



**HAL**  
open science

# Revêtements sol-gel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue

M. Houmard

► **To cite this version:**

M. Houmard. Revêtements sol-gel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue. Mécanique [physics.med-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT: . tel-00434039

**HAL Id: tel-00434039**

**<https://theses.hal.science/tel-00434039>**

Submitted on 20 Nov 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





# REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire SIMaP (Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés) et le LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique) de l'Institut polytechnique de Grenoble. Je tiens donc tout d'abord à remercier les directeurs respectifs de ces deux laboratoires, Messieurs M. Pons et B. Chenevier, pour leur accueil.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Messieurs Philippe Belleville et Michel Nardin, respectivement Directeurs de recherche au CEA Le Ripault et au CNRS de Mulhouse, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je suis également sensible à l'honneur que m'ont fait les membres du jury, Madame Eliane Sutter, Monsieur Bernard Baroux et Monsieur Jacques Charles, d'avoir participer à l'évaluation de ce travail.

Je voudrais ensuite remercier chaleureusement Monsieur Jean-Charles Joud, Professeur à l'Institut polytechnique de Grenoble, pour avoir présidé le jury de ma soutenance de thèse. Plus particulièrement, je vous remercie de m'avoir accueilli dans votre équipe dès mes premiers pas dans le monde de la recherche lors de mon stage d'ingénieur. Merci également d'avoir été à l'initiative de cette thèse et de m'avoir jugé capable de mener à bien ces travaux. Enfin, merci pour le grand intérêt que vous avez toujours porté à mes résultats et pour votre implication tout au long de ces années, je retiendrai notamment nos nombreuses et fructueuses cogitations théoriques concernant nos petites gouttes d'eau et d'huile.

J'exprime toute ma reconnaissance envers mes deux directeurs de thèse Michel Langlet, Directeur de recherche au CNRS, et Grégory Berthomé, Ingénieur au SIMaP. Michel (prononcé Chef), je souhaite te témoigner mon immense gratitude pour avoir réussi à me supporter pendant ces trois années, notamment au cours de mes explications théoriques sans fin et inextricables, et tout cela dans le même bureau de surcroît. Merci également pour ta ténacité scientifique, tu as abattu un travail surhumain (enfin personne n'a dit que tu étais humain !) lors des multiples corrections de mes chapitres, articles ou encore présentations.

J'ai énormément apprécié cet acharnement à vouloir valoriser au mieux mon travail, pour cela je ne te remercierai jamais assez. De plus, notre tour de France, passant par Saint-Étienne, Clermont-Ferrand, Limoges, Châteauroux, suivi d'une arrivée triomphale à Tours, tel Richard Virenque au meilleur de sa forme, restera une aventure inoubliable, parmi d'autres, qui reflète la qualité des rapports que nous avons entretenus. Pour l'ensemble de ton œuvre, je te remercie donc de ces trois années passées en ta compagnie. Grégory, merci de m'avoir donné goût à la recherche lors de mes premiers stages effectués au SIMaP et aussi de m'avoir encouragé à poursuivre l'expérience en thèse. Ta motivation et ton sens de l'humour ont entraîné une atmosphère de travail détendue, tout en restant efficace, à l'origine du succès de notre collaboration. Je n'oublierais pas de mentionner ton sens de la diplomatie, tes conseils dans ce domaine m'ont en effet beaucoup aidé à naviguer sans embûche dans les méandres des relations humaines entre laborantins.

J'ai eu la chance d'effectuer une période de mes activités de recherche au laboratoire LMC (Laboratório de Materias Cerâmicos) de Belo Horizonte (Brésil). Ainsi, je remercie vivement Monsieur Wander L. Vasconcelos, Professeur à l'UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais) de m'avoir accueilli dans les meilleures conditions au sein de son équipe et pour ses conseils avisés. Un grand merci également à Daniela C.L.Vasconcelos qui s'est occupée de moi au quotidien durant mon séjour au Brésil, elle est à l'origine de l'étude sur le parallèle hydrophile-lipophile et à fortement participé à mon apprentissage de la langue portugaise.

Je n'oublierai pas de remercier Alexis Bourgeois et Francine Roussel qui ont également contribué à la réussite de cette thèse, respectivement à l'aide de leur caractérisation de porosimétrie ellipsométrique et d'imagerie MEB-FEG. Leur savoir faire d'expert a sans aucun doute apporté une valeur ajoutée à l'acquisition des résultats et leur exploitation.

De plus cette thèse n'aurait pas été la même sans la folie des membres de l'équipe sol-gel du LMGP. Merci David pour nos discussions scientifiques sans fin mais toujours intéressantes, je te souhaite vraiment de devenir calife à la place du calife. Merci Mouna pour ta gentillesse sans égale qui dépasse souvent les limites du raisonnable. Un grand merci également à Samir et Cyril pour la bonne ambiance instaurée dans cette équipe depuis mon arrivée, ainsi qu'à César. J'adresse aussi mes remerciements à mes collègues

du SIMaP, Julie et Valérie, pour leur charmante compagnie durant ces années, ainsi qu'à Yassine et Dargie pour la qualité de leur stage respectif. Je remercie Siriwan et Claire, mes doubles super-hydrophiles, scientifiquement parlant. La première pour m'avoir initié aux joies de la super-hydrophilie et m'avoir aiguillé sur le bon chemin au début de ma thèse, la deuxième pour sa bonne humeur journalière lors de sa formation, je lui souhaite d'ailleurs tous mes vœux de succès concernant la poursuite de ces travaux. Enfin, je remercie tous les thésards, stagiaires et permanents, que j'ai rencontrés au SIMaP, au LMGP et au LMC dont la serviabilité, et la bonne humeur, contribuèrent à leur façon au bon déroulement de cette thèse.

Je témoigne également ma sympathie au personnel technique et administratif des laboratoires qui ont permis le bon déroulement de mon travail. Je souhaite tout particulièrement remercier Jacqueline pour sa disponibilité et son amitié, mais aussi pour avoir écouté et tempéré mes états d'âme tout au long de ces trois années. Enfin, je n'oublierai pas de remercier Magali, Augustine et Fabienne avec lesquelles mes problèmes administratifs se sont toujours transformés en discussions plaisantes.

Mais ces remerciements ne seraient pas complets sans une pensée pour Pierrick et Julie, mes deux super colocataires qui m'ont supporté au quotidien pendant ces trois années. Merci à tous mes copains grenoblois Pierrot, Tatiana, Adrien, Olive, Héroïse, Gaëlle, Romain, Seb, Marine et Numa qui ont animé et animent encore, on ne peut mieux, mes activités non scientifiques. Je remercie bien sûr ma famille pour son soutien et Ana pour avoir été présente à mes cotés.



# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	<b>11</b>
<b>Chapitre I : Propriétés photo-induites du dioxyde de titane</b> .....	<b>17</b>
I-1. STRUCTURES CRISTALLINES DU TiO <sub>2</sub> .....	19
I-2. PROPRIÉTÉS SEMI-CONDUCTRICES ET DÉRIVÉES .....	20
I-3. ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE .....	23
I-4. SUPER-HYDROPHILIE PHOTO-INDUITE.....	25
I-5. FILMS MIXTES TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	28
I-6. CONCLUSIONS .....	29
RÉFÉRENCES .....	30
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales</b> .....	<b>33</b>
II-1. DÉPÔT DE FILMS MINCES PAR VOIE SOL-GEL .....	35
II-1-1. Principe général .....	35
II-1-2. Dépôt par spin-coating .....	38
II-1-3. Substrats .....	40
II-2. CARACTÉRISATIONS DES FILMS MINCES .....	41
II-2-1. Spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier (FTIR) .....	41
II-2-2. Imagerie microscopique.....	42
II-2-3. Méthodes ellipsométriques .....	43
II-2-4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	45
RÉFÉRENCES .....	48
<b>Chapitre III : Mouillabilité de surface</b> .....	<b>49</b>
III-1. RAPPELS SUR LA THERMODYNAMIQUE DE LA RÉACTIVITÉ DES SURFACES .....	51
III-1-1. Tension superficielle d'un liquide .....	51
III-1-2. Énergie libre superficielle d'un solide .....	52
III-1-3. Énergie libre d'interface .....	53
III-2. PRINCIPE GÉNÉRAL DE LA MOUILLABILITÉ.....	54
III-2-1. Méthode de la goutte posée .....	54
III-2-2. Configuration à deux liquides.....	55
III-2-3. Estimation qualitative de la tension de surface.....	55
III-3. MOUILLAGE DES SURFACES TEXTURÉES .....	56
III-3-1. Surface chimiquement hétérogène .....	56
III-3-2. Surface rugueuse.....	57
III-3-3. Surface poreuse.....	58
III-4. MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT .....	60
III-4-1. Dispositif expérimental.....	60
III-4-2. Protocole expérimental .....	62
RÉFÉRENCES .....	63



<b>Chapitre IV : Hydrophilie de systèmes sol-gel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>: résultats antérieurs (LMGP-SIMAP) .....</b>	<b>65</b>
IV-1. FILMS MIXTES POLYMÉRIQUES .....	67
IV-2. FILMS COMPOSITES À INTERFACES GRANULAIRES .....	69
IV-3. HÉTÉROSTRUCTURES À INTERFACE PLANAIRE .....	71
IV-4. CONCLUSIONS.....	73
RÉFÉRENCES .....	75
<b>Chapitre V : Élaboration des films composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>77</b>
V-1. PROTOCOLE D'ÉLABORATION .....	79
V-2. RÉACTIVITÉ DES DIFFÉRENTS SOLS DE SILICE .....	82
V-3. FORMATION DES INTERFACES TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	86
V-4. CONCLUSIONS.....	92
RÉFÉRENCES .....	93
<b>Chapitre VI : Physico-chimie de surface et morphologie des films composites.....</b>	<b>95</b>
VI-1. PHYSICO-CHIMIE DE SURFACE.....	97
VI-2. MORPHOLOGIE.....	106
VI-3. CONCLUSIONS.....	116
RÉFÉRENCES .....	117
<b>Chapitre VII : Propriétés super-hydrophiles des films composites .....</b>	<b>119</b>
VII-1. COMPORTEMENTS RÉFÉRENCES DES FILMS PURS.....	121
VII-2. SUPER-HYDROPHILIE NATURELLE ET PERSISTANTE DES FILMS COMPOSITES .....	123
VII-3. PHOTO-RÉGÉNÉRATION DE LA SUPER-HYDROPHILIE .....	131
VII-3-1. Effet du rinçage à l'eau.....	131
VII-3-2. Cinétiques de photo-régénération de la super-hydrophilie .....	133
VII-4. EXTRAPOLATION À DES SURFACES TRAITÉES À BASSE TEMPÉRATURE .....	136
VII-5. EXTRAPOLATION À DES SUBSTRATS EN ACIER INOXYDABLE .....	146
VII-6. CONCLUSIONS.....	148
RÉFÉRENCES .....	150
<b>Chapitre VIII : Effets de charges superficielles.....</b>	<b>153</b>
VIII-1. RÉPULSION DE GOUTTES D'EAU.....	155
VIII-2. MESURES DE MOUILLABILITÉ À pH VARIABLE .....	157
VIII-2-1. Principe.....	157
VIII-2-2. Résultats et discussion.....	159
VIII-3. MESURES DE FORCES SUPERFICIELLES PAR AFM EN MILIEU AQUEUX.....	161
VIII-3-1. Principe.....	161
VIII-3-2. Résultats et discussion.....	163
VIII-4. CONCLUSIONS.....	165
RÉFÉRENCES .....	167

**Chapitre IX : Propriétés hydrophiles et lipophiles de revêtements sol-gel ..... 169**

IX-1. PROTOCOLE D'ÉLABORATION DES FILMS HYBRIDES.....	171
IX-2. CHIMIE DES FILMS HYBRIDES.....	174
IX-3. MORPHOLOGIE DES FILMS HYBRIDES .....	179
IX-4. MOUILLABILITÉ DES FILMS HYBRIDES .....	183
IX-5. EXTRAPOLATION AUX FILMS COMPOSITES TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	188
IX-6. CONCLUSIONS.....	190
RÉFÉRENCES.....	192

**Chapitre X : Nettoyabilité de revêtements sol-gel ..... 195**

X-1.COMPORTEMENTS DE MOUILLAGE DU SYSTÈME EAU-HUILE .....	197
X-2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL DE MOUILLABILITÉ DYNAMIQUE.....	200
X-3. RESULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	204
X-3-1. Surfaces hydrophobes.....	204
X-3-2. Surface de TiO <sub>2</sub> .....	205
X-3-3. Surfaces de silice et composites TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	209
X-4. APPROCHE THÉORIQUE DU NETTOYAGE DE SURFACE .....	213
X-5. CONCLUSIONS.....	218
RÉFÉRENCES.....	220

**Conclusion générale .....221**

**Liste de publications .....229**



# **Introduction générale**



Depuis quelques décennies, les propriétés photo-induites du  $\text{TiO}_2$ , préférentiellement dans sa forme polymorphique anatase, font l'objet d'un grand intérêt pour de nombreuses applications. Par exemple, ses propriétés photocatalytiques permettent de purifier et de décontaminer l'air ou l'eau sous exposition UV. L'une des plus fascinantes applications du  $\text{TiO}_2$  déposé sous forme de couches minces concerne certainement sa fonctionnalité dite auto-nettoyante, ou plus rigoureusement parlant, conduisant à des surfaces à entretien restreint ou à nettoyabilité accrue. Cette fonctionnalité associe deux propriétés photo-induites du  $\text{TiO}_2$ , son activité photocatalytique et sa super-hydrophilie photo-induite, qui procèdent toutes deux à partir de la photo-génération de paires électron-trou sous irradiation UV. D'une part, les porteurs de charge photo-générés sont capables d'interagir avec la matière organique polluant la surface du  $\text{TiO}_2$ , menant à une décomposition photocatalytique partielle ou totale des contaminants. D'autre part, la super-hydrophilie photo-induite du  $\text{TiO}_2$ , laquelle conduit à un angle de contact proche de zéro degré entre l'eau et la surface après exposition UV, permet d'éliminer la contamination résiduelle à l'aide d'une simple opération de rinçage à l'eau sans utilisation de détergent. Cependant, la fonctionnalité auto-nettoyante du  $\text{TiO}_2$  requiert une illumination UV quasi-permanente car, en l'absence de rayonnement UV, l'activité photocatalytique de ce matériau disparaît et le caractère super-hydrophile de la surface s'estompe rapidement. Par conséquent, les revêtements de  $\text{TiO}_2$  ont été principalement développés et commercialisés pour des applications extérieures utilisant les rayons UV du soleil.

La littérature mentionne que l'addition de silice dans des films de  $\text{TiO}_2$  pourrait optimiser les propriétés intéressantes de ce composé en vue d'applications auto-nettoyantes. Dans ce contexte, une thèse antérieure menée aux laboratoires LMGP et SIMAP a mis en évidence la possibilité de former des revêtements sol-gel dans le système  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  présentant une super-hydrophilie naturelle et persistante en l'absence de rayonnement UV, propriété qui n'avait jamais été observée auparavant pour ce type de composé chimique. Cette super-hydrophilie naturelle et persistante a été observée pour des films composites à interfaces granulaires  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , et, dans une moindre mesure, pour des hétérostructures bicouches  $\text{SiO}_2$ / $\text{TiO}_2$ . En revanche, des films mixtes  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  polymériques ne présentent aucune super-hydrophilie naturelle. La présence de déséquilibres de charge aux interfaces  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  pourrait être en grande partie responsable des propriétés super-hydrophiles observées pour ces revêtements. Bien qu'ils posent toutefois encore de nombreuses questions, ces résultats très prometteurs permettent d'envisager le développement de surfaces auto-nettoyantes en l'absence d'exposition UV permanente. Les meilleurs résultats, en termes de

persistance de la super-hydrophilie et de facilité de régénération par simple exposition UV, ont été observés pour les couches composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Par conséquent, ce type de système fera intégralement l'objet du travail présenté dans cette thèse. Les motivations principales de ce nouveau travail portent sur l'optimisation et la compréhension de la persistance de la super-hydrophilie naturelle des films composites élaborés par voie sol-gel, ainsi que la mise en évidence de la nettoyabilité accrue découlant de la super-hydrophilie de surface de ces films. Ce travail de thèse est divisé en dix chapitres:

- Le chapitre I est consacré à une présentation générale du dioxyde de titane. Les propriétés photo-induites, en particulier la photocatalyse et la super-hydrophilie photo-induite intervenant dans la fonctionnalité auto-nettoyante du  $\text{TiO}_2$ , sont présentées en détail. L'effet de son association avec de la silice sur les propriétés photo-induites du  $\text{TiO}_2$  est également abordé.
  
- Les techniques expérimentales employées dans ce travail, incluant le procédé d'élaboration sol-gel des films minces étudiés et leurs méthodes de caractérisations physico-chimiques, sont décrites dans le chapitre II.
  
- Le chapitre III propose tout d'abord un rappel concernant la thermodynamique de la réactivité de surface et expose les principes généraux de la mouillabilité. L'effet d'une texturation de surface sur le mouillage, ainsi que le protocole de mesure de mouillabilité utilisé dans cette thèse, sont ensuite présentés.
  
- Le chapitre IV présente les systèmes sol-gel  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  développés lors de la thèse précédente. Les propriétés de mouillage découlant de ces différents systèmes sont détaillées et montrent en quoi les couches composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  faisant l'objet de cette nouvelle thèse apparaissent les plus prometteuses.
  
- Le protocole d'élaboration des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  étudiés dans cette thèse est détaillé dans la première partie du chapitre V. Différents sols de silice sont utilisés afin de modifier la structure des films composites. La réactivité des différents sols de silice utilisés pour l'élaboration des sols mixtes, puis les mécanismes de formation des interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , sont ensuite suivis par spectroscopie infra-rouge.

- Comme le précise le chapitre III, les propriétés physico-chimiques et morphologiques de surface peuvent influencer les comportements de mouillage de nos films composites. Les propriétés chimiques superficielles, caractérisées par XPS, et les caractéristiques morphologiques, telles que la rugosité ou la porosité des films, sont donc analysées dans le chapitre VI.

- Le chapitre VII présente la super-hydrophilie naturelle et persistante des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  étudiés dans ce travail. Les variations de comportement sont confrontées aux propriétés physico-chimiques et morphologiques exposées dans le chapitre précédent. La photo-régénération de la super-hydrophilie par une courte exposition aux UV est également analysée en fonction de la composition des films et de la réactivité du sol de silice utilisé lors de l'élaboration. Ce chapitre montre finalement comment les résultats peuvent être extrapolés à toutes sortes de substrats fonctionnels.

- Les charges présentes aux interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , qui semblent favoriser l'étalement de l'eau à la surface des films composites et ainsi optimiser la persistance de la super-hydrophilie, sont mises en évidence par différentes méthodes expérimentales dans le chapitre VIII.

- Le chapitre IX est tout d'abord consacré à l'étude du parallèle hydrophilie-lipophilie dans des films hybrides organiques-inorganiques déposés par voie sol-gel. Le protocole d'élaboration de ces films est présenté, puis leur mouillabilité à l'eau et à l'huile est discutée en fonction de leur morphologie et physico-chimie de surface. Ces études sont ensuite extrapolées au comportement des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . La comparaison des différents systèmes étudiés montre comment des surfaces à nettoyabilité accrue peuvent découler des films composites.

- Enfin, le chapitre X expose les performances de nettoyabilité de surface des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  préalablement pollués par de l'huile minérale ou végétale. Le protocole expérimental de mouillabilité dynamique utilisant une cellule à flux laminaire est tout d'abord présenté. Puis, les résultats sont discutés en fonction de la persistance de la super-hydrophilie, et comparés à ceux de surfaces hydrophobes.

Une conclusion générale, incluant quelques perspectives, est finalement développée en fin de manuscrit afin de clarifier et synthétiser l'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse.





# **Chapitre I**

## **Propriétés photo-induites du dioxyde de Titane**

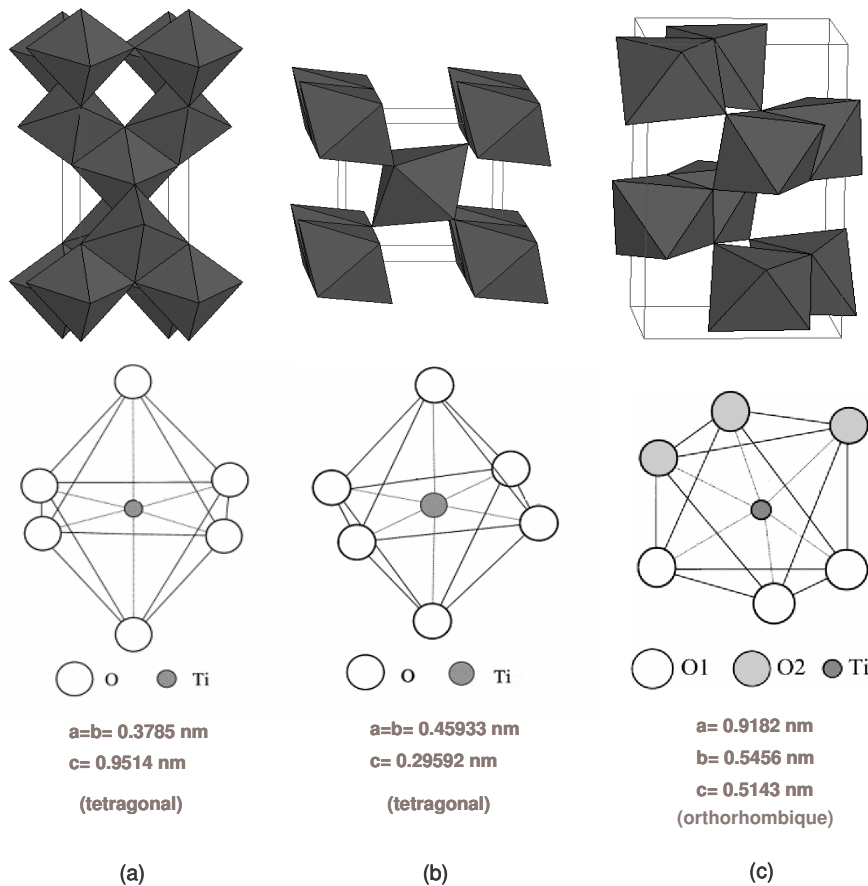


Dans cette thèse, nous étudierons des propriétés originales de couches minces à base de dioxyde de titane découlant de l'insertion de ce composé dans une matrice de silice. Ce chapitre décrit les principales caractéristiques du dioxyde de titane. Ce composé est un des matériaux les plus courant dans la vie de tous les jours [1]. Il est largement utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les cosmétiques et les produits alimentaires. Le  $\text{TiO}_2$  suscite également un grand intérêt de par sa stabilité chimique, sa non toxicité, son bas coût et d'autres propriétés additionnelles. Il peut être synthétisé sous la forme de produits très poreux avec une surface spécifique accrue. Sa grande affinité avec de nombreuses molécules permet aussi de modifier facilement sa surface. De part son haut indice de réfraction, il est utilisé pour des revêtements anti-reflet dans des cellules solaires en silicium et également dans de nombreux films minces développés pour des dispositifs optiques [2]. Le  $\text{TiO}_2$  est utilisé avec succès pour des applications de détection de gaz en raison de la dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant [3]. Il est aussi utilisé comme biomatériau pour remplacer et renforcer mécaniquement les implants osseux grâce à sa biocompatibilité avec le corps humain [4]. Pour finir, le dioxyde de titane est considéré comme l'oxyde semi-conducteur présentant la plus forte activité photocatalytique et le meilleur rendement quantique (rapport du taux de réaction en mole par seconde sur le flux photonique efficace en photons par seconde) [5]. Par conséquent, il est utilisé dans de nombreuses applications basées sur ses propriétés photo-induites, lesquelles seront présentées plus en détail dans ce chapitre.

### I-1. STRUCTURES CRISTALLINES DU $\text{TiO}_2$

Le  $\text{TiO}_2$  existe sous trois formes de structure cristalline: anatase (tétragonale), rutile (tétragonale) et brookite (orthorhombique). Ces structures peuvent être décrites en termes d'unité octaédrique ( $\text{TiO}_6$ ). Les trois structures cristallines varient par la distorsion de ces unités et leur modèle d'assemblage, comme le montre la figure I-1. Le dioxyde de titane est commercialement disponible selon deux structures cristallines : l'anatase et le rutile. Dans le cas de l'anatase, les mailles cristallographiques sont connectées par les sommets des unités octaédriques, alors qu'elles sont reliées par les arêtes dans le cas de la structure rutile. Il en résulte que la phase rutile est plus compacte que l'anatase. Les densités de ces deux composés sont de 3.9 g/cc pour l'anatase et 4.2 g/cc pour le rutile. Ces différentes structures cristallographiques induisent également des différences de structure électronique, avec en particulier des valeurs de bandes interdites (ou gaps) de 3.20 eV pour l'anatase et 3.02 eV pour le rutile. Par conséquent, les seuils d'absorption

correspondent respectivement à des longueurs d'onde de 380 et 410 nm pour ces deux formes d'oxyde de titane. En général, l'anatase est la phase la plus photo-active grâce à une plus grande mobilité des électrons, à une plus petite constante diélectrique et une plus faible densité. L'anatase est cinétiquement stable, c'est-à-dire que sa transformation en rutile à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée.

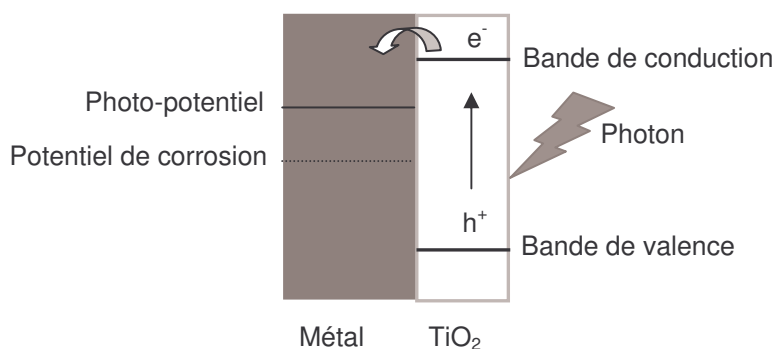


*Figure I-1: Mailles cristallographiques des phases anatase (a), rutile (b), et brookite (c) du  $\text{TiO}_2$ .*

## I-2. PROPRIÉTÉS SEMI-CONDUCTRICES ET DÉRIVÉES

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur de type n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de  $\text{TiO}_2$  sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [6]. Les réactions photo-induites interviennent sous irradiation UV, quand les photons ont une énergie égale ou supérieure au gap du  $\text{TiO}_2$  (pour l'anatase:  $h\nu > 3.2 \text{ eV}$ , i.e.  $\lambda < 380 \text{ nm}$ ). Les électrons de la bande de valence sont ainsi excités et promus dans la bande de conduction. Il en résulte la création de porteurs de charge sous forme de photoélectrons ( $e^-$ ) et de trous électroniques ( $h^+$ ) selon la réaction :  $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ .

Les propriétés photo-induites du  $\text{TiO}_2$ , préférentiellement sous sa forme polymorphique anatase, ont ainsi été étudiées pour de multiples applications. Les photoélectrons peuvent à la fois être utilisés directement pour créer de l'électricité dans des cellules photovoltaïques solaires ou déclencher une réaction chimique photocatalytique via des mécanismes redox en plusieurs étapes. Dans les dernières décennies, les poudres de  $\text{TiO}_2$  photocatalytiques en suspension liquide ont également fait l'objet d'un intérêt toujours croissant. Ainsi, depuis les travaux de Frank et Bard en 1977, les premiers à avoir étudié la réduction photocatalytique du  $\text{CN}^-$  dans l'eau, les études se sont multipliées dans le domaine de la purification et le traitement de l'eau et de l'air, ouvrant de nouvelles voies de purification environnementale [7]. De plus, le  $\text{TiO}_2$  peut activer sélectivement les transformations redox prenant place lors de la synthèse de produits organiques [8]. Le  $\text{TiO}_2$  exposé à la lumière UV peut également être utilisé en tant que micro-biocide, efficace pour la photo-élimination de bactéries (i.e. *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* et *Escherichia coli*) [9] et de tumeurs (Hela cells) [10].

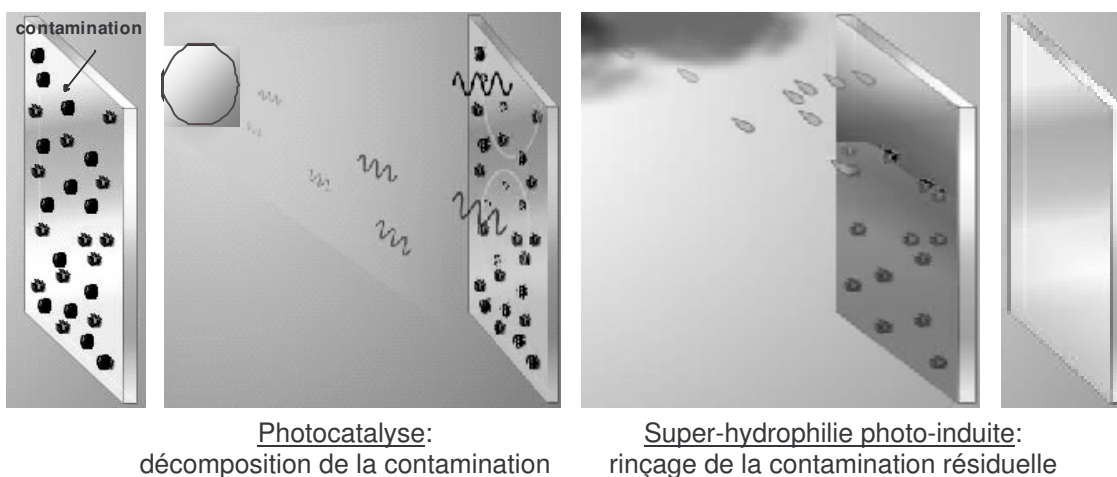


*Figure I-2: Photo-potential cathodique d'un film de  $\text{TiO}_2$  déposé sur un métal.*

Dans le cas d'applications photocatalytiques, l'utilisation de photocatalyseurs conventionnels en poudre présente cependant certains inconvénients. En effet, elle exige une agitation permanente pendant les réactions et impose un filtrage post-réactionnel des poudres de  $\text{TiO}_2$ . L'immobilisation du  $\text{TiO}_2$  sur un support rigide sous la forme d'un film mince peut être une alternative pour éviter ces problèmes. De nouvelles applications ont ainsi pu être envisagées et elles ont été largement examinées lors de cette dernière décennie, que ce soit pour des photocatalyseurs supportés, des surfaces antibactériennes, ou encore des surfaces photo-actives purifiant et désodorisant les atmosphères d'intérieur [1]. De plus, Ohko et al. [11] ont révélé que des films de  $\text{TiO}_2$  déposés sur acier inoxydable présentent un photo-potential cathodique plus négatif que le potentiel de corrosion du métal nu, menant donc à une protection accrue du métal contre la corrosion. Ce

comportement signifie que le  $\text{TiO}_2$  peut agir comme une anode sacrificielle, ce qui est schématisé par la figure I-2.

L'intérêt pour les films  $\text{TiO}_2$  s'est élargi de nouveau en 1997, lorsque Wang et al. ont constaté que des surfaces d'oxyde de titane présentaient une super-hydrophilie photo-induite, c'est-à-dire un angle de contact de l'eau de zéro degré sous exposition UV [12]. Cette propriété a, par exemple, été largement étudiée pour des applications à des surfaces anti-buée. En effet, il est bien connu que la vapeur brouille facilement la vision à travers un miroir ou un verre en raison des nombreuses gouttelettes d'eau qui se condensent sur la surface solide. Dans le cas d'un revêtement de  $\text{TiO}_2$  exposé aux UV, l'eau ne se fixe pas sous la forme de gouttes mais est étalée de manière plane sur la surface super-hydrophile. L'option opposée visant à éliminer les gouttes d'eau de la surface en jouant sur des propriétés super-hydrophobes a également été proposée. Néanmoins, cette alternative ne permet pas d'éliminer totalement la buée déposée sur la surface sans que les gouttes d'eau ne soient retirées par une intervention extérieure: force du vent, vibration ou intervention manuelle. A l'inverse, dans des conditions pratiques, la vision n'est jamais troublée par l'étalement planaire de l'eau sur une surface super-hydrophile [1].



*Figure I-3: Schéma de la fonctionnalité auto-nettoyante photo-induite du  $\text{TiO}_2$ .*

Pour finir, la super-hydrophilie photo-induite entre en synergie avec l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  car les deux phénomènes interviennent sous irradiation UV. Ainsi, une contamination de surface peut être partiellement décomposée par photocatalyse et les reliquats de décomposition peuvent être évacués par une simple opération de rinçage à l'eau sans avoir besoin de détergent, comme l'indique la figure I-3. La combinaison de ces deux propriétés mène à des applications

dites auto-nettoyantes, ou de façon plus réaliste à des surfaces dont l'entretien est restreint, ou encore dont la nettoyabilité est accrue. Au cours de la dernière décennie, les dispositifs auto-nettoyants ont démontré de nombreux intérêts. En particulier, ils peuvent être installés en atmosphère extérieure, voire intérieure, car les rayons UV ne forment pas seulement une partie du spectre solaire (typiquement  $1 \text{ mW/cm}^2$ ), mais sont également émis par de nombreux dispositifs d'éclairage d'intérieur, quoique en quantité très inférieure au rayonnement solaire (typiquement  $1 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$ ). Au vu de ces arguments, de nombreux produits auto-nettoyants ont été commercialisés au Japon, aux USA, en Europe et dans de nombreux autres pays [1]. Comme établi précédemment, la fonctionnalité auto-nettoyante du  $\text{TiO}_2$  découle de la combinaison de l'activité photocatalytique et de la super-hydrophilie photo-induite. Ces deux propriétés sont détaillées dans les sections suivantes.

### I-3. ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE

L'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  est un processus bien connu et employé, le plus souvent, pour dégrader ou transformer des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nuisibles pour la santé. Un système photocatalytique hétérogène est constitué de particules semi-conductrices (photocatalyseurs) qui sont en contact avec un fluide, i.e. une phase liquide ou gazeuse. Lorsque l'on expose le catalyseur à la lumière UV, les électrons sont excités et permettent d'amorcer des processus tels que des réactions redox et des transformations moléculaires. Une réaction photocatalytique simplifiée est schématisée dans la figure I-4.

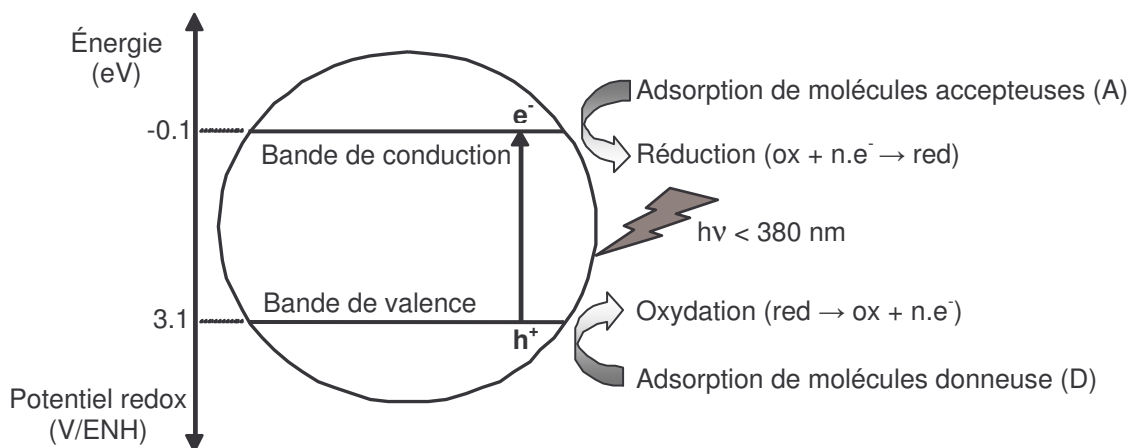


Figure I-4: Schéma du processus photocatalytique dans une particule de  $\text{TiO}_2$  anatase.



Comme mentionné précédemment, les réactions photocatalytiques procèdent sous irradiation UV quand les photons ont une énergie égale ou supérieure à celle du gap du TiO<sub>2</sub>. Des photoélectrons (e<sup>-</sup>) et des trous (h<sup>+</sup>) sont ainsi créés. Dans des matériaux électriquement conducteurs, ces porteurs de charge sont immédiatement recombinés. Dans des semi-conducteurs, les paires électron-trou photo-excités diffusent partiellement vers la surface de la particule photocatalytique et réagissent chimiquement avec des molécules donneuses (D) ou accepteuses (A). Les photoélectrons peuvent réduire les molécules accepteuses, tandis que les trous peuvent oxyder les molécules donneuses, comme illustré par les équations suivantes [13]:



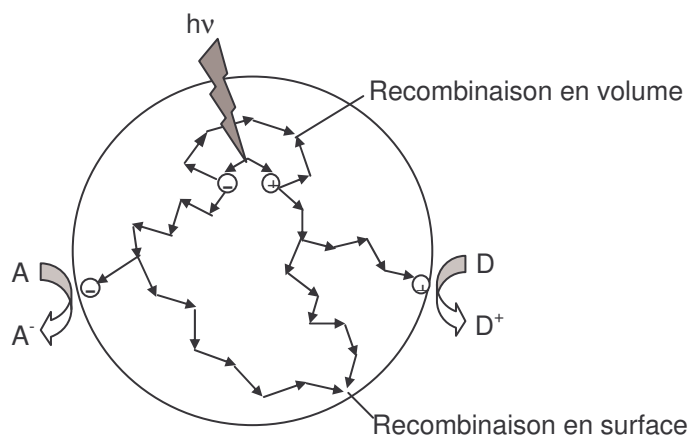
Une propriété caractéristique des oxydes métalliques semi-conducteurs est le fort pouvoir oxydant de leurs trous (h<sup>+</sup>). Ceux-ci peuvent réagir pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (OH•) via une simple oxydation de l'eau adsorbée ou de groupes hydroxyles superficiels (équations I-4 et I-5) [14].



Les trous et les radicaux OH• sont des oxydants très puissants qui peuvent à leur tour être utilisés pour décomposer la pollution organique adsorbée à la surface du TiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, les photoélectrons piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface du TiO<sub>2</sub> peuvent également former des ions super-oxydés (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>) (équation I-6).



Ces ions sont aussi des radicaux très réactifs capables d'oxyder la matière organique. Cependant, l'efficacité photocatalytique peut être diminuée en raison de la recombinaison des paires électron-trou, ce qui correspond à une perte de l'énergie photoélectrique sous forme de chaleur. Cette recombinaison peut avoir lieu à la fois dans le volume ou à la surface des particules de TiO<sub>2</sub>, comme l'illustre la figure I-5.



*Figure I-5: Voies de recombinaison des paires électron-trou.*

#### I-4. SUPER-HYDROPHILIE PHOTO-INDUITE

Dans ce qui suit nous détaillons la super-hydrophilie photo-induite du  $\text{TiO}_2$ , propriété qui introduit la super-hydrophilie naturelle (non photo-induite) des couches composites qui feront l'objet principal de ce travail. L'hydrophilie est une caractéristique des matériaux exhibant une affinité avec l'eau. Littéralement, l'adjectif hydrophile décrit un objet aimant l'eau. Les matériaux hydrophiles adsorbent donc aisément l'eau formant ainsi un film sur leur surface. Des composés hydrophiles possèdent également une forte énergie de surface et ont la possibilité de créer des liaisons hydrogène avec l'eau. Tous ces aspects seront largement détaillés au chapitre III. Comme mentionné précédemment, le  $\text{TiO}_2$  acquiert une super-hydrophilie sous irradiation UV, ce qui permet un étalement total de l'eau sur sa surface avec un angle de contact proche de zéro, et participe à sa fonctionnalité auto-nettoyante en permettant une élimination naturelle par un simple rinçage à l'eau de la contamination résiduelle qui n'a pas été décomposée photocatalytiquement. Bien que la super-hydrophilie photo-induite ait été intensivement étudiée par de nombreux chercheurs durant cette dernière décennie depuis les travaux précurseurs de Wang et al. [12,15], les mécanismes mis en jeu demeurent moins bien compris que ceux de la photocatalyse.

Le caractère super-hydrophile photo-induit d'une surface de  $\text{TiO}_2$  peut tout d'abord être partiellement expliqué par l'élimination de la contamination organique, qui s'adsorbe aisément sur une telle surface en l'absence de rayonnement UV, via un processus de décomposition photocatalytique. Cependant, ce mécanisme ne peut engendrer la super-hydrophilie photo-induite à lui tout seul. En effet, bien que des surfaces de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SrTiO}_3$  présentent toutes les deux des activités photocatalytiques élevées, une décroissance de l'angle de contact de l'eau sous

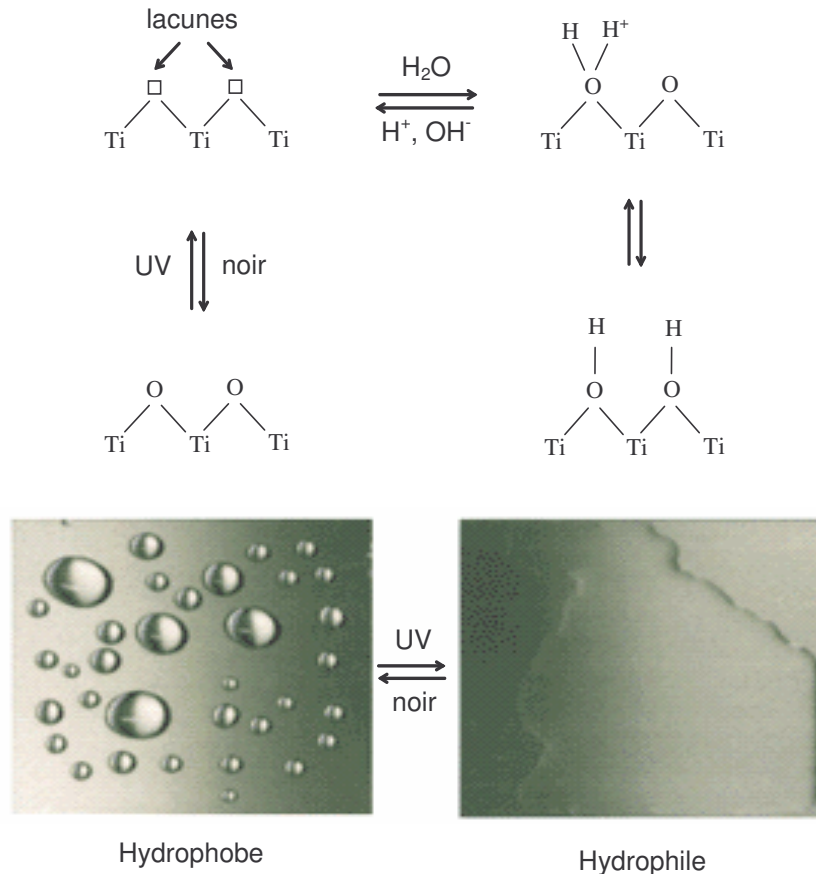
exposition UV n'est pas observée pour le SrTiO<sub>3</sub> [16]. De plus, alors que la procédure de décontamination par ultrasons est connue pour être efficace, les surfaces super-hydrophiles TiO<sub>2</sub> nettoyées par ce procédé deviennent hydrophobes [17]. Par ailleurs, les surfaces super-hydrophiles TiO<sub>2</sub> tendent à retrouver leur hydrophobie originale, ou plus précisément leur faible hydrophilie, après arrêt de l'illumination UV. Il a été prouvé que cette reconversion est plus rapide dans une atmosphère pure d'oxygène que dans des conditions ambiantes [18]. Si la décontamination carbonée est la seule raison qui mène à la décroissance de l'angle de contact de l'eau, il est alors raisonnable de penser que le taux de reconversion hydrophile-hydrophobe devrait être supérieur dans des conditions ambiantes, car la contamination carbonée y est plus présente. Pourtant, les observations expérimentales réfutent cette hypothèse.

Au vu des arguments précédents, il apparaît que la super-hydrophilie photo-induite de l'oxyde de titane est plus probablement liée à des modifications structurales de surface. Les travaux de Wang et al. ont en particulier révélé que la super-hydrophilie photo-induite superficielle du TiO<sub>2</sub> n'est pas uniforme, mais implique plutôt des domaines localisés, favorables à l'adsorption des molécules d'eau, qui s'étendent selon des directions cristallographiques spécifiques [12,15]. Les modifications structurales découlent de la photo-génération des paires électron-trou sous irradiation UV. Les électrons tendent à réduire les cations Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup> (piégeage superficiel d'électrons), alors que les trous sont piégés dans le réseau des atomes d'oxygènes de la matrice TiO<sub>2</sub>. Cette insertion de trous affaiblit les liaisons entre les atomes d'oxygènes et les atomes de titane associés, permettant ainsi la création de lacunes d'oxygène à la surface du TiO<sub>2</sub> (équations I-9 à I-12) [19]:



Les lacunes d'oxygène sont ensuite capables de promouvoir une adsorption moléculaire ou dissociative de l'eau, produisant des groupements OH superficiels. La surface ainsi fonctionnalisée

présente alors une grande affinité pour l'eau qui lui confère ses propriétés super-hydrophiles, comme le décrit la figure I-6 [18]. Certains auteurs mentionnent qu'un traitement de la surface du  $\text{TiO}_2$  par bombardement d'ions argon ou sous exposition d'un faisceau d'électrons peut également induire une super-hydrophilie similaire à celle obtenue sous irradiation UV [20].



*Figure I-6: Mécanismes de super-hydrophilie photo-induite du  $\text{TiO}_2$ .*

Dans le but de mieux comprendre la super-hydrophilie photo-induite du  $\text{TiO}_2$ , il est également nécessaire de considérer certaines relations entre la photo-réaction et la structure de surface. Par exemple, Watanabe et al. révèlent que le ratio d'hydrophilisation d'une surface présentant des sites d'oxygène pontants est plus rapide qu'en l'absence de tels sites [21]. De plus, concernant la géométrie de surface, il est connu que l'hydrophilie est accrue par une rugosité de surface fine (voir chapitre III) [22,23]. Lee et al. ont ainsi mis en évidence l'influence de la morphologie de surface sur l'hydrophilie photo-induite du  $\text{TiO}_2$  [24]. Pour finir, les propriétés super-hydrophiles du  $\text{TiO}_2$  dépendent fortement de l'atmosphère ambiante. Comme mentionné précédemment, une surface super-hydrophile photo-induite peut devenir hydrophobe, plus précisément moins hydrophile, quand elle est stockée dans le noir pendant une certaine durée. Cela a été attribué aux

sites photo-réduits qui peuvent être réoxydés, tandis que les groupes hydroxyles faiblement liés sont remplacés par l'oxygène de l'air [25]. Miyauchi a aussi prouvé qu'une surface super-hydrophile peut perdre ce caractère sous une exposition à la lumière visible, ce qui a été attribué à l'élimination de l'eau adsorbée à la surface du matériau [26], tandis que Wang et al. ont montré que la super-hydrophilie ne peut être obtenue quand l'exposition UV est effectuée sous une atmosphère pure d'oxygène [25]. Toutes ces observations indiquent que les groupes OH superficiels photo-induits sont faiblement stabilisés et qu'une atmosphère d'oxygène inhibe la super-hydrophilie et favorise la reversion hydrophile-hydrophobe. Cela suggère qu'une surface de  $\text{TiO}_2$  substituée par des ions  $\text{OH}^-$  est moins stable chimiquement qu'une surface substituée par des ions  $\text{O}_2^-$ , i.e. les atomes d'oxygène sont liés plus fortement aux sites lacunaires d'oxygène que les groupes hydroxyles [20].

#### **I-5. FILMS MIXTES $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$**

Au cours des dernières années, plusieurs auteurs ont montré que les propriétés photo-induites du  $\text{TiO}_2$  pouvaient être modifiées lorsque ce composé est enlissé dans une matrice de silice. Machida et al. ont été les premiers à noter que l'addition de 10-30 mol% de silice dans un film de  $\text{TiO}_2$  optimise la super-hydrophilie photo-induite et que cette dernière peut persister quelques jours dans le noir en l'absence d'irradiation UV [27]. Ren et al. ont aussi prouvé que les films minces de  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  ont une excellente super-hydrophilie ainsi qu'une adhésion accrue sur le substrat [28]. Il est également montré que, dans certaines conditions, l'addition de  $\text{SiO}_2$  non seulement améliore la super-hydrophilie photo-induite de l'anatase, mais aussi son activité photocatalytique [29,30]. Guan et al. ont étudié les relations entre photocatalyse et photo-hydrophilie pour des applications auto-nettoyantes de films composites  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  [31]. Ils mentionnent que la quantité de silice dans les films composites a différentes influences sur la photocatalyse et la photo-hydrophilie. Un optimum d'activité photocatalytique pourrait être obtenu par l'ajout de 10-20 mol% de silice dans les films, alors que l'optimum de photo-hydrophilie serait atteint pour 30-40 mol% de  $\text{SiO}_2$ . Plus récemment, ces auteurs ont suggéré que l'addition de silice pourrait augmenter l'acidité de surface des films composites, qui par conséquent devrait accroître la teneur en groupes hydroxyles à la surface des films composites et mener à des propriétés photo-hydrophiles accrues [31,32]. Par ailleurs, de nombreux travaux ont démontré que l'addition de silice dans un film de  $\text{TiO}_2$  retarde la cristallisation de l'oxyde dans sa phase anatase [33,34], ce qui peut ensuite influencer les propriétés hydrophiles des films mixtes. Lee et al. indiquent que, pendant la calcination des films

mixtes, la transformation de la phase amorphe en anatase, ainsi que la transformation de l'anatase en rutile, sont fortement décalées vers les hautes températures quand la teneur en silice augmente [33]. Finalement, Yu et al. ont indiqué que l'addition de silice peut supprimer la croissance cristalline du  $\text{TiO}_2$ , car le contact entre les particules de  $\text{TiO}_2$  est écranté par la phase  $\text{SiO}_2$  rendant ainsi impossible le processus de croissance thermique [23,35].

Cette vaste littérature traitant des films composites  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  indique que ces surfaces font l'objet d'un grand intérêt pour la réalisation de surfaces à nettoyabilité accrue. Toutefois, il est important de signaler pour la suite que, dans ces travaux, le terme 'composite' est généralement utilisé de façon abusive. En effet, les protocoles mentionnés supposent essentiellement une dilution à l'échelle moléculaire des cations  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Si}^{4+}$  alors que, rigoureusement parlant, le terme composite implique une séparation de phase entre les deux composantes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ . Dans les travaux mentionnés précédemment, la séparation de phase ne prend place que partiellement et uniquement lorsque les films sont traités à haute température. Cependant, une mise en œuvre adéquate du procédé sol-gel permet d'envisager l'élaboration de films minces composites  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , au sens rigoureux du terme, avec de nombreuses structures différentes, permettant ensuite d'identifier les paramètres responsables des propriétés observées. Ces aspects seront détaillés au chapitre IV.

## I-6. CONCLUSIONS

Ce chapitre résume brièvement les nombreux intérêts et applications des surfaces de  $\text{TiO}_2$ . Il a été en particulier souligné que la fonctionnalité auto-nettoyante des surfaces de  $\text{TiO}_2$ , i.e. leur caractère de surface à nettoyabilité accrue, résulte de l'association des propriétés de photocatalyse et de super-hydrophilie photo-induite. Cependant, la nettoyabilité accrue de ces surfaces requiert une illumination UV quasi-permanente car la super-hydrophilie photo-induite ne perdure pas en l'absence de rayonnement UV. Ainsi, la commercialisation de ce genre de revêtement a été principalement développée pour des applications extérieures utilisant les rayons UV du soleil dont la puissance est nettement plus intense que les dispositifs d'éclairage d'intérieur (voir section I-2). Ce chapitre montre finalement que l'ajout de  $\text{SiO}_2$  dans le  $\text{TiO}_2$  peut permettre d'accroître en partie la fonctionnalité de ce dernier.

## RÉFÉRENCES

- [1] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33
- [2] H.A. Macleod, *Thin film optical filters*. New York: MacMillan (1986)
- [3] N. Kumazawa, M.R. Islam, M. Takeuchi, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 137
- [4] Y.X. Leng, N. Huang, P. Yang, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, *Surf. Coat. Tech.* 156 (2002) 295
- [5] K.I. Hadjiivanov, D.G. Kissurski, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 61
- [6] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37
- [7] S.N. Frank, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1484
- [8] B. Kraeutler, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4317
- [9] T. Matsunaga, R. Tomato, T. Nakajima, H. Wake, *FEMS Microbiol. Lett.* 29 (1985) 211
- [10] A. Fujishima, J. Ohtsuki, T. Yamashita, S. Hayakawa, *Photomed. Photobiol.* 8 (1986) 45
- [11] Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) B24
- [12] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 388 (1997) 431
- [13] J.M. Hermann, *Catalysis Today* 53 (1999) 115
- [14] S.J. Tsai, S. Cheng, *Catalysis Today* 33 (1997) 227
- [15] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Adv. Mater.* 10 (1998) 135
- [16] M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3
- [17] N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Langmuir* 14 (1999) 5918
- [18] R. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1984

- [19] A.N. Shultz, W. Jang, M.W. Hetherington, D.R. Baer, L.Q. Wang, M.H. Engelhard, Surf. Sci. 339 (1995) 114
- [20] L.Q. Wang, D.R. Baer, M.H. Engelhard, A.N. Shultz, Surf. Sci. 344 (1995) 237
- [21] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, Thin Solid Films 351 (1999) 260
- [22] J.C. Yu, J. Yu, H.Y. Tang, J. Mater. Chem. 12 (2002) 81
- [23] J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, J. Zhao, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 148 (2002) 331
- [24] H.Y. Lee, Y.H. Park, K.H. Ko, Langmuir 16 (2000) 7289
- [25] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2188
- [26] M. Miyauchi, N. Kieda, S. Hishita, T. Mitsuhashi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Surf. Sci. 511 (2002) 401
- [27] M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Mater. Sci. 34 (1999) 2569
- [28] D. Ren, X. Cui, J. Zhen, Q. Zhang, X. Yang, Z. Zhang, L. Ming, J. Sol-Gel Sci. Tech. 29 (2004) 131
- [29] M.M. Mohamed, T.M. Salama, T. Yamaguchi, Colloids and surfaces 207 (2002) 25
- [30] X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 647
- [31] K. Guan, Surf. Coat. Tech. 191 (2005) 155
- [32] K. Guan, B. Lu, Y. Yin, Surf. Coat. Tech. 173 (2003) 219
- [33] H.J. Lee, S.H. Hahn, E.J. Kim, Y.Z. You, J. Mater. Sci. 39 (2004) 3683
- [34] M. Maeda, S. Yamasaki, Electrochem. Soc., 204 th meeting (2003) 1258
- [35] J. Yu, X. Zhao, J.C. Yu, G. Zhong, J. Han, Q. Zhao, J. Mater. Sci. Lett. 20 (2001) 1745





## **Chapitre II**

# **Techniques expérimentales**

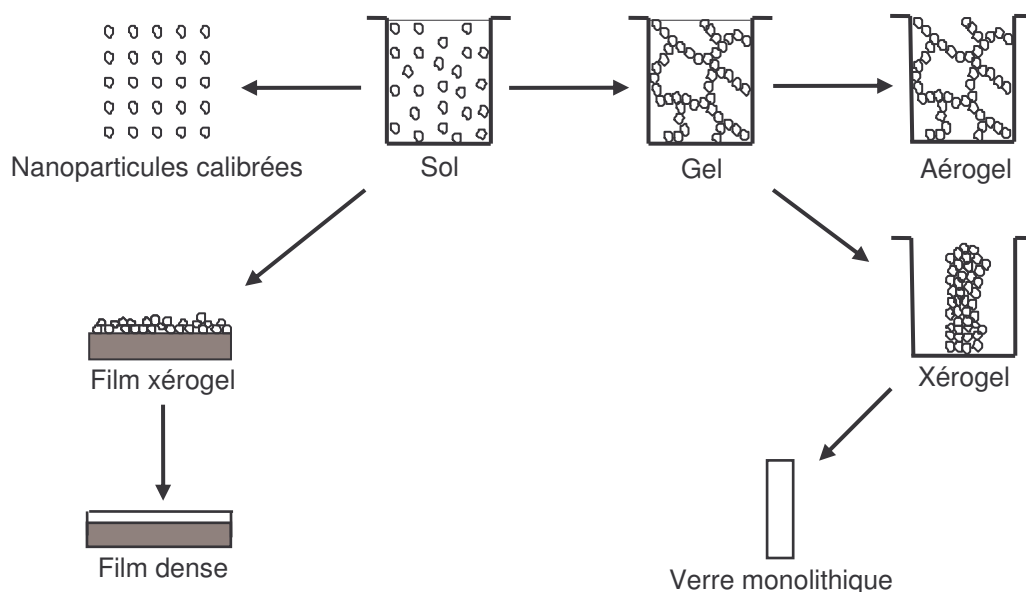


Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées tout au long de ce travail. La première partie traite succinctement de la préparation des films minces par la méthode sol-gel. Les mécanismes impliqués dans la formation des films sol-gel étudiés dans ce travail seront abordés plus en détail dans les chapitres suivants. La seconde partie de ce chapitre détaille les instruments utilisés pour analyser les propriétés physico-chimiques et morphologiques des revêtements minces.

## II-1. DÉPOT DE FILMS MINCES PAR VOIE SOL-GEL

### II-1-1. Principe général

La méthode sol-gel peut être utilisée pour l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques dans une large variété de structures telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nano-poudres calibrées, comme le présente la figure II-1.

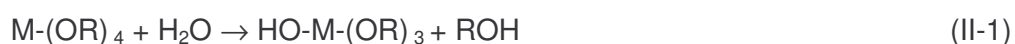


*Figure II-1: Potentiel de la chimie sol-gel.*

L'obtention d'un matériau solide par voie sol-gel découle d'une solution liquide (sol) contenant des précurseurs chimiques constitués des atomes métalliques du matériau souhaité entourés par des ligands organiques ou minéraux. En fonction de la nature chimique de ces ligands, les précurseurs peuvent être classés en deux catégories différentes :

- Les précurseurs inorganiques, souvent des sels inorganiques tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates. Ils requièrent une élimination supplémentaire des anions inorganiques après réaction sol-gel.
- Les précurseurs organo-métalliques, en général des alkoxydes métalliques ( $M(OR)_xR'_y$ ), qui possèdent des liaisons alkoxy (OR), éventuellement en association avec des chaînes alkyles ( $R'$ ), liées à l'atome de métal (M). Les groupements alkoxy réagissent avec une large variété de solvants. Ce sont ces précurseurs alkoxydes, les plus fréquemment utilisés en chimie sol-gel, qui ont été employés dans ce travail. Dans ce qui suit, on décrit dans leurs grandes lignes les mécanismes impliqués dans les réactions sol-gel basées sur ces précurseurs. Une analyse plus détaillée des mécanismes fera partie des résultats expérimentaux et sera abordée aux chapitres V et IX.

Les alkoxydes métalliques sont premièrement dilués dans un solvant organique (généralement de l'alcool). Leur transformation sol-gel (solidification) intervient à travers un mécanisme de polymérisation inorganique basé sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation des alkoxydes. Les alkoxydes métalliques, qui sont généralement des composés fortement hydrolysables, réagissent avec l'eau ajoutée dans le sol. Par conséquent, un groupe hydroxyle se lie à l'atome métallique via l'équation II-1 suivante :

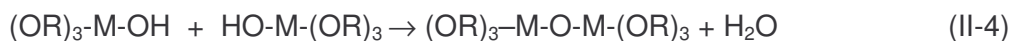
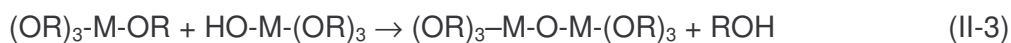


Dans cet exemple, le métal (M) est supposé tétravalent, e.g.  $Si^{4+}$  ou  $Ti^{4+}$ , sans liaison avec aucun groupe alkyl ( $y=0$ ), et OR représente un groupe alkoxy. En fonction de la quantité d'eau insérée et de la présence de catalyseurs acides ou basiques, l'hydrolyse peut être complète, c'est-à-dire que tous les groupes OR sont remplacés par des groupes OH (équation II-2) :



Cependant, l'hydrolyse est généralement stoppée avant que la réaction ne soit complète donnant lieu à la présence d'espèces  $(HO)_n-M-(OR)_{4-n}$ . Deux molécules (partiellement) hydrolysées peuvent ensuite être liées grâce à une réaction de condensation, et le retrait des espèces protonées

intervient sous la forme d'alcool (alcoxylation) ou d'eau (oxolation) d'après les équations II-3 ou II-4:



Les réactions II-1 à II-4 reposent sur des mécanismes d'attaque nucléophile. Ces mécanismes peuvent donc être activés par l'utilisation de catalyseurs acido-basiques, lesquels permettent une séparation des réactions d'hydrolyse-condensation et une activation sélective des mécanismes réactionnels (voir chapitre V) [1]. Classiquement, les catalyseurs acides (e.g. HCl ou HNO<sub>3</sub>) augmentent les taux d'hydrolyse, alors que les catalyseurs basiques favorisent la condensation.

Les espèces inorganiques polymériques croissent dans la solution liquide à travers de multiples réactions d'hydrolyse-condensation (polycondensation), créant des clusters de plus en plus larges et menant à la formation d'un gel humide. La formation de ce gel peut être activée par une concentration croissante des espèces réactives induite par l'évaporation du solvant intervenant rapidement lors de la préparation de films minces. L'évaporation totale du solvant conduit finalement à la transformation du gel humide en un gel sec. Ce gel séché est appelé xérogel et son volume est souvent réduit d'un facteur 5 à 10 par rapport au gel initial. Dans le cas des films minces, la transformation sol → gel → xérogel dure uniquement quelques secondes. Les films sol-gel sont déposés par des méthodes de dépôt en phase liquide bien connues telles que le spin-coating, le dip-coating ou le spray-coating. Il est intéressant de noter que la transformation complète liquide-solide (du sol au gel) s'effectue à température ambiante. Le xérogel final est un composé oxyde poreux et amorphe constitué de chaînes M-O-M avec des groupes alkoxy hydrolysés ou pas en bout de chaîne. Aux chapitres V et IX, ces mécanismes réactionnels seront analysés respectivement dans le cas d'alkoxydes de silicium Si(OR)<sub>4</sub> et Si(OR)<sub>3</sub>R'.

Dans le but d'améliorer les caractéristiques, comme par exemple les propriétés mécaniques, le xérogel est ensuite généralement traité thermiquement à plus ou moins haute température. Le traitement thermique à une température suffisamment haute permet la pyrolyse des groupes alkoxy restants et la condensation des derniers groupes hydroxyles, menant à un oxyde pur. Ce traitement induit également une densification du réseau d'oxyde. L'oxydation et la densification améliorent généralement la résistance à l'abrasion des films minces sol-gel. Ces films ont, en

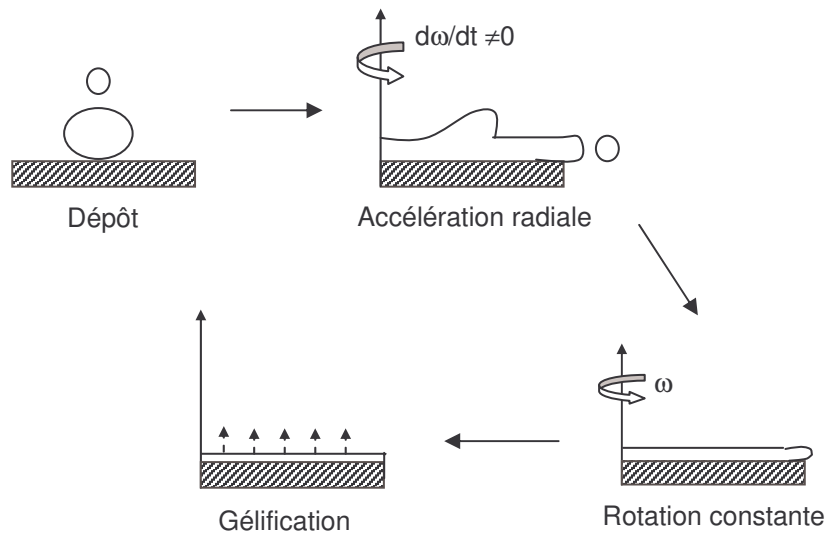
général, de très bonnes qualités optiques. Cependant, pour obtenir des films de haute qualité optique, il est recommandé d'utiliser des protocoles très précis d'élaboration des sols. En effet, certains alkoxydes, comme les alkoxydes de titane, sont très réactifs vis-à-vis des réactions d'hydrolyse-polycondensation et peuvent ainsi favoriser la croissance de précipités dans la solution incompatibles avec le dépôt de films de bonne qualité optique. Par conséquent, il est nécessaire de contrôler précisément la réactivité des sols polymériques. Ce contrôle peut être réalisé par la complexation des alkoxydes avec des ligands spécifiques (e.g. l'acide acétique ou l'acetylacétone) qui diminuent la fonctionnalité de l'alkoxyde et réduisent leur réactivité. De telles approches requièrent des traitements thermiques post-dépôts à plus ou moins haute température pour éliminer complètement les ligands organiques des films. La réactivité des alkoxydes peut aussi être contrôlée via des effets de peptisation induits par des agents acides ou basiques qui retardent la réaction de polycondensation (voir chapitre V). Dans ce cas, aucun traitement à haute température n'est requis pour éliminer les agents acides ou basiques des films. Des oxydes cristallins peuvent également être obtenus après un traitement à suffisamment haute température. La cristallisation est, par exemple, nécessaire pour tirer avantage des propriétés semi-conductrices des films d'oxyde. Elle requiert une pyrolyse totale des résidus alkoxy (ou des ligands organiques ajoutés). Or, ces espèces sont en principe très stables, d'un point de vue thermique, et jouent le rôle d'impuretés structurales qui inhibent la cristallisation à basse température. C'est pour cette raison, par exemple, que les films sol-gel de  $\text{TiO}_2$  cristallisés sont usuellement obtenus après un traitement thermique à une température relativement haute de  $350^\circ\text{C}$  ou plus [2-5]. Au chapitre V, nous montrerons que des particules de  $\text{TiO}_2$  cristallines peuvent être pré-formées en solution liquide par voie sol-gel, ce qui permet également le dépôt de films cristallisés à température ambiante.

### **II-1-2. Dépôt par spin-coating**

Dans ce travail, la méthode de spin-coating a été utilisée pour le dépôt de nos films minces. Bornside divise la procédure de spin-coating en quatre étapes comme présenté dans la figure II-2 [6].

- Dans la première étape (dépôt), un excès de liquide est déposé sur le substrat puis s'étale lentement.

- Dans la deuxième étape (accélération radiale), la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat.
- Dans la troisième étape (rotation constante), le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge.
- Dans la dernière étape (gélification), l'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié (l'évaporation peut déjà prendre place en partie lors des deux étapes précédentes).



*Figure II-2: Étapes du processus de dépôt par spin-coating.*

D'après ces mécanismes, un film épais et uniforme a tendance à être formé pendant la rotation constante, dont l'épaisseur ( $h$ ) est décrite suivant l'équation II-5:

$$h(t) = h_0 / (1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t / 3\eta)^{1/2} \quad (\text{II-5})$$

Après l'évaporation, le film devient plus fin et son épaisseur finale est donnée par l'équation II-6:

$$h_{\text{final}} = (1 - \rho_{A'} / \rho_A) \cdot (3\eta e / 2\rho_{A'} \omega^2)^{1/3} \quad (\text{II-6})$$



Dans ces deux équations,  $h_0$  est l'épaisseur initiale,

$t$  est le temps,

$\omega$  est la vitesse angulaire,

$\rho$  est la densité de la solution,

$\eta$  est la viscosité de la solution,

$\rho_A$  est la masse du solvant volatile par unité de volume,

$\rho_{A^0}$  est la valeur initiale de cette masse de solvant volatile,

$e$  est le taux d'évaporation qui dépend du coefficient de transfert de matière.

Tous les films étudiés dans ce travail ont été déposés à l'aide d'un dispositif de spin-coating SUSS microtec CT62. 300  $\mu\text{L}$  de solution sont étalés radialement sur le substrat avec une vitesse de rotation de 3000 rpm. Les différents sols testés conduisent à des couvertures de surface similaires où 90% de la surface du substrat est couverte d'une épaisseur uniforme variant au maximum de 1%. Les 10% restants correspondent à des effets de bord et de coin inévitables, où l'épaisseur est plus importante que la surface revêtue de manière homogène. Dans cette étude, les valeurs d'épaisseur indiquées sont celles de la surface homogène.

### II-1-3. Substrats

La majeure partie de ce travail concerne l'étude de films minces déposés sur des wafers de silicium (100) dopés p. Le wafer de silicium a été choisi comme substrat modèle car, du fait de leur couche native de silice superficielle, aucune interaction film-substrat n'altère les propriétés intrinsèques du film. La couche d'oxyde natif favorise également une bonne accroche du film sol-gel déposé à sa surface. Quelques essais ont également été réalisés sur des substrats d'acier inoxydable AISI 304 (American Iron and Steel Institute), avec un état de surface 2R, fournis par Ugine-Alz du groupe Arcelor-Mittal. La composition chimique de ces substrats est détaillée dans le tableau II-1. L'état de surface 2R résulte d'un recuit en atmosphère protégée (saturée en hydrogène et en azote issus du craquage de l'ammoniac), suivi d'un laminage doux entre des rouleaux fortement polis (skin-pass). La surface de l'acier inoxydable AISI 304 2R est relativement lisse avec une rugosité comprise entre 0.02 et 0.06  $\mu\text{m}$ . Avant utilisation, les substrats de silicium sont tout d'abord recuits deux heures à 500°C sous air de façon à favoriser la formation d'une couche de silice native propre. Les substrats d'acier sont quant à eux traités par ultrason dans un

mélange alcool-acétone pendant environ 5 minutes. Les deux types de substrats sont ensuite rincés avec de l'éthanol puis séchés avec un aérosol de gaz pur (Prési), après quoi ils peuvent être utilisés pour obtenir des dépôts de bonne qualité.

Éléments	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	S ppm	O ppm	N	Nb
% massique	0.04	0.41	1.42	8.67	18.2	0.21	0.39	10	37	0.04	0.01

*Tableau II-1: Composition chimique des substrats d'acier inoxydable AISI 304 2R [7].*

## II-2. CARACTÉRISATIONS DES FILMS MINCES

Toutes les caractérisations physico-chimiques et morphologiques présentées par la suite ont été réalisées aux laboratoires LMGP et SIMaP (Grenoble-INP), exceptées les expériences de Porosimétrie Ellipsométrique à pression Atmosphérique (EPA) qui ont été réalisées par l'entreprise SOPRA (Bois-Colombes, France).

### II-2-1. Spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour analyser les propriétés chimiques et structurales des films élaborés. Le spectromètre FTIR est principalement composé d'un interféromètre de Michelson constitué d'une séparatrice de faisceau, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. Les mesures ont été réalisées en mode transmission, c'est-à-dire que le faisceau incident traverse l'échantillon et l'intensité transmise est mesurée à l'aide d'un détecteur infra-rouge. Ainsi, il est nécessaire que le substrat soit transparent aux infra-rouges, ce qui est le cas des wafers de silicium. L'intensité du faisceau frappant le détecteur est mesurée comme étant une fonction de la différence des chemins optiques entre les miroirs fixe et mobile puis, par transformée de Fourier, on obtient l'intensité transmise du faisceau incident en fonction de son nombre d'onde. Dans ce travail, les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre Bio-Rad FTS-165 dans la gamme spectrale  $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . L'acquisition des spectres est réalisée sous flux d'air sec avec 300 balayages par spectre. Ces derniers sont analysés après soustraction du spectre du substrat de silicium.

## II-2-2. Imagerie microscopique

### - *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

L'imagerie par MEB est classiquement utilisée pour étudier des objets dont la taille est inférieure à la résolution maximale d'un microscope optique. Avec cette technique, la surface du matériau analysé est bombardée sous vide par un faisceau focalisé d'électrons. Les interactions de ces électrons avec l'échantillon émettent entre autres des électrons secondaires et des électrons rétro-diffusés à partir de la surface du matériau. L'intensité détectée de tels électrons dépend du relief de la surface et du poids atomique des éléments constituant la surface du film. Les images MEB fournissent ainsi des informations qualitatives sur la morphologie de surface (rugosité, porosité) et sur la composition. Cependant, les possibles contrastes chimiques dus à la composition de nos matériaux composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ne sont pas suffisamment intenses pour être analysés par cette méthode. Celle-ci requiert également des échantillons conducteurs pour éviter des effets de charge néfastes. La conductivité de surface est donc usuellement favorisée par le dépôt d'un film mince de carbone, d'or ou d'argent. Dans cette étude, les images ont été réalisées à l'aide d'un MEB utilisant un canon à effet de champ (Field Electron Gun ; MEB-FEG par abus de langage franco-anglais). Cette variante permet d'augmenter les pouvoirs de détection et de résolution d'un MEB classique. L'appareillage utilisé est un microscope ZEISS Ultra 55 opérant à 4 kV.

### - *Microscopie à force atomique (AFM)*

La topographie de surface des films a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM, Digital Instrument Nanoscope 3100). Par cette méthode, les interactions atomiques (répulsion ou attraction) entre une surface et une pointe très fine induisent une déflexion de cette dernière enregistrée sur une photodiode par un faisceau laser se réfléchissant à l'extrémité du levier où est fixée la pointe. Cette déflexion permet ainsi de caractériser la topographie de surface et de mesurer la rugosité de surface. La rugosité peut être caractérisée via la rugosité RMS (Root Mean Square) ou encore le paramètre 'r' défini comme le rapport de la surface réelle du matériau sur la surface plane projetée. Contrairement au MEB, cette méthode peut être utilisée sur toutes sortes de matériaux car elle ne requiert pas d'échantillons conducteurs. Les mesures AFM sont collectées en mode 'Tapping' à l'aide d'une pointe en nitrure de silicium d'un rayon de courbure d'environ 15 nm.

### II-2-3. Méthodes ellipsométriques

#### - Ellipsométrie monochromatique

L'épaisseur et l'indice de réfraction des couches ont été mesurés par ellipsométrie en utilisant un ellipsomètre Gaertner L116B opérant à une longueur d'onde de 633 nm. Cette méthode mesure les modifications des états de polarisation de la lumière réfléchi sur la surface de l'échantillon. Cette modification de polarisation est traduite par les paramètres  $\Psi$  et  $\Delta$ . A l'aide d'un algorithme approprié, et en considérant que le coefficient d'absorption est négligeable (ce qui est le cas pour les films de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$  à 633 nm), ces paramètres peuvent être transformés en épaisseur et en indice de réfraction caractérisant le film mince. La porosité volumique totale (en vol%) est ensuite déduite des valeurs de l'indice à l'aide de la formule de Lorentz-Lorenz (II-7) [8] :

$$1 - \frac{P}{100} = \frac{n^2 - 1}{N_i^2 - 1} \times \frac{N_i^2 + 2}{n^2 + 2} \quad (\text{II-7})$$

où  $n$  est l'indice de réfraction mesuré du film et  $N_i$  correspond à l'indice de réfraction théorique du matériau massif :  $N_1=2.50$  pour le  $\text{TiO}_2$  anatase [9],  $N_2=1.45$  pour la silice amorphe [10] et  $N_c$  pour le composite massif d'une composition en  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  donnée. Il a été considéré dans ce travail que l'indice de réfraction  $N_c$  est décrit par la loi de mélange de Lorentz-Lorenz suivante (II-8) [11] :

$$\frac{N_c^2 - 1}{N_c^2 + 2} = f_1 \cdot \frac{N_1^2 - 1}{N_1^2 + 2} \times f_2 \cdot \frac{N_2^2 - 1}{N_2^2 + 2} \quad (\text{II-8})$$

où  $f_1$  et  $f_2$  sont respectivement les fractions molaires de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  insérées dans le sol mixte dont le film composite est dérivé. Ce postulat, qui suppose que le ratio molaire  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  est le même dans la couche composite et le sol mixte dont elle dérive, sera validé dans la section V-2.

- *Porosimétrie ellipsométrique*

La porosité ouverte des films a été étudiée par la méthode de Porosimétrie Ellipsométrique à pression Atmosphérique (EPA) à l'aide d'un dispositif commercial développé par la société SOPRA. Ce dispositif couple un ellipsomètre spectroscopique (mesure à longueur d'onde variable) et une chambre à pression de vapeur d'eau contrôlée. L'installation expérimentale et les procédures d'exploitation impliquées dans la méthode EPA ont été pleinement détaillées dans un article récent [12]. Il a été montré que cette méthode est particulièrement bien adaptée pour la caractérisation de films minces mésoporeux avec des tailles de pores variant entre 2 et 30 nm. Brièvement, cette méthode est basée sur les isothermes d'adsorption-désorption associées à la condensation capillaire de l'eau quand un échantillon poreux est exposé à un flux continu d'air avec une pression partielle de vapeur d'eau contrôlée. Pendant la séquence d'adsorption, la pression partielle de vapeur d'eau augmente et l'eau remplit progressivement la porosité ouverte du matériau. Pendant la séquence de désorption, l'eau condensée s'évapore progressivement des pores. Le dispositif expérimental mène rapidement à l'équilibre de la pression partielle pour chaque étape du cycle d'adsorption-désorption, ce qui permet de réaliser une mesure ellipsométrique de l'épaisseur du film et de l'expression complexe de l'indice de réfraction à chaque point de l'isotherme. Pour chaque mesure, le volume d'eau adsorbé dans les pores est calculé à l'aide de l'approximation du milieu effectif suivant le modèle de Lorentz-Lorenz. Ce modèle permet la détermination de la fraction volumique relative de l'eau adsorbé ( $V_{\text{eau}}/V_{\text{film}}$  en vol%) à partir de l'expression complexe de l'indice de réfraction mesuré expérimentalement. La valeur du rapport  $V_{\text{eau}}/V_{\text{film}}$  déduite quand tous les mésopores sont remplis avec l'eau mène finalement à la détermination de la fraction volumique occupée par les mésopores ouverts dans le film. L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption donne aussi un aperçu de la distribution de la taille des pores (PSD) [12]. Cette analyse est basée sur l'exploitation de l'équation de Kelvin. Brièvement, cette équation rend compte du rayon de courbure du ménisque dans le pore à une pression partielle de vapeur d'eau donnée pendant la condensation capillaire, période qui se distingue par une variation rapide de la teneur en eau adsorbée dans le film. Une adaptation de cette équation, qui prend en compte la forme du pore, permet finalement de déterminer les dimensions caractéristiques du pore. Dans ce travail, la porosité ouverte de nos films a été représentée par des pores de rayons  $r_p$  interconnectés par des cous cylindriques de rayons  $r_n$  plus petits. Puisque le rayon effectif de courbure du ménisque de l'eau condensée est différent pendant les séquences d'adsorption et de désorption, les isothermes d'adsorption-désorption forment

classiquement une boucle d'hystérèse. La branche d'adsorption de la boucle rend compte de la condensation capillaire dans les pores, alors que la branche de désorption est associée à l'évaporation capillaire à partir des cous reliant les pores. L'analyse des isothermes mène donc à une estimation précise de la distribution de taille des pores et des cous présents dans les films étudiés.

#### II-2-4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La chimie de surface des films élaborés a été analysée par XPS. Un échantillon soumis à un faisceau de photons X émet des photoélectrons à partir des niveaux de cœur des atomes constituant la surface. Le principe de la spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser l'énergie cinétique de ces électrons photoémis sous l'effet de l'irradiation X. Si  $E_l$  est l'énergie de liaison d'un électron d'un niveau donné prise par rapport au niveau de Fermi, cette énergie de liaison est théoriquement directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie:

$$E_c = hv - E_l - \phi \quad (\text{II-9})$$

où  $hv$  correspond à l'énergie excitatrice fixée et  $E_c$  l'énergie cinétique mesurée par le spectromètre. De plus, l'électron connaît une perte d'énergie cinétique constante en sortant du matériau exprimée par le terme  $\phi$  désignant le travail de sortie du spectromètre, lequel est déterminé par une calibration du détecteur à partir d'étalons. L'énergie cinétique des électrons émis permet alors de connaître simplement leur énergie de liaison, nécessairement inférieure à l'énergie du faisceau incident. Couplée à une analyse en nombre, elle fournit un spectre de raies. La position de chacune de ces raies est caractéristique d'un élément de surface dont les valeurs sont tabulées dans la littérature [13]. De plus, le faible libre parcours moyen  $\lambda$  des photoélectrons traversant la matière limite la profondeur analysée à quelques nanomètres. Par ailleurs, les modifications de niveaux d'énergie des électrons de cœur, provoquées par les échanges des électrons de valence engagés dans des liaisons chimiques, peuvent être suivies par cette technique. La création de fenêtres d'énergie localisées permet alors d'appréhender plus finement l'environnement chimique dans lequel se situe chacun des éléments. Enfin, l'intensité des pics, proportionnelle au nombre d'électrons émis par un élément donné, renseigne sur sa concentration au sein de l'épaisseur

analysée. Avant exploitation, l'intensité des pics doit être préalablement corrigée par le facteur de sensibilité (S) de chaque élément atomique. S est défini par la relation II-10:

$$S = \sigma \cdot T \cdot \lambda \quad (\text{II-10})$$

où  $\sigma$  est la section efficace de photoionisation du niveau de cœur de l'élément considéré et T la fonction de transmission du spectromètre. Toutes les valeurs de facteur de sensibilité utilisées dans ce travail sont issues du 'XPS PHI handbook' et retranscrites dans le tableau II-2. L'ensemble des remarques décrites dans ce paragraphe fait donc de la XPS une technique particulièrement adaptée à l'analyse de la composition chimique de surface.

Élément	Ti	Si	O	C
S	1.1	0.17	0.63	0.205

*Tableau II-2: Facteur de sensibilité atomique (S) des éléments observés (XPS PHI handbook).*

Dans ce travail, les analyses de surface ont été réalisées par XPS à l'aide d'un dispositif XR3E2 de Vacuum Generator avec une source X utilisant la raie  $K_{\alpha}$  du Magnésium d'énergie 1253.6 eV. La source X opère sous ultra vide ( $10^{-10}$  mbar) à 15 kV pour un courant de 20 mA. Avant l'acquisition des spectres, les échantillons sont placés dans une chambre d'introduction sous un vide secondaire ( $10^{-8}$  mbar) pendant 12 heures afin de maîtriser la désorption sous vide des matériaux analysés. Les photoélectrons sont collectés par un analyseur hémisphérique positionné selon un angle de  $90^{\circ}$  par rapport à la surface analysée ce qui correspond à une épaisseur analysée d'environ 5-6 nm (pour un libre parcours moyen  $\lambda_m$  d'environ 1.8 nm). Une acquisition du spectre général (entre 0 et 1100 eV) et des spectres localisés autour des pics  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$ ,  $Ti_{2p}$  et  $Si_{2p}$ , a été réalisée pour chaque échantillon. Le logiciel "Spectrum-Imagum" conçu par R&D International a été employé pour leur obtention et leur traitement. Les spectres généraux présentent une résolution de 0.5 eV, alors que les spectres localisés en énergie ont été obtenus avec une résolution de 0.1 eV. Tous les spectres sont calibrés à partir de l'énergie de liaison du carbone de contamination à 284.6 eV. Les pics  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$ ,  $Ti_{2p}$  et  $Si_{2p}$  obtenus ont été décomposés empiriquement à l'aide de données acquises dans des études antérieures [14] et résumées dans le tableau II-3. La totalité des pics est décomposée après soustraction du fond continu par la méthode de Shirley. Chaque décomposition s'effectue à l'aide d'une fonction dont le coefficient Lorentzien/Gaussien est de 10% pour estimer les contributions relatives de chaque composante.

Les largeurs à mi-hauteur (LMH) des pics pour les films composites ont été fixées égales à celles des pics des revêtements purs de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ . Par ailleurs, puisque les composantes hydroxyles des pics  $\text{O}_{1s}$  des films purs de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$  apparaissent très faibles, le pic  $\text{O}_{1s}$  des films composites est déconvolué uniquement avec les deux composantes Ti-O et Si-O. Le décalage de la position de ces composantes, obtenue dans le cas d'un film composite, est ensuite étudié comparativement à la position obtenue pour les films purs, c'est-à-dire 529.8 eV et 532.9 eV pour  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  respectivement. De la même façon, le pic  $\text{Ti}_{2p}$  est déconvolué avec les deux composantes  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Ti}^{3+}$ . Cependant, la déconvolution de ce pic montre que la contribution en cations  $\text{Ti}^{3+}$  est négligeable dans un film de  $\text{TiO}_2$  pur comme dans les films composites. La position du pic pour un film pur de  $\text{TiO}_2$  est située à 458.5 eV. Le pic  $\text{Si}_{2p}$  est décrit par une unique composante  $\text{Si}^{4+}$  dont la position du pic obtenu pour un film pur de silice est de 103.6 eV.

	<b>Ti<sub>2p</sub> (TiO<sub>2</sub> pur)</b>		<b>Si<sub>2p</sub> (SiO<sub>2</sub> pur)</b>	
	Ti <sup>4+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	
Énergie de liaison (eV)	458.5 ± 0.1	457.5 ± 0.2	103.6 ± 0.2	
LMH (eV)	1.3 ± 0.1	1.5 ± 0.1	2 ± 0.2	

	<b>O<sub>1s</sub> (TiO<sub>2</sub> pur)</b>		<b>O<sub>1s</sub> (SiO<sub>2</sub> pur)</b>	
	Ti-O	Ti-OH	Si-O	Si-OH
Énergie de liaison (eV)	529.8 ± 0.1	531.2 ± 0.1	532.9 ± 0.1	533.9 ± 0.1
LMH (eV)	1.5 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.9 ± 0.1

	<b>C<sub>1s</sub></b>			
	C-H/C-C	C-O	O-C-O/C=O	O-C=O
Énergie de liaison (eV)	284.6 ± 0.2	285.9 ± 0.2	287.4 ± 0.2	288.8 ± 0.4
LMH (eV)	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.7 ± 0.1

*Tableau II-3: Position en énergie de liaison et largeur à mi-hauteur (LMH) des différents pics XPS analysés dans ce travail.*



## RÉFÉRENCES

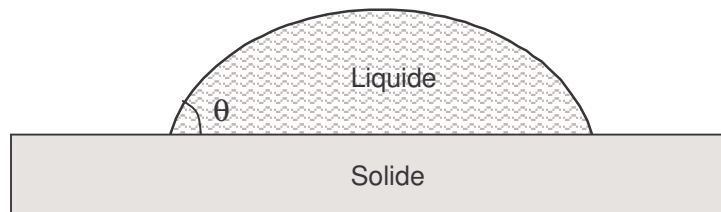
- [1] E. Barringer and H. K. Bowen, *Langmuir* 1 (1985) 420
- [2] J. Yu, X. Zhao, and Q. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 25
- [3] T. Yoko, L. Hu, H. Kozuka, and S. Sakka, *Thin Solid Films* 283 (1996) 188
- [4] J. Yu, X. Zhao, and Q. Zhao, *Thin Solid Films* 379 (2000) 7
- [5] N. Negishi and K. Takeuchi, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 22 (2001) 23
- [6] D.E. Bornside, C.W. Macoscko, and L.E. Scriven, *J. Imaging. Tech.* 13 (1987) 122
- [7] T. Sourisseau, Thèse INP Grenoble (2001)
- [8] M. Born, E. Wolf, *Principle of optics.*, Pergamon, New York (1975)
- [9] M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard, J.M. Hermann, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 3945
- [10] F. Gracia, F. Yubero, J.P. Holgado, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, T. Girardeau, *Thin Solid Films* 500 (2006) 19
- [11] D.E. Aspnes, *Thin Solid Films* 89 (1982) 249
- [12] C. Boissière, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Brunet-Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir* 21 (2005) 12362
- [13] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical surface analysis by auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Edited by John Wiley & sons (1983) 515
- [14] S. Permpoon, G. Berthomé, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet, *J. Mater. Sci.* 41(22) (2006) 7650

## **Chapitre III**

### **Mouillabilité de surface**



Ce travail de thèse est principalement focalisé sur les propriétés hydrophiles de revêtements sol-gel qui conditionneraient les propriétés de nettoyabilité de ces revêtements. La mesure de mouillabilité est une technique couramment utilisée dans les études de propriétés de surface. Elle met en oeuvre la mesure de l'angle de contact entre un liquide et une surface (figure III-1) et caractérise l'affinité entre ces deux phases. Cette technique permet, par exemple, de quantifier une grandeur caractéristique de la surface solide, à savoir l'énergie libre superficielle. Dans ce qui suit, nous rappellerons tout d'abord les principes de l'approche thermodynamique utilisée pour analyser la réactivité des surfaces. Nous exposerons ensuite le principe général de la mouillabilité et nous envisagerons les approches théoriques décrivant les mesures d'angle de contact. Enfin, nous détaillerons les conditions de mise en oeuvre associées à cette technique.



*Figure III-1: Angle de contact  $\theta$  entre une goutte de liquide et une surface solide.*

### III-1. RAPPELS SUR LA THERMODYNAMIQUE DE LA RÉACTIVITÉ DES SURFACES

La thermodynamique considère que les interactions interatomiques et intermoléculaires constituent la base de la mouillabilité, c'est-à-dire l'adhésion solide-liquide. Elle est actuellement le modèle le plus utilisé dans l'approche des phénomènes de mouillabilité. D'une manière générale, on considère que l'adhésion solide-liquide est assurée à l'échelle moléculaire grâce aux interactions de Van der Waals (constituées essentiellement d'interactions dispersives) et aux interactions acido-basiques à courte distance. La mouillabilité est alors reliée aux grandeurs thermodynamiques fondamentales telles que la tension et l'énergie libre superficielle que nous allons définir. C'est le déficit des liaisons et des interactions d'un atome en surface qui permet d'expliquer ces propriétés.

#### III-1-1. Tension superficielle d'un liquide

Dans le cas d'un liquide, un atome situé en surface subit des attractions fortes de la part des molécules situées à l'intérieur du liquide, et des attractions faibles de la part des molécules

gazeuses, ce qui se traduit par l'existence d'une tension superficielle notée  $\gamma_L$ . Pour augmenter la surface d'une quantité  $dS$ , il faut fournir un travail  $dW = \gamma_L dS$ . La mobilité des atomes du liquide leur permet d'atteindre quasi instantanément une nouvelle position d'équilibre lorsque la surface augmente. Lorsque l'interface entre deux liquides est considérée, on parle alors de tension interfaciale.

### III-1-2. Énergie libre superficielle d'un solide

Dans le cas des solides, les atomes ne sont plus mobiles. On définit alors une grandeur similaire à la tension superficielle qui est l'énergie libre superficielle. Elle correspond au travail réversible qu'il faut fournir pour augmenter l'aire d'une surface solide d'une quantité égale à l'unité. Cet excès d'énergie résulte, comme dans le cas du liquide, du déséquilibre des liaisons atomiques libres en surface auquel viennent s'ajouter les perturbations dues aux espèces susceptibles de s'adsorber.

Par ailleurs, les interactions interatomiques sont présentes sous différentes formes, à savoir les interactions de nature dispersives, polaires, ioniques, covalentes ou métalliques. L'énergie libre superficielle  $\gamma_s$  peut donc s'écrire sous la forme de plusieurs termes supposés indépendants et correspondant à ces interactions:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^i + \gamma_s^c + \gamma_s^m + \dots \quad (\text{III-1})$$

Comme le propose Fowkes, à basse température, les interactions entre molécules en solution et aux interfaces peuvent se réduire à deux contributions: les forces de dispersion de London et les interactions acide-base à courte distance, incluant les liaisons hydrogènes, si bien que  $\gamma_s$  se simplifie selon la relation suivante [1]:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (\text{III-2})$$

où  $\gamma_s^d$  désigne la composante dispersive de l'énergie superficielle et  $\gamma_s^p$  la composante non dispersive ou polaire de l'énergie superficielle. La connaissance de cette énergie libre de surface ainsi que ses composantes dispersive et polaire permet de quantifier de façon macroscopique les interactions présentes à la surface du solide.

### III-1-3. Énergie libre d'interface

Lorsque deux phases sont en contact, les molécules de chaque phase se trouvent attirées par les molécules de leur propre phase, tout en étant sollicitées par celles appartenant à la phase adjacente. Ces interactions engendrent ainsi au niveau de l'interface une énergie libre  $\gamma_{SL}$  (cas solide-liquide) différente de  $\gamma_S$  et de  $\gamma_L$  ;  $\gamma_{SL}$  étant susceptible de se décomposer également en un terme dispersif et un terme non-dispersif, i.e. polaire.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SL}^d + \gamma_{SL}^p \quad (\text{III-3})$$

Fowkes et Girifalco ont montré à partir de liquides dispersifs que la composante dispersive de l'énergie d'interface ( $\gamma_{SL}^d$ ) correspond à la somme des composantes dispersives de l'énergie de chaque phase diminuée de deux fois la moyenne géométrique de ces deux composantes comme illustré par la relation III-4 [1,2].

$$\gamma_{SL}^d = \gamma_S^d + \gamma_L^d - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (\text{III-4})$$

L'énergie interfaciale entre un solide et un liquide peut alors s'exprimer selon la relation (III-5) établie par Owens et Wendt où  $I_{SL}^p$  désigne la composante polaire du travail d'adhésion solide-liquide [3].

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - I_{SL}^p \quad (\text{III-5})$$

D'autre part, Owens étend la règle de la moyenne géométrique à la composante non dispersive de l'énergie de surface avec un certain succès, sans toutefois apporter de justification théorique. Ainsi, il est pratique d'écrire:

$$I_{SL}^p = 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad (\text{III-6})$$

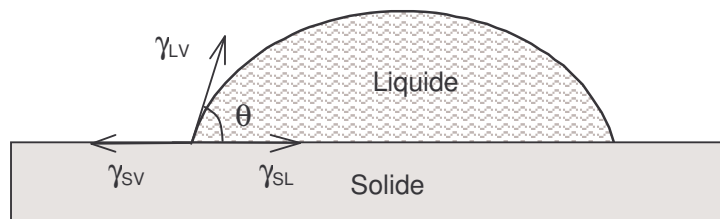
## III-2. PRINCIPE GÉNÉRAL DE LA MOUILLABILITÉ

### III-2-1. Méthode de la goutte posée

Lorsque nous déposons une goutte de liquide sur une surface solide, celle-ci adopte une configuration particulière reflétant les interactions qui se produisent entre la surface solide et le liquide. En 1805, Young propose une représentation vectorielle des forces agissantes, comme l'indique la figure III-2, pour décrire l'équilibre thermodynamique d'une goutte de liquide sur un solide [4]. Pour un solide indéformable, nous pouvons alors écrire la relation suivante :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{III-7})$$

- où  $\gamma_{SV}$  est l'énergie libre superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide ;  
 $\gamma_{LV}$  est la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur ;  
 $\gamma_{SL}$  est l'énergie libre interfaciale entre le liquide et le solide ;  
 $\theta$  est l'angle de contact du liquide sur le solide.



*Figure III-2: Mouillage d'un solide par une goutte de liquide : représentation vectorielle de Young.*

Cette approche est souvent critiquée car les énergies sont représentées par des vecteurs. Néanmoins, l'utilisation d'un cycle thermodynamique permet de vérifier le bien fondé d'une telle relation [5].

Dans la pratique  $\gamma_{SV}$  ( $\gamma_{LV}$ ), énergie libre superficielle du solide (liquide) en présence de vapeur adsorbée, est régulièrement assimilé à  $\gamma_S$  ( $\gamma_L$ ), énergie libre superficielle du solide (liquide) sans vapeur adsorbée. Pourtant cette adsorption de vapeur peut modifier notablement la valeur obtenue d'énergie de surface du solide pur. L'effet est d'autant plus important que l'énergie du matériau

étudié est élevée, favorisant ainsi l'adsorption des espèces. Pour prendre en compte cet effet, on peut définir une pression d'étalement  $\Pi_e$  du liquide, égale à la soustraction entre  $\gamma_s$  et  $\gamma_{sv}$ , que l'on insère ensuite dans l'équation de Young. En revanche, dans le cas d'un liquide soumis à sa propre vapeur, l'approximation  $\gamma_L \approx \gamma_{LV}$  se justifie car l'adsorption reste très limitée.

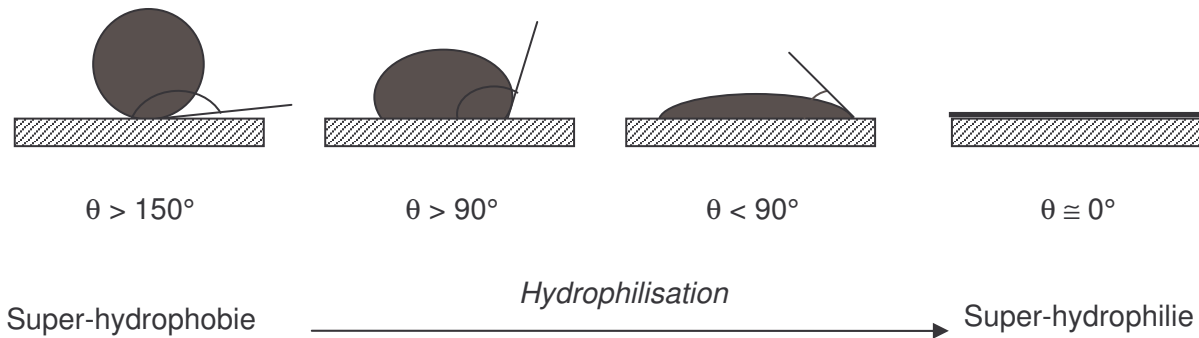
### III-2-2. Configuration à deux liquides

Pour des solides de haute énergie de surface comme les oxydes, où la pression d'étalement du liquide n'est pas négligeable, le mouillage est souvent important et la détermination des angles de contact sous atmosphère gazeuse devient difficile. Aussi, à partir des travaux de Peper et Tamai [6,7], Schultz a développé une méthode basée sur la mesure de l'angle de contact d'une goutte de liquide (L) déposée sur un solide (S) dans un environnement liquide et non miscible [8]. Il s'agit ainsi de contrôler l'adsorption de la phase vapeur en remplaçant celle-ci par un liquide neutre (généralement un alcane) ne présentant aucune contribution non dispersive. La technique consiste donc à mesurer un angle de contact d'une goutte d'eau en milieu hydrocarburé.

### III-2-3. Estimation qualitative de la tension de surface

La valeur de l'angle de contact de Young d'une surface, pour un liquide donné, dépend de sa tension de surface définie précédemment. De nombreuses méthodes permettent de calculer la tension de surface d'un matériau à partir de la mesure des angles de contact de différents liquides, par la méthode de la goutte posée classique à un liquide ou à l'aide de la configuration à deux liquides [3,8-11]. Cependant, ces méthodes sont valides tant que le mouillage des liquides n'est pas total. Or, dans ce travail, on observera souvent un mouillage total des surfaces étudiées. C'est pourquoi, les variations de tension de surface seront uniquement estimées qualitativement à partir des mesures d'angles de contact de l'eau. Un angle de contact de l'eau supérieur à  $90^\circ$  indique une surface hydrophobe dont l'affinité avec l'eau est faible, i.e. une surface sur laquelle l'eau a tendance à être repoussée (figure III-3). Une telle surface possède une tension de surface faible et manque de liaisons chimiques actives permettant de créer des liaisons hydrogène avec l'eau. Une surface dont l'hydrophobie est accrue présente un angle de contact très élevé. Une telle surface dont l'angle de contact est supérieur à  $150^\circ$  est communément appelée super-hydrophobe.





*Figure III-3: Profil de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur un solide en fonction de sa tension de surface.*

En revanche, un angle de contact inférieur à  $90^\circ$  décrit une surface hydrophile dont les attractions moléculaires entre la surface et l'eau permettent l'étalement de la goutte (figure III-3). Les surfaces hydrophiles ont une forte affinité avec l'eau, permettent la création de liaisons hydrogène avec l'eau, et possèdent une forte énergie de surface. Une surface dont l'angle de contact est proche de zéro se trouve dans une configuration de mouillage total. De telles surfaces sont dites super-hydrophiles. Ces surfaces ont un fort intérêt d'un point de vue industriel (surface à nettoyabilité accrue) et fondamental. C'est pourquoi ce travail sera fortement orienté sur l'étude des conditions expérimentales permettant d'obtenir de telles surfaces.

### III-3. MOUILLAGE DES SURFACES TEXTURÉES

La mesure d'angle de contact par la méthode de la goutte posée est susceptible d'être altérée par les propriétés superficielles des matériaux étudiés comme la chimie de surface ou la morphologie. La mesure de l'angle de contact sur de telles surfaces texturées n'est, par conséquent, plus représentative de l'angle de Young décrit par l'équation III-7 ; on parlera donc d'angle de contact apparent  $\theta^*$ . Des modèles simples permettant de comprendre les effets d'une chimie hétérogène, de la rugosité et de la porosité du matériau, sur la mesure de l'angle de contact sont décrits dans cette section.

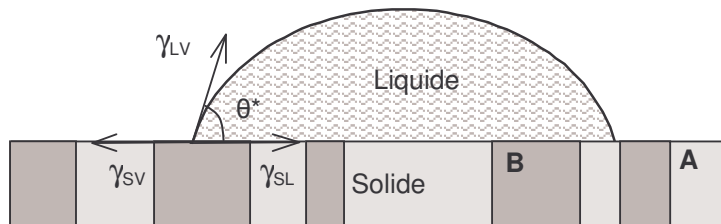
#### III-3-1. Surface chimiquement hétérogène

Le modèle de Cassie-Baxter permet de comprendre la mouillabilité d'une surface solide plane et chimiquement hétérogène [12]. Dans ce modèle, la surface est constituée de deux espèces

nommées A et B (figure III-4), respectivement caractérisées par des angles de contact de Young  $\theta_A$  et  $\theta_B$ . Les fractions de surface occupées par chacune de ces espèces sont notées  $f_A$  et  $f_B$  (avec  $f_A + f_B = 1$ ) et les domaines superficiels des composés A et B sont considérés très petits par rapport à la taille de la goutte (les dimensions sont exagérées sur la figure III-4 pour une bonne compréhension). Un bilan thermodynamique de la situation permet d'établir la relation de Cassie-Baxter (III-8) reliant l'angle de contact apparent aux angles de contact de Young de chacun des constituants [12,13].

$$\cos \theta^* = f_A \cdot \cos \theta_A + f_B \cdot \cos \theta_B \quad (\text{III-8})$$

Ainsi, l'angle apparent, qui est bien compris dans l'intervalle  $[\theta_A, \theta_B]$ , est donné par une moyenne des cosinus des angles de chacun des composés.



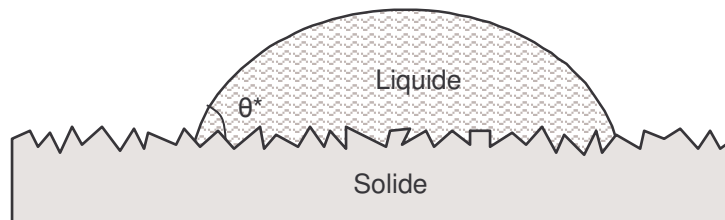
*Figure III-4: Mouillage d'une surface composite constituée des phases A et B : modèle de Cassie-Baxter.*

### III-3-2. Surface rugueuse

L'expérience de Johnson et Dettre est la première à mettre en évidence l'effet qualitatif de la rugosité sur l'angle de contact [14]. En effet, cette expérience montre qu'une surface de cire dont la rugosité augmente, mais restant homogène d'un point de vue chimique, possède un angle de contact apparent de plus en plus important. Wenzel est l'un des premiers à tenter de comprendre l'influence de la rugosité sur le mouillage [15]. Le modèle de Wenzel suppose que l'angle de contact local est bien donné par la relation de Young (III-7) et cherche ensuite à déterminer l'angle apparent  $\theta^*$  sur une surface rugueuse dont l'échelle de la rugosité est très petite devant celle de la goutte (figure III-5). Un bilan thermodynamique de la situation permet d'obtenir la relation de Wenzel (III-9) suivante:

$$\cos \theta^* = r \cdot \cos \theta \quad (\text{III-9})$$

où  $\theta$  est l'angle de contact de Young et  $r$  la rugosité du solide définie comme le rapport de la surface réelle sur la surface apparente projetée ( $r = 1$  pour un solide lisse). Cette relation traduit deux types de comportement. Si le matériau est hydrophile ( $\theta < 90^\circ$ ), l'angle apparent sera inférieur à l'angle de contact de Young. Si le matériau est hydrophobe ( $\theta > 90^\circ$ ), on aura dans ce cas un angle apparent supérieur à l'angle de contact réel de Young. Par conséquent, l'effet de la rugosité est toujours d'amplifier la qualité du mouillage du solide: l'hydrophilie comme l'hydrophobie sont toutes deux renforcées par une rugosité croissante. La valeur de  $r$  n'étant pas bornée, on notera qu'il existe une valeur seuil  $r^*$  de la rugosité au-delà de laquelle le mouillage devient total ( $\theta^* = 0$ ), décrivant ainsi une super-hydrophilie apparente. Ce point controversé limite la validité de la relation de Wenzel, ce qui justifie que d'autres modèles aient été développés [13] (voir ci-après). On notera que les travaux de Busscher sur des surfaces polymères ont démontrés que les effets de rugosité de surface sur l'angle de contact sont négligeable lorsque la rugosité de surface moyenne ( $R_A$ ) est inférieur à  $0.1 \mu\text{m}$  [16].



*Figure III-5: Mouillage d'une surface rugueuse: modèle de Wenzel.*

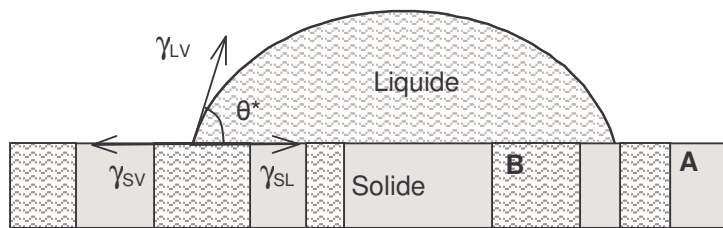
### III-3-3. Surface poreuse

Le modèle de Bico décrit le comportement d'une surface poreuse de la même façon qu'une surface composite chimiquement hétérogène [17]. En effet, dans le cas d'une surface hydrophile, on peut imaginer qu'une partie du volume de la goutte posée sur la surface s'infiltrer dans les anfractuosités du solide. Le volume de liquide imprégné est en général négligeable (ce qui est certainement le cas pour des films sol-gel d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres), si bien que la goutte se retrouve finalement posée sur un substrat mouillé, qui est une sorte de composite solide-liquide où les creux sont remplis de liquide et les sommets émergés. Le phénomène est donc représenté de la même façon que le modèle de Cassie-Baxter mais où le

milieu A correspond au solide étudié et le milieu B correspond au liquide infiltré dans les pores (figure III-6). Ces deux milieux sont caractérisés respectivement par des angles de contact de Young  $\theta_A = \theta$  et  $\theta_B = 0$ , où la fraction superficielle de solide  $f_A$  est notée  $f_s$  et la fraction d'eau superficielle  $f_B$  est égale à  $1 - f_s$ . En appliquant la relation de Cassie-Baxter (III-8) pour ce modèle on en déduit l'équation suivante [13,17]:

$$\cos \theta^* = f_s \cdot \cos \theta + 1 - f_s \quad (\text{III-10})$$

On voit ainsi que plus le solide est poreux ( $f_s$  petit), plus son angle de contact apparent diminue et s'éloigne de l'angle de Young. On remarque aussi que contrairement à ce que prévoit la loi de Wenzel, le modèle de Bico ne peut pas induire de mouillage total ( $\theta = 0$ ) par des effets de texture.



*Figure III-6: Mouillage d'une surface hydrophile dont les pores (phase B du solide) sont imprégnés de liquide : modèle de Bico.*

Bico étend également son modèle à des surfaces rugueuses en imaginant la rugosité comme des pores superficiels. Cependant, cette description est valable uniquement si le film d'imprégnation peut se développer, et ce développement requiert de l'énergie. Un bilan énergétique permet d'établir la condition d'existence d'une telle imprégnation suivant l'inégalité suivante (III-11) [13,17]:

$$\cos \theta \geq \frac{1 - f_s}{r - f_s} = \cos \theta_c \quad (\text{III-11})$$

ce qui introduit un angle  $\theta_c$  pour lequel un film imprègne la rugosité lorsque  $\theta < \theta_c$ . Cette inégalité traduit le fait que, pour une rugosité donnée, une surface nécessite un mouillage suffisamment fort pour qu'un film imprègne la texture suivant le modèle de Bico. Pour un angle de contact décroissant, une surface rugueuse suit donc successivement les deux modèles de mouillage de Wenzel puis de Bico. On retrouve ainsi la valeur de  $\theta_c$  en calculant l'intersection des deux

relations. Pour un angle compris entre  $\theta_C$  et  $90^\circ$ , le solide reste sec en avant de la goutte et l'équation de Wenzel décrit le mouillage. Pour un angle entre  $0^\circ$  et  $\theta_C$ , un film s'imprègne dans la texture superficielle du solide et la goutte repose sur un composite solide-liquide comme le prévoit le modèle de Bico.

Pour un matériau poreux hydrophobe, le liquide ne s'infiltré pas dans les pores du solide où de l'air est par conséquent piégé. Le solide est dans ce cas décrit comme un composite solide-air. Les deux phases en présence A et B, solide et air, sont caractérisées respectivement par des angles de contact de Young  $\theta_A = \theta$  et  $\theta_B = 180^\circ$ , et occupent des fractions superficielles  $f_S$  et  $1 - f_S$ . La relation de Cassie-Baxter (III-8) appliquée à ce système nous donne donc directement la relation suivante (III-12) [13,17]:

$$\cos \theta^* = f_S \cdot (\cos \theta + 1) - 1 \quad (\text{III-12})$$

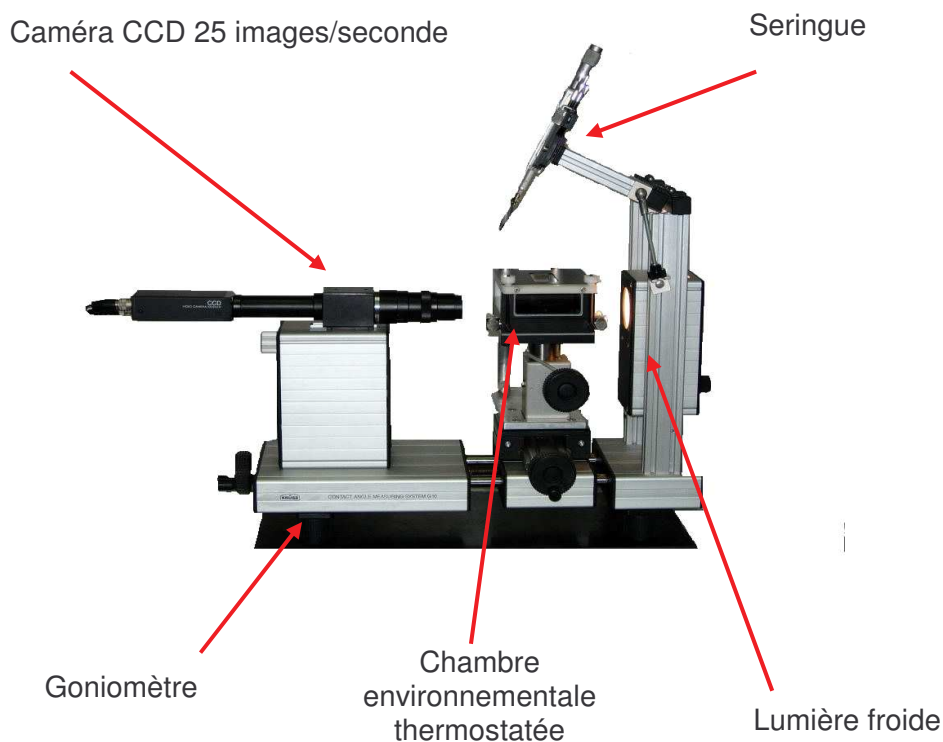
Cette relation manifeste qu'une grande porosité ( $f_S$  petit) accentue l'effet hydrophobe apparent du solide. Des lors que des poches d'air sont présentes dans le matériau, l'angle de contact apparent du solide texturé augmente très rapidement et celui-ci montre rapidement une super-hydrophobie ( $\theta^* > 150^\circ$ ).

### III-4. MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT

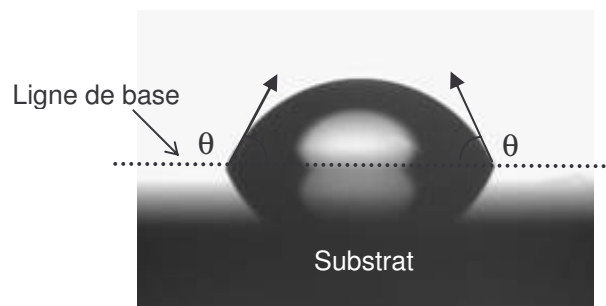
#### III-4-1. Dispositif expérimental

Les angles de contact étudiés dans ce travail ont été mesurés le plus souvent en utilisant la méthode de la goutte posée dans la configuration classique à un liquide et quelques fois dans une configuration à deux liquides. Ils ont été mesurés à l'aide d'un goniomètre KRÜSS G10 (figure III-7) équipé d'un système d'analyse d'image se composant d'une caméra vidéo CCD, d'une carte d'acquisition reliée à un ordinateur PC et d'un logiciel de traitement d'images DROP SHAPE ANALYSIS (DSA). Ce logiciel détermine tout d'abord la ligne de base de la goutte à l'aide de son image miroir réfléchi à la surface de l'échantillon, puis mesure les angles de contact de la goutte à l'intersection avec la ligne de base via la méthode 'Circle fitting' adaptée à la mesure des faibles angles de contact (figure III-8). Nous noterons également que le dispositif est muni d'une chambre environnementale permettant de fixer constante la température et de saturer l'atmosphère en

vapeur du liquide utilisé. Tout problème d'évaporation du liquide est ainsi évité pendant que la goutte s'étale jusqu'à sa position d'équilibre. Ce problème d'évaporation est d'autant plus important quand l'angle de contact est faible car la surface d'échange entre le liquide et l'atmosphère est maximisée. Pour observer une super-hydrophilie photo-induite du matériau, une lampe UV au mercure d'une puissance de 100 W (PAR38, Sylvania), émettant principalement à 365 nm, peut être placée au dessus de la chambre environnementale et irradie l'échantillon étudié à travers une fenêtre en quartz. Dans cette disposition, la lampe est fixée à 5 cm du matériau, imposant ainsi une intensité de  $12 \text{ mW/cm}^2$  à sa surface.



*Figure III-7: Schéma du dispositif de mesure d'angle de contact.*



*Figure III-8: Détermination de l'angle de contact à l'aide du logiciel DSA.*

### III-4-2. Protocole expérimental

L'hydrophilie de surface a été quantifiée à l'aide de mesures d'angle de contact de gouttes d'eau desionisée (pH=5.7). Dans certains cas, la mesure a été pratiquée avec de l'eau à pH variable selon un protocole explicité au chapitre VIII. Les angles sont tout d'abord systématiquement mesurés quelques heures après l'élaboration du film sol-gel. Lorsque le comportement en mouillage du film est étudié au cours du temps, le matériau est vieilli en contact direct avec les conditions atmosphériques du laboratoire mais en l'absence de lumière UV. Avant chaque mesure, la surface de l'échantillon est tout d'abord dépoussiérée à l'aide d'un aérosol de gaz pur (Prési). Puis, l'échantillon est inséré dans la chambre environnementale, dont l'atmosphère a été préalablement saturée en vapeur d'eau et fixée en température. Ainsi, les manipulations expérimentales sont toujours réalisées à une température constante (20°C) afin de limiter d'éventuelles modifications d'énergie de surface inhérentes à des écarts thermiques. L'eau est ensuite déposée sur l'échantillon à l'aide d'une seringue inoxydable dont le micro-régulateur assure un volume de goutte constant d'environ 0.5  $\mu$ L. La platine permet alors de déplacer la seringue le long de l'échantillon afin de déposer plusieurs gouttes, pour une meilleure statistique, dont les profils sont observés à contre-jour à l'aide de la lampe froide. Chaque goutte est alors analysée à l'aide du logiciel d'acquisition qui, après seuillage de l'image, permet de déterminer les valeurs des angles de contact. Un contrôle visuel complémentaire au traitement informatique permet d'éviter tout risque de mauvaise interprétation des images de la part du logiciel.

Lorsque l'effet de l'exposition UV est étudié, la lampe UV est installée au dessus de la chambre environnementale, à 5 cm de la surface de l'échantillon, après stabilisation et mesure de l'angle de contact initial. L'évolution de l'angle de contact est ensuite suivi au cours du temps d'exposition UV. Enfin, dans le cas d'une configuration à deux liquides, le récipient contenant le second liquide (heptane dans ce travail) est placé dans la chambre environnementale afin de stabiliser la température et d'éviter l'évaporation parfois nocive de ce liquide. Pour cette méthode, après avoir décontaminé la surface étudiée à l'aide d'un traitement au plasma Argon (50W pendant 10 min), l'échantillon est placé dans l'heptane pendant deux heures afin que le système soit à l'équilibre. Les gouttes d'eau sont ensuite déposées et mesurées suivant le même protocole que pour la configuration à un liquide.

## RÉFÉRENCES

- [1] F.M. Fowkes, *Industrial and Engineering Chemistry* 56(12) (1964) 40
- [2] L.A. Girifalco, R.J. Good, *Journal of Physical Chemistry* 61 (1957) 904
- [3] D.K. Owens, R.C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science* 13 (1969) 1741
- [4] T. Young, *Philos. Trans. Soc., London*, 95 (1805) 65
- [5] L. Lavielle, *Annales de Physique Française* 14 (1989) 1
- [6] H. Peper, J. Berch, *Journal of Physical Chemistry* 68(6) (1964) 1586
- [7] Y. Tamai, K. Makuuchi, M. Suzuki, *Journal of Physical Chemistry* 71(13) (1967) 4176
- [8] J. Schultz, K. Tsutsumi, J.B. Donnet, *Journal of Colloid and Interface Science*, 59(2) (1977) 272
- [9] J. Schultz, K. Tsutsumi, J.B. Donnet, *Journal of Colloid and Interface Science*, 59(2) (1977) 277
- [10] W.A. Zisman, *Advances in Chemistry Series* 43 (1964) 1
- [11] S. Wu, *J. Polymer Science*, 34 (1971) 19
- [12] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Transactions of the Faraday Society*, 40 (1944) 546
- [13] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*, Belin : Collection Echelles, Paris (2002)
- [14] R.E. Johnson, R.H. Dettre, *Advances in Chemistry Series* 43 (1964) 112
- [15] R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988
- [16] H.J. Busscher, A.W.J. Van Pelt, P. De Boer, H.P. De Jong, A. Arends, *Colloids and Surfaces* 9 (1984) 319
- [17] J. Bico, C. Tordeux, D. Quéré, *Europhys. Lett.* 55 (2001) 214





## **Chapitre IV**

**Hydrophilie de systèmes sol-gel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> :  
résultats antérieurs (LMGP-SIMAP)**

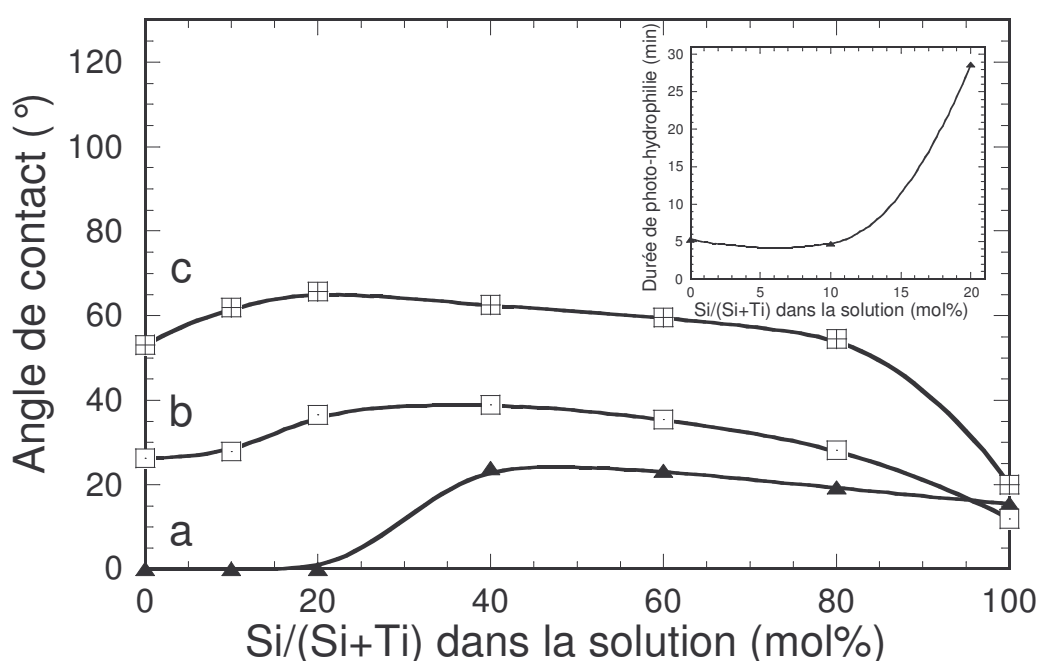


L'hydrophilie naturelle et photo-induite de systèmes TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> élaborés par voie sol-gel a été étudiée dans une thèse précédente menée aux laboratoires LMGP et SIMAP [1]. Les trois systèmes étudiés lors de cette thèse sont résumés dans ce chapitre. Par ordre chronologique, seront exposés les propriétés de films mixtes polymériques TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, puis celles de films composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> à interfaces granulaires, et enfin celles d'hétérostructures TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> à interface plane. Dans ces travaux, certains paramètres ont été fixés constants. Ainsi, les films TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ont été déposés sur des substrats de silicium et la température de recuit des films a été fixée à 500 °C. Les résultats ont également pu être transposés à des substrats fonctionnels en acier inoxydable (non présenté ici). De plus, afin d'observer l'évolution des propriétés de mouillage des films au cours du temps, le vieillissement des couches minces a été effectué en milieu confiné dans des boîtes placées dans le noir pour éviter un quelconque rayonnement UV sur les surfaces.

#### IV-1. FILMS MIXTES POLYMÉRIQUES

Des films mixtes polymériques de composition TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> variable ont été déposés à partir de différents mélanges d'une solution polymérique d'alkoxyde de titane (solution MS détaillée dans le chapitre V) et d'une solution polymérique d'alkoxyde de silicium (solution S1 détaillée dans le chapitre V). Le terme 'polymérique' signifie ici que les alkoxydes réagissent classiquement par voie sol-gel, comme cela a été présenté au chapitre II, et contrairement à ce qui sera exposé dans la section IV-2. Ainsi, lorsque les solutions polymériques de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> sont mélangées, les réactions d'hydrolyse et de polycondensation prennent place entre les deux composantes et forment des liaisons polymériques Ti-O-Si dans le sol mixte résultant. Le dépôt à température ambiante de ce sol mène alors à un xérogel mixte constitué de chaînes Ti-O-Si où les cations Si<sup>4+</sup> et Ti<sup>4+</sup> sont intimement mélangés à l'échelle moléculaire. Le traitement thermique à haute température permet ensuite de séparer partiellement les phases TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> via le cassage des liaisons Ti-O-Si et la formation de régions riches en atomes de Ti ou de Si. Les unités Ti-O-Ti constituant les régions riches en Ti peuvent à leur tour promouvoir la formation de grains de TiO<sub>2</sub> et leur cristallisation. La séparation de phase et la cristallisation du TiO<sub>2</sub> sont d'autant plus accentuées que la température du traitement thermique est élevée et/ou que la teneur en atome de titane est grande [2-4]. Les caractérisations FTIR et DRX de ces films mixtes TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> traités à 500 °C ont effectivement montrés que la cristallisation du TiO<sub>2</sub> dans sa phase anatase cesse pratiquement lorsque la teneur en silice excède 20 mol%. En d'autres termes, la cristallisation du TiO<sub>2</sub> n'est observable que si la teneur en titane est largement majoritaire. Par ailleurs, le diamètre

des grains de  $\text{TiO}_2$  anatase formés lors du traitement thermique décroît considérablement de 35 à 8 nm lorsque la teneur en silice augmente de 0 à 20 mol%. A partir d'une teneur en silice de 40 mol%, la séparation de phase  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  est limitée et les régions riches en Ti ne mènent plus à la formation de grains de  $\text{TiO}_2$  anatase. Il en résulte des films amorphes constitués de régions riches en Ti ou en Si interconnectées par des chaînes polymériques Ti-O-Si. Les analyses FTIR et XPS mettent en évidence la présence importante de liaisons Ti-O-Si dans ces revêtements. Cette observation confirme que la séparation de phase  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  induite par le traitement thermique à 500°C n'est que partielle et que les films mixtes polymériques sont en grande partie constitués de chaînes Ti-O-Si.



*Figure IV-1: Angle de contact de l'eau en fonction de la teneur en silice des films mixtes  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  polymériques traités à 500°C, sans vieillissement (a) et après un vieillissement d'une semaine (b) et de 8 semaines (c). Les films contenant une phase  $\text{TiO}_2$  anatase ont été préalablement exposés aux UV. Le vieillissement est effectué dans le noir en milieu confiné. L'insert montre le temps d'exposition UV nécessaire pour atteindre un angle de contact de l'eau de zéro degré en fonction de la teneur en silice dans le film.*

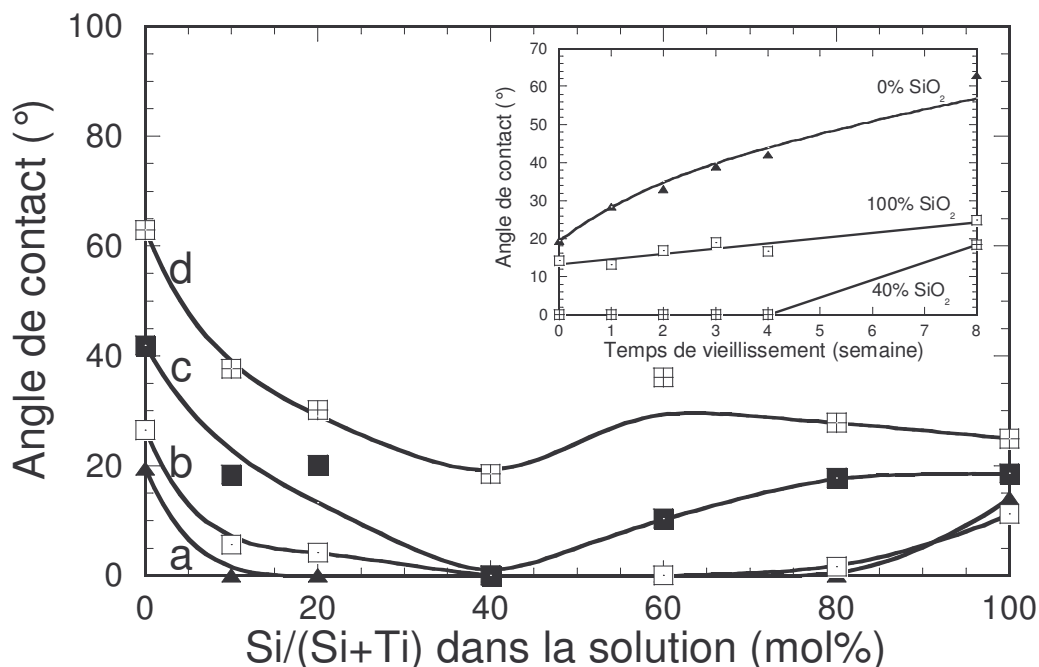
L'hydrophilie de ces films a ensuite été suivie dans le temps pendant le vieillissement des échantillons en milieu confiné sans UV (figure IV-1). Les films riches en  $\text{TiO}_2$  (teneur en silice inférieure ou égale à 20 mol%) présentent une super-hydrophilie après une exposition aux UV. Cependant cette super-hydrophilie disparaît rapidement et l'angle de mouillage augmente

continûment dans le temps pour atteindre une valeur de 70°, après un vieillissement de 8 semaines. Les films mixtes avec une teneur d'au moins 40 mol% en silice ne présentent pas de super-hydrophilie et vieillissent avec la même cinétique que les films riches en TiO<sub>2</sub>. Ces variations sont attribuées à une contamination carbonée croissante au cours du vieillissement. Seul un film pur de silice montre une augmentation de l'angle de contact plus lente au cours du temps, indiquant certainement une contamination carbonée plus faible dans le cas de cette surface. L'insert de la figure IV-1 présente les propriétés photo-hydrophiles de ces films mixtes TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Le temps d'exposition UV nécessaire pour atteindre un angle de contact de l'eau de zéro degré est ainsi décrit en fonction de la teneur en silice dans le film. Seuls les films dont la teneur en silice n'excède pas 20 mol% présentent une super-hydrophilie photo-induite. De plus, la durée d'exposition UV conduisant à la super-hydrophilie augmente nettement lorsque la teneur en silice augmente jusqu'à 20 mol%, du fait d'une moindre teneur en phase anatase dans le matériau mixte. Pour conclure, les films mixtes TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ne montrent aucune amélioration des propriétés de mouillage par rapport à des films purs de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>, et l'élaboration de telles surfaces pour des applications auto-nettoyantes ne semble pas être une option adéquate.

## IV-2. FILMS COMPOSITES À INTERFACES GRANULAIRES

Des films composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ont été obtenus en mélangeant une suspension cristalline d'oxyde de titane (solution CS détaillée dans le chapitre V) avec une solution polymérique d'alkoxyde de silicium (solution S1 détaillée dans le chapitre V). Le terme 'composite' est ici utilisé de façon rigoureuse puisque, du fait de la nature cristalline des particules TiO<sub>2</sub> présentes dans le sol mixte, une séparation de phase TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> prend place naturellement dans ce sol et les dépôts résultants. Après dépôt des sols mixtes de composition variable, les films xérogels obtenus sont traités à 500°C afin d'éliminer tous les résidus alkoxy découlant des réactions sol-gel de la composante de silice. Les analyses FTIR montrent que les films mixtes élaborés par ce protocole sont constitués de cristallites de TiO<sub>2</sub> anatase dispersés dans une matrice de SiO<sub>2</sub> amorphe, quelle que soit la teneur en silice. Les caractérisations DRX corréleront la présence de TiO<sub>2</sub> anatase pour tous les films composites étudiés. La taille des grains d'anatase apparaît constante avec un diamètre d'environ 5-6 nm pour tous les films d'une teneur en silice d'au moins 10 mol%. En effet, la dilution des cristallites dans la matrice de silice inhibe la croissance des grains de TiO<sub>2</sub> qui est habituellement observée pour un film pur de TiO<sub>2</sub> traité à 500°C. Par ailleurs, les analyses FTIR et

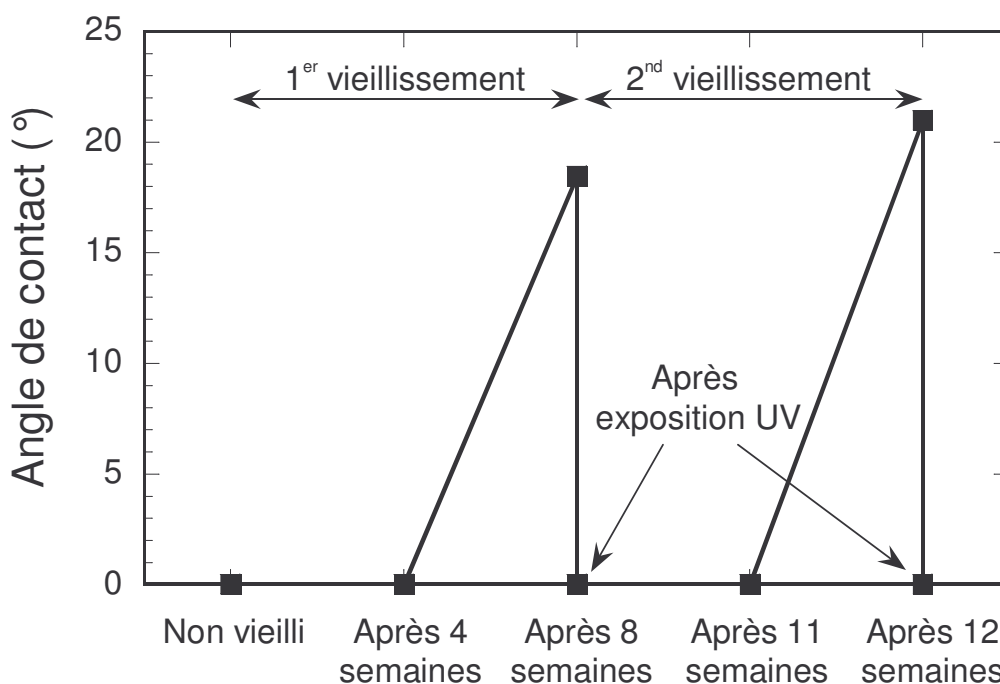
XPS ne traduisent pas la présence de liaison polymérique Ti-O-Si dans ces films composites, confirmant ainsi une totale séparation des phases TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> dans les revêtements.



*Figure IV-2: Angle de contact de l'eau en fonction de la teneur en silice des films composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> traités à 500 °C, sans vieillissement (a) et après un vieillissement d'une semaine (b), de 4 semaines (c) et de 8 semaines (d). Les films n'ont pas été exposés aux UV avant le vieillissement. Le vieillissement est réalisé dans le noir et en milieu confiné. L'insert montre les mêmes variations en fonction du temps de vieillissement pour les films contenant 0, 40 et 100 mol% de silice.*

L'hydrophilie naturelle des films a ensuite été suivie dans le temps pendant le vieillissement des échantillons dans le noir en milieu confiné (figure IV-2). Tous les films composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> présentent une super-hydrophilie naturelle à la suite de l'élaboration et du traitement thermique à 500 °C, propriété que ne possèdent pas des films purs de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>. De plus, cette super-hydrophilie persiste plus ou moins longtemps, en l'absence de rayons UV, en fonction de la composition. Un optimum de persistance de la super-hydrophilie est ainsi obtenu pour un film composite avec une teneur en silice de 40 mol%, lequel maintient sa super-hydrophilie pendant au moins 4 semaines. Il est à noter que la super-hydrophilie naturelle, et persistante sur le long terme, de revêtements composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> n'avaient jamais été mise en évidence antérieurement. De plus, il a été montré que des composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, à l'état massif, peuvent présenter des déséquilibres de charge aux interfaces granulaires TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, lesquels se traduiraient par la

présence d'unités protonées SiO<sub>4</sub><sup>+4/3</sup> et/ou déprotonées TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup> aux interfaces [5-9]. Les résultats obtenus sur des couches minces composites suggèrent donc que la super-hydrophilie de ces couches pourrait être induite par la présence des unités protonées ou déprotonées aux interfaces granulaires, lesquelles favoriseraient l'adsorption moléculaire ou dissociative de l'eau en surface des couches. Finalement, la figure IV-3 démontre la possibilité de régénérer cette super-hydrophilie par une courte exposition sous UV lorsque celle-ci disparaît après un vieillissement prolongé. L'ensemble de ces résultats permet donc d'envisager l'élaboration de matériaux dont l'entretien serait restreint grâce à une nettoyabilité accrue de leur surface en l'absence d'exposition UV permanente. La propreté d'une telle surface serait facilement maintenue par de simples rinçages à l'eau pendant un laps de temps prolongé, après quoi, lorsque la super-hydrophilie disparaîtrait au cours du vieillissement, une courte exposition aux UV de plusieurs dizaines de minutes permettrait de la régénérer rapidement.



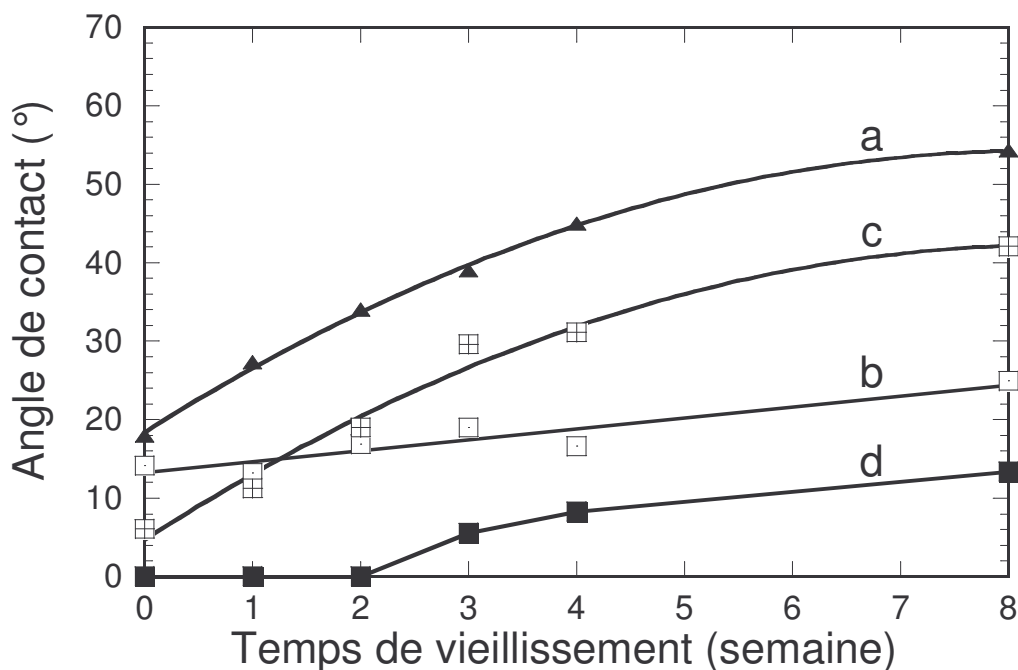
*Figure IV-3: Angle de contact de l'eau en fonction du temps de vieillissement, dans le noir et en milieu confiné, pour un film composite contenant 40 mol% de silice et traité à 500 °C. Le film a été exposé aux UV pendant quelques minutes après des vieillissements de 8 et 12 semaines.*

### IV-3. HÉTÉROSTRUCTURES À INTERFACE PLANAIRE

L'élaboration d'hétérostructures bicouches TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) a été réalisée en déposant un film monocouche de TiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>) sur un substrat préalablement revêtu d'une monocouche de SiO<sub>2</sub>



(TiO<sub>2</sub>). Dans cette étude, les films de TiO<sub>2</sub> et de SiO<sub>2</sub> sont déposés à partir de solutions polymériques (solutions MS et S1 détaillées dans le chapitre V). Après chaque dépôt, l'échantillon est systématiquement traité thermiquement à 500 °C, qu'il y ait dépôt ou non d'une deuxième monocouche. Les hétérostructures TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, et les références monocouches de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> purs, sont ainsi obtenues. Les spectres FTIR de ces hétérostructures démontrent qu'elles sont constituées d'une couche de TiO<sub>2</sub> anatase et d'une couche de silice amorphe. Les caractérisations XPS des hétérostructures ne présentent aucune différence notable avec celles des monocouches pures correspondant à leur couche externe. En d'autres termes, la XPS, ne sondant que les 5-6 nm de l'extrême surface du film, ne montre pas de modifications chimiques superficielles dues à la présence d'une interface planaire TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.



*Figure IV-4: Angle de contact de l'eau en fonction du temps de vieillissement pour des films de TiO<sub>2</sub> (a), SiO<sub>2</sub> (b), TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (c) et SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (d) traités à 500 °C. Le vieillissement est réalisé dans le noir et en milieu confiné.*

L'hydrophilie naturelle des films a ensuite été suivie dans le temps, comme le présente la figure IV-4, en l'absence de rayonnement UV. Les évolutions de l'angle de contact de l'eau en fonction du vieillissement pour une hétérostructure bicouche et la monocouche correspondant à sa couche externe présentent des cinétiques comparables (figure IV-4a, 4c et IV-4b, 4d). Ainsi, les films TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> montrent une augmentation de l'angle de contact beaucoup plus rapide que les

revêtements SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Ce résultat a pu être expliqué par le fait que les hétérostructures constituées d'une couche externe de silice présentent une plus grande teneur superficielle en liaisons OH pouvant favoriser le mouillage de l'eau et/ou une plus faible teneur en carbone superficiel résultant d'une contamination moins rapide. De plus, les angles de contact des hétérostructures sont systématiquement inférieurs, d'environ 10 à 15°, à ceux des monocouches correspondant à leur couche externe. Le film SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> présente même une super-hydrophilie naturelle qui persiste pendant au moins deux semaines (figure IV-4d). Ici encore, la super-hydrophilie naturelle et persistante d'hétérostructure SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> n'avait jamais été mise en évidence antérieurement. Cette super-hydrophilie pourrait découler de la présence d'unités SiO<sub>4</sub><sup>+4/3</sup> et TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup>, qui seraient cette fois créées aux interfaces planaires TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Bien que ces unités soient présentes aux interfaces planaires entre les deux monocouches, elles peuvent à leur tour influencer les propriétés à la surface de la couche externe en induisant des contre-charges de surface visant à conserver la neutralité électrique du matériau. Ce sont ces contre-charges qui, dans le cas des hétérostructures bicouches, pourraient favoriser l'adsorption moléculaire ou dissociative de l'eau. Par ailleurs, le film TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> possède, au même titre qu'une monocouche de TiO<sub>2</sub> anatase, une activité photo-induite et par conséquent une super-hydrophilie photo-induite. A l'inverse, l'hétérostructure SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ne présente aucune super-hydrophilie photo-induite à l'image d'une monocouche de silice. Par conséquent, le revêtement dont la persistance de la super-hydrophilie est maximale ne permet pas une régénération de ses propriétés par une simple illumination UV. Pour conclure, bien que les hétérostructures à interface planaire semblent présenter une mouillabilité accrue par rapport à des films purs, ces hétérostructures ne permettent pas d'égaliser les performances des couches composites à interfaces granulaires associant une persistance prolongée de la super-hydrophilie naturelle à une facilité de régénération photo-induite. La fonctionnalité des ces hétérostructures paraît donc moins intéressante par rapport à celle des films composites en vue d'applications auto-nettoyantes en l'absence d'irradiation UV permanente.

#### IV-4. CONCLUSIONS

Les études menées antérieurement aux laboratoires LMGP et SIMAP ont tiré profit de la flexibilité du procédé sol-gel en prospectant différents modes de mise en œuvre de revêtements minces dans le système TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Ce travail a mis en évidence la possibilité de former des revêtements présentant une super-hydrophilie naturelle et persistante en l'absence de rayonnement UV,

propriété qui n'avait jamais été observée auparavant pour ce type de système chimique. Cette propriété originale pourrait découler en partie de déséquilibres de charge aux interfaces TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Deux arguments plaident en cette faveur. Des films composites, se caractérisant par des interfaces granulaires TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, présentent une super-hydrophilie naturelle et persistante, alors que des films mixtes polymériques, pour lesquels ces interfaces n'existent pas, ne possèdent pas cette propriété. Par ailleurs, cette propriété est également observée, dans une moindre mesure, dans le cas d'hétérostructures bicouches SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, ce qui dans ce cas suggère l'influence de déséquilibres de charge localisés à l'interface planaire entre les deux composantes monocouches.

Les meilleures propriétés, en termes de persistance de la super-hydrophilie et de facilité de régénération par simple exposition UV, ayant été observées pour des couches composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, c'est ce type de système qui a été retenu pour la suite du travail. Les résultats obtenus antérieurement apparaissent très prometteurs mais ils posent toutefois encore de nombreuses questions :

- Comment une modification des propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements composites peut permettre d'accroître encore leur performance ?
- Bien que la super-hydrophilie naturelle et persistante des revêtements composites puisse découler de propriétés intrinsèques à ces revêtements, on a vu au chapitre III que la morphologie de surface (rugosité, porosité) influence également fortement les propriétés de mouillage. Il est donc important d'étudier quelles sont les influences respectives des effets d'interface granulaire et de morphologie sur la super-hydrophilie des revêtements composites.
- Si les effets de déséquilibre de charge constituent une hypothèse logique, ils n'ont pas directement été mis en évidence et ils nécessitent donc de nouvelles études.
- La super-hydrophilie naturelle de ces revêtements permet d'envisager de nouvelles voies d'applications auto-nettoyantes, ou applications de surfaces à nettoyabilité accrue, dans des conditions où la lumière UV est peu présente. L'absence d'UV suppose toutefois qu'aucune activité photocatalytique ne pourra contribuer à la fonctionnalité auto-nettoyante. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des tests de nettoyabilité afin d'établir dans quelle mesure une surface uniquement super-hydrophile peut contribuer à une nettoyabilité accrue.

Ce sont ces différents aspects qui ont motivé le présent travail de thèse et dont les études expérimentales sont détaillées dans les chapitres qui suivent.

## RÉFÉRENCES

- [1] S.Permpoon, Thèse INP Grenoble (2006)
- [2] M. Langlet, P. Marage, J.C. Joubert, *Adv. Sci. Tech.* 5 (1995) 267
- [3] R.M. Almeida, E.E. Christensen, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 8 (1997) 409
- [4] G.W. Wallidge, R. Anderson, G. Mountjoy, D.M. Pickup, P. Gunawidjaja, R.J. Newport, M.E. Smith, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 6743
- [5] X. Gao, I.E. Wachs, *Catalysis Today* 51 (1999) 233
- [6] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, K. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 47 (1974) 1064
- [7] C.I. Contescu, J.A. Schwarz, *Acid-base interactions*. Ed.K.L.Mittal, 2 (2000) 245
- [8] T. Kataoka, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 112 (1988) 66
- [9] Z. Liu, J. Tabora, R.J. Davis, *J. Catal.* 149 (1994) 117



# **Chapitre V**

## **Élaboration des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$**

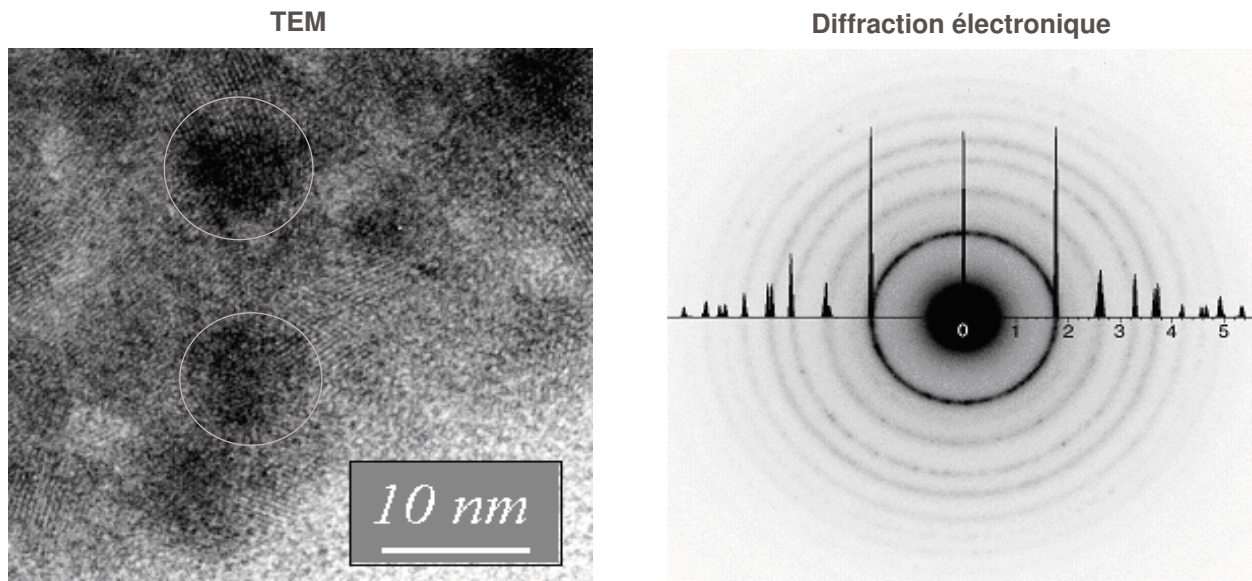


Ce premier chapitre de résultats expérimentaux décrit les différentes étapes de l'élaboration des films composites, et plus particulièrement la formation de leurs interfaces granulaires TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Dans un premier temps, le protocole d'élaboration de ces films est détaillé. Les mécanismes de formation des films composites étudiés dans ce travail sont ensuite suivis par spectroscopie infra-rouge. La réactivité des différents sols de silice utilisés pour l'élaboration des sols mixtes est analysée. Puis, le mécanisme de formation des interfaces granulaires TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> est discuté.

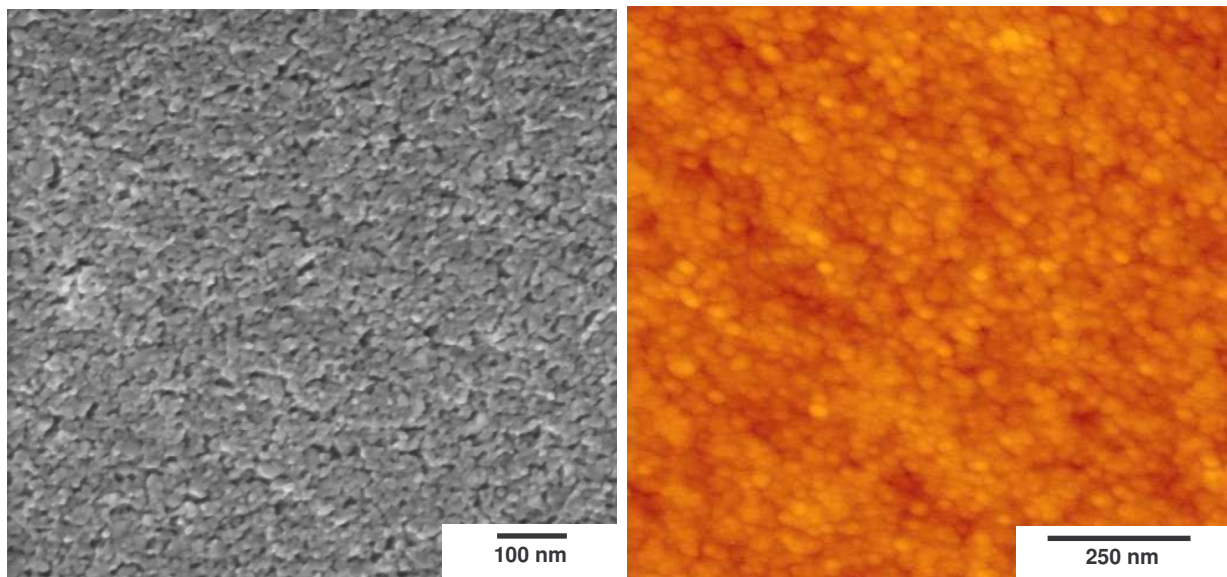
## V-1. PROTOCOLE D'ÉLABORATION

Les films composites d'oxyde de silicium et de titane contenant 20, 40, 60, et 80 mol% de silice ont été déposés à partir de solutions mixtes composées d'une suspension cristalline de TiO<sub>2</sub> anatase et de différentes solutions polymériques de silice. Tout d'abord, la suspension cristalline (CS) de TiO<sub>2</sub> est préparée à partir d'une solution mère polymérique (MS). La solution MS est préparée en mélangeant du tetraisopropyl orthotitanate (TIPT) avec de l'eau millipore et de l'acide chlorhydrique dans de l'éthanol absolu comme solvant [1]. La concentration en TIPT dans la solution est de 0.4M, et la composition molaire en TIPT/H<sub>2</sub>O/HCl est 1/0.82/0.13. La solution est vieillie pendant 2 jours à température ambiante avant utilisation. La suspension CS de TiO<sub>2</sub> dans l'éthanol absolu est ensuite réalisée à partir de la solution mère suivant une procédure en plusieurs étapes, mise au point au LMGP, et détaillée précédemment [2,3]. La solution MS est d'abord diluée dans de l'eau millipore en excès (ratio molaire H<sub>2</sub>O/TIPT de 90), puis autoclavée pendant 6 heures à 130°C. L'autoclavage conduit à des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> cristallisés dans la phase anatase en suspension dans de l'eau. Cette cristallisation découle de réactions sol-gel en condition aqueuse et acide. Ces conditions permettent tout d'abord d'activer la réaction d'hydrolyse. Inversement, elles ralentissent les réactions de polycondensation via un mécanisme de peptisation, i.e. de répulsion électrostatique entre espèces hydrolysées fortement protonées par les conditions acides. Cette séparation entre les deux mécanismes réactionnels permet de mener l'hydrolyse à complétion avant que la polycondensation ne prenne place de façon notable. Il en résulte des clusters d'oxydes purs qui servent de site de nucléation aux cristallites de TiO<sub>2</sub> anatase. L'ensemble des mécanismes impliqués est par ailleurs activé thermiquement lors de l'autoclavage à 130°C.





*Figure V-1: Image haute résolution de microscopie électronique en transmission (TEM) et son cliché de diffraction électronique associé (SAED) des cristallites de  $\text{TiO}_2$  anatase formées dans le sol CS. Sur l'image TEM, les cercles indiquent les particules  $\text{TiO}_2$  monocristallines. Sur le cliché de diffraction électronique est également reporté le spectre de diffraction de référence pour l'anatase.*



*Figure V-2: Images MEB-FEG (gauche) et AFM (droite) pour un film pur de  $\text{TiO}_2$  CS.*

Une procédure d'échange est ensuite effectuée dans le but d'ôter l'eau de la solution et obtenir une suspension cristalline dans de l'éthanol absolu. La concentration finale en TiO<sub>2</sub> dans l'éthanol est de 0.24M. Le sol final est composé de nanocristallites d'anatase (cliché de diffraction électronique de la figure V-1) d'environ 5-6 nm de diamètre (image TEM de la figure V-1) agrégés sous forme de particules polycristallines d'environ 50-100 nm de diamètre. Ces conditions de préparation conduisent à des suspensions très stables, ce qui indique qu'aucune agrégation supplémentaire des particules polycristallines ne prend place au cours d'un vieillissement à température ambiante [2]. Par conséquent, ces suspensions peuvent être utilisées pendant plusieurs semaines pour l'élaboration de revêtements TiO<sub>2</sub> CS purs ou de sols TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixtes. Les études antérieures menées au LMGP ont en particulier montré que la formulation CS conduit, à température ambiante, à des films de TiO<sub>2</sub> anatase très homogènes et de très faible rugosité (figure V-2) et, du fait de leur bon degré de cristallisation, présentant une très bonne activité photocatalytique sans nécessiter de traitement post-dépôt [4,5].

<b>Sol de silice</b>	<b>C (mol/L)</b>	<b>pH</b>	<b>R<sub>w</sub></b>
<b>S1</b>	1.5	3.5	2.2
<b>S2</b>	0.24	3.5	2.2
<b>S3</b>	0.24	3.5	1
<b>S4</b>	0.24	2	0.5

Tableau V-1: Formulations des sols de silice S1, S2, S3 et S4. La concentration en TEOS (C), le pH et le ratio molaire H<sub>2</sub>O/TEOS (R<sub>w</sub>) sont indiqués.

Les sols de silice étudiés dans ce travail ont été formulés dans le but de faire varier leur réactivité et ainsi modifier la structure des chaînes Si-O-Si constituant le réseau de silice. Ces modifications peuvent à leur tour influencer les propriétés physico-chimiques et morphologiques des dépôts composites issus des différents sols, et donc engendrer des variations dans les propriétés hydrophiles des dépôts. Les sols SiO<sub>2</sub> sont préparés par dilution de tetraethoxysilane (TEOS) dans de l'éthanol absolu, de l'eau millipore, et de l'acide chlorhydrique (HCl) [6]. Dans un premier temps les sols sont élaborés avec une concentration en TEOS de 2.35M en faisant varier le ratio molaire H<sub>2</sub>O/TEOS (R<sub>w</sub>) et le pH. Les sols sont ensuite étuvés pendant 2 jours à 60°C. Enfin, ils sont dilués dans de l'éthanol absolu aux concentrations (C) désirées. Il en résulte quatre types de sols

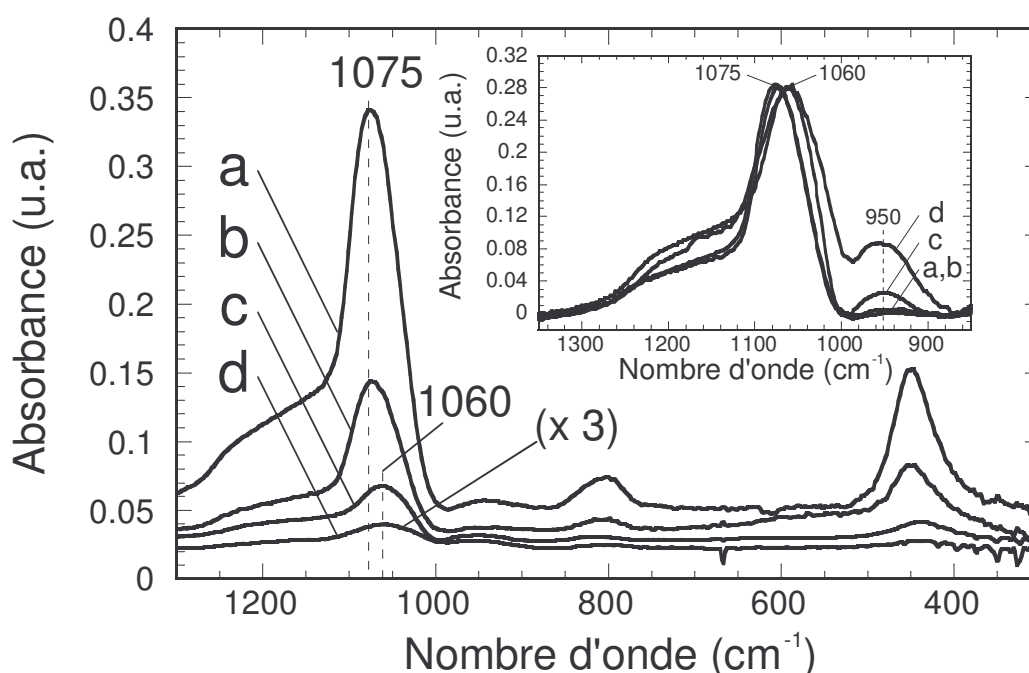
SiO<sub>2</sub> notés S1 à S4 dont les formulations sont présentées dans le tableau V-1. Ces sols sont ensuite mélangés avec la suspension TiO<sub>2</sub> CS pour obtenir des sols mixtes TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> avec des teneurs molaires en SiO<sub>2</sub> de 20, 40, 60 et 80 mol% permettant le dépôt des films minces composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Les sols mixtes sont agités pendant 30 minutes avant dépôt. Ils sont ensuite étalés à température ambiante sur des wafers de silicium (100) par spin-coating (300 µL de sol, vitesse de rotation de 3000 rpm). Avant chaque dépôt, les substrats sont nettoyés à l'éthanol puis séchés à l'air pur. Pendant le dépôt à température ambiante, le solvant s'évapore et les précurseurs alkoxydes de silicium réagissent entre eux et avec les cristallites TiO<sub>2</sub> pour donner un film composite solide selon un processus discuté dans les paragraphes V-2 et V-3. Une fois le film composite formé, les échantillons sont traités pendant 2 heures à 500 °C. Le traitement thermique est effectué sous air et les échantillons sont directement introduits dans un four préchauffé. Après traitement, les échantillons sont refroidis dans les conditions ambiantes (température, hygrométrie). Les épaisseurs des revêtements composites étudiés ci-après varient entre 30 et 70 nm selon la formulation du sol de silice précurseur et la composition TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> du sol mixte (voir figure VI-8 au chapitre suivant). Ces variations sont tout d'abord liées à des modifications de concentration du sol de silice (S1 comparé à S2, S3 et S4, voir tableau V-1). Elles découlent également de modifications dans la rhéologie des sols en liaison avec leur formulation et leur composition, ainsi que d'effets de porosité qui seront discutés au chapitre suivant. Des films purs de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> ont également été déposés en tant que références à partir de la suspension cristalline CS et des solutions pures de silice, et traités pendant 2 heures à 500 °C avant d'être caractérisés. Par la suite, les films composites seront nommés par rapport à la formulation du sol SiO<sub>2</sub> et la composition du sol mixte dont ils sont issus: le film Sx-X correspondra au film déposé à partir du sol Sx (où x varie de 1 à 4) avec un ratio Si/(Si+Ti) de X mol%.

## V-2. RÉACTIVITÉ DES DIFFÉRENTS SOLS DE SILICE

La figure V-3 présente les spectres FTIR de revêtements purs de silice Sx-100 élaborés à partir des différents sols S1 à S4. Toutefois, aucun dépôt n'étant obtenu dans le cas des sols dilués S3 et S4 pour des raisons expliquées ultérieurement, ce sont des sols concentrés à 2.35M (S3' et S4'), les autres paramètres (Rw, pH) restant inchangés, qui ont été utilisés pour réaliser les spectres FTIR. Pour les quatre spectres, on observe les modes de vibration LO<sub>3</sub>, TO<sub>3</sub>, TO<sub>2</sub> et

TO1 des liaisons Si-O-Si de la silice, respectivement vers 1200, 1070, 800 et 450 cm<sup>-1</sup> [6]. Ces spectres indiquent une diminution dans l'intensité des bandes de silice selon le classement S1 > S2 > S3' > S4'. On observe également un décalage des bandes Si-O-Si entre les spectres S1-S2 et S3'-S4', la bande TO3 étant positionnée à 1075 cm<sup>-1</sup> pour les premiers et 1060 cm<sup>-1</sup> pour les seconds. Ces observations peuvent être discutées au vu de la formulation des sols en tenant compte des différentes réactions intervenant dans la transformation sol-gel. Ces transformations procèdent en phase liquide (ici éthanol) dans le sol puis lors de l'évaporation du solvant après dépôt du film liquide, selon les réactions V-1, V-2a et V-2b [7].



*Figure V-3: Spectres FTIR obtenus pour les films purs de silice déposés à partir des sols S1 (a), S2 (b), S3 (c) et S4 (d). Pour ces acquisitions FTIR, la concentration en TEOS des films S3 et S4 a été fixée à 2.35M (S3' et S4'). L'intensité du spectre a aussi été multipliée par trois pour le film déposé à partir du sol S4. L'insert montre un zoom de ces mêmes spectres dans la région des bandes de silice TO3-LO3 où l'intensité de la bande à environ 1070 cm<sup>-1</sup> a été normalisée.*

Comme cela a été résumé de façon générale au chapitre II, en présence d'eau, les groupements éthoxy du TEOS s'hydrolysent partiellement selon la réaction simplifiée :



où R correspond à un groupement éthyle, et donc OR à un groupement éthoxy et ROH à de l'éthanol. Cette réaction décrit un équilibre entre l'hydrolyse des groupements éthoxy et la réaction inverse (réestérification). Les groupements hydrolysés peuvent ensuite réagir par condensation pour former des liaisons pontantes Si-O-Si selon les deux réactions suivantes :



La réaction V-2a est favorisée pour des sols à teneur en eau élevée (Rw supérieur ou égal à 2) tandis que la réaction V-2b est favorisée pour des sols très déficitaires en eau (Rw très inférieur à 2) car dans ce cas les composés Si-(OR)<sub>4</sub>, initialement présent dans le sol, sont majoritaires. Dans les deux cas, c'est la teneur en groupements silanols Si-OH formés dans la réaction V-1 qui conditionne les réactions de condensation. Les réactions V-1, V-2a et V-2b procèdent simultanément (polycondensation) et conduisent au développement d'unités oligomériques -(O-Si)<sub>n</sub>- diluées dans le solvant. Après évaporation du solvant, ces unités polycondensent pour former un réseau polymérique de silice constitué de chaînes se terminant par des groupements Si-OR non hydrolysés ou des groupements silanols Si-OH. La structure (longueur de chaîne et degré de ramification) des chaînes constituant ce réseau polymérique dépend fortement de paramètres essentiels tels que la concentration en précurseur TEOS (C), le ratio molaire Rw et le pH [7]. En particulier, C détermine la probabilité de contact entre espèces réactives diluées dans l'éthanol. C et Rw déterminent également l'équilibre entre hydrolyse et réestérification, et donc la teneur en groupements silanols pouvant réagir lors des réactions V-2a,b. De plus, comme l'hydrolyse et la condensation impliquent des mécanismes d'attaque nucléophile [7], ces réactions sont catalysées dans des conditions très acides menant à une grande teneur en unités protonées H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (hydrolyse) et en liaisons terminales Si-OH<sup>+</sup> de fin de chaîne (condensation) formées dans la solution acide. Par ailleurs, la cinétique de condensation diminue lorsque le pH tend vers le point isoélectrique de la silice (P<sub>ie</sub> de l'ordre de 2) car les espèces quasiment neutres formées dans de telles conditions de pH favorisent nettement moins les attaques nucléophiles.

Au vu de ces arguments, les quatre sols SiO<sub>2</sub> étudiés peuvent donc être classés par ordre de réactivité décroissante S1 > S2 > S3' > S4', ce qui corrèle la décroissance d'intensité observée sur la figure V-3. Le fait que les bandes IR soient plus intenses dans le cas du sol S1 provient tout

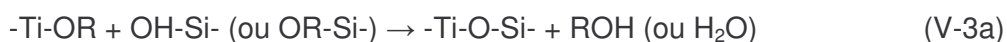
d'abord d'une plus grande quantité de matière déposée liée à la concentration plus élevée de ce sol en précurseur TEOS. Cette plus grande intensité provient également de la valeur élevée du  $R_w$  qui favorise la réactivité du sol de silice et par conséquent la formation de chaîne polymériques relativement longues et ramifiées. Une forte diminution de la concentration  $C$  dans le sol S2 réduit le taux d'hydrolyse (en favorisant en particulier la réaction de réestérification) ainsi que le taux de polycondensation, ce qui décroît la réactivité du sol et conduit à des chaînes oligomériques à plus faible poids moléculaire. Cette tendance est encore plus accentuée dans le cas des sols S3' et S4', malgré leur concentration élevée en TEOS. En raison d'un fort déficit en eau (S3' et S4') et d'un pH proche du  $P_{ie}$  (S4'), ces sols sont beaucoup moins réactifs que les sols S1 et S2. Les diminutions de réactivité des sols se traduisent à leur tour par une diminution d'intensité des bandes IR de silice. Ceci provient du fait que le TEOS est un précurseur volatile et que lorsque les réactions V-1 et V-2a,b procèdent insuffisamment, les chaînes oligomériques  $-(O-Si)_n-$  les moins réticulées tendent à s'évaporer lors de la formation du film solide. Seule la formation rapide d'un réseau polymérique permet de stabiliser ces chaînes.

Pour une même concentration en TEOS, la différence de réactivité, entre le sol S2 ( $R_w = 2.2$ ) et les sols S3 ( $R_w = 1$ ) et S4 ( $R_w = 0.5$ ) est également mise en évidence par le fait que, contrairement au sol S2, les deux autres sols ne conduisent à aucun dépôt du fait d'une évaporation totale des chaînes oligomériques. De plus, le décalage vers les faibles nombres d'onde des bandes Si-O-Si, observé sur la figure V-3 pour les sols S3'-S4' par rapport aux sols S1-S2, traduit vraisemblablement une décroissance de la raideur du réseau polymérique et de l'angle moyen des liaisons pontantes Si-O-Si le constituant [8,9]. Cette observation peut à son tour être associée à une diminution de la réactivité des sols. Ces différentes observations suggèrent que, parmi les différents paramètres entrant dans la formulation des sols de silice, c'est le ratio  $R_w$  qui semble avoir la plus grosse incidence sur la réactivité et qui détermine une nette différence de comportement entre les sols S1-S2 d'une part et les sols S3-S4 d'autre part. Enfin, il est connu que la polycondensation favorise la formation de chaînes d'autant moins ramifiées (plus linéaires) que le pH est proche du  $P_{ie}$  et/ou que le ratio  $R_w$  est faible [7]. Des chaînes moins ramifiées devraient présenter une plus grande teneur en liaison terminales Si-OH et une plus faible teneur en liaisons pontantes Si-O-Si. Ceci est illustré dans l'insert de la figure V-3 qui présente les spectres de la figure V-3 après normalisation de la bande TO3 de la silice à 1075 et 1060  $cm^{-1}$ . Les spectres normalisés mettent en évidence une bande IR vers 950  $cm^{-1}$  qui correspond à des liaisons terminales Si-OH [6]. Cette bande pourrait également correspondre à des liaisons

terminales Si-OR, mais les échantillons illustrés dans la figure V-3 ayant été traités à 500 °C, il est probable que les groupements alkoxy Si-OR ait été totalement pyrolysés à cette température [6]. L'intensité de cette bande Si-OH augmente sensiblement dans l'ordre S1 ≈ S2 < S3' < S4', ce qui illustre la formation de chaînes de moins en moins ramifiées lorsque le ratio R<sub>w</sub> diminue et/ou lorsque le pH devient plus acide. Aucune différence notable n'est observée pour les sols S1 et S2, ce qui peut être relié à une teneur en eau et un pH identique pour ces deux sols.

### V-3. FORMATION DES INTERFACES TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

Les cristallites TiO<sub>2</sub> présents dans le sol CS étant suspendus dans de l'éthanol, des groupements pendants éthoxy Ti-OR sont probablement présents à leur surface. Les chaînes -(O-Si)<sub>n</sub>- diluées dans le sol mixte peuvent donc se fixer sur les cristallites en réagissant par hétéro-condensation entre les groupes Ti-OR de surface et les groupes Si-OH ou Si-OR présents en bout de chaîne de silice. Cette réaction peut prendre place dans le sol ou lors du dépôt en phase liquide, selon la réaction simplifiée V-3a :

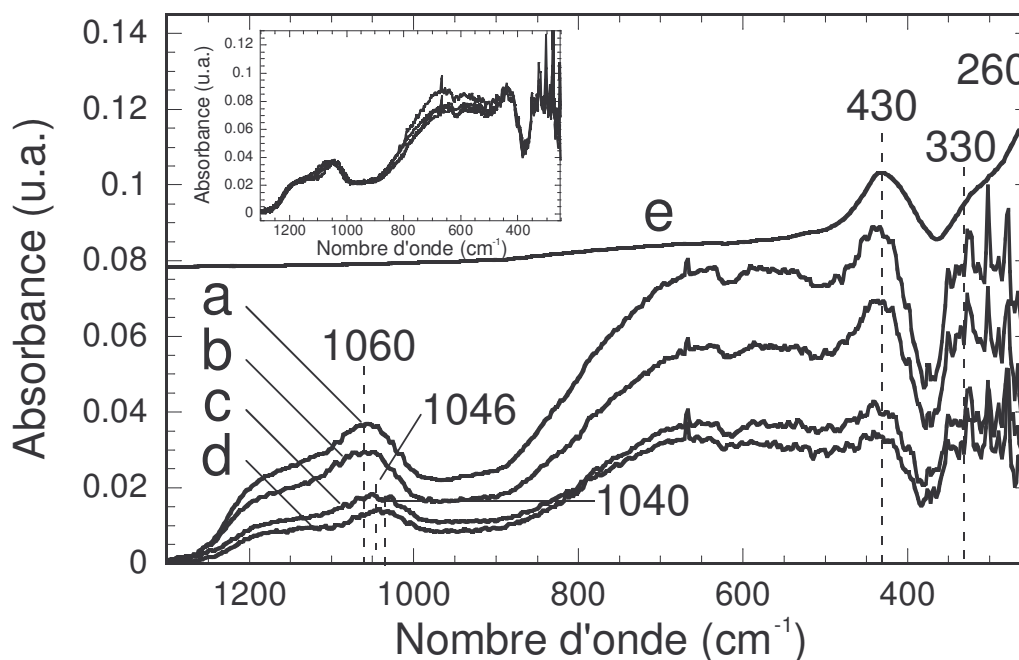


Les groupements alkoxydes de titane sont également extrêmement réactifs à l'hydrolyse. Il peuvent donc s'hydrolyser efficacement au contact de l'eau introduite, même en faible teneur, lors du mélange de la suspension CS avec le sol de silice polymérique, formant ainsi des groupements Ti-OH à la surface des cristallites. Ces groupements peuvent à leur tour réagir par hétéro-condensation aussi bien avec les groupements alkoxy Si-OR ou silanol Si-OH présents en bout de chaîne de silice. Ce mécanisme, qui peut également prendre place dans le sol ou lors du dépôt en phase liquide, conduit donc aussi à la fixation des chaînes de silice sur les cristallites de TiO<sub>2</sub> selon la réaction simplifiée V-3b :



Le mécanisme de fixation illustré par les réactions V-3a,b conduit ainsi à la stabilisation des chaînes de silice dans les films composites, quelle que soit la réactivité du sol de silice utilisé. Ceci est illustré par la figure V-4 qui présente les spectres IR de films composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> issus des

différents sols de silice S1 à S4 et contenant 20 mol% de SiO<sub>2</sub>. Le spectre d'un film pur de TiO<sub>2</sub> CS est également présenté sur cette figure à titre de référence.



*Figure V-4: Spectres FTIR obtenus pour les films composites Sx-20 élaborés à partir des sols de silice S1 (a), S2 (b), S3 (c) et S4 (d) et pour un film de TiO<sub>2</sub> CS pur (e). L'insert montre ces mêmes spectres où l'intensité de la bande de silice à environ 1070 cm<sup>-1</sup> a été normalisée.*

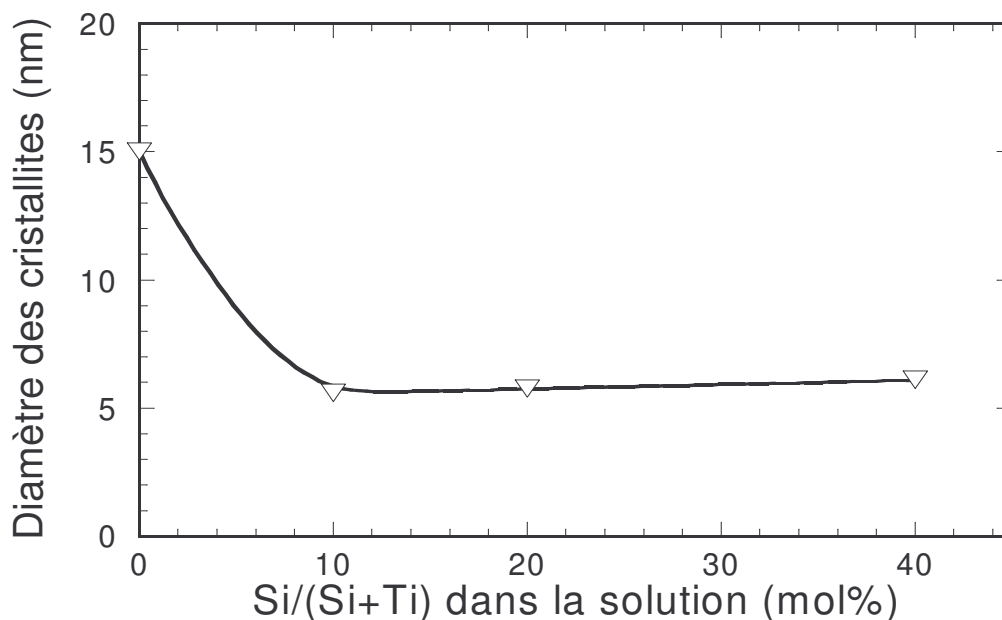
Dans le cas du film pur TiO<sub>2</sub> CS, on observe deux bandes localisées vers 260 et 430 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'un large épaulement s'étalant de 900 à 450 cm<sup>-1</sup>. Les deux bandes correspondent à deux modes de vibration TO du TiO<sub>2</sub> anatase et le large épaulement à une combinaison de modes LO de l'anatase [10]. Dans le cas des films composites, les spectres présentent à la fois les bandes LO3 et TO3 de la silice et les bandes caractéristiques de l'anatase précédemment citées avec quelques modifications qui seront discutées plus tard. Ainsi, les bandes de l'anatase inhibent probablement les autres bandes de la silice observées dans la figure V-3 en dessous de 900 cm<sup>-1</sup>. De façon générale, les spectres de la figure V-4 illustrent la coexistence des phases d'anatase et de silice, ce qui prouve le caractère composite de ces films mixtes et donc l'existence d'interfaces granulaires TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> en leur sein. L'intensité des bandes IR varie selon la nature des sols de silice, ce qui s'explique par des différences de quantité de matière déposée pour les différents films. Dans l'insert de la figure V-4, les spectres des couches composites ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande TO3 de la silice. Les spectres normalisés montrent premièrement que la bande localisée vers 950 cm<sup>-1</sup> dans l'insert de la figure V-3 n'apparaît plus dans le cas des



revêtements composites. Cette disparition suggère que la formation des sols mixtes et/ou des films composites s'accompagne d'une consommation efficace des groupements Si-OR ou Si-OH préalablement formés dans les sols de silice pure, ceci quelle que soit la teneur en Si-OR et Si-OH initialement présents dans le sol de silice. Cette consommation prend vraisemblablement place selon le mécanisme de fixation illustré par les réactions V-3a,b, menant à la création de liaisons Ti-O-Si qui seraient d'autant plus nombreuses que le sol de silice est peu réactif, car plus de liaisons terminales Si-OR ou Si-OH y sont initialement présentes. Dans le cas de films mixtes TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> déposés à partir de sols polymériques de TiO<sub>2</sub> et de SiO<sub>2</sub>, une bande est classiquement observée autour de 950 cm<sup>-1</sup> correspondant à de telles liaisons Ti-O-Si. Comme il a été montré dans un travail précédent [11], cette bande IR à 950 cm<sup>-1</sup> peut facilement être détectée dans de tels films mixtes (non composites) car les atomes de titane sont dilués à l'échelle moléculaire dans la matrice hôte de silice, menant ainsi à une quantité importante de liaisons mixtes Ti-O-Si. Pour les films composites étudiés dans ce travail, l'insert de la figure V-4 n'indique pas la présence de cette bande à 950 cm<sup>-1</sup>. Dans ces composites, les liaisons mixtes Ti-O-Si sont uniquement formées à la surface des cristallites de TiO<sub>2</sub>, ce qui signifie que leur quantité est beaucoup plus faible que dans le cas précédent et probablement en dessous du seuil de détection expérimentale du spectromètre.

Pour nos films composites, les modes caractéristiques de l'anatase présentent également deux modifications par rapport au spectre d'un film pur de TiO<sub>2</sub>. La bande localisée à 260 cm<sup>-1</sup> pour un film pur est positionnée autour de 330 cm<sup>-1</sup> dans le cas des couches composites. Une telle variation a déjà été observée lors d'études antérieures menées au LMGP, elle est attribuée à un enrobage des grains TiO<sub>2</sub> par une composante de silice, laquelle tend à écranter ces grains et s'oppose à leur croissance lors du traitement à 500 °C [3,11]. Comme cela est illustré dans la figure V-5, une couche de TiO<sub>2</sub> CS pur traitée à 500 °C est composée de cristallites d'environ 15 nm de diamètre, valeur résultant d'une croissance des cristallites activée thermiquement, alors que dans des couches composites traitées à 500 °C et contenant 10% ou plus de silice S1, la taille des cristallites d'environ 5-6 nm reste identique à celle mesurée pour des films TiO<sub>2</sub> CS purs non traités thermiquement. De plus, la figure V-4 indique que l'épaulement LO du TiO<sub>2</sub> localisé entre 900 et 450 cm<sup>-1</sup> est nettement plus marqué dans le cas des couches composites par rapport à une couche de TiO<sub>2</sub> pur. Une comparaison entre les inserts des figures V-3 et V-4 montre également que la signature du mode LO3 à 1200 cm<sup>-1</sup> de la silice est beaucoup plus prononcée (comparativement au mode TO3) que celle d'un film pur de silice. Comme expliqué dans un travail

précédent, une telle exacerbation des modes LO peut décrire une diffusion de la lumière IR qui serait induite par une plus grande porosité et/ou rugosité des films composites [4]. Ces paramètres morphologiques seront discutés dans le prochain chapitre.



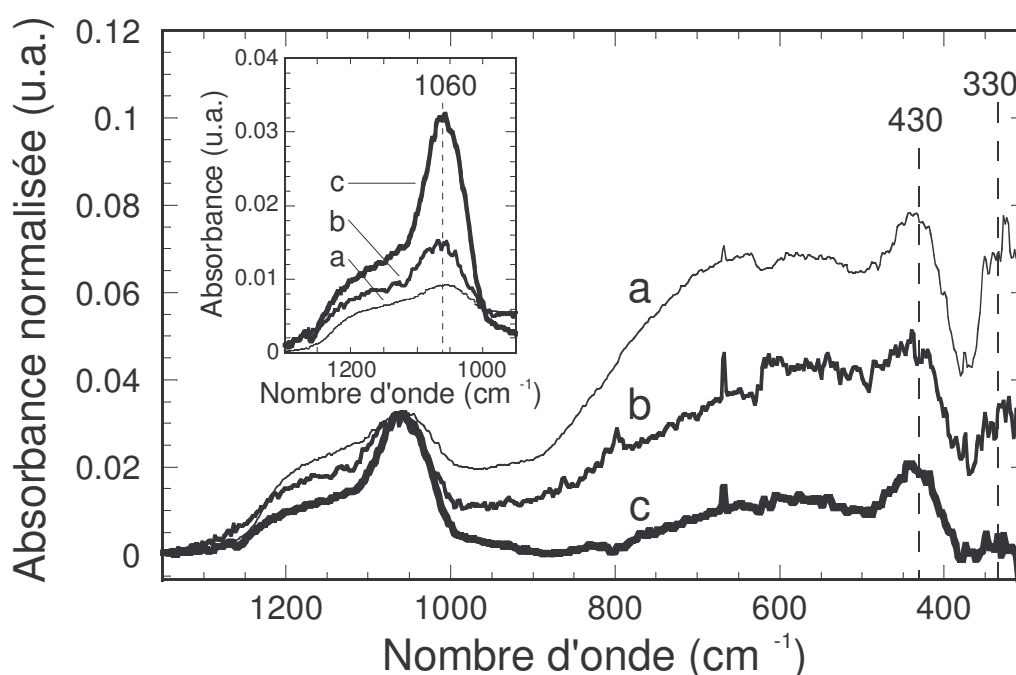
*Figure V-5: Variation du diamètre moyen des cristallites de TiO<sub>2</sub> en fonction de la teneur en silice pour les films composites S1-X traités à 500 °C.*

Les spectres normalisés présentés dans l'insert de la figure V-4 montrent que le rapport d'intensité entre les bandes de silice et celles de l'anatase ne varie pas significativement avec la nature des sols de silice. Cette observation implique que, contrairement à des couches de silice pure, la quantité de silice déposée ne dépend pas d'effets de réactivité découlant de la formulation du sol de silice tel que discuté dans la section précédente. Seule la quantité totale SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> déposée semble dépendre de la formulation du sol de silice utilisé menant à une variation de l'épaisseur des films composites. En d'autres termes, les effets d'évaporation observés pour des sols de silice à faible réactivité sont totalement contrecarrés par un ancrage efficace des chaînes oligomériques de silice à la surface des grains de TiO<sub>2</sub> anatase. Le ratio molaire TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> des films composites à partir des différentes formulations peut donc être considéré constant et égal au ratio initial des solutions mixtes. Une conséquence pratique de cette conclusion est que le postulat utilisé pour la détermination de la porosité volumique à partir de la mesure de l'indice de réfraction et des fractions volumiques de silice et d'oxyde de titane (voir l'équation II-8) semble être validé. Une comparaison des figures V-3 et V-4 montre que, à formulation de sol de silice équivalente, la

bande TO3 de silice observée pour une couche composite est centrée sur des plus petits nombres d'onde par rapport à une couche de silice pure. Un tel décalage a déjà été reporté dans des articles traitant de couches mixtes  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  [9,12-14]. Ce décalage serait provoqué par une modification structurale de type silice  $\rightarrow$  silicate induite par des ions titane. Dans le cas de nos couches composites, on peut supposer que cette modification prend place aux interfaces  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  et que le décalage de bande illustré entre les figures V-3 et V-4 traduit la formation de liaisons mixtes interfaciales Si-O-Ti. De plus, comme énoncé précédemment, le nombre de liaisons mixtes interfaciales devrait être d'autant plus important que les chaînes oligomériques de silice sont moins développées et ramifiées (sol de silice peu réactif) présentant donc plus de groupements libres Si-OR ou Si-OH susceptibles de former des liaisons mixtes Si-O-Ti selon les réactions V-3a,b. Ces deux hypothèses semblent être corroborées par la relation existant entre le décalage de la bande de silice induit par la présence de titane dans les couches composites et la présence d'une bande Si-OH dans les spectres des couches de silice pure traitées à 500°C. Pour les couches composites S1-20 et S2-20, la bande TO3 de silice est décalée vers une position identique ( $\nu_{\text{TO3}}=1060 \text{ cm}^{-1}$ ) et les spectres de silice pure correspondants indiquent une présence similairement faible de groupements Si-OH (insert de la figure V-3). Le décalage vers les petits nombres d'onde de la bande TO3 est plus accentué pour la couche composite S3-20 ( $\nu_{\text{TO3}}=1046 \text{ cm}^{-1}$ ) et il augmente encore pour la couche composite S4-20 ( $\nu_{\text{TO3}}=1040 \text{ cm}^{-1}$ ). L'insert de la figure V-3 montre que l'intensité de la bande Si-OH mise en évidence pour des couches de silice pure augmente dans le même ordre. En résumé, ces données suggèrent la formation de liaisons mixtes Si-O-Ti aux interfaces  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , par réaction entre les cristallites  $\text{TiO}_2$  et les groupements Si-OR ou Si-OH terminaux, et une augmentation de la teneur en liaisons interfaciales lorsque la réactivité du sol de silice décroît.

La figure V-6 présente l'effet de la composition sur les spectres FTIR des films composites dérivés du sol de silice S1. Ces spectres, où l'intensité de la bande de silice à  $1060 \text{ cm}^{-1}$  a été normalisée, indiquent, comme dans la figure V-4, les pics des modes LO3 et TO3 de la silice et une superposition des modes des phases de  $\text{TiO}_2$  anatase et de  $\text{SiO}_2$  en dessous de  $900 \text{ cm}^{-1}$ . Cette normalisation permet de mettre en évidence une augmentation de la quantité relative de  $\text{TiO}_2$  anatase lorsque le film est issu d'un sol pauvre en silice. Par ailleurs, l'insert de la figure V-6 montre un zoom sur les modes LO3 et TO3 de la silice pour les mêmes spectres sans normalisation. Logiquement, la présence de silice apparaît plus importante quand le film composite est issu d'un sol mixte contenant une plus grande teneur en silice. La figure V-6 montre aussi que

l'intensité de l'épaule observé à 1200 cm<sup>-1</sup>, caractéristique du mode LO3 de la silice, augmente lorsque la quantité en SiO<sub>2</sub> diminue. Comme mentionné précédemment, l'apparition de cette bande est significative d'une plus grande porosité et/ou rugosité des revêtements étudiés. Par conséquent, les films composites devraient être plus poreux et/ou rugueux lorsque la teneur en silice diminue. Cette observation sera examinée plus attentivement dans le chapitre suivant avec une étude de la morphologie de ces films. On remarque finalement que la variation de composition ne modifie pas la position du pic TO3 de la silice, la position restant constante à 1060 cm<sup>-1</sup> pour tous les films composites S1-X. Précédemment, le décalage de ce pic a été supposé représentatif du nombre de liaisons Ti-O-Si créées aux interfaces TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Pourtant, il semble intuitif que le nombre de ces liaisons interfaciales augmente quand la composition en oxyde de silicium et de titane s'équilibre, ce qui n'est pas illustré dans la figure V-6. On en conclut donc que le décalage du pic TO3 de la silice ne semble pas signifier directement la teneur en liaisons Ti-O-Si créées dans le composite, mais plutôt une combinaison entre modification structurale induite par des ions titane (transformation silice → silicate) et variation de la raideur du réseau de silice en fonction du sol utilisé, comme cela a été discuté dans la section V-2.



*Figure V-6: Spectres FTIR des films composites S1-X, avec (a) 20, (b) 40, (c) 60 mol% de silice, où l'intensité de la bande de silice à 1060 cm<sup>-1</sup> a été normalisée. L'insert montre un zoom sur la région des modes de silice TO3-LO3 des mêmes spectres sans normalisation.*

#### V-4. CONCLUSIONS

Les caractérisations FTIR mettent en évidence la formation de films composites constitués de cristallites de TiO<sub>2</sub> anatase insérées dans une matrice de silice. Ces films se caractérisent en particulier par la présence d'interfaces granulaires TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Ces interfaces découlent d'une séparation de phase prenant place naturellement dans les sols mixtes entre les cristallites TiO<sub>2</sub> issus de la suspension CS et les chaînes de silice formées dans les sols Sx. Le mécanisme pressenti pour la formation des films composites suppose la réaction des liaisons Si-OH ou Si-OR, présentes en bout des chaînes -(O-Si)<sub>n</sub>- de silice, à la surface des cristallites d'anatase, menant ainsi à la création de liaisons Ti-O-Si aux interfaces granulaires. Les études FTIR montrent également une grande variation de la réactivité sol-gel des sols purs de SiO<sub>2</sub> utilisés pour l'élaboration des films composites. Ces spectres suggèrent une forte décroissance de la réactivité des sols de silice dans l'ordre S1 > S2 >> S3 > S4, notamment induite par la diminution de la teneur en eau (ratio R<sub>w</sub>). Puisque cette diminution de réactivité est accompagnée d'une quantité accrue de liaisons terminales Si-OH ou Si-OR dans les sols mixtes, la quantité de liaisons interfaciales Ti-O-Si serait plus grande dans les films composites dérivés des sols de silice de faible réactivité. Comme indiqué au chapitre précédent, des effets d'interfaces granulaires pourraient influencer la mouillabilité des films composites. Cependant, les propriétés de mouillage de ces surfaces ne peuvent être discutées uniquement à partir de ce postulat. En effet, les propriétés chimiques et morphologiques des films composites ont probablement été modifiées en fonction de la formulation des sols mixtes (réactivité et composition). C'est pourquoi le prochain chapitre analysera les variations structurales et morphologiques des films composites, et plus particulièrement les propriétés superficielles des revêtements, susceptibles d'influencer leur mouillabilité.

## RÉFÉRENCES

- [1] M. Langlet, M. Burgos, C. Coutier, C. Jimenez, C. Morant, M. Manso, J. Sol-Gel Sci. Tech. 22 (2001) 139
- [2] M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard, J.M. Hermann, J. Mater. Sci. 38 (2003) 3945
- [3] S. Permpoon, Thèse INP Grenoble (2006)
- [4] M. Fallet, S. Permpoon, J.L. Deschanvres, M. Langlet, J. Mater. Sci. 41 (2006) 2915
- [5] M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthomé, E. Pernot, J.C. Joud, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181(2-3) (2006) 203
- [6] N. Primeau, C. Vautey, M. Langlet, Thin Solid Films 310 (1997) 47
- [7] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, San Diego (1990)
- [8] R.M. Almeida, C.G. Pantano, J. Appl. Phys. 68 (1990) 4225
- [9] R.M. Almeida, H.C. Vasconcelos, L.M. Ilharco, Sol-Gel Optics III 2288 (1998) 678
- [10] R. J. Gonzales, R. Zallen, H. Berger, Phys. Rev. B. 55 (1997) 7014
- [11] S. Permpoon, G. Berthomé, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet, J. Mater. Sci. 41(22) (2006) 7650
- [12] M.M. Mohamed, T.M. Salama, T. Yamaguchi, Colloids and surfaces 207 (2002) 25
- [13] C.U.I. Odenbrand, S.L.T. Anderson, L.A.H. Anderson, J.G.M. Brandin, G. Busca, J. Catal. 125 (1990) 541
- [14] H. Hobert, B. Selmann, J. of Non-Crystalline Solids 195 (1996) 54



## **Chapitre VI**

### **Physico-chimie de surface et morphologie des films composites**

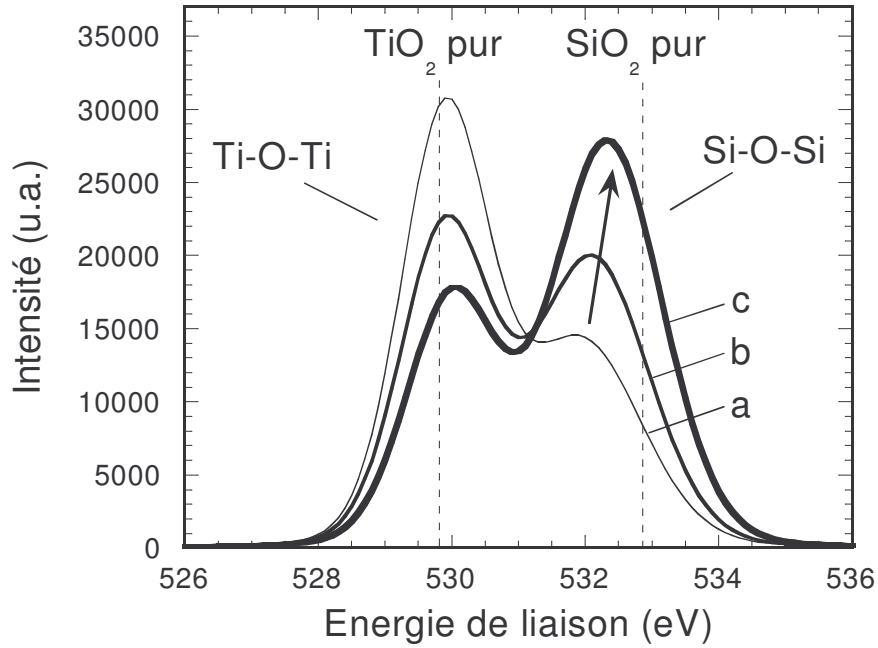




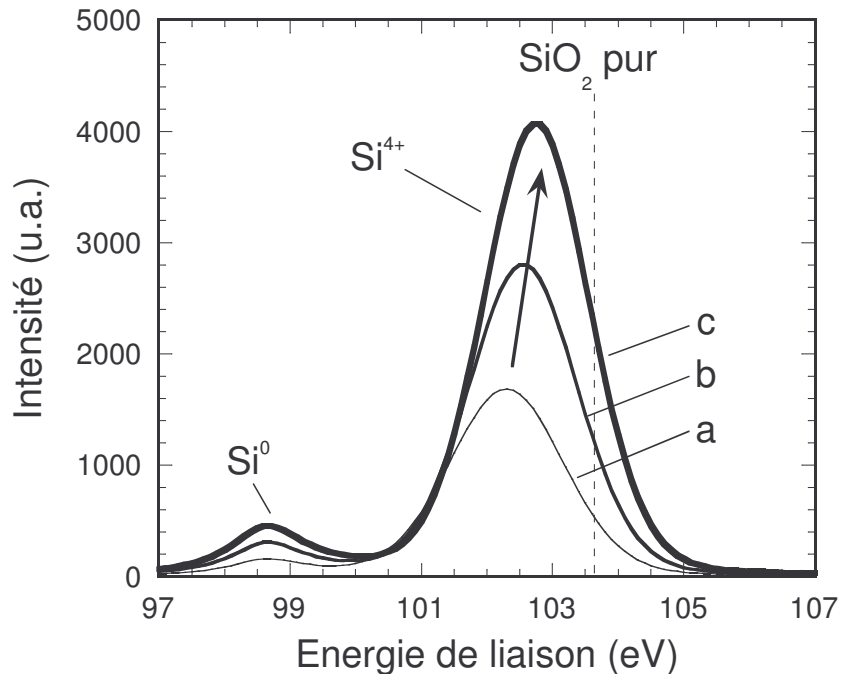
Dans le chapitre précédent, les mécanismes de formation des composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  à interfaces granulaires ont été discutés à l'aide des spectres FTIR en transmission. Cette étude a clairement montré que nos films composites sont constitués de nanocristallites de  $\text{TiO}_2$  insérés dans une matrice de silice plus ou moins développée et ramifiée en fonction de la réactivité du sol de silice utilisé, laquelle varie dans l'ordre  $S1 > S2 \gg S3 > S4$ . Cependant, les analyses FTIR en transmission n'apportent pas de renseignements spécifiques concernant les propriétés de surface de nos films, lesquelles influencent particulièrement les comportements de mouillage. Par conséquent, les propriétés chimiques superficielles de ces films composites seront abondamment analysées par XPS dans la première partie de ce chapitre. De plus, comme la mouillabilité peut être influencée par des paramètres tels que la porosité et la rugosité, les caractéristiques morphologiques des films composites seront analysées dans une seconde partie.

## VI-1. PHYSICO-CHIMIE DE SURFACE

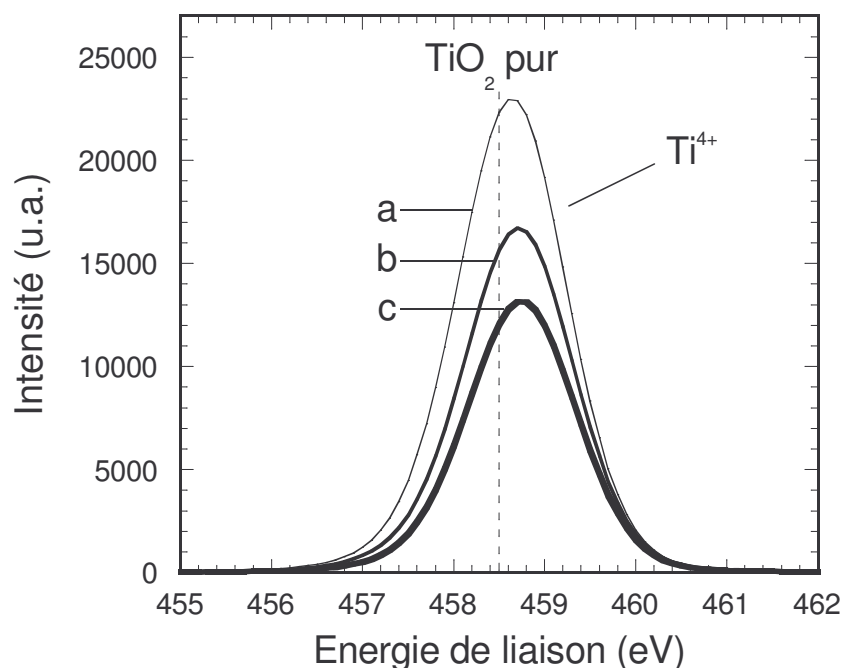
Les figures VI-1, VI-2 et VI-3 présentent respectivement les pics XPS  $\text{O}1s$ ,  $\text{Si}_{2p}$ , et  $\text{Ti}_{2p}$  obtenus pour les revêtements composites dérivés du sol S3 avec des teneurs en silice de 20, 40 et 60 mol%. Des tendances similaires ont été observées pour les films composites déposés à partir des sols S1, S2 et S4. Ces trois figures décrivent une augmentation des intensités des pics  $\text{Si}^{4+}$  et Si-O-Si ainsi qu'une diminution des intensités des pics  $\text{Ti}^{4+}$  et Ti-O-Ti lorsque la teneur en Si dans le sol mixte est croissante. En accord avec ce qui a été mentionné au chapitre IV, la figure VI-1 ne présente pas de pic signant les liaisons Ti-O-Si pour ces films composites. En effet, localisées aux interfaces  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , leur faible quantité ne permet pas de les identifier par cette technique. Outre le pic  $\text{Si}^{4+}$ , la figure VI-2 exhibe également un second pic localisé approximativement à 98.7 eV. Ce dernier correspond à la signature du pic métallique de silicium ( $\text{Si}^0$ ) provenant du substrat de silicium utilisé dans cette étude. Cependant, comme l'intensité de ce pic varie aléatoirement avec la formulation du sol utilisé, aucune corrélation claire n'a pu être établie entre l'apparition de ce pic et les formulations des sols étudiés. Il semble possible que cet artefact résulte de rayures réalisées au cours des différentes manipulations des échantillons revêtus, menant à l'apparition de zones nues du substrat. Les intensités des pics  $\text{Si}_{2p}$  et  $\text{Ti}_{2p}$ , corrigées respectivement des facteurs de sensibilité du silicium et du titane (voir tableau II-2), ont permis le calcul des fractions molaires  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$  superficielles de chaque film composite. Ces valeurs sont retranscrites dans la figure VI-4 qui trace la fraction  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$  calculée à partir des analyses XPS en fonction de la fraction  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$  réellement introduite dans le sol mixte correspondant.



*Figure VI-1: Spectres du pic  $O_{1s}$  obtenus par XPS pour les films composites (a) S3-20, (b) S3-40, et (c) S3-60. Ce pic est déconvolué en deux composantes Ti-O-Ti et Si-O-Si. Les positions de ces composantes obtenues pour les films purs de  $TiO_2$  anatase et de  $SiO_2$  sont indiquées par les lignes verticales.*



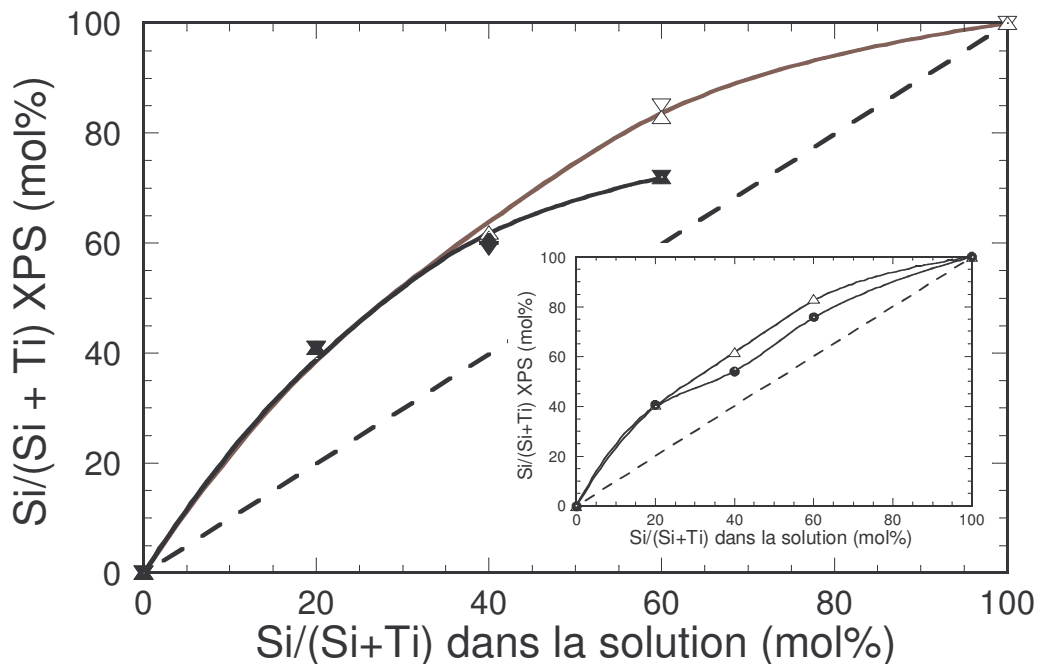
*Figure VI-2: Spectres du pic  $Si_{2p}$  obtenus par XPS pour les films composites (a) S3-20, (b) S3-40, et (c) S3-60. Ce pic est déconvolué en une unique composante  $Si^{4+}$ . La position de cette composante pour un film pur de silice est indiquée par la ligne verticale. La composante minoritaire localisée à 98.7 eV est attribuée au pic du silicium métallique ( $Si^0$ ).*



*Figure VI-3: Spectres du pic  $Ti_{2p}$  obtenus par XPS pour les films composites (a) S3-20, (b) S3-40, et (c) S3-60. Ce pic est déconvolué en deux composantes  $Ti^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  mais uniquement la dernière sera considérée dans ce travail car l'intensité de la première composante est négligeable. La position de la composante  $Ti^{4+}$  pour un film pur de  $TiO_2$  est indiquée par la ligne verticale.*

D'après la figure VI-4, la fraction estimée pour les films composites apparaît être supérieure à la fraction introduite dans les sols mixtes quelle que soit leur composition chimique. Les données XPS suggèrent en effet un excès de  $SiO_2$  à la surface des films. Un tel excès superficiel de silice a déjà été reporté par d'autres auteurs dans des articles traitant de films composites  $TiO_2$ - $SiO_2$  et expliqué par une ségrégation de silice en surface du film [1]. Dans nos films, cet excès est probablement induit par la fixation de chaînes polymériques de  $SiO_2$  sur les cristallites de  $TiO_2$  situées à l'extrême surface du film composite. Ces chaînes formeraient une coquille de silice autour des cristallites de  $TiO_2$  qui seraient ainsi prioritairement analysées pendant les acquisitions XPS. Cet excès de silice a également été confirmé en comparant les intensités des composantes Si-O-Si et Ti-O-Ti tirées de la déconvolution du pic  $O_{1s}$ , ce qui exclut a priori une erreur introduite par les facteurs de sensibilité. L'insert de la figure VI-4 montre effectivement que les déconvolutions réalisées avec les pics  $Si_{2p}$  et  $Ti_{2p}$ , ou avec les composantes Si-O-Si et Ti-O-Ti du pic  $O_{1s}$ , donnent approximativement les mêmes résultats (illustré pour les films S2-X). Par ailleurs, le calcul du libre parcours moyen d'un électron issu d'un atome de silicium d'après le modèle de Tanuma [2] donne une valeur plus grande que pour celui d'un électron issu d'un atome de titane

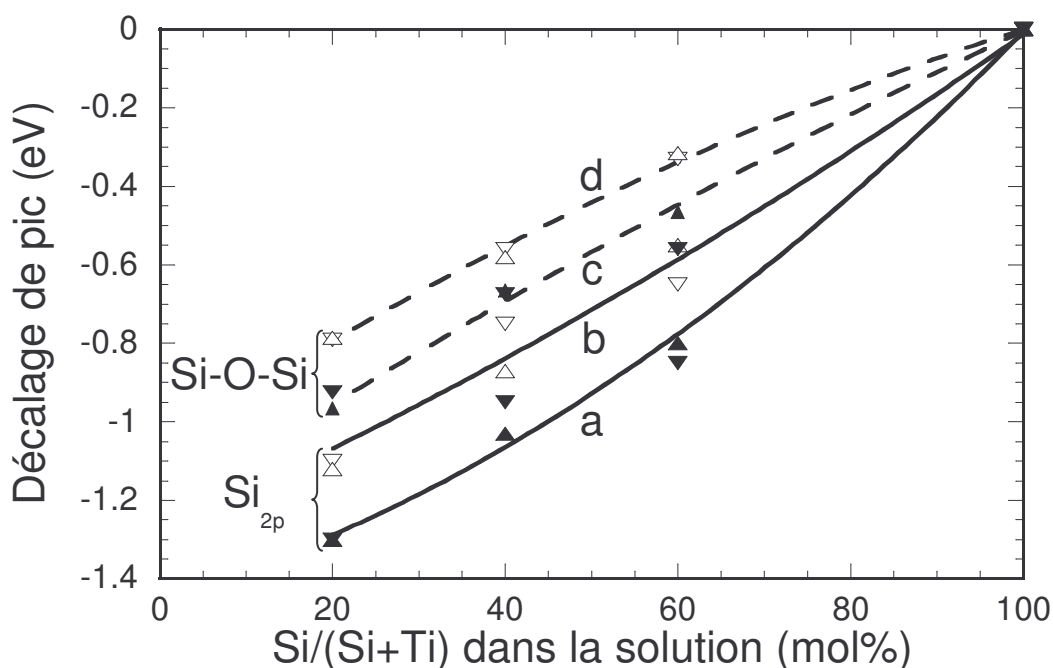
(~2.2 nm comparé à ~1.65 nm dans un environnement mixte composé de TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et carbone). Ces valeurs illustreraient que sous irradiation X, la probabilité de récolter des électrons photoémis à partir d'un atome de silicium situé en profondeur serait plus importante que pour un électron issu d'un atome de titane. En effet, on estime la profondeur moyenne sondée par XPS comme étant égale à 3 fois le libre parcours moyen d'un électron pour un collecteur d'électron positionné à 90° par rapport à la surface. Par conséquent, durant les analyses XPS de nos composites, il semblerait que l'on détecte les atomes de silicium sur une profondeur maximale d'environ un tiers plus élevés que la profondeur maximale des atomes de titane détectés. En normalisant les pourcentages d'atomes de silicium et de titane détectés par rapport à la profondeur d'analyse, on réduirait l'écart entre le pourcentage de Si détecté par XPS et celui réellement inséré dans le sol (figure VI-4) d'environ 10%, quelle que soit la formulation du sol de silice (réactivité et composition). Cette normalisation ne modifierait donc pas les tendances illustrées sur la figure VI-4, ce qui suggère qu'elles traduisent avant tout l'enrobage des cristallites de TiO<sub>2</sub> par la matrice de silice.



*Figure VI-4: Fraction Si/(Si+Ti) calculée à partir des analyses XPS des pics Si<sub>2p</sub> et Ti<sub>2p</sub>, en fonction de la fraction Si/(Si+Ti) réellement introduite dans le sol mixte correspondant, pour les films composites dérivés des sols de silice S1 (▽), S2 (Δ), S3 (▼) et S4 (▲). L'insert compare les fractions Si/(Si+Ti) déduites à partir des pics Si<sub>2p</sub> et Ti<sub>2p</sub> (Δ) et celles déduites à partir des composantes du pic O<sub>1s</sub> (●) pour les films composites S2-X.*

La figure VI-4 montre également une différence significative de la teneur en silice quantifiée par XPS entre les surfaces issues des sols S1-S2 et celles issues des sols S3-S4 avec une teneur de 60 mol% en silice dans la solution. En effet, les films S3-60 et S4-60 semblent perdre une quantité de silice par rapport aux films S1-60 et S2-60. En revanche, pour les films composites Sx-20 et Sx-40, la formulation ne semble pas influencer la teneur en silice de l'extrême surface du film. Nous avons précédemment mentionné dans le chapitre V que, contrairement aux solutions de silice S1-100 et S2-100, les sols S3-100 et S4-100 ne permettent pas le dépôt de films purs de silice du fait d'une faible réactivité sol-gel de ces derniers sols. Une transformation sol-gel insuffisante du précurseur TEOS a probablement mené à une totale évaporation post-dépôt du TEOS en raison de sa forte volatilité. Les études FTIR ont aussi démontré que, durant l'élaboration des films composites Sx-20, les chaînes de silice sont efficacement fixées sur les cristallites de  $\text{TiO}_2$  via la formation de liaisons Ti-O-Si, quelle que soit la réactivité du sol de silice. Ceci laisse entendre qu'aucun mécanisme d'évaporation de TEOS n'intervient dans la formation des films composites. Ces observations sont confirmées par les données XPS de la figure VI-4 pour les films composites Sx-20 et Sx-40. En effet, ces données révèlent que la teneur superficielle en silice de ces films ne varie pas en fonction de la formulation du sol de silice utilisé. En revanche, le déficit en silice, illustré dans la figure VI-4 pour les films S3-60 et S4-60, suggère qu'une partie du précurseur TEOS n'a pas réagi en formant des liaisons Ti-O-Si à la surface des cristallites de  $\text{TiO}_2$  et s'est certainement évaporée. Ceci n'est pas observé pour les films S1-60 et S2-60 car la plus grande réactivité sol-gel des sols de silice utilisés a favorisé une consommation totale du TEOS à travers le développement de chaînes de silice plus ou moins longues et ramifiées. Ces chaînes plus imposantes sont ensuite fixées à la surface des cristallites via la formation de liaisons Ti-O-Si. Ces remarques illustrent que la consommation du précurseur de TEOS suit un mécanisme de compétition entre la formation des liaisons Ti-O-Si et le développement des chaînes de silice, ce dernier dépendant de la réactivité du sol de silice. Une telle compétition peut ensuite influencer la structure chimique et la composition des films composites. Dans le cas des sols peu réactifs S3 et S4, le TEOS est préférentiellement consommé via la formation de liaisons Ti-O-Si menant à des chaînes de silice plutôt courtes et peu ramifiées greffées à la surfaces des cristallites de  $\text{TiO}_2$ . De plus, les données de la figure VI-4 suggèrent que la surface des cristallites est saturée en liaisons Ti-O-Si quand les films composites sont déposés à partir des sols mixtes S3-60 et S4-60. Ainsi, le TEOS en excès ne peut plus se greffer sur les cristallites, ce qui induit un déficit en silice par rapport aux films S1-60 et S2-60. En revanche, puisque le TEOS peut être inséré en plus grande quantité et sous forme de chaînes de silice plus développées, les liaisons Ti-O-Si, caractéristiques

du nombre d'interfaces  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  du film composite, sont probablement formées en quantité moindre pour les films composites issus des sols réactifs S1 et S2, quelle que soit la teneur en silice. Pour ces sols réactifs, la saturation de la surface des cristallites de  $\text{TiO}_2$  par les liaisons  $\text{Ti-O-Si}$  doit être en effet limitée par la gêne stérique induite par les chaînes de silice plus ramifiées. En d'autres termes, les données XPS, en accord avec les précédentes études FTIR, montrent que i/ les interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , et par conséquent les liaisons mixtes  $\text{Ti-O-Si}$ , sont présentes à l'extrême surface des films composites, et ii/ la quantité de telles liaisons est certainement plus importante pour les films composites déposés à partir des sols de silice peu réactifs. Comme il sera discuté dans le prochain chapitre, la formation de liaisons mixtes à la surface des revêtements a probablement une grande incidence sur la mouillabilité des films composites.



*Figure VI-5: Décalages des pics XPS en fonction du ratio  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$  du sol mixte pour les films composites dérivés des sols de silice S1 (▽), S2 (Δ), S3 (▼) et S4 (▲). Les courbes pleines (a et b) décrivent les décalages du pic  $\text{Si}_{2p}$ . Les courbes en pointillées (c et d) décrivent les décalages de la composante  $\text{Si-O-Si}$  du pic  $\text{O}_{1s}$ .*

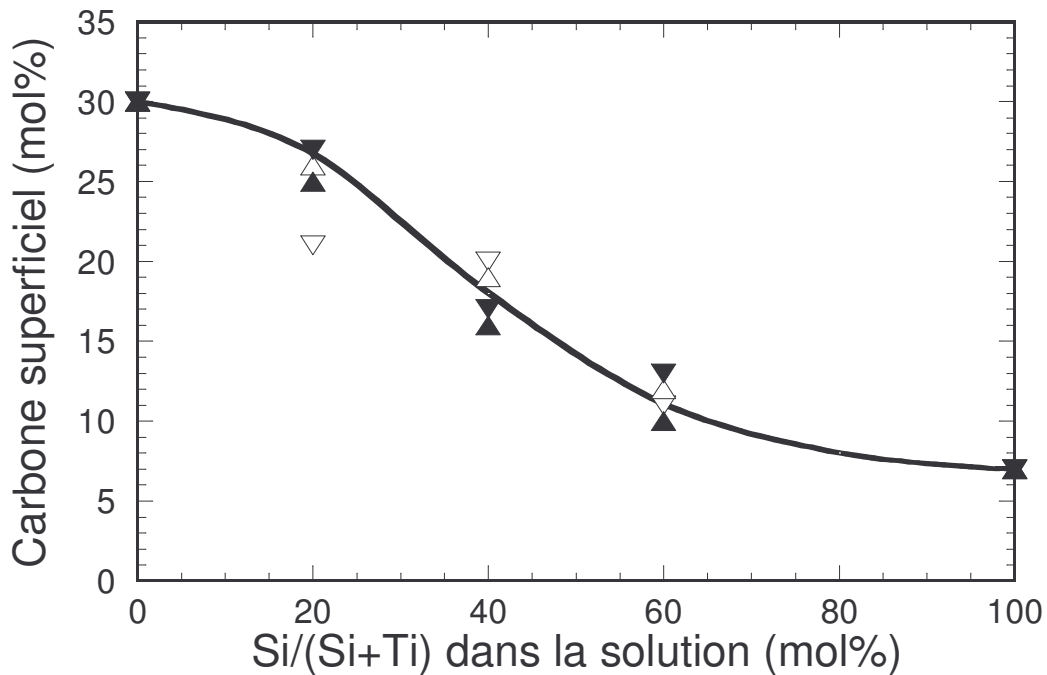
Dans les figures VI-1 à VI-3, les lignes verticales indiquent les positions de référence des pics  $\text{O}_{1s}$ ,  $\text{Si}_{2p}$ , et  $\text{Ti}_{2p}$  mesurées pour les films purs de  $\text{SiO}_2$  (S1-100) et  $\text{TiO}_2$  (Sx-0). Des décalages en énergie de liaison sont clairement observés entre les pics des films purs et ceux des films composites. Comparés au film pur de  $\text{TiO}_2$ , le pic  $\text{Ti}_{2p}$  et la composante  $\text{Ti-O-Ti}$  du pic  $\text{O}_{1s}$  des spectres des films composites sont décalés en direction des grandes valeurs d'énergie de liaison.

Ces décalages sont relativement faibles (+0.1 à +0.2 eV) quelle que soit la formulation du sol de silice. Comparés au film pur de silice, le pic  $\text{Si}_{2p}$  et la composante Si-O-Si du pic  $\text{O}_{1s}$  des spectres des films composites sont décalés en direction des faibles énergies de liaison. Ces décalages sont relativement bien marqués et varient en fonction de la réactivité du sol de silice et de la composition  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  comme l'illustre la figure VI-5. La littérature traitant de systèmes binaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  mentionne de tels décalages en énergie de liaison dans le cas de poudres composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  [1,3] et pour des films ultra minces de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ ) déposés sur du  $\text{TiO}_2$  ( $\text{SiO}_2$ ) [4-7]. Ces décalages sont expliqués par des interactions électroniques localisées aux interfaces granulaires ou planaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  via les liaisons mixtes Ti-O-Si. Ces interactions seraient induites par une substitution interfaciale des atomes de Si (Ti) par des atomes de Ti (Si) moins (plus) électronégatifs et plus (moins) polarisable lorsque ces derniers sont insérés dans le réseau hôte de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ ). Les décalages de pics observés pour les spectres XPS de notre étude suggèrent que de telles interactions prennent place dans nos films composites. Elles pourraient résulter i/ du mécanisme de fixation des chaînes de silice sur le  $\text{TiO}_2$  décrit dans le chapitre V, et/ou ii/ d'un phénomène de diffusion en phase solide des cations  $\text{Ti}^{4+}$  ( $\text{Si}^{4+}$ ) dans le réseau de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ ) intervenant pendant le traitement thermique à 500 °C. Ces deux processus peuvent mener à la production de régions interfaciales avec des liaisons mixtes Ti-O-Si et ils seront discutés au chapitre suivant. De plus, les décalages illustrés dans les figures VI-1 à 3 et VI-5 confirment la présence de liaisons mixtes Ti-O-Si à l'extrême surface des films composites. Ainsi, les décalages plus prononcés pour les films composites S3-X et S4-X suggèrent que, pour une même composition  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , un nombre plus important de liaisons est formé dans les films composites déposés à partir des sols les moins réactifs S3 et S4. Cependant, pour toutes les formulations de sol de silice, la figure VI-5 présente une décroissance continue des décalages du pic  $\text{Si}_{2p}$  et de la composante Si-O-Si avec une augmentation de la teneur en silice des films composites. A priori, nous nous serions attendus à ce que ces décalages, c'est-à-dire les effets des liaisons Ti-O-Si, augmentent au moins jusqu'à des teneurs en silice approchant une composition égale en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ .

Néanmoins, les tendances illustrées par la figure VI-5 sont en accord avec les travaux de Barranco consacrés au dépôt de films ultra minces de  $\text{SiO}_2$  sur des substrats de  $\text{TiO}_2$  [5]. Dans cette étude, les décalages des énergies XPS sont décrits comme étant la somme des interactions de 'polarisation' et de 'liaison' aux interfaces  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , où les interactions de liaison sont restreintes à la première monocouche atomique et les effets de polarisation peuvent être étendus à plusieurs



nanomètres. Avec cette représentation, il est en particulier expliqué pourquoi le décalage du pic  $\text{Si}_{2p}$  décroît d'une valeur maximale de 1.3 eV (comparable à notre décalage maximal de ce pic) jusqu'à 0 eV quand l'épaisseur du film de  $\text{SiO}_2$  augmente d'une monocouche à celle d'un matériau massif. La fraction des atomes de Si polarisés dans le film de silice diminue continûment avec l'augmentation de l'épaisseur de silice (effet de dilution), et les effets d'interaction interfaciale sont consécutivement de moins en moins marqués. Nous pouvons à notre tour extrapoler ce modèle pour décrire les décalages  $\text{Si}_{2p}$  et Si-O-Si illustrés dans la figure VI-5 en terme d'interfaces granulaires  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  dans nos films composites. Grâce à leur plus grande réactivité sol-gel, S1 et S2 développent des chaînes de silice plus longues et plus ramifiées à la surface des cristallites de  $\text{TiO}_2$ , menant à l'inclusion des cristallites dans un réseau de silice plus ou moins développé. La fraction des atomes de Si polarisés dans le réseau est par conséquent réduite comparée à ce qui se passe avec des chaînes de silice supposées plus courtes à la surfaces des cristallites dans le cas des films composites issus des sols beaucoup moins réactifs S3 et S4. Cela explique pourquoi les décalages sont plus prononcés dans le cas des films composites S3-X et S4-X par rapport aux films S1-X et S2-X pour une teneur en silice fixe. De plus, l'augmentation de la teneur en silice dans les films composites, quelle que soit la réactivité du sol de silice, semble induire des effets de dilution semblables, menant à une diminution des décalages XPS, malgré la probable formation d'une plus grande quantité de liaisons Ti-O-Si. Pour le décalage du pic  $\text{Ti}_{2p}$ , des études traitant de films ultra minces de  $\text{TiO}_2$  déposés sur des substrats de  $\text{SiO}_2$  mettent en évidence, comme pour le pic  $\text{Si}_{2p}$ , une diminution de ce décalage avec une plus grande épaisseur de  $\text{TiO}_2$  car la fraction d'atomes de Ti polarisé est réduite dans le film  $\text{TiO}_2$  [6,7]. Mais dans notre étude, contrairement aux décalages du pic  $\text{Si}_{2p}$ , les décalages du pic  $\text{Ti}_{2p}$  ne varient pas remarquablement pour nos films composites déposés à partir de sols de formulation et de teneur variable en silice. Il est important ici de rappeler que nos films composites sont déposés à partir d'une suspension cristalline de  $\text{TiO}_2$  anatase diluée dans l'éthanol. Puisque la taille moyenne des cristallites de  $\text{TiO}_2$ , d'un diamètre d'environ 5-6 nm [8], est la même pour tous les films étudiés, la fraction d'atomes de Ti polarisés dans les cristallites, et par conséquent le décalage du pic  $\text{Ti}_{2p}$  correspondant, ne varient pas significativement avec la formulation et la composition du sol mixte. Pour résumer, bien que les données XPS mettent indirectement en évidence la présence de liaisons mixtes Ti-O-Si aux interfaces granulaires  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , la spectroscopie de photoélectrons X ne semble pas être le meilleur outil pour quantifier de telles interactions.

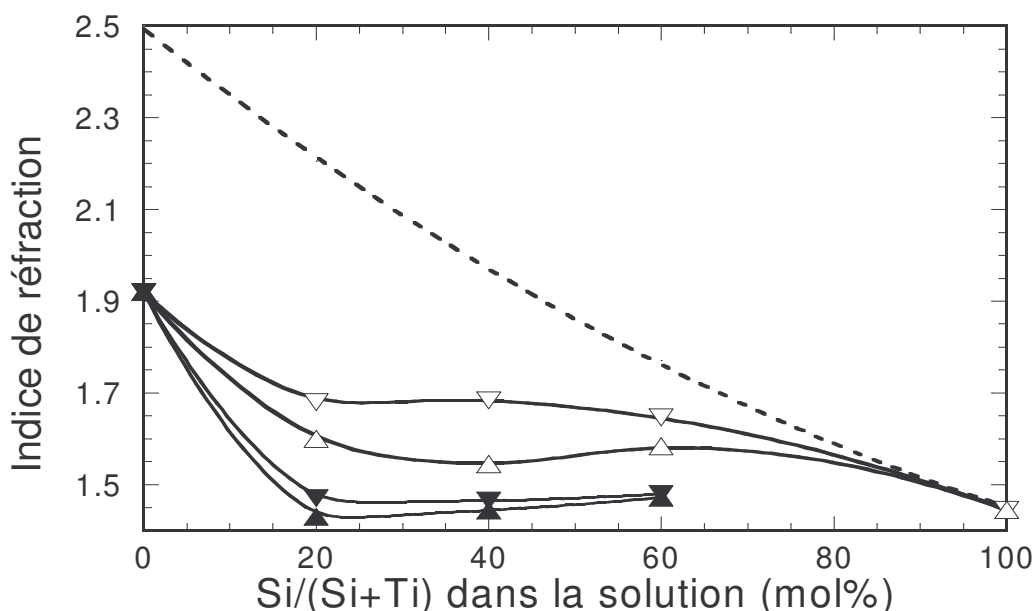


*Figure VI-6: Pourcentage de carbone à la surface du film, déduit des mesures XPS du pic  $C_{1s}$ , en fonction du ratio  $Si/(Si+Ti)$  du sol mixte correspondant pour les films composites dérivés des sols de silice S1 (▽), S2 (Δ), S3 (▼), et S4 (▲).*

Les analyses XPS ont également permis une estimation du pourcentage de carbone présent à la surface des films. Cette estimation a été réalisée après un vieillissement de deux mois dans des conditions ambiantes. La détection de carbone par XPS sur les films est essentiellement due à la contamination de surface qui intervient naturellement pendant un vieillissement sous atmosphère ambiante. Comme nous le détaillerons dans le chapitre suivant, cette contamination peut expliquer la perte d'hydrophilie des films pendant le vieillissement [8]. La figure VI-6 trace le pourcentage de carbone superficiel (calculé à partir du rapport de l'intensité du pic  $C_{1s}$  sur la somme des intensités des pics  $C_{1s}$ ,  $Si_{2p}$ ,  $Ti_{2p}$  et  $O_{1s}$ ) en fonction du ratio  $Si/(Si+Ti)$  pour les différents sols de silice utilisés. Cette figure décrit une décroissance graduelle du pourcentage de carbone superficiel avec l'augmentation de la teneur en silice dans le sol et cette tendance est identique quelle que soit la formulation du sol de silice utilisé et sa réactivité. En d'autres termes, plus la teneur en silice est grande, moins la surface est polluée par des contaminants, et ce phénomène apparaît être indépendant des effets de structure et de composition chimique discutés précédemment.

## VI-2. MORPHOLOGIE

Les figures VI-7 et VI-8 montrent respectivement les variations d'indice de réfraction et d'épaisseur des films composites en fonction du ratio  $Si/(Si+Ti)$  dans les sols mixtes dérivés de S1 à S4. Dans la figure VI-7, il est également représenté par la courbe en pointillée la variation de l'indice de réfraction du matériau composite massif en fonction de la teneur en silice. Cet indice est déterminé à l'aide de la loi de mélange de Lorentz-Lorenz (équation II-8). Comme cela a été expliqué dans le chapitre II, les valeurs d'indice de réfraction des films composites et des matériaux composites massifs correspondants ont ensuite été utilisées pour estimer la porosité volumique totale de nos films à l'aide de la relation de Lorentz-Lorenz (équation II-7). Les variations de porosité volumique sont tracées dans la figure VI-9 pour les différents films étudiés. Pour les films composites dérivés d'un même sol de silice, la figure VI-7 indique que l'indice de réfraction ne varie pas significativement avec la teneur en silice. Cependant, puisque l'indice de réfraction des matériaux composites massifs décroît graduellement quand la quantité de silice augmente, les tendances illustrées par la figure VI-7 montrent que les indices des films composites plus riches en silice se rapprochent de celui des matériaux composites correspondants. Ceci indique donc une décroissance de la porosité des films composites.



*Figure VI-7: Indice de réfraction à 633 nm en fonction du pourcentage de Si dans la solution mixte pour les films composites dérivés des sols de silice S1 (▽), S2 (Δ), S3 (▼) et S4 (▲). La courbe en pointillée représente l'évolution de l'indice de réfraction théorique, calculé à partir de la loi de mélange de Lorentz-Lorenz, en fonction de la teneur en silice pour des composites massifs.*

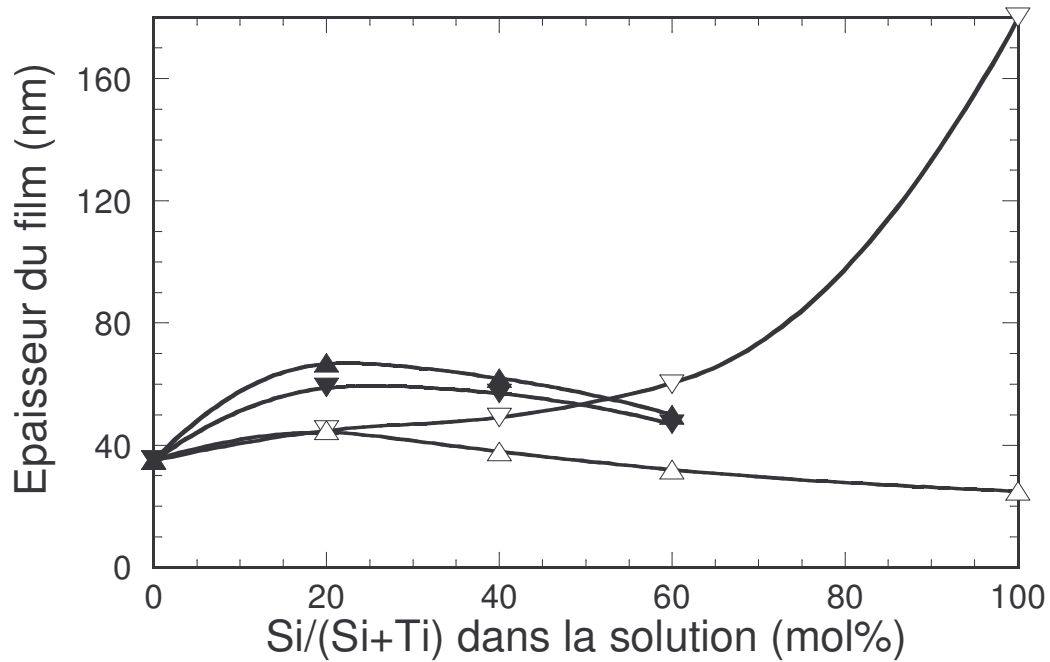


Figure VI-8: Épaisseur des revêtements composites en fonction du pourcentage de Si dans la solution mixte pour les films dérivés des sols de silice S1 (▽), S2 (Δ), S3 (▼) et S4 (▲).

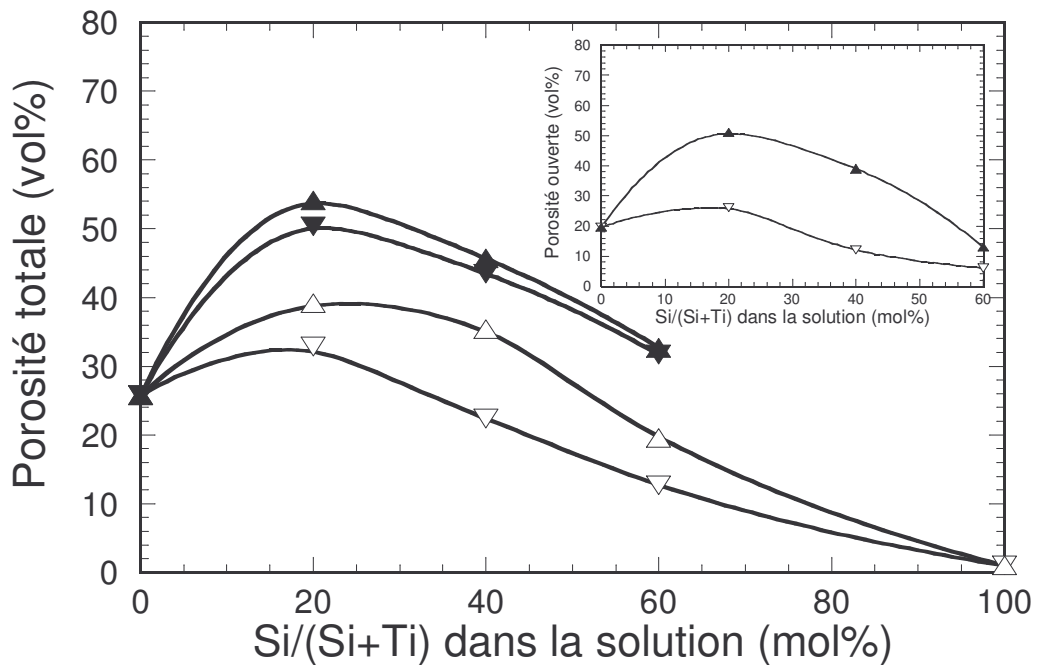
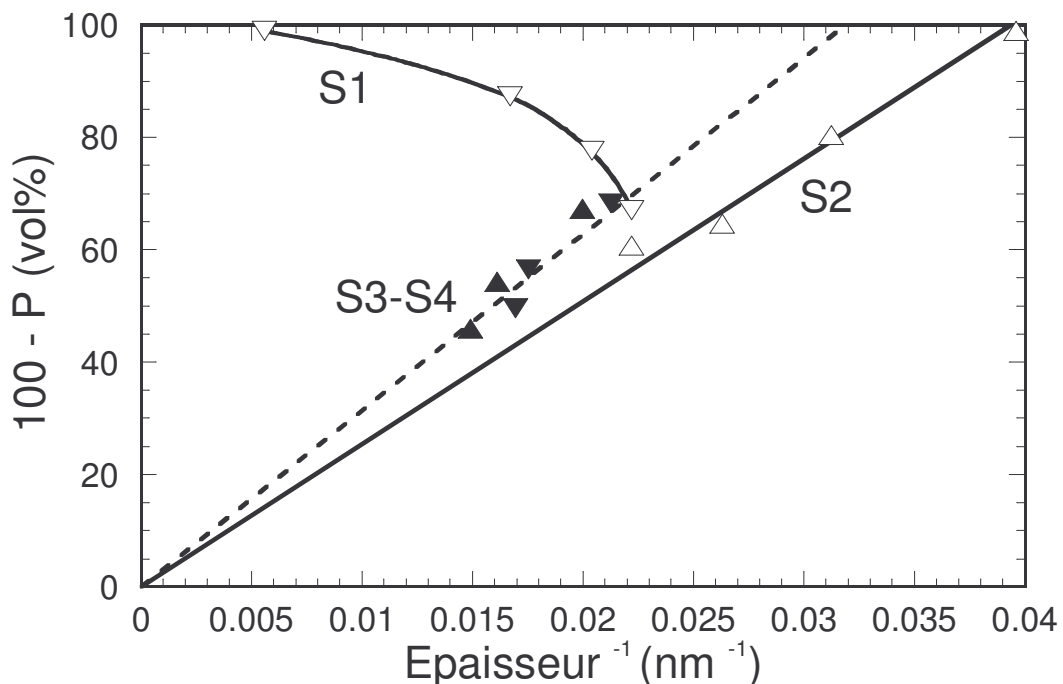


Figure VI-9: Porosité volumique totale des films composites dérivés des sols de silice S1 (▽), S2 (Δ), S3 (▼) et S4 (▲) en fonction du pourcentage de Si dans la solution mixte (mesures ellipsométriques). L'insert montre l'évolution de la porosité volumique ouverte des films composite S1-X (▽) et S4-X (▲) (mesures EPA).

La diminution de porosité est clairement mise en évidence par la figure VI-9 lorsque la teneur en silice augmente au dessus de 20 mol%. Par ailleurs, cette figure illustre que la porosité des films Sx-20 est supérieure à celle d'un film pur de TiO<sub>2</sub> (Sx-0). La figure VI-9 montre également que, pour une même teneur en silice, la porosité des films composites diminue dans l'ordre S4 > S3 > S2 > S1, quelle que soit la composition TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> des sols mixtes. Ces observations indiquent que, pour une teneur en silice donnée, l'augmentation de la réactivité du sol de silice utilisé induit une plus faible porosité des films correspondants. Comme expliqué précédemment, les films composites dérivés des sols réactifs S1 et S2 peuvent être représentés comme des cristallites d'anatase insérées dans une matrice de silice constituée de chaînes plutôt longues et ramifiées. La ramification des chaînes de silice tend à boucher les possibles pores du réseau. En revanche, les films composites dérivés des sols de silice peu réactifs S3 et S4 sont probablement constitués de chaînes plutôt courtes et linéaires reliant les cristallites de TiO<sub>2</sub>. Les espaces créés entre les chaînes peu ramifiées contribuent à une plus grande porosité de ces films.



*Figure VI-10: Porosité volumique totale des films composites dérivés des sols de silice S1 (▽), S2 (Δ), S3 (▼) et S4 (▲) en fonction de l'inverse de l'épaisseur du film. La pente déduite des variations linéaires observées pour les sols S2 à S4 conduit à la détermination de l'épaisseur effective  $t_0$ .*

La comparaison des figures VI-8 et VI-9 montre que les variations de l'épaisseur suivent les mêmes tendances que celles de la porosité volumique dans le cas des films composites S2-X, S3-X et S4-X. Cette corrélation est illustrée dans la figure VI-10. Il a été montré dans un précédent article [9] que, lorsque l'épaisseur du film ne dépend que des effets de porosité, et en particulier quand elle est indépendante des effets de la formulation du sol (réactivité, rhéologie et composition chimique), l'épaisseur et la porosité volumique peuvent être reliées selon l'équation VI-1 suivante :

$$1 - P / 100 = t_0 / t \quad (\text{VI-1})$$

où P et t sont respectivement la porosité volumique (Vol%) et l'épaisseur du film (nm), et  $t_0$  une constante, nommée épaisseur effective (nm), qui représente la quantité de matière solide déposée. La figure VI-10 montre clairement que cette relation est vérifiée pour tous les films composites dérivés de S2 à S4, ce qui souligne que, pour une concentration identique Si+Ti de sol mixte précurseur (0.24 mol/L), l'épaisseur du film est uniquement induit par des effets de porosité. L'épaisseur effective  $t_0$  mesurée pour chacun des sols utilisés dépend à son tour d'aspects rhéologiques (viscosité, tension de surface), lesquels contrôlent l'étalement du liquide pendant le dépôt par spin-coating et découlent des différences de réactivité des sols de silice S2 à S4. En revanche, les variations d'épaisseur pour les films S1-X ne sont pas corrélées avec les variations de porosité (figures VI-8 à 10). L'épaisseur de ces films augmente continûment avec une teneur croissante en silice. Puisque le sol S1 est beaucoup plus concentré en silice que les autres solutions (voir tableau V-1 au chapitre précédent), une plus grande fraction de silice dans les sols mixtes s'accompagne d'une augmentation de la concentration totale en précurseur et donc d'une augmentation de l'épaisseur des films S1-X. La rhéologie des sols mixtes est probablement aussi modifiée lorsque la teneur en silice augmente dans le sol mixte, ce qui contribuerait également aux modifications de l'épaisseur des films S1-X. Par conséquent, dans le cas des films dérivés du sol de silice S1, les variations de l'épaisseur découlent d'une combinaison complexe des effets de formulation des sols mixtes et de compacité des films.

La méthode d'ellipsométrie EPA a été utilisée pour quantifier la porosité ouverte des films composites déposés à partir des sols de silice S1 et S4. La figure VI-11 montre un exemple d'isothermes d'adsorption et de désorption mesurées pour le film S4-20 en utilisant la méthode EPA. Tous les films présentent des comportements sensiblement similaires. On notera que la porosité ouverte d'un film pur de silice S1-100 n'est pas accessible par EPA du fait de la très faible fraction volumique des pores d'un tel revêtement. Cette fraction est inférieure à 1 vol% d'après les mesures d'indice de réfraction. Tous les autres films composites et de TiO<sub>2</sub> pur étudiés dans ce travail présentent des isothermes divisées en trois régimes. Un premier régime lent indique qu'une augmentation de l'humidité relative (HR) jusqu'à plus de 50% se traduit par une adsorption d'eau plutôt faible dans les pores du film. Ensuite, une augmentation brutale de la fraction d'eau adsorbée est observée pour une augmentation de HR jusqu'à environ 80%, ce qui est caractéristique d'un remplissage progressif des pores par l'eau via un mécanisme de condensation capillaire. Finalement, une saturation de l'adsorption intervient pour une HR supérieure à environ 80%, ce qui signifie que les mésopores sont pratiquement complètement remplis par l'eau. La branche de désorption suit le chemin inverse indiquant une évaporation capillaire de l'eau. Comme expliqué dans le chapitre II, les isothermes d'adsorption et de désorption forment une boucle d'hystérèse dans l'intervalle où les courbes montrent de grandes variations de la fraction d'eau adsorbée. Ces variations sont attribuées à des mécanismes d'adsorption et de désorption respectivement dominés par la condensation de l'eau dans les pores et l'évaporation de l'eau à partir des cous reliant les pores. Les distributions des rayons des pores ( $r_p$ ) et des cous ( $r_n$ ) peuvent ainsi être déterminées à partir de cette portion des isothermes d'adsorption et de désorption. Les distributions de la taille de ces deux types de pores sont illustrées dans la figure VI-12 pour le film composite S4-20. Les valeurs moyennes  $r_p$  et  $r_n$  obtenues pour les différents films caractérisés sont retranscrites dans le tableau VI-1. On notera également que certaines courbes isothermes montrent, en plus de la précédente description, une croissance brutale de la fraction volumique d'eau adsorbée pour une HR augmentant de 0 à 10%. Ce comportement est significatif de la présence de micropores dans le film composite (non illustré ici).

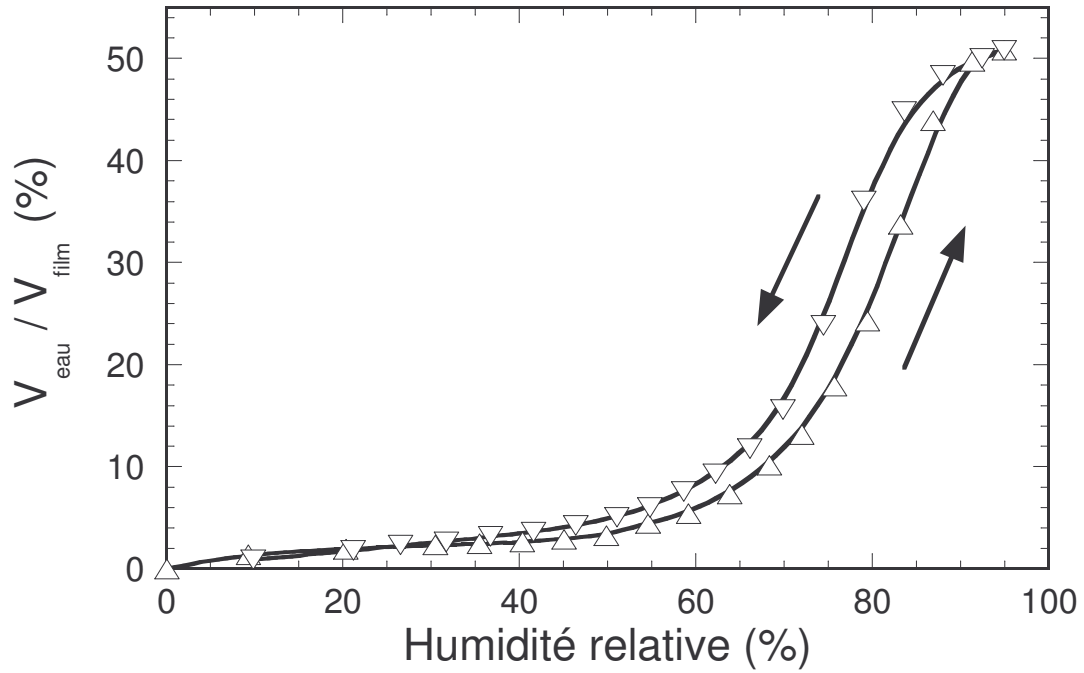


Figure VI-11: Isothermes d'adsorption ( $\Delta$ ) et de désorption ( $\nabla$ ) mesurées par EPA pour le film composite S4-20.

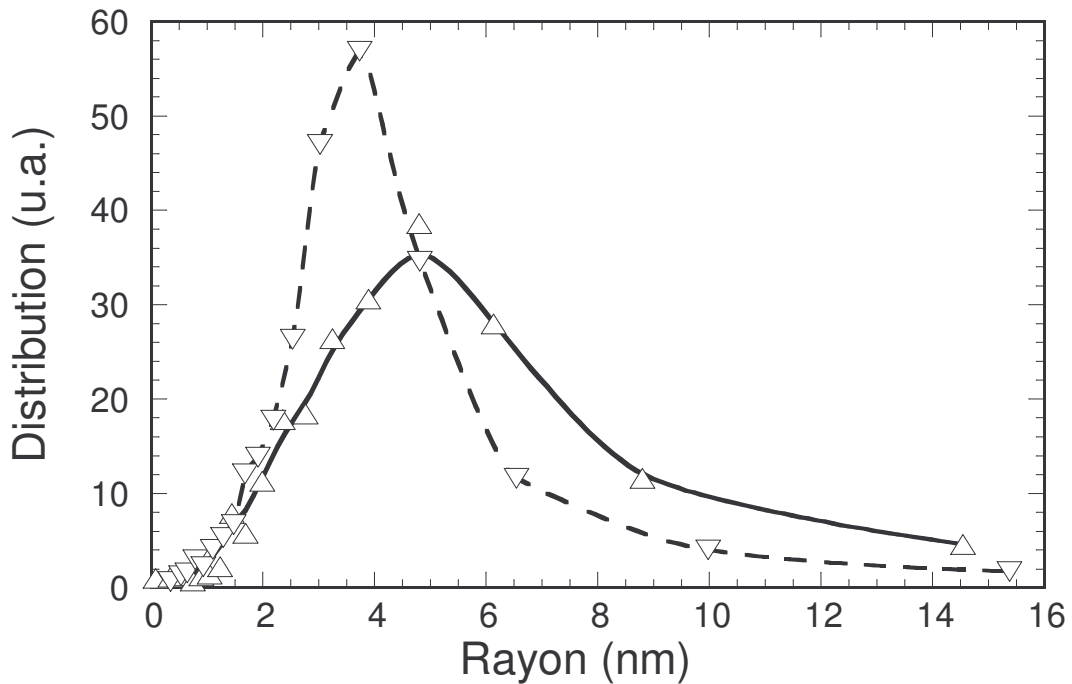


Figure VI-12: Distributions de la taille des pores ( $\Delta$ ) et des cous ( $\nabla$ ) obtenues respectivement à partir des branches isothermes d'adsorption et de désorption pour le film composite S4-20.



<b>Nomenclature du film</b>	<b>Rayons moyens <math>r_p / r_n</math> (nm)</b>	<b>Rugosité RMS (nm)</b>
TiO <sub>2</sub> CS	3.0 / 2.0	2.7
S1-20	2.5 / 2.0	4.7
S1-40	micropores + 5.5 / 3.3	4.6
S1-60	micropores	5.3
S4-20	5.0 / 3.7	8.8
S4-40	7.5 / 5	9.2
S4-60	supérieurs au seuil de détection	10.9

*Tableau VI-1: Rayons moyens des pores ( $r_p$ ) et des cous ( $r_n$ ), déduits des mesures par EPA, et rugosité RMS, déduite des caractérisations AFM, pour les films composites S1-X et S4-X. Les mesures ont également été réalisées pour un film pur de TiO<sub>2</sub>.*

La comparaison des valeurs de porosité entre la figure VI-9 et son insert pour les films composites S1-X et S4-X montre qu'une grande partie de la porosité totale des composites semble consister en une mésoporosité ouverte. Toutefois, dans la plupart des cas, la fraction de pores ouverts est probablement sous estimée. En effet, les pores mesurés par EPA ne sont sûrement pas toujours complètement remplis pendant les cycles d'adsorption d'eau. Cela peut découler i/ d'une taille trop importante de certains pores, taille qui serait par conséquent en dehors de la gamme de détection de la méthode d'EPA, ou ii/ d'un remplissage prématuré des cous reliant les pores, induit par un mécanisme de capillarité, qui mènerait à un emprisonnement d'air dans les pores du film et empêcherait ainsi une imprégnation totale d'eau dans le film. Dans chacun des cas, les données de la figure VI-9 et de son insert montrent que les porosités totales et ouvertes des films composites suivent les mêmes tendances. Plus précisément, ces deux types de porosité diminuent avec une augmentation de la teneur en silice au dessus de 20 mol%. On remarque également que la diminution de la porosité ouverte est beaucoup plus prononcée pour les films composites déposés à partir du sol de silice peu réactif S4. De plus, d'après le tableau VI-1, les pores ouverts apparaissent beaucoup plus larges quand les films sont déposés à partir du sol peu réactif S4, et leur taille augmente avec une teneur en silice croissante malgré les tendances décroissantes des porosités volumiques ouvertes et totales. Cette augmentation de la taille des pores a été particulièrement mise en évidence dans le cas du film S4-60. Pour ce film, les courbes isothermes utilisées pour estimer le rayon moyen de la taille des pores ne présentent pas de saturation pour

un taux d'humidité approchant 100% (non illustré ici). Bien que la taille des pores dans ce film soit importante, cette observation souligne que l'imprégnation d'eau dans le film est restée incomplète, ce qui empêche de quantifier la taille moyenne des pores. Dans le cas des films dérivés du sol de silice réactif S1, les mésopores initialement induits par les cristallites de  $\text{TiO}_2$  sont successivement remplacés par des micropores quand la teneur en silice du film composite augmente. Ces micropores sont également trop petits pour être quantifiés par EPA. La diminution de la taille moyenne des pores, ainsi que les variations de porosité ouverte et totale illustrées par la figure VI-9, confirment que le réseau de silice développé à partir du sol réactif S1 est plus compact que celui induit par le sol de silice peu réactif S4, ce qui influence à son tour la porosité des films composites résultants. Finalement, le tableau VI-1 montre que la rugosité RMS des films composites S4-X, déduite des mesures AFM, est plutôt bien corrélée avec la taille des pores. Ceci suggère que la rugosité de ces films est au moins partiellement induite par des effets de porosité de surface. En revanche, les films composites dérivés du sol S1 présentent de plus faibles valeurs de rugosité qui augmentent seulement légèrement quand la teneur en silice croît.

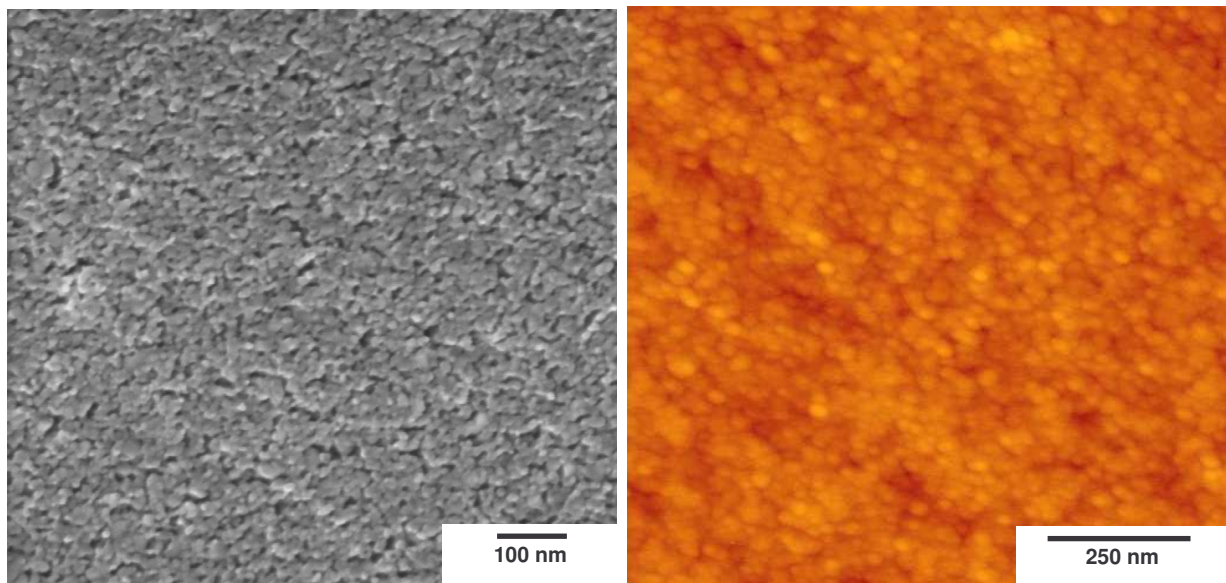


Figure VI-13: Images MEB-FEG (gauche) et AFM (droite) pour un film pur de  $\text{TiO}_2$  CS.

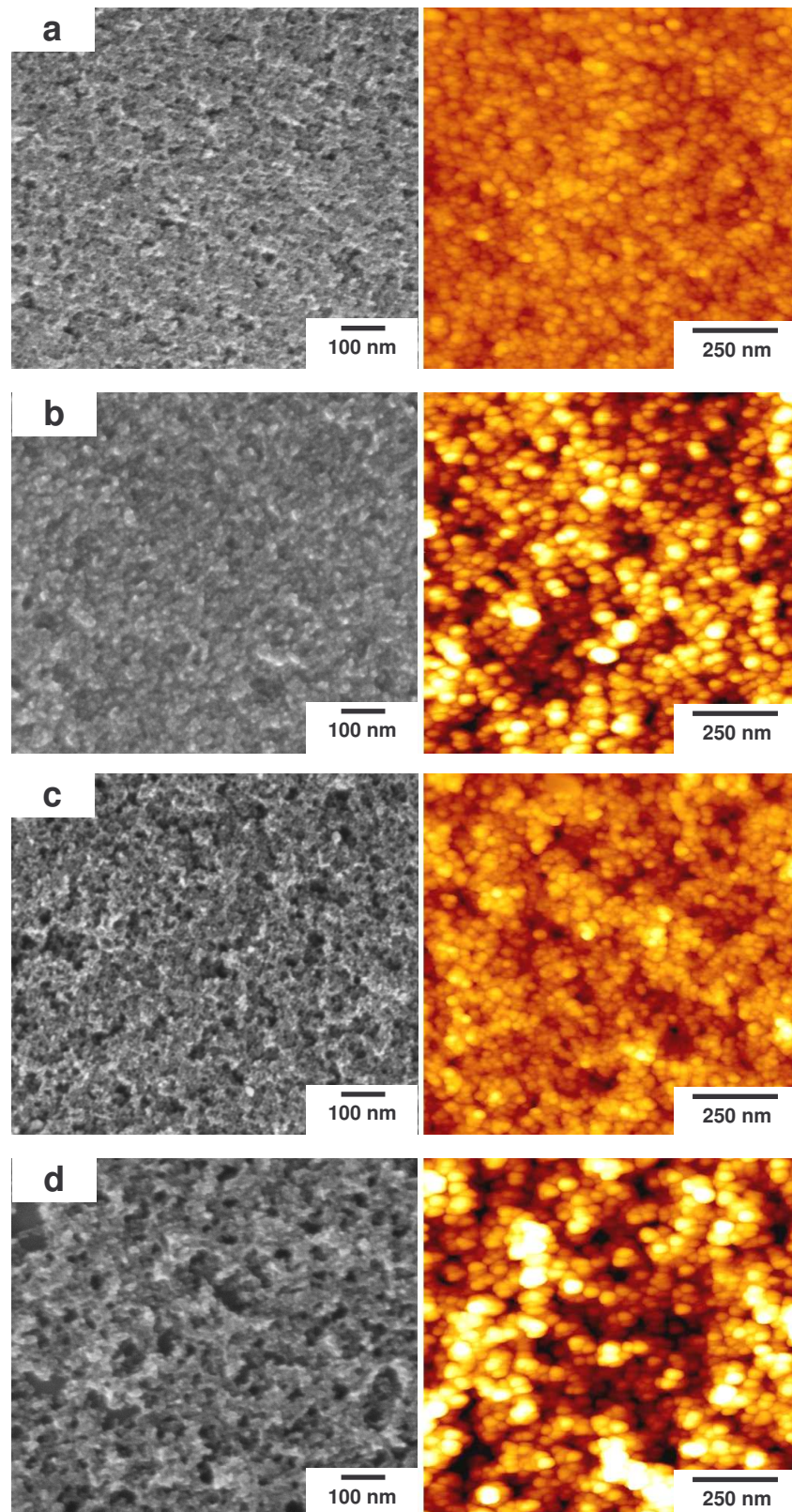


Figure VI-14: Images MEB-FEG (gauche) et AFM (droite) pour les films composites (a) S1-20, (b) S1-60, (c) S4-20, et (d) S4-60.

Les figures VI-13 et VI-14 illustrent les images MEB-FEG et AFM d'un film pur de  $\text{TiO}_2$  CS et des films composites S1-20, S1-60, S4-20 et S4-60. Les méthodes microscopiques fournissent des informations supplémentaires concernant la morphologie des films composites car les échelles de ces caractérisations sont différentes de celle des objets analysés par EPA. Tout d'abord, on notera qu'aucune morphologie particulière n'a été observée par MEB-FEG et AFM pour un film pur de silice S1-100 dont la rugosité RMS est très faible (0.4 nm). Les images du film pur de  $\text{TiO}_2$  indiquent une surface granulaire assez homogène avec des joints de grains bien définis (figure VI-13). Cet aspect est associé à une rugosité RMS plutôt faible (tableau VI-1). En revanche, d'après les images MEB-FEG, les films composites illustrés dans la figure VI-14 présentent une structure 'spongieuse' avec de larges macro-cavités superficielles. Cette structure plus chaotique se corrèle directement avec une rugosité RMS plus importante des films composites. Les macro-cavités observées semblent beaucoup plus nombreuses dans le cas des films dérivés du sol S4 (figures VI-14c et VI-14d). Pour ces films, la taille des macro-cavités semble augmenter avec une teneur en silice croissante, ce qui confirme une compétition entre la diminution de la porosité et l'augmentation de la taille des pores (figure VI-9 et tableau VI-1). En revanche, ces cavités sont moins prononcées lorsque la teneur en silice croît dans les films S1-X (figures VI-14a et VI-14b). Ce résultat corrèle les décroissances de la porosité volumique et de la taille des pores décrites précédemment pour ces films. L'origine des macro-cavités de surface n'a pas été clairement établie. Les modifications de structure des chaînes de silice fixées sur les cristallites de  $\text{TiO}_2$ , résultante des modifications de formulation et de réactivité des sols de silice, pourraient modifier les propriétés morphologiques des films composites, comme discuté dans le chapitre V. Les images AFM apportent des informations complémentaires. Dans un premier temps, elles mettent en évidence des particules granulaires dont la taille augmente avec la teneur en silice, quelle que soit la formulation du sol de silice. On rappellera ici que les tailles de grain décrites par AFM découlent d'effets de convolution entre la taille réelle du grain et le rayon de courbure de la pointe AFM [10]. Cependant, la croissance des grains illustrée dans la figure VI-14 semble réaliste et pourrait traduire la formation d'une coquille de silice autour des cristallites de  $\text{TiO}_2$  dont le développement est d'autant plus marqué que la teneur en silice est grande. Contrairement aux autres caractérisations, les images AFM ne révèlent pas de différences significatives entre des films S1-X et S4-X avec une même concentration en silice. En particulier, les différences de rugosités RMS illustrées dans le tableau VI-1 ne sont pas confirmées par les images AFM. En réalité, la rugosité RMS n'est pas nécessairement un paramètre idéal pour dépeindre les propriétés morphologiques de surface. Pour cette raison, les spécialistes de mouillabilité de

surface préfèrent souvent utiliser un 'paramètre de rugosité' défini comme le rapport 'r' de la surface réelle du matériau sur la surface plane projetée [11-13]. Lors de nos acquisitions AFM, un rapport r d'environ 1.1-1.2 a été obtenu pour toutes les surfaces étudiées et aucune variation significative de ce rapport n'a été corrélée avec les conditions expérimentales. Dans notre étude, il semble donc que la rugosité RMS permette une meilleure description phénoménologique de la morphologie de surface de nos films quelles que soient les limitations de ce paramètre.

### VI-3. CONCLUSIONS

Les nombreuses caractérisations détaillées dans ce chapitre ont clairement mis en évidence l'influence de la formulation du sol mixte (réactivité et composition) sur les propriétés physico-chimiques et morphologiques des films composites. Ces propriétés sont à leur tour susceptibles d'influencer les propriétés de mouillage de ces films. Tout d'abord, les analyses XPS ont mis en évidence une contamination carbonée de surface croissant avec une augmentation de la teneur en  $\text{TiO}_2$ , quelle que soit la réactivité du sol utilisé. Elles ont également démontré des effets liés à l'existence d'interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  présents en extrême surface de tous les films composites étudiés. De plus, il semble que les films dérivés d'un sol de silice de faible réactivité présentent des effets interfaciaux plus accentués, ce qui traduirait la formation d'un plus grand nombre de liaisons interfaciales Ti-O-Si. Ce résultat se corrèle avec la possibilité de greffer un plus grand nombre de chaînes de silice à la surface des cristallites de  $\text{TiO}_2$  lorsque les chaînes sont courtes et linéaires. Toutefois, l'analyse précise de l'influence de la composition sur les interactions interfaciales granulaires est perturbée par des effets de dilution des atomes de silicium polarisés lorsque la teneur en silice augmente. Concernant la morphologie, les films élaborés à partir d'un sol de silice de faible réactivité apparaissent plus rugueux et plus poreux que les films issus d'un sol réactif. Par ailleurs, quelle que soit la réactivité du sol de silice, une augmentation de la teneur en silice réduit la porosité volumique des films composites. Cette diminution est associée à une décroissance de la taille des pores dans le cas des films dérivés d'un sol de silice réactif et à une croissance de la taille des pores pour les films composites issus d'un sol peu réactif. Dans le chapitre suivant, ces variations physico-chimiques et morphologiques seront confrontées à des mesures d'angle de contact afin de tenter d'établir l'influence de chaque paramètre sur la mouillabilité des films composites.

## RÉFÉRENCES

- [1] H. Yamashita, S. Kawasaki, Y. Ichihashi, M. Harada, M. Takeushi, M. Anpo, G. Stewart, M.A. Fox, C. Louis, M. Che, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5870
- [2] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surface Science* 192 (1987) 849
- [3] Y.L. Lin, T.J. Wang, Y. Jin, *Powder Tech.* 123 (2002) 194
- [4] B. Gallas, A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, *J. Appl. Phys.* 92(4) (2002) 1922
- [5] A. Barranco, F. Yubero, J.A. Mejias, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, *Surface Science* 482-485 (2001) 680
- [6] G. Lassaletta, A. Fernandez, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1484
- [7] J.A. Mejias, V.M. Jimenez, G. Lassaletta, A. Fernandez, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16255
- [8] S. Permpoon, G. Berthomé, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet, *J. Mater. Sci.* 41(22) (2006) 7650
- [9] M. Fallet, S. Permpoon, J.L. Deschanvres, M. Langlet, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2915
- [10] M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthomé, E. Pernot, J.C. Joud, *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry* 181(2-3) (2006) 203
- [11] R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988
- [12] R.E. Johnson, R.H. Dettre, in *contact angle, Wettability and Adhesion, Advances in Chemistry Series* 43 (1964) 112
- [13] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*, Belin : Collection Echelles, Paris (2002)



## **Chapitre VII**

# **Propriétés super-hydrophiles des films composites**



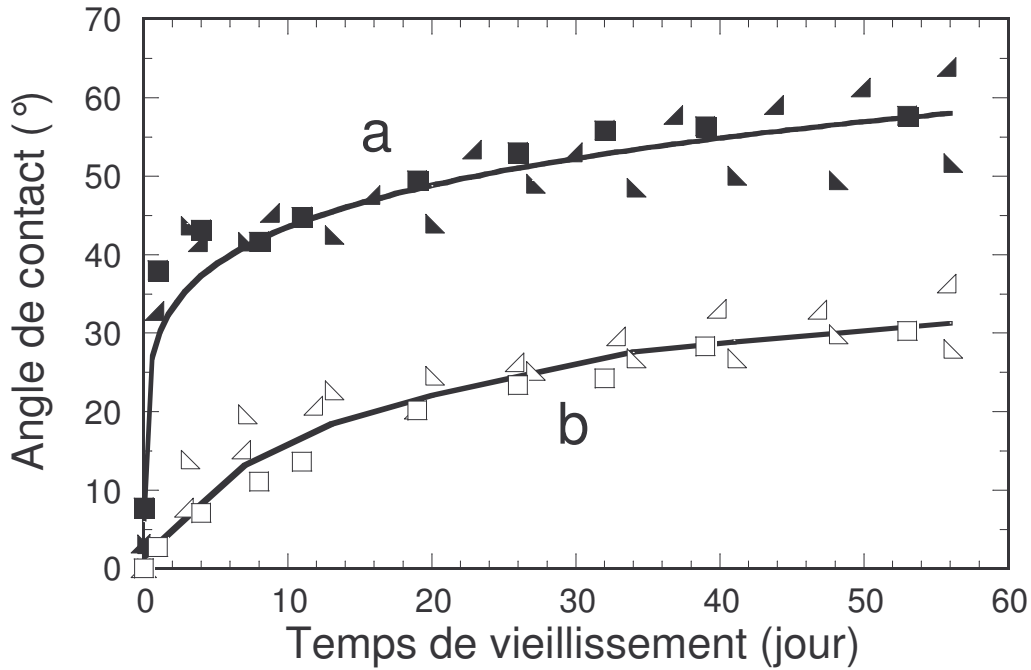


Ce chapitre présente les propriétés super-hydrophiles des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , c'est-à-dire la persistance de leur super-hydrophilie naturelle en l'absence d'UV et la photo-régénération sous UV lorsque que la super-hydrophilie est perdue après un long vieillissement de quelques mois. Contrairement aux travaux antérieurs exposés dans le chapitre IV, pour lesquels les vieillissements étaient réalisés en milieu confiné, donc partiellement protégés d'une pollution atmosphérique, les vieillissements étudiés dans cette thèse sont effectués sous atmosphère ambiante, afin d'accélérer la perte de super-hydrophilie par le processus de contamination carbonée, et également pour réaliser un vieillissement plus réaliste qu'en milieu confiné. Les cinétiques de mouillage détaillées dans ce qui suit ne seront donc pas directement comparables à celles des travaux précédents. Pour cette raison, le mouillage des revêtements composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  présentés dans le chapitre IV, correspondant aux films composites issus du sol de silice S1, est également étudié dans ces nouvelles conditions. Après avoir présenté le comportement des films références de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$  purs, la persistance de la super-hydrophilie naturelle des films composites sera discutée en fonction de leurs propriétés physico-chimiques et morphologiques. La régénération sous UV de la super-hydrophilie naturelle de ces revêtements sera ensuite étudiée. Enfin, la transposition de ces films composites à toutes sortes d'applications sera analysée par le biais d'approches basse température et d'essais d'extrapolation sur acier inoxydable.

### **VII-1. COMPORTEMENTS RÉFÉRENCES DES FILMS PURS**

Les mesures d'angle de contact ont tout d'abord été réalisées sur des revêtements purs de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$  dans le but d'étudier les comportements en mouillabilité de ces films références. La figure VII-1 illustre les évolutions de l'angle de contact de l'eau pour ces films en fonction du temps de vieillissement sous atmosphère ambiante et en absence de lumière UV. On remarquera que les mesures ont été effectuées sur trois séries d'échantillons pour une meilleure statistique et pour vérifier que les tendances soient reproductibles à différentes périodes de l'année où les conditions atmosphériques peuvent être nettement différentes. Les films de  $\text{TiO}_2$  CS (VII-1a) et de silice S1-100 (VII-1b) montrent un caractère super-hydrophile immédiatement après le traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$ , comme l'illustrent les angles de contact proches de zéro mesurés pour un temps de vieillissement nul. Ensuite, les angles de contact augmentent continûment au cours du vieillissement. Le comportement d'un film de silice pur S2-100 a également été étudié et apparaît

identique à celui d'un film S1-100, indiquant ainsi que l'épaisseur n'affecte pas l'angle de mouillage d'un revêtement pur de silice (non présenté).



*Figure VII-1: Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps de vieillissement pour des films références de silice pure (symboles creux) et de TiO<sub>2</sub> pur (symboles pleins). Les différents symboles représentent des séries de mesures distinctes réalisées à différentes périodes de l'année et pour lesquelles les conditions atmosphériques de vieillissement n'ont donc pas été identiques.*

L'augmentation de l'angle de contact au cours du vieillissement est expliquée par une pollution progressive de la surface du film par les éléments carbonés de l'atmosphère ambiante [1]. En effet, en introduisant les relations d'Owens et Wendt (III-5 et III-6) dans l'équation de Young (III-7) [2,3], on obtient l'équation VII-1 suivante :

$$\cos \theta = \frac{2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p}}{\gamma_L} - 1 \quad (\text{VII-1})$$

Pour un liquide donné, cette relation donne donc l'angle de contact du liquide déposé en fonction des composantes polaire  $\gamma^p$  et dispersive  $\gamma^d$  de l'énergie de surface du matériau et de la tension superficielle de l'eau. Par ailleurs, la contamination carbonée a pour conséquence essentielle de masquer les interactions polaires, agissant à courte distance, entre la goutte d'eau et le solide [4].

Ainsi, au fur et à mesure du vieillissement, la contamination carbonée réduit de plus en plus la composante polaire apparente du matériau, ce qui induit une augmentation de l'angle de contact de l'eau conformément à l'équation VII-1. De plus, la figure VII-1 souligne une évolution de l'angle de contact beaucoup plus rapide pour le film de  $\text{TiO}_2$  pur. Cela semble indiquer qu'une telle surface se contamine plus rapidement par la pollution carbonée qu'un film de silice pure qui maintient son caractère hydrophile plus longtemps. Cette observation se corrèle parfaitement avec la figure VI-6 qui décrit le pourcentage de carbone superficiel analysé par XPS en fonction de la teneur en silice dans le film. On identifie en effet, à l'aide de cette figure, qu'un film de silice pure présente nettement moins de carbone superficiel qu'un film de  $\text{TiO}_2$  après deux mois de vieillissement sous atmosphère ambiante.

## VII-2. SUPER-HYDROPHILIE NATURELLE ET PERSISTANTE DES FILMS COMPOSITES

La figure VII-2 illustre les comportements en mouillage des films composites Sx-20 déposés à partir des quatre sols étudiés dans ce travail. Le comportement d'un film de silice pure est également présenté à titre de référence dans cette figure. Tous les films composites montrent initialement une super-hydrophilie naturelle avec un angle de contact proche de zéro degré. Ces films gardent un angle inférieur à 5 degrés pendant 6 à 15 jours en fonction de la formulation du sol de silice utilisé. Cette observation met en évidence la capacité des films composites à maintenir leur super-hydrophilie naturelle, contrairement aux films purs de silice et de  $\text{TiO}_2$ . Ensuite, les angles de contact augmentent au cours du vieillissement avec des cinétiques dépendant de la formulation du sol de silice. Les films composites sont classés en deux groupes distincts, S1-20 et S2-20 d'une part et S3-20 et S4-20 de l'autre. Les petites différences entre les films d'un même groupe ne sont pas considérées comme significatives par rapport aux possibles erreurs expérimentales et ne seront pas discutées. Pour le premier groupe, la perte initiale de la super-hydrophilie est ralentie par rapport à celle d'un film pur de silice. Puis, elle s'accélère et, après une durée suffisante de vieillissement d'environ 40 jours, les valeurs d'angle de contact atteignent celles mesurées pour un film de silice vieilli. Pour l'autre groupe, la super-hydrophilie naturelle persiste plus longtemps. Ces films finissent tout de même par perdre leur super-hydrophilie, mais l'angle de contact n'atteint jamais celui d'un film de silice vieilli pour la durée de vieillissement étudiée dans ce travail.

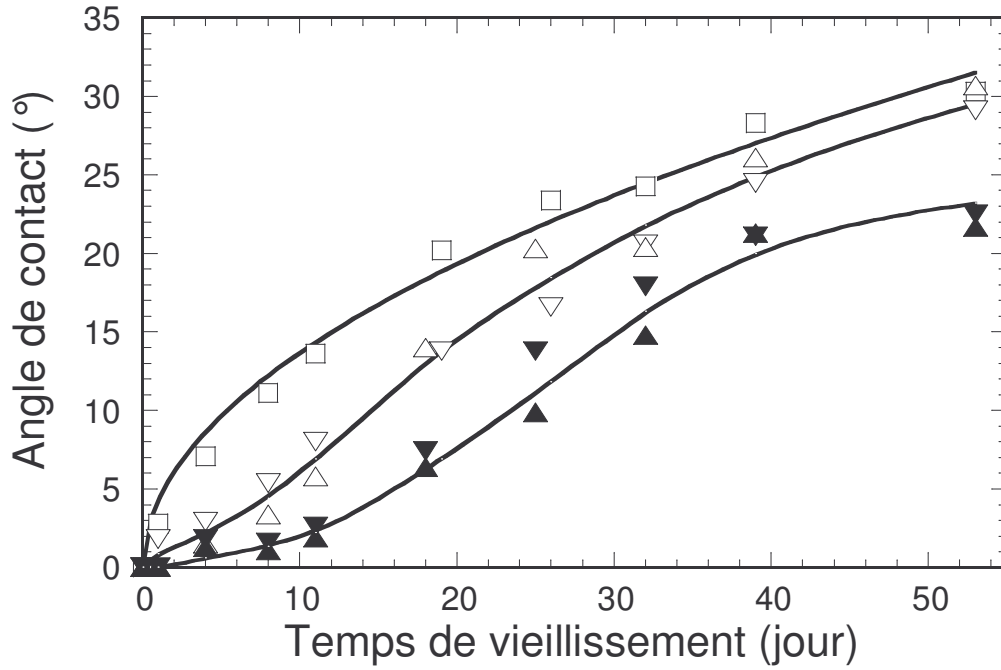


Figure VII-2: Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps de vieillissement pour les films composites S1-20 (∇), S2-20 (Δ), S3-20 (▼), S4-20 (▲) et pour un film référence de silice pure (□).

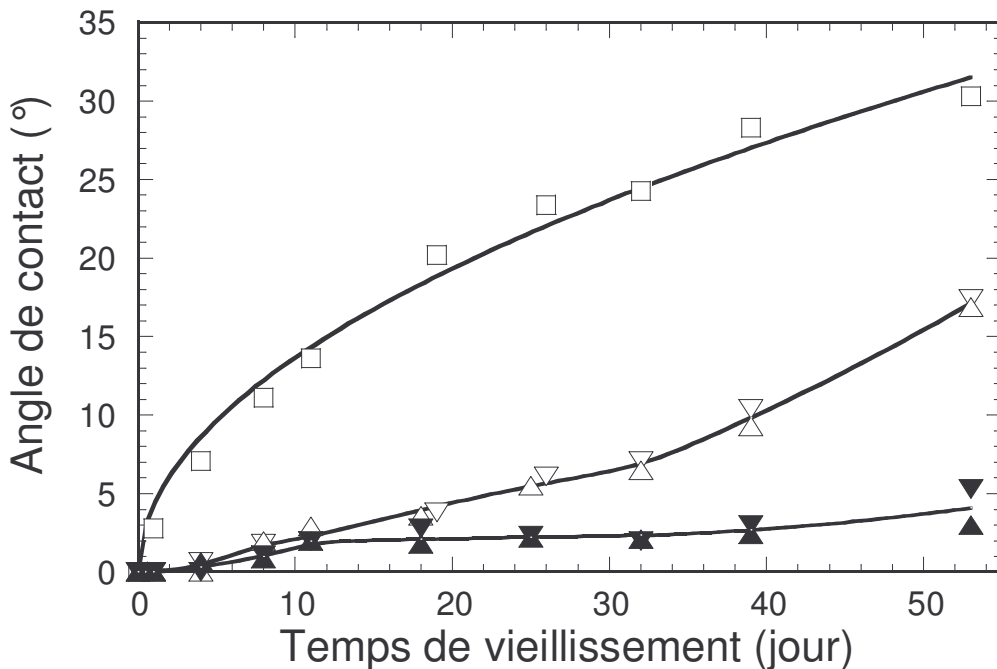
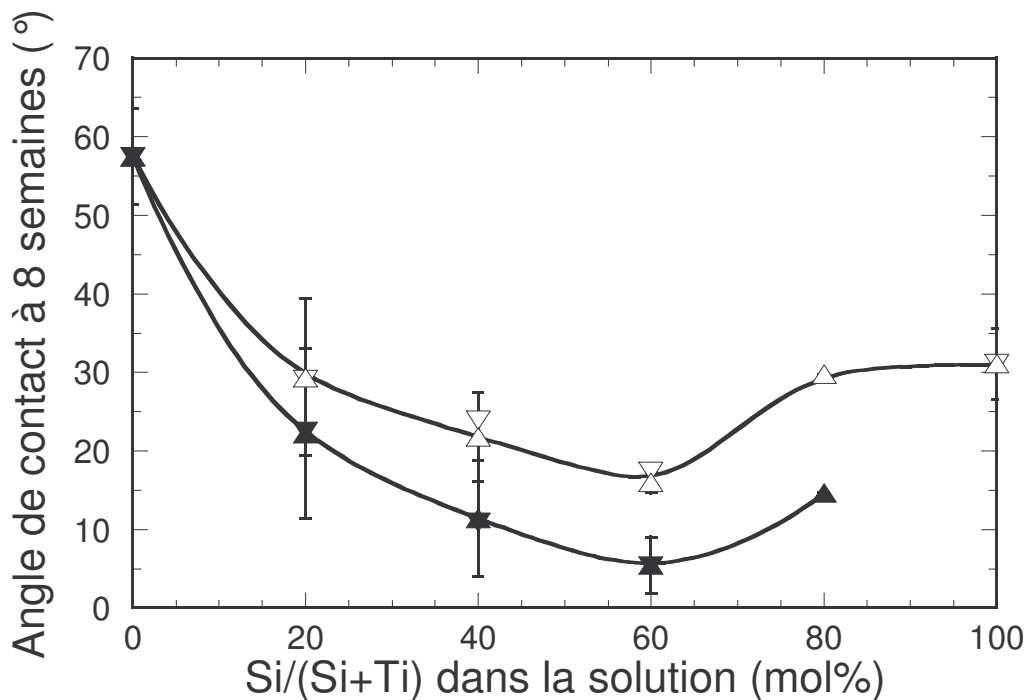


Figure VII-3: Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps de vieillissement pour les films composites S1-60 (∇), S2-60 (Δ), S3-60 (▼), S4-60 (▲) et pour un film référence de silice pure (□).

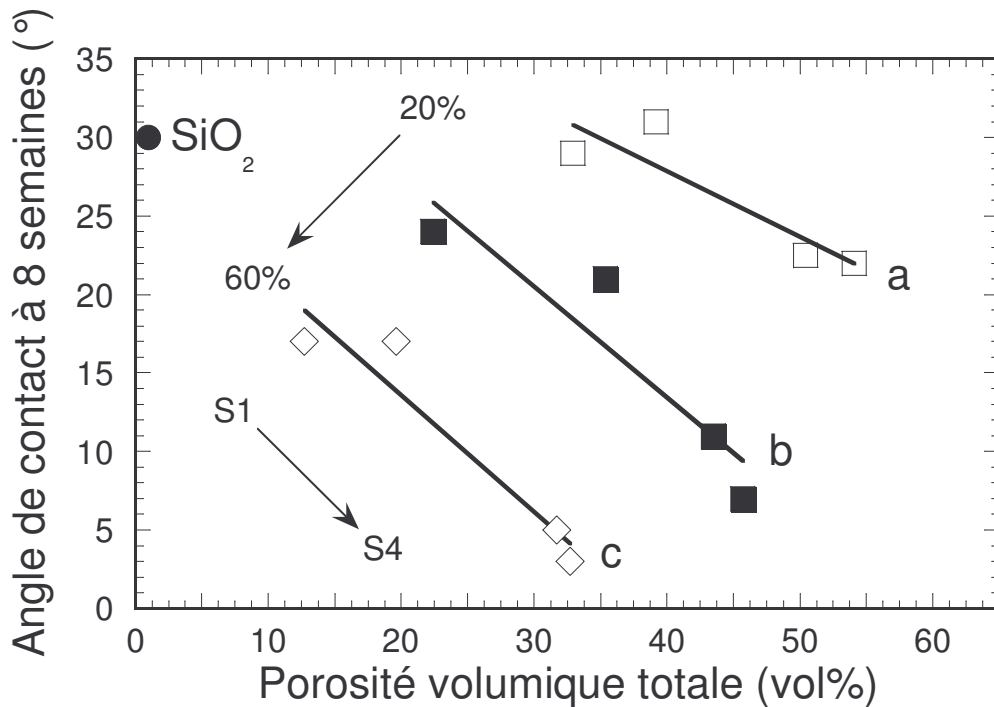
La figure VII-3 présente les évolutions des angles de contact naturels de l'eau au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante pour les films composites Sx-60 déposés à partir des sols S1 à S4. Les comportements sont également comparés à celui d'un film pur de silice. Tous les films Sx-60 possèdent une super-hydrophilie naturelle qui persiste beaucoup plus longtemps que celle des films Sx-20 (figure VII-2). En effet, l'angle de contact reste inférieur à 5 degrés pendant des périodes variant entre 3 et 8 semaines en fonction du sol de silice dont le film est issu. Les comportements des revêtements étudiés dans ce travail sont résumés par la figure VII-4 représentant l'angle de contact de l'eau obtenu après 8 semaines de vieillissement sous atmosphère ambiante en fonction de la teneur en silice du sol mixte correspondant. De même que les films références, les expériences de vieillissement des films S2-X et S4-X (hormis pour une teneur en silice de 80 mol%) ont été triplées permettant ainsi de placer une valeur moyenne de l'angle de contact, accompagnée de son écart type, pour ces revêtements. On note que les films Sx-40 ont un comportement à l'intermédiaire des films Sx-20 et Sx-60 tandis que les films S2-80 et S4-80 présentent des angles de mouillage plus importants que les films Sx-60 correspondant. Ainsi, pour une même formulation et réactivité du sol de silice, une persistance optimale de la super-hydrophilie est obtenue pour une teneur en silice de 60 mol%.



*Figure VII-4: Angle de contact de l'eau mesuré après 8 semaines de vieillissement sous conditions atmosphériques, en fonction de la teneur en silice dans la solution sol-gel, pour les films composites dérivés des sols de silice S1 (▽), S2 (Δ), S3 (▼) et S4 (▲).*

La figure VII-4 confirme également une meilleure persistance de l'hydrophilie pour les films composites issus des sols de silice de faible réactivité S3 et S4, quelle que soit la stœchiométrie  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . On rappellera que les sols de faible réactivité S3 et S4 se démarquent principalement des sols fortement réactifs S1 et S2 par un paramètre  $R_w$  nettement plus faible (1 et 0.5 comparé à 2.2). La figure VII-4 indique en particulier que les revêtements composites issus du sol S1, étudiés lors des travaux précédents, présentent la moins bonne persistance de super-hydrophilie. Ainsi, l'objectif visant l'optimisation de la persistance de super-hydrophilie a été atteint en diminuant la réactivité du sol de silice utilisé, et ce sont les films S3-60 et S4-60 qui présentent les meilleures performances en maintenant leur super-hydrophilie initiale pendant 8 semaines, i.e. ces films présentent un angle de contact de l'eau inférieur ou égal à 5 degrés après 8 semaines de vieillissement en l'absence d'exposition UV. D'après les sections précédentes, la formulation et la composition des sols mixtes influencent grandement la morphologie et la composition chimique et structurale des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Dans la suite, les propriétés de mouillage de ces films sont donc étudiées en fonction de ces caractéristiques.

Comme expliqué dans la section précédente pour des surfaces traditionnelles d'oxyde, la perte d'hydrophilie au cours du vieillissement est principalement relié à la cinétique de contamination carbonée. Cependant, dans ce travail, une telle conclusion ne peut être appliquée concernant les comportements de nos films composites. En effet, les taux de contamination carbonée illustrés dans la figure VI-6 ne corrélerent pas les tendances de mouillabilité exprimées par la figure VII-4. D'une part, les angles de contact de l'eau augmentent quand la teneur de silice des films composites augmente au-delà de 60 mol%, ce qui est en contradiction avec les données de la figure VI-6 qui montrent une décroissance continue de la contamination carbonée quand la teneur en silice augmente. D'autre part, pour des teneurs en silice égales, la figure VII-4 montre que les comportements de mouillabilité sont fortement influencés par la formulation et la réactivité du sol de silice utilisé, ce qui n'est pas observé concernant la contamination carbonée. Par ailleurs, les variations de comportement en mouillage des films composites ne peuvent être expliquées par une simple modification de chimie comme le propose le modèle de Cassie-Baxter pour des surface chimiquement hétérogènes (voir équation III-8). En effet, suivant ce modèle, l'angle de contact du film composite serait compris dans l'intervalle des angles de contact des films purs de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$  en fonction des fractions molaires de chacune des phases formant le composite [5], ce qui n'est pas observé ici puisque la mouillabilité des films composites est considérablement accrue par rapport à celle des films références de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ .



*Figure VII-5: Angle de contact de l'eau mesuré après 8 semaines de vieillissement sous conditions atmosphériques en fonction de la porosité volumique totale d'un film pur de silice et des films composites contenant (a) 20, (b) 40 et (c) 60 mol% de silice.*

Comme mentionné précédemment, l'effet des interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  pourrait être responsable des comportements de mouillage particulier observés dans ce travail. Cependant, d'autres facteurs peuvent aussi altérer la mouillabilité de ces films. D'après De Gennes et al. [6], les propriétés morphologiques, telles que la rugosité de surface ou la porosité ouverte, influencent la mesure de l'angle de contact de l'eau via un mouillage accrue de l'eau à la surface des films rugueux hydrophiles et une imprégnation accentuée de l'eau dans les films poreux. Les modèles de Wenzel et Bico présentés au chapitre III décrivent ainsi que l'angle de contact apparent, i.e. l'angle de contact mesuré, diminue quand la rugosité et la porosité d'un matériau hydrophile augmentent [7,8]. Il est donc intéressant d'analyser en quoi les caractéristiques morphologiques de ces films composites peuvent participer aux mécanismes induisant la super-hydrophilie persistante. Puisque les porosités ouverte et totale suivent des tendances presque similaires (chapitre VI), nous avons choisi de discuter les relations entre porosité et propriétés de mouillage des films composites en fonction de la porosité totale déterminée à l'aide des mesures ellipsométriques. Ces relations sont illustrées par la figure VII-5 pour les angles de contact mesurés après un vieillissement de 8 semaines sous conditions ambiantes. Pour une composition



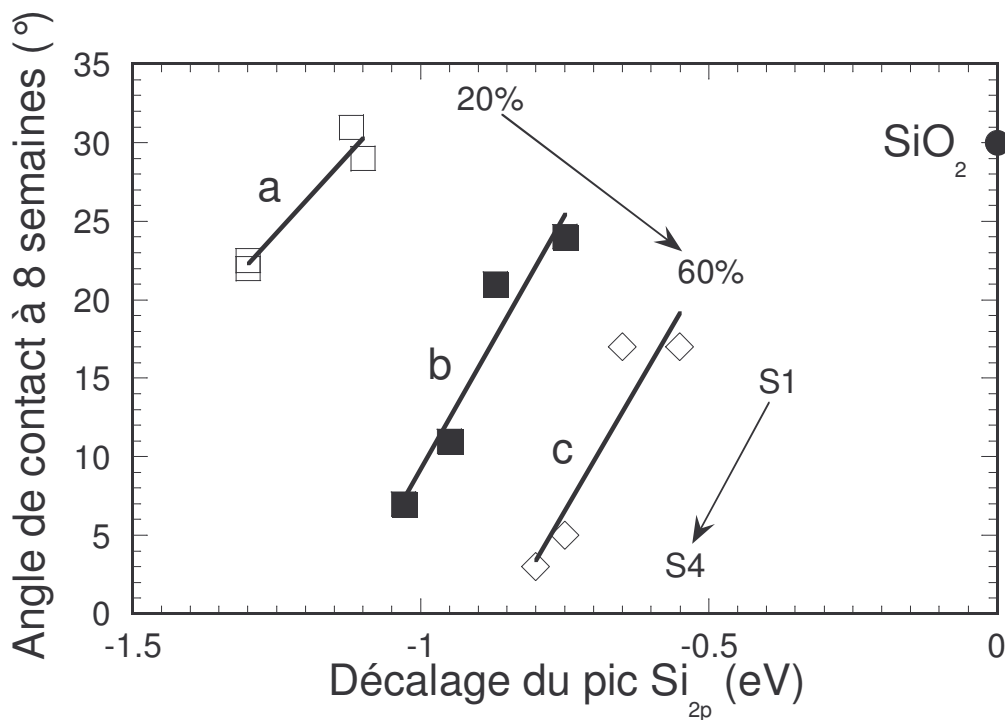
TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> constante, la figure VII-5 souligne une assez bonne corrélation entre une grande porosité et un faible angle de contact de l'eau. Cependant, une porosité volumique plus élevée ne peut expliquer intrinsèquement une meilleure hydrophilie. En effet, la figure VII-5 montre que, pour une porosité volumique égale, l'angle de contact de l'eau décroît fortement quand la teneur en silice augmente de 20 à 60 mol%, i.e. pour une teneur croissante en liaison Ti-O-Si aux interfaces granulaires TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, la meilleure persistance de la super-hydrophilie est obtenue pour le film S4-60 qui ne possède pas la plus grande fraction volumique de porosité (totale ou ouverte). Néanmoins, selon le chapitre précédent, ce revêtement est également constitué de pores ouverts plutôt larges (méthode EPA) et de larges cavités superficielles (MEB-FEG), et il présente également une rugosité assez importante (AFM). Pour conclure, la mouillabilité accrue du film S4-60 peut être partiellement influencée par ces aspects morphologiques. En revanche, et malgré quelques ambiguïtés entre les différentes méthodes, les caractérisations EPA, MEB-FEG et AFM montrent que, pour une teneur en silice croissante des films S1-X, la taille et la présence des pores ouverts et des cavités de surface sont considérablement réduites et la rugosité RMS varie très faiblement. Parallèlement, la figure VII-5 montre que l'angle de contact de l'eau diminue significativement quand la teneur en silice des films composites issus du sol S1 augmente. Dans ce cas spécifique, nous ne pouvons évidemment plus expliquer le comportement super-hydrophile des films composites par une variation de morphologie. Ces dernières remarques semblent éliminer une influence exclusive des propriétés morphologiques sur la mouillabilité des films composites. En d'autres termes, les données de la figure VII-5 fournissent de nouveaux arguments concernant une possible influence des interactions aux interfaces granulaires TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sur la persistance de la super-hydrophilie de nos films composites.

Comme expliqué au chapitre VI, des unités déprotonées TiO<sub>x</sub><sup>-</sup> et/ou protonées SiO<sub>x</sub><sup>+</sup> peuvent être formées dans les films composites. Ce phénomène découlerait d'interactions aux interfaces granulaires TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> des revêtements. En particulier, le fort pouvoir catalytique des composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> serait induit par de telles unités [9-19]. Par exemple, parmi plusieurs modèles proposés pour expliquer un tel pouvoir catalytique, Tanabe et al. indiquent que deux situations peuvent être considérées pour un système binaire composé de régions SiO<sub>2</sub> (cations Si<sup>4+</sup> de coordinence 4) et de TiO<sub>2</sub> (cations Ti<sup>4+</sup> de coordinence 6) correspondant à l'état chimico-structural de nos films composites [14]. Premièrement, des unités SiO<sub>4</sub><sup>+4/3</sup> peuvent être formées si des atomes de silicium entre dans le réseau de TiO<sub>2</sub> en tant qu'élément mineur, car les cations Si<sup>4+</sup> maintiennent alors leur coordinence de 4. Des zones acides de Lewis sont ainsi supposées apparaître en raison d'un

excès de charges positives localisées. Deuxièmement, si les cations  $Ti^{4+}$  conservent leur coordinence de 6 lorsqu'ils sont insérés dans le réseau de  $SiO_2$ , des unités  $TiO_6^{2-}$  peuvent aussi être formées. Des zones acides de Bronsted sont ainsi créées car ces unités peuvent être compensées par deux protons pour garder une surface électriquement neutre. La conservation de coordinence 6 des cations  $Ti^{4+}$  en insertion dans la silice est critiquée, mais des modèles plus récents mentionnent toutefois l'existence de sites acides de Bronsted dans des composites  $TiO_2-SiO_2$  [13]. L'acidité de surface accrue suggérée par le modèle de Tanabe, ou les modèles alternatifs proposés par d'autres auteurs, peut alors à son tour expliquer l'activité catalytique des composites  $TiO_2-SiO_2$ . Dans cette étude, nous ne pensons pas que cette acidité soit nécessairement responsable des propriétés superficielles de nos films composites. Cependant, les analyses XPS détaillées dans le chapitre VI démontrent des effets d'interfaces granulaires  $TiO_2-SiO_2$  dans nos films composites, y compris en extrême surface du revêtement en contact avec les gouttes d'eau. La formation d'unités protonées ou déprotonées à la surface du film, en accord avec les modèles mentionnés précédemment, peut alors induire une dissociation moléculaire ou dissociative de l'eau à la surface des revêtements composites  $TiO_2-SiO_2$ , ce qui favoriserait des propriétés de mouillage accrues menant ainsi à une super-hydrophilie naturelle et persistante. Par ailleurs, aucune super-hydrophilie n'a été observé pour des films  $TiO_2-SiO_2$  déposés à partir de solutions mixtes polymériques de  $TiO_2$  MS et de  $SiO_2$  S1, quelle que soit la composition  $TiO_2-SiO_2$  (voir section IV-1) [1]. Dans ces conditions expérimentales, les spectres FTIR montrent que, pour une teneur en silice de 20 mol% ou plus, les films polymériques mixtes ne présentent pas de séparation de phase  $TiO_2-SiO_2$  et se comportent comme des films vitreux où les atomes de titane et de silicium sont intimement mélangés à l'échelle moléculaire. En d'autres termes, aucune interface granulaire  $TiO_2-SiO_2$  n'est formée dans de tels revêtements. Par conséquent, l'absence de super-hydrophilie dans ces films vitreux semble confirmer que les interactions aux interfaces granulaires  $TiO_2-SiO_2$  participent, au moins partiellement, à la super-hydrophilie naturelle et persistante des films composites étudiés dans ce travail.

Dans le but de mettre en avant ces effets interfaciaux, nous avons étudié les relations entre l'angle de contact de l'eau mesuré sur les films composites vieillis huit semaines et le décalage du pic  $Si_{2p}$  déduit de la déconvolution des spectres XPS, comme illustré dans la figure VI-5. Ces relations sont illustrées dans la figure VII-6. Pour une composition  $TiO_2-SiO_2$  fixée, le décalage négatif du pic  $Si_{2p}$  augmente quand le caractère hydrophile de la surface des films est accru. Cette observation suggère en particulier que des effets d'interface  $TiO_2-SiO_2$  accrus, induits par une maximisation de

la teneur en liaisons Ti-O-Si aux interfaces granulaires, favorisent une meilleure persistance de la super-hydrophilie pour un film dérivé du sol de silice S4 le moins réactif. En revanche, une comparaison entre les différentes compositions  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  montre que la meilleure performance de mouillabilité observée pour le film S4-60 ne correspond pas au plus grand décalage du pic  $\text{Si}_{2p}$ , car les films Sx-20 moins hydrophiles présentent des décalages plus importants. Comme expliqué dans le chapitre VI, le décalage du pic  $\text{Si}_{2p}$  décroît avec une teneur croissante en silice en raison d'une diminution de la fraction d'atomes de silicium polarisés dans une matrice de silice plus développée autour des particules de  $\text{TiO}_2$ . Ainsi, les caractérisations XPS ne peuvent décrire parfaitement les interactions interfaciales évoquées, et ne permettent pas de conclure exhaustivement concernant l'influence de ces effets sur la persistance de la super-hydrophilie naturelle des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .



*Figure VII-6: Angle de contact de l'eau mesuré après 8 semaines de vieillissement sous conditions atmosphériques, en fonction du décalage du pic  $\text{Si}_{2p}$  déduit des analyses XPS, pour des films composites contenant (a) 20, (b) 40 et (c) 60 mol% de silice et un film pur de silice.*

Afin de progresser dans la compréhension des mécanismes, des méthodes de caractérisation spécifiques doivent donc être mise en œuvre dans le but d'obtenir une meilleure description des effets de charge locale aux interfaces granulaires, et de déterminer l'influence respective de ces effets et de la morphologie sur la persistance de la super-hydrophilie des films composites

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Des essais allant dans ce sens seront présentés dans le chapitre suivant. Par ailleurs, bien que des effets d'interface granulaire soient principalement évoqués concernant la super-hydrophilie de nos films, nous ne pouvons pas exclure que ces effets soit optimisés par une imprégnation d'eau dans les mésopores de nos revêtements, ce qui favoriserait une plus grande surface de contact entre les unités chargées et l'eau, et par conséquent une adsorption plus efficace. Dans ce cas, l'épaisseur du film pourrait également influencer les propriétés super-hydrophiles de ces films composites. Cet aspect n'a pas été abordé dans ce travail mais il pourrait être étudié ultérieurement dans le but de comprendre si, en plus des propriétés de surfaces, les propriétés massives des films influencent leur comportement super-hydrophile.

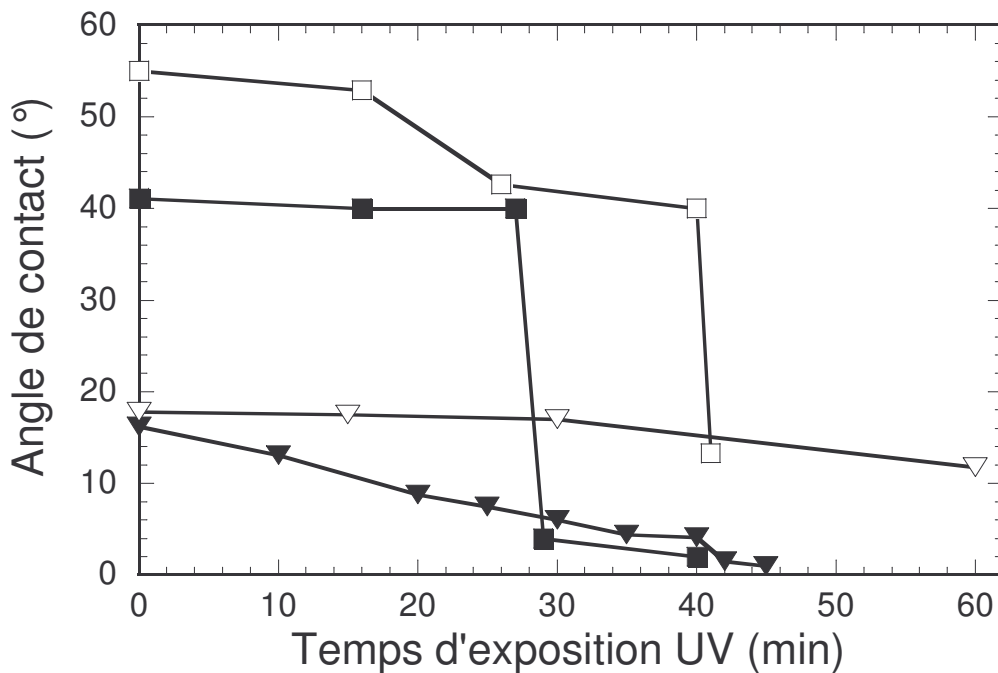
### **VII-3. PHOTO-RÉGÉNÉRATION DE LA SUPER-HYDROPHILIE**

Jusqu'à présent, ce chapitre a été consacré à l'optimisation et la compréhension de la persistance de super-hydrophilie naturelle des films composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Cependant, en l'absence d'UV cette super-hydrophilie finit inévitablement par disparaître à plus ou moins long terme. Comme indiqué au chapitre I, une nettoyabilité de surface accrue à long terme découlerait non seulement d'une persistance prolongée de la super-hydrophilie, mais également de sa facilité de photo-régénération sous exposition UV de courte durée. Dans ce qui suit, nous abordons donc les performances de photo-mouillage des films composites en fonction de leur composition TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> et de la réactivité du sol de silice. Ces études ont été menées sur des revêtements composites vieillis pendant plus de deux mois en conditions atmosphériques ambiantes. L'effet d'un rinçage à l'eau avant exposition UV sur la photo-mouillabilité sera préliminairement étudié.

#### **VII-3-1. Effet du rinçage à l'eau**

Les comportements de certains revêtements ont été comparés en effectuant au préalable, ou pas, un rinçage à l'eau desionisée pendant environ une minute suivi d'un séchage rapide à l'aide d'un aérosol d'air sec. Les cinétiques de photo-mouillage, i.e. les décroissances de l'angle de contact de l'eau au cours d'une illumination sous UV, sont illustrées dans la figure VII-7 pour des films de TiO<sub>2</sub> pur et S4-20 préalablement rincés et non rincés. Tout d'abord, en observant les angles de contact avant illumination, on remarque que le rinçage à l'eau peut réduire l'angle de contact initial. Cet effet intervient notamment pour la surface de TiO<sub>2</sub> pur dont l'angle de contact et la contamination carbonée sont plus élevés. La diminution de l'angle de contact sur TiO<sub>2</sub> par le

rinçage à l'eau peut s'expliquer par un léger nettoyage de la surface de  $\text{TiO}_2$  favorisant un meilleur mouillage de ce film ou encore par la régénération partielle de groupements OH de surface. La figure VII-7 montre également que la durée d'exposition UV nécessaire pour atteindre la super-hydrophilie est toujours plus courte quand la surface a été préalablement rincée. En effet, la mouillabilité des surfaces rincées atteint une super-hydrophilie après environ 30-40 minutes d'illumination UV, quel que soit le revêtement, alors que les surfaces non rincées ne présentent aucune super-hydrophilie après une même durée d'exposition UV. D'autres revêtements composites ont été testés et confirment ces observations (non présentés dans ce travail). De façon générale, les variations de cinétique de photo-mouillage sont provoquées par l'activation des photo-réactions menant à la dégradation des contaminants organiques superficiels et de celles induisant la super-hydrophilie [20,21].



*Figure VII-7: Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps d'exposition aux rayons UV pour un film référence de  $\text{TiO}_2$  pur rincé (■) et non rincé (□) et pour un film composite S4-20 rincé (▼) et non rincé (▽). Ces films ont été préalablement vieillies plus de deux mois sous atmosphère ambiante.*

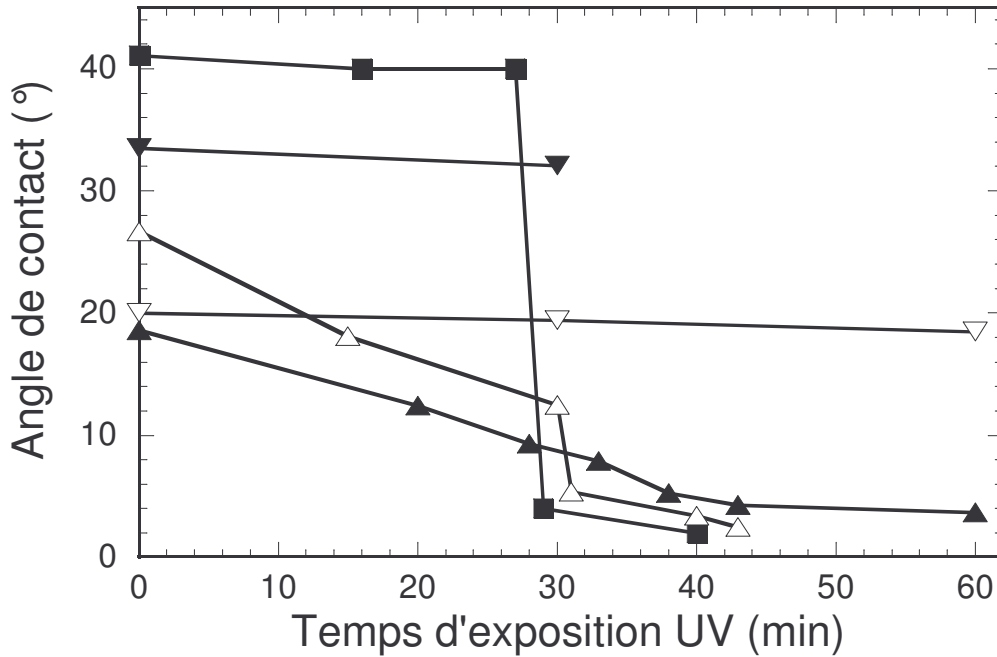
Les données de la figure VII-7 montrent qu'un rinçage préliminaire à l'eau accélère particulièrement la cinétique de photo-mouillage des revêtements composites  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ . Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, les lacunes d'oxygène créées à la surface des cristallites de  $\text{TiO}_2$  suite à une exposition UV sont capables de promouvoir une adsorption

moléculaire ou dissociative de l'eau, produisant des groupes OH superficiels qui mènent à une surface super-hydrophile. Dans le cas des surfaces préalablement rincées, l'étape menant à la production de groupes OH superficiels pourrait être cinétiquement accélérée par la présence résiduelle d'eau à la surface du film, induisant un photo-mouillage plus rapide. Par ailleurs, le processus de rinçage peut également nettoyer partiellement la surface du matériau, sans forcément avoir d'influence sur l'angle de contact initial, permettant ainsi aux réactions photo-induites induisant la super-hydrophilie de prendre place plus rapidement en limitant le taux des réactions consacrées à la photo-élimination des contaminants organiques superficiels. Dans ce qui suit, les cinétiques de photo-régénération de la super-hydrophilie ont été étudiées pour des revêtements systématiquement rincés à l'eau désionisée pendant environ une minute.

### **VII-3-2. Cinétiques de photo-régénération de la super-hydrophilie**

La photo-régénération de la super-hydrophilie des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  a été étudiée en fonction de la teneur en silice du revêtement et en fonction de la réactivité du sol de silice utilisé. Les figures VII-8 et VII-9 présentent les cinétiques de photo-régénération pour des films composites S2-X et S4-X, respectivement. Ces cinétiques sont comparées avec celle d'un film pur de  $\text{TiO}_2$ . Pour ce dernier, la cinétique de photo-régénération montre un bi-régime. L'angle de contact diminue tout d'abord très lentement pendant une certaine durée d'exposition UV, puis chute de façon brutale pour atteindre un comportement super-hydrophile. En revanche, les cinétiques des films composites S2-20 et S2-40 s'effectuent de manière plus continue. A l'inverse aucune régénération n'est obtenue à court terme pour les films S2-60 et S2-80. Le bi-régime du film de  $\text{TiO}_2$  est expliqué par une décontamination photocatalytique initiale de la pollution organique superficielle par les paires électron-trou photo-générées, suivie des photo-réactions menant à la super-hydrophilie après un temps suffisant d'exposition UV [20,21]. Nous ne pouvons toutefois pas exclure que les réactions induisant la super-hydrophilie ne prennent pas également place partiellement pendant la décontamination carbonée initiale sans que leurs conséquences sur l'angle de contact ne soient observables. Dans le cas des surfaces composites S2-20 et S2-40, puisque les cinétiques de photo-régénération sont plus continues, il est possible que les deux phénomènes procèdent simultanément. La différence de comportement entre le film de  $\text{TiO}_2$  pur et ces films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  pourrait résulter d'une contamination carbonée moins importante des films composites au cours du vieillissement, comme en atteste un angle de contact initial systématiquement plus faible, mais également d'un nettoyage partiel plus performant, suite au

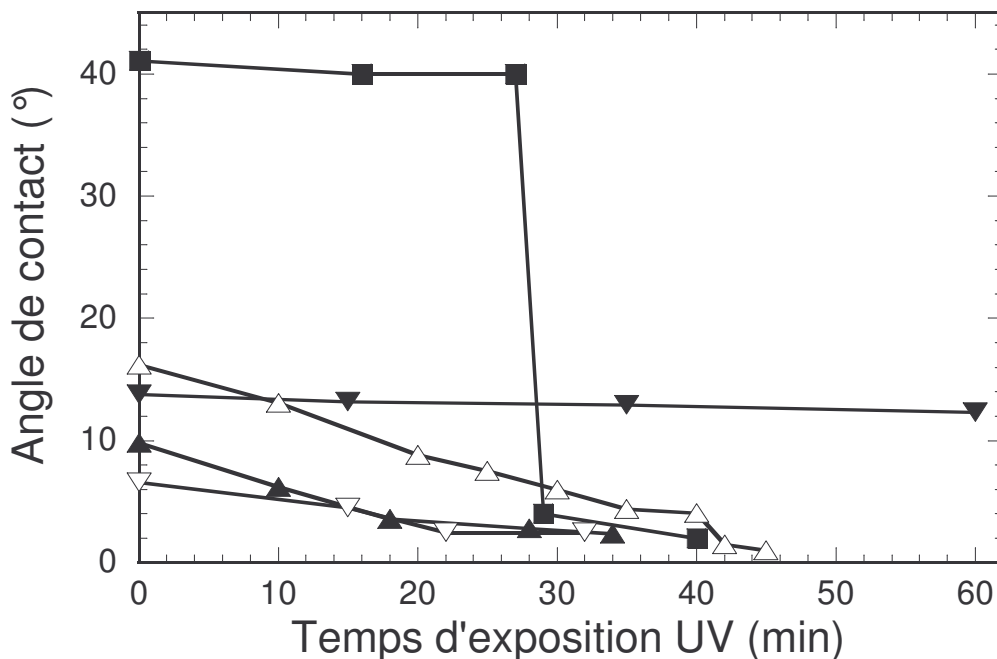
rinçage à l'eau préliminaire, pour ces surfaces naturellement plus hydrophiles. L'absence de photo-régénération, ou une photo-régénération très lente, des films S2-60 et S2-80 pourrait s'expliquer par un écrantage des particules de  $\text{TiO}_2$  par les chaînes de silice, lequel inhiberait la décomposition photocatalytique de la contamination carbonée de surface.



*Figure VII-8: Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps d'exposition aux UV pour les films composites S2-20 (Δ), S2-40 (▲), S2-60 (▽) et S2-80 (▼), et un film de  $\text{TiO}_2$  pur (■). Ces films ont été préalablement vieillis plus de deux mois sous atmosphère ambiante.*

La figure VII-9 indique quant à elle que les films composites S4-X régénèrent leur super-hydrophilie sous exposition UV pour une teneur en silice allant jusqu'à 60 mol%. Seul le revêtement S4-80 ne montre pas de photo-régénération. Pour les revêtements composites photo-hydrophiles, bien que le pouvoir photo-actif soit normalement plus intense pour des films riches en  $\text{TiO}_2$ , la super-hydrophilie est approximativement atteinte après le même temps d'exposition (environ 30-40 minutes), quelle que soit la composition. En effet, l'angle de contact initial étant plus faible quand le film est pauvre en  $\text{TiO}_2$ , ceci permet de régénérer plus rapidement un caractère super-hydrophile. Ainsi, on notera que ce sont les films composites S4-40 et S4-60 qui présentent les photo-régénérations les plus rapides (environ 20-25 minutes). Ces cinétiques plus rapides correspondent aux films présentant les plus faibles angles de contact après vieillissement. La photo-régénération rapide d'un film S4-60, confrontée à la non régénération d'un film S2-60 (figure VII-8), peut à son tour être discutée en termes de structure chimique des films composites. On

rappellera que la réactivité de la silice dont est issu le film composite induit une modification de la structure des revêtements  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (voir chapitres V et VI). Un film issu d'un sol réactif de silice de type S2 est constitué de cristallites de  $\text{TiO}_2$  insérés dans une matrice dense de silice, alors qu'un film issu d'un sol de silice peu réactif de type S4 est composé de cristallites de  $\text{TiO}_2$  avec des chaînes de silice courtes et peu ramifiées greffées à leur surface. Cette dernière description suggère que des chaînes de silice peu développées réduisent l'écrantage des particules  $\text{TiO}_2$  vis-à-vis de la contamination carbonée à décomposer par voie photocatalytique. A l'inverse, le transport des paires électron-trou jusqu'à la surface du revêtement est certainement d'autant plus limité lorsque la matrice de silice est plus densifiée (cas S2), ce qui confère un caractère isolant au dépôt composite.



*Figure VII-9: Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps d'exposition aux UV pour les films composites S4-20 (Δ), S4-40 (▲), S4-60 (▽) et S4-80 (▼), et un film de  $\text{TiO}_2$  pur (■). Ces films ont été préalablement vieillis plus de deux mois sous atmosphère ambiante.*

Pour conclure, les résultats de photo-mouillage mettent en évidence que la super-hydrophilie naturelle et persistance des films composites peut être régénérée à l'aide d'une courte exposition UV, pour la majeure partie d'entre eux. De plus, ce processus photo-induit de régénération est optimisé quand la surface est préalablement rincée. Il est logique de prétendre que le rinçage de la surface est d'autant plus efficace que son hydrophilie est grande. Ainsi, la persistance des propriétés hydrophiles du revêtement permet également d'optimiser la photo-régénération. Les



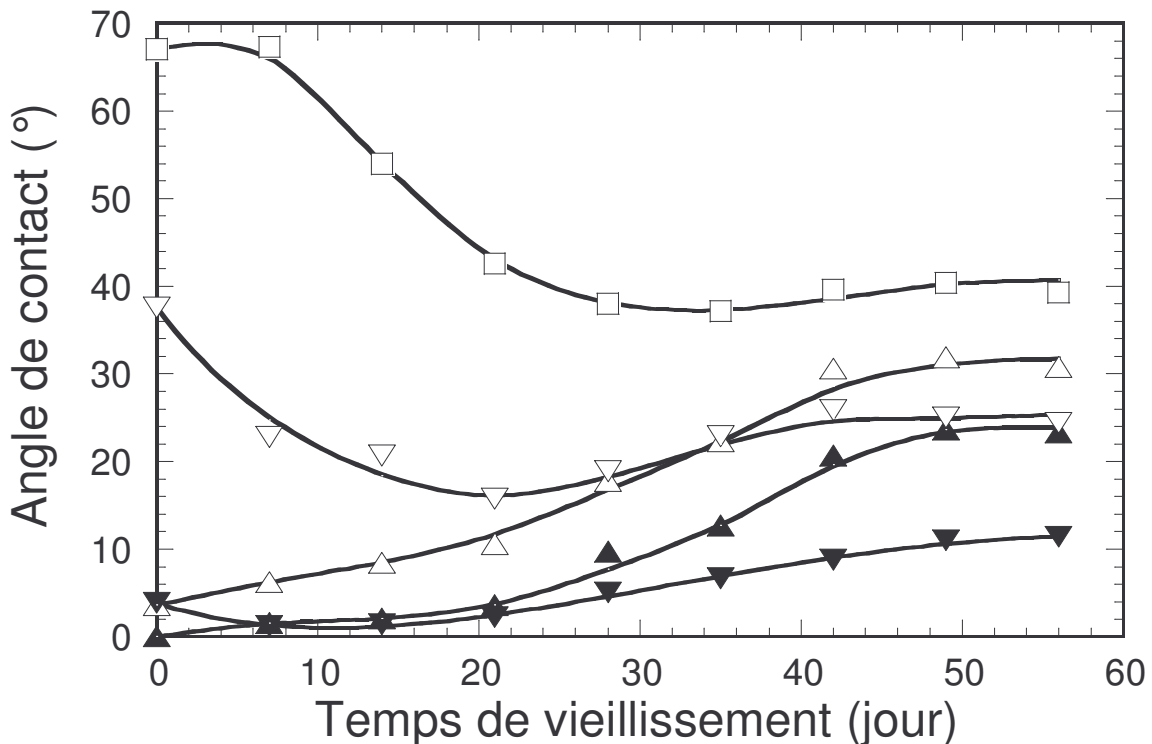
deux propriétés de surface des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , que sont la persistance de la super-hydrophilie et le photo-mouillage, sont donc mise au service l'une de l'autre afin de maintenir les performances de mouillage.

#### VII-4. EXTRAPOLATION À DES SURFACES TRAITÉES À BASSE TEMPÉRATURE

Dans cette partie, la super-hydrophilie des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  déposés sur silicium a été étudiée après un traitement thermique à  $110^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes, remplaçant le traitement habituel de 2 heures à  $500^\circ\text{C}$ . Cette étude s'inscrit dans le but de réaliser des revêtements composites dits 'auto-nettoyants' sur des substrats ne résistant pas aux traitements thermiques à hautes températures, tels que des surfaces polymères ou textiles par exemple. Comme mentionné dans le chapitre II, un traitement thermique à haute température permet la pyrolyse des groupes alkoxy résiduels et la condensation des derniers groupes hydroxyles menant à un oxyde composite pur. Un traitement à basse température, typiquement à  $110^\circ\text{C}$ , permet uniquement d'évaporer le solvant résiduel suite à l'étape de gélification du dépôt par spin-coating. Les résidus hydroxy-carbonés susceptibles d'être présents dans les revêtements traités à basse température peuvent alors influencer les propriétés super-hydrophiles, i.e. la persistance de la super-hydrophilie et sa photo-régénération. C'est pourquoi il est intéressant d'étudier les comportements de films composites traités à basse température et de les comparer à ceux des revêtements traités à  $500^\circ\text{C}$  afin d'analyser des propriétés extrapolables à une fonctionnalité 'auto-nettoyante' sur support à faible tenue thermique.

La figure VII-10 présente les comportements en mouillabilité des surfaces traitées à  $110^\circ\text{C}$  pour les films composites S2-20, S2-60, S4-20 et S4-60, et pour un film référence de silice pure. Cette figure montre que les films S2-20, S4-20 et S4-60 traités à  $110^\circ\text{C}$  présentent des évolutions similaires à celles des surfaces traitées à  $500^\circ\text{C}$ . En effet, la super-hydrophilie naturelle de ces revêtements est tout d'abord maintenue un certain temps, dépendant de la composition et de la réactivité du sol de silice utilisé, après quoi l'angle de contact augmente au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante. En particulier, le comportement d'un film S4-60 traité à  $110^\circ\text{C}$  est tout à fait comparable au comportement optimal de son homologue traité à  $500^\circ\text{C}$  (figure VII-3). En revanche, les films riches en silice réactive, i.e. les revêtements S2-60 et  $\text{SiO}_2$  pur, montrent des comportements complètement différents de ceux des surfaces traitées à  $500^\circ\text{C}$ . L'angle de contact de l'eau, initialement très élevé, commence premièrement par diminuer de façon significative

pendant 20-25 jours, puis augmente progressivement de la même manière que pour tous les autres films traités à 110°C et 500°C vieillis pendant des durées prolongées. Comme expliqué précédemment dans la section VII-1, cette augmentation de l'angle de contact au cours d'un vieillissement de longue durée, observée pour toutes nos surfaces d'oxyde, est causée par une contamination carbonée polluant progressivement la surface et masquant ainsi la composante polaire de l'énergie de surface. Les angles de contact initiaux très élevés mesurés pour des films de silice ou S2-60 traités à basse température pourraient quant à eux résulter de réactions sol-gel incomplètes après le traitement thermique à 110°C. Des analyses FTIR au cours du vieillissement des différents films ont donc été menées afin de corréliser les propriétés de mouillage avec la composition chimique des films composites.



*Figure VII-10: Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps de vieillissement pour les films composites S2-20 (Δ), S2-60 (▽), S4-20 (▲) et S4-60 (▼), et un film référence de silice pure (□) traités thermiquement à 110°C.*

La figure VII-11 montre les spectres FTIR des films S2-60, S4-60 et de silice pure S2-100 traités à 110°C pendant 30 minutes pour les intervalles 250-1350  $\text{cm}^{-1}$  et 2700-3800  $\text{cm}^{-1}$ . Pour ces mêmes intervalles, la figure VII-12 présente les spectres FTIR du film de silice pure S2-100 au cours du vieillissement. Contrairement au chapitre V, où l'on avait analysé des spectres de revêtements

monocouches, les spectres FTIR des figures VII-11 et VII-12 ont été enregistrés pour des systèmes composés de trois couches afin d'optimiser le signal des faibles vibrations des résidus organiques. L'intervalle entre 250 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  des spectres FTIR est étudié de la même façon que dans le chapitre V. Dans cette région, le spectre d'un film de silice pure (figure VII-11a et figure VII-12) indique les modes de vibration TO1, TO2, TO3 et LO3, caractéristiques de la silice et localisées respectivement vers 450, 800, 1070 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  [22]. Les spectres des films S2-60 et S4-60 (figures VII-11b et VII-11c) exposent quant à eux les modes TO3 et LO3 de la silice ainsi qu'une superposition des autres bandes de la silice et de celles du  $\text{TiO}_2$  anatase en dessous de 900  $\text{cm}^{-1}$  [23]. Cette partie des spectres FTIR en dessous de 900  $\text{cm}^{-1}$  ne sera pas exploitée dans cette étude et n'est illustrée ici qu'à titre informatif. L'intervalle 250-1350  $\text{cm}^{-1}$  montre également un pic localisé vers 950  $\text{cm}^{-1}$  signant la présence de groupements OR et OH dans les films traité à basse température. Ce pic peut en effet être déconvolué en deux composantes placées vers 930 et 960  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement significatives des groupements Si-OH et Si-OR [22]. L'attribution de cette bande à des chaînes mixtes Ti-O-Si dans les films composites [1,20] ne peut être retenue, puisque nous avons vu au chapitre V qu'après traitement à 500°C, lorsque tous les groupements Si-OR et Si-OH ont été pyrolysés, cette bande n'apparaît pas, ce qui signifie que les liaisons Ti-O-Si aux interfaces granulaires sont formées en trop faible quantité pour être détectées par FTIR. Un autre pic caractéristique des groupements alkoxy est localisé vers 1165  $\text{cm}^{-1}$ , formant un épaulement sur la bande TO3 de la silice [22]. Cet épaulement est particulièrement remarquable dans le cas d'un film de silice pure (figures VII-11a et VII-12a). La région des spectres entre 2700 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  permet d'observer la présence d'une large bande entre 3000 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  significative des modes de vibration des liaisons O-H et -OH. Pour le spectre d'un film pur de silice non vieilli, trois pics entre 2900 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  illustrent les modes de vibration des liaisons C-H issues des groupements alkoxydes résiduels [22].

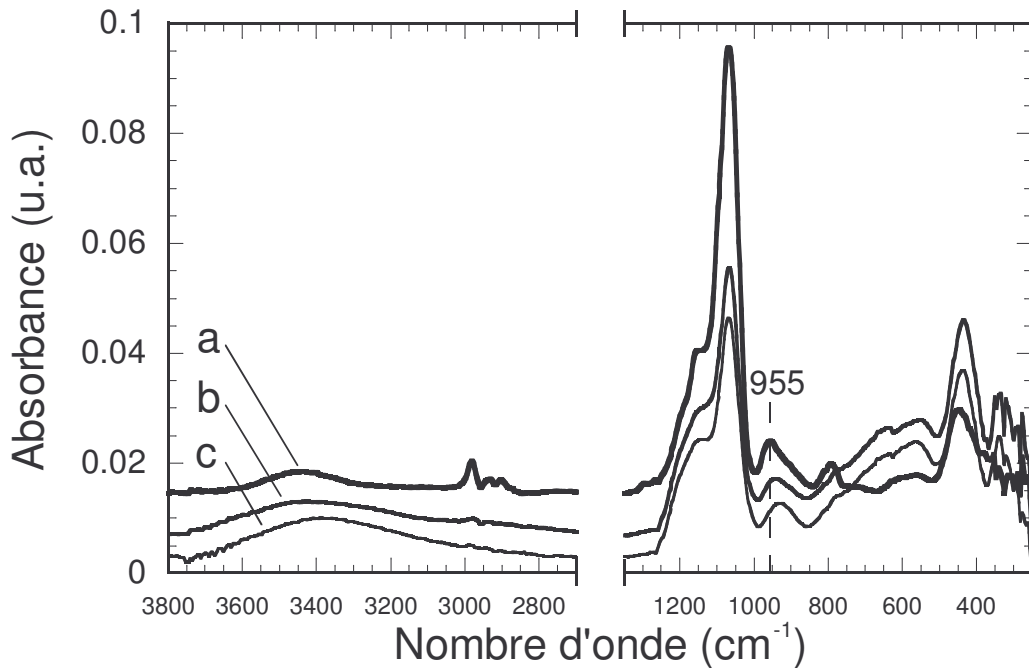


Figure VII-11: Spectres FTIR des revêtements tri-couches S2-100 (a), S2-60 (b) et S4-60 (c) traités à 110 °C pour les intervalles de nombre d'onde 250-1350 cm<sup>-1</sup> et 2700-3800 cm<sup>-1</sup>.

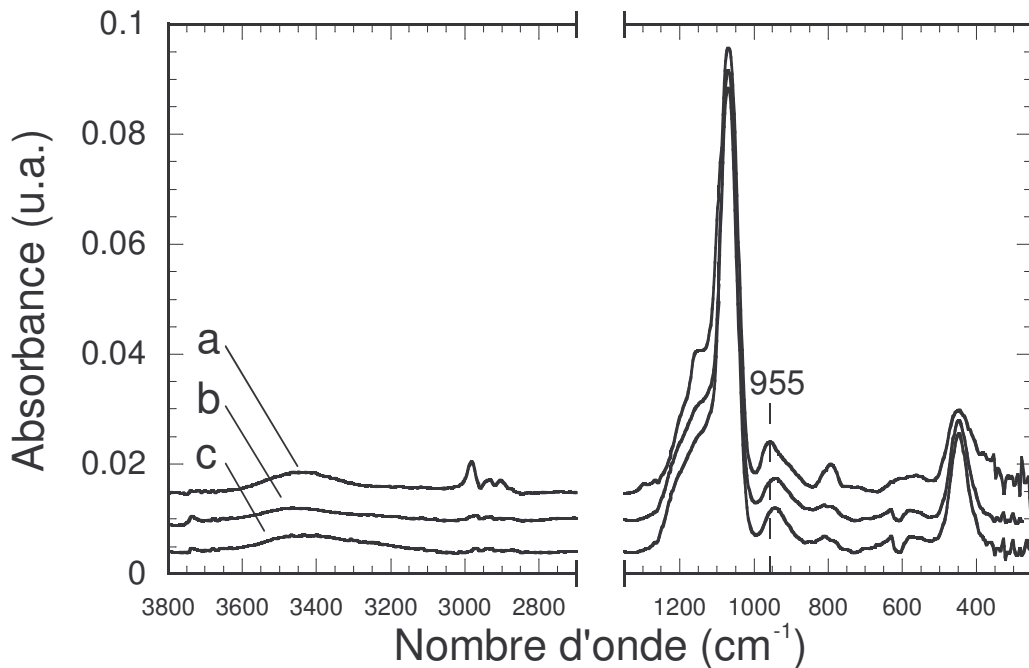
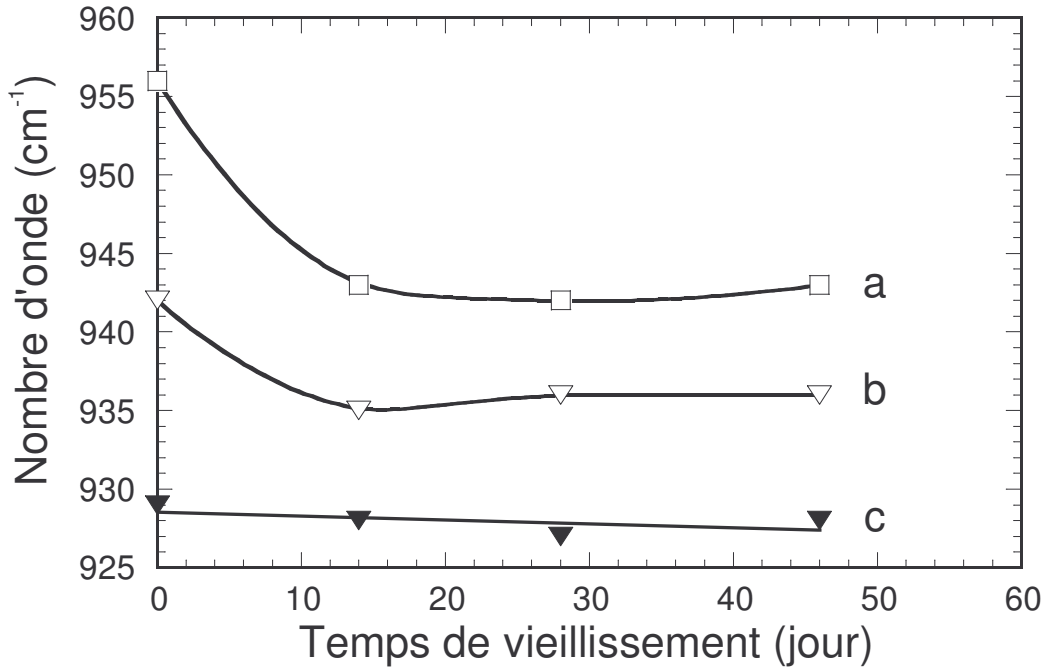


Figure VII-12: Spectres FTIR d'un revêtement tri-couche de silice S2-100 traité à 110 °C non vieilli (a), puis après un vieillissement de 2 semaines (b) et 6 semaines (c) pour les intervalles de nombre d'onde 250-1350 cm<sup>-1</sup> et 2700-3800 cm<sup>-1</sup>.



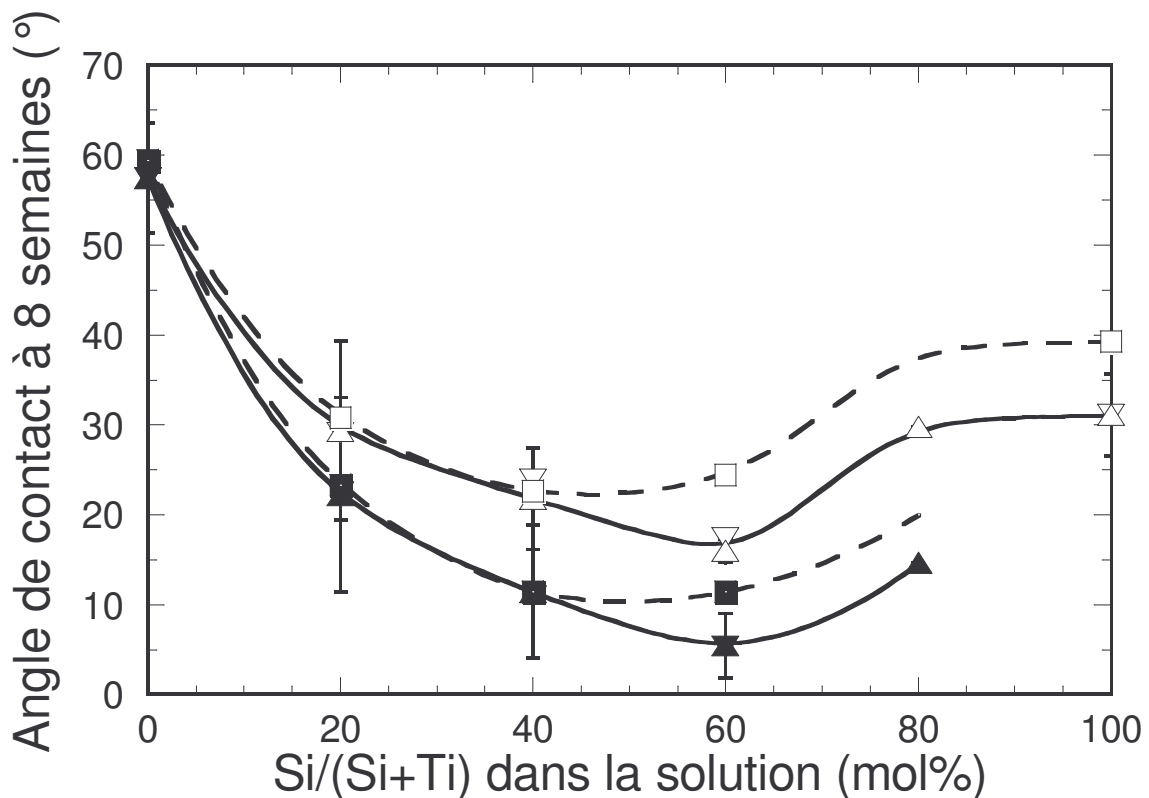
*Figure VII-13: Position du pic localisé autour de 950 cm<sup>-1</sup> pour un film de silice S2-100 (a) et les films composites S2-60 (b) et S4-60 (c) au cours du vieillissement. Une position proche de 930 cm<sup>-1</sup> signifie une prédominance des groupements Si-OH par rapport aux groupements Si-OR.*

Au vu des réactions d'hydrolyse et de condensation décrites au chapitre V, la formation des films de silice pure et composites consomme les groupements alkoxy du précurseur de silice TEOS pour constituer les chaînes du réseau inorganique. Les produits résiduels de ces réactions sont de l'eau, de l'éthanol et des groupements silanol placé en bout des chaînes Si-O-Si. La présence de groupements CH (pics entre 2900 et 3000 cm<sup>-1</sup>), le fort épaulement sur la bande TO3 de la silice vers 1165 cm<sup>-1</sup>, ainsi que le pic placé à 955 cm<sup>-1</sup>, i.e. proche de la position de la composante alkoxy, démontrent que le film pur de silice contient de nombreux résidus alkoxy, directement après le traitement thermique à 110°C. Cette observation indique une réaction sol-gel incomplète du précurseur TEOS. La présence conséquente des résidus alkoxy peut à son tour expliquer l'angle de contact élevé, i.e. proche de 70°, obtenu pour un film de silice pure non vieilli (figure VII-10). Pour les composites S2-60 et S4-60 non vieillis, la présence de liaisons CH n'est pas observable aux grands nombres d'onde (figures VII-11b et c). L'épaulement autour de 1165 cm<sup>-1</sup> diminue fortement pour le film S2-60, alors qu'un épaulement apparaît de nouveau pour le film S4-60. Cependant, comme mentionné au chapitre V, la grande porosité des films issus du sol de silice S4 induit une apparition plus marquée des modes LO de la silice, et en l'occurrence, du mode LO3 localisé vers 1200 cm<sup>-1</sup>. Par conséquent, contrairement au film de silice pure plutôt dense, l'épaulement observé pour le film S4-60 est plus probablement lié à ce mode LO3 plutôt

qu'à la présence de groupements alkoxy, conformément à ce qu'indique l'absence de bandes CH aux grands nombres d'onde. Ces conclusions sont confirmées par la position du pic autour de  $950\text{ cm}^{-1}$ , lequel est décalé vers les petits nombres d'onde dans le cas des films composites. Toutes ces remarques indiquent une très forte diminution de la teneur en résidu alkoxy pour les films composites. Cette observation est en accord avec le mécanisme réactionnel décrit au chapitre V dans le cas des films composites. La position de la bande vers  $950\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la présence conjointe des groupements Si-OR et Si-OH, semble être le critère le plus adéquat pour discuter de la teneur en résidu alkoxy dans les films. Elle est retranscrite dans la figure VII-13 pour le film de silice pure S2-100 et les composites S2-60 et S4-60 en fonction du temps de vieillissement. On remarque pour les deux films composites non vieillis que la position de cette bande est d'autant plus décalée vers  $930\text{ cm}^{-1}$ , position de la composante Si-OH, lorsque le sol de silice utilisé est moins réactif (S4). De plus, la large bande située entre  $3000$  et  $3800\text{ cm}^{-1}$ , significative des liaisons OH, est plus intense et plus large dans le cas des films composites, et notamment pour le film S4-60. L'apparition plus marquée des groupements OH, mise en évidence à l'aide de cette bande et du décalage de la bande vers  $930\text{ cm}^{-1}$ , correspond à une production plus importante d'eau et de groupement silanol suivant les réactions sol-gel d'hydrolyse et de polycondensation dans le cas des films composites, selon le mécanisme décrit au chapitre V. En accord avec ce mécanisme, il semble logique que les réactions sol-gel soient plus avancées dans le cas d'un film composite issu du sol S4. En effet, dans ce cas un plus grand nombre de groupements Si-OR ou Si-OH (présents en bout des chaînes peu ramifiées) sont susceptibles d'être consommés par hétéro-condensation à la surface des cristallites  $\text{TiO}_2$ . Cet avancement des réactions sol-gel, se traduisant par une diminution des résidus alkoxy dans le film et une augmentation de la teneur en groupements OH, explique alors parfaitement la diminution des angles de contact initiaux observé dans l'ordre  $\text{S2-100} > \text{S2-60} > \text{S4-60}$  après un traitement à basse température (figure VII-10).

Par ailleurs, la figure VII-12 montre que deux semaines de vieillissement sous atmosphère ambiante suffisent à réduire notablement l'intensité des vibrations CH et de l'épaulement à  $1165\text{ cm}^{-1}$  pour un film de silice pure. La figure VII-13a montre également que le pic à  $955\text{ cm}^{-1}$  mesuré pour ce film se décale vers les plus petits nombres d'onde après deux semaines de vieillissement. Toutes ces remarques suggèrent une consommation des résidus alkoxy et une production de groupements OH indiquant la continuation des réactions sol-gel pendant les deux semaines de vieillissement suivant le traitement thermique à  $110^\circ\text{C}$ . La figure VII-13b indique

aussi un décalage significatif de la bande Si-OR/Si-OH pour le film S2-60 après deux semaines de vieillissement. La diminution initiale des angles de contact des films S2-100 et S2-60 au cours du vieillissement serait alors expliquée par la consommation des résidus alkoxy lors des réactions sol-gel prenant place au cours du vieillissement. Finalement, la figure VII-13c montre que pour le film S4-60, qui semble initialement exempt de groupements alkoxy comme en atteste le positionnement de la bande à  $930\text{ cm}^{-1}$ , cette bande n'évolue pas en position au cours du vieillissement. Ce film est ainsi logiquement capable de maintenir sa super-hydrophilie initiale au cours d'un vieillissement prolongé, similairement à son homologue traité à  $500\text{ °C}$ . On notera que sur le long terme, les cinétiques de décalage du pic localisé à  $950\text{ cm}^{-1}$  ne suivent pas celle des angles de contact car i/ l'angle de contact augmente avec la pollution carbonée intervenant au cours du vieillissement alors que la position du pic n'est pas sensible à cette contamination, et ii/ les expériences de mouillage à l'eau pratiquées régulièrement au cours du vieillissement peuvent également activer l'avancement des réactions sol-gel, influençant ainsi les effets de vieillissement.



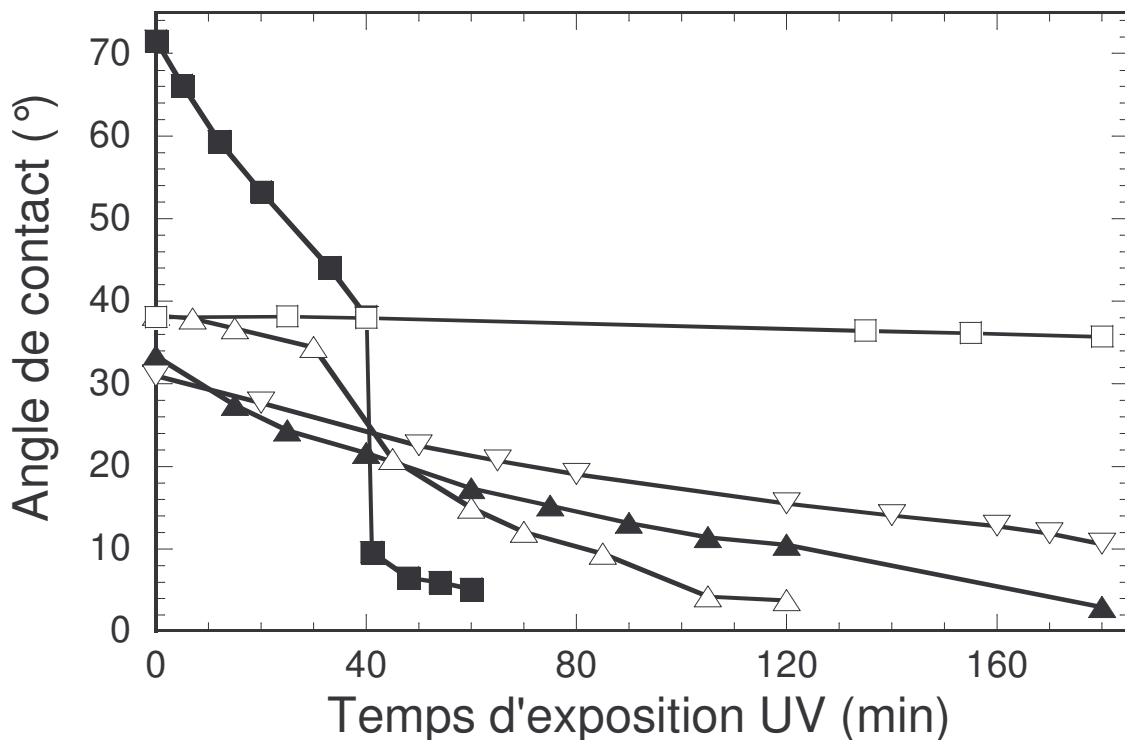
*Figure VII-14: Angle de contact de l'eau mesuré après 8 semaines de vieillissement, en fonction de la teneur en silice dans la solution sol-gel, pour les films composites S2-X (□) et S4-X (■) traités à  $110\text{ °C}$  (courbes pointillées) et  $500\text{ °C}$  (courbes continues).*

De façon générale, les descriptions précédentes expliquent pourquoi sur le court terme les évolutions d'angle de contact diffèrent notablement pour les films riches en silice réactive S2-100 et S2-60 traités 2 heures à 500°C ou 30 minutes à 110°C. Cependant, après quelques semaines de vieillissement les réactions sol-gel arrivent à complétion et les variations d'angle de contact sont alors gouvernées par la contamination carbonée, de la même manière que les surfaces traitées à 500°C. La figure VII-14 permet de comparer le mouillage après 8 semaines de vieillissement sous atmosphère ambiante pour des revêtements composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  traités à 110°C ou à 500°C. Pour les films contenant une teneur en silice inférieure ou égale à 40 mol%, quelle que soit la réactivité du sol de silice utilisé, on observe que la mouillabilité des films composites traités à 110°C est identique à celle des films traités à 500°C. En revanche, pour des teneurs supérieures à 40 mol%, les angles de contact des surfaces traitées à 110°C sont légèrement supérieurs à ceux des surfaces traitées à 500°C, certainement en raison d'une plus grande teneur en résidus alkoxy pour ces films riches en silice. Il en résulte que l'optimum de persistance d'hydrophilie, dans le cas des films traités à basse température, est conjointement obtenu pour des films S4-40 et S4-60, lesquels présentent après 8 semaines de vieillissements un angle de contact de 10°. Ces observations indiquent que des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  traités à basse température, au vu de leur aptitude à maintenir leur super-hydrophilie, peuvent également être envisagés pour des applications de type 'auto-nettoyant' sur support à faible tenue thermique.

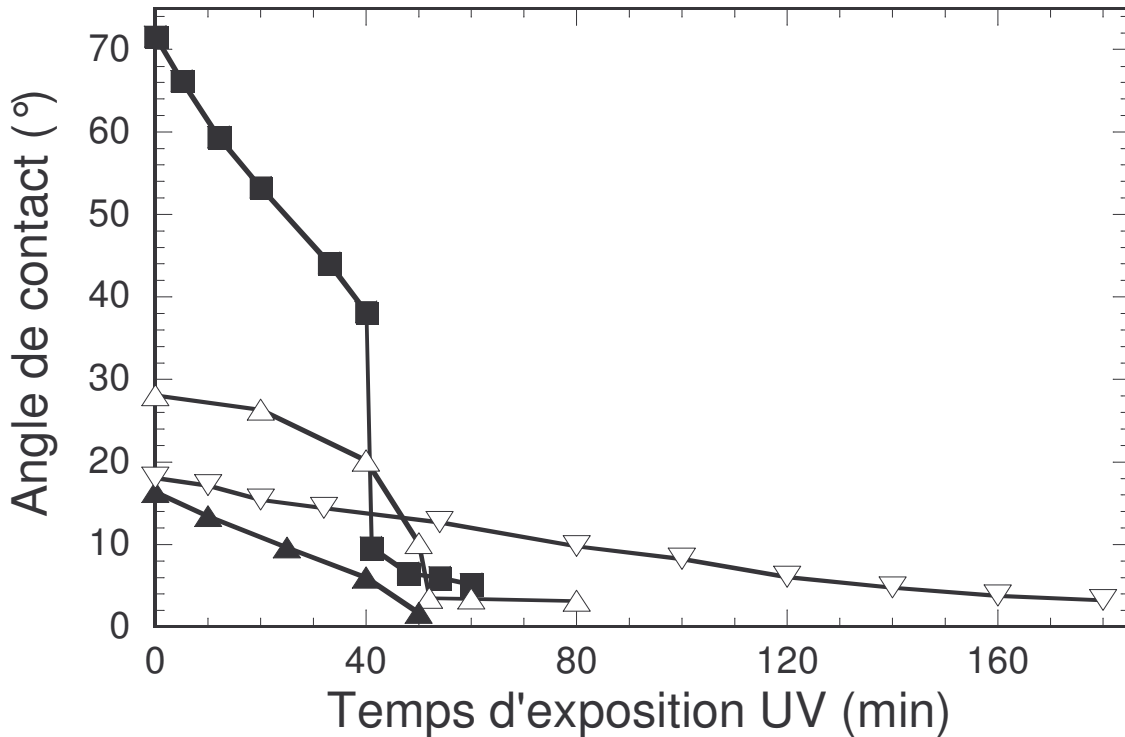
Afin de valider la fonctionnalité 'auto-nettoyante' des films composites traités à basse température, nous avons également étudié la possibilité de régénérer la super-hydrophilie de ces revêtements à l'aide d'une courte exposition UV. Les figures VII-15 et VII-16 présentent les comportements de photo-régénération des revêtements composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  traités 30 minutes à 110°C et dérivés respectivement des sols de silice S2 et S4. Les surfaces ont été vieilles environ trois mois sous atmosphère ambiante, puis rincées 1 minute à l'eau desionisée avant les expériences de photo-hydrophilie. De façon générale, les résultats indiquent que la super-hydrophilie naturelle et persistante des films composites traités à 110°C est photo-régénérable. Toutefois, la photo-régénération est globalement plus lente que celle des films traités à 500°C. Comme discuté précédemment, les films composites traités à 500°C et 110°C se distinguent par une teneur résiduelle en groupement alkoxy dans le cas de ces derniers, et à réactivité égale du sol de silice, la teneur en groupement alkoxy augmente avec la teneur en silice. Lors de l'exposition aux UV, ces groupements peuvent réagir partiellement par photocatalyse avec les porteurs de charge



photo-générés, réduisant ainsi le taux de porteurs de charge disponibles pour décomposer la contamination organique et régénérer la super-hydrophilie. Cet antagonisme va donc se rajouter à l'effet d'écrantage induit par la matrice de silice, comme déjà discuté pour les films traités à 500°C. Il existe donc une teneur optimale en silice permettant une photo-régénération rapide de ces films composites traités à 110°C. Cette teneur n'est que de 20 mol% dans le cas de films S2-X car nous avons vu que ces revêtements présentent encore une quantité notable de groupements alkoxy (figure VII-13b). La photo-régénération d'un film S2-20 nécessite tout de même une exposition UV d'environ 100 minutes, ce qui est considérablement plus long que pour des films traités à 500°C. Dans le cas des films S4-X, la teneur optimale en silice est de 40 mol% en raison d'une plus faible quantité de groupements alkoxy résiduels (figure VII-13c). La photo-régénération dans ce cas ne prend qu'une cinquantaine de minutes, durée qui se rapproche nettement plus de celle mise en évidence pour des films traités à 500°C.



*Figure VII-15: Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps d'exposition aux rayons UV pour les films composites (△) S2-20, (▲) S2-40 et (▽) S2-60 traités à 110°C, ainsi que pour les films références de TiO<sub>2</sub> pur (■) et de silice pure (□) également traités à 110°C. Ces films ont été préalablement vieillis pendant environ 3 mois sous atmosphère ambiante.*



*Figure VII-16: Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps d'exposition aux rayons UV pour les films composites (Δ) S4-20, (▲) S4-40 et (▽) S4-60 traités à 110 °C, ainsi que pour le film de TiO<sub>2</sub> pur (■) également traité à 110 °C. Ces films ont été préalablement vieillis pendant environ 3 mois sous atmosphère ambiante.*

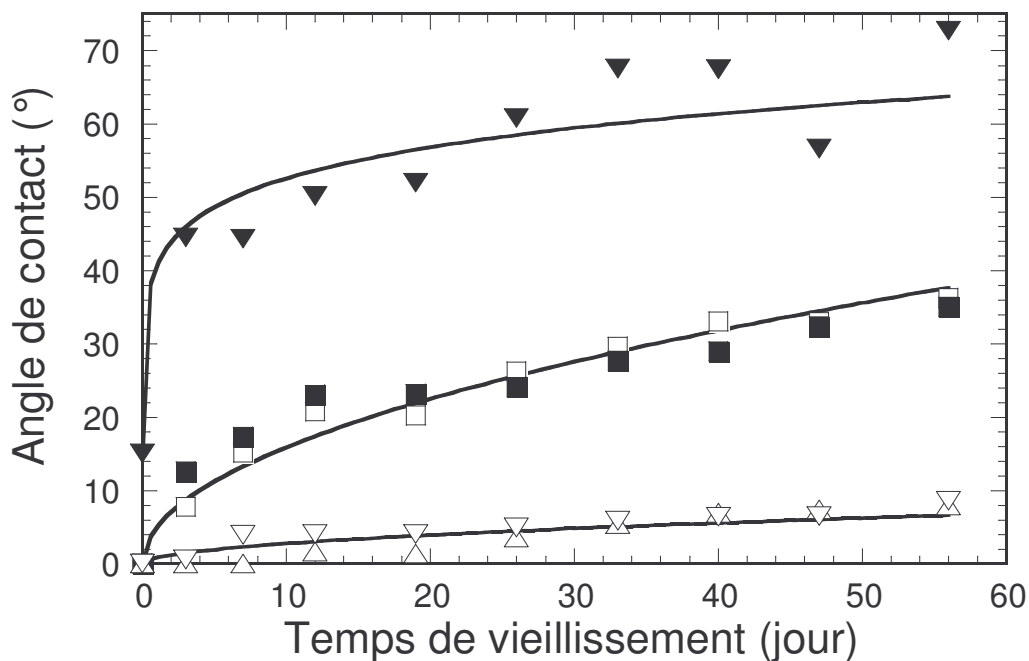
Pour conclure, les films composites traités à 110 °C présentent, dans leur majeure partie, une super-hydrophilie naturelle, persistante et photo-régénérable sous exposition UV. Un optimum de la persistance de la super-hydrophilie et de sa photo-régénération semble être obtenu pour le film S4-40, revêtement dérivé d'un sol de silice peu réactif. Par conséquent, au même titre que les films composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> traités à 500 °C, ces revêtements élaborés à basse température peuvent permettre d'envisager la production de matériaux dont la surface posséderait une nettoyabilité accrue. Cette extrapolation à basse température permet d'imaginer une extension de la gamme d'application des films composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> à des substrats ne supportant pas les traitements à haute température, tels que des polymères ou des tissus textiles. Des applications nouvelles et variées pourraient donc découler de cette approche à basse température.

## VII-5. EXTRAPOLATION À DES SUBSTRATS EN ACIER INOXYDABLE

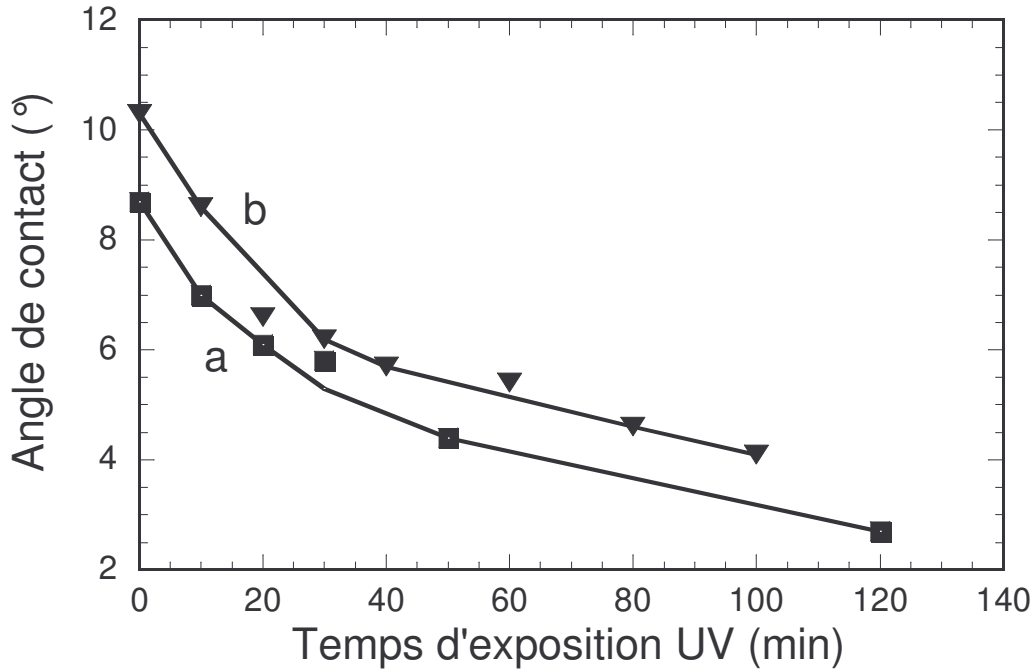
Les travaux de cette thèse ont été en partie financés par Arcelor-Mittal qui souhaiterait, à long terme, fonctionnaliser la surface de ses produits en acier inoxydable par des revêtements 'auto-nettoyants' tels que nos films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Dans le cadre de ce projet, nous avons donc réalisé une étude visant à extrapoler sur un substrat d'acier inoxydable les propriétés du film S4-60, film qui présente les performances optimales en termes de persistance de la super-hydrophilie naturelle et de photo-régénération lorsqu'il est déposé sur silicium puis traité à 500°C. La composition et l'état de surface des substrats d'acier inoxydable utilisés, ainsi que la procédure de préparation de ces substrats, ont été décrites au chapitre II. Nous noterons également que de telles études ont déjà été réalisées lors des travaux antérieurs concernant l'adaptation des films composites S1-X sur des substrats d'acier inoxydable 304 [20,24]. Ces travaux montraient que les films composites, déposés sur acier inoxydable et traités à 500°C, ne présentent aucune super-hydrophilie naturelle et persistante, contrairement aux dépôts réalisés sur silicium. Ce résultat a été attribué à la présence d'oxyde de fer dans les revêtements, accompagnée d'une réduction des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en ions  $\text{Ti}^{3+}$ . En particulier, l'occurrence de fer dans ce système peut avoir lieu via i/ un mécanisme de diffusion des ions ferriques lors du traitement thermique à 500°C, et/ou ii/ une attaque acide de la surface de l'acier inoxydable lors du dépôt en phase liquide par les espèces chlorurés du sol mixte (HCl). Ces espèces sont réputées très nocives pour les aciers inoxydables et peuvent mener à une contamination néfaste du film déposé. Quel que soit le mécanisme mis en jeu, ce problème a pu être résolu par le dépôt préalable d'une couche barrière très dense de silice S1-100 traitée à 500°C et insérée entre le substrat et le film composite fonctionnel. La nécessité d'une telle couche barrière sera de nouveau étudiée dans ce travail.

La figure VII-17 compare les comportements en mouillage des films S1-100 et S4-60 déposés sur silicium et sur acier inoxydable puis traités à 500°C. Dans le cas du film S4-60, nous avons étudié l'effet d'un film barrière de silice pure S1-100 préalablement déposé sur acier inoxydable avant dépôt du revêtement composite, comme mentionné précédemment. La couche barrière de silice et le film composite S4-60 sont traités pendant 2 heures à 500°C après leur dépôt. Les films de silice déposés sur silicium et acier inoxydable présentent les mêmes tendances de mouillage, indiquant certainement une physico-chimie de surface identique et l'absence de contamination de surface par les cations métalliques provenant de l'acier inoxydable. En revanche, la figure VII-17 montre

que les films composites S4-60 déposés sur silicium et sur acier inoxydable, i.e. sans couche de silice barrière, ont des comportements totalement différents. En effet, contrairement au film S4-60 sur silicium dont la super-hydrophilie est naturelle et persistante, celui déposé sur acier inoxydable ne présente aucune super-hydrophilie et atteint même un angle de contact supérieur à 60° après un mois de vieillissement sous atmosphère ambiante. L'aspect inhomogène observé visuellement pour le film composite S4-60 déposé sur acier inoxydable sans couche barrière vient confirmer des problèmes de diffusion de fer et/ou de corrosion de l'acier inoxydable qui peuvent être rencontrés lors des étapes d'élaboration du revêtement. Comme lors des travaux précédents [20,24], un film barrière de silice S1-100 d'une épaisseur de 180 nm (figure VI-8), déposé préalablement sur l'acier inoxydable, permet quant à lui de reproduire sur acier inoxydable une cinétique de mouillage du film S4-60 comparable à celle obtenue pour un tel revêtement déposé sur silicium.



*Figure VII-17: Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps de vieillissement pour des films composites S4-60 déposés sur silicium ( $\Delta$ ), sur acier inoxydable avec une barrière de silice ( $\nabla$ ) et sur acier inoxydable sans barrière de silice ( $\blacktriangledown$ ), et pour des films références de silice pure déposés sur silicium ( $\square$ ) et sur acier inoxydable ( $\blacksquare$ ). Tous les films sont traités à 500 °C pendant deux heures.*



*Figure VII-18: Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps d'exposition aux UV pour des films composites S4-60 déposés sur silicium (■) et sur acier inoxydable avec un film barrière de silice (▼). Ces films ont été préalablement vieillis environ 3 mois sous atmosphère ambiante.*

Par ailleurs, la figure VII-18 décrit des cinétiques de photo-régénération de la super-hydrophilie comparables pour des revêtements S4-60 déposés sur silicium ou sur acier inoxydable avec un film barrière de silice. Les films ont été vieillis environ trois mois dans les conditions ambiantes en absence d'exposition UV avant de réaliser les expériences de photo-régénération. Les légères différences observées entre les deux substrats utilisés ne semblent pas significatives (échelle des ordonnées très dilatée). Pour conclure, l'information essentielle ressortant des figures VII-17 et VII-18 est la possibilité d'extrapoler la super-hydrophilie naturelle, persistante et photo-régénérable des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sur un substrat d'acier inoxydable à l'aide d'une couche barrière de silice déposée entre le film composite et le substrat. Ce résultat permet donc d'entrevoir l'élaboration de revêtements de type 'auto-nettoyant', plus rigoureusement des surfaces à nettoyabilité accrue dont l'entretien est restreint, sur des substrats en acier inoxydable.

## VII-6. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, la mouillabilité des films minces composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  déposé sur silicium et traités à  $500^\circ\text{C}$  a été étudiée en fonction de leurs propriétés morphologiques et physico-chimiques.

Ces revêtements composites présentent une super-hydrophilie naturelle qui persiste pendant une période plus ou moins longue, dépendant des paramètres d'élaboration, en l'absence d'exposition UV. Pour une composition et une réactivité de sol de silice données, il a été montré que la super-hydrophilie peut être maintenue environ 8 semaines dans des conditions naturelles de vieillissement, ce qui représente une optimisation considérable de la persistance de la super-hydrophilie par rapport à celle obtenue dans des travaux antérieurs. Bien que la pollution carbonée de surface soit globalement responsable de la perte de l'hydrophilie superficielle, elle ne peut expliquer les variations observées en fonction des différentes formulations de sols mixtes étudiées et des propriétés morphologiques et physico-chimiques des films. La super-hydrophilie naturelle et persistante des revêtements composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  a donc été discutée en fonction de la morphologie des films et des effets de charge aux interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Alors que les propriétés morphologiques, i.e. la rugosité de surface et la porosité, peuvent influencer les mesures de mouillabilité, de tels paramètres ne peuvent expliquer intrinsèquement les comportements super-hydrophiles des films, ce qui renforce la supposition de possibles effets de charge aux interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Les analyses XPS mettent en évidence des effets d'interface granulaire, mais elles n'aboutissent pas à une conclusion claire concernant les influences respectives de la morphologie et des effets d'interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sur la persistance de la super-hydrophilie des films composites. D'autres méthodes de caractérisation permettant de mieux appréhender les effets de charge aux interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  seront présentées dans le chapitre suivant afin de corréliser la persistance de la super-hydrophilie avec la présence de charges interfaciales. Par ailleurs, la super-hydrophilie naturelle et persistante de ces revêtements composites, une fois celle-ci disparue au cours du vieillissement, est également régénérable à l'aide d'un rinçage à l'eau succint de la surface suivi d'une courte exposition UV. Les cinétiques de photo-régénération ont été discutées en fonction de la composition  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  et de la réactivité du sol de silice utilisé lors de l'élaboration des films. Il apparaît que les revêtements issus du sol de silice peu réactif S4, dont la super-hydrophilie est la plus persistante, présente aussi une cinétique de photo-régénération plus rapide que les films dérivés d'un sol de silice réactif. L'association de cette photo-régénération avec une persistance prolongée de la super-hydrophilie naturelle des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  permet d'envisager des applications de surface présentant une nettoyabilité considérablement accrue. Ces aspects seront discutés au chapitre X. Pour finir, les propriétés des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ont été extrapolées à des approches basse température et à des substrats fonctionnels d'acier inoxydable ouvrant ainsi un large panel d'applications pour ces revêtements.

## RÉFÉRENCES

- [1] S. Permpoon, G. Berthomé, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet, *J. Mater. Sci.* 41(22) (2006) 7650
- [2] D.K. Owens, R.C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science* 13 (1969) 1741
- [3] T. Young, *Philos. Trans. Soc., London*, 95 (1805) 65
- [4] M. Mantel, J.P. Wightman, *Surfaces and Interfaces Analysis* 21 (1994) 595
- [5] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944) 546
- [6] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*, Belin : Collection Echelles, Paris (2002)
- [7] R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988
- [8] J. Bico, C. Tordeux, D. Quéré, *Europhys. Lett.* 55 (2001) 214
- [9] K. Guan, *Surf. Coat. Tech.* 191 (2005) 155
- [10] X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 647
- [11] M.M. Mohamed, T.M. Salama, T. Yamaguchi, *Colloids and surfaces* 207 (2002) 25
- [12] C.U.I. Odenbrand, S.L.T. Anderson, L.A.H. Anderson, J.G.M. Brandin, G. Busca, *J. Catal.* 125 (1990) 541
- [13] X. Gao, I.E. Wachs, *Catalysis Today* 51 (1999) 233
- [14] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, K. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jap* 47 (1974) 1064
- [15] C.I. Contescu, J.A. Schwarz, *Acid-base interactions*. Ed.K.L.Mittal, 2 (2000) 245
- [16] M. Itoh, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.* 35 (1974) 225
- [17] J.R. Sohn, H.J. Jang, *J. Catal.* 132 (1991) 563
- [18] T. Kataoka, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 112 (1988) 66
- [19] Z. Liu, J. Tabora, R.J. Davis, *J. Catal.* 149 (1994) 117
- [20] S. Permpoon, *Thèse INP Grenoble* (2006)

- [21] M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthomé, E. Pernot, J.C. Joud, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181 (2006) 203
- [22] N. Primeau, C. Vautey, M. Langlet, *Thin Solid Films* 310 (1997) 47
- [23] R. J. Gonzales, R. Zallen, H. Berger, *Phys. Rev. B.* 55 (1997) 7014
- [24] S. Permpoon, M. Fallet, G. Berthomé, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 35 (2005) 127





## **Chapitre VIII**

### **Effets de charges superficielles**



Le mouillage des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ne découle probablement pas uniquement de leurs caractéristiques morphologiques ou chimiques. Comme mentionné dans le chapitre précédent, des charges localisées aux interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  pourraient jouer un rôle prépondérant dans l'apparition naturelle des propriétés super-hydrophiles et de leur persistance sans exposition UV. Bien que des effets d'interfaces  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  aient été mis en évidence à l'aide des analyses XPS, celles-ci ne permettent pas de conclure clairement à l'existence de charges localisées aux interfaces. Différentes méthodes de caractérisation, allant de la simple observation de gouttes d'eau jusqu'à un dispositif sophistiqué de mesure de force électrostatique, ont donc été mises en œuvre afin de tenter de mettre en évidence et quantifier des effets de charges. Les premiers résultats obtenus à l'aide de ces méthodes sont présentés dans ce chapitre qui présente un caractère exploratoire.

### VIII-1. RÉPULSION DE GOUTTES D'EAU

Une caractérisation simple, basée sur la méthode de la goutte posée décrite au chapitre III, a tout d'abord été mise en œuvre afin de tenter de visualiser les effets de charge interfaciale à la surface de nos films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Le principe consiste à déposer sur la surface composite deux gouttes d'eau de même volume, environ  $0.5 \mu\text{L}$ , à proximité l'une de l'autre et à suivre leur étalement dans la chambre environnementale saturée en vapeur d'eau. Les gouttes d'eau, filmées par une caméra, s'étalent alors librement à la surface du film. Le suivi de l'étalement est réalisé pendant au moins 5 minutes. Afin de normaliser ce test, les deux gouttes d'eau sont systématiquement déposées à une distance de  $12.5 \text{ mm}$  l'une de l'autre. Les figures VIII-1 et VIII-2 montrent les photographies des gouttes d'eau en fin d'étalement, respectivement pour un film pur de silice S1-100 et pour les films composites S2-X et S4-X, avec des teneurs en silice de 20 et 60 mol%. Ces surfaces ont toutes été étudiées quelques heures après le traitement thermique de 2 heures à  $500^\circ\text{C}$ . En accord avec les observations du chapitre précédent, toutes les surfaces étudiées présentent un caractère super-hydrophile facilement identifiable par un important mouillage de la surface. Les deux gouttes d'eau déposées s'étalent tout d'abord de manière radiale sur la surface étudiée et les pieds de gouttes se rapprochent. Dans le cas du film référence de silice pure, lorsque les pieds de goutte se trouvent à proximité, les deux gouttes coalescent afin de réduire les énergies interfaciales mises en jeu dans le système (figure VIII-1). A l'inverse, dans le cas des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  à interfaces granulaires, les gouttes semblent se repousser quand elles sont suffisamment proches. Elles s'étalent alors dans le sens perpendiculaire à l'axe

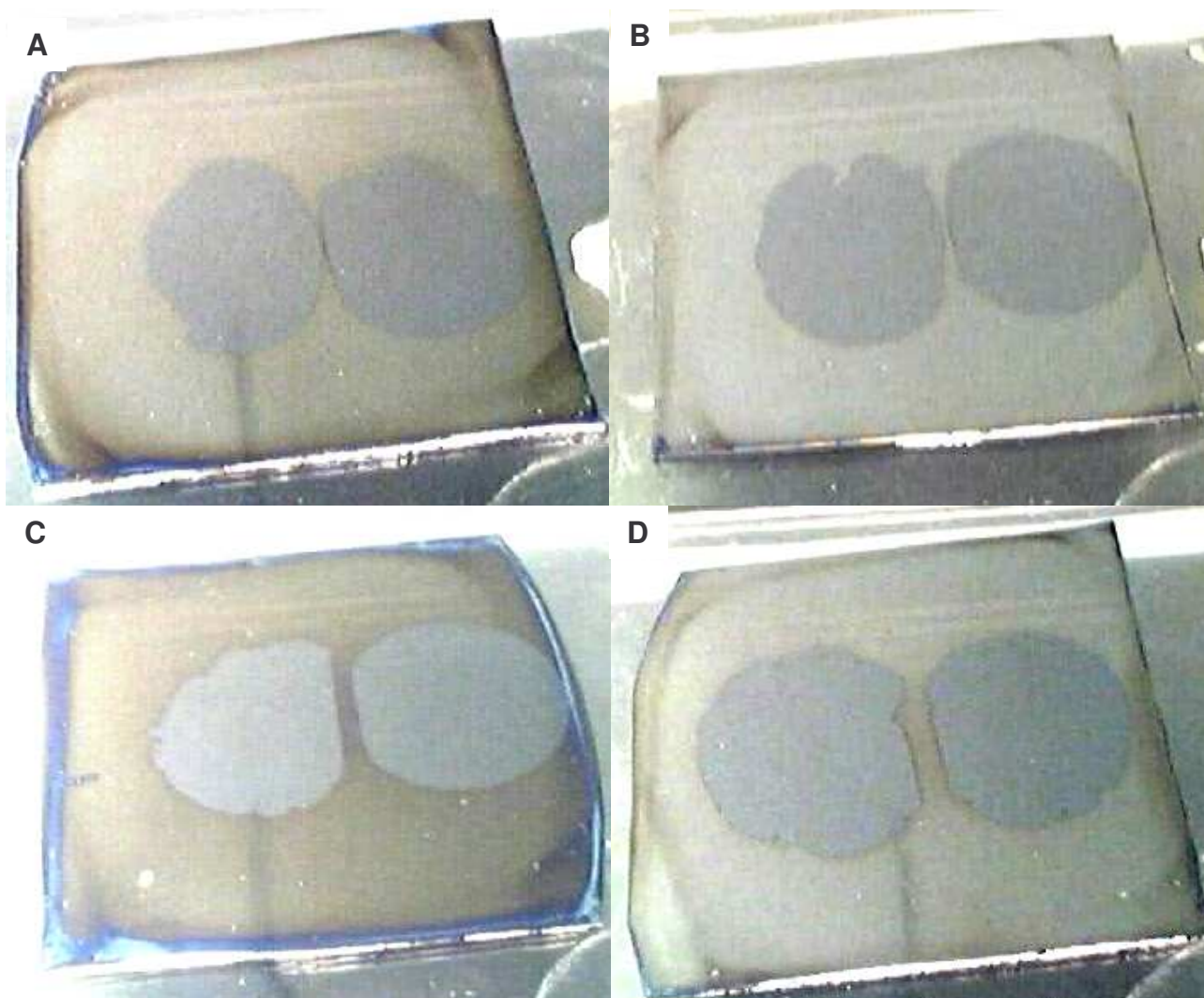
reliant les centres des deux gouttes (figure VIII-2). Cet effet de répulsion, qui est observé pour tous les films composites super-hydrophiles, pourrait exprimer des effets de charge à la surface composite. Ces charges pouvant interagir avec les gouttes d'eau, on pourrait imaginer que les films d'eau à la surface des composites sont suffisamment fins (quelques microns) pour qu'une concentration de charges, de signes opposés aux charges du matériau, se produise au niveau des pieds de gouttes. Cette concentration pourrait alors entraîner des effets de répulsion électrostatique susceptibles de contrecarrer les forces capillaires classiques, ce qui conduit à l'étalement final des gouttes dans le sens transverse.



*Figure VIII-1: Photographie de deux gouttes d'eau étalées sur une surface de silice pure S1-100. Les gouttes d'eau, d'un volume de 0.5  $\mu$ L chacune, sont déposées à une distance de 12.5 mm l'une de l'autre.*

En comparant les figures VIII-2A,B et VIII-2C,D, on remarque que les films S4-X présentent une plus grande distance de répulsion entre les deux gouttes d'eau étalées par rapport à celle mise en évidence pour des films S2-X. Cette plus grande distance semble indiquer que les surfaces S4-X seraient plus chargées que les surfaces S2-X, ce qui est à corréler avec la meilleure super-hydrophilie des films S4-X. De plus, en étudiant l'effet de la teneur en silice (comparaison des figures VIII-2A et C avec les figures VIII-2B et D), il semble que les forces de répulsion soient plus importantes pour une teneur en silice de 60 mol%. Pour résumer, le film S4-60 présentant la meilleure super-hydrophilie conduit à la plus forte répulsion, ce qui suggère une présence maximale en charges de surface. Toutes ces observations semblent ainsi corréler parfaitement l'optimisation de la super-hydrophilie avec une répulsion accrue des gouttes d'eau, i.e. avec une teneur plus importante en charges de surface. Ce test ne permet toutefois pas de quantifier ces

charges. C'est pourquoi d'autres méthodes expérimentales plus sophistiquées sont proposées dans les sections suivantes.



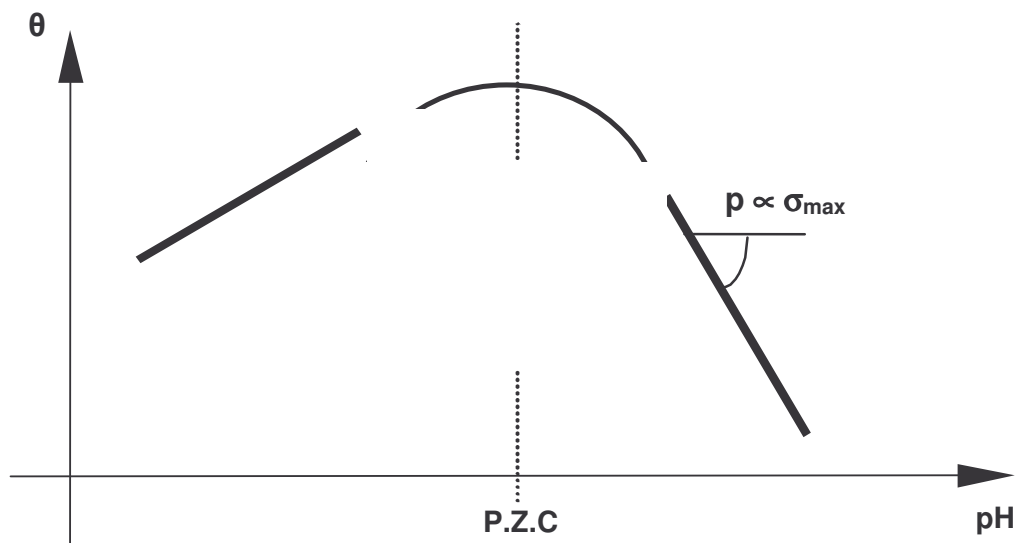
*Figure VIII-2: Photographies de deux gouttes d'eau étalées sur la surface des films composites (A) S2-20, (B) S2-60, (C) S4-20 et (D) S4-60. Les gouttes d'eau, d'un volume de  $0.5 \mu\text{L}$  chacune, sont systématiquement déposées à une distance de 12.5 mm l'une de l'autre.*

## VIII-2. MESURES DE MOUILLABILITÉ À pH VARIABLE

### VIII-2-1. Principe

Une surface d'oxyde métallique ( $\text{MO}_x$ ), immergée dans un électrolyte, présente des groupes hydroxyles M-OH superficielles capables de s'ioniser en groupements  $\text{M-O}^-$  ou  $\text{M-OH}_2^+$  selon l'acidité du liquide environnant et le caractère acido-basique de la surface. Ces complexes

confèrent alors à la surface une charge globale  $\sigma$  qui génère l'adsorption de nouvelles espèces chargées présentes en solution. Ces espèces chargées peuvent par exemple provenir de la dissociation moléculaire de l'eau en ions  $H^+$  et  $OH^-$ . L'eau est ainsi utilisée comme un révélateur du caractère acido-basique de la surface et engendre une charge globale de surface négative, positive, ou nulle, liée à l'ionisation des sites hydroxyles. Dans le cas de nos films composites, outre les sites hydroxyles, des charges additionnelles, supposées localisées aux interfaces granulaires  $TiO_2-SiO_2$ , pourraient également participer à l'adsorption de ces espèces chargées présentes en solution. Cette adsorption entraînerait alors une modification de l'énergie interfaciale solide-liquide, i.e. de la valeur de l'angle de contact d'une goutte déposée. La méthode de caractérisation que nous avons utilisée consiste alors à faire varier le pH de gouttes d'eau déposées et à suivre l'évolution de leur angle de contact qui signe ainsi la réponse acido-basique de la surface oxyde [1-3].



*Figure VIII-3: Détermination du point de charge nulle et de la charge maximale de surface  $\sigma_{max}$  à partir d'une courbe  $\theta = f(pH)$ .*

La modélisation chimique et électrique de l'interface oxyde-solution permet de prévoir quantitativement les variations de la tension interfaciale solide-liquide et donc les variations d'angle de contact de l'eau  $\theta$  en fonction du pH [3]. A partir d'une série d'angles de contact de gouttes d'eau mesurés à différents pH, il est alors possible de déterminer le point de charge nulle (PZC) d'un matériau ainsi que la charge maximale admissible en surface. Une évolution parabolique de la courbe  $\theta = f(pH)$  est prévue dans le cas général des oxydes amphotères au voisinage du PZC.

Le point de charge nulle de la surface est ainsi évalué comme le pH correspondant au maximum de la courbe obtenue. En ce point, la charge de surface est nulle et la variation de l'énergie interfaciale solide-liquide également, i.e. la tangente à la courbe est horizontale. En revanche, loin du PZC, la charge de surface peut atteindre une valeur maximale  $\sigma_{\max}$  directement proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe  $\theta = f(\text{pH})$ . Lorsque la pente est négative, la charge superficielle est également négative et inversement. La figure VIII-3 indique comment à partir d'une telle courbe, il est possible de déterminer les propriétés acido-basiques de surface, i.e. le point de charge nulle et la charge maximale  $\sigma_{\max}$  [1-3].

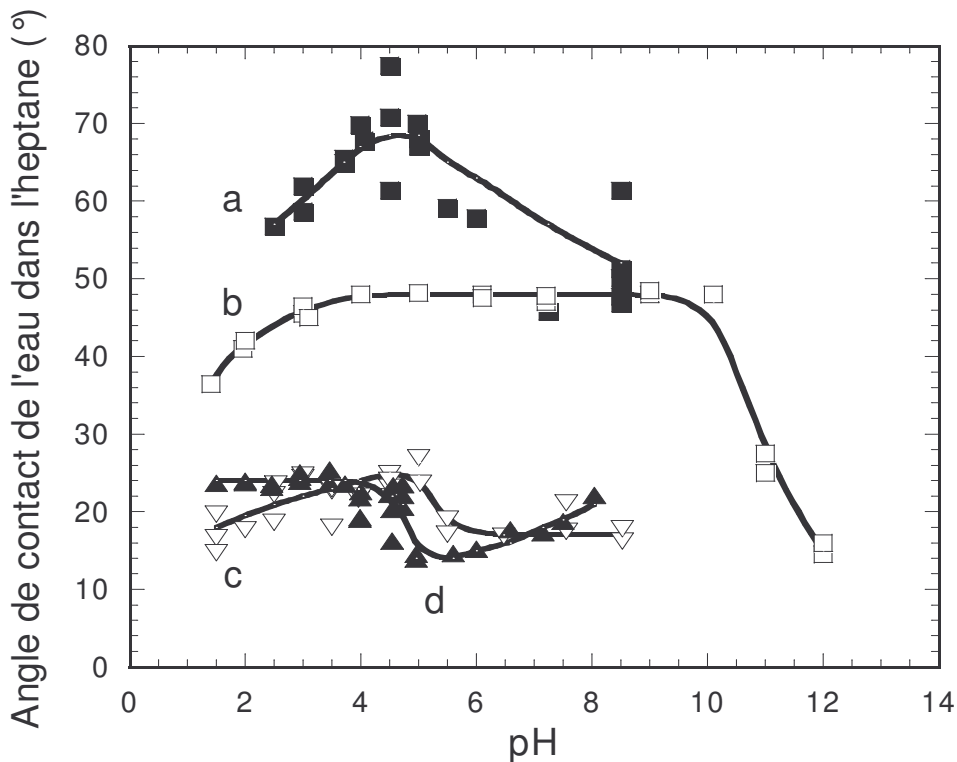
Dans cette étude, les évolutions  $\theta = f(\text{pH})$  ont été mesurées pour des films références de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  purs et pour des films composites S2-40 et S2-60, tous traités thermiquement à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. De plus, tous les revêtements sont préalablement nettoyés de leur contamination carbonée à l'aide d'un traitement plasma argon (50 W, 10 min) [4]. Etant donné la forte hydrophilie de nos revêtements composites, les mesures d'angles de contact de l'eau à pH variable ont été effectuées par la méthode de la goutte posée dans une configuration à deux liquides dans l'heptane, telle qu'elle a été décrite au chapitre III, afin d'éviter toute adsorption d'eau en avant du pied de goutte et favoriser l'observation des variations d'angle de contact. Les surfaces sont immergées dans l'heptane deux heures avant les mesures afin de stabiliser l'interface oxyde-heptane et de travailler dans un système à l'équilibre. Par ailleurs, le pH des gouttes d'eau est ajusté par addition d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pour atteindre respectivement des pH acides ou basiques.

### VIII-2-2. Résultats et discussion

La figure VIII-4 illustre les courbes  $\theta = f(\text{pH})$  dans une configuration à deux liquides dans l'heptane pour les surfaces testées. En observant ces courbes globalement, on remarque tout d'abord qu'à tout pH les valeurs d'angle de contact diminuent dans l'ordre  $\text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 \gg \text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Ces observations se corrélaient ainsi aux variations d'hydrophilie mesurées sur des films vieillis pendant 8 semaines (figure VII-4). D'après les considérations précédentes, l'allure des courbes  $\theta = f(\text{pH})$  peut nous renseigner sur les propriétés acido-basiques des revêtements étudiés via le point de charge nulle et la pente des courbes. Ainsi, un film  $\text{TiO}_2$  présente un angle de contact maximum pour un pH de l'ordre de 5, indiquant un PZC proche des valeurs généralement mentionnées pour le  $\text{TiO}_2$  (PZC de l'ordre de 5 à 6) [5,6]. A l'inverse, la courbe  $\theta = f(\text{pH})$  de la silice ne semble pas



présenter de maximum marqué pour un pH proche de 2-3, i.e. la valeur du PZC généralement mentionnée pour la silice [5,6]. Toutefois, l'allure de la courbe est similaire à celle obtenue lors d'études antérieures menées au laboratoire SIMAP [3]. Le large plateau observé pour des pH variant de 3 à 10 apparaît en fait en accord avec les données de la littérature montrant que la silice présente peu de sites acides [7,8]. La chute brutale observée à fort pH n'est pas forcément due au caractère acido-basique de la silice, mais plutôt à la solubilité de ce matériau dans l'eau en conditions fortement basiques, et donc à son évolution chimique [9].



*Figure VIII-4: Courbes  $\theta = f(pH)$  dans une configuration à deux liquides dans l'heptane pour les surfaces (a)  $TiO_2$ , (b)  $SiO_2$ , (c) S2-40 et (d) S2-60. Les surfaces ont été préalablement nettoyées de leur contamination carbonée à l'aide d'un traitement plasma argon.*

Les courbes des films composites, selon leur composition  $TiO_2$ - $SiO_2$ , devraient montrer un comportement intermédiaire à celui des films purs de  $TiO_2$  et  $SiO_2$ , ce qui, comme nous l'avons déjà indiqué, n'est pas observé quelle que soit la valeur du pH. La littérature mentionne que les composites massifs  $TiO_2$ - $SiO_2$  possèdent une acidité accrue via la création de nombreux sites acides de Lewis (site accepteur d'électrons) ou de Bronsted (site capable de céder un proton) [7,8,10,11]. Ces sites, dont les modèles décrits dans la littérature prévoient qu'ils se localisent aux interfaces granulaires  $TiO_2$ - $SiO_2$  des matériaux composites, pourrait alors favoriser le mouillage de

nos films composites, quel que soit le pH de la goutte d'eau. Dans le cas des films S2-40 et S2-60, qui présentent une composition  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  pour laquelle une logique d'effet interfacial permet d'anticiper une acidité maximale, conformément à ce qui est mentionné pour des composites massifs [10], les courbes  $\theta = f(\text{pH})$  montrent des ruptures de pente brutales autour d'un pH de 5. Comme mentionné précédemment, ces fortes pentes pourraient être synonymes de charges négatives présentes en forte quantité en surface de ces deux revêtements. L'apparition d'une pente plus ou moins marquée, observée pour les échantillons S2-40 et S2-60 pour des pH suffisamment éloignés de la valeur 5, n'a pour le moment par été clairement expliquée.

En conclusion, la méthode expérimentale basée sur le suivi de l'angle de contact de l'eau déposée sur une surface en fonction du pH montre des comportements fortement différents pour les surfaces composites par rapport à ceux des surfaces pures de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ . De plus, cette méthode semble indiquer des évolutions de comportement corrélables aux tendances d'hydrophilie mesurées à l'air. En particulier, l'interprétation des premiers résultats semble indiquer une présence maximale de charges superficielles, en particulier négative, pour les films composites. Les interprétations de ces courbes restent toutefois assez compliquées. Elles nécessitent des études complémentaires afin de renforcer les conclusions. Par exemple, ce genre de caractérisation devrait être appliquée aux films composites S4-X, dont le caractère super-hydrophile est encore plus prononcé.

### **VIII-3. MESURES DE FORCES SUPERFICIELLES PAR AFM EN MILIEU AQUEUX**

#### **VIII-3-1. Principe**

Comme mentionné précédemment, les surfaces oxydes immergées dans une solution aqueuse sont généralement chargées électriquement en raison de la dissociation acido-basique des groupes hydroxyles de surface, favorisant ainsi l'adsorption supplémentaire d'espèces chargées. Dans le cas de nos films composites, des charges localisées aux interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  pourraient également participer à ce phénomène. En mesurant localement les interactions entre deux surfaces oxydes en milieu aqueux, il est possible de remonter à une quantification des charges de surface du matériau étudié [3,12]. La première mise en oeuvre de cette idée revient à Israelachvili qui a développé un dispositif appelé Surface Force Apparatus [12]. Depuis, l'essor de

la microscopie à force atomique (AFM) a permis par sa souplesse d'utilisation le développement de nombreux travaux similaires [13-19].

La technique AFM, telle qu'elle est décrite au chapitre II, permet d'étudier la topographie d'une surface en mesurant les variations de hauteurs  $Z$ , via les déflexions du levier où est fixée la pointe, lors de déplacements en  $X$  et en  $Y$  sur la surface. Pour mesurer des effets de charge en milieu aqueux, le dispositif AFM est également équipé d'un système de mesure de force dans lequel les positions  $X$  et  $Y$  sont fixées. Le principe repose sur les variations de force entre une surface et la pointe AFM lors de l'approche progressive de l'échantillon vers la pointe [14,20-22]. L'échantillon est ainsi déplacé uniquement selon l'axe  $Z$ . Initialement, le levier est à l'équilibre loin de la surface, dans une configuration où l'on suppose les forces d'interaction entre le substrat et la pointe nulles. Lors du rapprochement pointe-surface, le levier fléchit vers la surface sous l'effet de forces attractives ou est repoussé de la surface s'il s'agit de force répulsives. A la fin de cette approche, la pointe est en contact avec la surface et la déflexion du levier devient proportionnelle à sa constante de raideur. L'apparition de ce régime linéaire permet de calibrer la distance initiale pointe-surface selon la procédure classique de Ducker [16]. Ainsi, réaliser une courbe de force revient à représenter sous forme d'un graphe la déflexion du levier, proportionnelle à la force d'interaction entre pointe et substrat, en fonction de la distance pointe-surface. La courbe obtenue fournit alors des informations concernant l'intensité et la nature des forces impliquées, par exemple des forces électrostatiques engendrées par la présence d'espèces superficielles chargées ou des forces de Van der Waals.

Les interactions entre deux surfaces oxydes séparées par un électrolyte obéissent généralement à la théorie classique Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO). La théorie DLVO est basée sur le fait que deux surfaces oxydes dans un électrolyte subissent uniquement deux types de force, les forces électrostatiques et les forces de type Van Der Waals. Ces forces présentent une nature et une intensité différente selon la distance de séparation pointe-surface. Ainsi, les interactions électrostatiques dues à la présence de charges adsorbées dominant à longue distance (quelques dizaines de nanomètres). Pour des distances plus faibles, viennent s'ajouter les forces dispersives de Van Der Waals. Dans notre cas, où nous nous intéressons en particulier aux charges du matériau susceptibles d'influencer l'adsorption superficielle d'espèces chargées, l'étude se consacre essentiellement à la mise en évidence de forces électrostatiques. En adaptant l'approche DLVO à une configuration sphère-plan, grâce à l'approximation de Derjaguin, il est possible de

mesurer l'interaction d'origine électrostatique entre une sphère de rayon  $R$  et un plan en milieu aqueux, en fonction de la distance  $D$  les séparant [15,23]. Nous obtenons alors la relation simplifiée VIII-1 appliquée au cas de la microscopie à force atomique reliant la force électrostatique  $F_{\text{élec}}$  aux permittivités relatives de l'électrolyte  $\epsilon$  et absolue du vide  $\epsilon_0$ , à la longueur de Debye  $\lambda_D$ , ainsi qu'aux charges de surface du substrat  $\sigma_s$  et de la pointe-sonde  $\sigma_p$  [17].

$$F_{\text{élec}} = \frac{4 \pi \lambda_D R}{\epsilon \epsilon_0} \cdot \sigma_p \cdot \sigma_s \cdot e^{-\frac{D}{\lambda_D}} \quad (\text{VIII-1})$$

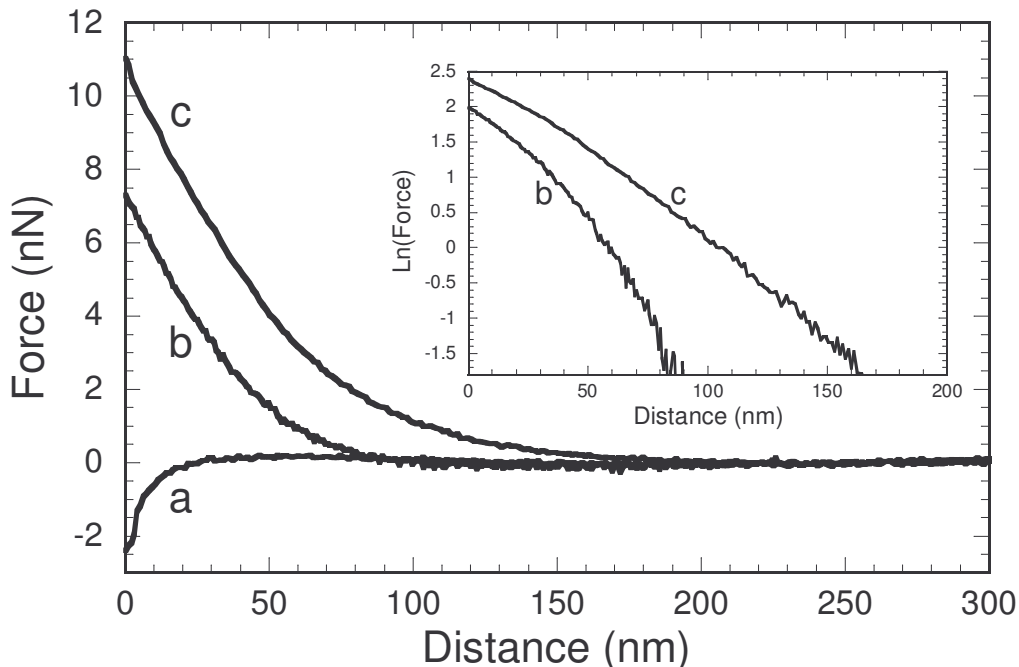
Ainsi, lorsque l'essentiel de l'interaction pointe-surface est d'origine électrostatique, il est théoriquement possible de quantifier les charges de surface des deux oxydes en effectuant une minimisation numérique des courbes de force obtenues à l'aide de la relation VIII-1. Néanmoins, il est important de vérifier que les forces de Van Der Waals ne perturbent en rien cette modélisation.

Au cours de ce travail, cette approche expérimentale a fait l'objet de premiers tests préliminaires réalisés, via une collaboration avec la société Ugitech, sur des revêtements de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  purs et sur un composite S4-60, tous traités pendant 2 heures à  $500^\circ\text{C}$ . Un microscope Autoprobe CP (Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA, USA) muni d'une cellule liquide a été utilisé pour mesurer les courbes force-distance. Chaque substrat a été préalablement nettoyé de sa contamination carbonée à l'aide d'un traitement plasma argon (50 W, 10 min) [4], puis monté sur le dispositif. Le levier, sur lequel est fixée une pointe en silice pure d'un diamètre de  $20 \mu\text{m}$  (montage commercialisé par la société Novascan, USA), est attaché à la platine d'approche puis immergé par application d'une goutte pendante contenant l'électrolyte. Dans cette étude, l'électrolyte est de l'eau desionisée dont le pH naturel est d'environ 5.7. L'ensemble platine-sonde s'approche alors de la surface jusqu'à ce que le ménisque du liquide atteigne le substrat et l'immerge localement. Dès lors, l'approche du substrat vers la pointe peut avoir lieu. Les données recueillies sont alors enregistrées puis traitées en termes de courbes force-distance.

### VIII-3-2. Résultats et discussion

La figure VIII-5 illustre les courbes de force représentant les interactions entre une pointe de silice et les trois surfaces testées. Nous remarquons tout d'abord que, pour le film de  $\text{TiO}_2$ , la courbe de force montre une allure tout à fait différente de celles obtenues pour les surfaces  $\text{SiO}_2$  et S4-60. En

effet, alors que les courbes des films  $\text{SiO}_2$  et S4-60 décrivent des interactions répulsives à longue distance, donc de nature électrostatique, signant la présence d'espèces chargées adsorbées à la surface des revêtements, le film de  $\text{TiO}_2$  présente des interactions électrostatiques négligeables. Seule une interaction attractive à courte distance, de type Van Der Waals, peut être observée. La présence d'espèces chargées en surface du  $\text{TiO}_2$  semble donc négligeable, ce qui résulte probablement d'un pH de l'électrolyte proche de celui du PZC du  $\text{TiO}_2$ . A l'inverse, dans le cas des films  $\text{SiO}_2$  et S4-60, la force semble suivre une augmentation de type exponentiel en fonction de la réduction de distance pointe-surface. L'exploitation de ces courbes pourrait alors nous permettre d'estimer les charges superficielles de ces deux surfaces. Cependant, la représentation des courbes de force en mode logarithmique indique que la force ne varie pas de façon rigoureusement exponentielle pour ces deux surfaces (insert de la figure VIII-5), comme le prévoit la relation VIII-1. Nous en concluons que cette relation est peut être trop simplifiée pour être adaptée à notre système. Ainsi, la quantification des charges superficielles nécessiterait des études complémentaires faisant intervenir des outils numériques. Ces études n'ont pu être réalisées car les expériences présentées dans ce chapitre ont été menées en toute fin de thèse.



*Figure VIII-5: Courbes de force obtenues pour des surfaces (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{SiO}_2$  et (c) S4-60. Les surfaces ont été préalablement nettoyées de leur contamination carbonée à l'aide d'un traitement plasma argon. L'insert est une représentation logarithmique de ces courbes de forces pour les surfaces (b)  $\text{SiO}_2$  et (c) S4-60.*

Les courbes de forces des films  $\text{SiO}_2$  et S4-60 peuvent toutefois être discutées de façon qualitative. En comparant les distances pointe-surface à partir desquelles les interactions électrostatiques sont perceptibles, on remarque que la surface et la pointe se repoussent à partir d'une distance seuil d'environ 80 nm dans le cas du film  $\text{SiO}_2$  et 180 nm pour le revêtement S4-60. De plus, pour une distance pointe-surface fixée, l'intensité des forces mesurées est systématiquement plus forte dans le cas du film composite. Ainsi, nous pouvons conclure que le film composite induit une répulsion électrostatique nettement plus marquée que celle induite par le film de silice pure. Cette observation va dans le sens des résultats présentés dans les sections précédentes et semble confirmer une plus grande adsorption d'espèces chargées, provenant de l'électrolyte, sur la surface composite. L'adsorption d'espèces chargées pourrait être induite i/ par une quantité accrue de groupements hydroxyles à la surface, qui se dissocieraient au contact de l'électrolyte, et/ou ii/ par la participation de charges intrinsèquement présentes à la surface composite  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . S'il n'est pour le moment pas possible de trancher entre ces deux hypothèses, l'une et l'autre semblent en accord avec l'existence de sites acides de Lewis ou de Bronsted, conformément à ce que la littérature mentionne pour des composites massifs  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  [7,8,10,11].

En conclusion, cette technique de mesure de force superficielle a mis en évidence des interactions électrostatiques particulièrement intenses dans le cas d'un film composite S4-60, ce qui est ici encore à corrélérer au caractère super-hydrophile marqué d'un tel film. Les mécanismes induisant ces interactions ne sont pas encore clairement compris. A terme, il semble toutefois réaliste d'envisager une quantification des charges présentes en surface des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , si celles-ci participent effectivement aux mécanismes d'interaction électrostatique. Dans tous les cas, cette approche prometteuse requiert des expériences complémentaires afin de progresser dans l'interprétation des courbes de force.

#### VIII-4. CONCLUSIONS

Une approche simple a tout d'abord mis visuellement en évidence des effets de répulsion électrostatique entre deux gouttes d'eau lorsque celles-ci sont déposées sur des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Des charges, que nous supposons localisées aux interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  et présentes en surface des films composites, pourraient être responsables de ces effets de répulsion. De plus, la répulsion entre les gouttes d'eau apparaît d'autant plus forte que le caractère

super-hydrophile des revêtements étudiés est marqué. Dans le but d'affiner l'interprétation de ces effets de répulsion, des méthodes de caractérisations complémentaires ont ensuite été mises en œuvre. Ainsi, des mesures de mouillabilité à pH variable et des mesures de forces superficielles par AFM en milieu aqueux ont été réalisées sur des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  et comparées aux comportements des films purs de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ . Les premiers résultats obtenus via ces deux méthodes sont prometteurs puisqu'ils confirment des effets de charge superficielle exacerbés dans le cas des films composites. Bien que de nouvelles expériences mettant en œuvre ces deux méthodes soient nécessaires afin de progresser dans l'interprétation des comportements observés, il apparaît que les effets de charge exacerbés corréleront remarquablement le caractère super-hydrophile marqué des films composites, ce qui semble confirmer les hypothèses qui ont guidé ce travail de thèse concernant l'origine de la super-hydrophilie des films composites. Il est toutefois à noter que la mise en œuvre de caractérisations macroscopiques ou de mesures par AFM, dont la résolution spatiale est limitée du fait de la dimension de la pointe de silice, ne permet toujours pas d'affirmer que les charges à l'origine de la super-hydrophilie sont, comme nous le supposons, effectivement localisées aux interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Etant donné la dimension submicronique des régions  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  constituant les films composites, la mise en évidence de la localisation des charges nécessiterait des méthodes de caractérisation à très haute résolution spatiale.

## RÉFÉRENCES

- [1] J.C. Joud, C. Vittoz, M. Mantel, European Adhesion Conference, Cambridge UK, (1996) 187
- [2] C. Vittoz, M. Mantel, J.C. Joud, Journal of Adhesion 67(1-4) (1998) 347
- [3] P.E. Dubois, Thèse INP Grenoble (2000)
- [4] C. Vittoz, Thèse INP Grenoble (1997)
- [5] D.A. Sverjensky, Geochim. Cosmochim. Acta 58(14) (1994) 3123
- [6] H.A. Al-Abadleh, V.H. Grassian, Surface Science Reports 52(3-4) (2003) 63
- [7] Z. Liu, J. Tabora, R.J. Davis, J. Catal. 149 (1994) 117
- [8] X. Gao, I.E. Wachs, Catalysis Today 51 (1999) 233
- [9] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, San Diego (1990)
- [10] M. Itoh, H. Hattori, K. Tanabe, J. Catal. 35 (1974) 225
- [11] T. Kataoka, J.A. Dumesic, J. Catal. 112 (1988) 66
- [12] J.N. Israelachvili, Intermolecular & surface forces 2nd edition, Academic Press, London (1992)
- [13] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Physical Review Letters 56(9) (1986)
- [14] A.L. Weisenhorn, P.K. Hansma, T.R. Albrecht, C.F. Quate, Applied Physics Letters 54(26) (1989) 2651
- [15] H.J. Butt, Biophysical Journal 60 (1991) 777
- [16] W.A. Ducker, T.J. Senden, R.M. Pashley, Langmuir 8 (1992) 1831
- [17] X.Y. Lin, F. Creuzet, H. Arribart, Journal of Physical Chemistry 97(28) (1993) 7272
- [18] I. Larson, C.J. Drummond, D.Y.C. Chan, F.Grieser, Journal of Physical Chemistry 99 (1995) 2114
- [19] T. Arai, A. Daisuke, Y. Okabe, M. Fujihira, Thin Solid Films 273, (1996) 322



- [20] N.A. Burnham, R.J. Colton, *Journal of Vacuum Science Technology A* 7(4) (1989) 2906
- [21] N.A. Burnham, R.J. Colton, *Journal of Vacuum Science Technology A* 9(4) (1991) 2548
- [22] A.L. Weisenhorn, P. Maivald, H.J. Butt, P.K. Hansma, *Physical Review B* 45(19) (1992) 11226
- [23] V.A. Parsegian, D. Gingel, *Biophysical Journal* 12 (1972) 1192

## **Chapitre IX**

# **Propriétés hydrophiles et lipophiles de revêtements sol-gel**

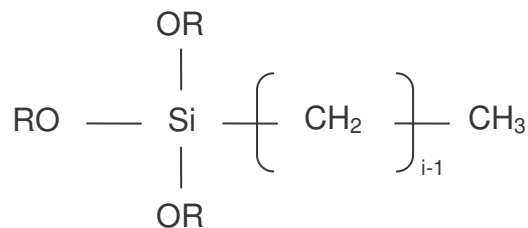


Dans l'optique d'étudier des surfaces à nettoyabilité accrue, il est en particulier important de connaître leur affinité pour la matière grasseuse, en d'autres termes leur lipophilie, en tant que composé encrassant modèle. Ce chapitre est donc consacré à l'étude du parallèle hydrophilie-lipophilie de différents revêtements déposés par voie sol-gel. Nous nous sommes ainsi intéressés à des revêtements hybrides organiques-inorganiques comme échantillons modèles. Ce type de revêtement peut être obtenu par voie sol-gel en utilisant un précurseur alkoxyde de silicium dans lequel un ou plusieurs radicaux alkoxydes sont substitués par un nombre égal de radicaux organiques non réactifs par voie sol-gel. Il en résulte un film hybride constitué d'une matrice inorganique dans laquelle sont stabilisés des radicaux organiques. Le protocole d'élaboration de films hybrides organiques-inorganiques est présenté dans une première partie. Leur mouillabilité à l'eau et à l'huile est ensuite discutée en fonction de leur morphologie et chimie de surface. Les angles de contact de l'huile ont été mesurés avec une huile minérale ultra-pure utilisée pour des applications médicales (Nujol, Schering-Plough). Cette huile a été choisie pour ce travail car elle est composée uniquement d'hydrocarbures, i.e. d'espèces à liaisons C-H. Par conséquent, sa tension superficielle possède une composante dispersive unique d'environ  $30 \text{ mJ/m}^2$  [1,2]. Dans une dernière partie, cette étude sera extrapolée au comportement des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Les différents systèmes étudiés seront alors comparés afin de comprendre en quoi les films composites peuvent permettre d'envisager une nettoyabilité accrue de surface.

### **IX-1. PROTOCOLE D'ÉLABORATION DES FILMS HYBRIDES**

Les films hybrides organiques-inorganiques ont été déposés à partir de solutions mixtes d'alkoxyde de titane et d'alkoxyde de silicium hybride. Nous avons étudié trois précurseurs alkoxydes de silicium hybrides nommés  $\text{C}_i$ , où  $i$  correspond au nombre d'atomes de carbone constituant les chaînes alkyles liées à l'atome de silicium dans la formule du précurseur (figure IX-1). Ces trois précurseurs sont le méthyltriéthoxysilane ( $\text{C}_1$ ), l'octyltriéthoxysilane ( $\text{C}_8$ ) et l'héxadécyltriméthoxysilane ( $\text{C}_{16}$ ). Comme nous le verrons par la suite, la longueur des chaînes alkyles liées à l'atome de silicium détermine le caractère hydrophobe des films hybrides résultant. Par ailleurs, une solution mère (MS) polymérique d'alkoxyde de titane, identique à celle utilisée pour la préparation de la suspension cristalline (CS) exposée au chapitre V, a été utilisée. Pour mémoire, on rappellera que la concentration en TIPT (tétraisopropyl orthotitanate) dans cette solution MS est de  $0.4\text{M}$  et sa composition molaire  $\text{TIPT}/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$  est  $1/0.82/0.13$ . La solution est vieillie pendant 2 jours à température ambiante avant emploi. La solution MS a été utilisée pour

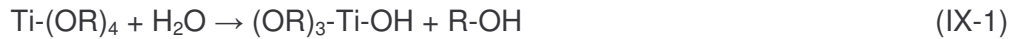
activer la réactivité sol-gel de la solution mixte à base de précurseur Ci. En effet, les précurseurs alkoxydes hybrides présentent traditionnellement une faible réactivité sol-gel qui provoque souvent un démouillage du film lors de la transformation liquide-solide post-dépôt. Cette faible réactivité est généralement due à l'encombrement stérique des groupements organiques (en particulier dans le cas des précurseurs C8 et C16), lequel s'oppose à la condensation de ces précurseurs lors de la réaction sol-gel. Une solution visant à contourner ce problème consiste à ajouter un précurseur alkoxyde fortement réactif dans le sol hybride, tel que le TIPT. Ce précurseur va réagir par hétérocondensation avec le précurseur alkoxyde hybride et permet ainsi d'empêcher le démouillage post-dépôt. Le sol polymérique dérivé du précurseur C1 a été préalablement hydrolysé en mélangeant ce précurseur avec de l'eau millipore, de l'acide chlorhydrique et de l'éthanol absolu comme solvant. La concentration en C1 dans la solution est fixée à 0.4M (égale à la concentration en TIPT dans la solution MS) et la composition molaire C1/H<sub>2</sub>O/HCl est 1/4/0.1. En revanche, les précurseurs C8 et C16 ne peuvent être préalablement hydrolysés car leur grande hydrophobie mène à une solution trouble et biphasée lorsqu'ils sont dilués en milieu aqueux. Pour finir, la préparation dérivée du précurseur C1 et les précurseurs C8 et C16 purs sont mélangés avec la solution MS afin d'obtenir des solutions mixtes à teneur variable en précurseur Ci. Notons que ce protocole implique que la concentration totale des sols mixtes dérivés des précurseurs C8 et C16, dont les concentrations à l'état pur sont respectivement de 3.05M et 2.18M, augmente continûment avec une quantité croissante en précurseur de silicium dans la solution.



*Figure IX-1: Formule générique d'un précurseur alkoxyde de silicium hybride Ci dont la chaîne alkyle comporte i atomes de carbone. R est un groupement éthyle pour les précurseurs C1 et C8, et méthyle dans le cas du C16.*

Les sols mixtes sont alors agités pendant 30 minutes avant dépôt. Ils sont ensuite étalés à température ambiante sur des wafers de silicium (100) par spin-coating (300 µL de sol, vitesse de rotation de 3000 rpm). Avant chaque dépôt, les substrats sont nettoyés à l'éthanol puis séchés à l'air pur. Pendant le dépôt à température ambiante, le solvant s'évapore et les précurseurs

alkoxydes de silicium et de titane réagissent entre eux pour former des films hybrides organiques-inorganiques [3,4]. Comme cela a été résumé de façon générale au chapitre II, en présence d'eau, les groupements alkoxy du TIPT et des précurseurs de silicium s'hydrolysent partiellement selon les réactions simplifiées IX-1 et IX-2 :



où R correspond à un groupement propyle du TIPT, R' un groupement éthyle ou méthyle du précurseur Ci et R'' un groupement méthyle, octyle ou hétéradécyle respectivement pour les précurseurs C1, C8 et C16. Ensuite, les groupes hydrolysés peuvent réagir par hétéro-condensation (ou condensation) pour former des liaisons pontantes Ti-O-Si (ou Ti-O-Ti et Si-O-Si). En particulier, les liaisons Ti-O-Si sont formées suivant les réactions d'hétéro-condensation IX-3a et IX-3b :



La réaction IX-3a prédomine pour des sols à forte teneur en eau (cas des sols mixtes à forte teneur en C1) alors que la réaction IX-3b est favorisée pour des sols déficitaires en eau (cas des sols mixtes à base de précurseur C8 et C16). Dans les deux cas, c'est la teneur en groupements hydroxyles formés dans les réactions IX-1 et IX-2 qui conditionne les réactions de condensation et d'hétéro-condensation.

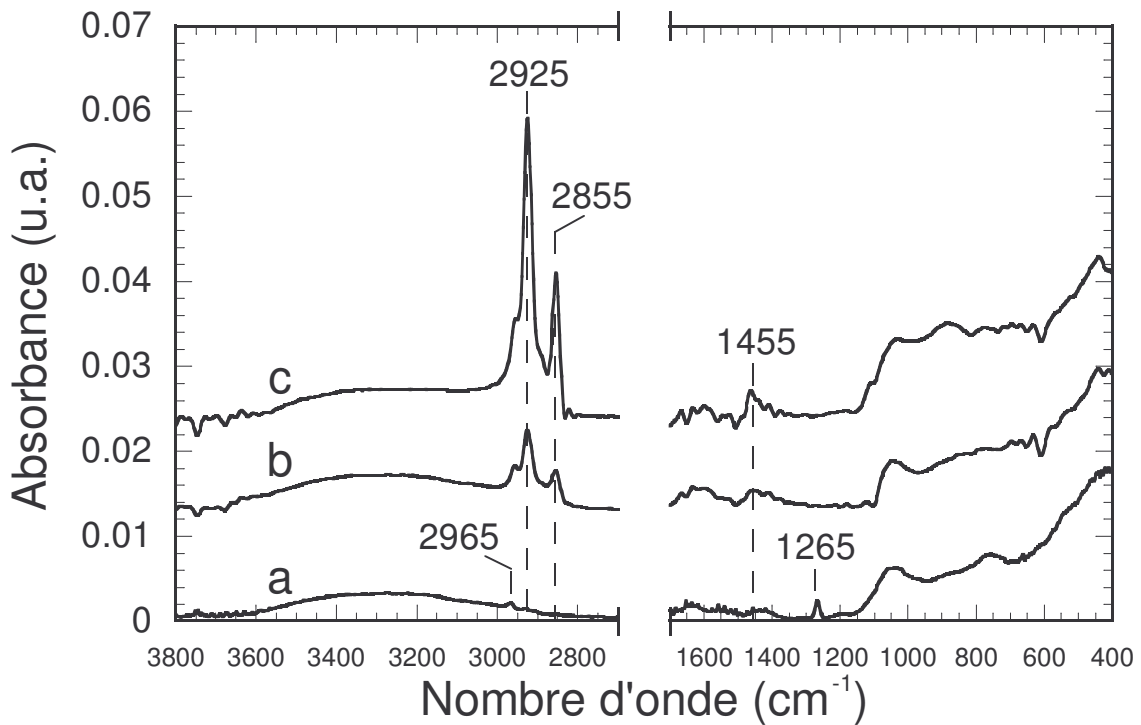
Après dépôt, les revêtements hybrides sont traités à 110°C pendant 30 minutes. Ce traitement permet de stabiliser chimiquement le revêtement hybride sans pour autant décomposer les radicaux alkyles. Le traitement thermique est effectué sous air et les échantillons sont directement introduits dans un four préchauffé. Après traitement, les échantillons sont refroidis dans les conditions ambiantes (température, hygrométrie). Les épaisseurs des revêtements hybrides étudiés ci-après varient entre 50 et 100 nm en fonction de la composition du sol mixte. Ces variations d'épaisseur sont essentiellement liées aux différences de concentration des sols,

notamment dans le cas des sols mixtes dérivés des précurseurs C8 et C16 comme mentionné précédemment. Elles peuvent aussi être induites par des modifications de rhéologie des sols mixtes, en relation avec leur formulation, qui seront discutées en section IX-3. Dans la suite, les films MS-xCi correspondent à des films hybrides dérivés du précurseur Ci, où x définit le ratio molaire  $Ci/(Ci+TIPT)$ . Pour les revêtements hybrides dérivés de C1, x varie entre 0 et 100 mol%, alors que pour les précurseurs C8 et C16, x varie entre 0 et 23 mol%. Nous noterons également que pour les sols MS-xC16 où x est supérieur à 9 mol%, les films résultants sont ni de bonne qualité optique ni homogènes. Cette remarque sera discutée plus en détail dans la section IX-3. Néanmoins, ces films ont tout de même été analysés par XPS et FTIR dans le but d'étudier la chimie de ces matériaux.

## IX-2. CHIMIE DES FILMS HYBRIDES

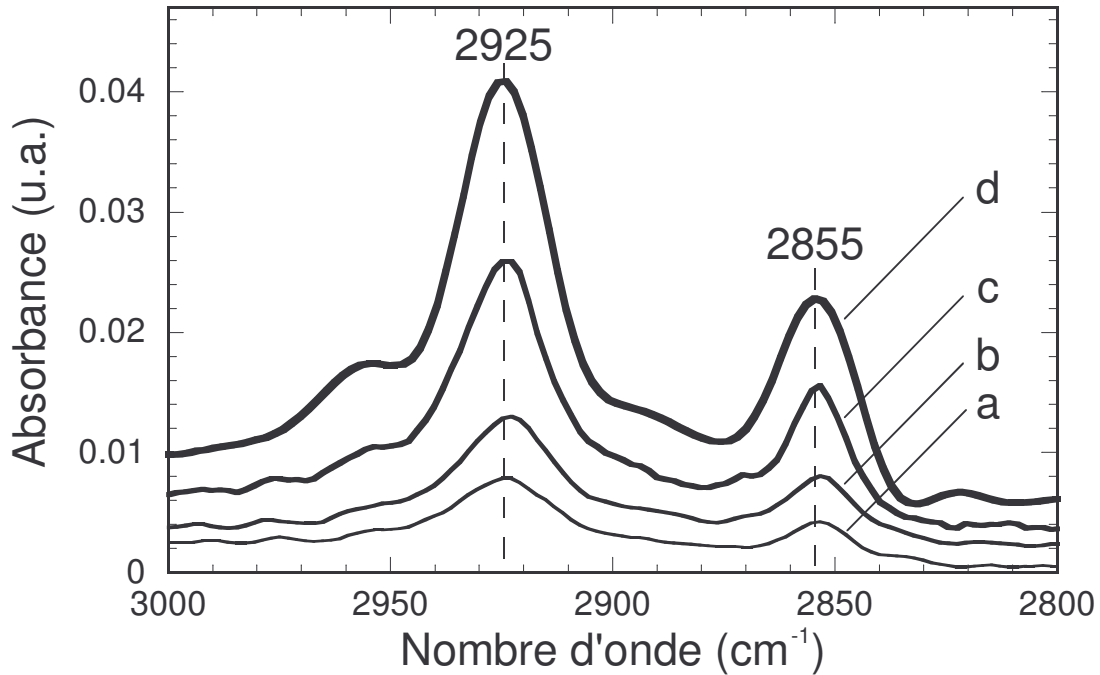
La figure IX-2 présente les spectres FTIR des films hybrides dérivés des précurseurs C1, C8 et C16 dont le ratio molaire x est proche de 20 mol%. Dans la gamme des faibles nombres d'onde, les spectres présentent plusieurs bandes entre 400 et 1100  $cm^{-1}$ . Comme mentionné aux chapitres V et VII, les modes de vibration TO1, TO2, TO3 et LO3 des liaisons Si-O-Si sont respectivement localisés vers 460, 800, 1080 et 1200  $cm^{-1}$  [5,6]. De plus, la phase amorphe de l'oxyde de titane, obtenue après un traitement thermique à basse température ne conduisant pas à la cristallisation du  $TiO_2$ , est usuellement décrite par une large bande en dessous de 1000  $cm^{-1}$  [7,8]. Par ailleurs, le pic induit par les vibrations des liaisons Si-O-Ti est habituellement situé autour de 950  $cm^{-1}$  [5,9]. Par conséquent, toutes ces données suggèrent que les bandes observées en dessous de 1100  $cm^{-1}$  correspondent à la superposition des modes de vibrations des liaisons Si-O-Si, Si-O-Ti et Ti-O-Ti issues des réactions de condensation et hétéro-condensation, quel que soit le précurseur de silicium utilisé. La stabilisation de radicaux organiques dans la matrice inorganique peut être analysée de différentes façons. Tout d'abord, la littérature mentionne la présence d'un pic localisé autour de 1120  $cm^{-1}$  signant les vibrations des liaisons Si-C [10]. Cependant, en raison de sa faible intensité, et d'une possible superposition avec le pic TO3 des liaisons Si-O-Si dans cette région spectrale, ce pic n'est pas observable dans nos spectres. En revanche, les bandes situées vers 1455 et 2900  $cm^{-1}$  indiquent respectivement les modes de vibrations de déformation et d'étirement de liaisons C-H [4,10-12]. Dans la gamme des grands nombres d'onde, la large bande localisée entre 3000 et 3800  $cm^{-1}$  est quant à elle significative de liaisons O-H [6]. En ce qui concerne le film dérivé du précurseur C1, une vibration de faible intensité localisées à 1265  $cm^{-1}$

identifient classiquement la présence de liaisons méthyles Si-CH<sub>3</sub> [4,10-12], lesquelles sont confirmées par une bande de faible intensité à 2965 cm<sup>-1</sup> [4,12]. Les variations les plus notables, pour les différents précurseurs alkoxydes de silicium Ci étudiés, apparaissent dans la région autour de 2900 cm<sup>-1</sup>. Ces modifications sont illustrées dans la figure IX-3 dans le cas des films MS-xC16. Dans cette région, outre la bande à 2965 cm<sup>-1</sup> des films MS-xC1, les figures IX-2 et IX-3 indiquent la présence de deux bandes intenses à 2855 et 2925 cm<sup>-1</sup> pour les films dérivés des précurseurs C8 et C16, avec une forte augmentation d'intensité dans le cas C16. Ces deux bandes correspondent respectivement aux modes de vibrations d'étirement symétrique et asymétrique des liaisons CH<sub>2</sub> [4,12].



*Figure IX-2: Spectres FTIR des films hybrides MS-20C1 (a), MS-23C8 (b) et MS-23C16 (c), dans les intervalles de nombres d'onde 400-1700 cm<sup>-1</sup> et 2700-3800 cm<sup>-1</sup>.*



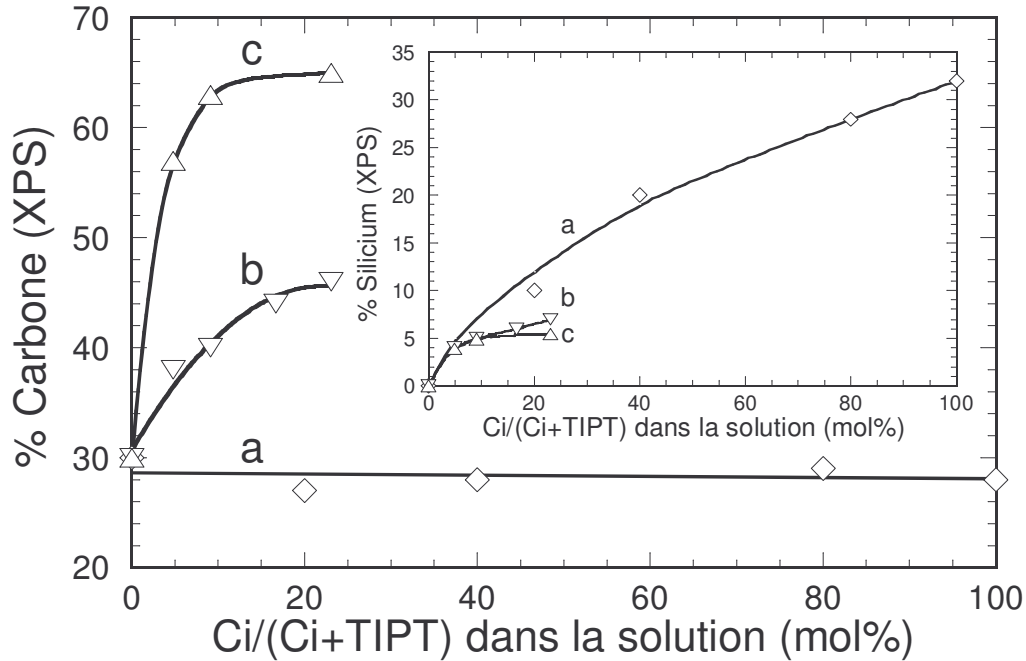


*Figure IX-3: Spectres FTIR des films MS-xC16 dans l'intervalle de nombres d'onde 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres des films MS-5C16 (a), MS-10C16 (b), MS-16C16 (c) et MS-23C16 (d) sont représentés.*

L'augmentation d'intensité des vibrations CH dans l'ordre C16 > C8 > C1 pourrait tout d'abord être interprétée par une teneur résiduelle croissante en groupements alkoxy, résultant d'une réactivité sol-gel plus faible dans le cas de chaînes alkyles à plus grand encombrement stérique. Toutefois, cette interprétation ne permet pas d'expliquer en quoi le ratio  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  augmente dans l'ordre C16 > C8 > C1. A l'inverse, cette augmentation d'intensité rentre parfaitement dans la logique d'insertion de chaînes carbonées dans la matrice inorganique. Les groupements  $\text{CH}_3$  sont présents en bout de chaîne carbonée (figure IX-1) et, à concentration équivalente en précurseur hybride, ne doivent pas varier en teneur lorsque la nature du précurseur  $\text{C}_i$  varie. Au contraire, plus la longueur des chaînes carbonées augmente avec la nature du précurseur  $\text{C}_i$ , plus la teneur en groupements  $\text{CH}_2$  doit croître (figure IX-1), ce qui est parfaitement illustré par la figure IX-2. Nous pouvons donc logiquement conclure que les spectres de la figure IX-2 illustrent l'insertion d'une plus grande quantité de liaisons carbonées dans le revêtement hybride dans l'ordre C16 > C8 > C1. De plus, comme l'illustre la figure IX-3 pour les films MS-xC16, l'intensité des vibrations CH autour de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  est plus forte lorsque le ratio molaire x est grand, i.e. quand la teneur en chaînes alkyles introduites dans le réseau oxyde est importante. Ainsi, les analyses FTIR mettent en évidence que des chaînes alkyles plus ou moins longues ont clairement été

insérées dans le réseau oxyde, en mélangeant les précurseurs C1, C8 et C16 avec la solution d'oxyde de titane MS, et la teneur en chaînes alkyles introduites dans le film déposé croît avec le ratio molaire en précurseur hybride dans la solution mixte. En d'autres termes, le protocole sol-gel utilisé dans ce travail permet l'élaboration de films hybrides organiques-inorganiques avec différentes quantités et longueurs de chaînes alkyles.

Des analyses XPS ont été réalisées dans le but de caractériser la chimie de l'extrême surface des revêtements hybrides susceptible de modifier leur propriété de mouillage. La figure IX-4 montre la variation du pourcentage molaire de carbone superficiel, déduit des mesures XPS, via le ratio de l'intensité du pic  $C_{1s}$  sur la somme des intensités des pics  $C_{1s}$ ,  $O_{1s}$ ,  $Si_{2p}$  et  $Ti_{2p}$ , en fonction du ratio molaire  $C_i/(C_i+TIPT)$  dans la solution sol-gel. Ces analyses indiquent qu'un film de  $TiO_2$  pur, traité à  $110^\circ C$ , présente un pourcentage de carbone de 30 mol% sans insertion de chaînes alkyles dans le réseau oxyde. Ce pourcentage de carbone est probablement en partie lié à des groupements alkoxy résiduels non réagis par voie sol-gel et à une contamination carbonée atmosphérique de la surface du film. La figure IX-4 met clairement en évidence une augmentation de la teneur en carbone lorsque le taux de précurseur  $C_i$  augmente pour les films MS-xC8 et MS-xC16. Cette augmentation peut être due à la fois au carbone des chaînes alkyles et au carbone de contamination atmosphérique. La figure IX-4 montre également que le pourcentage de carbone augmente plus rapidement pour les films hybrides dérivés du précurseur C16. Ceci peut indiquer l'insertion de chaînes carbonées plus longues et/ou une plus grande quantité de contaminants carbonés de surface en liaison avec la nature chimique des revêtements hybrides MS-xC16. Les pourcentages de carbone des films dérivés des précurseurs C8 et C16 semblent tous deux saturer vers un maximum qui pourrait représenter la limite maximale d'insertion de chaînes alkyles dans le réseau oxyde ou un maximum de contamination atmosphérique. A l'inverse, les films MS-xC1 ne montrent aucune évolution significative du pourcentage de carbone pour une insertion croissante en chaînes méthyles dans le réseau oxyde.



*Figure IX-4: Pourcentage molaire de carbone déduit des analyses XPS en fonction de la concentration en précurseur hybride  $C_i/(C_i+TIPT)$  dans la solution pour les films hybrides dérivés des précurseurs de silicium C1 (a), C8 (b) et C16 (c). L'insert montre les variations du pourcentage molaire de silicium correspondantes pour les mêmes films.*

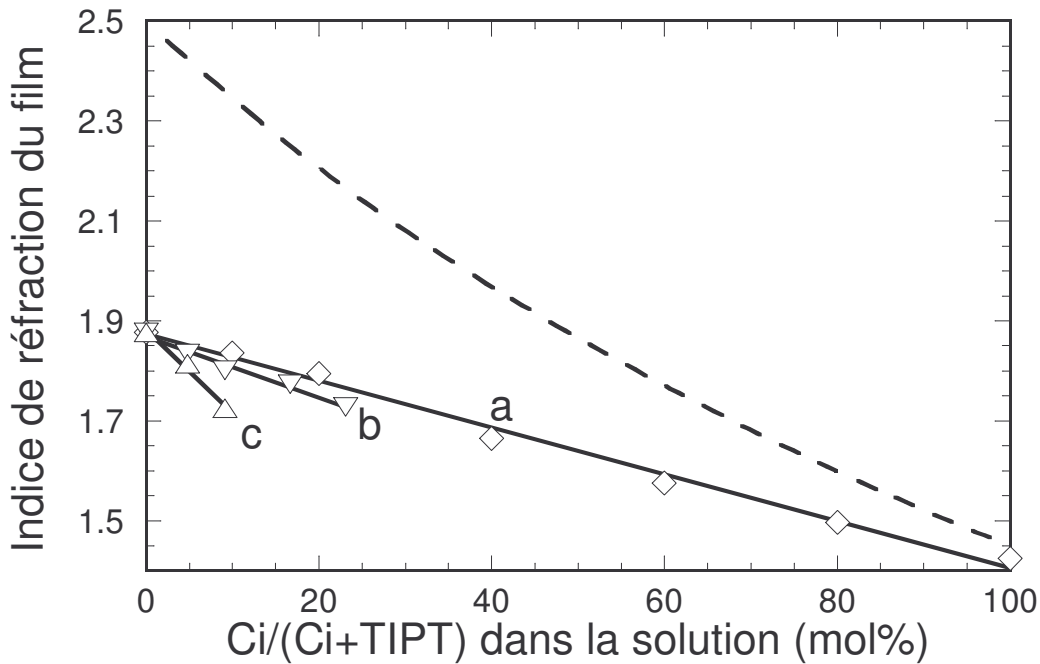
Comme discuté de façon plus détaillée par la suite, l'insertion de groupements alkyles dans une matrice inorganique tend à réduire l'énergie de surface du solide. Ainsi, plus la teneur en groupements alkyles et/ou la longueur des chaînes alkyles est faible, plus le matériau aura tendance à se contaminer avec le carbone atmosphérique de façon à diminuer l'énergie de surface du solide. Il est donc probable que les données de la figure IX-4 traduisent une compétition entre insertion de chaînes alkyles, comme mis en évidence par FTIR, et contamination carbonée de surface. L'augmentation initiale du pourcentage de carbone dans le cas des films hybrides C8 et C16 correspondant probablement à une augmentation de la teneur en chaînes alkyles, laquelle serait ensuite contrebalancée par une diminution de la contamination carbonée au-delà d'une certaine teneur en chaînes alkyles. Ce mécanisme compétitif pourrait à son tour expliquer que le pourcentage en carbone ne varie pas de façon significative dans le cas des films hybrides MS-xC1. L'insertion des chaînes alkyles est indirectement confirmée par les données illustrées dans l'insert de la figure IX-4, lequel représente l'évolution du pourcentage molaire en silicium, déduit du pic  $Si_{2p}$  normalisé selon la même démarche que le pic  $C_{1s}$ , en fonction de la concentration en précurseur hybride dans la solution. Une augmentation de concentration en précurseur hybride doit logiquement conduire à un accroissement du pourcentage de silicium, ce

qui est effectivement vérifié dans le cas du précurseur C1. A l'inverse, dans le cas des précurseurs C8 et C16, cette augmentation est beaucoup moins nette. Ceci s'explique probablement par le fait que la présence des longues chaînes carbonées en surface du film tend à écranter la détection du silicium par XPS, tandis que les groupements méthyle constituant le précurseur C1 sont de suffisamment petite taille pour n'induire qu'un écrantage limité. En résumé, les analyses XPS confirment les résultats de FTIR en mettant en évidence l'insertion de chaînes alkyles dans les revêtements hybrides. Par ailleurs, la détection de ces chaînes par XPS démontrent qu'elles sont présentes en extrême surface des films ce qui, comme nous le montrerons par la suite, va conditionner la mouillabilité des films hybrides.

### IX-3. MORPHOLOGIE DES FILMS HYBRIDES

Les films hybrides ont été étudiés à l'aide d'un ellipsomètre opérant à 633 nm dans le but d'évaluer leur épaisseur et indice de réfraction. La figure IX-5 présente les indices de réfraction des films hybrides dérivés des précurseurs C1, C8 et C16 en fonction du ratio  $C_i/(C_i+TIPT)$  dans la solution mixte. Les mesures indiquent que l'indice de réfraction diminue quand on insère de plus en plus de chaînes alkyles dans le film, et ceci d'autant plus que les chaînes carbonées sont longues. Ces conclusions doivent toutefois être modulées par le fait que l'augmentation de chaînes alkyles dans les cas C8 et C16 détériore la qualité optique des dépôts, ce qui nuit à la précision de la mesure ellipsométrique. La littérature mentionne que les alcanes liquides ont des indices de réfraction compris entre 1.30 et 1.45 pour des chaînes carbonées de longueurs variables [13,14] et que la silice pure a un indice de 1.45 [15]. Ainsi, introduire des groupements Si-R et Si-O-Si dans un réseau sol-gel de  $TiO_2$ , dont l'indice expérimental est d'environ 1.9 (après traitement à 110°C), réduit logiquement l'indice de réfraction du film hybride résultant. Pour référence, la figure IX-5 montre aussi la variation d'indice de réfraction de matériaux massifs  $TiO_2-SiO_2$  en fonction de la teneur en Si. Nous pouvons remarquer que l'indice de réfraction d'un film pur de C1 est quasiment égal à celui de la silice pure, ce qui suggère que l'insertion de groupes méthyles dans le réseau oxyde influence très peu l'indice du film hybride par rapport à un film inorganique de même teneur en silicium. Comme mentionné au chapitre VI, la différence entre l'indice de réfraction théorique d'un matériau massif et celui mesuré pour le film étudié est représentative de la porosité volumique du revêtement mince. Ce constat doit être pondéré par le fait que des reliquats carbonés peuvent 'boucher' les pores et ainsi arbitrairement réduire la valeur de la porosité déduite de l'indice de réfraction. Toutefois, l'écart d'indice indiqué par la figure IX-5 suggère une décroissance de la

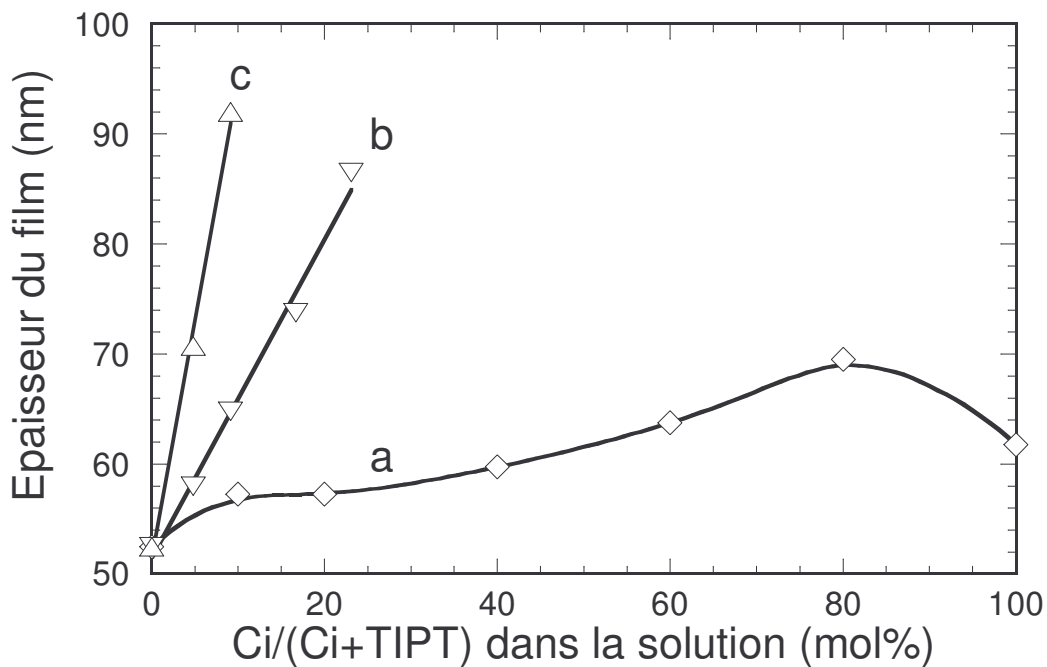
porosité volumique des films MS-xC1 quand x augmente. Les films MS-xC8 semblent suivre un comportement similaire. En revanche, pour une même valeur de x l'écart d'indice semble plus important dans le cas du C16, ce qui suggère soit une influence intrinsèque des longues chaînes carbonées sur l'indice de réfraction, soit une porosité volumique plus importante lorsqu'une forte quantité de longues chaînes carbonées est insérée dans le réseau oxyde.



*Figure IX-5: Indice de réfraction à 633 nm en fonction du ratio  $Ci/(Ci+TIPT)$  dans la solution pour les films hybrides dérivés des précurseurs de silicium C1 (a), C8 (b) et C16 (c). La courbe pointillée représente la variation des indices de réfraction pour des composites massifs  $TiO_2-SiO_2$  déduite de la loi de mélange de Lorentz-Lorenz (voir chapitre II).*

La figure IX-6 montre les évolutions de l'épaisseur des films dérivés des précurseurs C1, C8 et C16 en fonction du ratio molaire  $Ci/(Ci+TIPT)$  dans le sol mixte. Pour les films MS-xC8 et MS-xC16, l'épaisseur augmente lorsque le ratio x croît. Comme exprimé précédemment, ce résultat est tout d'abord induit par une concentration totale en précurseur croissante dans le sol mixte quand x augmente. L'augmentation d'épaisseur pourrait également être liée à des modifications de rhéologie des solutions mixtes qui peuvent influencer l'étalement de la solution à la surface du substrat pendant l'étape de dépôt par spin-coating, et par conséquent l'épaisseur du film résultant. A quantité de matière déposée équivalente, des effets de porosité peuvent aussi augmenter l'épaisseur des films minces. Ce dernier point semble en particulier confirmer une

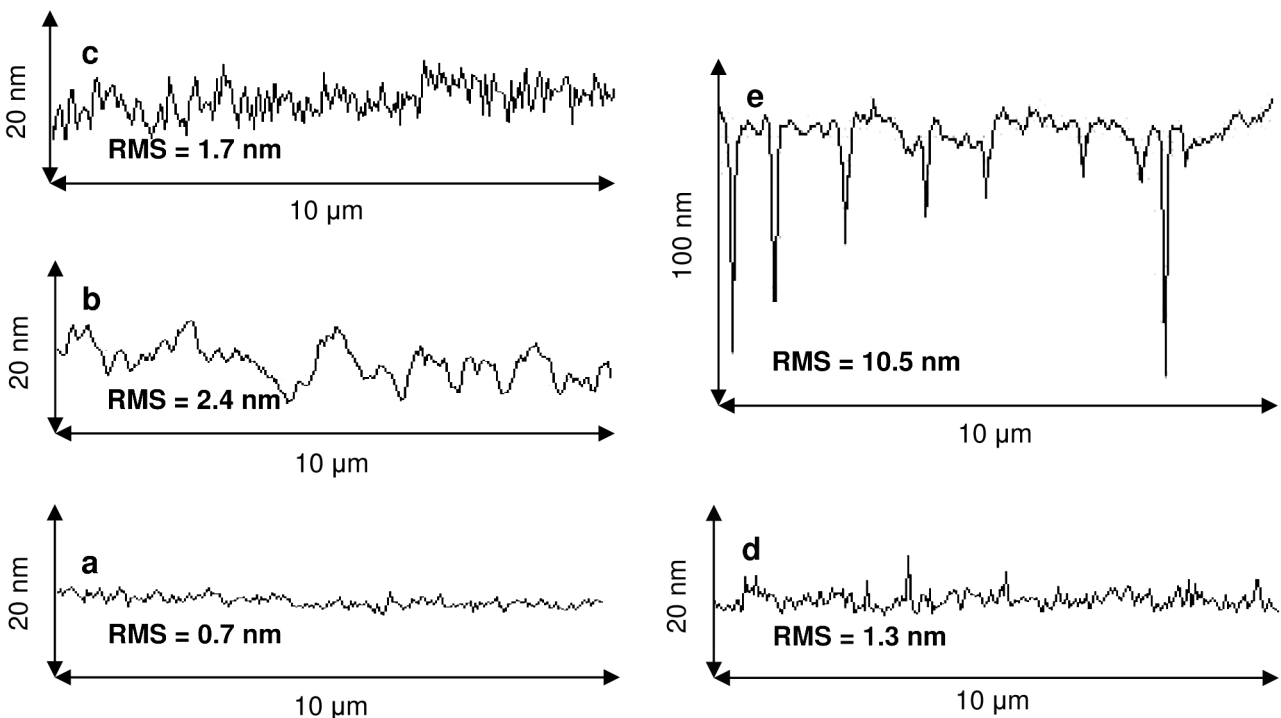
augmentation de porosité telle que suggérée par les indices de réfraction des films MS-xC16. Dans le cas des films MS-xC1, l'épaisseur augmente lentement jusqu'à un ratio de 80 mol%, puis décroît légèrement pour un film pur de C1. Comme exposé précédemment, la concentration en précurseur C1 des sols mixtes correspondants ne varie pas quand x augmente et, par conséquent, ne peut modifier l'épaisseur des films MS-xC1. De plus, puisque la porosité volumique de ces films paraît diminuer lorsque x augmente, l'évolution de l'épaisseur ne peut être induite par des effets de porosité. Ainsi, seules des variations de rhéologie semblent être responsables des modifications d'épaisseur observées pour les films hybrides MS-xC1. La réduction finale d'épaisseur pour un film pur issu du précurseur C1 peut quant à elle découler d'une modification du mécanisme de réaction sol-gel en l'absence de TIPT, ce qui pourrait à son tour engendrer des modifications de la rhéologie du sol.



*Figure IX-6: Épaisseur en fonction du ratio  $C_i/(C_i+TIPT)$  dans la solution pour les films hybrides dérivés des précurseurs de silicium C1 (a), C8 (b) et C16 (c).*

La figure IX-7 illustre les profils de quelques films hybrides caractérisés par AFM. Les rugosités RMS de ces films sont également indiquées. A titre de référence, la rugosité RMS d'un film pur de  $TiO_2$  MS traité à 110°C est mesurée inférieure à 0.4 nm et le profil correspondant montre une surface très lisse (non illustré). La figure IX-7 montre clairement que la rugosité de surface varie avec l'introduction de chaînes alkyles dans les films hybrides. La comparaison entre les figures

IX-7a et IX-7b indique que le mélange des sols de TiO<sub>2</sub> MS et C1 mène à une légère augmentation de la rugosité par rapport à des films purs de TiO<sub>2</sub> et C1. Les figures IX-7c et IX-6d montrent que l'insertion de longues chaînes alkyles C8 et C16 en quantité suffisamment faible conduit également à une légère augmentation de rugosité. En revanche, le film MS-9C16 présente une topologie de surface particulière avec de grosses cavités superficielles induisant une rugosité RMS élevée de 10.5 nm (figure IX-7e). Le diamètre de ces cavités en extrême surface est approximativement de 300 nm et leur profondeur peut atteindre 90 nm, ce qui correspond à l'épaisseur totale du revêtement. Ce phénomène peut être expliqué par une évaporation partielle de molécules C16 n'ayant pas réagi lors de la transformation sol-gel post-dépôt. En effet, le précurseur C16, composé de groupements méthoxy, est fortement volatile. Les films MS-xC16 inhomogènes obtenus pour des ratio molaires x supérieurs à 9 mol% résultent probablement directement de cette évaporation des molécules C16. Enfin, les cavités illustrées sur la figure IX-7 peuvent en partie expliquer l'augmentation de la porosité suggérée par les mesures d'indice de réfraction (figure IX-5) lorsque la teneur en C16 augmente.



*Figure IX-7: Profils de rugosité de surface obtenus par AFM pour les films hybrides MS-100C1 (a), MS-60C1 (b), MS-23C8 (c), MS-5C16 (d) et MS-9C16 (e). Les valeurs de rugosité RMS de ces films sont également indiquées.*

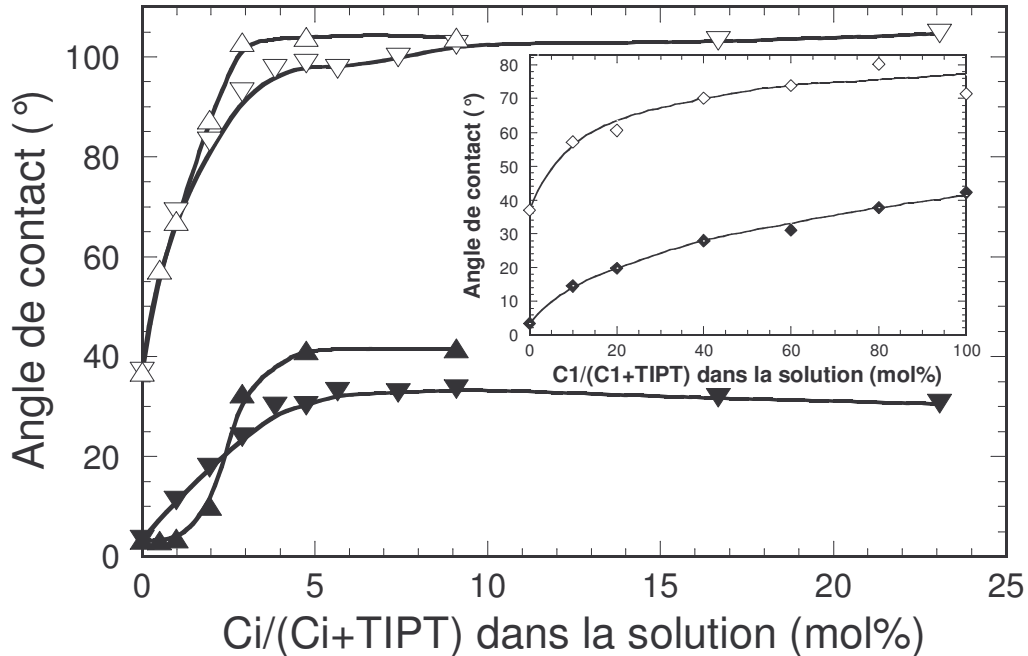
#### IX-4. MOUILLABILITÉ DES FILMS HYBRIDES

Comme exposé dans les sections précédentes, l'insertion de chaînes alkyles dans le réseau oxyde influence la composition chimique et la morphologie des films hybrides. Les propriétés de mouillage à l'eau et à l'huile de ces films ont donc été étudiées en fonction de la formulation des sols mixtes afin d'observer les effets des modifications chimiques et morphologiques sur la mouillabilité. La figure IX-8 et son insert illustrent les évolutions des angles de contact de l'eau et de l'huile minérale suivant la teneur en précurseur  $C_i$  introduite dans le sol mixte. L'angle de contact de l'eau des films MS-xC1 augmente graduellement avec le ratio molaire  $x$  dans la solution. Cette variation de mouillage corrèle l'insertion croissante de groupements méthyles mise en évidence dans les sections précédentes. En effet, les groupes apolaires introduits dans les films oxydes diminuent l'énergie de surface polaire du matériau et par conséquent son mouillage à l'eau. Les films MS-xC8 et MS-xC16 suivent quant à eux une augmentation plus rapide de l'angle de contact de l'eau avec l'insertion de longues chaînes alkyles. Un angle de contact d'environ  $100^\circ$  est atteint pour une teneur  $C_{16}/(C_{16}+TIPT)$  de l'ordre de 3 mol%, au-delà de laquelle l'angle de contact n'évolue plus. L'angle de contact semble saturer un peu plus lentement dans le cas du C8. Tous ces résultats semblent donc indiquer que i/ les chaînes apolaires masquent peu à peu de manière stérique les interactions polaires du réseau inorganique et réduisent le mouillage à l'eau des films hybrides et ii/ le masquage est d'autant plus rapide que les chaînes constituant le précurseur  $C_i$  sont volumineuses.

Comme mentionné dans les chapitres précédents, Les caractéristiques morphologiques peuvent également influencer les mesures de mouillabilité selon les modèles de Wenzel ou de Bico exposés au chapitre III [16-18]. Les équations développées dans ces modèles indiquent en effet que la rugosité et la porosité des films peuvent réduire ou favoriser le mouillage à l'eau lorsque le solide est respectivement hydrophobe ou hydrophile, i.e. avec un angle de contact supérieur ou inférieur à  $90^\circ$ . Cependant, comme mentionné au chapitre III, les travaux de Busscher traitant du mouillage de matériaux polymères ont démontré qu'une rugosité caractérisée par un  $R_A$  inférieur à  $0.1 \mu\text{m}$  n'influence pas la mesure d'angle de contact [19]. Notons que ce paramètre  $R_A$  tend à sous-estimer la rugosité par rapport à la valeur RMS. Puisque toutes les surfaces étudiées par AFM (figure IX-7) présentent de faibles rugosités RMS, bien inférieures à cette valeur critique, la modification de morphologie de nos films hybrides ne semble pas être responsable des variations d'angle de contact observées dans la figure IX-8. En accord avec cette remarque, la mouillabilité à



l'eau des films MS-5C16 et MS-9C16 est comparable alors que le film MS-9C16 présente de larges cavités superficielles et une plus forte rugosité (figure IX-7d et e).



*Figure IX-8: Angles de contact de l'eau (symboles vides) et de l'huile minérale (symboles pleins) en fonction du ratio  $C_i/(C_i+TIPT)$  dans la solution pour les films hybrides dérivés des précurseurs C8 ( $\nabla, \blacktriangledown$ ) et C16 ( $\Delta, \blacktriangle$ ). L'insert montre les mêmes évolutions pour les films dérivés du précurseur C1 ( $\diamond, \blacklozenge$ ).*

En ce qui concerne le mouillage à l'huile, les angles de contact illustrés dans la figure IX-8 et son insert suivent les mêmes évolutions que celles observées pour les angles de contact de l'eau. Toutefois, les valeurs d'angles de contact de l'huile sont nettement plus faibles, ce qui suggère que les films étudiés ici ont une plus forte affinité pour l'huile que pour l'eau. Ce comportement est dû à une tension superficielle de l'huile minérale ( $30 \text{ mJ/m}^2$ ) plus faible que celle de l'eau ( $72 \text{ mJ/m}^2$ ), ce qui favorise l'étalement de l'huile minérale [18]. En d'autre terme, seul un solide avec une énergie de surface élevée permet un bon mouillage de l'eau alors que l'huile s'étale facilement, même sur un matériau à faible énergie de surface. Cependant, les tendances illustrées dans la figure IX-8 indiquent que les étalements de l'huile et de l'eau sont similairement influencés par les modifications chimiques liées à l'insertion de groupements alkyles dans les films. Une autre raison d'exclure une possible influence de la morphologie sur la mouillabilité de ces films hybrides repose sur le fait que les modèles de Wenzel et Bico exposés au chapitre III prévoient des comportements

de mouillage à l'eau et à l'huile opposés lorsque le revêtement est à la fois hydrophobe ( $\theta_{\text{eau}} > 90^\circ$ ) et lipophile ( $\theta_{\text{huile}} < 90^\circ$ ), comme c'est le cas pour les films MS-xC8 et MS-xC16 pour des ratio x suffisamment élevés. La principale interrogation découlant du parallèle entre hydrophilie et lipophilie, illustré dans la figure IX-8, est donc d'expliquer comment les mouillages de l'eau et de l'huile peuvent diminuer simultanément lorsque l'on insère des groupements alkyles apolaires ayant à priori une bonne affinité avec les chaînes organiques de l'huile minérale. Ce parallèle est effectivement en contradiction avec l'opinion tendant parfois à confondre lipophilie avec hydrophobie. En d'autres termes, quel processus mène simultanément à une meilleure affinité de la surface vis-à-vis de deux liquides composés l'un de liaisons polaires O-H et l'autre de liaisons apolaires C-H ?

Pour expliquer les phénomènes observés, il est nécessaire de revenir sur les relations théoriques exposées au chapitre III. En introduisant les relations d'Owens et Wendt (III-5 et III-6) dans l'équation de Young (III-7) [20,21], on obtient l'équation IX-4 suivante :

$$\cos \theta = \frac{2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}}{\gamma_L} - 1 \quad (\text{IX-4})$$

où  $\gamma_S^d$ ,  $\gamma_L^d$ ,  $\gamma_S^p$  et  $\gamma_L^p$  sont les composantes dispersives (d) et polaires (p) de l'énergie de surface du solide (S) et de la tension superficielle du liquide mouillant (L). Puisque les effets morphologiques n'interviennent pas dans les comportements observés, l'angle de contact expérimental peut être directement assigné à l'angle de Young ( $\theta$ ) dérivé de cette équation. Dans le cas d'une goutte d'eau, liquide pour lequel les composantes polaire et dispersive de la tension superficielle sont respectivement égales à 51 mJ/m<sup>2</sup> et 21.8 mJ/m<sup>2</sup> [22], l'angle  $\theta$  varie principalement avec la composante polaire de l'énergie de surface du solide. Lorsqu'on introduit des groupements alkyles dans le réseau oxyde, la composante polaire de l'énergie de surface est progressivement masquée par les groupements alkyles apolaires. L'énergie de surface du matériau est ainsi réduite et l'angle de contact de l'eau augmente en accord avec les résultats expérimentaux. Cet effet de masquage apparaît logiquement d'autant plus accentué que les chaînes alkyles insérées sont longues. L'augmentation de l'angle de contact de l'eau est donc plus rapide lorsque les groupements alkyles sont longs, ce qui est en accord avec les observations de la figure IX-8. Finalement, les angles de contact de l'eau cessent d'augmenter une fois que la quantité et/ou la taille des chaînes alkyles introduites permettent de masquer complètement les

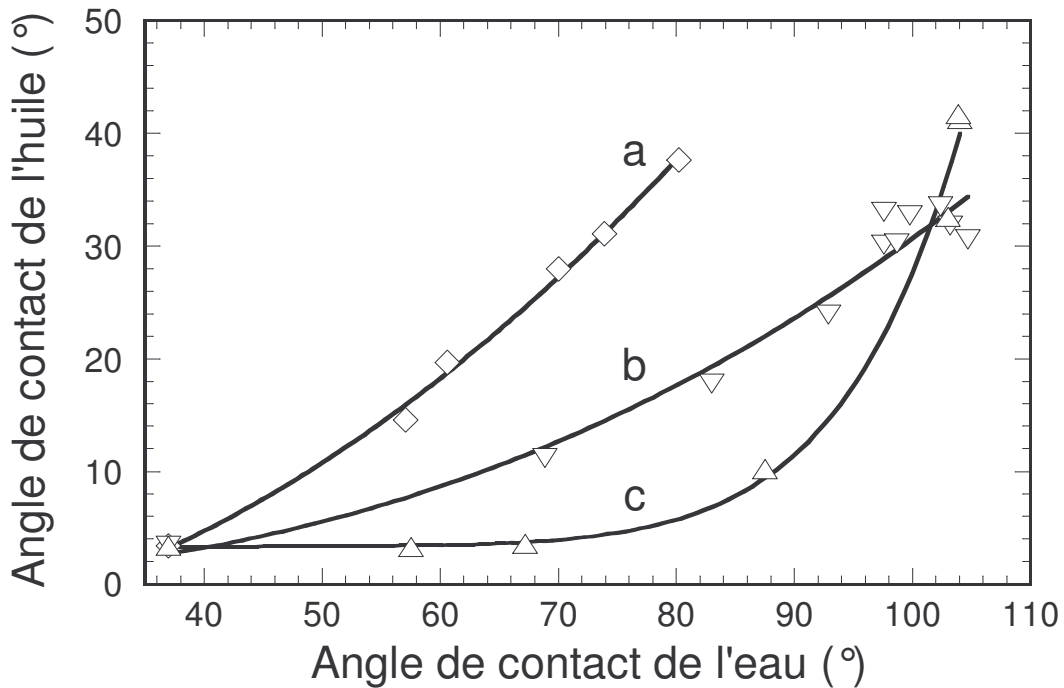
interactions polaires du réseau oxyde, ce qui est illustré dans la figure IX-8 pour les films MS-xC8 et MS-xC16.

Dans le cas de l'huile minérale, la tension superficielle est composée d'une unique composante dispersive (i.e.  $\gamma_L^p = 0$ ). Pour un tel liquide, l'équation IX-4 devient alors la suivante :

$$\cos \theta = 2 \sqrt{\frac{\gamma_S^d}{\gamma_L}} - 1 \quad (\text{IX-5})$$

Selon cette relation, l'angle de contact de l'huile est décrit comme une unique fonction de la composante dispersive de l'énergie de surface du solide. En d'autres termes, la composante polaire du revêtement n'intervient pas dans le mouillage de l'huile. Puisque l'angle de contact expérimental de l'huile augmente lorsqu'on insère des groupements alkyles dans le réseau oxyde (figure IX-8), la composante dispersive de l'énergie de surface du film devrait donc diminuer selon l'équation IX-5 avec un ratio molaire  $x$  croissant. La littérature mentionne une composante dispersive d'un film pur de  $\text{TiO}_2$  d'environ  $40 \text{ mJ/m}^2$  [23,24]. Par ailleurs, les tensions superficielles des alcanes liquides varient de  $18.4$  à  $27.6 \text{ mJ/m}^2$  pour une longueur de chaîne alkyle croissant de  $6$  à  $16$  atomes de carbone [18,25]. Ces valeurs confirment que la composante dispersive de l'énergie de surface doit diminuer en introduisant des groupes alkyles dans une matrice de  $\text{TiO}_2$ . Ainsi, l'équation IX-5 semble en partie décrire les résultats expérimentaux présentés dans la figure IX-8. De plus, la tension superficielle d'un alcane étant susceptible d'augmenter avec la longueur de la chaîne alkyle, à teneur équivalente en chaînes alkyles, l'angle de contact de l'huile devrait être plus faible lors d'une insertion de longues chaînes. Cette remarque n'est pas confirmée par la figure IX-8 qui semble au contraire indiquer une tendance inverse. Ce comportement traduit peut-être une influence complexe des énergies de surface dispersives des composantes inorganiques et organiques du revêtement hybride sur son angle de contact de l'huile. La figure IX-9 représente l'angle de contact de l'huile pour les films MS-xC1, MS-xC8 et MS-xC16 en fonction de leur angle de contact de l'eau. Puisque le mouillage par l'eau est principalement conditionné par l'énergie de surface polaire de la composante inorganique du revêtement, un même angle de contact de l'eau pour des films de compositions différentes suppose que les chaînes alkyles masquent de façon comparable cette composante polaire. Il en va donc probablement de même pour l'énergie de surface dispersive de la composante inorganique. Pour un même angle de contact de l'eau, des différences dans les angles de contact de l'huile observées pour des films de compositions

différentes seraient donc uniquement induites par l'énergie de surface dispersive de la composante organique du revêtement hybride. Ce postulat nécessiterait évidemment de plus amples analyses. Au vu de la figure IX-9, il est toutefois frappant de constater que pour un angle de contact de l'eau fixé, inférieur à 95°, l'angle de contact de l'huile est d'autant plus faible que les chaînes insérées sont longues, ce qui semble traduire une augmentation de la composante dispersive de l'énergie induite par ces chaînes, en accord avec l'équation IX-5. La seule exception à cette tendance est le cas de films MS-xC16 à forte teneur en chaînes alkyles conduisant à des angles de contact de l'eau supérieurs à 95°. Cette exception montre qu'en tout état de cause, l'association de l'équation IX-5 et des données de la littérature ne permet pas de décrire totalement les comportements de mouillage observé dans ce travail.



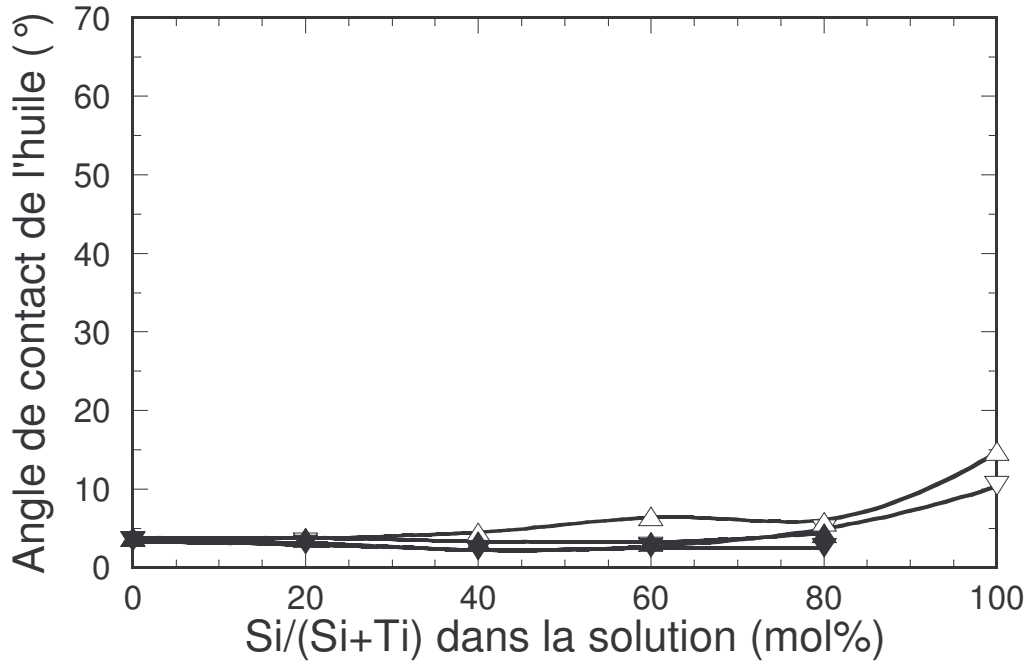
*Figure IX-9: Angle de contact de l'huile en fonction de l'angle de contact de l'eau pour les films hybrides dérivés des précurseurs de silicium C1 (a), C8 (b) et C16 (c).*

On retiendra tout de même que les expressions théoriques de la mouillabilité permettent d'expliquer en partie les résultats expérimentaux observés pour les films mixtes hybrides dérivés des précurseurs C1, C8 et C16. Les croissances simultanées des angles de contact de l'eau et de l'huile en fonction de l'insertion de groupements alkyles dans le réseau oxyde sont ainsi attribuées à des réductions parallèles des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface. Dans le cadre de cette étude visant à l'élaboration de matériaux à nettoyabilité accrue, ce parallèle

hydrophilie-lipophilie ne permet toutefois pas d'anticiper quelle surface présenterait la meilleure nettoyabilité. En effet, lorsqu'on améliore le mouillage à l'eau de la surface, état qui s'avérerait bénéfique pour un meilleur rinçage de la pollution superficielle, le mouillage à l'huile se trouve également augmenté favorisant le bon accrochage des matières grasses à la surface du revêtement. Deux visions extrêmes semblent ainsi s'opposer concernant l'optimisation de la nettoyabilité : celle des matériaux hydrophobes qui défavorise l'accrochage de la pollution sur la surface, et celle des matériaux hydrophiles qui favorise un rinçage aisé de la surface. De ce point de vue, il apparaît donc essentiel de tester comment les films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  super-hydrophiles se comportent vis-à-vis de la matière grasseuse.

#### **IX-5. EXTRAPOLATION AUX FILMS COMPOSITES $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$**

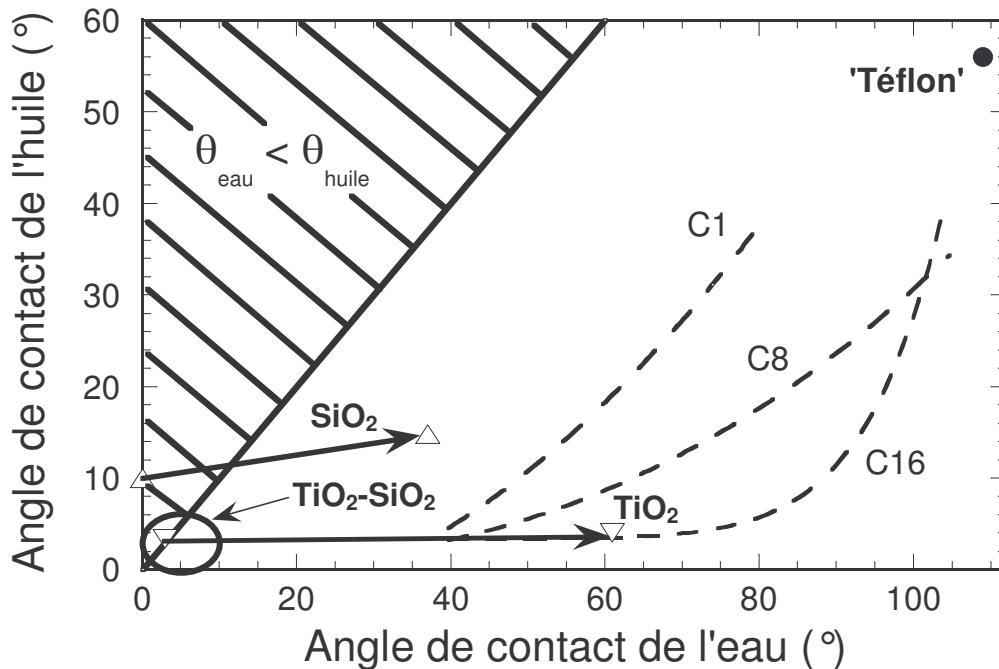
La lipophilie des revêtements composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  a été analysée à l'aide de la même huile minérale que les films hybrides étudiés précédemment. La figure IX-10 illustre les angles de contact de l'huile mesurés pour des films composites S2-X et S4-X sans vieillissement et après un vieillissement d'environ 4 mois sous atmosphère ambiante. On note tout d'abord que tous les films composites ainsi que le film  $\text{TiO}_2$  pur présentent un angle de contact de l'huile proche de  $0^\circ$ , i.e. un caractère super-lipophile, indiquant une composante dispersive de l'énergie de surface supérieure à celle de l'huile minérale ( $30 \text{ mJ/m}^2$ ) d'après l'équation IX-5. Ce comportement ne semble pas plaider en faveur d'une nettoyabilité accrue puisqu'il suggère un accrochage aisé de la matière grasseuse sur la surface solide. Seul un film pur de silice montre un angle de contact de l'huile minérale supérieur indiquant une composante dispersive de l'énergie de surface plus faible. Par ailleurs, et contrairement aux courbes de mouillabilité à l'eau exposées au chapitre VII, les angles de contact de l'huile minérale n'évoluent pas de manière significative au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante, quelle que soit la formulation des films. La composante dispersive semble donc rester constante au cours du vieillissement des films composites, i.e. lors de la contamination progressive de la surface des revêtements. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Mantel qui montrent que l'influence de la composante dispersive, agissant à plus longue distance que la composante polaire, est très peu modifiée par la quantité de contaminant présent sur la surface solide [26].



*Figure IX-10: Angle de contact de l'huile minérale en fonction de la teneur en silice dans la solution sol-gel pour les films composites S2-X sans vieillissement (∇) et vieillis 4 mois sous conditions atmosphériques (Δ), et pour les films composites S4-X sans vieillissement (▼) et vieillis 4 mois sous conditions atmosphériques (▲).*

La figure IX-11 résume les relations hydrophilie-lipophilie des revêtements modèles hybrides organiques-inorganiques étudiés dans ce chapitre (d'après la figure IX-9) et des revêtements minéraux dans le système  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Les angles de contact d'une surface industrielle hydrophobe à base de Téflon (dont l'origine n'est pas mentionnée pour des raisons de confidentialité) sont également retranscrits dans cette figure. Conformément à ce qui a été discuté précédemment, les surfaces hydrophobes hybrides et à base de Téflon présentent des angles de contact de l'huile toujours inférieurs aux angles de l'eau, indiquant une meilleure affinité des surfaces vis-à-vis de l'huile. Ce comportement semble plutôt néfaste dans l'optique d'obtenir des propriétés de nettoyage intéressantes. Les films non-vieillis d'oxyde de titane et de silicium pur présentent quant à eux des angles de contact de l'eau inférieurs ou égaux à ceux de l'huile permettant d'imaginer une nettoyabilité accrue de la surface. Cependant, ces revêtements perdent rapidement leur super-hydrophilie au cours du temps exhibant ensuite des angles de contact de l'eau supérieurs à ceux de l'huile. Finalement, seuls les films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  échappent à cette tendance. Le comportement de mouillage de ces films ne les situe pas dans la région  $\theta_{\text{eau}} < \theta_{\text{huile}}$ , qui serait en principe favorable à une nettoyabilité accrue, mais juste à la frontière  $\theta_{\text{eau}} = \theta_{\text{huile}}$ , puisque ces films sont à la fois super-hydrophiles et super-lipophiles et que ces propriétés persistent dans le temps.

Ce comportement très particulier relance donc l'intérêt d'approfondir la capacité des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  à induire des surfaces à nettoyabilité accrue, ce qui sera étudié au chapitre suivant.



*Figure IX-11: Angle de contact de l'huile en fonction de l'angle de contact de l'eau pour les films hybrides dérivés des précurseurs de silicium C1, C8 et C16 (d'après la figure IX-9) et pour les films purs de  $\text{TiO}_2$  ( $\nabla$ ) et de  $\text{SiO}_2$  ( $\Delta$ ) au cours du vieillissement (dans le sens de la flèche). Le cercle montre le domaine dans lequel le mouillage à l'eau et l'huile des surfaces composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  est susceptible d'être maintenues pour des vieillissements prolongés. Les angles de contact d'une surface industrielle à base de Téflon sont également représentés ( $\bullet$ ).*

## IX-6. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, l'élaboration de films hybrides organiques-inorganiques a été réalisée par voie sol-gel afin de faire varier les propriétés hydrophiles et lipophiles des surfaces revêtues. Des augmentations simultanées des angles de contact de l'eau et de l'huile minérale ont été observées pour une insertion croissante en chaînes alkyles C1, C8 et C16 dans le réseau oxyde. Ces variations d'angles de contact ne semblent pas induites par des effets morphologiques et découleraient alors uniquement de la composition chimique des films hybrides. En effet, les expressions théoriques, alliées aux données de la littérature, permettent de conclure que les augmentations simultanées des angles de contact de l'eau et de l'huile sont induites par les

réductions conjointes des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface lors de l'insertion de groupements alkyles dans les films hybrides. Ce phénomène pose certains doutes concernant le développement d'une surface à nettoyabilité accrue car, dans la gamme de composés étudiés dans ce travail, les surfaces présentent systématiquement une plus grande affinité pour la matière grasseuse que pour l'eau. Néanmoins, des mesures de lipophilie pratiquées sur des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  montrent que ces revêtements présentent un comportement très particulier puisqu'ils sont à la fois super-hydrophiles et super-lipophiles et que ces propriétés persistent dans le temps. Le chapitre suivant permettra d'évaluer en quoi ces propriétés permettent définitivement d'envisager une nettoyabilité accrue.



## RÉFÉRENCES

- [1] T. Stoebe, Z. Lin, R.M. Hill, M.D. Ward, H.T. Davids, *Langmuir* 13 (1997) 7282
- [2] M. Harz, M. Knoche, *Crop Protection* 20 (2001) 489
- [3] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing.*, Academic Press, San Diego (1990)
- [4] R. Al-Oweini, H. El-Rassy, *Journal of Molecular Structure* (2008) in press
- [5] S. Permpoon, G. Berthomé, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet, *J. Mater. Sci.* 41(22) (2006) 7650
- [6] N. Primeau, C. Vautey, M. Langlet, *Thin Solid Films* 310 (1997) 47
- [7] M. Burgos, M. Langlet, *Thin Solid Films* 349 (1999) 19
- [8] M. Burgos, M. Langlet, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 16 (1999) 267
- [9] M.M. Mohamed, T.M. Salama, T. Yamaguchi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 207 (2002) 25
- [10] M. Krihak, M.R. Shahriari, *Optical Materials* 5 (1996) 301
- [11] A. Venkateswara Rao, M.M. Kulkarni, D.P. Amalnerkar, T. Seth, *Journal of Non-Crystalline Solids* 330 (2003) 187
- [12] E.R. de San Miguel, A.V. Garduño-Garcia, M.E. Nuñez-Gaytan, J.C. Aguilar, J. de Gyves *Journal of Membrane Science* 307 (2008) 1
- [13] J.G. Baragi, M.I. Aralaguppi , M.Y. Kariduraganavar, S.S. Kulkarni, A.S. Kittur, T.M. Aminabhavi, *J. Chem. Thermodynamics* 38 (2006) 75
- [14] A. Piñeiro, P. Brocos, A. Amigo, M. Pintos, R. Bravo, *J. Chem. Thermodynamics* 31 (1999) 931
- [15] F. Gracia, F. Yubero, J.P. Holgado, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, T. Girardeau, *Thin Solid Films* 500 (2006) 19
- [16] R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988
- [17] J. Bico, C. Tordeux, D. Quéré, *Europhys. Lett.* 55 (2001) 214

- [18] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*, Belin : Collection Echelles, Paris (2002)
- [19] H.J. Busscher, A.W.J. Van Pelt, P. De Boer, H.P. De Jong, A. Arends, *Colloids and Surfaces* 9 (1984) 319
- [20] D.K. Owens, R.C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science*, 13 (1969) 1741
- [21] T. Young, *Philos. Trans. Soc., London*, 95 (1805) 65
- [22] G. Strom, M. Fredriksson, P. Stenius, *J. Coll. Interf. Sci.* 119-2 (1987) 352
- [23] M. Järn, B. Granqvist, J. Lindfors, T. Kallio, J.B. Rosenholm, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 123–126 (2006) 137
- [24] B. Granqvist, M. Järn, J.B. Rosenholm, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 296 (2007) 248
- [25] J. Schultz, K. Tsutsumi, J.B. Donnet, *Journal of Colloid and Interface Science* 59-2 (1977) 277
- [26] M. Mantel, J.P. Wightman, *Surfaces and Interfaces Analysis* 21 (1994) 595



# **Chapitre X**

## **Nettoyabilité de revêtements sol-gel**

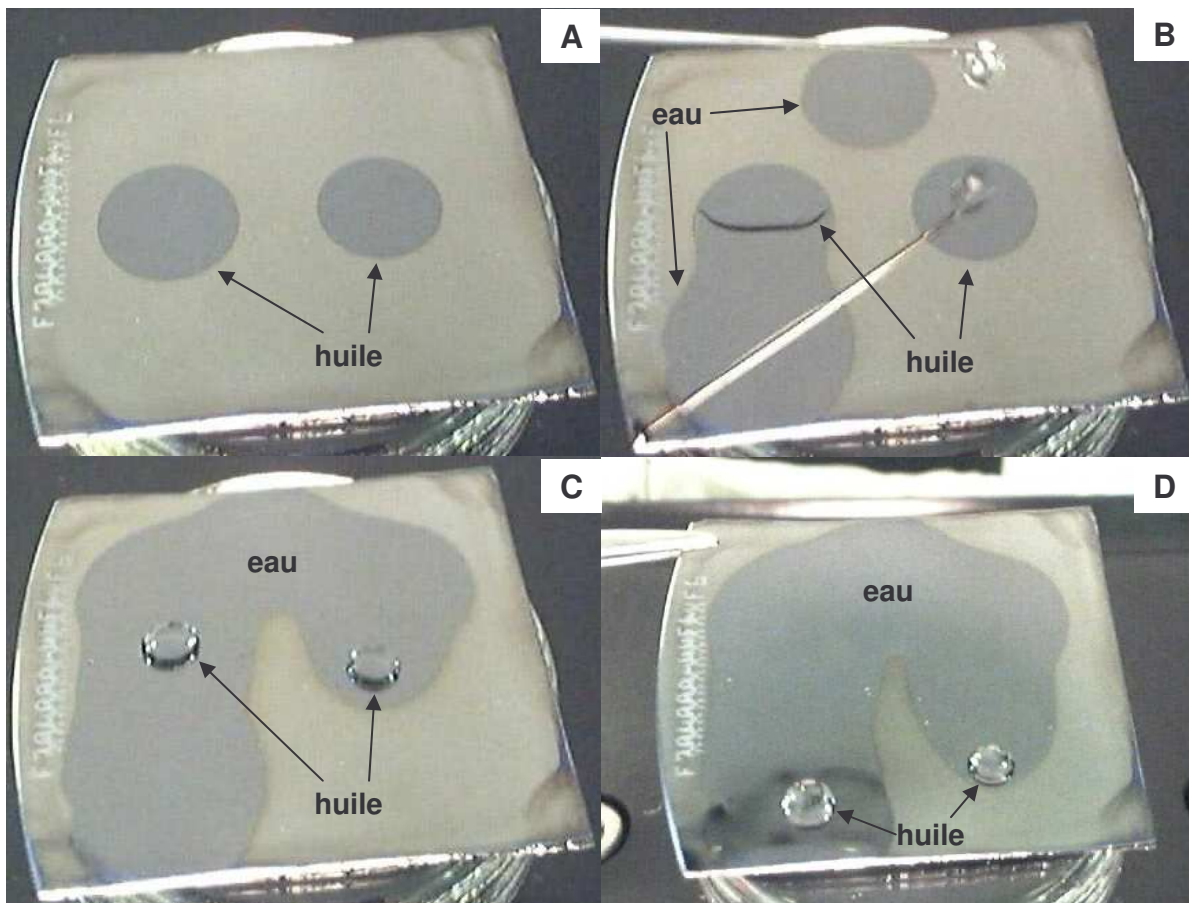


Ce chapitre a pour but d'évaluer en quoi la super-hydrophilie naturelle et persistante des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  peut permettre d'envisager des surfaces à nettoyabilité accrue. Quelques expériences de mouillage du système eau-huile permettront premièrement de justifier l'intérêt des films super-hydrophiles en termes de nettoyabilité d'une surface préalablement encrassée par de l'huile. Ensuite, un dispositif de mouillabilité dynamique mis au point lors de précédents travaux sera utilisé afin de simuler le nettoyage de surface à l'aide d'un flux laminaire d'eau. Un protocole expérimental le plus réaliste possible permettra alors de comparer la nettoyabilité des surfaces composites avec celle de revêtements hydrophobes. Pour finir, une approche théorique validera les résultats expérimentaux obtenus.

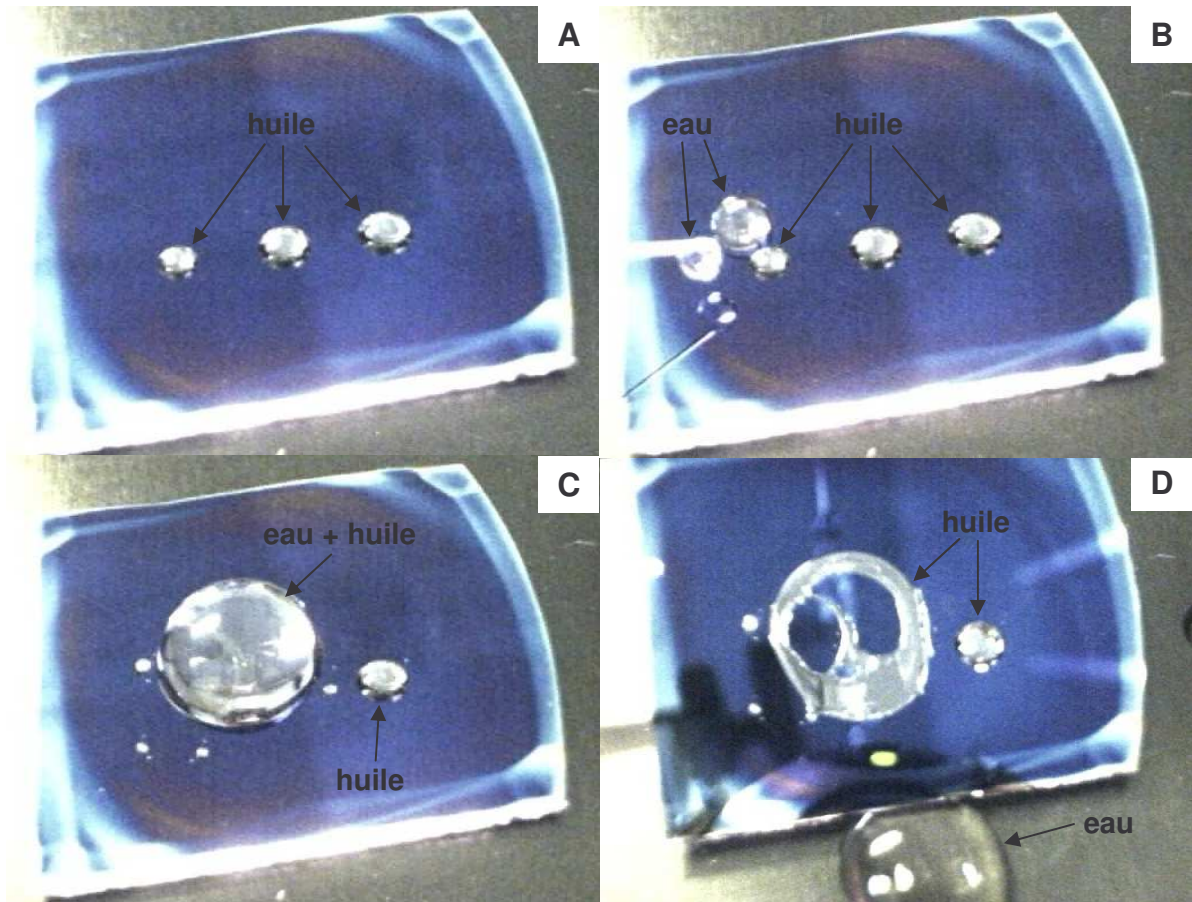
### **X-1. COMPORTEMENTS DE MOUILLAGE DU SYSTÈME EAU-HUILE**

Cette étude préliminaire porte sur l'élimination d'un encrassant, dans notre cas de l'huile minérale déjà utilisée dans le chapitre précédent, à l'aide d'un fluide 'nettoyant', i.e. de l'eau desionisée. Le mouillage du système eau-huile a été observé à l'aide d'un test simple où les deux liquides sont mis en contact sur différentes surfaces. Deux types de surfaces catégoriquement différentes du point de vue de leur mouillabilité ont été comparés à l'aide de ce test : des surfaces super-hydrophiles et des surfaces hydrophobes. Les figures X-1 et X-2 présentent des montages photographiques résumant l'effet de gouttes d'eau déposées à proximité de gouttes d'huile minérale pollutant ces surfaces. Dans le cas d'un film super-hydrophile S4-40, on remarque tout d'abord que les gouttes d'huile présentent des angles de contact très faibles proches de  $3^\circ$  (figure X-1A) indiquant le caractère super-lipophile déjà évoqué au chapitre précédent. Les gouttes d'eau s'étalent également parfaitement du fait de la super-hydrophilie et lorsqu'une goutte d'eau est mise en contact avec une goutte d'huile, on assiste à la réduction de l'interface huile-solide au profit de l'interface eau-solide (figure X-1B). Cette deuxième interface semble diminuer plus efficacement les énergies interfaciales impliquées dans le système. Après étalement de quatre gouttes d'eau à proximité des gouttes d'huile, ces dernières sont totalement décollées de la surface solide et flottent à la surface d'un film d'eau recouvrant le revêtement super-hydrophile (figure X-1C). Finalement, en inclinant le substrat, les gouttes d'huile glissent naturellement à la surface du film d'eau sous l'effet de la gravité et sont ainsi éliminées (figure X-1D). Ce type de comportement a été observé pour tous les films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  super-hydrophiles directement après traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$ . Un film de silice pur présente également ce comportement après traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$ . Pour cette surface, l'angle de contact de l'huile est même supérieur

à celui des films composites, facilitant ainsi le retrait des gouttes d'huile polluant le revêtement. Toutefois, ce comportement disparaît rapidement au cours du vieillissement car l'angle de contact de l'eau augmente lors de la contamination naturelle de la surface sous atmosphère ambiante. A l'inverse, le comportement perdure dans le cas de films composites grâce à la persistance de leur super-hydrophilie. Lorsque celle-ci commence à disparaître après un vieillissement prolongé, le mécanisme exige de plus en plus de gouttes d'eau, puis une immersion complète de la surface, et enfin une force mécanique supplémentaire (flux d'eau par exemple). En revanche, le comportement illustré dans la figure X-1 peut de nouveau être observé après régénération de la super-hydrophilie par une courte exposition UV dans le cas des films composites, ce qui n'est pas possible avec une surface de silice pure.



**Figure X-1:** Effet de gouttes d'eau déposées à proximité de gouttes d'huile minérale polluant la surface d'un film composite S4-40 super-hydrophile. (A) Deux gouttes d'huile minérale ont été déposées sur la surface du revêtement. (B) Des gouttes d'eau desionisées sont déposées autour des deux gouttes d'huile et s'étaient sur le film super-hydrophile. (C) L'huile qui encrassait la surface est totalement décollée de la surface solide après étalement de quatre gouttes d'eau. (D) Après inclinaison du substrat, les gouttes d'huile glissent à la surface du film d'eau et sont évacuées de la surface solide.



*Figure X-2: Effet de gouttes d'eau déposées à proximité de gouttes d'huile minérale pollutant la surface d'un film MS-9C16 hydrophobe. (A) Trois gouttes d'huile minérale ont été déposées sur la surface du revêtement. (B) Des gouttes d'eau desionisées sont déposées autour des gouttes d'huile. (C) Les gouttes d'eau se regroupent en une seule goutte volumineuse englobant les gouttes d'huile avoisinantes. (D) Après inclinaison du substrat, la goutte d'eau glisse et évacue le substrat alors que l'huile reste accrochée sur la surface solide.*

Dans le cas d'un film hydrophobe MS-9C16 (voir chapitre précédent), les gouttes d'huile présentent un angle de contact d'environ  $42^\circ$  (figure X-2A) en accord avec la lipophilie modérée de ce film (voir figure IX-8). Une goutte d'eau déposée sur le film hydrophobe présente un angle de contact d'environ  $100^\circ$  (figure X-2B) et, lorsque l'on dépose de nombreuses gouttes d'eau autour de l'huile encrassant le revêtement, l'eau et l'huile se rassemblent en une même goutte volumineuse (figure X-2C). Ce phénomène est induit par la réduction des énergies interfaciales du système. Finalement, en inclinant le substrat, l'eau est évacuée de la surface hydrophobe alors que l'huile reste accrochée sur le revêtement (figure X-2D). La forme circulaire de la matière huileuse une fois séparée de l'eau suggère que la goutte volumineuse illustrée sur la figure X-2C consiste en un mélange biphasé où l'huile forme une couronne au pied de la goutte d'eau. En



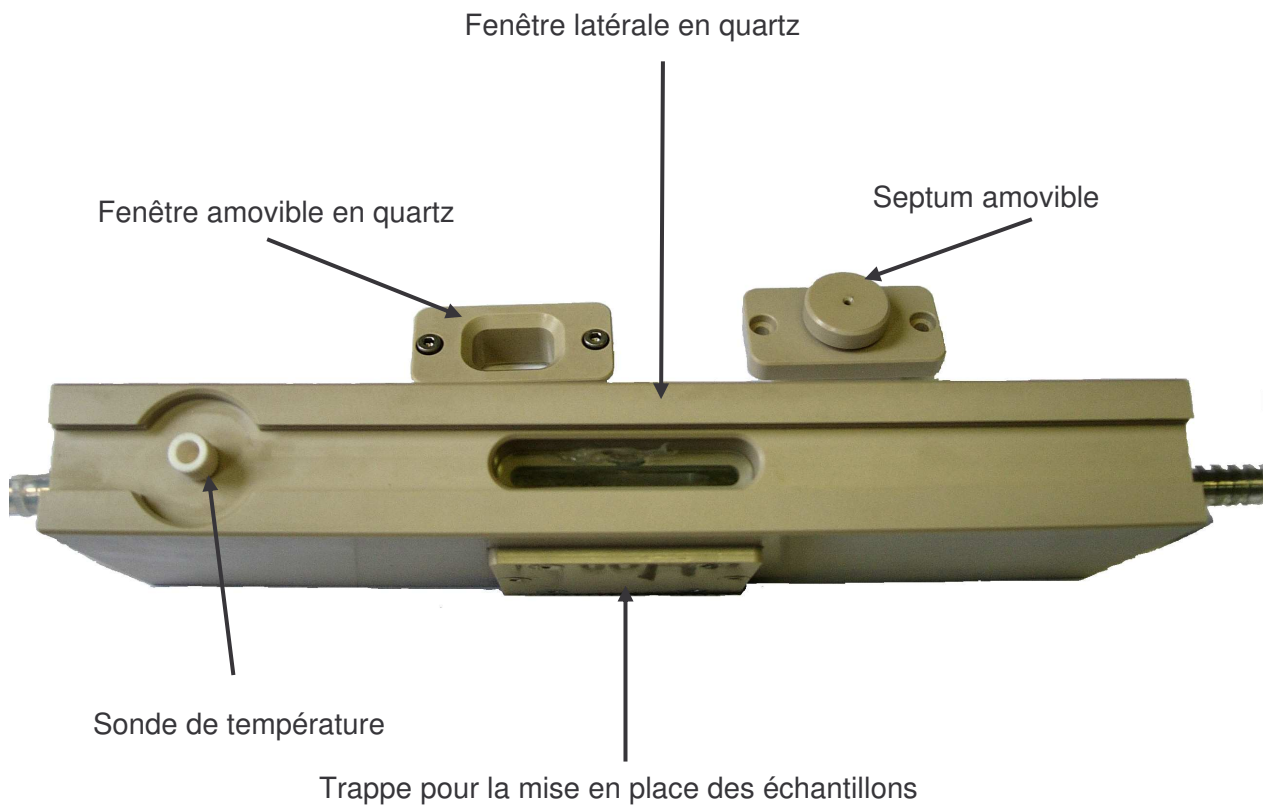
résumé, lorsque l'on tente de nettoyer une surface hydrophobe avec de l'eau, celle-ci est prioritairement évacuée de la surface qui demeure polluée par l'huile. Ce comportement a été observé pour tous les films MS-xC16 hydrophobes, i.e. les films contenant suffisamment de chaînes carbonées et présentant un angle de contact de l'eau supérieur à 90°. Il est à noter qu'une surface à base de Téflon montre exactement le même comportement.

Pour conclure, ces observations démontrent très clairement l'intérêt de développer des revêtements super-hydrophiles afin de faciliter le nettoyage de surfaces polluées par des matières grasses. La figure X-1 indique qu'une tache d'huile encrassant une surface super-hydrophile peut être facilement éliminée par l'eau, par un simple épongeage sans recourir à aucun détergent. En revanche, la figure X-2 montre que l'élimination d'une tache d'huile sur une surface hydrophobe ne semble pas possible sans l'apport d'une force extérieure, tel qu'un flux d'eau, ou de l'utilisation d'un détergent. Afin de progresser dans l'évaluation de la nettoyabilité, nous avons donc décidé de comparer le comportement de différents revêtements de surface selon une approche normalisée utilisant une force hydrodynamique.

## **X-2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL DE MOUILLABILITÉ DYNAMIQUE**

Dans les dernières décennies, le détachement d'une goutte d'huile déposée sur une surface à l'aide d'un flux rasant a fait l'objet de nombreuses études [1-4]. Inspiré de ces travaux, un dispositif expérimental de mouillabilité dynamique permettant de simuler le nettoyage d'une surface préalablement encrassé par de l'huile à l'aide d'un flux d'eau rasant a été développé précédemment au laboratoire SIMAP [5,6]. Ce dispositif met en oeuvre une cellule à flux laminaire associée à un dispositif optique qui suit en temps réel l'évolution d'une goutte d'huile lors de l'opération de nettoyage. Ceci nous permet de mesurer, au fur et à mesure de l'augmentation du débit d'eau, le profil des gouttes d'huiles immergées afin de remonter à une quantification rigoureuse et précise des conditions critiques de décrochement des gouttes, i.e. des conditions de dégraissage de la surface. La figure X-3 représente une photographie de la cellule à flux laminaire utilisée pour les expériences de nettoyabilité. La cellule mesure 35x80x260 mm<sup>3</sup> avec une section du chenal d'écoulement de 35x5 mm<sup>2</sup>. Afin de filmer les gouttes pendant le nettoyage de la surface, deux fenêtres latérales en quartz de 5x50 mm<sup>2</sup> sont disposées sur les côtés de la cellule. Deux modules interchangeables peuvent être placés sur la face supérieure de la cellule. Le premier est constitué d'une fenêtre en quartz qui permet soit d'observer, soit de réaliser des

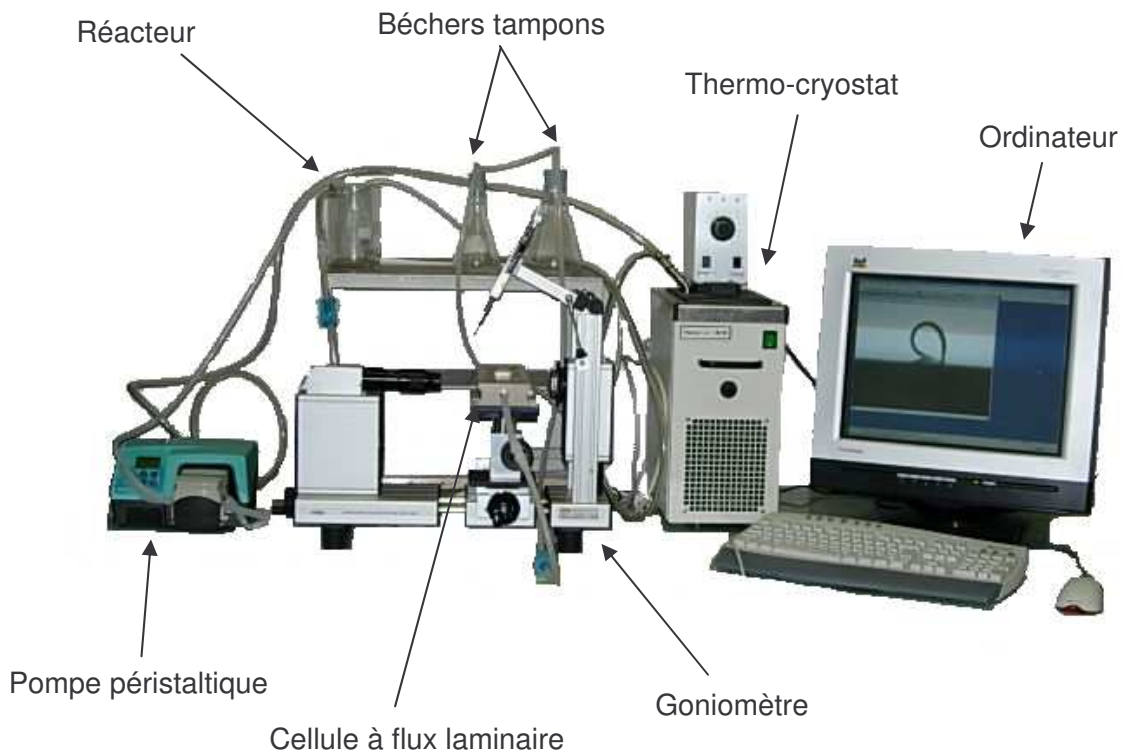
illuminations UV lorsqu'on s'intéresse à des revêtements  $\text{TiO}_2$  photo-actifs. Le deuxième contient un septum qui donne la possibilité de déposer des gouttes sur la surface étudiée tout en gardant la cellule à flux laminaire remplie par le fluide nettoyant. Par ailleurs, une trappe, par laquelle les échantillons de dimension  $34 \times 45 \text{ mm}^2$  sont insérés, permet de placer des substrats de différentes épaisseurs tout en conservant la surface étudiée au même niveau que celui du fluide de nettoyage. Toute perturbation pouvant nuire à l'écoulement du fluide et au bon décrochement de la goutte d'huile est ainsi évitée.



*Figure X- 3: Photographie de la cellule à flux laminaire.*

La cellule à flux laminaire est placée sur un goniomètre (DSA 10-Mk2 de Krüss) avec une plateforme aménagée qui bloque la cellule et évite tout choc pendant l'expérimentation. Ce goniomètre nous permet de filmer le profil des gouttes à l'aide d'une lumière froide et d'une caméra CDD (fréquence d'acquisition de 25 images par seconde) conduisant à des images en noir et blanc avec un bon contraste entre les deux liquides. La caméra CCD est reliée à une carte d'acquisition pilotée par le logiciel d'enregistrement et d'analyse d'image 'Drop Shape Analysis' développé par Krüss. De plus, grâce au bras articulé du goniomètre, nous pouvons déposer, à

l'aide d'une seringue, des gouttes d'huile sur les échantillons placés dans la cellule. Enfin, la cellule est reliée à un réacteur double enveloppe d'une capacité de 0.5 L dont la température est contrôlée à 20°C par un thermo-cryostat (composantes Haake K10 et DC10). Nous avons choisi un circuit fermé, afin de contrôler au mieux la température pendant les expériences, avec des tuyaux inertes d'un diamètre de 8 mm. Le débit, pouvant varier de 9 à 200 L/h, est gouverné par une pompe péristaltique (Watson Marlow SCIQ 323) qui fonctionne à l'aide de deux têtes comportant trois galets chacune. De plus, afin d'amortir les à-coups résiduels du système de galets, deux béciers servent de zone tampon entre la pompe et la cellule. Le schéma global de la cellule et de ces accessoires est représenté sur la figure X-4.



*Figure X- 4: Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de mouillabilité dynamique.*

Dans ce qui suit, le fluide 'nettoyant' entraîné par la pompe péristaltique dans le circuit fermé est de l'eau desionisée de pH 5.7. Les surfaces étudiées sont premièrement installées dans la cellule à flux laminaire, puis polluées par une goutte d'huile qu'on laisse s'étaler pendant au moins 10 minutes sous conditions atmosphériques. Deux types d'huile servent d'encrassant : l'huile minérale utilisée jusqu'à présent et de l'huile de tournesol Lesieur<sup>®</sup>, de type végétal, dont la composition est retranscrite dans le tableau X-1. D'après des travaux antérieurs [5,7], la tension superficielle de l'huile de tournesol est constituée d'une faible composante polaire d'environ

10.5 mJ/m<sup>2</sup>, certainement due aux groupements polaires COOH en bout des chaînes organiques des acides composant l'huile Lesieur, et d'une composante dispersive d'environ 29.5 mJ/m<sup>2</sup>. Il est apparu nécessaire d'étudier un encrassement à l'huile de tournesol car la nettoyabilité des films composites vis-à-vis de l'huile minérale était trop efficace. La composante polaire de l'huile de tournesol permettra ainsi un meilleur accrochage à la surface solide des films composites par rapport à l'huile minérale apolaire. Ce point sera discuté plus en détail par la suite. Le système composé d'une goutte d'huile posée sur la surface étudiée est alors immergé dans l'eau lors du remplissage de la cellule s'effectuant au débit minimum de la pompe péristaltique, i.e. à 9 L/h. Une fois remplie, on attend environ 15 minutes avec un débit nul, afin que la goutte d'huile atteigne une position d'équilibre dans son nouvel environnement. L'obtention de cet équilibre est contrôlée par la mesure des angles de contact de la goutte d'huile sur le substrat au cours du temps. Le fluide nettoyant, initialement statique, est ensuite accéléré et l'évolution de la goutte d'huile est filmée par la caméra CCD. Le débit du fluide est alors augmenté jusqu'à atteindre un débit critique correspondant au détachement de la goutte d'huile, i.e. au nettoyage de la surface. On en déduit aisément que plus le débit critique de détachement de la goutte d'huile est faible plus le revêtement étudié présente une nettoyabilité accrue. Le débit critique de décollement étant fonction de la taille de la goutte d'huile déposée [5,6], le volume des gouttes d'huile encrassant les surfaces étudiées a été fixé constant à environ 1 µL pour l'ensemble des expériences réalisées.

<b>Acide</b>	<b>Nombre de carbone (et d'insaturation)</b>	<b>% massique</b>
palmitique	16 (0)	5.4
stéarique	18 (0)	3.5
oléique	18 (1)	43.7
linoléique	18 (2)	44.8

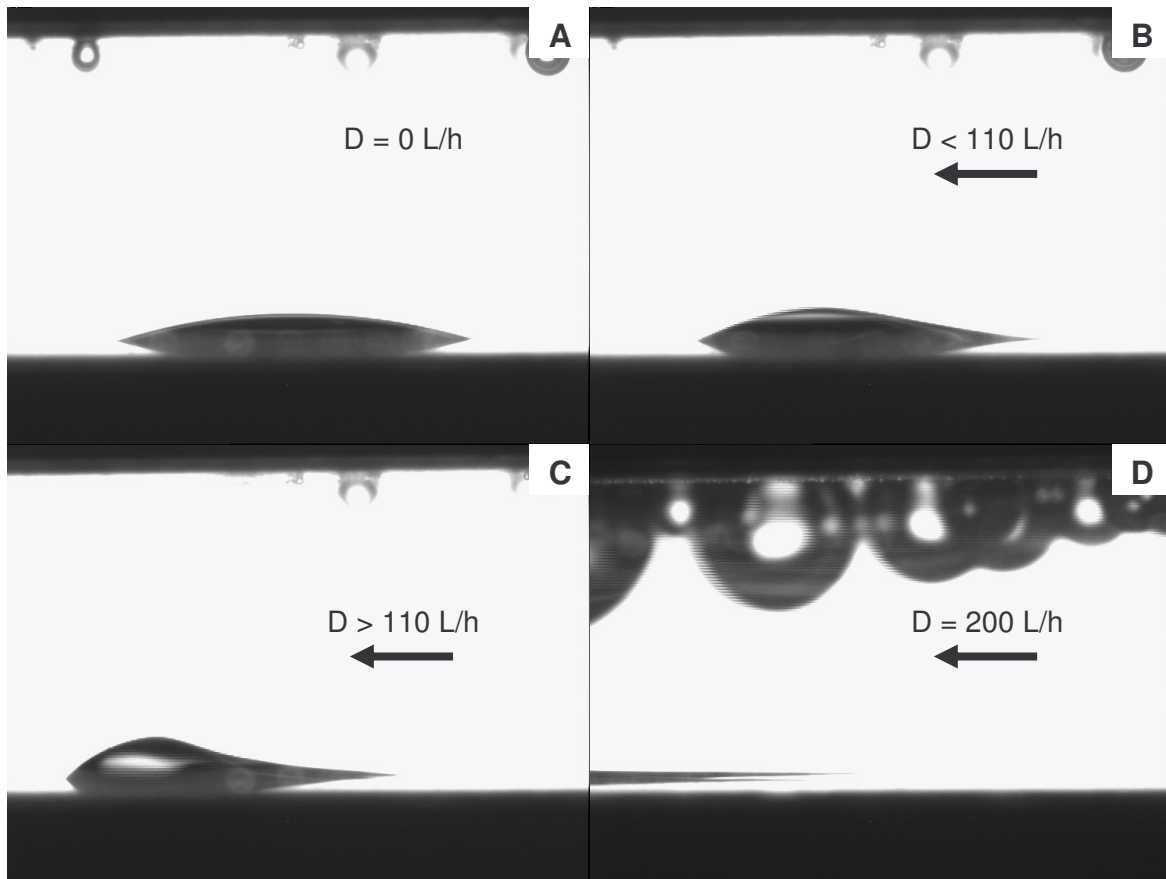
*Tableau X- 1: Teneur massique des principaux acides composant l'huile de tournesol Lesieur. Les nombres de carbone et d'insaturation (i.e. double liaison C=C) de la chaîne organique de l'acide sont également reportés.*

### X-3. RESULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les études ont porté sur plusieurs types d'échantillons : d'une part des surfaces hydrophobes étudiées au chapitre IX, d'autre part des films  $\text{TiO}_2$  CS et  $\text{SiO}_2$  purs, ainsi que des films composites  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ , traités à 500 °C et qui ont été testés au cours de leur vieillissement sous atmosphère ambiante.

#### X-3-1. Surfaces hydrophobes

Les revêtements MS-5C16 et MS-9C16, ainsi qu'une surface industrielle à base de Téflon, ont été caractérisés en tant que surfaces hydrophobes modèles. Sous l'action d'un flux d'eau, les gouttes d'huiles déposées sur ces échantillons présentent globalement les mêmes comportements entre elles et pour les deux huiles utilisées. La figure X-5 résume ce comportement. Tout d'abord, l'immersion de l'huile provoque une forte diminution de l'angle de contact entre la goutte d'huile et la surface hydrophobe. En effet, la valeur de l'angle initialement proche de 40°, ou plus pour la surface à base de Téflon (figure IX-11), chute à moins de 15° après immersion (figure X-5A). Cet étalement plus important de la goutte d'huile dans un environnement aqueux indique que l'interface huile-solide est énergétiquement favorisée par rapport à l'interface eau-solide, ce qui relève du caractère hydrophobe de la surface. Le flux d'eau pur est ensuite accéléré et déstabilise l'équilibre de la goutte d'huile, ce qui se traduit par l'apparition d'angles de contact d'avancée et de reculée dans la direction du flux d'eau (figure X-5B). À partir d'un débit critique, on observe un glissement lent de la goutte sur la surface du revêtement (figure X-5C). Ce débit critique de glissement varie aléatoirement d'une expérience à une autre, de 110 L/h jusqu'à la limite de fonctionnement du dispositif expérimental d'environ 200 L/h. Dans certains cas, le glissement de la goutte d'huile n'est pas observé dans le domaine de débit accessible au montage expérimental. De plus, lorsque la goutte d'huile est entraînée par glissement, la surface ne paraît pas réellement nettoyée. La goutte d'huile semble plutôt s'étaler à la surface du revêtement, comme l'illustre la traînée d'huile visible sur la figure X-5D. Pour conclure, le nettoyage des revêtements hydrophobes à l'aide d'un flux d'eau pure semble très difficile car il requiert des débits importants appliqués tout au long du glissement de la goutte à la surface du substrat. Le retrait de l'huile à partir de telles surfaces nécessiterait donc l'utilisation de détergents [4,8,9].

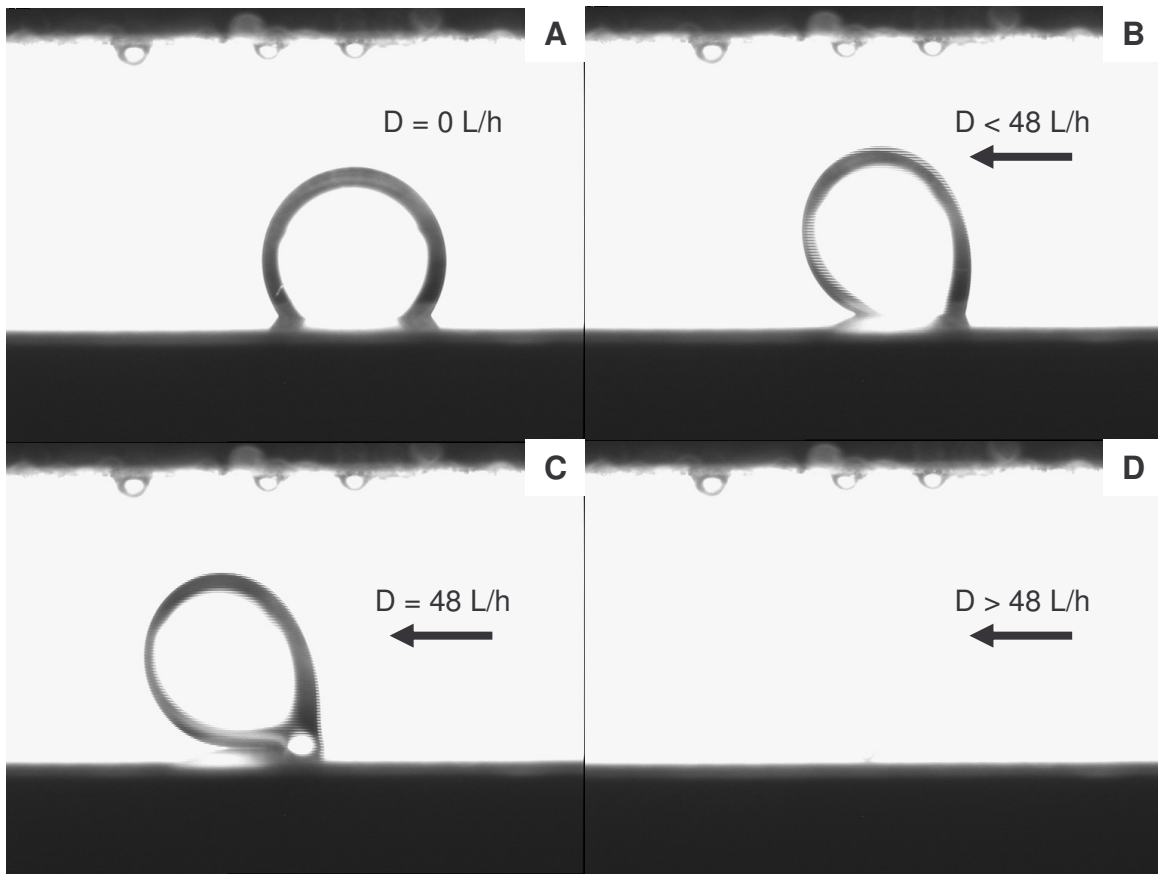


*Figure X-5: Détachement d'une goutte d'huile par glissement sur une surface hydrophobe sous l'action d'un flux laminaire d'eau pure. (A) La goutte d'huile immergée dans l'eau est à l'équilibre sur la surface étudiée (débit nul :  $D=0$  L/h). (B) Le flux d'eau est progressivement accéléré et déstabilise la goutte d'huile (le fluide circule dans le sens de la flèche). (C) À partir d'un débit critique, le flux d'eau entraîne la goutte d'huile qui glisse alors lentement sur la surface solide. (D) Le débit atteint sa vitesse maximale et la goutte d'huile continue de glisser progressivement sur la surface en laissant une traînée d'huile. Notons que le fonctionnement poussé du dispositif expérimental induit l'apparition de bulles d'air dans le fluide qui se bloquent au niveau du chenal d'étude.*

### X-3-2. Surface de $\text{TiO}_2$

Sous flux laminaire d'eau, les surfaces de  $\text{TiO}_2$  se comportent très différemment des surfaces hydrophobes. Tout d'abord, leur comportement évolue au cours de leur vieillissement, i.e. de leur perte de mouillabilité à l'eau, et il varie également en fonction de l'huile utilisée. Les gouttes d'huile de tournesol déposées sur du  $\text{TiO}_2$  sont très difficiles à nettoyer, à l'image des surfaces hydrophobes présentées précédemment. A l'inverse, les gouttes d'huile minérale se nettoient beaucoup plus facilement. En effet, le nettoyage d'une surface de  $\text{TiO}_2$ , préalablement encrassée par de l'huile minérale, procède par un détachement de la goutte d'huile par décollement comme

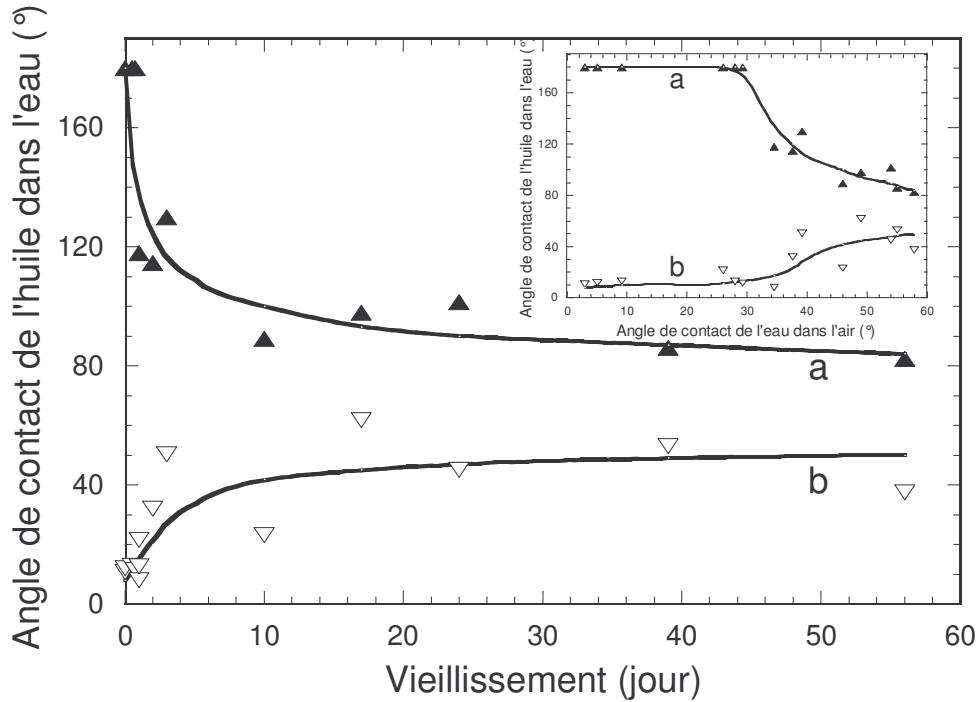
l'illustre la figure X-6. La goutte d'huile minérale, qui présente initialement un angle de contact à l'air d'environ  $3^\circ$  en accord avec les résultats du chapitre précédent, est rétractée lors de son immersion dans l'eau jusqu'à un angle de contact supérieur à  $90^\circ$  (figure X-6A). Cet angle d'équilibre varie en fonction du vieillissement de la surface comme nous le discuterons dans le paragraphe suivant. Après accélération du fluide nettoyant, la goutte est déstabilisée jusqu'à rupture de l'interface huile-solide (figures X-6B et C). La rupture de cette interface mène alors au décollement total de la goutte d'huile minérale laissant la surface de  $\text{TiO}_2$  propre (figure X-6D). Le débit critique de décollement de la goutte d'huile minérale dépend du vieillissement de la surface de  $\text{TiO}_2$ , i.e. de sa perte d'hydrophilie, comme nous l'analyserons dans la suite.



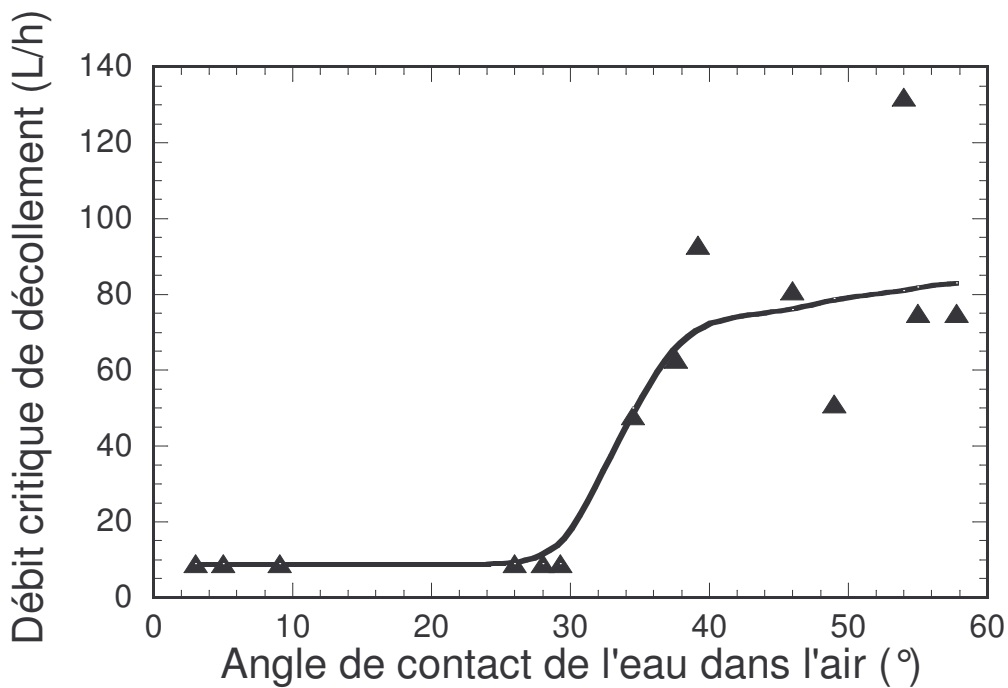
*Figure X-6: Détachement d'une goutte d'huile minérale par décollement sous l'action d'un flux laminaire d'eau pure pour une surface  $\text{TiO}_2$  vieillie une journée sous atmosphère ambiante. (A) La goutte d'huile immergée dans l'eau est à l'équilibre sur la surface étudiée (débit nul :  $D=0$  L/h). (B) Le flux d'eau est progressivement accéléré déstabilisant au fur et à mesure l'équilibre de la goutte d'huile. (C) En accélérant encore le flux d'eau, la goutte d'huile a glissée légèrement sur la surface et l'interface huile-solide est sur le point de se rompre : le flux d'eau a atteint le débit critique de décollement. (D) Au-delà de ce flux critique, la goutte d'huile a été décollée de la surface solide, laquelle présente un nettoyage total sans traînée d'huile.*

La figure X-7 présente les angles d'équilibre des huiles minérale et Lesieur après immersion dans l'eau en fonction du temps de vieillissement de la surface de  $\text{TiO}_2$  sous atmosphère ambiante. Lorsque le décollement de l'huile est spontané après immersion, l'angle de contact à l'équilibre a été arbitrairement supposé égal à  $180^\circ$ . On remarque tout d'abord sur cette figure que les angles d'équilibre de l'huile minérale sont nettement supérieurs à ceux des angles de l'huile Lesieur, ce qui corrèle les différences de comportement en nettoyage dynamique. Par ailleurs, l'angle de contact de l'huile minérale à l'équilibre dans l'eau diminue asymptotiquement au cours du vieillissement de la surface vers une valeur proche de  $85^\circ$ . Cette décroissance traduit une tendance inverse par rapport à l'angle de contact de l'eau dans l'atmosphère ambiante étudié au chapitre VII. Ce constat est confirmé par les données illustrées dans l'insert de la figure X-7 qui montre que la rétractation de plus en plus faible de l'huile minérale sur le  $\text{TiO}_2$  dans l'eau est corrélée par une hydrophilie de plus en plus faible de la surface au cours du vieillissement. La perte progressive d'hydrophilie du  $\text{TiO}_2$  au cours du vieillissement conduit ainsi à un nettoyage de plus en plus difficile de l'huile minérale encrassant la surface, ce qui est illustré dans la figure X-8. Cette figure montre en effet que la perte d'hydrophilie de la surface  $\text{TiO}_2$  au cours du vieillissement nécessite un débit d'eau de plus en plus important pour décoller l'huile minérale. Une hydrophilie caractérisée par un angle de contact de l'eau inférieur à une valeur critique de  $30^\circ$  permet un décrochement spontané de l'huile minérale lors de l'immersion de la surface solide dans l'eau. Le débit critique de décollement de la goutte d'huile augmente ensuite rapidement pour des angles de contact de l'eau dépassant cette valeur. Par ailleurs, les valeurs de débit critique de décollement mesurées dans ce deuxième régime montrent que le dispositif expérimental, associé au protocole utilisé, induit une assez forte dispersion des résultats. L'étude nécessiterait donc une plus grande statistique de points expérimentaux pour une meilleure description des phénomènes.





*Figure X-7: Angle de contact d'équilibre de gouttes d'huile minérale (a) et d'huile de tournesol Lesieur (b), déposées sur une surface de  $TiO_2$  puis immergées dans l'eau, en fonction du temps de vieillissement de la surface sous atmosphère ambiante. L'insert montre l'évolution de l'angle de contact d'équilibre des deux huiles dans l'eau en fonction de la perte d'hydrophilie de la surface de  $TiO_2$  au cours du vieillissement.*



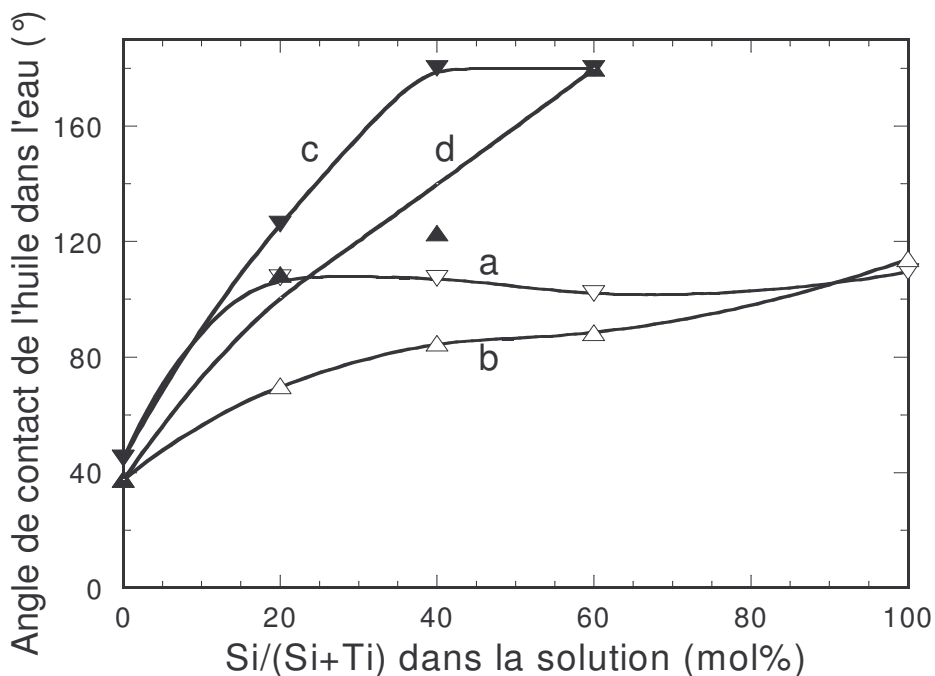
*Figure X-8: Débit critique de décollement d'une goutte d'huile minérale en fonction de l'hydrophilie d'une surface de  $TiO_2$  au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante.*

La figure X-7 présente également une évolution des angles d'équilibre de l'huile Lesieur après immersion dans l'eau. Bien que les valeurs d'angles soient plus dispersées que pour l'huile minérale, on observe clairement une augmentation asymptotique de l'angle de contact de l'huile de tournesol au cours du vieillissement de la surface  $\text{TiO}_2$  conduisant à une valeur proche de  $50^\circ$  alors que l'angle initiale n'est que de  $10^\circ$ . Ce comportement traduit une tendance inverse de celle de l'huile minérale. Il pourrait être expliqué par un accrochage plus faible de l'huile Lesieur, en partie liée au  $\text{TiO}_2$  par des interactions polaires, sur un solide dont la composante polaire de l'énergie de surface est de plus en plus masquée au cours du vieillissement (voir chapitre VII). Il s'ensuit une rétractation plus importante de l'huile de tournesol sur la surface  $\text{TiO}_2$  au cours du vieillissement, ce qui pourrait améliorer son nettoyage. Cependant, le nettoyage total d'une goutte d'huile de tournesol n'est jamais observé pour un revêtement de  $\text{TiO}_2$  vieilli dans la gamme de débit accessible. Seuls un lent glissement de la goutte, ou une perte partielle de volume d'huile dans certain cas, peuvent être observés lorsque l'angle de contact de l'huile de tournesol à l'équilibre est relativement élevé. Ces observations traduisent donc les limitations, en termes de nettoyabilité, d'une surface qui bien que non hydrophobe présente une hydrophilie limitée.

### **X-3-2. Surfaces de silice et composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$**

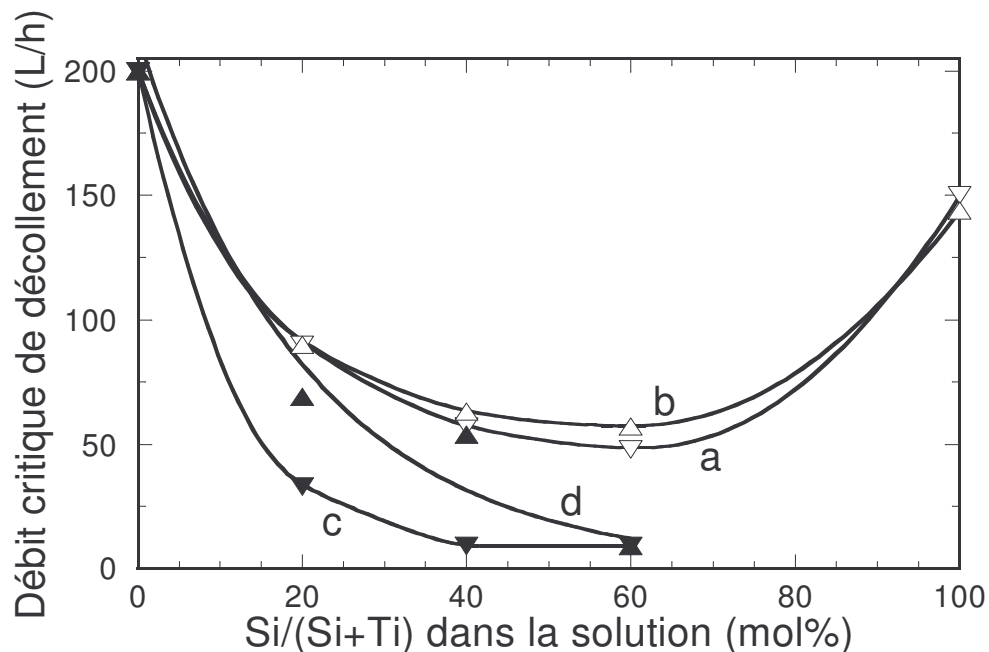
Le nettoyage des surfaces de silice et composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  présentent une efficacité nettement supérieure aux revêtements précédemment étudiés. Ainsi, l'huile minérale et l'huile de tournesol se décolle spontanément après immersion dans l'eau suite à des vieillissements de ces surfaces de 2 semaines ou moins. Par conséquent, la nettoyabilité de ces revêtements n'a été étudiée de façon approfondie qu'après des vieillissements prolongés de 4 ou 8 semaines. De plus, même après ces vieillissements prolongés, l'huile minérale apparaît totalement ou partiellement nettoyée après immersion du système dans l'eau. Dans les cas où l'huile minérale est partiellement éliminée de la surface, la variation du volume de goutte, jouant sur la valeur du débit critique de décollement, ne permet pas de comparer correctement les résultats entre eux. Ainsi, seul l'encrassement à l'huile de tournesol Lesieur a fait l'objet d'une étude complète concernant ces revêtements fortement hydrophiles. Le détachement de la goutte d'huile de tournesol sous flux d'eau s'effectue par décollement, quel que soit le film étudié et son vieillissement, similairement à ce que nous avons illustré dans la figure X-6 pour une surface  $\text{TiO}_2$  dans le cas de l'huile minérale. La figure X-9 montre les angles d'équilibre de l'huile de tournesol après immersion en fonction de

la teneur en silice pour les films S2-X et S4-X vieillis pendant 4 ou 8 semaines. Cette figure montre que les angles de contact initialement proche de  $3^\circ$  pour les films composite et de  $10^\circ$  pour la silice sont considérablement augmentés après immersion dans l'eau. Comme précédemment, lorsque le décollement de l'huile de tournesol est spontané après immersion, l'angle de contact à l'équilibre est supposé égal à  $180^\circ$ . Au vu de la figure X-9, les angles de contact de l'huile sont globalement plus élevés pour les films composites issus du sol de silice S4 et pour une teneur en silice croissant jusqu'à 40-60 mol%. Cette tendance va dans le sens d'une super-hydrophilie accrue, comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents. Le vieillissement de 4 à 8 semaines des surfaces composites sous atmosphère ambiante, conduisant à la perte progressive de super-hydrophilie, induit par ailleurs une diminution des valeurs d'angle d'équilibre de l'huile de tournesol dans l'eau. Ainsi, mis à part le comportement du revêtement de silice pure S2-100 (rappelons que des films de silice pure ne peuvent être obtenus avec le sol S4), l'angle de contact de l'huile dans l'eau semble évoluer de façon inverse à l'angle de l'eau dans l'air (voir figure VII-4). Le comportement différent d'un film de silice pure peut être justifié par une plus faible lipophilie par rapport aux composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , conformément aux résultats du chapitre précédent obtenus dans le cas de l'huile minérale.



*Figure X-9: Angle de contact d'équilibre d'une goutte d'huile de tournesol Lesieur après immersion dans l'eau, en fonction de la teneur en silice du film étudié, pour les films composites issus du sol de silice S2 vieillis pendant 4 semaines (a) ou 8 semaines (b) et pour les films composites issus du sol de silice S4 vieillis pendant 4 semaines (c) ou 8 semaines (d).*

La figure X-10 présente le débit critique de décollement d'une goutte d'huile de tournesol Lesieur en fonction de la teneur en silice des revêtements composites pour les films issus des sols de silice S2 et S4 vieillis pendant 4 ou 8 semaines sous atmosphère ambiante. La surface de  $\text{TiO}_2$  pur ne montrant pas de décollement de l'huile de tournesol dans la gamme de débit accessible, le débit critique de décollement a dans ce cas été arbitrairement fixé à la valeur maximale accessible de 200 L/h. La figure X-10 montre que les surfaces composites S4-X se nettoient globalement plus facilement que les surfaces S2-X. De plus, pour les deux types de film composite, une nettoyabilité optimale est obtenue pour une teneur en silice de l'ordre de 60 mol%. Ce constat indique une corrélation parfaite avec les tendances de la super-hydrophilie illustrées dans la figure VII-4 et il démontre que le nettoyage des surfaces composites est beaucoup plus performant lorsque la persistance de super-hydrophilie est prolongée. Pour une formulation S4-60 optimale, la figure X-10 montre que malgré une certaine perte de super-hydrophilie induite par un vieillissement prolongé de 8 semaines, le nettoyage de la matière grasseuse reste spontané lors de l'immersion de la surface dans l'eau.



*Figure X-10: Débit critique de décollement d'une goutte d'huile de tournesol Lesieur en fonction de la teneur en silice des revêtements composites pour les films issus du sol de silice S2 vieillis pendant 4 semaines (a) ou 8 semaines (b) et pour les films issus du sol de silice S4 vieillis pendant 4 semaines (c) ou 8 semaines (d). Les films de  $\text{TiO}_2$  pur ne montrant pas de décollement de l'huile de tournesol dans la gamme de débit accessible, leur valeur de débit critique a été arbitrairement fixée à 200 L/h.*

La figure X-11 illustre les performances de nettoyage de l'huile de tournesol pour les revêtements composites S2-X et S4-X et de silice pure en fonction de leur perte d'hydrophilie au cours d'un vieillissement allant de 1 journée à 8 semaines. Dans la figure X-11a, nous avons arbitrairement regroupé tous les films composites afin de les comparer aux films de silice pure illustrés dans la figure X-11b. La figure X-11a suggère que, pour les films composites, il existe un degré d'hydrophilie critique se caractérisant par un angle de contact moyen de l'eau dans l'air d'environ  $10^\circ$  en dessous duquel l'huile de tournesol se décolle spontanément de la surface polluée lors de l'immersion dans l'eau. Au-delà de cette valeur seuil, la perte d'hydrophilie au cours du vieillissement induit un nettoyage des films composites de plus en plus difficile. L'angle de contact critique de l'eau pour ces films composites dépend certainement de leur composition et formulation des sols de silice, mais le faible nombre de point expérimentaux n'a pas permis d'évaluer cette dépendance. Le film pur de silice expose quant à lui un nettoyage spontané de l'huile de tournesol jusqu'à un angle de contact de l'eau d'environ  $20^\circ$  (figure X-11b), i.e. jusqu'à un vieillissement d'à peu près 2 semaines. Cet angle critique, supérieur à l'angle critique moyen déterminé pour les films composites, est à corrélérer à une plus faible lipophilie des films de silice par rapport à des films composites, tel qu'illustré dans la figure IX-10. Il pourrait laisser entendre que des films de silice, bien que moins hydrophiles que des films composites, présentent une nettoyabilité accrue. Cependant, les figures X-10 et X-11b indiquent qu'au-delà d'un vieillissement de 4 semaines, le débit critique de décollement sur des films de silice pure est bien supérieur à celui de l'ensemble des films composites étudiées dans ce travail, en particulier des films optimisés S4-60, ce qui exclut l'intérêt des surfaces de silice pure sur le long terme. Ceci d'autant plus que, contrairement à des surfaces composites, les surfaces de silice ne sont pas régénérable sous UV. Pour résumer, on retiendra qu'une surface composite optimisée, i.e. dont la persistance de super-hydrophilie est maximale (S4-60), présente une nettoyabilité spontanée vis-à-vis de l'huile de tournesol Lesieur, mais également vis-à-vis de l'huile minérale, pendant au moins 8 semaines de vieillissement.

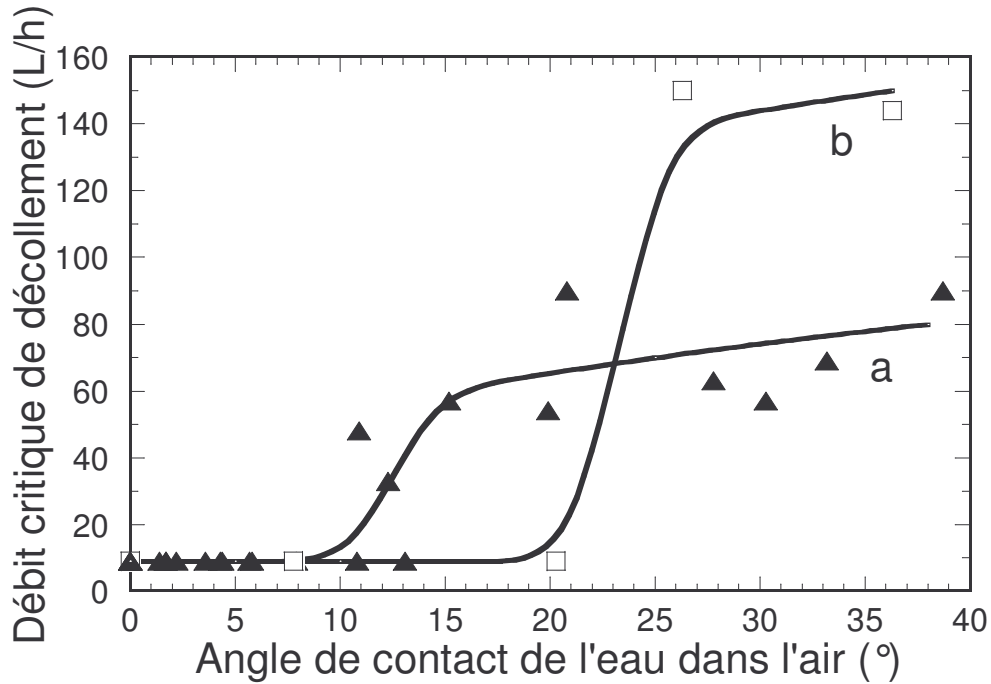


Figure X-11: Débit critique de décollement d'une goutte d'huile de tournesol Lesieur en fonction de la perte d'hydrophilie de la surface étudiée au cours d'un vieillissement sous atmosphère ambiante allant de 1 journée à 8 semaines. Le comportement des films composites  $TiO_2-SiO_2$  à teneur variable en silice et dérivés des sols S2 et S4 a été regroupé en une seule figure (a) et est comparé au comportement des films de silice pure (b).

#### X-4. APPROCHE THÉORIQUE DU NETTOYAGE DE SURFACE

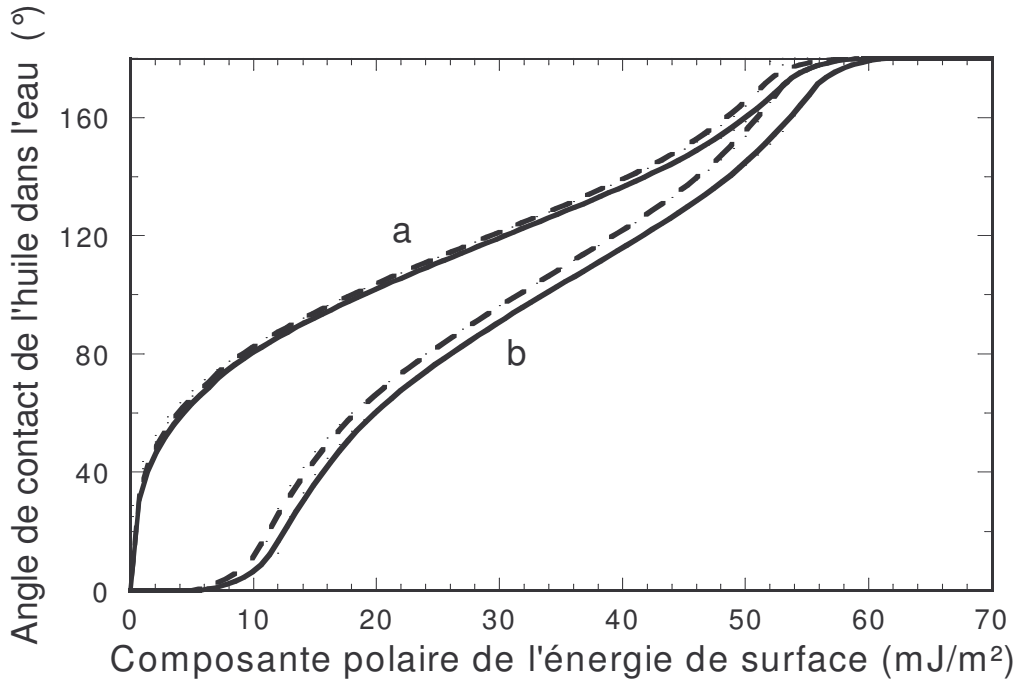
Rappelons que la tension superficielle de l'eau est constituée d'une composante polaire prépondérante ( $\gamma_{\text{eau}}^p = 51 \text{ mJ/m}^2$  vs  $\gamma_{\text{eau}}^d = 21.8 \text{ mJ/m}^2$  [10]). La mouillabilité d'un revêtement par de l'eau est donc principalement gouvernée par la composante polaire de l'énergie de surface du solide. Ainsi, une surface hydrophobe possède une composante polaire quasi nulle alors que cette dernière est prédominante dans l'énergie de surface d'un film hydrophile. En revanche, la mouillabilité d'une surface par de l'huile minérale complètement apolaire ( $\gamma_{\text{minérale}} = \gamma_{\text{minérale}}^d \approx 30 \text{ mJ/m}^2$  [11,12]) dépend uniquement de la composante dispersive de l'énergie de surface. Dans le cas de l'huile de tournesol Lesieur pour laquelle la composante polaire est non nulle mais reste faible ( $\gamma_{\text{Lesieur}}^p \approx 10.5 \text{ mJ/m}^2$  vs  $\gamma_{\text{Lesieur}}^d \approx 29.5 \text{ mJ/m}^2$  [5,7]), le mouillage de surface par cette huile est également principalement déterminé par la composante dispersive de l'énergie de surface. L'influence des composantes polaires et dispersives sur la mouillabilité des différents liquides va à son tour conditionner les comportements de nettoyabilité vis-à-vis de ces huiles.

Comme mentionné au chapitre VII, la perte d'hydrophilie des surfaces oxydes au cours du temps est liée à la réduction de la composante polaire de surface qui est masquée par la contamination carbonée superficielle. Dans la suite, le vieillissement de nos surfaces sera donc assimilé à une diminution de cette composante polaire.

D'après les données théoriques détaillées au chapitre III, l'équation de Young adaptée à une goutte d'huile déposée sur une surface dans un environnement d'eau (équation III-7) et les relations d'Owens-Wendt (équations III-5 et III-6) permettent de quantifier les variations de l'angle de contact d'une goutte d'huile en équilibre dans l'eau en fonction des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface du solide selon la relation X-1 :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_E - \gamma_H - 2\left\{\sqrt{\gamma_S^d}(\sqrt{\gamma_E^d} - \sqrt{\gamma_H^d}) + \sqrt{\gamma_S^p}(\sqrt{\gamma_E^p} - \sqrt{\gamma_H^p})\right\}}{\gamma_E + \gamma_H - 2\sqrt{\gamma_E^d \gamma_H^d} - 2\sqrt{\gamma_E^p \gamma_H^p}} \quad (X-1)$$

où  $\gamma_E^p$ ,  $\gamma_E^d$ ,  $\gamma_H^p$ ,  $\gamma_H^d$ ,  $\gamma_S^p$  et  $\gamma_S^d$  sont les composantes polaires (p) et dispersives (d) des tensions superficielles de l'eau (E) et de l'huile (H) utilisée et de l'énergie de surface du solide (S). La figure X-12 présente l'évolution théorique de l'angle de contact d'une goutte d'huile dans l'eau en fonction de la composante polaire de l'énergie de surface du solide selon la relation X-1. Les angles de contact ont été calculés pour l'huile minérale et l'huile de tournesol en prenant en compte des composantes dispersives d'énergie de surface solide de 40 mJ/m<sup>2</sup> ou 29 mJ/m<sup>2</sup>. Ces valeurs correspondent respectivement à des données bibliographiques pour des composés purs de TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> [13,14]. La discussion qui suit suppose que des films composites devraient présenter une composante dispersive intermédiaire à ces deux valeurs extrêmes.



*Figure X-12: Angle de contact théorique des gouttes d'huile minérale (a) et de tournesol (b) à l'équilibre dans l'eau en fonction de la composante polaire de l'énergie de surface solide selon la relation X-1. Les courbes continues ont été calculées pour une composante dispersive de l'énergie de surface de  $40 \text{ mJ/m}^2$  et les courbes pointillées pour une valeur de  $29 \text{ mJ/m}^2$ .*

La figure X-12 indique que le vieillissement des revêtements, i.e. la réduction de la composante polaire, entraîne une diminution de l'angle de contact de l'huile dans l'eau, quelle que soit l'huile utilisée, ce qui corrèle en partie nos observations expérimentales (figure X-7a et X-9). Une exception notable à cette tendance est le comportement de l'huile de tournesol sur une surface  $\text{TiO}_2$  (figure X-7b). On observe également pour une composante polaire supérieure à environ  $55 \text{ mJ/m}^2$ , des angles de contact d'équilibre des deux huiles dans l'eau égaux à  $180^\circ$ . En d'autres termes, la surface est spontanément nettoyée au dessus de cette valeur de composante polaire. Ainsi, nos surfaces composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , qui présentent un nettoyage spontané pendant plusieurs semaines de vieillissement selon leur composition et formulation de sol précurseur, semblent maintenir une composante polaire de l'énergie de surface égale ou supérieure à  $55 \text{ mJ/m}^2$ . Le film S4-60 est quant à lui susceptible de conserver une composante polaire égale ou supérieure à cette valeur pendant plus de 8 semaines, lui permettant un nettoyage spontané durant une période de vieillissement très prolongée. Par ailleurs, puisque la perte d'hydrophilie au cours du vieillissement des films est assimilée à une diminution de la valeur de la composante polaire d'énergie de surface, la figure X-12 apparaît parfaitement en accord avec les observations expérimentales indiquant une diminution de l'angle de contact de l'huile minérale avec la perte

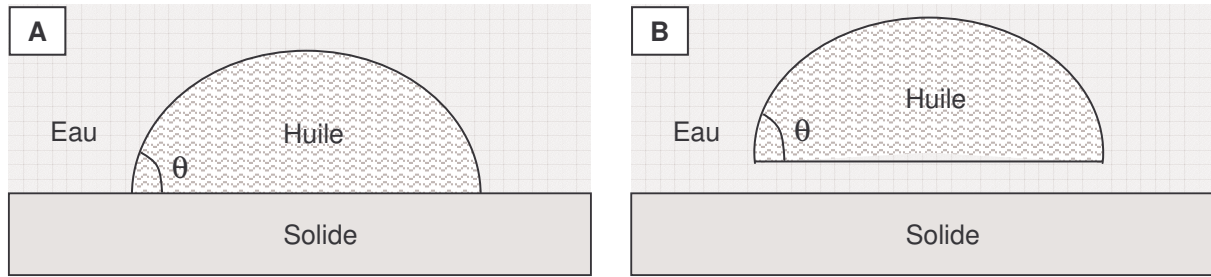


d'hydrophilie d'une surface de  $\text{TiO}_2$  (insert de la figure X-7), et de l'angle de contact de l'huile de tournesol avec la perte d'hydrophilie des surfaces composites (figure X-9). En outre, la figure X-12 suppose que l'huile minérale doit présenter des angles d'équilibre supérieurs à ceux de l'huile de tournesol, ce qui est conforme à nos observations expérimentales concernant une surface de  $\text{TiO}_2$  (figure X-7). Enfin, la figure X-12 explique également en quoi une surface de silice, dont la composante dispersive est plus faible que celle des films composites, conduit à un angle d'équilibre de l'huile Lesieur dans l'eau légèrement plus élevé que celui des films composites (figure X-9). Comme précisé précédemment, l'augmentation de l'angle de contact de l'huile de tournesol en fonction du vieillissement d'une surface de  $\text{TiO}_2$  (figure X-7) ne suit pas l'évolution théorique suggérée par la figure X-12. Dans ce cas particulier, les différences observées entre l'expérience et la théorie relèvent peut-être de l'omission de certains paramètres pertinents dans l'équation X-1. Ainsi, la force d'Archimède ou la force hydrodynamique appliquée sur la goutte lors de son immersion dans l'eau peuvent par exemple favoriser le décollement de la goutte d'huile, ce qui n'est pas pris en compte dans l'équation X-1. Des effets de viscosité non traités dans ce travail pourraient également différencier les observations expérimentales de la théorie.

Le mécanisme de nettoyage de surface peut être schématisé de façon simplifiée par une évolution du système huile-eau sur une surface solide depuis la configuration de la figure X-13A jusqu'à celle de la figure X-13B. Ce schéma suppose un décollement de l'huile sans déformation de la goutte encrassant la surface. Dans la réalité, nous avons vu que le retrait de la goutte à partir de la surface s'effectue généralement avec une déformation progressive du liquide (voir figures X-5 et X-6). Notre schématisation du nettoyage apparaît donc énergétiquement défavorisée par rapport à la réalité et est donc discutée uniquement en termes de description phénoménologique. Le coût énergétique  $\Delta F_{AB}$  pour que le système évolue de la configuration X-13A à la configuration X-13B est décrit par l'équation X-2 suivante :

$$\Delta F_{AB} = S \cdot \{ \gamma_{SE} + \gamma_{EH} - \gamma_{SH} \} \quad (\text{X-2})$$

où  $S$  est l'aire de l'interface initiale huile-solide et  $\gamma_{SE}$ ,  $\gamma_{EH}$  et  $\gamma_{SH}$  sont respectivement les énergies interfaciales solide-eau, eau-huile et solide-huile. Un signe négatif de  $\Delta F_{AB}$  signifie un nettoyage spontané de la surface alors qu'un signe positif suggère la nécessité d'une force supplémentaire pour décoller l'huile de la surface, comme la force hydrodynamique appliquée par un flux d'eau.



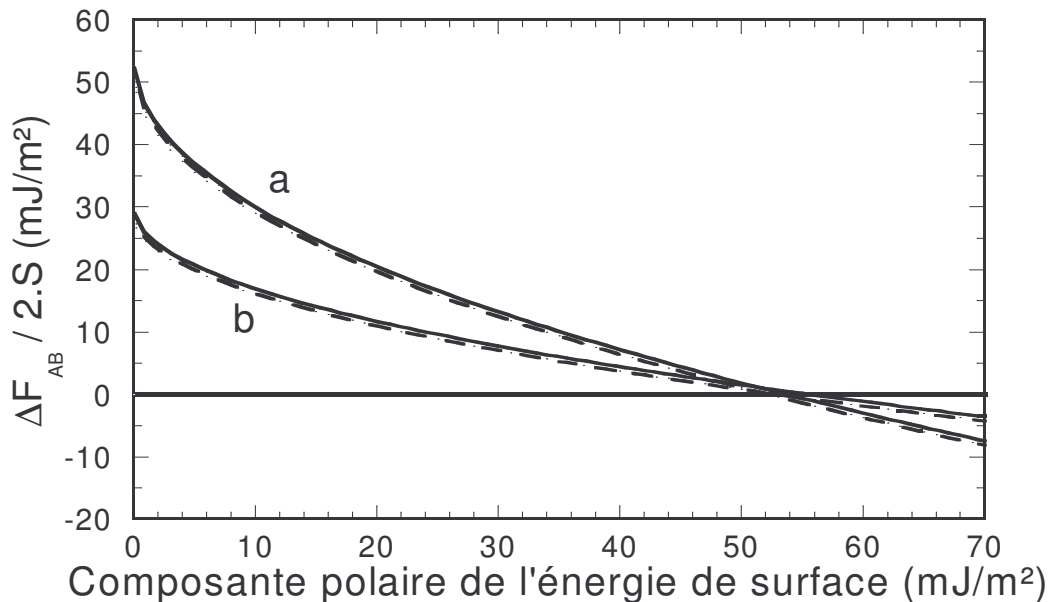
*Figure X-13: Schéma simplifié du mécanisme de nettoyage d'une goutte d'huile encrassant une surface. (A) La goutte d'huile dans l'eau est fixée sur le solide par une interface huile-solide d'aire S. (B) La goutte d'huile est décollée de la surface à l'aide des forces interfaciales mises en jeu ou d'une force hydrodynamique, menant ainsi à un solide propre.*

A l'aide des relations de Owens-Wendt exprimées au chapitre III, l'équation X-2 est développée suivant l'équation X-3 où  $\Delta F_{AB}$  s'exprime en fonction des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface :

$$\Delta F_{AB} = 2 S \cdot \left\{ \gamma_E - \sqrt{\gamma_S^d} \left( \sqrt{\gamma_E^d} - \sqrt{\gamma_H^d} \right) - \sqrt{\gamma_S^p} \left( \sqrt{\gamma_E^p} - \sqrt{\gamma_H^p} \right) - \sqrt{\gamma_E^d \gamma_H^d} - \sqrt{\gamma_E^p \gamma_H^p} \right\} \quad (X-3)$$

La figure X-14 représente graphiquement l'équation X-3 en fonction de la composante polaire de l'énergie de surface du solide. De la même manière que pour la figure X-12, les calculs ont été effectués pour l'huile minérale et l'huile de tournesol avec des composantes dispersives de l'énergie de surface de  $40 \text{ mJ/m}^2$  ou  $29 \text{ mJ/m}^2$ . Tout d'abord, et similairement à ce qui est illustré dans la figure X-12, on remarque que le nettoyage d'une surface est spontané, i.e.  $\Delta F_{AB}$  est négatif, pour des valeurs d'énergie polaire supérieures à environ  $55 \text{ mJ/m}^2$  et ceci quelle que soit l'huile utilisée. Comme mentionné précédemment, ce cas de figure concerne notamment les films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  à interfaces granulaires et le film de silice pure dont les composantes polaires, d'après la discussion précédente, sont supposées rester égales ou supérieures à  $55 \text{ mJ/m}^2$  pendant des vieillissements plus ou moins prolongés. Cette observation exprime une nouvelle fois, de manière théorique, le décrochage aisé des gouttes d'huile encrassant un film super-hydrophile observé dans la figure X-1. Pour des composantes polaires de plus faibles valeurs,  $\Delta F_{AB}$  devient positif et le décollement des gouttes d'huile de la surface requiert une énergie supplémentaire de plus en plus grande lorsque l'énergie polaire décroît. De plus, la figure X-14 indique que, pour une aire d'interface huile-solide constante, l'huile minérale est plus dure à décrocher que l'huile de tournesol Lesieur. Cependant, dans notre protocole expérimental où le

volume de goutte d'huile est constant, l'aire de l'interface huile-solide varie en fonction de l'angle de contact de l'huile à l'équilibre dans l'eau. Or, la figure X-12 montre que l'angle de contact de l'huile varie en fonction de la polarité de la surface encrassée. Par conséquent, la nettoyabilité expérimentale de nos surfaces ne peut pas être décrite uniquement sur la base du comportement théorique illustré par la figure X-14. Toutefois, les modèles simulant le décollement d'une goutte d'huile et l'évolution de l'angle de contact de l'huile dans l'eau en fonction de l'énergie polaire, associés à nos observations expérimentales, semblent définitivement conduire à la conclusion que plus la surface est polaire, i.e. plus elle maintient sa super-hydrophilie, plus sa nettoyabilité est accrue.



*Figure X-14: Représentation graphique du terme  $\Delta F_{AB} / 2.S$ , tel que défini dans le texte, pour les huiles minérale (a) et de tournesol (b) en fonction de la composante polaire de l'énergie de surface solide selon l'équation X-3. Les courbes continues ont été calculées pour une composante dispersive de l'énergie de surface de 40 mJ/m<sup>2</sup> et les courbes pointillées pour une valeur de 29 mJ/m<sup>2</sup>.*

## X-5. CONCLUSIONS

Les études présentées dans ce chapitre ont permis d'évaluer la nettoyabilité de différentes surfaces sol-gel. Tout d'abord, de simples observations visuelles ont pu mettre en évidence la différence de comportement du système eau-huile sur des surfaces super-hydrophiles ou hydrophobes. Alors que quelques gouttes d'eau parviennent facilement à nettoyer l'huile minérale

polluant une surface super-hydrophile, l'huile reste fermement accrochée sur une surface hydrophobe exposée à un rinçage à l'eau. Un dispositif expérimental de mouillabilité dynamique à flux laminaire nous a ensuite permis de quantifier et comparer de manière plus rigoureuse les différentes performances de nos films. Ainsi, dans la gamme de débit accessible au dispositif expérimental, les revêtements hydrophobes montrent au mieux un glissement de gouttes d'huile minérale et de tournesol sur la surface pour des débits d'eau très importants. Par ailleurs, bien que l'huile minérale se décolle assez aisément d'une surface de  $\text{TiO}_2$  exposée à un flux d'eau, cette surface présente une nettoyabilité très limitée vis-à-vis de l'huile de tournesol à l'image des surfaces hydrophobe. La perte d'hydrophilie liée au vieillissement de la surface  $\text{TiO}_2$  conditionne ensuite un nettoyage de plus en plus difficile de l'huile minérale. En revanche, l'huile minérale se décolle totalement ou partiellement de façon spontanée des revêtements composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  après immersion dans l'eau même après un vieillissement de 8 semaines. Le nettoyage de l'huile de tournesol se corrèle quant à lui parfaitement avec la persistance de super-hydrophilie étudiée au chapitre VII pour ces surfaces composites. Ainsi, même après un vieillissement de 8 semaines, le film S4-60 qui présente la meilleure persistance de super-hydrophilie au cours du vieillissement se nettoie de façon spontanée après immersion dans l'eau aussi bien pour l'huile minérale que l'huile de tournesol Lesieur. Ces résultats expérimentaux sont globalement expliqués par une approche théorique qui permet de conclure que plus la composante polaire de l'énergie de surface est grande, i.e. plus la surface maintient sa super-hydrophilie, plus sa nettoyabilité est facilitée. L'intérêt de développer des revêtements à super-hydrophilie persistante a ainsi été définitivement démontré dans l'optique de proposer des surfaces à nettoyabilité accrue.

## RÉFÉRENCES

- [1] M. Mahé, M. Vignes-Adler, A. Rouseau, C.G. Jacquin, P.M. Adler, *J. Coll. Interf. Sci.* 126(1) (1988) 314
- [2] M. Mahé, M. Vignes-Adler, P.M. Adler, *J. Coll. Interf. Sci.* 126(1) (1988) 329
- [3] S. Basu, K. Nandakumar. J.H. Masliyah, *J. Coll. Interf. Sci.* 190 (1997) 253
- [4] L. Boulangé-Petermann, C. Gabet, B. Baroux, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 272 (2006) 56
- [5] V. Thoreau, Thèse Grenoble INP (2005)
- [6] V. Thoreau, B. Malki, G. Berthomé, L. Boulangé-Petermann, *J.C. Joud*, 20(16) (2006) 1819
- [7] J. Pilliez, Master Grenoble INP (2005)
- [8] J.G. Detry, P.G. Rouxhet, L. Boulangé-Petermann, C. Deroanne, M. Sindic, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 540
- [9] V.L. Kolev, I.I. Kochijashky, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, B. Broze, A. Mehreteab, *J. Coll. Interf. Sci.* 257 (2003) 357
- [10] G. Strom, M. Fredriksson, P. Stenius, *J. Coll. Interf. Sci.* 119-2 (1987) 352
- [11] T. Stoebe, Z. Lin, R.M. Hill, M.D. Ward, H.T. Davids, *Langmuir* 13 (1997) 7282
- [12] M. Harz, M. Knoche, *Crop Protection* 20 (2001) 489
- [13] M. Järn, B. Granqvist, J. Lindfors, T. Kallio, J.B. Rosenholm, *Adv. Coll. Interf. Sci.* 123–126 (2006) 137
- [14] B. Granqvist, M. Järn, J.B. Rosenholm, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 296 (2007) 248

## **Conclusion générale**



Les motivations principales de ce travail de thèse portaient sur l'optimisation et la compréhension de la super-hydrophilie naturelle et persistante de films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  élaborés par voie sol-gel, ainsi que la mise en évidence de la nettoyabilité accrue découlant de la super-hydrophilie. Pour cela, plusieurs formulations de sols de silice ont été étudiées afin de modifier la structure physico-chimique des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  et observer les conséquences de ces modifications sur la super-hydrophilie. La réactivité des différents sols de silice utilisés pour l'élaboration des sols mixtes, puis les mécanismes de formation d'interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  lors de l'élaboration des films composites à partir des sols mixtes, ont été suivis par spectroscopie infra-rouge. Ces études ont montré une forte décroissance de la réactivité sol-gel des sols purs de  $\text{SiO}_2$  dans l'ordre  $S1 > S2 \gg S3 > S4$ . Cette diminution de réactivité, en favorisant un meilleur greffage des chaînes de silice à la surface des cristallites de  $\text{TiO}_2$  lors de la formation des films composites, se traduit par une quantité accrue de liaisons interfaciales Ti-O-Si. Par ailleurs, les différentes caractérisations mises en oeuvre ont clairement indiqué l'influence de la formulation du sol mixte (réactivité et composition) sur les propriétés physico-chimiques et morphologiques susceptibles de modifier les propriétés de mouillage des films composites. Tout d'abord, les analyses XPS ont mis en évidence une contamination carbonée de surface croissant avec une augmentation de la teneur en  $\text{TiO}_2$ , quelle que soit la réactivité du sol de silice utilisé. Elles ont également démontré que des effets d'interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  interviennent en extrême surface des films composites. Ces effets apparaissent d'autant plus accentués pour les films dérivés d'un sol de silice de plus faible réactivité, ce qui est corrélé à une plus grande teneur en liaisons interfaciales Ti-O-Si. Concernant la morphologie, les films élaborés à partir d'un sol de silice de faible réactivité apparaissent plus rugueux et plus poreux que les films issus d'un sol réactif. Cependant, quelle que soit la réactivité du sol de silice, une augmentation de la teneur en silice réduit la porosité volumique des films composites. Enfin, la taille des pores varie en fonction de la réactivité du sol de silice utilisé et de la composition  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

La mouillabilité des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  déposés sur silicium et traités à  $500^\circ\text{C}$  a ensuite été étudiée en fonction de la formulation et composition des sols mixtes. Les revêtements composites présentent une super-hydrophilie naturelle qui persiste pendant une période plus ou moins longue, dépendant des paramètres d'élaboration, en l'absence de toute exposition UV. Un film composite optimisé, i.e. issu du sol de silice S4 le moins réactif et constitué de 60 mol% de silice, présente une super-hydrophilie persistant pendant environ 8 semaines dans des conditions naturelles de vieillissement. Cette observation représente une optimisation considérable de la



persistance de super-hydrophilie par rapport à des résultats obtenus dans des travaux antérieurs. Bien que la pollution carbonée de surface soit globalement responsable de la perte d'hydrophilie superficielle au cours du temps, elle ne peut expliquer les variations en persistance de super-hydrophilie observées en fonction de la formulation des sols et de la composition  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . De plus, les propriétés morphologiques, i.e. la rugosité de surface et la porosité, ne semblent pas conditionner significativement les comportements super-hydrophiles des films, ce qui renforce l'hypothèse qu'ils seraient essentiellement induits par des effets d'interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . La littérature mentionne que de telles interfaces pourraient se traduire par des charges localisées, dont nous soupçonnons qu'elles pourraient à leur tour induire une adsorption moléculaire ou dissociative de l'eau à l'origine de la super-hydrophilie naturelle de nos films composites. Les analyses XPS mettent en évidence des effets interfaciaux, mais elles n'aboutissent pas à une conclusion claire concernant leur influence sur la persistance de la super-hydrophilie des films composites. De nouvelles méthodes de caractérisation (mouillabilité à pH variable, AFM en milieu aqueux) ont donc été mises en oeuvre afin de corrélérer la persistance de super-hydrophilie avec des effets de charge. Les premiers résultats issus de ces études mettent en évidence la présence de charges en surface des films étudiés, laquelle semble exacerbée dans le cas des films composites présentant la meilleure super-hydrophilie, ce qui semble en partie confirmer nos hypothèses. Ces études ne prouvent toutefois pas que les charges mises en évidence sont localisées aux interfaces  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Ce travail montre également que la super-hydrophilie naturelle et persistante des revêtements composites, une fois celle-ci disparue au cours du vieillissement, est régénérable à l'aide d'un rinçage à l'eau succinct de la surface suivi d'une courte exposition UV. Il apparaît que les revêtements présentant la meilleure persistance de super-hydrophilie sont également ceux qui présentent la cinétique de photo-régénération la plus rapide. L'association d'une photo-régénération facilitée avec une persistance prolongée de la super-hydrophilie naturelle des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  permet ainsi de maintenir des surfaces super-hydrophiles à très long terme. Enfin, une adaptation adéquate des protocoles expérimentaux permet d'envisager une extrapolation des propriétés super-hydrophiles naturelles, persistantes et photo-régénérables, à toutes sortes de supports fonctionnels, tels que des aciers inoxydables ou encore des supports à faible tenue thermique (par exemple polymères ou textiles), ce qui donne accès à un large panel d'applications potentielles.

Afin de valider une nettoyabilité accrue découlant de la super-hydrophilie des revêtements composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , l'étude de leur comportement vis-à-vis de la matière grasseuse, i.e. de leur

lipophilie, est apparue nécessaire. Dans cette optique, nous avons tout d'abord étudié les relations hydrophilie-lipophilie pour des revêtements hybrides organiques-inorganiques élaborés par voie sol-gel. Le mouillage de ces systèmes montre des croissances simultanées des angles de contact de l'eau et de l'huile en fonction de l'insertion de groupements alkyles à chaînes carbonées plus ou moins longues dans le réseau oxyde. Ce comportement provient d'une réduction conjointe des composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface de ces films hybrides lorsque la teneur en chaînes carbonées augmente. En accord avec ce parallèle, les films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  super-hydrophiles présentent également un caractère super-lipophile, ce qui à priori ne plaide pas en faveur d'une nettoyabilité accrue induite par de telles surfaces. Toutefois, de nombreuses observations réalisées sur des systèmes eau-huile valident l'intérêt de nos surfaces super-hydrophiles. Tout d'abord on montre, en régime statique, que quelques gouttes d'eau parviennent facilement à nettoyer de l'huile minérale polluant une surface super-hydrophile, alors que l'huile reste fermement accrochée sur une surface hydrophobe. A l'aide d'un dispositif expérimental de mouillabilité dynamique à flux laminaire, nous avons également pu comparer de manière plus quantitative les performances de nos différents films. Cette étude indique que le nettoyage d'une huile végétale de type huile de tournesol se corrèle parfaitement avec le caractère super-hydrophile plus ou moins marqué des surfaces composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Ainsi, un film présentant une persistance de super-hydrophilie optimale se nettoie de façon spontanée après immersion dans l'eau aussi bien pour l'huile minérale que l'huile végétale, même après un vieillissement de 8 semaines. Enfin, une approche théorique a globalement permis de relier une meilleure nettoyabilité de surface avec une forte composante polaire de l'énergie de surface, i.e. avec un caractère super-hydrophile optimal. L'intérêt de développer des revêtements à super-hydrophilie persistante a ainsi été définitivement démontré dans l'optique de proposer des surfaces à nettoyabilité accrue.

En résumé, les études réalisées dans cette thèse confirment i/ une nettoyabilité de surface accrue des revêtements composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  via leur persistance prolongée de super-hydrophilie naturelle, et ii/ les effets d'interfaces granulaires  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  et de charges de surface qui semblent en grande partie responsables des propriétés exacerbées des films composites. Toutefois, de nombreux points requièrent des études complémentaires. Afin de clarifier les phénomènes observés, nous proposons certaines perspectives à ces travaux :

- La poursuite des études portant sur la mise en évidence de charges superficielles par des mesures de mouillabilité à pH variable et des mesures de forces superficielles par AFM en milieu aqueux, en vue de mieux corrélérer l'existence de ces charges avec la super-hydrophilie des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  et, dans la même logique, la caractérisation fine des surfaces par une nouvelle technique d'imagerie spatialement et énergétiquement résolue (XPEEM : Spectro-microscopie de photoélectrons X), dans le but d'identifier l'organisation chimique des films composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  et de mettre éventuellement en évidence la présence de charges localisées aux interfaces granulaires.
- L'application des études de nettoyabilité des films composites super-hydrophiles à des substrats texturés, par exemple différents types d'aciers inoxydables, afin d'observer l'effet complémentaire de la morphologie de surface sur le nettoyage de la matière grasseuse, ou encore l'étude de l'influence de l'épaisseur sur les propriétés super-hydrophiles des films composites afin de comprendre si les propriétés massives de ces films modifient la persistance et/ou la photo-régénération de la super-hydrophilie et donc la nettoyabilité.
- L'étude de nouvelles formulations sol-gel  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  visant à i/ l'enlèvement de nano-particules de  $\text{TiO}_2$  dans des matrices  $\text{SiO}_2$  issues de sols toujours moins réactifs en vue d'optimiser toujours plus la super-hydrophilie et de mieux comprendre l'origine du phénomène, ou encore ii/ l'enrobage de particules de  $\text{SiO}_2$  de dimension variable par une matrice  $\text{TiO}_2$  sol-gel. Cette deuxième option peut en particulier permettre d'influencer la dimension des régions  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  constituant les films composites, ce qui pourrait rendre ces derniers compatibles avec la mise en évidence par AFM en milieu liquide de charges localisées aux interfaces  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .
- Le dépôt de nouveaux systèmes composites binaires, tels que  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , dont l'élaboration sol-gel semble accessible et dont la littérature indique qu'ils présentent une acidité accrue découlant d'effets de charges interfaciales qui pourraient à leur tour induire une super-hydrophilie exacerbée dans des films composites sol-gel. Pour ces nouvelles compositions, le maintien de la composante  $\text{TiO}_2$  paraît essentiel car celle-ci contribue à la photo-régénération de la super-hydrophilie. Cet axe de recherche s'inscrit également dans une logique de compréhension et d'optimisation de la persistance de super-hydrophilie naturelle.





## LISTE DE PUBLICATIONS

### Concernant les travaux de master :

**M. Houmard, G. Berthomé, L. Boulange, J.C. Joud**

*Surface physico-chemistry study of an austenitic stainless steel: Effect of simple cold rolling treatment on surface contamination*

**Corrosion Science 49 (2007) 2602**

### Concernant les travaux de thèse :

**M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J.C. Joud, M. Langlet**

*Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite thin films*

**Applied Surface Science 254 (2007) 1405**

**S. Permpoon, M. Houmard, D. Riassetto, L. Rapenne, G. Berthomé, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet**

*Natural and persistent superhydrophilicity of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> bi-layer films*

**Thin Solid Films 516 (2008) 957**

**M. Houmard, D. Riassetto, F. Roussel, A. Bourgeois, G. Berthomé, J.C. Joud, M. Langlet**

*Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite thin films deposited via a sol-gel route*

**Surface Science 602 (2008) 3364**

**M. Houmard, D.C.L. Vasconcelos, W.L. Vasconcelos, G. Berthomé, J.C. Joud, M. Langlet**

*Water and oil wettability of hybrid organic-inorganic titanate-silicate thin films deposited via a sol-gel route*

**Surface Science (2009) submitted**







## TITLE / TITRE

**Natural super-hydrophilic TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sol-gel films intended to develop enhanced cleanability surfaces**

***Revêtements sol-gel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue***

---

## ABSTRACT

A suitable adjustment of sol-gel formulations and their TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> compositions yields TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite films showing a natural super-hydrophilicity and an optimal persistence of this property in absence of any UV light. This optimal persistence is also correlated to an easier photo-regeneration of the super-hydrophilicity, through a short UV exposition, when this property disappears over prolonged aging. Additionally, specific adaptations of the experimental procedures show that it is possible to extrapolate these wettability performances to different supports such as stainless steels or substrates with a weak thermal resistance (for instance polymers or textiles can be envisaged). Physico-chemical and morphological studies indicate that, though porosity and roughness effects cannot be excluded, wettability performances of composite films probably essentially result from TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> granular interface effects. This hypothesis seems partially confirmed by first AFM measurements of superficial forces in aqueous medium and wettability measurements at various pH. This work also evidences a parallel between the lipophilicity and the hydrophilicity of various sol-gel films. Though this parallel is not expected to favour an enhanced cleanability of the coated surface, static and dynamic cleaning tests finally show that, owing to their high polar component of the surface energy, super-hydrophilic composite films yield an easier degreasing of surfaces polluted by mineral or vegetal oil, which definitively demonstrates the concept of enhanced cleanability surfaces. Theoretical approaches have also regularly been proposed and allow explaining in great part the water and oil wettability behaviours observed for films studied in this work.

---

## RÉSUMÉ

*L'ajustement adéquat de formulations sol-gel et de leurs compositions en TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> a conduit à des revêtements composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> naturellement super-hydrophiles et présentant une persistance optimale de leur super-hydrophilie en l'absence de rayonnement UV. Cette persistance optimale est également corrélée à une facilité accrue de photo-régénération de la super-hydrophilie, par une courte exposition UV, lorsque cette propriété finit par disparaître au cours d'un vieillissement prolongé. Des adaptations spécifiques des protocoles expérimentaux montrent également qu'il est possible d'extrapoler ces performances de mouillage à toutes sortes de supports, non seulement des supports en acier inoxydable, mais aussi des supports à faible tenue thermique (par exemple des polymères ou textiles peuvent être envisagés). Des études physico-chimiques et morphologiques indiquent que, si des effets de porosité et rugosité de surface ne sont pas à exclure, les performances de mouillage des revêtements composites découlent probablement avant tout d'effets d'interfaces granulaires TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Cette hypothèse semble en partie confirmée par des premières mesures de forces superficielles par AFM en milieu aqueux et de mouillabilité à pH variable. Les travaux mettent également en évidence un parallèle entre la lipophilie et l'hydrophilie de surface de différents films sol-gel. Bien que de façon générale ce parallèle ne plaide pas en faveur d'une nettoyabilité accrue de la surface revêtue, des tests de nettoyabilité statique et dynamique montrent finalement que, du fait de leur forte composante polaire d'énergie de surface, les revêtements composites super-hydrophiles favorisent un dégraissage aisé des surfaces polluées à l'huile minérale ou végétale, ce qui valide définitivement le concept de surfaces à nettoyabilité accrue. Des approches théoriques ont également été régulièrement proposées et permettent de justifier en grande partie les comportements de mouillage à l'eau ou à l'huile observés sur les revêtements faisant l'objet de ce travail.*

---

## KEYWORDS / MOTS-CLÉS

Super-hydrophilicity, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composites, Sol-Gel coatings, Surfaces, Enhanced cleanability

*Super-hydrophilie, Composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, Revêtements sol-gel, Surfaces, Nettoyabilité accrue*