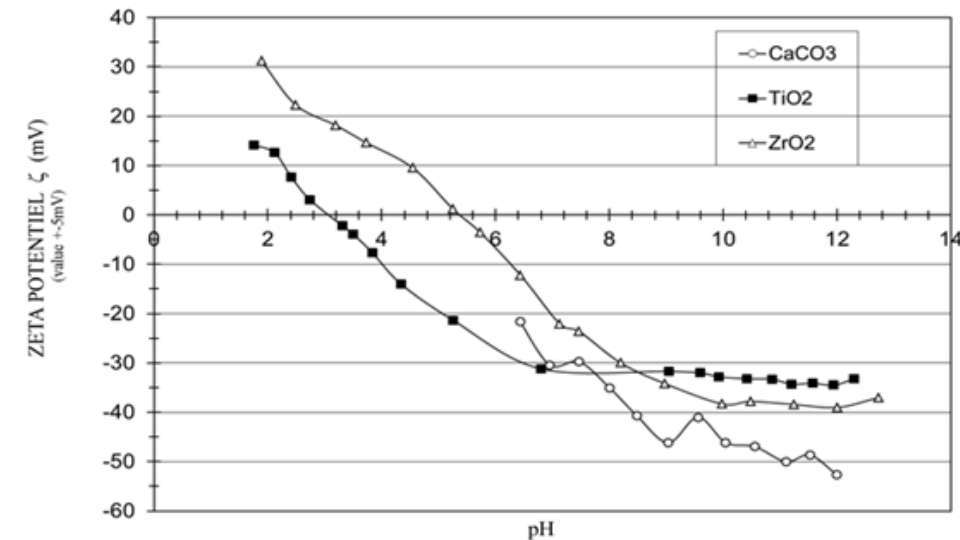


# Dispersion des barbotines

- 2 types de dispersions :
- Stérique → effet de dispersant
- Electrostatique → effets de pH, force ionique
  - Couche diffuse → potentiel  $\zeta$  [mV]



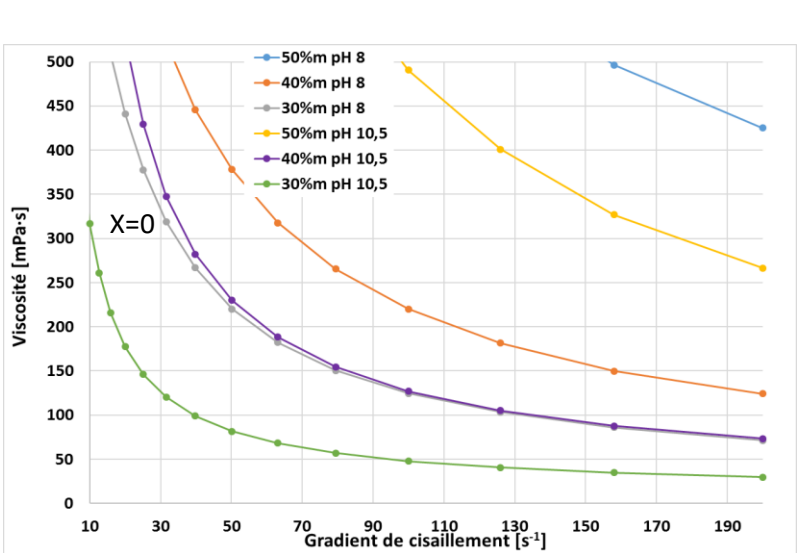
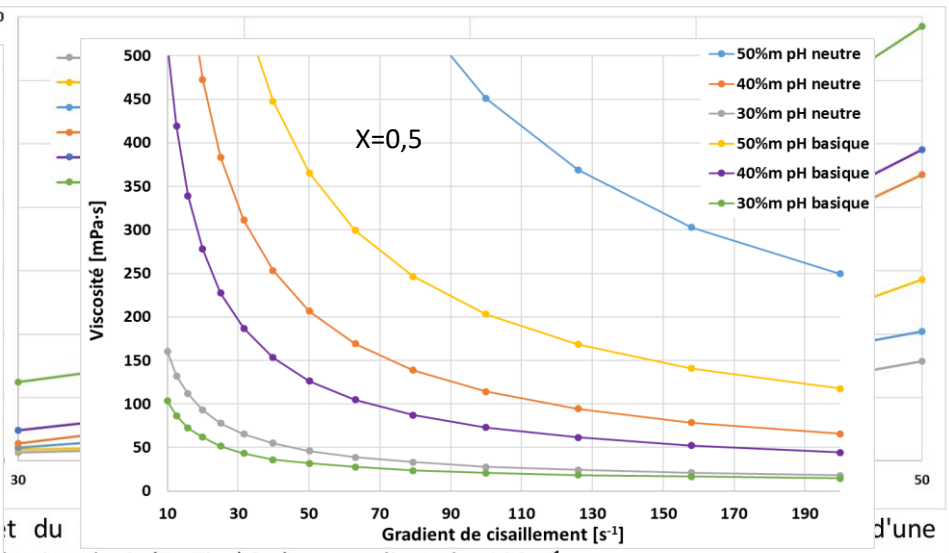
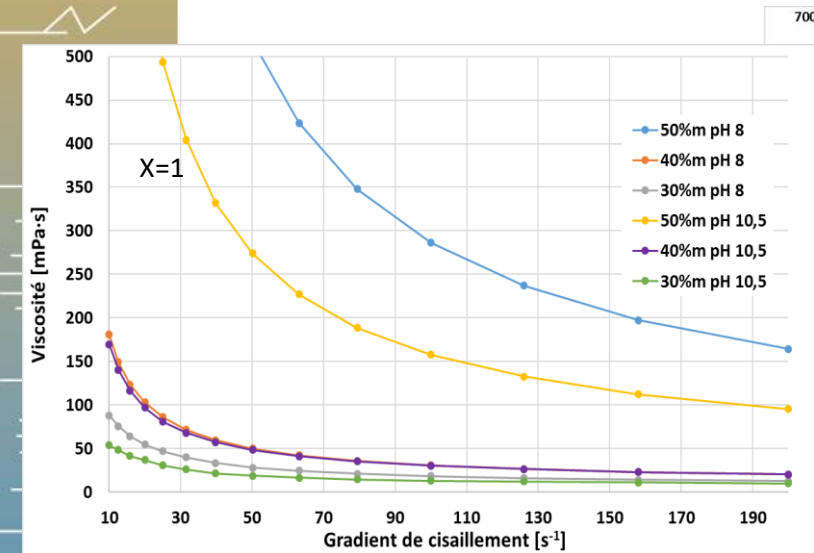
- Pour l'étude :
  - Précurseurs dans barbotines testées :  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$
  - pH naturel des barbotines : entre 8,2 – 8,5
  - Ajustement pH basique 10,5 : solution d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ )
  - Dispersant utilisé : Dolapix (polyanionique stérique)



Evolution du potentiel  $\zeta$  des précurseurs en fonction du pH

# Etude Rhéologie pH et %m

- Barbotines en milieu aqueux
- %m → Proportion massique des précurseurs des phases dans la barbotine



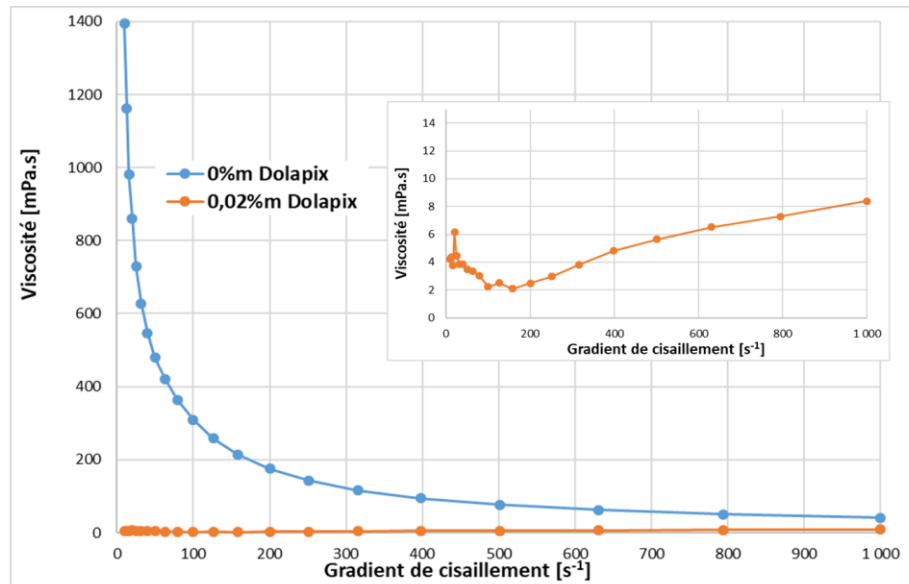
barbotine de  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  à un gradient de  $100 \text{ s}^{-1}$

Augmentation du pH + baisse du %m → baisse de la viscosité, mais effet insuffisant

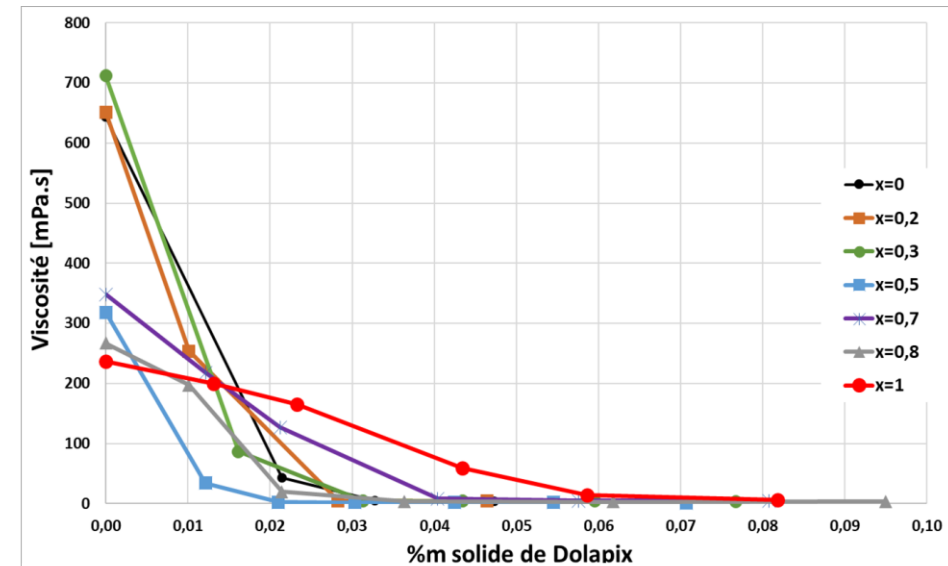


# Etude rhéologie dispersant

- Etude du dispersant avec pH des barbotines d'environ 8,5



Comportement rhéologique de barbotines de précurseurs de la phase  $\text{Ca}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  pour deux teneurs en dispersant

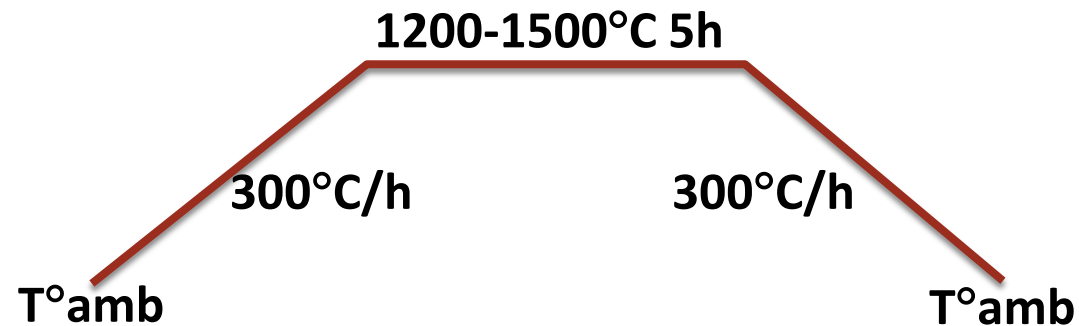


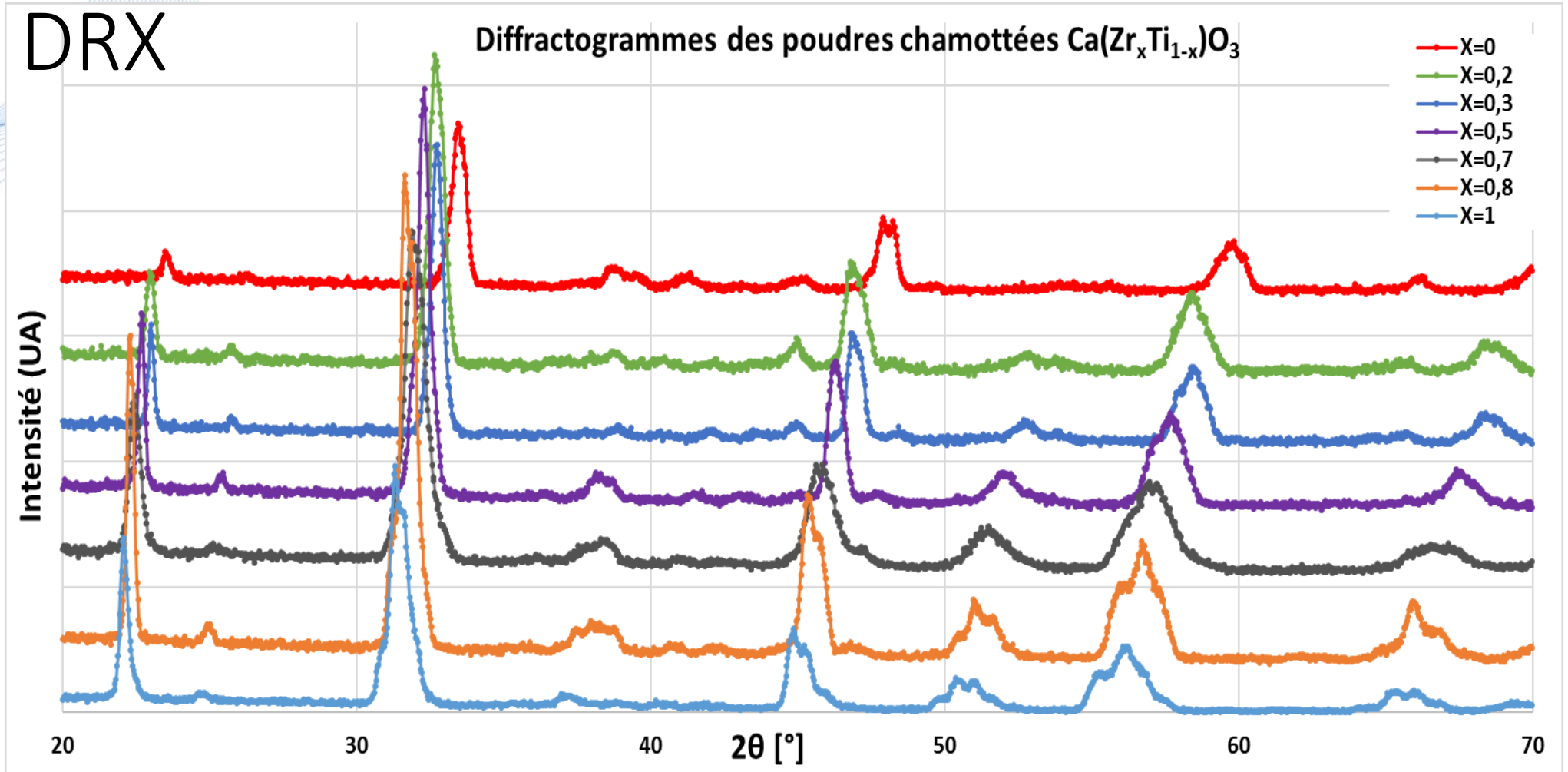
Influence du Dolapix sur le comportement rhéologique des barbotines de précurseurs des phases  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  à un gradient de  $100 \text{ s}^{-1}$

- Ajout de dolapix → passage de rhéofluidifiant à rhéoépaississant

# Essais de synthèse

- Les compositions de  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  pour  $x=0; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 1$  ont été broyées selon les conditions optimales
- Chamottage des mélanges obtenus →  $1200^\circ\text{C}$ , puis  $1500^\circ\text{C}$  pour les phases non obtenues





- Solution solide monophasé de  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  sur l'ensemble du domaine étudié ( $0 \leq x \leq 1$ ).
- Décalage des pics → modification des paramètres de maille

- Optimisation des propriétés rhéologiques du mélangeage des précurseurs:
  - Effets du pH et du %m de poudres sur le comportement rhéologique de la barbotine est ici insuffisant;
  - Effet du dispersant très important.
- Synthèse d'une solution solide  $\text{Ca}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  pure tout le long du domaine de solution solide ( $0 \leq x \leq 1$ )



# Perspectives

- Effet couplé du pH et du dispersant sur les propriétés rhéologiques
- Déterminer les températures de chamottage minimales pour chaque composition
- Optimisation du broyage, broyeurs à haute énergie
- Comparaison avec d'autres voies de synthèse (Flash combustion, voir poster A2, sels fondus...)
- Frittage du matériau et diminution de la  $T_{\text{frittage}}$
- Mesure des propriétés diélectriques
- Comportement aux atmosphères réductrices
- Réactivité avec le Cu.....

Merci de votre attention



GOUJON Pierre-André  
[pierre-andre.goujon@unicaen.fr](mailto:pierre-andre.goujon@unicaen.fr)