



**HAL**  
open science

# Durabilité d'un revêtement nanostructuré d'oxyde de zinc élaboré par procédé chimie douce pour des surfaces antibactériennes et autonettoyantes

Elodie Niemiec

## ► To cite this version:

Elodie Niemiec. Durabilité d'un revêtement nanostructuré d'oxyde de zinc élaboré par procédé chimie douce pour des surfaces antibactériennes et autonettoyantes. Matériaux. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2021. Français. NNT : 2021UPHF0032 . tel-03468647

**HAL Id: tel-03468647**

**<https://theses.hal.science/tel-03468647>**

Submitted on 7 Dec 2021

**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.

**Thèse de doctorat**  
**Pour obtenir le grade de Docteur de**  
**l'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE**  
**et l'INSA HAUTS-DE-FRANCE**

**en Chimie, Spécialité Chimie des Matériaux**

Présentée et soutenue par Elodie NIEMIEC

Le 04/10/2021, à Maubeuge

**École doctorale**

École Doctorale Polytechnique Hauts-de-France (ED PHF)

**Équipe de recherche, Laboratoire**

Laboratoire de Matériaux Céramiques et de Mathématiques (CERAMATHS)

**Durabilité d'un revêtement nanostructuré d'oxyde de zinc élaboré par procédé chimie douce pour des surfaces antibactériennes et autonettoyantes**

**JURY**

**Président du jury**

- Saitzek, Sébastien. Professeur des Universités. UCCS Artois, Université d'Artois.

**Rapporteurs**

- Anselme, Karine. Directrice de Recherche CNRS. IS2M, Université de Haute-Alsace.

- Menu, Marie-Joëlle. Professeur des Universités. CIRIMAT, Université Paul Sabatier, Toulouse.

**Examineur**

- Vitry, Véronique. Cheffe de travaux, chargée de cours à temps partiel. Mons (Belgique), UMONS.

**Directeur de thèse**

- Tricoteaux, Arnaud. Professeur des Universités. LMCPA Maubeuge, UPHF

**Co-encadrant**

- Champagne Philippe. Maître de Conférences Habilité à Diriger la Recherche. LMCPA Maubeuge, UPHF.

**Membre invité**

- Moreau, Philippe. Docteur. LAMIH Valenciennes, UPHF.



*« La bougie ne perd rien de sa lumière en la communiquant à une autre bougie. »*  
Proverbe japonais

## Remerciements

Tout d'abord, je tenais à remercier la Région Hauts-de-France et la Communauté d'Agglomération Maubeuge Val-de-Sambre pour avoir financé ces travaux de thèse.

Mes remerciements vont ensuite à mon directeur de thèse Arnaud Tricoteaux pour sa patience, ses précieux conseils et le temps passé sur la rédaction de mon manuscrit. Mes remerciements vont également à Philippe Champagne qui m'a aidé à ajuster mon protocole d'élaboration du revêtement et avec qui j'ai eu de nombreux échanges sur mon avenir professionnel, et à Philippe Moreau qui a été présent pour la partie test tribologique et analyse de surface. Je n'en serais pas là sans votre aide précieuse.

Je remercie également les membres du jury Karine Anselme et Marie-Joëlle Menu d'avoir rapporté mes travaux de thèse et Sébastien Saitzek et Véronique Vitry d'avoir accepté d'examiner ces travaux de recherche.

Merci au directeur du laboratoire, Christian Courtois, d'avoir accepté ma candidature en thèse au laboratoire et pour ses nombreuses discussions philosophiques.

Ce travail aurait été beaucoup moins riche sans les collaborations avec le Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines (LAMIH), l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), plus particulièrement Pardis Simon pour le côté lillois et Jean-François Blach et Sébastien Saitzek pour le côté lensois et le Belgian Ceramic Research Centre (BCRC).

Outre les collaborations scientifiques, je souhaiterais également remercier le personnel du laboratoire. Mes remerciements vont tout particulièrement à trois personnes. Merci Mimi, car personne ne t'appelle Michelle au labo, pour ta gentillesse et ton profond altruisme. Tu es une des personnes les plus belles que j'aie pu rencontrer. Merci également à ton mari Gérard, Gégé, car on ne peut pas remercier l'un sans l'autre, vous êtes le couple star du labo. Enfin, merci à Carole, pour ta sympathie, ta bonne humeur et ton travail acharné pour « tenir la baraque » administrativement parlant.

Que serait une thèse sans une équipe de doctorants galériens ? Je remercie la fine équipe de doctorants qui m'a supportée pendant ces quatre ans : Kelly (Kimberly), Maxence et Pierre Lefeuvre (mes Boyz). À nous quatre nous avons réussi à canaliser la folie de la thèse pour en faire quelque chose de constructif, nous pouvons en être fiers. Merci aussi pour tous les moments en dehors du laboratoire. Je ne me suis pas fait uniquement des collègues mais de véritables amis. Merci également à Nicolas, Pierre Grimaud et Blandine qui sont arrivés un peu plus tard et qui, je l'espère, vont continuer à entretenir ce petit grain de folie et cette bonne humeur au sein du laboratoire.

Le soutien n'était pas uniquement présent au sein du laboratoire. Je remercie dans un premier temps mon amie de longue date Justine qui sait être présente lorsque j'en ai besoin (et au fond, n'est-ce pas là la preuve d'une vraie amitié ?). Ensuite, je remercie de tout mon cœur ma sœur Amélie, déjà passée par l'épreuve de la thèse, et son compagnon Maxime, ainsi que ma maman, qui ont toujours été là pour m'épauler, même dans les moments les plus difficiles. C'est grâce à vous que je n'ai pas lâché. J'ai également une pensée émue pour ma grand-mère qui me regarde peut-être de là-haut et qui restera à jamais dans mon cœur.

Enfin, je remercie celui qui m'a accompagné pendant ce marathon, mon compagnon Alban. Tu as été un énorme support émotionnel. Merci pour tes conseils précieux, ton aide, tes relectures et tous les petits plats préparés.

Merci.



## Table des matières

Introduction Générale .....	1
Chapitre 1 : Bibliographie.....	5
Introduction .....	9
I. Effet antibactérien apporté par une surface .....	10
1. Les bactéries .....	10
a. Définition .....	10
b. Description.....	10
c. Classification des bactéries .....	11
d. Pathogénicité des bactéries .....	12
2. Formation du biofilm .....	13
3. Surfaces antibactériennes.....	14
a. Surfaces anti-salissures .....	15
b. Surfaces biocides.....	15
II. Description de l'effet autonettoyant d'une surface.....	17
1. Effet feuille de lotus .....	17
a. Présentation de la superhydrophobicité.....	18
b. Lois fondamentales et modèles associés à sa caractérisation.....	19
c. Angle de glissement .....	20
d. Effet d'une structuration hiérarchisée sur l'hydrophobicité .....	21
2. Effet photocatalytique .....	22
a. Définition et principe .....	22
b. Exemples de matériaux aux propriétés photocatalytiques .....	23
c. Utilisations de ces matériaux .....	24
III. Pré-couche gel de silice.....	27
1. Principe .....	27
2. Mécanismes de polymérisation sol-gel.....	28
3. Modification des conditions opératoires .....	29
a. Choix du catalyseur .....	30
b. Choix du précurseur alcoxyde .....	30
c. Influence du taux d'hydrolyse.....	31
d. Effet de l'ajout de plastifiant : le polyéthylène glycol .....	31
4. Choix de formulation pour notre étude .....	32
IV. Fonctionnalisation des surfaces par nano-structuration de l'oxyde de zinc.....	33

1.	Structure cristalline et propriétés de l'oxyde de zinc .....	33
a.	Structure cristalline .....	33
b.	Propriétés photocatalytiques .....	34
c.	Propriétés antibactériennes .....	34
2.	Procédés de dépôt de l'oxyde de zinc sur une surface .....	35
a.	Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) .....	35
b.	Dépôt Chimique en phase Vapeur .....	37
c.	Techniques en solution .....	38
3.	Structuration de l'oxyde de zinc sous forme de nano-aiguilles en voie liquide .....	40
a.	Orientation de la croissance .....	40
b.	Mécanismes de croissance en voie liquide associés et assistance par l'hexaméthylènetetramine .....	41
V.	Tribologie du contact doigt/surface .....	43
1.	Quelques notions de tribologie .....	43
a.	Système tribologique .....	44
b.	Dégradation d'une surface .....	44
2.	Les modèles de doigt humain .....	46
a.	Anatomie du doigt humain .....	46
b.	Les substituts de peau humaine .....	49
3.	Test représentatifs du contact doigt/acier lors d'une préhension de barres de transport ...	50
a.	La préhension humaine .....	50
b.	Forces associées .....	51
	Conclusion .....	53
	Chapitre 2 : Matériels et Méthodes .....	55
	Introduction .....	59
I.	Synthèses et préparations .....	60
1.	Préparation des échantillons .....	60
a.	L'acier 316L .....	61
b.	Découpe .....	61
c.	Polissage .....	62
d.	Nettoyage .....	63
2.	Préparation du sol-gel et dépôt .....	63
3.	Préparation des germes d'oxyde de zinc et dépôt .....	65
a.	Préparation .....	65

b.	Dépôt .....	66
4.	Croissance .....	66
5.	Dépôt en phase vapeur d'ODS .....	67
II.	Analyses morphologiques .....	67
1.	Imagerie au Microscope Électronique à Balayage – MEB .....	67
2.	Détermination de l'épaisseur de revêtement au FIB-SEM .....	67
3.	Détermination de la rugosité .....	68
a.	Interférométrie .....	68
b.	Microscopie à Force Atomique – AFM .....	73
III.	Analyses chimiques .....	73
1.	EDS.....	73
2.	Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X – XPS.....	73
a.	Principe physique.....	73
b.	Instrumentation et acquisition.....	74
3.	Spectroscopie infrarouge .....	75
IV.	Tests spécifiques .....	75
1.	Tests antibactériens .....	75
a.	Principe de l'expérience.....	75
b.	Matériel utilisé.....	76
c.	ATP-métrie .....	77
d.	Mesure d'absorbance par turbidimétrie .....	77
2.	Mouillabilité.....	77
3.	Mesures photo-électrochimiques .....	78
a.	Principe de l'expérience.....	78
b.	Matériel utilisé.....	79
c.	Mesures de densité de courant .....	81
d.	Calcul des constantes de transfert et de recombinaison et efficacité.....	83
e.	Modèle de Mott-Schottky .....	84
4.	Photocatalyse.....	85
a.	Principe de l'expérience.....	85
b.	Matériel utilisé.....	86
c.	Modélisation de la dégradation de molécules par un photocatalyseur – exemple du bleu de méthylène. ....	87
d.	Préparation de la solution mère .....	88

e.	Préparation de la courbe d'étalonnage.....	89
f.	Mesure de l'absorbance via le spectrophotomètre .....	89
5.	Essai tribologique.....	90
	Conclusion.....	92
	Chapitre 3 : Étude du revêtement nanostructuré d'oxyde de zinc .....	93
	Introduction .....	95
I.	Optimisations apportées au protocole de synthèse.....	96
1.	Nombre de dépôts de germes.....	96
2.	Temps de séjour dans le bain de croissance .....	99
a.	Diamètre moyen des aiguilles en fonction du temps de séjour .....	100
b.	Évolution de la mouillabilité en fonction du temps de séjour .....	101
II.	Caractérisations structurales du revêtement .....	102
1.	Détermination de l'épaisseur des couches de revêtement déposées.....	102
2.	Étude des paramètres de rugosité .....	102
3.	Analyse des espèces chimiques en présence par voie XPS.....	104
III.	Propriétés associées.....	108
1.	Effet antibactérien .....	108
2.	Mouillabilité.....	110
a.	Influence de l'orientation.....	110
b.	Influence de l'ODS.....	111
3.	Effet photocatalytique .....	113
a.	Propriétés photo-électrochimiques de l'oxyde de zinc seul.....	113
b.	Effet de l'ODS .....	117
c.	Étude de l'effet photocatalytique : dégradation du bleu de méthylène .....	120
4.	Discussion sur l'effet autonettoyant .....	122
	Conclusion.....	125
	Chapitre 4 : Durabilité du revêtement suite à une sollicitation mécanique.....	129
	Introduction .....	131
I.	Effet de la dégradation sur la structure du revêtement .....	132
1.	Analyse des courbes d'usure.....	132
2.	Analyse des surfaces frottées.....	133
3.	Évolution de la rugosité avant et après essai .....	135
4.	Dégradation du frotteur.....	135
a.	Analyses par spectrométrie infrarouge.....	135

b.	Analyses par sonde EDS .....	137
II.	Effet de la dégradation sur l'aspect autonettoyant du revêtement .....	137
1.	Mouillabilité .....	137
2.	Effet photocatalytique .....	138
a.	Photo-électrochimie .....	138
b.	Étude de l'interface électrode/électrolyte – Diagramme de Mott-Schottky .....	142
c.	Dégradation photocatalytique d'un colorant .....	142
3.	Discussion sur l'effet autonettoyant .....	146
	Conclusion .....	147
	Conclusion générale .....	150
	Bibliographie .....	154
	Table des figures .....	169
	Table des tableaux .....	175



## Introduction Générale

Une des problématiques liées au domaine ferroviaire concerne l'hygiène du matériel en contact avec les usagers des transports en commun. Cette question relève aujourd'hui d'autant plus d'une politique de santé publique face au contexte actuel de pandémie de COVID-19. Les opérations fréquentes de nettoyage des salissures et bactéries sont coûteuses et ont été d'autant plus renforcées par l'émergence de nouveaux agents infectieux. Par exemple, la RATP (Régie Autonome des Transports Parisiens) a presque doublé son budget annuel consacré au nettoyage et à la désinfection du réseau ainsi qu'à l'achat d'équipements sanitaires comme les masques, passant de quatre-vingt-dix-sept millions d'euros en 2019 à cent quatre-vingt-quatre millions d'euros en 2020. Les effectifs dédiés à la propreté ont également augmenté de trente-huit pour cent<sup>1</sup>.

En outre, diverses sollicitations mécaniques des pièces en contact (barres métalliques de maintien par exemple) se manifestent quotidiennement. Il convient donc de s'attacher à une solution qui améliore l'adhérence, la résistance à l'usure et apporte un caractère à la fois auto-nettoyant et anti-bactérien, tout en garantissant un faible impact écologique et économique.

Dans un autre domaine, le problème peut également se poser dans les hôpitaux avec une très forte nécessité de réduire les infections nosocomiales (contractées en milieu hospitalier ou à la suite d'une hospitalisation). En effet, un rapport de 2006 de l'OPEPS<sup>2</sup> fait état d'un surcoût pour l'État français évalué entre 0,73 et 1,8 milliards d'euros chaque année. Le staphylocoque doré est en outre l'un des premiers agents pathogènes nosocomiaux<sup>3</sup>. Les solutions actuelles apportées sont l'utilisation d'argent ou de cuivre qui sont des matériaux onéreux et donc peu intéressants lorsqu'on s'intéresse à de grandes surfaces de contact.

Pour répondre à cette difficulté, cette thèse co-financée depuis octobre 2017 par la Région Haut-de-France et la Communauté d'Agglomération de Maubeuge Val-de-Sambre sur la base de travaux antérieurs sur les revêtements menés au Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) a vu le jour.

L'élaboration de revêtements nanostructurés est un thème de recherche qui s'est particulièrement développé au sein de ce laboratoire depuis 2010. Deux travaux de recherche ont permis de conforter cette thématique sur des substrats jusqu'alors non métalliques : la thèse de Munir Ashraf concernait la fonctionnalisation de matériaux textiles par des nano-aiguilles d'oxyde de zinc afin de les rendre superhydrophobes, antibactériens et autonettoyants<sup>4</sup>, tandis que les travaux

---

<sup>1</sup> Communiqué de Presse RATP Group. *Résultats 2020 du groupe RATP : Une année de mobilisation sans précédent du groupe RATP, marquée par la crise sanitaire*. 12 mars 2021.

<sup>2</sup> SENAT. Prévenir les infections nosocomiales : une exigence de qualité des soins hospitaliers. Rapport de l'OPEPS n°421, déposé le 22 Juin 2006 [en ligne]. Disponible sur : <https://www.senat.fr/rap/r05-421/r05-42113.html> (consulté le 26 Octobre 2018)

<sup>3</sup> Institut Pasteur. Fiche maladie : le staphylocoque [en ligne]. Disponible sur : <https://www.pasteur.fr/fr/centre-medical/fiches-maladies/staphylocoque> (consulté le 26 Octobre 2018)

<sup>4</sup> Ashraf M. *Development of multi self-cleaning PET fabrics by growth of ZnO nanorods*. [En ligne]. Thèse de doctorat. Lille : Lille 1, 2012. 144 p.

de Mélanie Wynn concernaient l'élaboration de revêtements de dioxyde de titane sur des substrats céramiques poreux à base de polyborosilazanes<sup>5</sup>.

Cette thèse a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines (LAMIH – UMR CNRS 8201). Cette collaboration est axée principalement autour de l'aspect durabilité du sujet, ainsi que les études de surface, avec l'aide notamment de la plate-forme Morphoméca. D'autres partenariats ont ensuite été développés pour des besoins spécifiques de caractérisation : avec l'UCCS de Lille et l'Institut Chevreul pour la caractérisation chimique et l'UCCS de Lens pour la photo-électrochimie mais également le BCRC de Mons.

Mon sujet de thèse s'intéresse davantage aux substrats en acier constitutifs d'une barre de transport, en cherchant à démontrer et à comprendre la plus-value d'une nano-structuration de surface sur ces substrats tout en étudiant leur durabilité face à des sollicitations réalistes pour les applications visées (contact d'un doigt dans le cas de préhension d'objets cylindrique, frottements de la main). L'élaboration d'un revêtement spécifique permettant un couplage de propriétés protectrices et autonettoyantes (antibactérien, anticorrosion, anti-usure, anti-encrassant...) doit aussi prendre en compte les attentes environnementales. L'écoconception de tels revêtements implique de considérer les voies les moins énergivores possibles. Dans notre stratégie initiale, nous avons ainsi opté pour l'utilisation de procédés par chimie douce tels que la voie hydrothermale et/ou la voie sol-gel. Ce procédé permet d'envisager également le traitement de pièces de plus grandes dimensions par la suite puisque facilement transposable. Dans un souci initial d'apporter des solutions d'hygiène auto-intégrées pour le domaine du transport ferroviaire, ce travail exploratoire se focalise en toute cohérence sur l'acier inoxydable usuel, de nuance 316L<sup>6</sup>.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres : un état de l'art permettant de récapituler les solutions proposées par la littérature pour obtenir un revêtement nano-structuré satisfaisant les exigences définies par le sujet et justifiant les choix faits dans le chapitre matériel et méthodes. Le chapitre trois correspond à la caractérisation des microstructures, morphologie et propriétés du revêtement avant sollicitation. Pour terminer, le chapitre quatre permet d'étudier l'impact des sollicitations tribologiques sur ces mêmes propriétés.

Le chapitre bibliographique a pour objectif de préciser les avancées et les verrous scientifiques propres à la fonctionnalisation des surfaces de substrats en acier dans le but de les rendre autonettoyantes et antibactériennes. Il s'agira plus particulièrement ici de rassembler les travaux de recherche les plus significatifs sur le développement de revêtements céramiques aux propriétés autonettoyantes et antibactériennes et de justifier une stratégie d'élaboration par la prise en compte de critères écologiques.

Le chapitre matériel et méthodes reprend les étapes du protocole établi permettant de fonctionnaliser la surface en acier inoxydable avec une reproductibilité satisfaisante. Les méthodes d'analyse fine des propriétés résultantes sont également décrites dans ce chapitre. Un test

---

<sup>5</sup> Wynn M. *Synthèse de dioxyde de titane déposé sur des supports macro-poreux SiBC et SiBCN pour la photocatalyse*. [En ligne]. Maubeuge : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2017. 339 p.

<sup>6</sup> Pour *Low carbon* (à bas carbone)

tribologique représentatif de sollicitations réelles correspondant à la préhension d'une barre en acier est également décrit.

Le chapitre trois correspond à la caractérisation du revêtement, tant du point de vue morphologique (épaisseur, taille d'aiguilles, rugosité de la surface) que du point de vue de ses propriétés associées (effet antibactérien, mouillabilité, effet photocatalytique). Les propriétés sont analysées en relation avec les microstructures et morphologies de surface des revêtements.

Enfin, le dernier chapitre étudie la conservation des propriétés et fonctionnalités des revêtements après les sollicitations tribologiques. Des relations entre les propriétés et les mécanismes d'endommagement du revêtement sont mises en évidence.



# **Chapitre 1 :**

## **Bibliographie**

## Table des matières

Introduction .....	9
I. Effet antibactérien apporté par une surface .....	10
1. Les bactéries .....	10
a. Définition .....	10
b. Description.....	10
c. Classification des bactéries .....	11
d. Pathogénicité des bactéries .....	12
2. Formation du biofilm .....	13
3. Surfaces antibactériennes.....	14
a. Surfaces anti-salissures .....	15
b. Surfaces biocides.....	15
II. Description de l'effet autonettoyant d'une surface.....	17
1. Effet feuille de lotus .....	17
a. Présentation de la superhydrophobicité.....	18
b. Lois fondamentales et modèles associés à sa caractérisation.....	19
c. Angle de glissement .....	20
d. Effet d'une structuration hiérarchisée sur l'hydrophobicité .....	21
2. Effet photocatalytique .....	22
a. Définition et principe .....	22
b. Exemples de matériaux aux propriétés photocatalytiques .....	23
c. Utilisations de ces matériaux .....	24
III. Pré-couche gel de silice.....	27
1. Principe .....	27
2. Mécanismes de polymérisation sol-gel.....	28
3. Modification des conditions opératoires .....	29
a. Choix du catalyseur .....	30
b. Choix du précurseur alcoxyde .....	30
c. Influence du taux d'hydrolyse.....	31
d. Effet de l'ajout de plastifiant : le polyéthylène glycol .....	31
4. Choix de formulation pour notre étude .....	32
IV. Fonctionnalisation des surfaces par nano-structuration de l'oxyde de zinc.....	33
1. Structure cristalline et propriétés de l'oxyde de zinc.....	33

a.	Structure cristalline .....	33
b.	Propriétés photocatalytiques .....	34
c.	Propriétés antibactériennes .....	34
2.	Procédés de dépôt de l'oxyde de zinc sur une surface.....	35
a.	Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) .....	35
b.	Dépôt Chimique en phase Vapeur .....	37
c.	Techniques en solution .....	38
3.	Structuration de l'oxyde de zinc sous forme de nano-aiguilles en voie liquide.....	40
a.	Orientation de la croissance .....	40
b.	Mécanismes de croissance en voie liquide associés et assistance par l'hexaméthylènetétramine .....	41
V.	Tribologie du contact doigt/surface .....	43
1.	Quelques notions de tribologie.....	43
a.	Système tribologique .....	44
b.	Dégradation d'une surface.....	44
2.	Les modèles de doigt humain .....	46
a.	Anatomie du doigt humain .....	46
b.	Les substituts de peau humaine.....	49
3.	Test représentatifs du contact doigt/acier lors d'une préhension de barres de transport ...	50
a.	La préhension humaine.....	50
b.	Forces associées.....	51
	Conclusion.....	53



## Introduction

Dans ce chapitre, nous nous attacherons dans un premier temps à définir les caractéristiques nécessaires pour obtenir une surface antibactérienne et relever les solutions proposées dans la littérature pour obtenir cette propriété.

Ensuite, nous nous intéresserons au caractère autonettoyant, défini par deux caractéristiques : l'effet superhydrophobe de type feuille de lotus empêchant les polluants de rester à la surface et l'effet photocatalytique permettant la dégradation des salissures par la lumière.

Pour obtenir une surface antibactérienne et autonettoyante, nous proposons de réaliser un revêtement multicouche composé d'un substrat en inox, d'une couche d'accroche sol-gel et d'une couche fonctionnelle d'oxyde de zinc nano-structuré.

Enfin, nous terminerons par l'aspect « essais tribologiques » du sujet de thèse en définissant quelques termes mécaniques liés à la tribologie puis en décrivant les tests associés représentatifs du frottement entre un doigt et un élément de maintien de type barre.

## I. Effet antibactérien apporté par une surface

L'aspect antibactérien d'une surface en acier inoxydable a surtout été investigué dans le cadre d'implants compatibles avec le corps humain. En effet, ce matériau est, avec les alliages de titane, l'un des plus utilisés dans le milieu médical car il présente une haute biocompatibilité, une bonne résistance à la corrosion, un faible coût et une facilité de mise en forme [1]. Cependant, utilisé seul, ce matériau n'empêche pas l'adhésion des bactéries ou la formation d'un biofilm [2]. Diverses solutions ont alors été développées pour rendre ce matériau plus efficace et si possible efficient. Resnik et al. [3], dans sa revue, expose les solutions actuellement proposées à travers trois grandes familles : la modification de la chimie de surface, la nano-structuration du matériau ou la diminution de l'énergie de surface. Nous allons dans un premier temps nous attacher à définir ce qu'est une bactérie, puis comment se forme un biofilm, pour terminer par décrire les types de surfaces antibactériennes.

### 1. Les bactéries

#### a. Définition

Une bactérie est un organisme procaryote [4] (qui ne comporte pas de noyau). Elle peut être pathogène (qui génère une maladie, comme par exemple la peste pour *Yersinia pestis*) ou non (comme par exemple les bactéries de la flore intestinale). Leur taille varie de quelques nanomètres à une centaine de micromètres mais avec une moyenne située à un micromètre.

Il est possible de classifier les bactéries selon leur forme et on distingue cinq formes principales [5] :

- coques de forme sphérique, comme les staphylocoques, méningocoques,...
- spirales dans le cas des spirochètes ;
- bacilles en forme de bâtonnet comme *Escherichia coli*, *Salmonella*, *bacillus*...
- vibrions incurvés, comme *vibrio cholerae* ;
- fusiformes en fuseau comme les fusobactériums, ...

La plupart des espèces bactériennes ne vivent pas indépendamment et se regroupent en écosystème symbiotique ou compétitif en adhérant à une surface pour former un biofilm (état de survie et de résistance dans les conditions de stress ou d'agression environnementale). L'autre comportement pour ces organismes unicellulaires est l'état dit planctonique qui est un état de multiplication et de colonisation important pour leur survie.

#### b. Description

Il est possible de distinguer des structures anatomiques caractéristiques chez la majorité des bactéries [6,7] (Figure I-1) :

- la **capsule** constituée de polysaccharides et d'eau ;
- la **paroi cellulaire**, rigide, qui entoure la bactérie, faite de peptidoglycane. Celle-ci est poreuse et permet le passage de molécules ;
- la **membrane plasmique** lipidique flexible et semi-perméable qui permet de contrôler les échanges intérieur-extérieur de la cellule ;

- le **cytoplasme**, partie liquide de la cellule. Cette partie contient les enzymes, les ribosomes (composés de protéines et d'ARN), l'ADN (Acide DésoxyriboNucléique), l'ARN (Acide RiboNucléique), des molécules et des ions ;
- le **nucléoïde** qui contient presque tout le matériel génétique. Contrairement aux cellules eucaryotes (avec un noyau), il est non délimité par une membrane nucléaire. On distingue le nucléoïde des **plasmides** qui sont des molécules d'ADN non essentiels à la survie de la cellule et capables de réplication autonome ;
- le **flagelle** qui permet la motricité de la cellule ;
- les **pili**, surtout retrouvés sur les bactéries à Gram négatif (définition plus loin), qui sont plus petits et plus courts que le flagelle et par conséquent ne peuvent pas être impliqués dans le mouvement de la cellule.

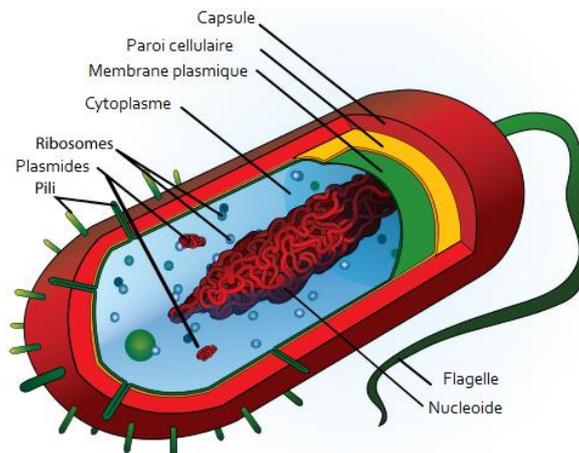


Figure I-1 : Anatomie d'une bactérie, ici de forme bacille [8].

### c. Classification des bactéries

Les bactéries peuvent être classées en deux familles : à Gram positif et à Gram négatif en fonction de la structure de leur paroi cellulaire. Ces deux familles ont été mises en évidence avec le test nommé coloration de Gram mis en place par le biologiste danois Cristian Gram en 1884.

Ce test [5,9] consiste en l'utilisation d'un colorant violet type violet de gentiane (un colorant puissant mais toxique et cancérigène) ou cristal violet pour colorer l'ensemble des cellules étudiées sur une lame de microscope. On utilise ensuite un mordant (le lugol iodo-ioduré) qui fixe cette coloration à l'intérieur de la cellule. On nettoie ensuite avec un agent décolorant type éthanol. À cette étape, il est déjà possible de distinguer les deux familles de bactéries. En effet, les bactéries à Gram positif ont une paroi très riche en peptidoglycanes (un réseau de disaccharides reliés à des acides aminés) qui empêche d'éliminer le colorant au sein de la cellule. En revanche, les bactéries à Gram négatif ont des parois plus fines constituées de lipopolysaccharides. Ceux-ci sont affectés lors du lavage à l'éthanol, entraînant une porosité qui éliminera la couleur violette du colorant. Le schéma en Figure I-2 reprend les différences structurelles entre les deux familles de bactéries.

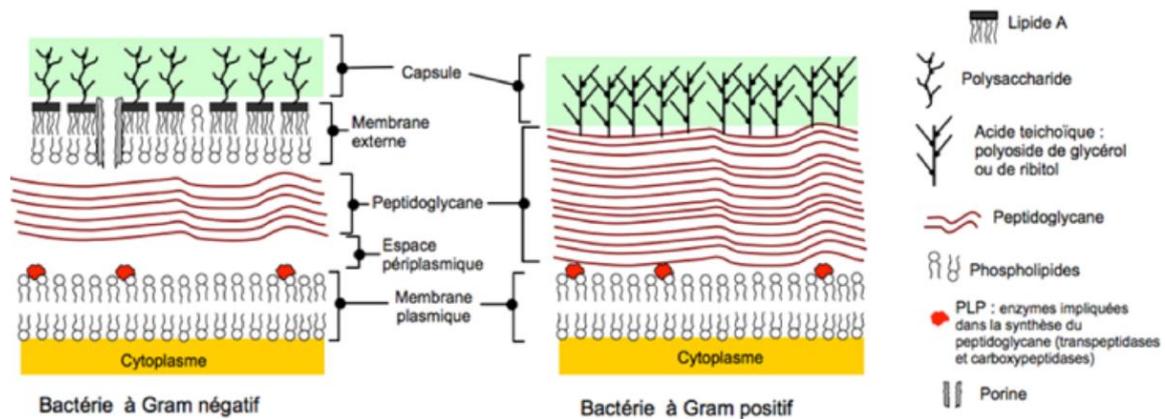


Figure I-2 : Présentation de la structure de l'enveloppe cellulaire des bactéries à Gram négatif et à Gram positif [10].

Une autre étape permet de confirmer cette classification. Un autre colorant est alors utilisé : la fuchsine (ou la safranine). Il apparaît alors que les bactéries à Gram positif sont violettes et celles à Gram négatif sont roses (du fait de la perméabilité de la paroi cellulaire qui autorise le passage de la fuchsine). La Figure I-3 ci-dessous récapitule le processus.

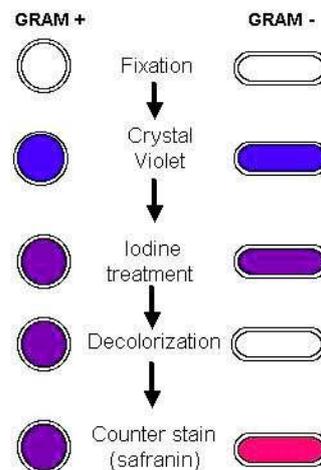


Figure I-3 : Schéma récapitulatif du protocole de différenciation des bactéries Gram + et Gram - [5].

#### d. Pathogénicité des bactéries

Une bactérie pathogène est une bactérie susceptible de générer une maladie pour une plante, un animal ou l'Homme. Il existe des bactéries plus ou moins pathogènes, on parle alors de virulence. Cette virulence peut provenir de paramètres structurels, génétiques ou biochimiques intrinsèques à la bactérie. Voici quelques exemples de bactéries pathogènes [10–12] :

- *Bacillus anthracis*, bactérie à Gram positif provoquant la maladie du charbon ;
- *Yersinia pestis*, bactérie à Gram négatif responsable de la peste ;
- *Staphylococcus aureus*, bactérie à Gram positif qui génère des infections ostéoarticulaires et cutanées ;
- *Escherichia coli*, bactérie à Gram négatif pour majorité non pathogène mais qui peut être impliquée dans l'apparition de gastro-entérites, infections urinaires et syndrome hémolytique et urémique grave pour certaines souches.

Il peut être remarqué que le caractère Gram positif ou négatif d'une bactérie n'influe pas sur le caractère pathogène des bactéries.

La majorité des bactéries acquiert une pathogénicité plus importante lorsqu'elles ont au préalable sous forme de biofilm (état de protection) et physiologiquement aptes à résister à de multiples environnements [13] (sol, eau résiduelle, intestin, sang, muqueuse, peau [14], ...).

Après avoir décrit les bactéries dans leur état unitaire, il est nécessaire de s'intéresser à l'organisation et la colonisation des surfaces par le biais de biofilms.

## 2. Formation du biofilm

Un biofilm a été défini initialement comme une structure composée de cellules bactériennes liées par des polymères sécrétés par les bactéries elles-mêmes (les exo-polymères ou exopolysaccharides complexes). Il est accroché à une surface par le biais de structures rigides dénommées pilis mises en place directement par les bactéries. Plus communément, le biofilm est défini comme un ensemble de micro-organismes auto-assemblés qui sont localisés à une interface entre soit un solide et un liquide, soit un solide et l'air ou soit un liquide et l'air [15].

Cette structuration permet aux bactéries d'être protégées et de se développer dans des environnements normalement considérés comme hostiles. Elles augmentent en effet leur résistance aux antibiotiques et aux désinfectants comparées aux cellules planctoniques (non organisées) [16,17]. Il a ainsi été observé une survie des bactéries contenues dans un biofilm à une dose jusqu'à mille fois la concentration minimale inhibitrice. Ainsi *S. aureus* a montré une résistance à une concentration 600 fois plus importante en chlore en étant organisé sous forme biofilm comparé à la bactérie à l'état planctonique [18]. De plus, les biofilms ont une résistance plus élevée aux métaux lourds, aux ultraviolets, aux acides et aux modifications de salinité et d'hydratation [19].

Il y a cinq étapes principales dans le développement d'un biofilm [15]. Ces étapes sont récapitulées en Figure I-4 :

- un attachement réversible des bactéries planctoniques (a) ;
- une transition d'un attachement réversible à un attachement irréversible des bactéries (b). Il y a alors ensuite création d'une microcolonie qui peut accueillir d'autres espèces microbiennes (sphères rouges) par accrétion ;
- le développement du biofilm et la maturation (c) ;
- le développement de microcolonies au sein du biofilm mature (d) ;
- la dispersion du biofilm et le retour à l'état planctonique (e).

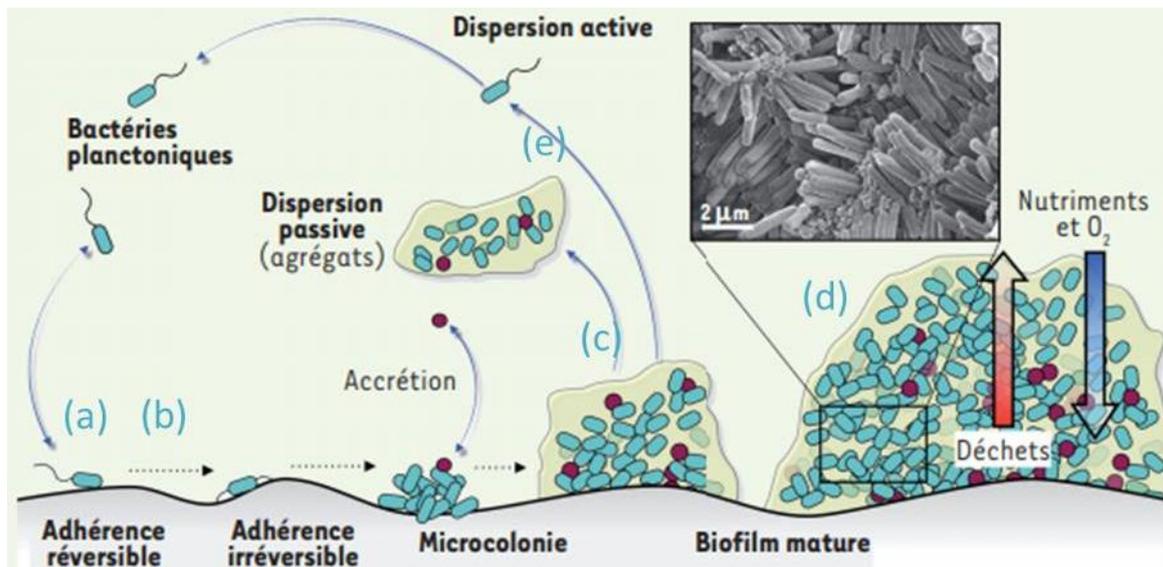


Figure I-4 : Principales étapes de formation d'un biofilm [19].

L'étape clé à considérer est l'adhérence irréversible qu'il est nécessaire d'éviter afin d'empêcher le développement du biofilm sur la surface. En effet, les bactéries synthétisent des pilis, des fibres protéiques rigides qui ont la faculté de se fixer sur des films présents sur la surface des matériaux comme par exemple des dépôt minéraux, organiques ... Si cette action est impossible, elles seront détruites par nettoyage. Il est alors nécessaire de mettre en place des surfaces empêchant l'adhésion des germes ou garantissant un effet bactériolytique (qui détruit les bactéries par dissolution) ou bactériostatique (qui empêche la prolifération des bactéries). C'est pourquoi le développement de surfaces antibactériennes semble essentiel [20].

### 3. Surfaces antibactériennes

Il existe deux catégories de surface antibactérienne : les surfaces conçues pour être anti-salissures (*repelling surfaces*) et les surfaces qui comportent un biocide (*killing surfaces*), c'est-à-dire un produit qui détruit les êtres vivants et donc de ce fait les bactéries [21]. Ces deux catégories apparaissent dans la Figure I-5. Nous allons en détailler le principe d'action.

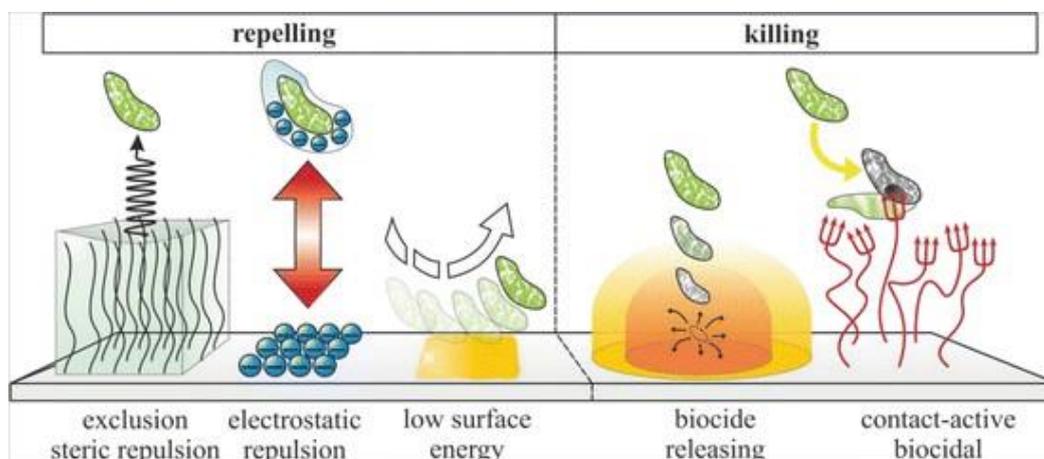


Figure I-5 : Récapitulatif des mécanismes mis en jeu dans les surfaces anti-salissures ou contenant un agent biocide [21].

### a. Surfaces anti-salissures

Les surfaces anti-salissures sont conçues pour empêcher l'adhérence des bactéries (et plus généralement les salissures) sur la surface. Plusieurs principes physiques peuvent être mis en jeu et même combinés pour repousser les bactéries : la répulsion stérique (*steric repulsion*), la répulsion électrostatique (*electrostatic repulsion*) et la diminution de l'énergie de surface (*low surface energy*).

La répulsion stérique consiste à empêcher le dépôt des bactéries du fait de sa structuration de surface. Ces surfaces sont souvent inspirées de la feuille de lotus [22–24] qui, grâce à la présence d'aspérités sur sa surface, va empêcher l'eau d'y rester mais également éliminer les contaminants qui pourraient se déposer en surface. Par extension, ce biomimétisme est utile pour repousser les bactéries [25]. La Figure I-6 montre des clichés pris au microscope d'une de ces feuilles de lotus.

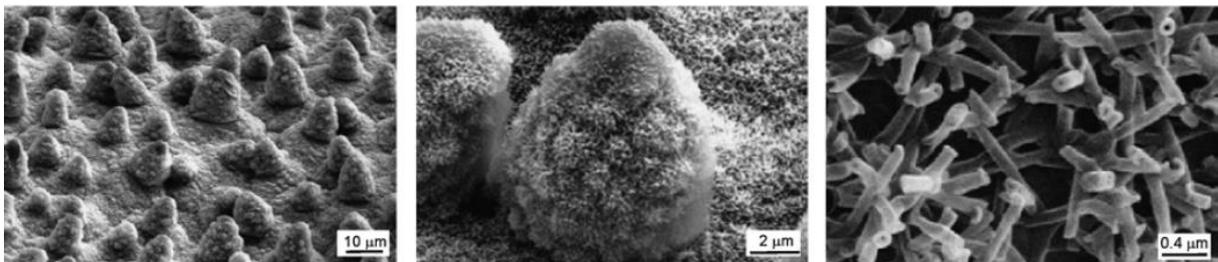


Figure I-6 : Différents grossissements de la surface de la feuille de lotus (*Nelumbo Nucifera*) [26].

Cette influence de la rugosité a été étudiée aussi bien en théorie [27] qu'en pratique [12,28,29]. L'utilisation de l'oxyde de zinc grâce à ses propriétés antibactériennes et sa facilité de structuration semble être tout indiqué comme étant une solution efficace pour empêcher le développement d'un biofilm en surface [30].

Un autre moyen d'empêcher l'adhésion des bactéries est d'augmenter la charge négative en surface. La répulsion électrostatique aura lieu car la membrane des bactéries porte ce même type de charge [31]. Cependant, Gottenbos et al. [32] ont démontré qu'une charge négative avait bien comme conséquence une réduction de l'adhésion des bactéries mais n'empêchait pas forcément le développement bactérien. Il semblerait même qu'une surface chargée positivement exercerait un effet antibactérien sur les bactéries à Gram négatif.

Enfin, une faible énergie de surface (de l'ordre de 20 à 30 mJ/m<sup>2</sup>) se montrerait efficace contre l'adhésion des bactéries [33].

L'autre méthode pour empêcher les bactéries de se développer sur une surface est l'utilisation de biocides.

### b. Surfaces biocides

Il existe deux types de surface biocide : celles qui ont un effet dès l'entrée en contact avec les micro-organismes (*contact-active biocidal*) et celles qui diffusent du biocide en continu (*biocide releasing*).

#### *Premier cas : effet par contact*

Cet effet permet de prévenir la formation d'un biofilm en tuant préventivement les bactéries dès leur adhésion. Le plus courant dans ce cas est l'encapsulation et la fonctionnalisation des

surfaces avec des composés chimiques comme les composés ammonium quaternaires (en anglais *Quaternary Ammonium Compounds* abrégé QACs) dont la famille PolyÉthylèneimine (PEI) et la chitosane. Le principe est que le biocide va pénétrer la paroi cellulaire d'une bactérie adhérente à la surface pour détruire le microorganisme de l'intérieur [34].

De nombreux travaux [35,36] ont été faits sur des surfaces en verre fonctionnalisées par ces composés et ont prouvé un effet sur les bactéries Gram positif et Gram négatif. Lin et al. [37] ont quant à eux fait des essais sur des tissus textiles et ont remarqué que les PEI à haut poids moléculaire ont une plus grande efficacité antibactérienne.

Concernant les modes d'action des biocides ammonium quaternaires, il a été résumé par G. McDonell et A. D. Russell [38] :

- attraction électrostatique du fait de la charge positive des QACs et de la charge négative de la membrane bactérienne ;
- adsorption et pénétration du biocide dans la paroi cellulaire ;
- réaction de la membrane cytoplasmique et désorganisation ;
- fuite du matériel intracellulaire à faible poids moléculaire ;
- dégradation des protéines et des acides nucléiques ;
- autolyse par des enzymes.

Finalement c'est cette perte d'intégrité de la membrane cytoplasmique combinée à une diminution de l'organisation au sein de la bactérie qui entraînent une mortalité du microorganisme.

Le chitosane et son effet antibactérien n'ont pas été totalement compris. Ce dérivé de la chitine qui est le composant principal des carapaces de crustacés semblerait avoir cet effet à cause des charges positives des groupes amine primaires. Cela entraînerait une perméabilité de la bactérie et donc une perte du matériel intracellulaire [39,40].

### *Second cas : diffusion continue*

Ce type de surface fonctionne même dans le cas où la présence bactérienne est très forte. Il existe deux types de surface [34] :

- avec relargage contrôlé au cours du temps, notamment d'ions argent, cuivre ou zinc intégrés dans une couche qui se dégrade au cours du temps selon une cinétique définie ;
- avec formation de biocide à l'aide de réactions catalytiques sans réel contrôle. L'utilisation de semi-conducteurs comme l'oxyde de zinc ou le dioxyde de titane comme agent de fonctionnalisation est une des solutions employées.

Par ailleurs, la présence d'espèces comme le cuivre ou l'argent d'une part ou de semi-conducteurs comme le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc ont un rôle fondamental dans la génération d'espèces radicalaires de type dérivés réactifs de l'oxygène (ROS pour *Reactive Oxygen Species* en anglais) comme  $\cdot\text{OH}^-$  et  $\cdot\text{O}_2^-$ . Ces espèces vont alors attaquer :

- le patrimoine génétique en altérant l'ADN (*DNA* en anglais) ;
- l'ARN messager (ARNm – *mRNA* en anglais) permettant de fabriquer des protéines nécessaires au bon fonctionnement de la bactérie ;
- les protéines directement ;

- les peptidoglycanes de la membrane (*peptidoglycan layer* – voir schéma Figure I-2).

Ces actions sont représentées par des flèches rouges sur le schéma en Figure I-7 [41,42]. En outre, d'autres effets directs ont été observés notamment via l'utilisation d'argent (flèches vertes) ou de  $\text{BiVO}_4$  (flèche bleue).

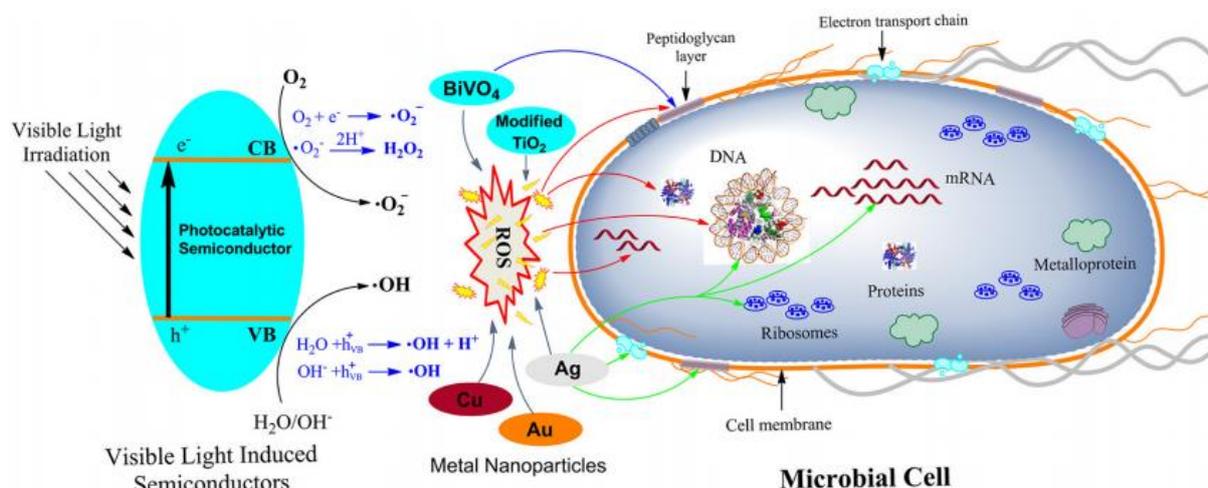


Figure I-7 : Mécanismes en jeu lors de l'intervention d'un biocide en continu. Ici sont répertoriés d'une part les métaux à effet antibactérien comme le cuivre ou l'argent et d'autre part les semi-conducteurs comme  $\text{BiVO}_4$  ou  $\text{TiO}_2$  [41].

Après avoir défini ce qu'était une bactérie, leur organisation et les modes d'action permettant d'obtenir une surface antibactérienne, je vais à présent m'attacher à décrire ce qui caractérise une surface autonettoyante qui est l'autre propriété désirée sur notre revêtement.

## II. Description de l'effet autonettoyant d'une surface

Une surface autonettoyante est définie comme une surface peu mouillante (superhydrophobe), permettant à l'eau ou à la saleté de glisser à sa surface. Le meilleur exemple naturel de ce type de surface est la feuille de lotus (*Nelumbo Nucifera*) déjà mentionnée pour son effet antibactérien en partie I.3.a. « Surfaces anti-salissures ».

Cette solution a cependant des limites car elle ne concerne que des salissures pouvant être entraînée par l'eau et n'inclut pas de fait les produits organiques tels que les graffitis, les solvants ou les polluants.

C'est pourquoi nous avons souhaité développer une surface qui soit à la fois caractérisée par un effet feuille de lotus mais également par une capacité à dégrader les matières organiques à l'aide de la photocatalyse.

Nous allons dans un premier temps décrire ce qu'est l'effet feuille de lotus pour ensuite étudier l'effet photocatalytique apporté à une surface.

### 1. Effet feuille de lotus

L'effet feuille de lotus fait référence à la capacité des feuilles de cette plante à repousser naturellement l'eau de pluie sur sa surface. Cet effet bien connu dans la littérature [22–24] et retrouvé chez d'autres plantes et insectes [43,44] permet d'éliminer les salissures présentes car les gouttes restent sphériques et vont glisser à la surface. La plante combine alors deux propriétés

recherchées dans le cas de surfaces autonettoyantes : la superhydrophobicité et un faible angle de glissement.

### a. Présentation de la superhydrophobicité

Étymologiquement, le terme hydrophobe peut être décomposé en deux : un préfixe hydro- qui fait référence à l'eau et -phobe qui se rapporte à la peur. Une surface hydrophobe aura donc la capacité à repousser l'eau. Il s'oppose à hydrophile qui caractérise une surface avec une forte affinité avec l'eau. On parle plus particulièrement de superhydrophobicité dans le cas d'une surface avec un angle de contact, que nous allons définir par la suite, supérieur à 150°.

Lorsqu'on dépose un liquide sur une surface, trois phénomènes peuvent avoir lieu : une mouillabilité totale, une mouillabilité partielle ou pas de mouillabilité du tout. L'étalement de la goutte sur la surface est conditionné par les énergies de surface du liquide et du solide, mais également par celle du gaz du milieu considéré. Si l'on définit l'étalement comme  $S$  (pour l'anglais *spreading*), on a alors :

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad \text{Éq I-1}$$

où  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{LG}$  sont respectivement les tensions interfaciales<sup>7</sup> entre le solide et le gaz, le solide et le liquide et le liquide et le gaz, exprimées en J/m<sup>2</sup>.

Dans le cas où  $S$  est positif, on a alors étalement complet du liquide. Si  $S$  est négatif, on peut déterminer un angle de contact  $\theta$  que forme la goutte posée sur la surface. En fonction de cet angle, il est possible de déterminer si cette surface est hydrophile ou hydrophobe, comme présenté en Figure I-8 ci-dessous. Ainsi, un angle de contact supérieur à 150° est caractéristique d'une surface superhydrophobe. Elle présente alors une très faible affinité, voire une affinité nulle avec l'eau. Enfin, la ligne définissant l'interface entre les trois phases gaz, liquide et solide s'appelle ligne triple (en rouge sur le schéma ci-après).

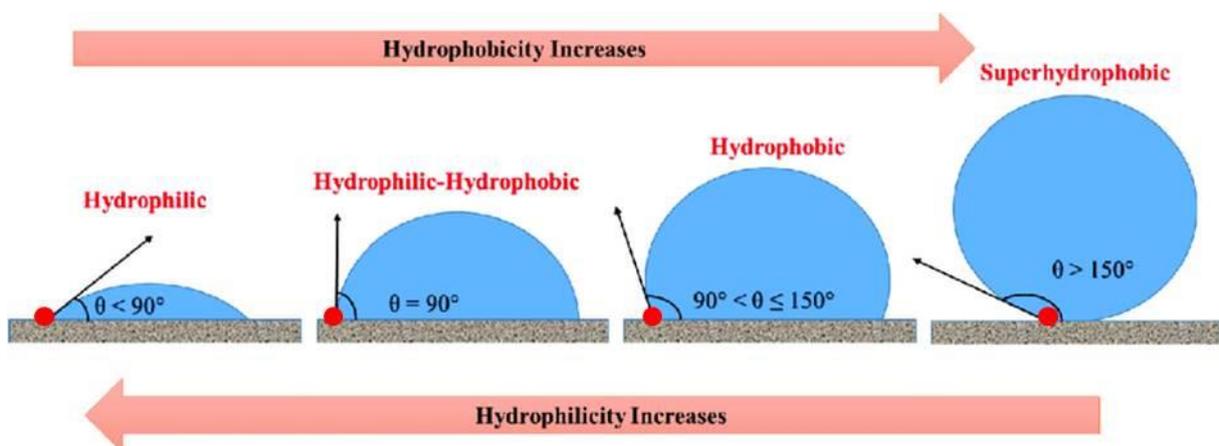


Figure I-8 : Représentation des différents cas de mouillabilité en fonction de l'étalement d'une goutte sur une surface [45]. Le point rouge représente la ligne triple

<sup>7</sup> On parle plutôt de tension interfaciale pour les interfaces entre milieux denses et d'énergie de surface pour les interfaces entre milieux denses et les gaz mais cela se réfère à la même notion

## b. Lois fondamentales et modèles associés à sa caractérisation

Différents régimes de mouillabilité ont été décrits dans la littérature, notamment lorsqu'on s'intéresse au biomimétisme [46]. Je vais m'intéresser au cas idéal d'une surface parfaitement lisse, puis nous étudierons les modèles de Wenzel et Cassie-Baxter pour terminer par un modèle mixte [47].

Thomas Young est le premier à avoir défini une relation entre l'angle de contact  $\theta$  et les trois tensions interfaciales définies dans la partie précédente. Ainsi est établie en 1805 [48] la loi de Young suivante :

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad \text{Éq I-2}$$

Dans le cas où l'étalement  $S$  est négatif, on peut alors écrire :

$$S = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1) \quad \text{Éq I-3}$$

Cette loi définit le cas idéal d'une surface parfaitement lisse et homogène et peut difficilement être appliquée dans le cas réel. C'est pourquoi d'autres scientifiques ont cherché à améliorer ce modèle au fil du temps.

Le premier à s'être intéressé à améliorer le modèle est Wenzel en 1936 [49] en ajoutant un paramètre  $r$  de rugosité. Ainsi, la relation devient :

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad \text{Éq I-4}$$

$r$  est défini tel que le rapport entre la surface de contact réelle et la surface apparente projetée sur un plan,  $\theta_w$  angle de contact en prenant en compte la rugosité et  $\theta$  l'angle de contact sur une surface parfaite. Le paramètre de rugosité  $r$  est supérieur ou égal à 1 (cas idéal).

Dans le cas du modèle de Wenzel, le liquide étudié épouse la surface y compris dans ses aspérités. A contrario, le modèle de Cassie-Baxter [50] prend en compte le fait qu'une couche de gaz peut s'être infiltrée au sein de la rugosité. Il faut alors modifier le modèle déjà proposé par Wenzel. La Figure I-9 montre les différents modèles présentés dans cette partie.

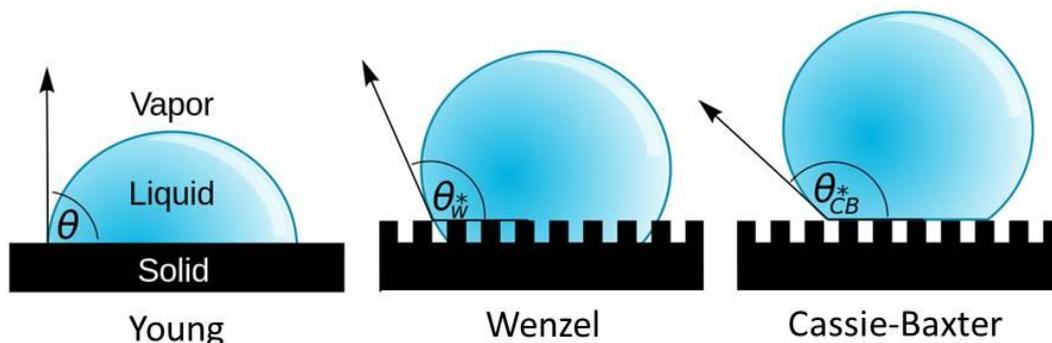


Figure I-9 : Représentation schématique des modèles dans le cas idéal (Young), de Wenzel et de Cassie-Baxter [51]. La différence principale entre les deux derniers modèles réside dans la pénétration ou non de l'eau dans les aspérités.

Afin de corriger le modèle de Wenzel, il a été proposé de faire appel à des facteurs correctifs  $f_1$  et  $f_2$ . Ici, il faut prendre en compte l'hétérogénéité du milieu car l'angle de contact est différent entre celui où la goutte pose sur le milieu solide ( $\theta_1$ ) et celui où la goutte est sur le gaz piégé dans les

rugosités ( $\theta_2$ ).  $f_1$  et  $f_2$  sont les proportions de la première ou la deuxième des surfaces évoquées juste avant et on comprend aisément que la somme de  $f_1$  et  $f_2$  vaut 1. On a alors la relation de Cassie-Baxter suivante liant l'angle composite  $\theta_{CB}$  et les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  :

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \text{Éq I-5}$$

En appliquant l'équation à l'interface air/solide (où  $\theta_2$  vaut  $180^\circ$ ), on obtient :

$$\cos \theta_{CB} = f(\cos \theta + 1) - 1 \quad \text{Éq I-6}$$

avec  $f$  la fraction de solide en contact avec la goutte,  $\theta$  l'angle de contact mesuré sans rugosité et  $\theta_{CB}$  l'angle composite.

Le point intéressant ici est que grâce à cette équation, il est facile de démontrer l'effet d'une forte rugosité sur la superhydrophobicité. En effet, plus la rugosité sera élevée et plus le facteur  $f$  sera petit, entraînant une augmentation de l'angle de contact  $\theta_{CB}$ . Enfin, l'eau ne pénétrant pas dans les aspérités, la surface ne va pas accrocher la goutte et cela facilitera son écoulement. C'est ce modèle qui est à privilégier dans le cas de la superhydrophobicité car une faible mouillabilité de la surface par l'eau est attendue.

Pour terminer, il existe un modèle mixte entre le modèle de Wenzel et le modèle de Cassie-Baxter qui traduit le fait qu'en réalité il existe une forte hétérogénéité de rugosité permettant la coexistence de ces deux modèles. Marmur [52] a alors proposé l'équation suivante :

$$\cos \theta^* = r \Phi \cos \theta + \Phi - 1 \quad \text{Éq I-7}$$

avec  $\theta^*$  l'angle de contact sur la surface rugueuse,  $\theta$  celui sur la surface lisse et  $\Phi$  la fraction de surface mouillée. À noter que quand  $\Phi$  vaut 1 la relation est égale à celle proposée par Wenzel.

Dans la littérature, ce dernier modèle traduit l'effet pétale de rose [53–56] où l'on peut facilement observer des angles de contact élevés mais une forte adhérence de l'eau sur le pétale. Ainsi, il est courant de faire la confusion entre cet effet et l'effet feuille de lotus qui traduit bien une superhydrophobicité du matériau. Pour caractériser cette superhydrophobicité, il faut s'intéresser à d'autres paramètres comme l'hystérèse d'angle de contact. Cette hystérèse fait intervenir l'angle de glissement.

### c. Angle de glissement

L'angle de glissement est défini comme étant l'angle à partir duquel une goutte roule sur la surface hydrophobe quand elle est inclinée. Lorsqu'on étudie la cinétique de glissement, il est utile de définir l'hystérèse de l'angle de contact. Si l'on note  $\theta_a$  l'angle d'avancée (*advancing contact angle*) soit l'angle critique à partir duquel la ligne triple se met à avancer et  $\theta_r$  l'angle de retrait (*receding contact angle*) soit l'angle critique à partir duquel la ligne triple se met à reculer on peut alors définir l'hystérèse de l'angle de contact comme étant :

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad \text{Éq I-8}$$

Cette hystérèse est liée à l'énergie nécessaire à la goutte pour s'écouler. La Figure I-10 illustre ce phénomène. Il y a une forte corrélation entre cette notion d'hystérèse et l'angle de glissement. En

effet, les surfaces superhydrophobes ont une faible hystérèse et un faible angle de glissement. Cela est dû aux faibles forces d'adhésion induites au niveau de la surface et donc la faible barrière énergétique empêchant la goutte de s'écouler.

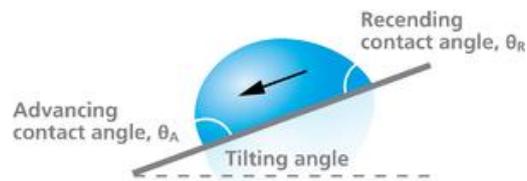


Figure I-10 : Effet d'hystérèse observé lors du glissement d'une goutte sur une surface inclinée et angle de glissement [57].

Quand une surface superhydrophobe a un angle de glissement inférieur à  $10^\circ$  (et une hystérèse d'angle de contact inférieur à  $5^\circ$ ), il est possible de la considérer comme autonettoyante. Ce paramètre est fondamental en plus de la mesure d'un angle de contact supérieur à  $150^\circ$ .

#### d. Effet d'une structuration hiérarchisée sur l'hydrophobicité

Comme évoqué en II.1.b., la rugosité joue un rôle important dans les propriétés hydrophobes d'un matériau. Lorsqu'on souhaite organiser une surface, il existe deux cas de figure : la rugosité unitaire et la rugosité hiérarchisée. On entend par rugosité unitaire la présence de micro ou nano-rugosités sur la surface alors qu'une rugosité hiérarchisée comprend des nano-rugosités au sein même de micro-rugosités. Ce choix de structuration est fondamental car il influence directement la stabilité de l'interface entre la goutte d'eau déposée et le solide considéré.

Si l'on se réfère au modèle de Cassie-Baxter, il existe un piégeage de l'air entre les aspérités et la goutte. Nosonovsky [58] s'est intéressé à l'effet d'une structuration complexe sur la stabilité de l'interface liquide/solide et il en a été déduit qu'il était indispensable d'avoir une organisation multi-échelle de la rugosité. En effet, l'interface est métastable et s'il y a déstabilisation, la transition vers un système n'impliquant pas le gaz dans les aspérités est irréversible. La structuration hiérarchisée aide à résister à la rupture de cet équilibre. C'est par ailleurs ce qui est retrouvé à l'état naturel chez certaines plantes [59] ou animaux. Un exemple de la feuille de lotus est présenté en Figure I-11.

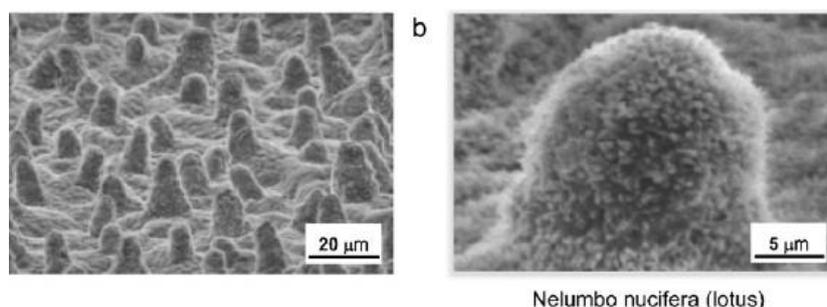


Figure I-11 : Vue au microscope de la feuille de Lotus avec deux échelles de rugosité [60].

Dans notre cas, la micro-rugosité sera représentée par la rugosité initiale du substrat et la nano-rugosité provient de la nano-structuration induite par la croissance d'aiguilles d'oxyde de zinc à l'échelle nanométrique sur la surface. Cette hiérarchisation de la surface va permettre d'induire un effet superhydrophobe de la surface. Le caractère semi-conducteur de l'oxyde de zinc est aussi un atout pour apporter parallèlement un comportement photocatalytique.

## 2. Effet photocatalytique

### a. Définition et principe

Le terme photocatalyse vient de trois termes : *phôtos* (lumière), *kata* (vers le bas ou l'arrière) et *lysis* (dissolution ou décomposition). Il s'agit donc de faire intervenir une substance appelée « photocatalyseur » qui va augmenter la vitesse de réaction chimique sous l'action de la lumière. Cette espèce n'intervient pas dans l'équation bilan de réaction. Actuellement, le terme photocatalyse se réfère essentiellement à la photocatalyse hétérogène utilisant un semi-conducteur (abrégié SC, comme par exemple TiO<sub>2</sub> ou ZnO). Dans ce cas la phase à traiter (liquide ou gaz) est différente du photocatalyseur (solide).

En principe, lorsque l'énergie lumineuse entre en contact avec le semi-conducteur, l'eau et l'oxygène vont, via des réactions d'oxydo-réduction, former des espèces radicalaires très réactives. Ces dernières vont jouer un rôle dans la dégradation d'espèces organiques et inorganiques pour les transformer en espèces inoffensives. La radiation lumineuse doit avoir une énergie au moins supérieure ou égale à la différence énergétique entre la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV), notée  $E_g$  pour énergie de gap. Dans ce cas, l'absorption de cette radiation va entraîner le transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, créant une lacune également notée  $h^+$  (pour *hole*) dans la bande de valence [61]. L'équation ci-dessous résume cette création des paires électrons-trous.



C'est cette génération de paires électrons-trous qui va donner au semi-conducteur les propriétés oxydo-réductrices, à condition que des recombinaisons de charges n'aient pas lieu au sein du matériau. En effet, il faut une migration en surface de ces charges qui rencontreront alors un donneur (pour le trou) et un accepteur (pour l'électron) d'électrons. Ainsi, une grande surface d'échange entre le semi-conducteur et le milieu à traiter permet d'augmenter la capacité de dégradation du matériau.

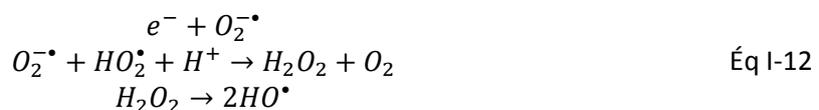
La plupart du temps, les espèces donneuses et accepteuses d'électron sont respectivement l'eau :



ou encore :



et l'oxygène :



Les radicaux hydroxyles sont très oxydants et peu sélectifs avec un potentiel redox de 3,06 V [62], ce qui les rend très intéressants pour la dégradation de composés organiques [63,64] ou tuer des bactéries (voir partie précédente). Le schéma présenté en Figure I-12 reprend le principe de la photocatalyse.

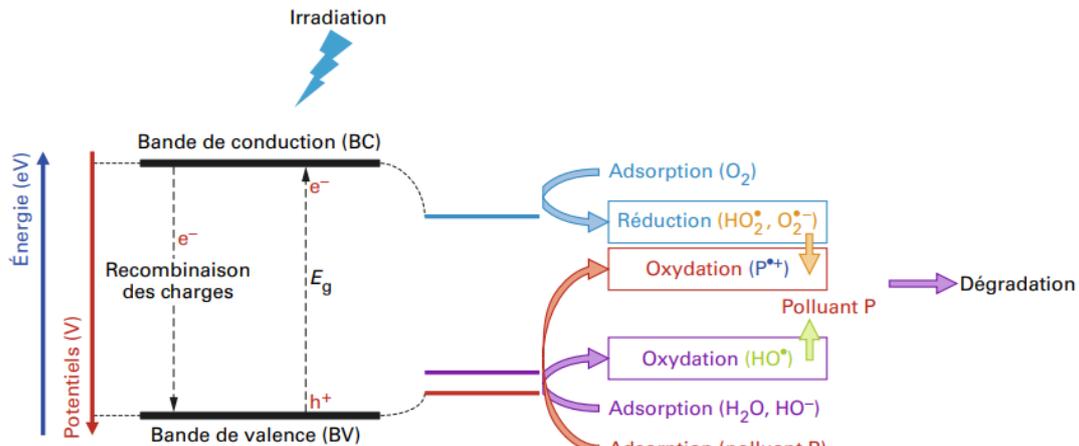


Figure I-12 : Schéma de principe de la photocatalyse [61].

## b. Exemples de matériaux aux propriétés photocatalytiques

Le semi-conducteur le plus connu pour la photocatalyse reste le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , surtout utilisé pour la dépollution ou la création de films autonettoyants. En effet, son faible coût, sa grande disponibilité en fait un matériau parfait pour ces utilisations [61].

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes : anatase, rutil et brookite. Seules les deux premières phases sont utilisées pour la photocatalyse. Comme évoqué précédemment, le dioxyde de titane a une largeur de bande interdite de 3,00 eV. L'inconvénient de cette large bande vient du fait que ce matériau n'absorbe que dans les ultraviolets, ce qui ne représente que 5 % de l'émission solaire. De plus, ce matériau n'est généralement structuré qu'en couche mince ou sous forme de poudre, le plus souvent de taille nanométrique. Cette dernière mise en forme rend impossible son utilisation pour la dépollution car il est très coûteux de le filtrer par la suite pour isoler le photocatalyseur. En plus de cette problématique, les nanoparticules de dioxyde de titane sont sujets à controverse quant à leur toxicité pour les organismes vivants [65].

Dans notre cas, le choix de l'oxyde de zinc, permettant une grande modulation de structurations (développé en partie IV.3. « Structuration de l'oxyde de zinc sous forme de nano-aiguilles en voie liquide ») s'est imposé. Il possède des propriétés quasi-équivalentes au  $\text{TiO}_2$  (bande interdite de largeur 3,25 eV, ce qui permet d'absorber un plus grand spectre de longueurs d'onde), a un coût peu élevé et est très abondant. L'idée de la structuration en aiguilles permet d'augmenter la surface de contact avec les molécules à dégrader et de permettre un effet superhydrophobe de la surface.

Ces deux exemples ne fournissent, bien sûr, pas une liste exhaustive des semi-conducteurs utilisés pour la photocatalyse, mais suffisante pour les applications que nous visons.

De plus, l'amélioration de la synthèse de ces semi-conducteurs a permis d'apporter de nombreuses modifications à la structure même de ces derniers, afin d'en augmenter les propriétés [66]. Le dopage peut être cité comme l'une de ces avancées ; elles sont résumées dans la Figure I-13. Cependant, dans le cadre de notre utilisation, le dopage n'était pas envisagé car il peut être toxique pour le contact humain. De surcroît, nous souhaitons faire uniquement une preuve de concept de croissance de nano-aiguilles d'oxyde de zinc sur un substrat métallique.

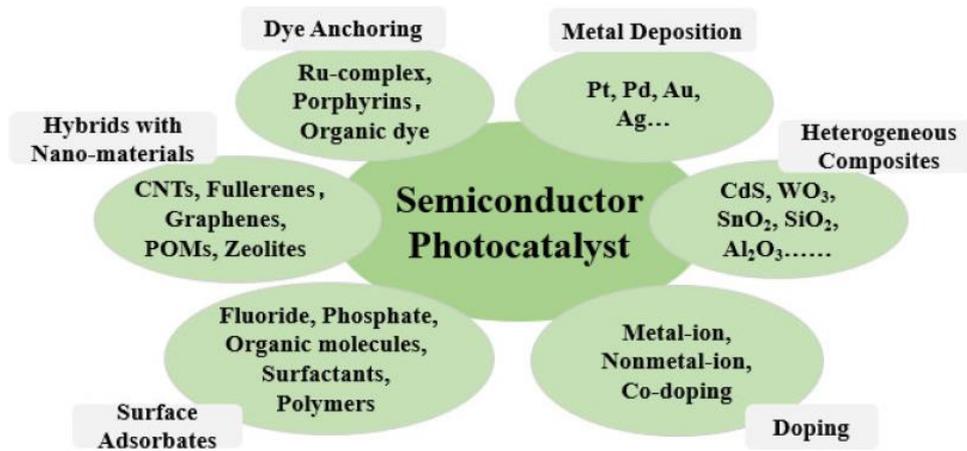


Figure I-13 : Exemples de modifications pouvant être apportées aux semi-conducteurs pour améliorer leurs propriétés [66].

### c. Utilisations de ces matériaux

Les matériaux photocatalytiques peuvent servir pour de nombreuses applications que ce soit la génération d'hydrogène, le traitement des eaux usées, la purification de l'air ou la désinfection [66]. Ce ne sont que des exemples que nous allons traiter spécifiquement, parmi d'autres. Les principaux domaines d'utilisation sont résumés dans le schéma en Figure I-14.

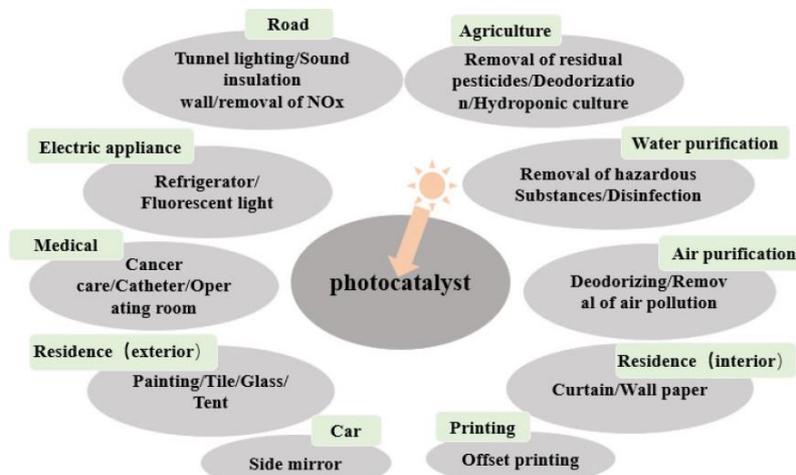


Figure I-14 : Principaux domaines d'utilisation des photocatalyseurs [66].

Concernant la production d'hydrogène, elle se fait actuellement majoritairement via la décomposition d'énergies fossiles [67,68]. Étant donné que cette ressource est considérée comme prometteuse quant au remplacement justement des énergies fossiles, il n'est pas optimal d'utiliser cette technique pour produire de l'hydrogène. C'est pourquoi la décomposition de l'eau par photocatalyse intéresse les chercheurs depuis les années 1970 [69–73]. Il a été démontré que la méthode la plus efficace dans la production d'hydrogène reste la décomposition de l'eau via un photocatalyseur [74].

Une autre utilisation de photocatalyseurs est la dépollution d'eaux usées. Cette pollution est notamment générée par les rejets industriels et sont très complexes à traiter car difficiles à dégrader. Ce qui est utilisé actuellement est essentiellement la dégradation biologique, chimique ou physique mais ces méthodes sont souvent incomplètes [75,76]. Ainsi, l'utilisation de la photocatalyse pour

dégrader différents types de polluants (résidus médicamenteux, colorants, inorganiques...) semble être idéale puisque la dégradation va jusqu'à créer des molécules inoffensives pour les organismes vivants [77,78]. Afin de modéliser la dégradation des polluants, l'utilisation de molécules modèles, souvent des colorants organiques, est la technique privilégiée [79,80].

Le corollaire de la dépollution d'eaux usées est la purification de l'air. Les gaz émis notamment par le trafic routier ou les industries sont par exemple le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote ou les gaz sulfurés. Il y a également les composés organiques volatils qui sont, eux, essentiellement présents en intérieur. D'autres méthodes sont actuellement utilisées comme la filtration, l'adsorption, la dégradation par l'ozone... mais l'avantage de la photocatalyse est l'efficacité rapide de dégradation de la plupart des polluants grâce à la lumière [81].

Pour terminer, nous pouvons faire un point sur la désinfection à l'aide de photocatalyseurs. Les solutions proposées traditionnellement sont l'utilisation de chlore, l'oxydation par l'ozone ou encore la lumière ultraviolette. Néanmoins, ces méthodes ont des gros inconvénients [82]. Le chlore génère des sous-produits qui sont toxiques pour l'humain. L'oxydation par ozone demande du matériel en plus d'être très coûteux et l'équipement pour la désinfection par ultraviolet est cher et peu fiable. C'est pourquoi l'utilisation d'un photocatalyseur est une solution viable.

Cette dernière problématique de désinfection peut être appliquée justement pour des salissures présentes sur les mains humaines. Dans la partie précédente, nous avons vu que l'utilisation des photocatalyseurs pouvait participer à l'élimination des bactéries. En plus de bactéries indigènes faisant partie de notre flore, de nombreux vecteurs de transmission existent (Figure I-15) et servent de passerelles à des bactéries potentiellement dangereuses pour l'Homme [83]. Parmi elle, *Escherichia Coli*, qui peut provoquer entre autres des diarrhées et qui est souvent manuportée du fait d'un mauvais lavage des mains [84]. L'oxyde de zinc a démontré son efficacité contre cette souche bactérienne [85].



Figure I-15 : Principaux vecteurs de transmission de bactéries sur les mains [83].

Enfin, un rapport bibliographique de Daniel M. Blake datant de 2004 fait état de l'ensemble des molécules pouvant être dégradées par effet photocatalytique [86]. Parmi elles, on trouve l'acide palmitique ou l'acide stéarique qui sont des acides gras saturés chimiquement stables. L'acide palmitique se retrouve notamment dans le sébum et est présent dans les sécrétions lipidiques protectrices de la peau, et plus particulièrement dans les doigts [87].

Nous avons à présent exposé les différentes solutions permettant d'obtenir les caractéristiques antibactérienne et autonettoyante. L'élément idéal évoqué jusqu'alors et permettant de combiner l'ensemble de ces propriétés (antibactérien, photocatalytique et effet feuille de lotus dans le cas de nano-structuration) est l'oxyde de zinc.

Du fait de problématiques d'accroche au substrat d'acier inoxydable qui seront développées plus loin dans ce manuscrit, nous avons fait le choix d'utiliser une pré-couche de gel de silice pour ensuite fonctionnaliser la surface à l'aide de nano-aiguilles d'oxyde de zinc. Nous allons donc tout d'abord nous intéresser à cette pré-couche dans la partie suivante.

### III. Pré-couche gel de silice

Appliquer un revêtement sol-gel sur une surface en acier inoxydable peut avoir plusieurs intérêts : améliorer l'accroche dans l'optique d'en faire un multicouches [88], augmenter des propriétés intrinsèques au matériau (résistance mécanique ou anticorrosion) [89,90] ou enfin apporter de nouvelles caractéristiques au substrat. Il est primordial de s'intéresser à la formulation du sol-gel afin d'être le plus à même de répondre au cahier des charges demandé [91]. Il est en outre courant de créer des revêtements hydrides organique-inorganique [92,93] pour répondre à ces problématiques. On nomme ce type de revêtements des revêtements fonctionnels (*functional coatings* en anglais). On peut parler également des revêtements intelligents (*smart coatings* en anglais). Dans notre cas, afin d'améliorer l'accroche des nano-aiguilles d'oxyde de zinc à la surface, nous avons choisi d'utiliser une pré-couche de gel de silice.

#### 1. Principe

Le procédé sol-gel est très similaire à une polymérisation organique [94]. En effet, à partir de précurseurs inorganiques il est possible de former un réseau d'oxydes à l'aide de réactions d'hydrolyse-condensation [95], à température ambiante ou peu élevées (une centaine de degrés maximum) [96]. Cette technique est nommée ainsi car entre la solution initiale et le solide il y a des étapes intermédiaires colloïdales formant des sols ou des gels. Ces procédés dits de « chimie douce » sont mieux connus à ce jour et exploités depuis les travaux entrepris par Jacques Livage en 1977 [97]. Cette méthode présente l'avantage d'être peu onéreuse avec un grand contrôle de la morphologie et de la composition des produits obtenus [98,99].

Par définition, un *sol* est une dispersion stable de particules colloïdales (de 1 à 1000 nm) au sein d'un liquide. Ces particules sont en suspension grâce au mouvement brownien et les principales interactions entre elles sont de type électrostatique ou de Van der Waals. Un *gel* est un réseau tridimensionnel dans lequel est piégé le solvant [94]. Il y a deux types de gel : ceux constitués de particules colloïdales et ceux constitués de macromolécules (respectivement nommés gels colloïdaux et gels polymériques). Le passage du sol à gel peut avoir lieu soit par coagulation ou déstabilisation de la solution colloïdale, soit en initiant une polymérisation dans le milieu [100]. On nomme cette transition gélification. À cette étape, le matériau peut être déposé par trempage (*dip-coating*), par dépôt à la tournette (*spin-coating*) ou par pulvérisation (*spray-coating*) pour former des films minces et des revêtements. Ces méthodes sont récapitulées schématiquement à la Figure I-16.

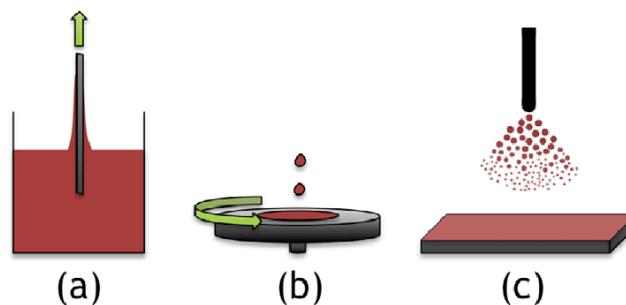


Figure I-16 : Les différentes méthodes de dépôt des films minces. (a) correspond au *dip-coating*, (b) au *spin-coating* et (c) au *spray-coating* [101].

Lors du vieillissement du gel polymérique, un rétrécissement de réseau est observé via réticulation dû à l'expulsion du solvant. C'est la synérèse [100]. Par ailleurs, on peut opérer

différentes conditions de séchage pour diverses mises en forme de matériaux en fonction de l'usage souhaité. Après un séchage lent, on obtient un gel sec (xérogel) qui est ensuite fritté pour former des matériaux massifs. En séchant plus rapidement il est possible d'obtenir des poudres. Enfin, en utilisant un séchage supercritique [102], un aérogel est formé qui sera moins dense que le xérogel [94]. La Figure I-17 résume les étapes conduisant au matériau final souhaité.

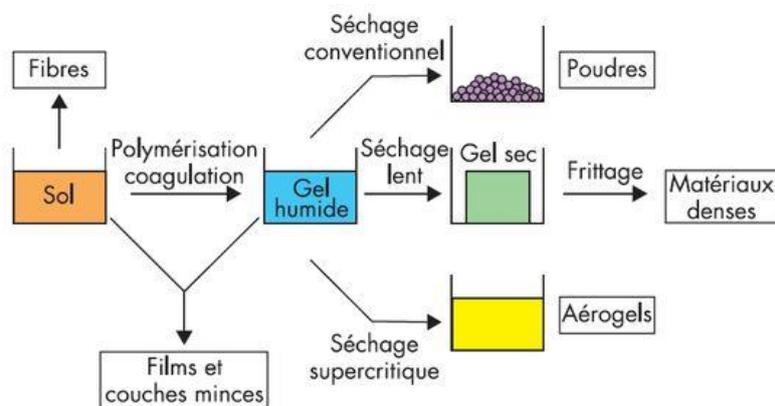


Figure I-17 : Schéma reprenant les produits pouvant être récupérés par le procédé sol-gel [103].

Deux voies sont décrites pour synthétiser ces gels : l'une à l'aide de sels métalliques en solution aqueuse et l'autre en utilisant un alcoxyde dans un solvant organique. C'est cette dernière méthode qui a été choisie au cours de ces travaux de thèse.

## 2. Mécanismes de polymérisation sol-gel

Un alcoxyde est un composé de type  $M(OR)_n$  avec M un métal ou métalloïde (silicium par exemple) et R un alkyle ou un aryle.

Il est possible de distinguer deux types de mécanismes constituant le processus de polymérisation sol-gel : l'hydrolyse et la condensation [94,95].

L'hydrolyse du composé organométallique est l'étape d'initiation de la polymérisation. Cette hydrolyse est réalisée de manière partielle ou totale selon le mécanisme suivant :

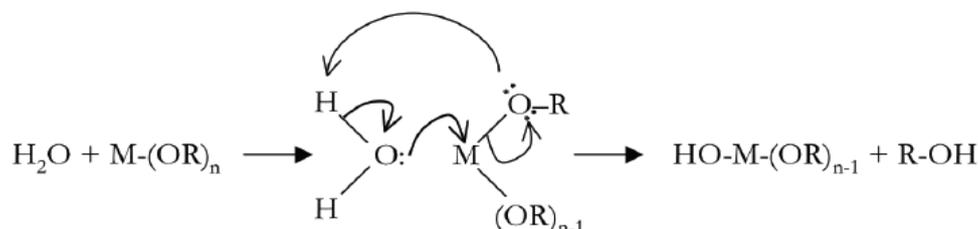


Figure I-18 : Mécanisme d'hydrolyse sur un composé alcoxyde de type substitution nucléophile [104].

La clé de ce mécanisme d'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile. Une molécule d'eau (nucléophile) est capable de se lier au centre électrophile (M) pour remplacer un des ligands OR (nucléofuge libéré sous forme d'alcool ROH) de l'alcoolate métallique et conduire ainsi à la formation d'un produit hydroxylé.

Une fois le produit d'hydrolyse  $HO-M-(OR)_{n-1}$  formé, une réaction de condensation a lieu. C'est cette étape qui va permettre la construction progressive du réseau polymérique inorganique. Il

Il y a par ailleurs deux types de réaction de condensation : l'alcoxylation et l'oxolation [94] en fonction du produit obtenu :

- l'alcoxylation va former une liaison oxygène entre deux atomes métalliques et libérer une molécule d'alcool ;

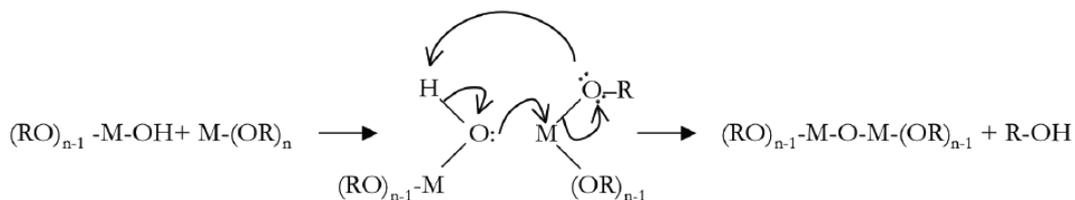


Figure I-19 : Mécanisme d'alcoxylation mis en jeu lors d'un procédé sol-gel [104].

- l'oxolation fait la même chose mais libère une molécule d'eau.

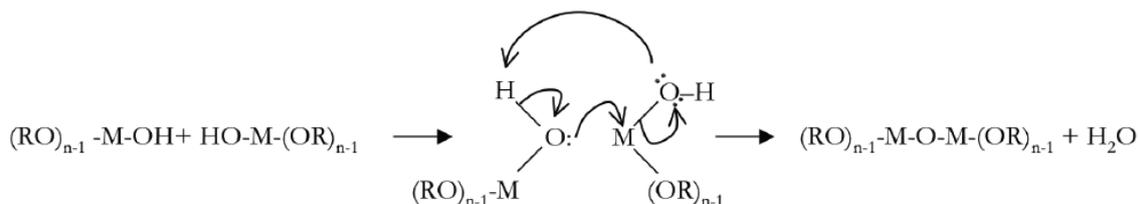


Figure I-20 : Mécanisme d'oxolation [104].

À noter que l'électronégativité de M influe sur la vitesse de réaction [95]. Dans le cas de M=Si, la réactivité est très faible comparé à un autre métal car la charge partielle du métal du groupe M-OR est plus petite (plus grande électronégativité de Si et de ce fait liaison moins ionique entre M et O). Le tableau ci-dessous résume quelques valeurs de charges partielles pour certains alcoxydes.

Alcoxyde	Zr(OEt) <sub>4</sub>	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Si(OEt) <sub>4</sub>
Charge partielle δ	+0,65	+0,63	+0,32

Tableau I-1 : Charge partielle de différents alcoxydes [95].

Les alcoxydes et l'eau n'étant pas miscibles entre eux, il est nécessaire d'utiliser un co-solvant alcoolique. On choisit souvent l'alcool ROH avec R groupement alkyl ou aryl identique à celui de l'alcoxyde pour éviter une alcoolyse qui modifierait la réactivité de l'alcoxyde [100] (comme le montre la Figure I-21).

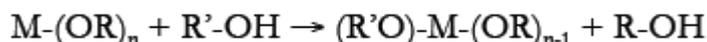


Figure I-21 : Alcoolyse entre l'alcoxyde M-(OR)<sub>n</sub> et l'alcool R'OH avec R≠R' [104].

Un certain nombre de paramètres peuvent influencer la réaction sol-gel et les caractéristiques du produit final. C'est ce que nous allons détailler dans la prochaine partie.

### 3. Modification des conditions opératoires

Dans cette partie nous prendrons pour exemple les alcoxydes de silicium car c'est cette famille d'alcoxydes qui a été choisie dans notre cas. Nous justifierons ce choix plus loin dans ce manuscrit.

### a. Choix du catalyseur

Le choix du catalyseur permet de moduler la structure du produit final que l'on souhaite obtenir. Dans le cas d'alcoxydes de silicium, il est nécessaire de catalyser la réaction car ils réagissent très peu avec l'eau et sont parfaitement stables en l'absence de celle-ci [95]. La catalyse peut être soit acide soit basique.

La catalyse acide implique une protonation des Si-OR, en faisant des meilleurs groupes partants. Les réactions ont plus lieu en bout de chaîne polymérique et on a un polymère peu ramifié, plus adapté à former une structure monolithique. Il y a promotion de l'hydrolyse par rapport à la condensation [96]. Le mécanisme d'hydrolyse est détaillé ci-dessous.

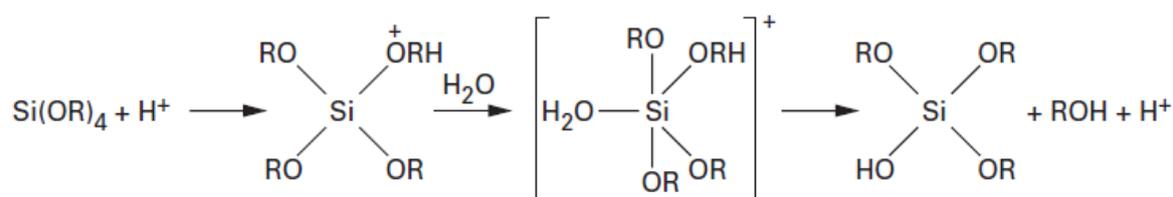


Figure I-22 : Réaction d'hydrolyse en milieu acide dans le cas de M=Si [95].

D'autre part, le pH du milieu va également modifier le temps de gel et donc la cinétique de la réaction. Brinker et Scherer ont étudié l'influence de l'acide sur la gélification et il semblerait qu'il y ait deux optima de travail à pH inférieur à 1 ou compris entre 3 et 6 [94].

La catalyse basique favorise les espèces de type OH<sup>-</sup> et Si-O<sup>-</sup> qui sont meilleurs nucléophiles que H<sub>2</sub>O et Si-OH. Les réactions de condensation, plus rapides, sont favorisées en milieu de chaîne [96]. La morphologie sera de forme particulière. La Figure I-23 présente le mécanisme d'hydrolyse en milieu basique.

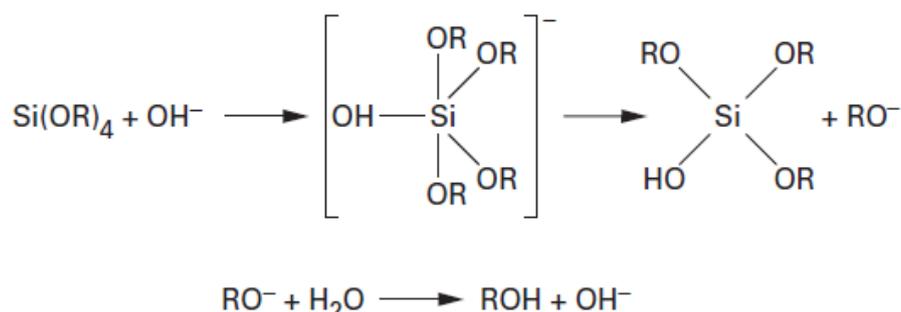


Figure I-23 : Réaction d'hydrolyse en milieu basique dans le cas de M=Si [95].

Dans notre cas et au vu de notre application, la catalyse acide s'est imposée. La partie III.4. « Choix de formulation pour notre étude » argumente ce choix.

### b. Choix du précurseur alcoxyde

Le précurseur et notamment la nature de la chaîne carbonée R influence les réactions d'hydrolyse et de condensation. En effet, plus la chaîne carbonée est longue, plus grand est l'encombrement stérique. Il en résulte qu'une part des monomères n'a pas ou peu réagi et vont donc s'évaporer lors du séchage ou de la densification. Plus la partie carbonée est longue et ramifiée et plus le taux d'hydrolyse (défini dans la partie « Influence du taux d'hydrolyse ») diminue [99]. On peut ainsi par exemple classer la réactivité de ces quelques précurseurs selon :

$$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 > \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 > \text{Si}(\text{O}^n\text{C}_3\text{H}_7)_4 > \text{Si}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4 > \text{Si}(\text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9)_4 > \text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4 \quad \text{Éq I-13}$$

avec i pour iso et n pour une chaîne non ramifiée. En revanche, la longueur de la chaîne carbonée ne semble pas modifier la densité du matériau final [105].

### c. Influence du taux d'hydrolyse

Le taux d'hydrolyse  $r$  est défini comme le ratio entre la concentration en eau et la concentration en alcoxyde du milieu [95,96].

$$r = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{alcoxyde}]} \quad \text{Éq I-14}$$

Ce taux influence fortement la cinétique d'hydrolyse et de condensation. D'après McDonagh et al. [106], un ratio  $r$  égal à deux ne serait pas suffisant pour aboutir à une hydrolyse complète. De plus, il a été également démontré par Butler et al. [107] qu'un taux d'hydrolyse insuffisant entraînait une faible réticulation du réseau.

Cependant, à un  $r$  trop important, la cinétique de la réaction d'oxolation diminue car l'eau se retrouve en large excès (d'une part dans le milieu initial et d'autre part en produit de réaction, comme l'avait indiqué la Figure I-20). En revanche, la réaction d'alcoxolation ne s'en trouve pas affectée [95] car cette dernière ne génère pas d'eau mais de l'alcool (Figure I-19). Il est donc nécessaire d'ajuster ce taux d'hydrolyse pour moduler le temps de gélification optimal.

Dans le cas des alcoxydes de silicium en catalyse acide, un ratio eau/alcoxyde d'au moins 4 est préconisé [95,99]. Cette valeur varie entre 4 et 8 en fonction du cas.

Enfin une quantité d'eau trop importante induit un autre phénomène de démixtion et modifier la composition du milieu (présence d'oligomères) [95,99,108].

### d. Effet de l'ajout de plastifiant : le polyéthylène glycol

Le PolyÉthylène Glycol (PEG) est un polymère organique linéaire. La Figure I-24 décrit sa structure.

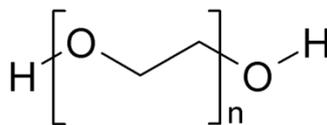


Figure I-24 : Structure moléculaire du polyéthylène glycol.

Ce polymère offre une grande variété de masses moléculaires selon l'usage. Dans le domaine des matériaux, il peut être utilisé en tant que plastifiant dans différentes formulations, ou en tant que porogène. Les travaux de Ravaine et al. en 1986 [109] ont mis en lumière son rôle dans la modification du réseau. Cette propriété a été confirmée plus tard dans les travaux de Gorbunova et al. [110] ou encore Kunst et al. [111].

La propriété plastifiante du PEG (plutôt observée à faible masse moléculaire) a surtout été démontrée pour des applications médicales comme l'encapsulation de médicaments [112], l'amélioration de la biocompatibilité d'implants revêtus par sol-gel [113], des films à bonne propriété

mécanique en gélatine [114], en gomme laque [115] ou des applications d’emballages comestibles [116].

La quantité de PEG à ajouter dans la formulation du sol-gel est importante [117,118] et cette problématique a largement été étudiée. En effet, l’augmentation de la concentration en PEG augmente la viscosité jusqu’à atteindre un palier. Cependant, une trop forte concentration entraîne la formation de pores. Cette taille de pores est influée par la masse moléculaire du polymère [119].

#### 4. Choix de formulation pour notre étude

Dans le cadre de cette thèse, nous avons fait le choix d’une formulation pour mettre en œuvre une pré-couche de sol-gel à base de silice, inspiré par la thèse de Matthieu Boudriaux [120].

Le choix d’un alcoxyde de silicium, de plus faible réactivité que ses homologues à base de titane ou de zirconium (voir partie III.2. « Mécanismes de polymérisation sol-gel » page 28) permet de tirer profit d’un temps suffisamment long où la viscosité reste stable (graphique en Figure I-25). Cette stabilité rhéologique, liée à la fin de la réaction de polycondensation, présente l’avantage de faciliter le dépôt par *dip-coating*, méthode choisie pour couvrir nos échantillons.

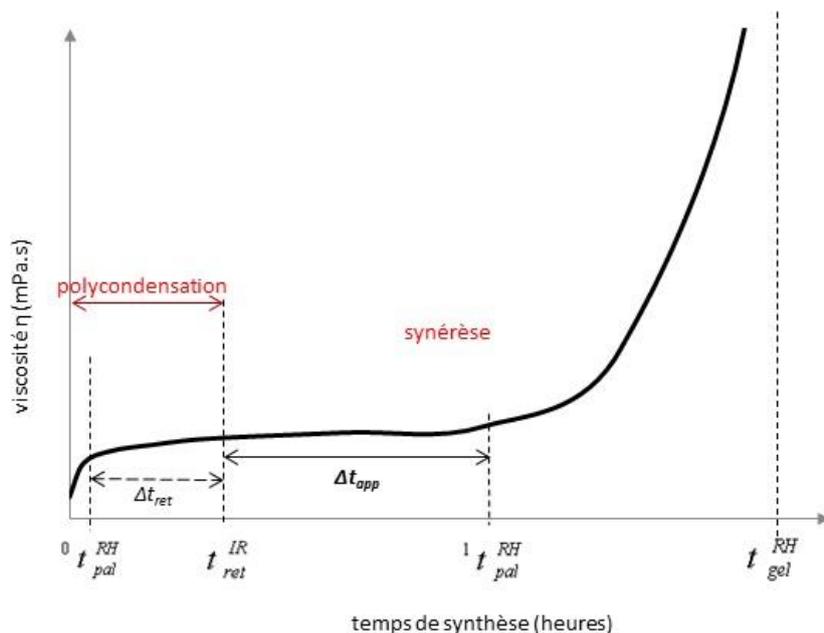


Figure I-25 : Évolution de la viscosité en fonction du temps de synthèse en heures [120].

Le choix de la catalyse acide permet d’accélérer les réactions d’hydrolyse vis-à-vis des réactions de polycondensation, formant ainsi préférentiellement une structure monolithique. D’autre part, le gel à déposer est plus couvrant en pratique : la polycondensation produit essentiellement de longues chaînes  $(Si-O)_n$ , conférant une propriété polymérique du gel plutôt que colloïdale. En outre, la haute stabilité des alcoxydes de silicium rend obligatoire l’utilisation d’un catalyseur pour la formation du réseau polymérique.

Pour des raisons écologiques, le précurseur sélectionné, le tétraéthylorthosilicate (TEOS), a été préféré au tétraméthylorthosilicate (TMOS) car l’éthanol associé (et libéré lors de la réaction de gélification) au TEOS est moins toxique que le méthanol.

En pratique, le taux d'hydrolyse  $r$  (défini précédemment) est de 4 dans notre cas, comme préconisé dans la littérature [95,99] afin d'accélérer et rendre totale l'étape d'hydrolyse.

L'ajout d'un plastifiant tel que le PEG à des proportions minimales (0,5 % de la masse de TEOS) permet d'aider à l'accommodation du sol-gel sur le substrat en limitant les phénomènes de craquellement constatés après séchage.

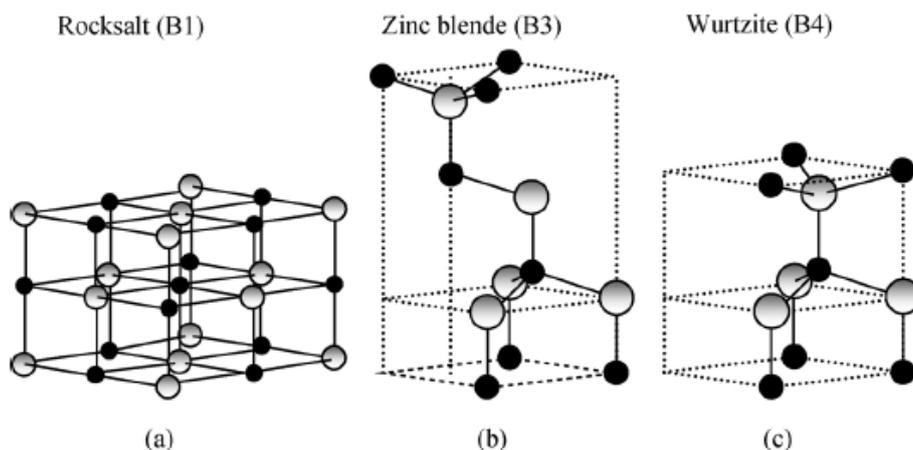
En suivant ce cahier des charges, le choix d'élaborer une pré-couche à la surface d'acier à l'aide d'un gel de silice doit nous permettre de faciliter la fonctionnalisation de celle-ci pour apporter des propriétés antibactériennes et autonettoyantes. Le paragraphe suivant apporte des précisions sur la méthode permettant d'y parvenir.

## IV. Fonctionnalisation des surfaces par nano-structuration de l'oxyde de zinc

### 1. Structure cristalline et propriétés de l'oxyde de zinc

#### a. Structure cristalline

L'oxyde de zinc peut être trouvé selon trois structures différentes : la structure sel-gemme, la structure blende et enfin la wurtzite. Une représentation de chacune des structures est en Figure I-26.



À température ambiante, la structure la plus thermodynamiquement stable est la wurtzite. La blende est stabilisée à cette plage de température uniquement si elle croît sur un substrat ayant une structure cubique. Il est par ailleurs difficile d'obtenir des films d'oxyde de zinc sous forme de blende qui soient stables [122]. Pour la structure sel-gemme, elle ne peut être obtenue qu'à haute pression comme pour le nitrure de gallium GaN [121].

Concernant la structure wurtzite, la maille cristalline est hexagonale du groupe  $P6_3mc$  et est définie dans le cas d'un réseau parfait tel que le rapport entre les paramètres de mailles  $c$  et  $a$  soit égal à 1,633 [121]. Les paramètres donnés pour cette structure sont  $a = 3,250 \text{ \AA}$  et  $c = 5,207 \text{ \AA}$  [123] mais ils peuvent varier en fonction de la méthode utilisée pour les calculer.

## b. Propriétés photocatalytiques

L'oxyde de zinc est un matériau semi-conducteur à gap direct avec des propriétés photocatalytiques comme par exemple le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , le sulfure de zinc  $\text{ZnS}$  ou le séléniure de cadmium  $\text{CdSe}$ . Les valeurs de gap (soit l'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction, aussi appelée bande interdite) de certains semi-conducteurs sont reportées dans le Tableau I-2.

Semi-conducteur	Valeur de gap (eV)
Diamant	5,47
ZnS	3,54
CdSe	1,74
Si	1,12
Ge	0,67
$\text{TiO}_2$	3,00
ZnO	3,25

Tableau I-2 : Quelques valeurs de gap (en électronvolts) pour des exemples de semi-conducteurs [124–127].

L'oxyde de zinc présente plusieurs intérêts notamment une importante énergie de liaison d'exciton de 60meV et une grande largeur de bande interdite de 3,25 eV à température ambiante [126,128–131]. Il est très similaire au dioxyde de titane et est souvent utilisé pour le remplacer, avec toutefois pour avantage d'absorber une plus grande plage de longueurs d'ondes dans les ultraviolets et être plus efficace face au rayonnement solaire [63,132–134].

## c. Propriétés antibactériennes

Les propriétés antibactériennes de l'oxyde de zinc ont également permis de le sélectionner comme matériau de choix pour les applications souhaitées.

En effet, l'oxyde de zinc de par la génération de radicaux libres hydroxyles [135] va permettre de dégrader un certain nombre de matières organiques et notamment des bactéries. C'est pourquoi cet élément est très souvent utilisé comme revêtement pour des contenants alimentaires comme les briques de lait [136] ou l'intérieur des boîtes de conserve [137]. Un schéma montrant le principe de l'effet antibactérien est présenté en Figure I-27.

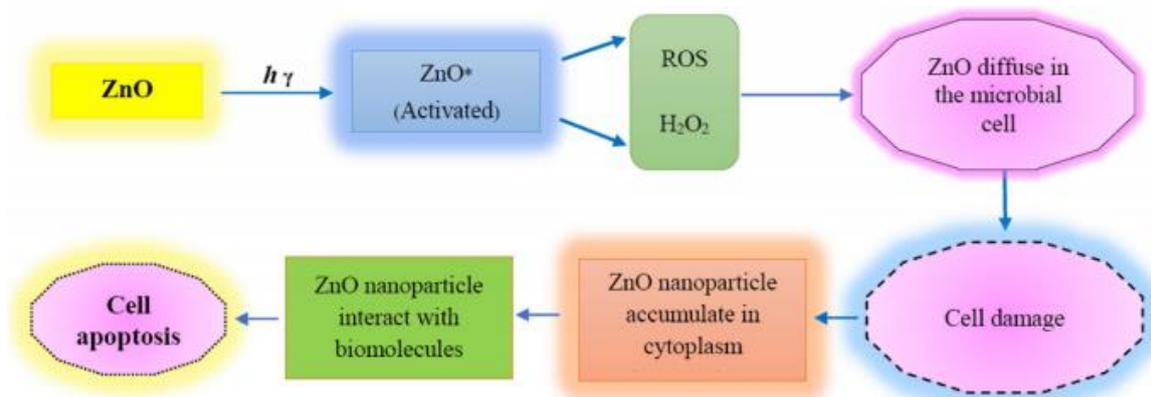


Figure I-27 : Schéma montrant l'effet antibactérien de l'oxyde de Zinc sur les bactéries [135].

Il a été également prouvé que l'oxyde de zinc avait un effet de mortalité sur le biofilm mais aussi sur les cellules planctoniques (c'est-à-dire celles qui ne font pas partie d'un biofilm) [30]. Cependant, la toxicité sur les cellules de l'être humain ne semble pas être démontrée [138].

La versatilité de nano-structuration de l'oxyde de zinc séduit de nombreux chercheurs [130,139–143]. En effet, il peut prendre entre autres des formes de particules [144], d'aiguilles [128,145–155], de fils [149,156–158], de fleurs [159–162], de pyramides [163], d'obélisque [145] de ceintures [139], de cages [164] ou encore d'anneaux [165]. Des exemples de ces structururations sont présentés en Figure I-28. Dans le cadre de ces travaux, l'étude s'est centrée sur la structuration en aiguilles de l'oxyde de zinc. Nous en verrons des images dans la suite du manuscrit.

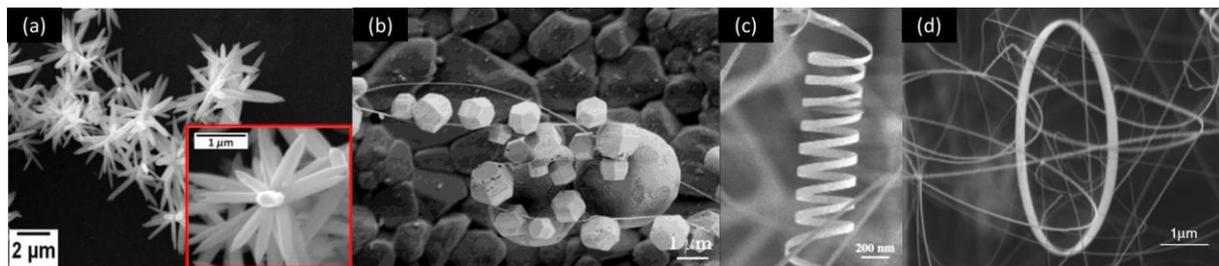


Figure I-28 : Exemples de différentes structururations de l'oxyde de zinc : (a) fleur [160], (b) cage [164], (c) spirale et (d) anneaux [165].

Le paragraphe suivant présente les différents procédés permettant de déposer de l'oxyde de zinc sur un substrat.

## 2. Procédés de dépôt de l'oxyde de zinc sur une surface

Il existe différentes techniques de dépôt de l'oxyde de zinc sur une surface. Je vais présenter les trois grandes voies principales dans cette partie : la technique PVD, la technique CVD et les techniques en solution ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients.

### a. Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD)

La technique dite PVD (*Physical Vapor Deposition* en anglais pour Dépôt Physique en phase Vapeur) est un ensemble de méthodes très largement utilisées pour notamment la micro-électronique ou le dépôt de revêtements durs sur des outils de coupe par exemple. Les deux éléments indispensables à cette technique sont une cible d'apport du matériau à déposer (oxyde de zinc, carbures, nitrures...) et une phase gazeuse servant de transport vers le substrat [166]. Outre sa fonction de transport, le gaz peut également participer à des réactions de carburation ou de nitruration par exemple. L'épaisseur du dépôt va en général être de quelques micromètres. Il existe deux méthodes principales pour réaliser la PVD : l'évaporation et la pulvérisation cathodique. Il en existe d'autres comme l'ablation par laser pulsé [167] ou le dépôt par arc électrique mais nous nous contenterons de décrire les deux principales.

Dans le premier cas, on évapore sous vide le matériau à déposer en enceinte hermétique et les particules du matériau cible se condenseront sur le substrat. La Figure I-29 reprend le principe de cette méthode.

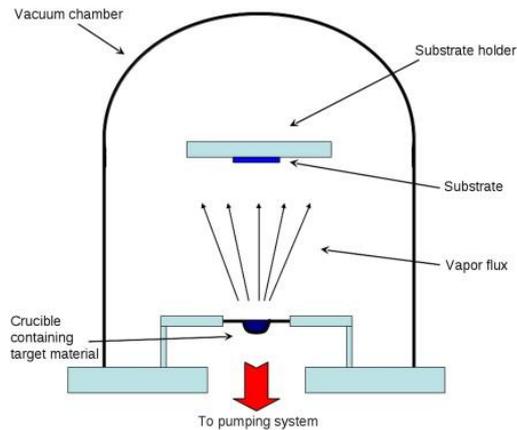


Figure I-29 : Schéma de principe du dépôt par évaporation..

Dans le second cas, une différence de potentiel entre la cible (qui sert de cathode) et le réacteur va créer un plasma au sein d'un gaz plasmagène, l'argon. Le champ électrique généré va attirer les ions positifs vers la cathode. Les collisions générées vont arracher les atomes de la cible qui vont se condenser sur le substrat. Un schéma de principe se trouve en Figure I-30.

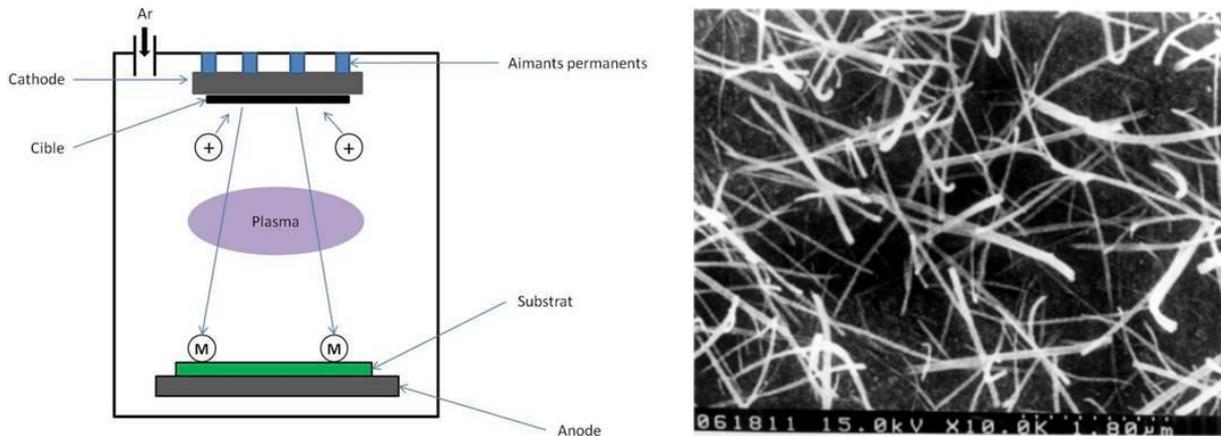


Figure I-30 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique et structure d'oxyde de zinc obtenue [168].

Il est intéressant de noter que cette méthode sert généralement à la synthèse de couches minces même si des travaux ont été publiés quant à la synthèse de nano-fils sous atmosphère argon [168].

L'avantage de cette technique est sa versatilité. En effet, il est possible de déposer à la fois des matériaux organiques et inorganiques. Cependant, le plus gros inconvénient dans cette technique est la nécessité d'avoir un matériel adapté (chambre à vide) et les paramètres de travail demandent à être maîtrisés (basse pression, haute température...) pour obtenir un dépôt d'une grande pureté. Entre autres, un mauvais contrôle de l'atmosphère dans la chambre va influencer la qualité du dépôt. Il a par exemple été prouvé qu'une mauvaise qualité de vide et donc une pression partielle d'oxygène élevée entraîne des défauts sur les nano-fils d'oxyde de zinc, ici dans le cas de PVD assistée par ablation laser [169].

Cette maîtrise nécessaire du procédé entraîne forcément un coût important. C'est pourquoi cette technique est plutôt réservée à des produits à haute valeur ajoutée. En outre, la complexité de la forme à revêtir (trous profonds, zones difficiles d'accès...) et la taille nécessairement réduite des pièces peuvent être des freins à l'utilisation de cette technologie.

## b. Dépôt Chimique en phase Vapeur

La méthode CVD (*Chemical Vapor Deposition* ou Dépôt Chimique en phase Vapeur) consiste en un dépôt de couche mince à partir de précurseurs en phase gazeuse sous atmosphère contrôlée dans une enceinte fermée. Contrairement à la méthode PVD, une réaction ou une décomposition des précurseurs est nécessaire et va permettre la formation du dépôt souhaité (nitrures, carbures, métaux, oxydes...) [170]. Les sous-produits générés seront évacués par le flux gazeux dans le réacteur. La CVD est une méthode privilégiée pour la micro-électronique notamment. Les réactions avec les précurseurs étant en général des réactions endothermiques, il est indispensable d'apporter de la chaleur au niveau du substrat soit en le chauffant directement, soit en chauffant la chambre réactionnelle.

Dans le cas de la CVD dite conventionnelle, l'environnement de la pièce est renouvelé via l'utilisation d'un mélange gazeux comprenant le ou les précurseurs. Ce mélange est préparé en amont de la chambre réactionnelle et amené dans le réacteur soumis à la pression atmosphérique. Il existe également la CVD basse pression qui présente l'intérêt d'obtenir une meilleure uniformité de la couche à former et également de travailler à des températures plus faibles (600-1000 °C) [171].

La technique peut être assistée par un laser ou un plasma, ce qui permet d'abaisser fortement la température de travail en comparaison à un procédé classique.

Comme pour la PVD, la CVD est coûteuse (matériel, haute température, précurseurs...) même si elle permet d'atteindre une grande pureté du dépôt. Il est même possible de doper la couche déposée à l'aide d'impuretés injectées de manière contrôlée. Elle offre également une grande versatilité des matériaux à déposer et permet une adhérence entre la couche et le substrat. Le plus gros désavantage réside dans les gaz utilisés en tant que précurseurs ou produits de réactions qui sont souvent toxiques, corrosifs ou explosifs [171].

Dans le cas de l'oxyde de zinc, il existe deux principales techniques permettant d'obtenir des nano-fils ou nano-aiguilles via CVD : la technique VLS et la technique MOCVD.

Concernant la technique VLS (Vapeur Liquide Solide), le dépôt de gouttelettes d'un catalyseur métallique tel que l'or, l'étain ou le fer va permettre de déterminer les futurs sites de nucléation des nano-fils. L'incorporation du précurseur sous forme gazeuse va ensuite permettre la croissance. Ce processus peut être découpé en trois étapes [172] :

- l'incorporation des espèces à faire croître dans la goutte métallique ;
- la diffusion à travers et sur la surface de la goutte des espèces gazeuses jusqu'à sursaturation ;
- la condensation/cristallisation à l'interface entre la goutte et le substrat permettant la croissance des nano-fils.

Le schéma en Figure I-31 reprend le mécanisme de croissance de nano-fils d'oxyde de zinc en VLS à l'aide d'or.

La VLS présente l'avantage du contrôle de la localisation précise des nano-fils puisque dépendante du dépôt du catalyseur (ce qui permet de créer des motifs à la surface du substrat [161]), ainsi qu'une vitesse de croissance élevée. Cependant, il est par la suite impossible de

s'affranchir de la présence du catalyseur en bout de nano-fil, ce qui peut modifier les propriétés de ces dernières.

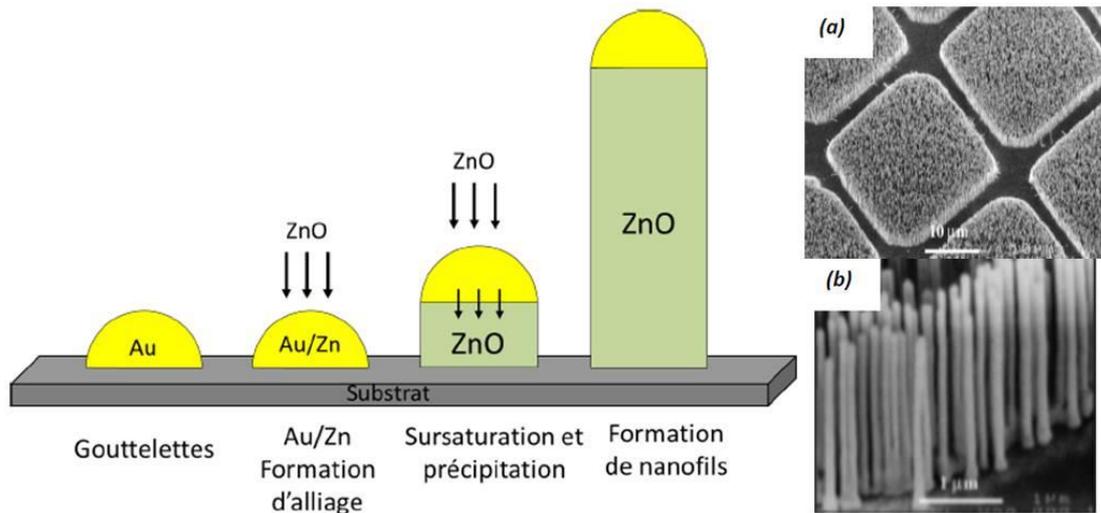


Figure I-31 : Schéma représentatif de la VLS [172] et structures obtenues en vue de dessus (a) et de profil (b) [173].

La MOCVD (pour *Metallo Organic Chemical Vapor Deposition* ou Dépôt Chimique en phase Vapeur aux OrganoMétalliques) consiste en l'utilisation d'organométalliques (un composé qui comporte au moins une liaison carbone-métal comme le diméthylzinc) pour réaliser des dépôts à des températures inférieures à 500°C voire à température ambiante [171], ce qui peut présenter un avantage. Ce procédé était dans un premier temps essentiellement utilisé pour faire croître des semi-conducteurs en épitaxie [170]. Un organométallique peut être utilisé en tant que catalyseur et aussi parfois en tant que précurseur. Le procédé a très largement été utilisé pour la croissance de nano-fils d'oxyde de zinc en faisant varier le substrat et les paramètres de croissance. La Figure I-32 présente des micrographies obtenues par CVD dans les travaux de Nath et al. [174] sur un substrat en saphir.

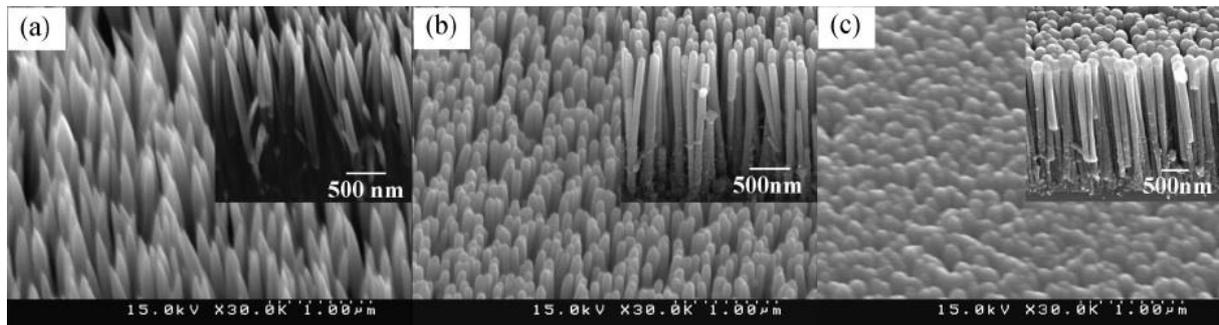


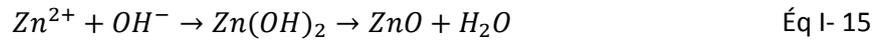
Figure I-32 : Micrographies présentant différentes formes d'aiguilles obtenues par MOCVD sur un substrat en saphir [174].

### c. Techniques en solution

Cette partie regroupe les techniques de dépôt d'oxyde de zinc en solution les plus courantes à savoir le dépôt électrochimique, l'assistance par dépôt sol-gel et la synthèse hydrothermale.

Le point commun entre ces techniques est la faible température de travail (inférieure à 100 °C). De plus, l'utilisation de produits non toxiques contribue également à réduire l'impact écologique du procédé. Enfin, la plus grande diversité de substrats possibles due à leur instabilité à haute température (plastiques par exemple) ainsi que le faible investissement en matériel nécessaire rendent ces méthodes économiques comparées à la PVD ou la CVD.

Le dépôt électrochimique consiste en des échanges électroniques entre un électrolyte et les électrodes sous un courant électrique. Cette technique permet de déposer une couche sur un substrat métallique. Dans le cas de dépôt d'oxyde de zinc, il est nécessaire de créer une réduction cathodique afin de générer l'espèce  $\text{OH}^-$  qui vont réagir avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  selon :



L'hydroxyde de zinc formé (généralement apporté par de l'eau) se déshydrate ensuite pour atteindre la forme stable ZnO.  $\text{Zn}^{2+}$  provient en général de nitrate de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

Afin d'assurer une direction de croissance privilégiée et garantir la formation de nano-fils, il est nécessaire soit d'utiliser une matrice [175], dissoute après synthèse des nano-fils ou en utilisant une couche tampon d'oxyde de zinc nanocristallin [176]. Des images de nano-aiguilles obtenues sont en Figure I-33.

Dans le dernier cas, la couche tampon va nous seulement guider l'orientation de la croissance mais également augmenter la densité de croissance et contrôler le diamètre des nano-objets. Les électrodes sont alors plongées dans une solution de chlorure de potassium KCl et de chlorure de zinc  $\text{ZnCl}_2$  sous barbotage d'oxygène. Les concentrations de ces deux éléments jouent un rôle primordial afin de maîtriser le procédé de synthèse des nano-fils [177,178].

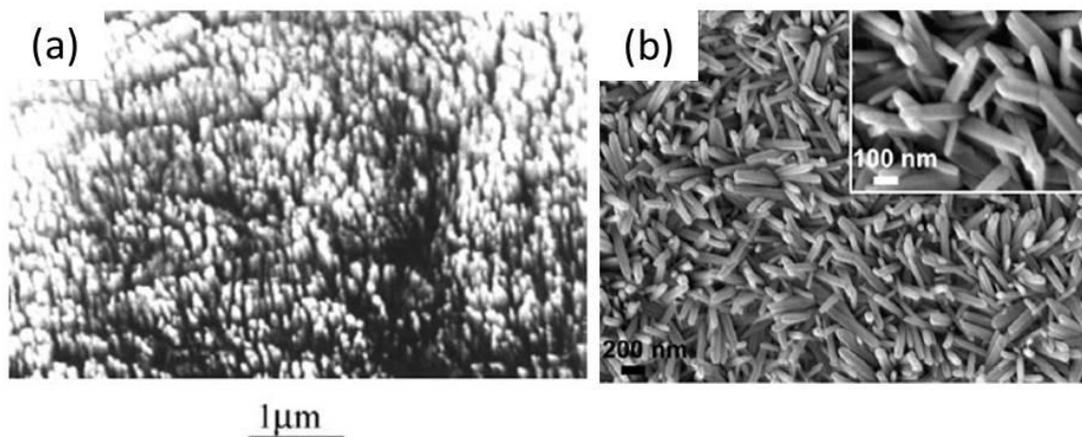


Figure I-33 : Nano-aiguilles d'oxyde de zinc obtenues en solution après utilisation d'une matrice (a) [175] ou d'une couche tampon (b) [176].

Au sujet de la méthode sol-gel et la méthode hydrothermale, ces dernières sont souvent couplées pour obtenir une croissance de nano-aiguilles sur un substrat. Ce couplage permet de les réaliser avec une grande facilité de contrôle et un faible coût, tout en travaillant à basse température.

Le procédé sol-gel a déjà été détaillé en partie III : « Pré-couche gel de silice » de ce chapitre. Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation de ce procédé s'est limitée à l'application d'un gel de silice, mais il est possible de faire des dépôts sol-gel de composés à base de zinc qui serviront de sites de germination pour une future croissance, souvent réalisée en synthèse hydrothermale.

Le terme « hydrothermal » est souvent utilisé par abus de langage car la définition implique des réactions en solution aqueuse sous une forte pression en plus de hautes températures. C'est pourquoi certains préfèrent utiliser le terme de voie liquide car la pression est proche de la pression atmosphérique et la température est inférieure à 100 °C. Dans le cas de la structuration de l'oxyde de

zinc, cela nécessite la préparation d'une couche de germination, souvent à base d'acétate de zinc, et qui peut effectivement être déposée via une méthode sol-gel. Ensuite, la croissance est réalisée avec un sel de zinc (nitrate, chlorure...) en milieu basique ou aminé. Je reviendrai sur la structuration sous forme de nano-aiguilles de l'oxyde de zinc en voie liquide dans la partie suivante.

Ainsi, Qiu et al. [179] ont synthétisé des nano-fils d'oxyde de zinc avec une pré-couche d'acétate de zinc (précurseur le plus utilisé) dissout dans du 2-methoxyethanol-monoethanolamine et déposée par sol-gel à température ambiante sur un substrat en verre (micrographies en Figure I-34). Ensuite, la croissance est induite par du nitrate de zinc et une amine. De même Kitazawa et al. [180] ont synthétisé sur un substrat en silicium des nano-aiguilles en utilisant de l'acétate de zinc en solution alcoolique déposé par *spin-coating* puis une croissance hydrothermale avec du nitrate de zinc et de l'hexaméthylènetetramine.

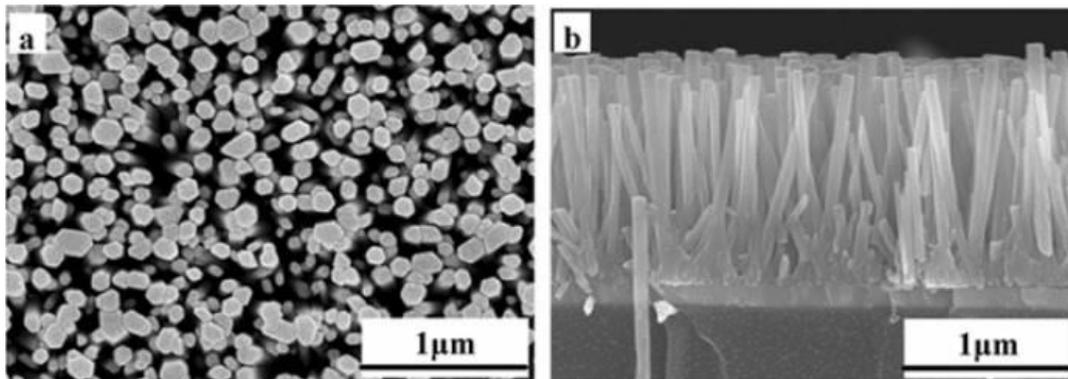


Figure I-34: Micrographies des nano-aiguilles obtenues par Qiu et al. [179] en vue de dessus (a) et de profil (b).

### 3. Structuration de l'oxyde de zinc sous forme de nano-aiguilles en voie liquide

#### a. Orientation de la croissance

Il existe trois directions cristallographiques de croissance préférentielles pour l'oxyde de zinc sous forme wurztite :  $[0001]$  (ou  $[000\bar{1}]$ ),  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$  et  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ . Cela est dû à l'existence de plans polaires, notamment le plan basal  $(0001)$ . Cet effet de polarisation de la croissance va favoriser une structure allongée et unidirectionnelle. La polarisation est induite par une charge positive due aux Zn dans le plan  $(0001)$  et une charge négative des O dans le plan  $(000\bar{1})$ . Pour compenser cet écart énergétique, ces surfaces présentent généralement des facettes, mais ce n'est souvent pas le cas pour l'oxyde de zinc qui présente une haute stabilité. Cette stabilité étonnante a été étudiée à l'aide de calculs *ab initio* [181] ou en utilisant des molécules modèles [182] pour en expliquer le mécanisme. Les facettes les plus communes se présentent dans les familles de plan non polaires  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$  et  $\{01\bar{1}0\}$  et sont moins énergétiques que celles dans la famille de plan  $\{0001\}$ .

Il en résulte un moment dipolaire et donc une différence d'énergie de surface favorisant une croissance selon l'axe  $c$  [139]. L'orientation peut être ainsi selon l'axe cristallographique  $c$  (plan  $(0001)$  en indices de Miller-Bravais) pour les nano-aiguilles ou nano-fils ou selon l'axe  $a$  (plan  $(2\bar{1}\bar{1}0)$  selon les indices Miller-Bravais) pour certaines nano-ceintures et à la condition qu'on y introduise des défauts plans comme du maillage ou des défauts d'empilement à l'aide de dopage notamment [183]. La Figure I-35 indique ces différentes orientations préférentielles.

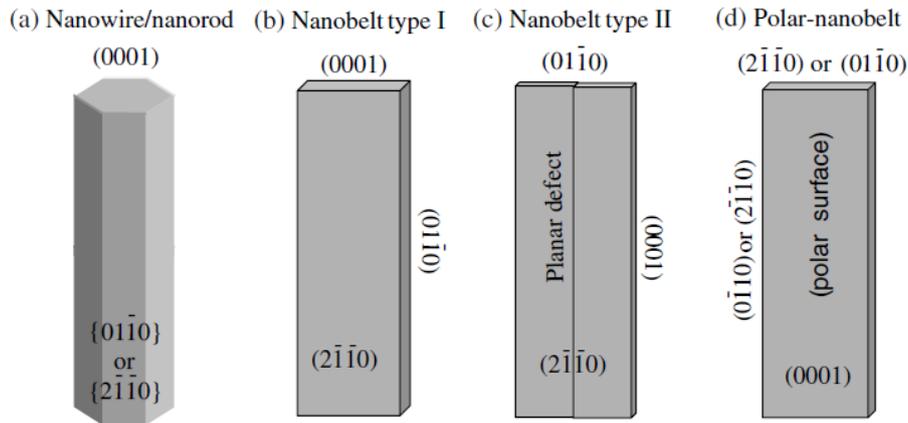


Figure I-35 : Croissance de nano-aiguilles et orientation préférentielle de croissance dans le réseau cristallographique [139].

Comme indiqué précédemment, il n'existe pas uniquement des structures linéaires pour de l'oxyde de zinc et l'on peut notamment retrouver cet oxyde sous forme de fleur. Ce contrôle de la structure est dû à une différence d'activité des facettes en fonction des conditions opératoires (modification de la composition du milieu, du pH [140], ingénierie des défauts cristallographiques...). L'une de nos problématiques a été ce contrôle de la croissance que nous détaillons juste après.

### b. Mécanismes de croissance en voie liquide associés et assistance par l'hexaméthylènetetramine

L'oxyde de zinc est une espèce amphotère dont le point de charge nulle est situé entre 8,7 et 10,3 [184] (valeur souvent mesurée entre 9 et 10 [185]). De ce fait, à haute valeur de potentiel hydrogène, les protons  $H^+$  présents en surface se retrouvent dans le milieu réactionnel et les espèces majoritaires sont  $ZnO^-$ . En revanche, à plus faible valeur de pH une migration des protons à la surface de l'oxyde de zinc forme l'espèce  $ZnOH_2^+$  [185]. Il est donc important de noter que la structuration finale est fortement dépendante du pH [140].

La cristallisation et la production de l'oxyde de zinc ont lieu via l'hydrolyse de sels en milieu basique. L'acétate de zinc dihydraté, le nitrate de zinc hexahydraté ou le chlorure de zinc sont fréquemment utilisés. Il est possible de travailler en milieu basique faible avec la présence d'ammoniaque ou en milieu basique fort avec l'aide de soude ou de potasse. Dans le cas de l'utilisation de base forte, le mécanisme proposé est indiqué en Figure I-36.

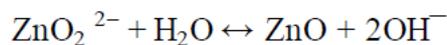
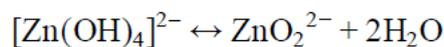
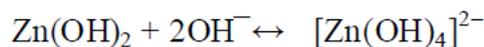
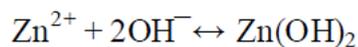


Figure I-36 : Mécanisme de croissance de l'oxyde de zinc en présence de bases forte [186–188].

En synthèse hydrothermale alcaline, il existe des plans de croissance préférentiels qui sont dans l'ordre d'importance : le pinacoïde (0001) et (000 $\bar{1}$ ), les prismes de la famille de plans  $\{10\bar{1}0\}$  et la famille de plans pyramidaux  $\{10\bar{1}1\}$ . Il est moins courant d'avoir les prismes  $\{11\bar{2}0\}$  et les

pyramides  $\{10\bar{1}2\}$ . Une représentation de la croissance de l'oxyde de zinc en solution hydrothermale alcaline est en Figure I-37.

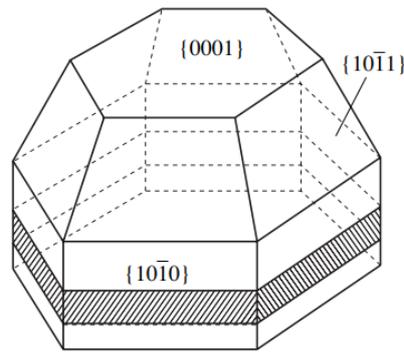


Figure I-37 : Les plans de croissance préférentiels dans le cas d'une synthèse hydrothermale alcaline [188].

Il est très courant d'utiliser la molécule d'hexaméthylènetétramine (abrégé HMTA) en tant que base pour les réactions hydrothermales (représentation en Figure I-38 (a)) [145,146,157,163,189]. Le mécanisme est décrit dans la figure suivante.

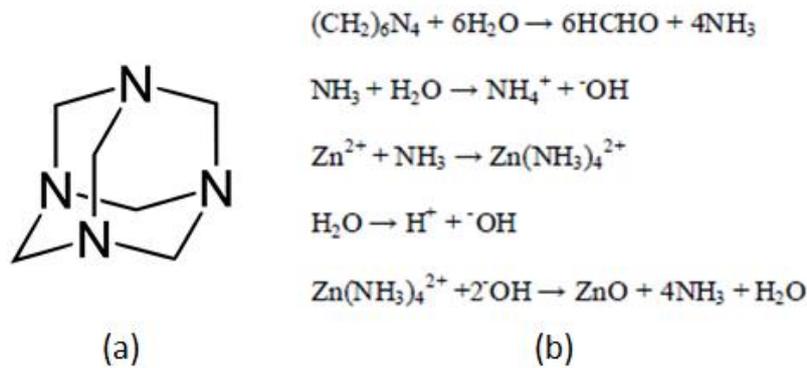


Figure I-38 : Mécanisme de croissance (b) [145,163] de l'oxyde de zinc assistée par l'hexaméthylènetétramine (HMTA, représenté en (a)) [186].

Il a été également proposé une représentation schématique de la croissance des nano-aiguilles de zinc assistée par l'hexaméthylènetétramine [146]. La Figure I-39 reprend cette représentation.

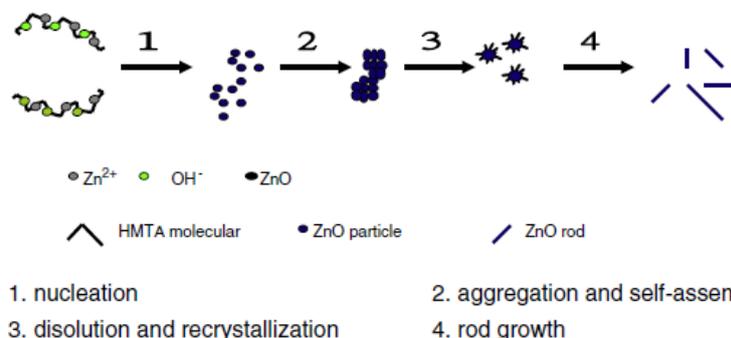


Figure I-39 : Représentation schématique de la croissance de nano-aiguilles d'oxyde de zinc assistée par l'hexaméthylènetétramine [146].

Il est important de noter que la molécule d'HMTA joue un rôle prépondérant dans l'aide à l'orientation de la croissance pour obtenir des nano-aiguilles (voire des nano-fils si on poursuit la croissance). En effet, HMTA joue le rôle d'un agent chélateur non polaire ce qui entraîne un

attachement préférentiel sur les faces non polaires lors de la croissance de l'oxyde de zinc. La croissance est donc favorisée de manière épitaxiale [157]. La Figure I-40 ci-dessous reprend cet aspect.

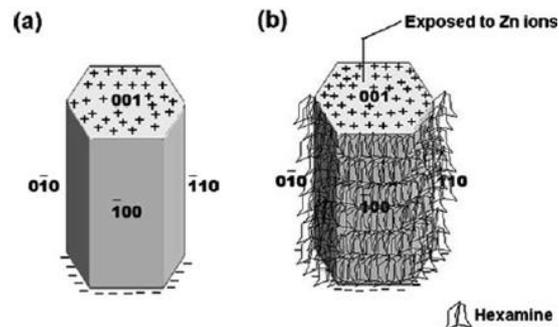


Figure I-40 : Fixation préférentielle de l'hexaméthylènetétramine sur les facettes non polaires permettant l'épitaxie de la croissance selon la direction [0001] [157].

D'après certaines études [162,190], il est possible d'influencer le rapport longueur sur largeur des nano-aiguilles et d'obtenir des nano-aiguilles en disques superposés à l'aide d'un acide (ici l'acide citrique) masquant les faces polaires. Cela montre la versatilité de la croissance épitaxiale, très dépendante des ions contenus dans la solution.

Un autre facteur pouvant influencer la largeur des nano-aiguilles est la concentration des espèces en solution. Ainsi, Lionel Vayssieres [158] recommande de conserver de faibles concentrations (maximum 0,1 M) et un rapport entre l'hexaméthylènetétramine et le nitrate de zinc hexahydraté (utilisé comme générateur d'ions zinc II) de un pour un. Ainsi, pour des concentrations de 0,1 M, il serait possible d'obtenir des micro-aiguilles de 1 à 2  $\mu\text{m}$  de diamètre et ce diamètre diminuerait d'un facteur dix si l'on diminue également la concentration par dix.

Nous avons donc un aperçu des conditions permettant de générer une structuration de l'oxyde de zinc sous forme d'aiguilles sur une surface. Le protocole sera détaillé au chapitre suivant.

Un autre aspect de ce sujet de thèse est la durabilité du revêtement. Cela passe par la mise en place de tests spécifiques imitant le contact humain. C'est pourquoi nous allons aborder quelques notions de tribologie et l'état de l'art sur les essais mécaniques imitant le contact humain.

## V. Tribologie du contact doigt/surface

### 1. Quelques notions de tribologie

Le terme « tribologie » est issu des termes grecs « *tribos* » (frottement) et « *logos* » (parole, étude ou science). Il est donc défini comme l'étude de l'ensemble des phénomènes qui ont lieu lorsque deux corps en contact sont animés de mouvements relatifs. G. Salomon est le premier à avoir utilisé ce terme en 1968.

Cette branche de la mécanique s'intéresse particulièrement aux phénomènes de frottement, à la lubrification ainsi qu'à l'usure de deux solides en contact. Elle s'appuie sur la science des matériaux et l'étude de la physico-chimie des surfaces. Il est fondamental de s'intéresser à ce genre de problématiques notamment pour réduire l'usure prématurée de pièces entraînées par un manque de lubrification et/ou des forces de frottement trop importantes. Ce n'est par ailleurs pas une

problématique nouvelle comme le précise Jean Frêne dans son article « La tribologie de l'antiquité à nos jours » [191].

### a. Système tribologique

Un système tribologique est défini par trois éléments principaux présentés en Figure I-41 : les solides A et B en contact (premiers corps) et le milieu interfacial identifié I sur le schéma et désigné comme le troisième corps. Ce dernier peut être du lubrifiant ou des débris d'usure et n'a pas les mêmes propriétés que les premiers corps. Cet ensemble est dans un environnement E, constituant l'ambiance de fonctionnement du contact.  $Q$  et  $T$  sont désignés respectivement comme la charge et l'effort tangentiel appliqués [192].

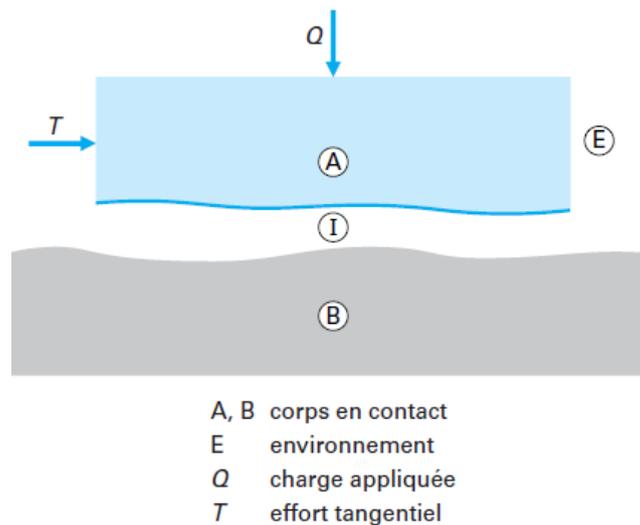


Figure I-41 : Représentation d'un système tribologique [192].

### b. Dégradation d'une surface

L'usure est un ensemble de phénomènes complexes entraînant la génération de débris et la modification physique et chimique des surfaces en contact. Les mécanismes de dégradation de ces surfaces peuvent être classés en différentes familles, décrites ci-après [193]. L'usure résulte souvent d'un ensemble de mécanismes qui entrent en jeu lors d'un frottement, avec une prépondérance de certains.

#### *Usure par adhésion*

L'usure par adhésion consiste en la formation de joints d'adhérence aux points de contact entre les deux surfaces. Ce sont les aspérités qui vont entraîner ces points de contact. La force de la liaison dépend de la nature physico-chimique des matériaux impliqués. Les forces de cisaillement entraînent un transfert de matière d'un matériau à l'autre (sur le schéma en Figure I-42 du matériau B au matériau A).

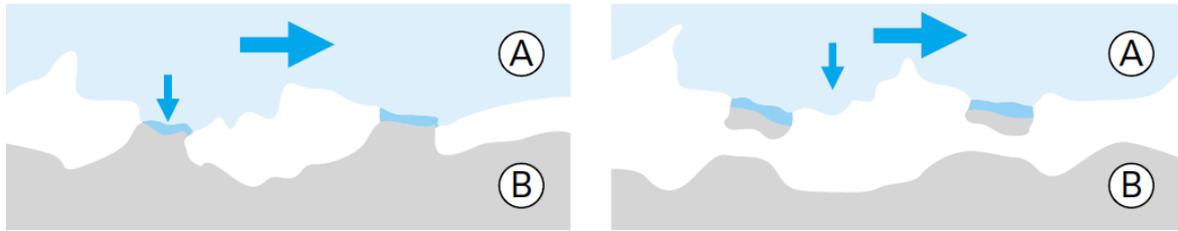


Figure I-42 : Mécanisme d'usure adhésive [193].

### Usure par abrasion

L'usure par abrasion a lieu lorsqu'un corps dur déforme plastiquement un corps plus tendre, avec ou sans arrachement de matière. Le phénomène évolue généralement rapidement d'un mécanisme à deux corps vers un mécanisme à trois corps.

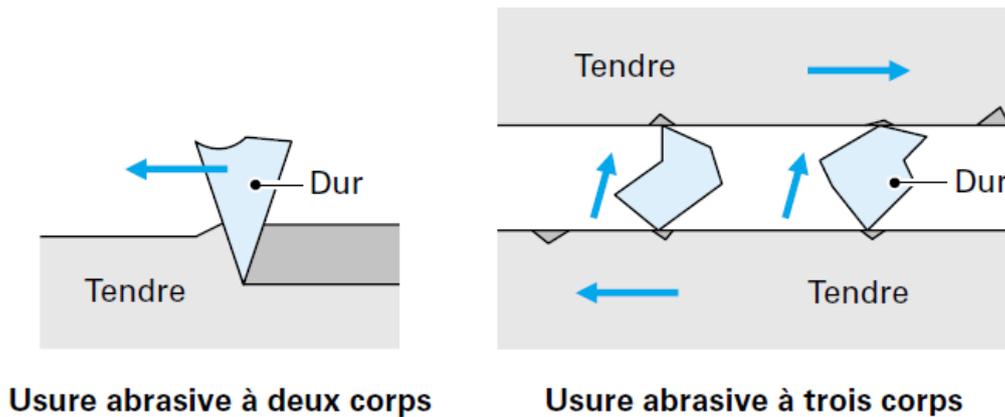


Figure I-43 : Mécanisme d'usure abrasive à deux corps et à trois corps [193].

### Usure par fissuration

Les contraintes appliquées sur les matériaux peuvent provoquer l'apparition de fissures. Dans le cas de matériaux ductiles (les métaux par exemple), on parle de fissure par fatigue superficielle ou par délamination dans le cas d'un multicouche. Elle a lieu en sous-couche dans le cas d'un contact Hertzien (bille/bille, bille/plan, cylindre/cylindre, cylindre/plan...), parallèlement à l'effort tangentiel, là où la contrainte de cisaillement est la plus forte. Cela provoque à terme un phénomène d'écaillage (voir Figure I-44).

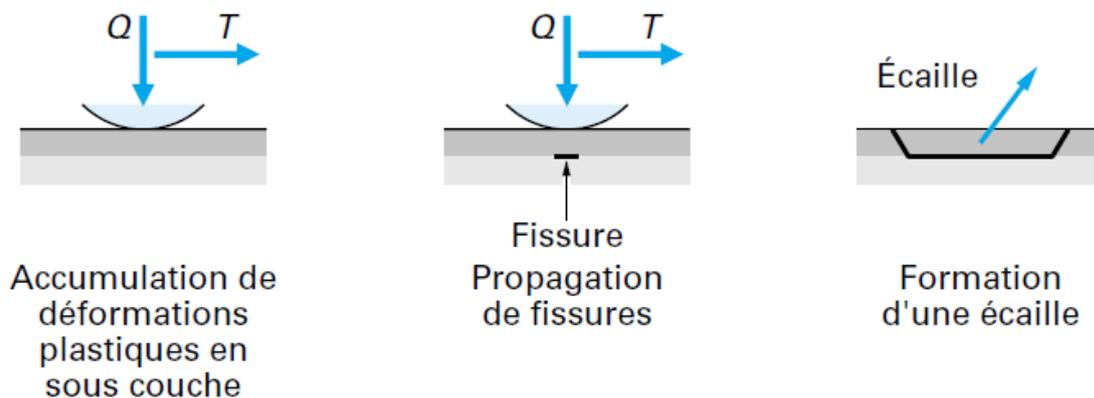


Figure I-44 : Mécanisme d'usure par fissuration dans le cas d'un matériau ductile [193].

Concernant les matériaux fragiles, comme les céramiques, on parle d'usure par fracturation. Les fissures se créent là où les contraintes de tension sont les plus importantes, soit à l'arrière du lieu

de contact et elles se propagent perpendiculairement à la surface. Ces fissures de fatigue proviennent d'un dépassement local de la contrainte de rupture du matériau (voir Figure I-45).

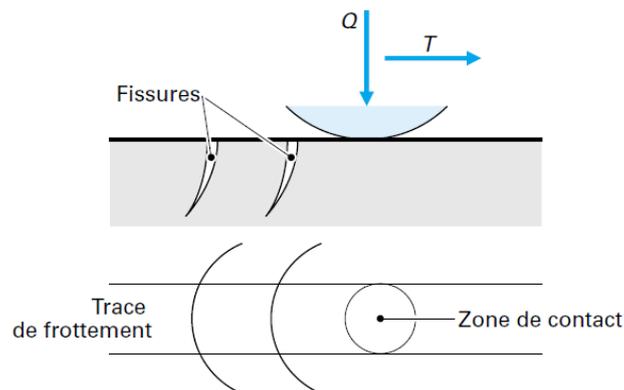


Figure I-45 : Mécanisme d'usure par fissuration dans le cas d'un matériau fragile [193].

### Usure tribochimique

Cette forme d'usure a lieu dans le cas d'un environnement réactif pour les matériaux en présence. Cette dernière peut alors être initiée ou accélérée du fait de la réaction entre l'environnement et les surfaces frottantes. Dans un premier temps, des débris d'usure provenant des premiers corps sont créés via les mécanismes décrits précédemment. Puis, l'oxydation de ces débris peut entraîner la formation d'un film d'oxyde, de faible épaisseur et adhérent au substrat, qui protège contre l'usure adhésive. Il y a de nouveau usure lorsque les frottements entraînent l'élimination des couches formées. Il y a alors compétition entre la formation du film réactionnel et sa destruction par frottement.

Le contact d'un doigt sur une surface ne correspond jamais aux mécanismes décrits précédemment, qui correspondent aux contacts de pièces mécaniques entre elles. Il est en effet plus difficile de se conformer à la littérature classique au vu de l'application souhaitée (barre de maintien dans les transports). Le corps en frottement est plutôt mou et déformable, la surface en contact est variable selon l'individu lors du frottement, la peau a une texture spécifique et de nombreuses pollutions organiques (graisses, sueur, crème...). Tous ces paramètres rendent complexe la problématique étudiée. Les moyens de caractérisation tribologiques classiques ne permettent pas de reproduire un contact réel doigt/surface et un test spécifique doit être développé. Pour nous aider à choisir le design du frotteur, nous nous sommes basés sur les modèles de doigt humain existant dans la littérature.

## 2. Les modèles de doigt humain

### a. Anatomie du doigt humain

Un doigt humain peut se décomposer en plusieurs parties principales que nous allons développer dans la suite de cette partie :

- les phalanges et notamment les phalanges distales qui constituent les extrémités du doigt humain ;
- l'ongle (*nail*) ;
- la peau ;

- la pulpe du doigt constituée de tissus adipeux (*pulp*).

Ces différentes parties sont représentées sur le schéma en Figure I-46. D'autres éléments sont décrits dans ce schéma (tendons, hyponychium...) mais n'ont pas de vraies contributions mécaniques dans les applications visées.

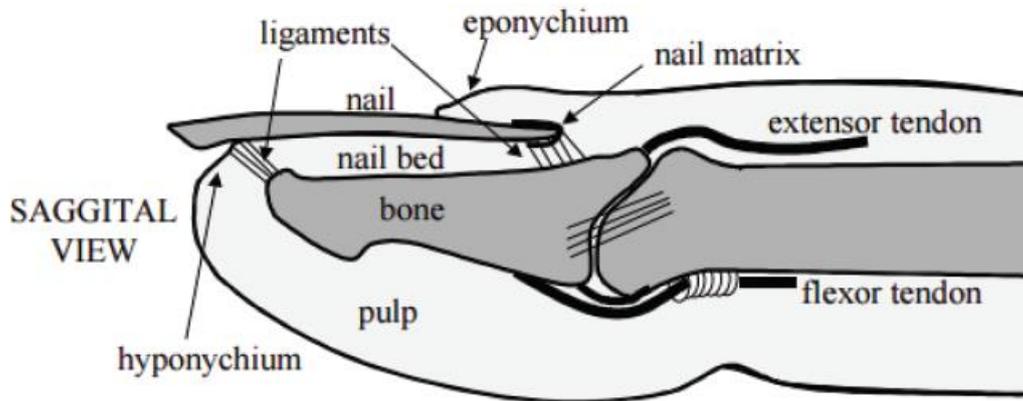


Figure I-46 : Schéma anatomique d'un doigt [194].

### Phalanges distales

Les phalanges distales sont les os situés à l'extrémité du squelette de la main. Comme la majorité des os du corps humain, ils sont composés d'une partie dite trabéculaire ou spongieuse due à sa forte porosité (90%), située au centre, et une partie corticale en périphérie de porosité plus faible (de l'ordre de 3 à 5%). Leurs propriétés mécaniques dépendent fortement de la densité osseuse liée notamment à l'âge de la personne [195]. De fait de son hétérogénéité et sa structure, son comportement est fortement anisotrope, ce qui en fait un élément complexe [196]. Dans notre cas, nous nous sommes limités à l'intégration d'un corps rigide en ABS dans notre modèle de frotteur personnalisé dans le but d'y apporter une certaine rigidité (plus de détails au chapitre 2).

### L'ongle

L'ongle recouvre le doigt humain afin d'en protéger le bout et les tissus mous environnants. Il se forme au niveau de la matrice unguéale (*nail matrix*), et pousse en suivant le lit unguéal (*nail bed*). Cet ensemble est principalement constitué de kératine [197]. L'ongle est relié à la phalange distale par deux ligaments, et par son lit.

Dans notre cas, nous avons choisi de ne pas représenter l'ongle car il ne vient qu'exceptionnellement en contact avec la barre de maintien.

### La peau

La peau est l'organe qui couvre la majorité de la surface de notre corps (1,5 à 2 m<sup>2</sup>). Elle assure une protection des organes internes face à l'environnement extérieur. Son épaisseur dépend de la zone du corps considérée [197]. Elle est toujours cependant constituée des mêmes couches : l'épiderme, le derme et l'hypoderme (même si cette dernière couche est souvent catégorisée à part). Ces trois couches sont présentées sur la Figure I-47. Sa structure en fait un organe complexe du point de vue mécanique et donne lieu encore aujourd'hui à des travaux de thèse [198].

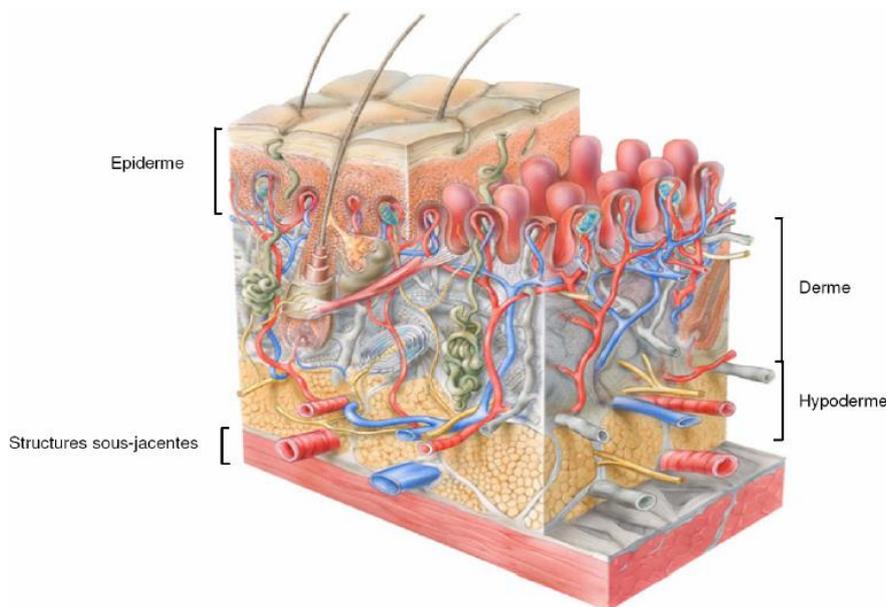


Figure I-47 : Schéma des différentes couches de la peau [199].

L'épiderme est la couche la plus externe de la peau et permet de faire contact avec les objets manipulés, dans le cas d'une main. Son épaisseur est comprise entre une dizaine et une centaine de micromètre et elle est essentiellement composée de kératinocytes (un type de cellule qui compose également les cheveux et les poils) [200]. Cette partie ne contient pas de vaisseaux sanguins.

Vient ensuite le derme, d'une épaisseur de l'ordre du millimètre pour le bout du doigt [201]. Cette partie permet de faire la jonction entre l'épiderme et les tissus sous-cutanés. Sa structure est complexe et peut s'apparenter à un matériau composite composés de fibres de collagène et d'élastine dans une matrice [197,200]. C'est cette couche majoritaire qui donne la propriété élastique de la peau, mais également son côté fortement anisotrope dû à sa structuration. À l'interface entre l'épiderme et le derme se trouvent la majorité des mécanorécepteurs entraînant la sensibilité au toucher. Elle peut être décomposée en trois éléments : la sensibilité à la pression, le tact et la sensibilité à la vibration [202].

Enfin, l'hypoderme essentiellement constitué de tissus adipeux dont nous allons parler juste en dessous.

### *La pulpe des doigts*

La pulpe des doigts est principalement composée de tissus adipeux blancs comme la majorité des tissus adipeux de notre corps humain. La face palmaire (face où se situe la paume de la main) contient des tissus moins rigides qu'ailleurs [201,203]. À la température du corps humain et à l'échelle macroscopique, ces tissus ont un comportement proche d'un liquide [204].

Le tissu adipeux, principalement constitué d'adipocytes (cellules lipidiques), est un tissu conjonctif. Un tissu conjonctif sert à soutenir et protéger les autres tissus corporels tout en assurant l'apport des nutriments et le traitement des déchets. Les adipocytes sont entourées de fibres de collagène qui assurent la cohésion de l'ensemble. Peu de recherches ont été faites quant aux propriétés mécaniques de cette couche mais il semblerait qu'elle joue le rôle de coussin d'amortissement lors d'agressions mécaniques répétées [198].

Ainsi, la structure complexe qui forme l'extrémité des doigts rend difficile la modélisation d'un système imitant le contact humain. Nous avons choisi de simplifier au maximum notre système afin d'avoir une approche qualitative de la durabilité de notre revêtement face à une sollicitation mécanique qui pourrait s'apparenter à un doigt frottant sur la surface. La problématique de la rigidité étant résolue par le choix d'utiliser un ABS, il faut maintenant choisir un substitut de peau. Nous allons donc développer les différents choix possible et leur utilisation.

### b. Les substituts de peau humaine

Il existe différents substituts de peau qui se sont développés en fonction des propriétés à investiguer et donc des applications visées. Les travaux notamment de Jones et al. [205] ou plus récemment de Dąbrowska et al. [206] se sont attachés à les répertorier et nous allons en citer quelques-uns. Les substituts ont été dans un premier temps mis au point dans le but de rendre reproductible et fiables les réponses obtenues, étant donné que les propriétés de la peau dépend de nombreux facteurs comme l'âge, le sexe [207], l'hydratation et bien d'autres que Derler et Gherardt ont répertorié dans leur revue concernant la tribologie de la peau [208]. Aujourd'hui, ils permettent également d'aider à la réparation de peaux lésées dans le cadre de brûlures ou de blessures [209].

Étant donné que nous nous intéressons au mécanisme de frottement de notre surface nano-structurée avec un frotteur imitant le contact humain, nous n'allons évoquer que les substituts offrant des propriétés mécaniques similaires à la peau humaine soit les substances gélatineuses et les élastomères (2 et 3 dans le schéma en Figure I-48).

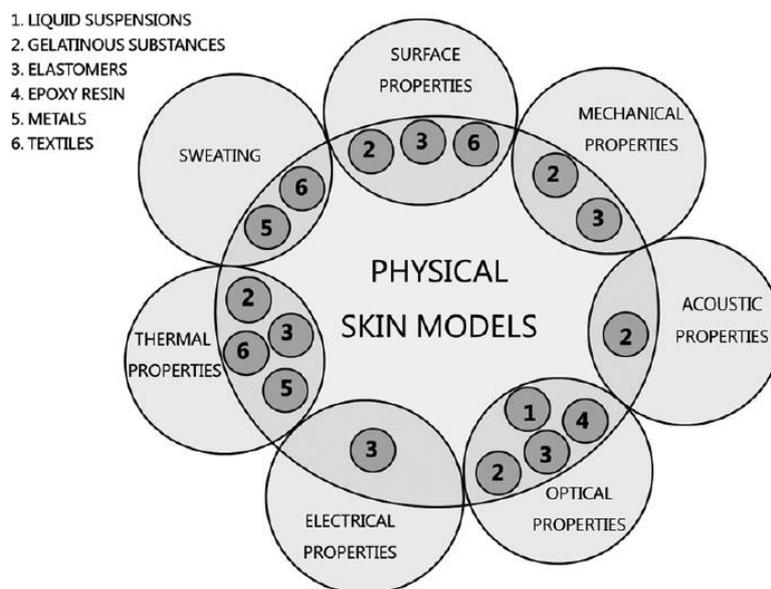


Figure I-48 : Matériaux simulant la peau en fonction de l'application visée [206].

Les substances gélatineuses ont la capacité d'interagir avec l'eau et donc de former de manière réversible des gels. Cela leur permet de modifier leurs propriétés mécaniques comme leur module d'Young ou leur dureté. Leur comportement peut aussi être modifié en ajustant la pression, le pH ou la température [210]. Parmi les substances gélatineuses, nous pouvons citer la gélatine, l'agar-agar, le collagène et les gels d'alcool polyvinyliques. La gélatine est surtout connue pour son usage en tant que gel balistique [211], notamment pour les reconstitutions de blessures par balle, à condition de la coupler avec des matériaux simulant l'épiderme. Sa densité et sa viscosité en font un excellent choix pour simuler les tissus humains. L'agar-agar est peu onéreux mais plus difficile à

conserver. Il possède une densité et des propriétés acoustiques similaires [212], d'où son utilisation pour de l'imagerie ultrasonique par exemple. Les gels d'alcool polyvinyliques ont également ce genre d'applications.

Les élastomères sont intéressants car ils possèdent des propriétés viscoélastiques comme la peau humaine [213]. Les substituts élastomères les plus cités sont les polyuréthanes et les silicones. Les polyuréthanes sont surtout utilisés pour les robots dotés d'un sens tactile ou pour les mannequins d'entraînement pour la chirurgie ou les injections. Ils sont très stables et durables dans le temps. Ils sont aussi utilisés pour simuler les frottements avec notamment le modèle Lorica<sup>®</sup> composé d'une couche de polyuréthane sur du polyamide [214]. Les silicones sont surtout utilisées pour obtenir des états de surface particuliers puisqu'elles peuvent être moulées. Elles sont durables, stables, faciles à manipuler et non toxiques. Cette matière a déjà fait ses preuves dans des essais de friction [215].

Au vu de l'application visée, le choix s'est porté sur l'utilisation d'une silicone moulée qui épouse alors le cœur en ABS. Nous détaillerons la mise en œuvre dans le chapitre suivant.

Pour terminer cette partie, nous allons à présent étudier les tests représentatifs du contact doigt/acier lors de la préhension de barres de transport.

### **3. Test représentatifs du contact doigt/acier lors d'une préhension de barres de transport**

#### **a. La préhension humaine**

L'ensemble des mouvements de préhension humaine peuvent être rassemblés en deux catégories : la prise de force et la prise de précision. La prise de force fait intervenir la paume et les doigts alors que la prise de précision ne met en jeu que la face palmaire des doigts et le pouce en opposition. C'est la prise de force qui nous intéresse ici puisque nous souhaitons simuler le contact d'un doigt lors de la saisie d'une barre de maintien dans les transports.

Il existe différentes prises de force ou de précision et de nombreux auteurs ont proposé leur propre classification. Nous avons choisi de présenter en la classification de Cutkosky [216] qui détermine le niveau de finesse de la tâche demandée en fonction de la force et de la taille de l'objet. La préhension qui nous intéresse ici surtout est celle signalée en rouge sur le schéma en Figure I-49.

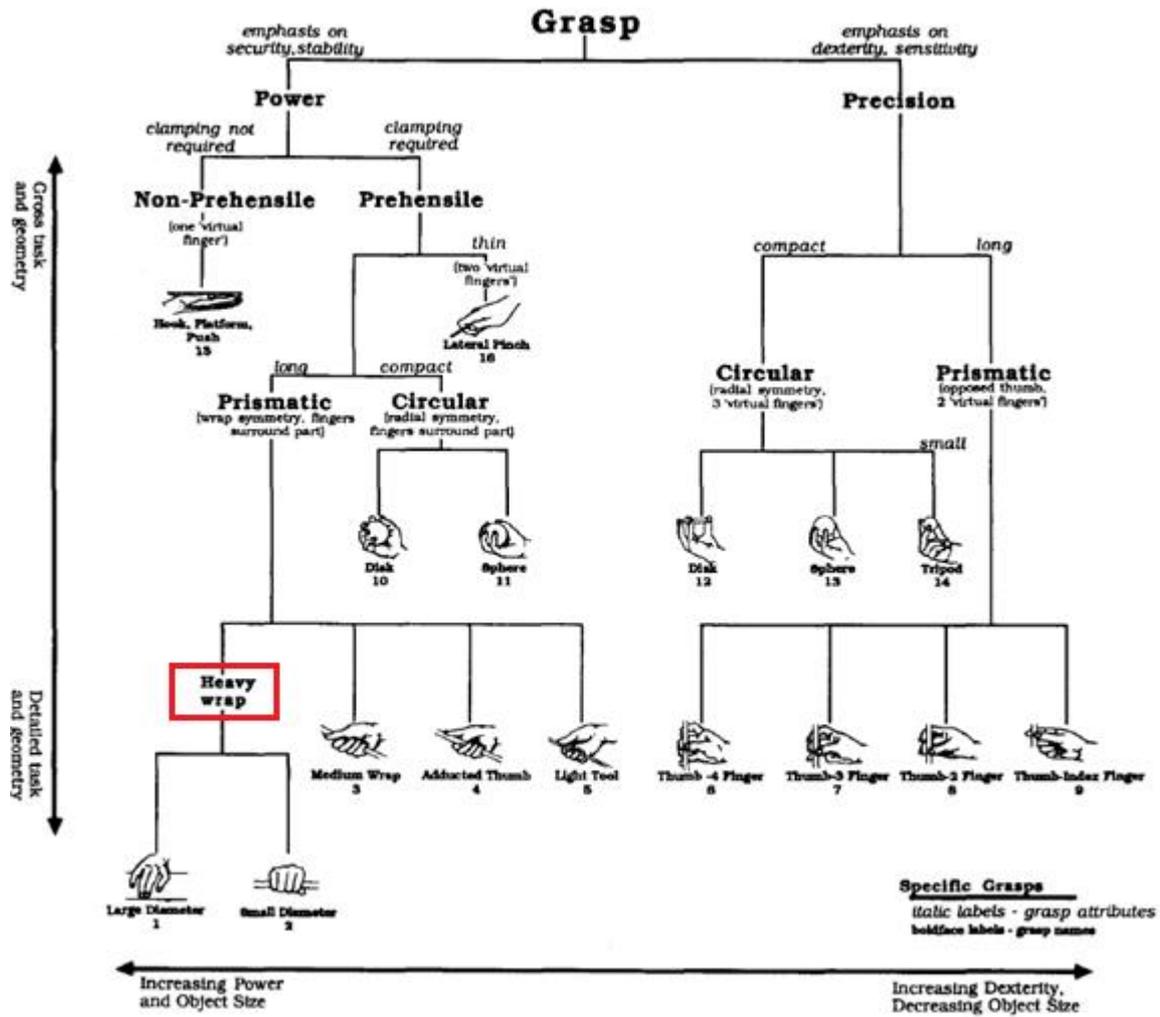


Figure I-49 : Taxonomie des différentes prises selon Cutkosky [216].

## b. Forces associées

La détermination de la force impliquée dans le travail de préhension a été un point fondamental pour paramétrer l'effort avec lequel le frotteur viendra dégrader la surface de nos échantillons.

Caractériser un effort associé à un doigt n'est pas si trivial puisqu'il peut dépendre de nombreux facteurs comme l'âge, la forme physique ou le sexe de l'individu considéré [217]. De nombreux auteurs se sont attachés à déterminer le coefficient de friction [218,219] ou l'effort [217,220–224] développé lors d'une saisie d'objet. Ainsi, Kargov et al. [221] ont analysé l'effort déployé pour chaque partie d'une main ou d'une prothèse de main et a relevé un effort de 6,3 N au bout des doigts humains lors d'une saisie d'une bouteille en verre. Popplewell et al. [223] ont quant à eux mis en place un système de jauges directement disposé sur l'ongle du sujet afin de démontrer la faisabilité de mesure de l'effort par l'extrémité d'un doigt frottant sur une surface. Les efforts normaux et tangentiels ont ainsi été relevés en fonction du doigt et de la lubrification considérée. Le principe du test de glissement sur une plaque exposé dans cette publication a été retenu pour modéliser notre essai tribologique. Sinsel et al. [224] ont étudié la cinétique de la saisie d'objets cylindriques et ont modélisé des cartographies de pression exercée en fonction du diamètre de la

barre saisie et du sujet. Cette modélisation (présentée pour deux sujets et deux diamètres de barre en Figure I- 50) pourra être utilisée en routine pour d'autres sujets.

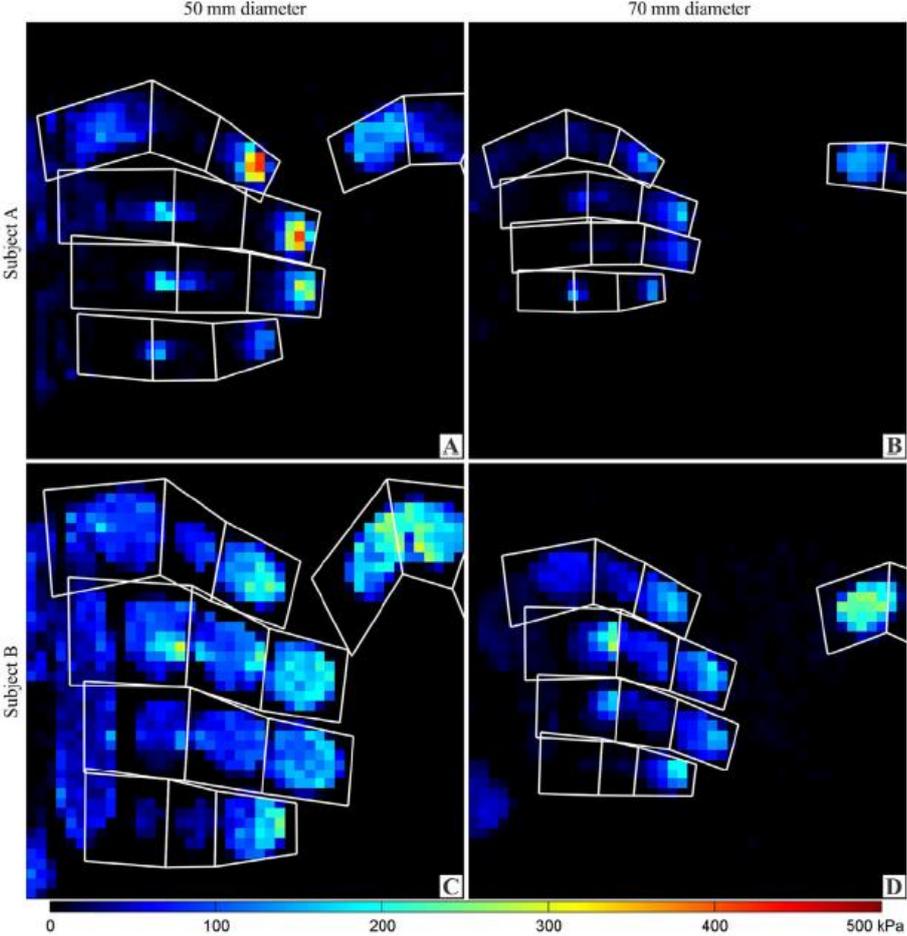


Figure I- 50 : Cartographie des pressions exercées dans la main lors de la saisie d'objet cylindriques (deux diamètres considérés) en fonction du sujet [224].

## Conclusion

Lors de ce chapitre bibliographique, nous avons précisé les différentes problématiques auxquelles j'ai été confrontée durant ce sujet de thèse : quels sont les moyens de rendre une surface antibactérienne et autonettoyante ? Comment fonctionnaliser la surface afin de remplir ces conditions ? Quels sont les tests tribologiques correspondants aux applications souhaitées et donc comment vérifier la durabilité du revêtement ?

Tout d'abord, nous avons caractérisé ce qu'était une surface antibactérienne, en définissant ce que sont une bactérie et un biofilm puis en étudiant les différents modes d'action qu'a une surface pour être considérée comme antibactérienne.

L'étape clé à considérer est l'adhérence irréversible de ce biofilm qu'il est nécessaire d'éviter afin d'empêcher son développement en surface. Si cela est impossible, il faut alors mettre en place des méthodes de destruction des bactéries. C'est pourquoi le développement de surfaces antibactériennes semble essentiel. L'utilisation d'un semi-conducteur a été retenue pour son effet à la fois sur la structure de la cellule mais également sur le patrimoine génétique de cette dernière.

Ensuite, nous avons décrit l'effet autonettoyant d'une surface. Dans cette partie, nous avons dans un premier temps évoqué l'effet feuille de lotus, dû notamment à une structuration multi-échelle de la surface. Dans un second temps, nous avons mentionné l'effet photocatalytique qui permet de dégrader directement les salissures organiques à l'aide de la lumière. Cet effet est notamment présent chez les semi-conducteurs.

Le matériau sélectionné pour coupler l'effet antibactérien et autonettoyant est l'oxyde de zinc structuré sous forme d'aiguilles perpendiculaires à la surface. Son effet photocatalytique entraîne la mortalité des bactéries mais également la dégradation des salissures. Sa versatilité de structuration, notamment sous formes d'aiguilles, permet de développer un tapis de fakir à la surface des échantillons, rendant la surface moins mouillante, ce qui défavorise le développement d'un biofilm. De plus, le choix du mode de synthèse en solution satisfait l'exigence de faible impact écologique et la non toxicité.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la tribologie associée au contact humain afin de mettre en place un test mécanique cohérent par rapport à l'utilisation future que nous souhaitons pour ce revêtement. En effet, il est important de connaître l'évolution des propriétés photocatalytiques et antibactériennes de ces revêtements à l'usage.

La partie suivante définit les protocoles de synthèse, les méthodes de caractérisations et les tests spécifiques développés pour caractériser les microstructures, les propriétés physico-chimiques et bactériologiques et enfin la durabilité du revêtement.



# **Chapitre 2 :**

## **Matériels et Méthodes**

## Table des matières

Introduction .....	59
I. Synthèses et préparations .....	60
1. Préparation des échantillons .....	60
a. L'acier 316L .....	61
b. Découpe .....	61
c. Polissage .....	62
d. Nettoyage .....	63
2. Préparation du sol-gel et dépôt .....	63
3. Préparation des germes d'oxyde de zinc et dépôt .....	65
a. Préparation .....	65
b. Dépôt .....	66
4. Croissance .....	66
5. Dépôt en phase vapeur d'ODS .....	67
II. Analyses morphologiques .....	67
1. Imagerie au Microscope Électronique à Balayage – MEB .....	67
2. Détermination de l'épaisseur de revêtement au FIB-SEM .....	67
3. Détermination de la rugosité .....	68
a. Interférométrie .....	68
b. Microscopie à Force Atomique – AFM .....	73
III. Analyses chimiques .....	73
1. EDS .....	73
2. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X – XPS .....	73
a. Principe physique .....	73
b. Instrumentation et acquisition .....	74
3. Spectroscopie infrarouge .....	75
IV. Tests spécifiques .....	75
1. Tests antibactériens .....	75
a. Principe de l'expérience .....	75
b. Matériel utilisé .....	76
c. ATP-métrie .....	77
d. Mesure d'absorbance par turbidimétrie .....	77

2.	Mouillabilité.....	77
3.	Mesures photo-électrochimiques .....	78
a.	Principe de l'expérience.....	78
b.	Matériel utilisé.....	79
c.	Mesures de densité de courant .....	81
d.	Calcul des constantes de transfert et de recombinaison et efficacité.....	83
e.	Modèle de Mott-Schottky.....	84
4.	Photocatalyse.....	85
a.	Principe de l'expérience.....	85
b.	Matériel utilisé.....	86
c.	Modélisation de la dégradation de molécules par un photocatalyseur – exemple du bleu de méthylène. ....	87
d.	Préparation de la solution mère .....	88
e.	Préparation de la courbe d'étalonnage.....	89
f.	Mesure de l'absorbance via le spectrophotomètre .....	89
5.	Essai tribologique.....	90
	Conclusion.....	92



## Introduction

Durant ces travaux de thèse, la fonctionnalisation chimique investiguée sur diverses surfaces métalliques, ainsi que l'analyse fine de leurs propriétés résultantes, ont constitué une partie conséquente sur le plan expérimental pour atteindre une reproductibilité satisfaisante. Ce chapitre rassemble les différents protocoles expérimentaux et techniques d'analyse retenus qui ont permis de produire divers échantillons remarquables lors des campagnes d'essais. Il s'agit ici de décrire dans un premier temps les substrats étudiés, les méthodes d'échantillonnage associées et les traitements chimiques nécessaires à la confection de revêtements nano aiguillés.

La qualité des revêtements obtenus dépend fortement de la préparation en amont des échantillons en acier (conditionne l'accroche chimique/physique du revêtement à déposer par la suite). Les différentes opérations préparatoires des échantillons sont décrites au paragraphe I, dont les précautions de nettoyage préliminaire des aciers utilisés. Comme nous le verrons ultérieurement, le prétraitement « sol-gel » qui fait suite à ces opérations est une étape clé pour assurer une meilleure compatibilité de surface avec les bains d'immersion à l'origine de la formation du revêtement aciculaire visé.

Dans un deuxième temps, je décrirai les diverses méthodes d'analyses utilisées pour caractériser la morphologie et les comportements (mécanique, biologique et physicochimique) de surface des échantillons obtenus qui mettent en jeu les compétences et matériels internes aux deux laboratoires partenaires (LAMIH et LMCPA), avec l'aide d'autres collaborateurs sollicités tels que le BCRC (Mons) et l'UCCS (Lens et Villeneuve d'Ascq – UMR CNRS 8181).

## I. Synthèses et préparations

Dans cette partie, nous allons détailler les étapes permettant d'obtenir le revêtement désiré, depuis la préparation du substrat jusqu'au dépôt de la couche finale d'ODS.

Avant tout dépôt, une préparation rigoureuse de l'échantillon a été nécessaire. Cette préparation inclut une découpe, un polissage éventuel en fonction de la configuration de la pièce ainsi qu'un nettoyage.

Ensuite, un dépôt préalable d'une couche sol-gel afin d'optimiser l'adhérence physique de notre futur revêtement est réalisé à l'aide d'un *dip-coater*.

Puis, viennent les étapes de germination et de croissance qui généreront les nano-aiguilles d'oxyde de zinc souhaitées. Ces deux étapes sont indispensables pour assurer la croissance d'une population suffisante d'aiguilles sur la surface étudiée.

Enfin, pour augmenter l'hydrophobicité de la surface, un dépôt en phase vapeur d'ODS est réalisé sur les échantillons après croissance.

Toutes ces étapes sont résumées dans le schéma présenté en Figure II-1.

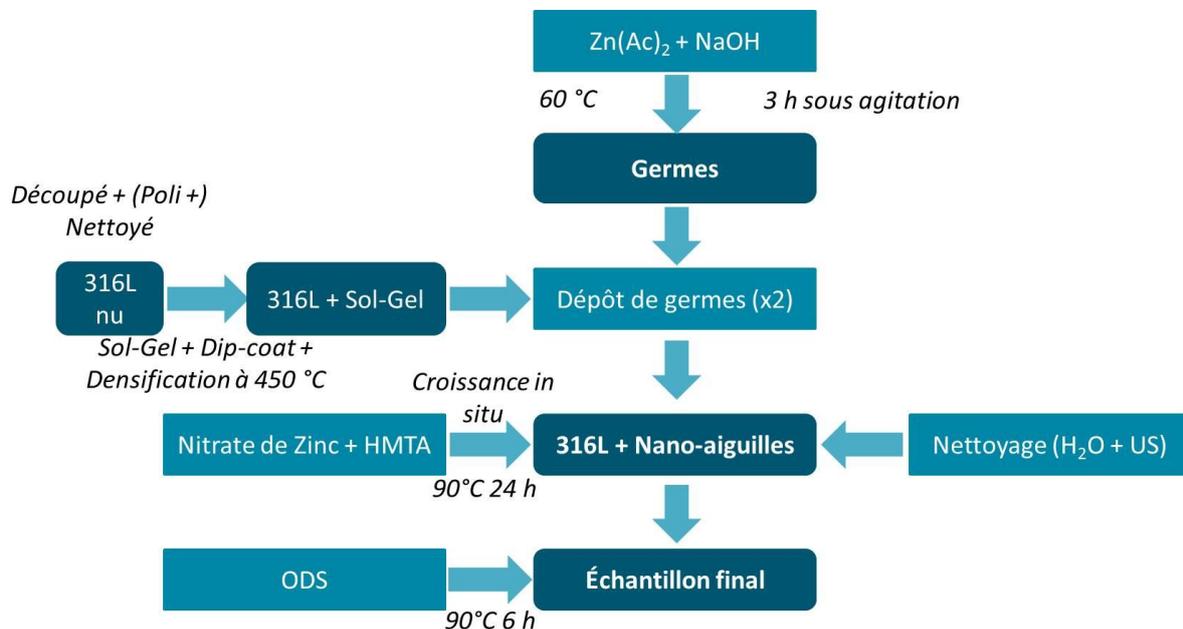


Figure II-1 : Schéma du procédé de préparation du revêtement.

### 1. Préparation des échantillons

Dans le cadre de ces travaux, nous avons utilisé chronologiquement deux formats d'échantillons dénommés dans le mémoire « pion » et « plaque ». Si un protocole chimique commun a été adopté pour traiter ces échantillons de qualités différentes, les substrats de type « plaque » ont permis de résoudre certains problèmes de reproductibilité.

### a. L'acier 316L

L'acier choisi pour la thèse est l'acier X2CrNiMo17-12-2 (selon la norme AFNOR) aussi nommé 316L. C'est l'un des aciers les plus fréquemment utilisés avec la nuance X2CrNi18-10 (ou 304L), contenant en majorité la phase austénitique gamma cubique face centrée. Les aciers de ce type sont ductiles sur une large plage de température (en dessous de -150 °C et au-delà de la température de fluage). À basse température on retrouve une haute résistance mécanique [225]. Quelques propriétés intéressantes sont par ailleurs reportées dans le Tableau II-1.

Propriété	316L	304L
Limite élastique à 0,2% d'allongement	205 MPa	190 MPa
Module d'Young	193 GPa	200 GPa
Dilatation thermique (20-100 °C)	$15,9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$16,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Tableau II-1 : Quelques propriétés de l'acier inoxydable 316L [226] comparé à l'acier 304L [227].

Cette nuance présente une plus grande résistance à la corrosion que le 304 dû à l'ajout de molybdène à la fois de manière locale comme contre la corrosion généralisée [228]. C'est pourquoi il est préférentiellement choisi pour des environnements salins comme en bord de mer ou pour la navigation. Il est également utilisé pour la fabrication de cuves alimentaires (vin, bières). La composition de cet acier est reprise dans le tableau ci-dessous.

Élément	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N
% Massique	0,030	1,00	2,00	0,045	0,015	16,5 à 18,5	2,00 à 2,50	10,0 à 13,0	0,10

Tableau II-2 : Composition de l'acier inoxydable X2CrNiMo17-12-2 (316L) suivant la norme AFNOR EN 10088-1 [229].

Cette protection contre la corrosion (entre autres propriétés) peut encore être exacerbée par l'utilisation de traitements à appliquer sur les pièces.

### b. Découpe

Les échantillons de type « pion » proviennent d'une barre cylindrique fournie par la société Huon (Saint-Amand-Les-Eaux) et mesurent 10 mm de hauteur pour 15 mm de diamètre. Des étapes de polissage visant à standardiser la rugosité de la surface ont été choisies initialement pour atteindre l'état « poli miroir ». Cependant, et nous le verrons par la suite, cette surface n'est pas le meilleur candidat pour élaborer un revêtement par chimie douce, la reproductibilité des propriétés du revêtement final étant fluctuante d'un échantillon à l'autre. Les échantillons « pion » nous ont toutefois permis d'optimiser le protocole sur des géométries moins conventionnelles et de mettre aisément en évidence un comportement antibactérien de notre revêtement au contact de divers milieux biologiques (forme en pion adaptée à ces mesures). Les échantillons circulaires (pions) ont été découpés à partir d'une barre cylindrique de 4 mètres de longueur (réduite à 4x1 m par commodité) et de 15 mm de diamètre. Des pions de 10 mm de hauteur ont été extraits à l'aide de la tronçonneuse Mecatome T330.

Les échantillons de type « plaque » proviennent d'une découpe de plaque d'acier fournie par GoodFellow (Lille) à finition standard 2B. Cette finition 2B est la finition d'usine la plus courante et

constitue le produit de base pour les pièces au fini poli et brossé que l'on retrouve entre autres dans les véhicules ferroviaires. Ces pièces ont subi successivement un laminage à froid, un recuit puis un décapage. Ensuite, on vient classiquement écrouir superficiellement la pièce à l'aide de cylindres finement polis pour obtenir un aspect plus brillant [230]. Ces échantillons « plaque » ont donné plus de confort pour l'analyse et ont permis de travailler sur un fini plus standardisé. Les échantillons de type « plaque » ont été découpés à l'aide de la découpeuse laser Finecut Y130M en échantillons de taille 32 x 15 mm à partir de plaque en acier inoxydable 316L recuit, finition 2B de dimensions 3000 mm x 3000 mm +6/-3mm. L'épaisseur de la plaque et donc des échantillons varie entre la première (0,5 mm ± 0,15 mm) et la seconde livraison (1,5 mm ± 0,15 mm).

### c. Polissage

Pour mettre au point le protocole d'élaboration de revêtement d'oxyde de zinc par chimie douce sur acier, nous avons initialement souhaité travailler avec des surfaces qualité miroir. D'un point de vue académique, nous souhaitons étudier et éprouver de façon exclusive le phénomène d'adhésion chimique supposé du revêtement (hors adhérence physique et mécanique). Les échantillons provenant de la barre cylindrique ont été polis via un protocole de polissage défini dans le Tableau II-3 ci-dessous. Le polissage a été réalisé grâce à la polisseuse automatisée Tegramine 25 Struers après avoir enrobé les échantillons dans la résine MultiFast à l'aide de la CitoPress-15 (Struers).

Numéro d'étape	Drap	Lubrifiant	Force (N)	Temps (min)	Rotation du plateau (tr/min)	Rotation de la tête (tr/min)	Rotation du plateau/tête
1	MD PIANO 220	Eau	25	3	300	150	Même sens
2	MD LARGO	Diapro LARGO 9 µm	40	5	150	150	Sens opposé
3	MD MOL	Diapro MOL 3 µm	25	4	150	150	Sens opposé
4	MD NAP	Diapro NAP 1 µm	20	3	150	150	Sens opposé

Tableau II-3 : Étapes de polissage appliquées sur les échantillons de type pion.

Concernant les échantillons « plaque », il n'y a pas eu de polissage préalable car nous souhaitons conserver la finition 2B déjà apportée par le fournisseur et étendre ainsi notre protocole d'élaboration de revêtement à des surfaces de qualité industrielle.

#### d. Nettoyage

##### Produits utilisés :

- Acétone  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (99,6%, LabBox)
- Hydroxyde de Potassium KOH (Grade analytique, Carlos Erba Reagent)
- Éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (absolu anhydre, Carlos Erba), abrégé **EtOH**

##### Protocole :

Le nettoyage retenu pour les pièces en acier inoxydable 316L décrit ci-après se rapproche de méthodes utilisées en industrie. Il se décompose en trois grandes étapes :

- 1) Les pièces sont immergées dans de l'acétone au sein d'un bécher, ce dernier étant ensuite disposé dans un bain à ultrason (Elma S50H d'Elmasonic) pendant 10 minutes en mode « sweep ». Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée (à l'aide d'une pissette) puis séchés pendant 10 minutes à 100 °C sous air (Venti Line 112).
- 2) Les pièces sont ensuite immergées dans un bain de potasse à 1 mol/L pendant une heure, afin d'éliminer les traces de graisse puis dans l'eau distillée et enfin dans l'éthanol absolu. Les pièces sont conservées dans l'éthanol jusqu'à la préparation du sol-gel.
- 3) Avant tout dépôt, les pièces à traiter sont sorties de l'éthanol de conservation et séchées 10 minutes à 100 °C en étuve.

## 2. Préparation du sol-gel et dépôt

##### Produits utilisés :

- TetraEthylOrthoSilicate, abrégé **TEOS** (Sigma Aldrich)
- Éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (absolu anhydre, Carlos Erba)
- Acide Chlorhydrique HCl (37%, Grade Analytique, LabBox)
- PolyÉthylène Glycol  $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ , abrégé **PEG**, de poids moléculaire 600 g/mol (AlfaAesar)

##### Protocole :

Le protocole de synthèse du gel de silice est basé sur celui exploité par Matthieu Boudriaux [120] au cours de ses travaux de thèse. Les mêmes rapports molaires sont utilisés auxquels on ajoute du PEG 600 à hauteur de 0,5 % de la masse en TEOS. Ce plastifiant va permettre d'accommoder les contraintes entre la surface de l'acier et le gel au cours du traitement thermique. Une quantité catalytique d'acide chlorhydrique est utilisée pour favoriser une voie polymérique de la réaction de gélification (pour plus de détails dans les choix faits pour établir ce protocole, se référer au chapitre bibliographique paragraphe III de ce manuscrit). Le Tableau II-4 rassemble les proportions molaires utilisées.

Rapport molaire TEOS/x	
TEOS/EtOH	1/8
TEOS/HCl	1/0,015
TEOS/H <sub>2</sub> O	1/4
TEOS/PEG 600	1/0,002

Tableau II-4: Rapports molaires utilisés pour la synthèse du gel de silice. La notation x se réfère à l'espèce considérée dans le manuscrit.

Les réactions de gélification sont menées dans des pots en Téflon de 250 mL. Les quantités utilisées sont reportées dans le Tableau II-5 suivant :

Produits	Quantité de matière (mol)	Masse (g)	Volume (mL)
TEOS	$1,00.10^{-1}$	20,83	22,16
Éthanol (absolu)	$8,00.10^{-1}$	36,85	46,64
Acide chlorhydrique	$1,50.10^{-3}$	0,055	0,046
Eau	$4,00.10^{-1}$	7,20	7,20
PEG 600	$1,74.10^{-4}$	0,104	0,09
		Total	76,06

Tableau II-5 : Masses et volumes utilisées pour les synthèses du gel de silice.

Plus délicat à manipuler car très visqueux, le PEG 600 est pesé en premier directement au fond du réacteur en Téflon. L'éthanol absolu est ensuite ajouté au sein du réacteur, sans agitation mécanique (dissolution aisée du PEG). Parallèlement, l'acide chlorhydrique, prélevé à l'aide d'une micropipette (Eppendorf, 10-100  $\mu$ L), est additionné au volume d'eau requis conservé à part. Les réactifs sont ajoutés à la solution éthylique de PEG 600 en respectant l'ordre suivant : TEOS puis solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Le réacteur fermé est immergé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 80 °C par une plaque chauffante (LabBox) et maintenu sous agitation à 300 rpm pendant 6 heures.

Après refroidissement naturel, le gel vieillit pendant 48 heures dans une étuve réfrigérée à 20 °C (Aqualytic TC 135 S) sous agitation à 300 rpm.

Le dépôt est réalisé à l'aide d'un *dip-coater* (KSV NIMA, présenté en Figure II-2) à la vitesse maximale (85,67 mm/min) afin d'obtenir le revêtement le plus épais possible. Les pièces sont plongées verticalement dans la solution sol-gel pendant 30 secondes avant retrait. Elles sont ensuite séchées 30 minutes à 110 °C puis densifiées à 450 °C en étuve (Nabertherm NA 30/65) pendant 30 minutes avec une rampe de chauffage de 1 °C/min (pas de contrôle de la température de refroidissement mais refroidissement naturel en étuve).

**Remarque :** Dans le cas d'échantillons au format « pion », un dispositif a dû être adapté et la surface de trempage était horizontale lors du trempage.



Figure II-2 : Photo du dip-coater utilisé pour réaliser les dépôts sol-gel.

### 3. Préparation des germes d'oxyde de zinc et dépôt

#### a. Préparation

##### Produits utilisés :

- Méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  (99%, Alfa Aesar)
- Acétate de zinc dihydraté  $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (grade analytique, Fisher Scientific), abrégé  $\text{Zn}(\text{Ac})_2$
- Hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  (grade analytique, Merck)

##### Protocole :

Concernant la préparation des germes d'oxyde de zinc, deux solutions alcooliques sont préparées : une solution d'acétate de zinc à 210 mmol/L dans le méthanol (solution **A**) et une solution de soude à 150 mmol/L dans le méthanol (solution **B**).

On verse la solution **B** dans un réacteur Téflon de 250 mL muni d'un trou sur le couvercle permettant l'accès à un tube de pompe péristaltique (Tygon S3 E-3603 de Saint-Gobain Performance Plastics France, diamètre intérieur de 2,4 mm). Le réacteur est ensuite immergé dans un bain d'huile à 60 °C sous une agitation de 600 rpm.

La solution **A** est ajoutée à la solution **B** à l'aide d'une pompe péristaltique (Ole Dich Instrument Makers APS – 6 emplacements) réglée à un débit de 1 mL/m de tube. Une fois la solution **A** entièrement additionnée, le tube est retiré et le trou au niveau du couvercle est fermé hermétiquement à l'aide d'une pâte polymère. Le réacteur est maintenu trois heures sous agitation magnétique. À l'issue de cette période, la solution de germes récupérée est transparente (voir photo du montage Figure II-3), cela signifie que les germes ont une taille inférieure à 100 nm.

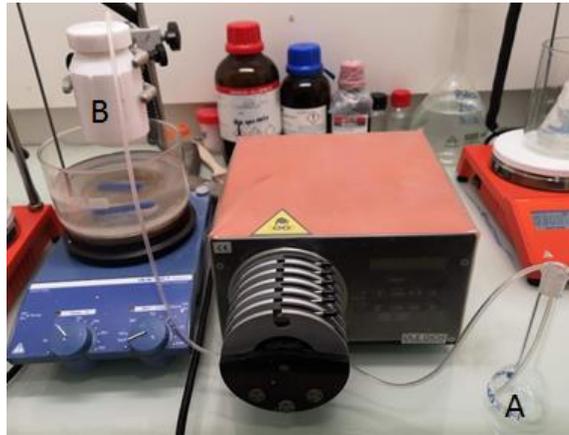


Figure II-3 : Photo du montage de synthèse de germes d'oxyde de zinc. Sont identifiés les solutions A (acétate de zinc dans du méthanol) et B (hydroxyde de sodium dans du méthanol) dans leur contenant initial. La solution A est ajoutée à l'aide d'une pompe péristaltique à la solution B avec un débit contrôlé.

## b. Dépôt

### Produits utilisés :

- Hydroxyde de sodium NaOH (grade analytique, Merck)
- Solution de germes d'oxydes de zinc préparée en a.

### Protocole :

Afin d'améliorer l'adhésion chimique de germes à la surface de l'échantillon, les pièces sont préalablement immergées dans une solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/L, pendant 5 minutes. Cette opération permet d'activer la surface à base de gel de silice (ionisation des fonctions silanols).

Ensuite, on transfère les pièces dans la suspension de germes pendant 5 minutes. Les pièces sont ensuite placées dans 100 mL d'eau distillée, soumises aux ultrasons pendant 30 secondes (pour éliminer l'excédent de germes accumulés à la surface de l'échantillon) puis séchées pendant 20 minutes à 90 °C dans une étuve (Venti Line 112). Ce cycle d'étapes est répété une seconde fois, puis on rince une dernière fois à l'eau distillée avant de sécher les pièces 30 minutes à 90 °C.

## 4. Croissance

### Produits utilisés :

- Nitrate de zinc hexahydraté  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (grade laboratoire, Fisher Scientific)
- Hexaméthylènetetramine abrégé **HMTA**  $C_6H_{12}N_4$  (99+%, Alfa Aesar)

### Protocole :

Deux solutions aqueuses sont préparées indépendamment : l'une contenant du nitrate de zinc hexahydraté et l'autre contenant de l'hexaméthylènetetramine. Les concentrations en réactifs sont identiques (200 mmol/L, ce qui correspond respectivement à 5,94 g et 2,80 g pesés pour 100 mL).

Ces deux solutions sont ensuite placées dans un réacteur en Téflon de 250 mL. Les pièces sont suspendues via un système d'attache inclus au couvercle (voir Figure II-4 pour une photo d'illustration). Le réacteur est chauffé à 90 °C via un bain d'huile sur une plaque chauffante pendant un temps fixé.



Figure II-4 : Photo du pot en Téflon avec un crochet intégré pour y suspendre les échantillons.

Après sortie du bain, les pièces sont rincées dans 100 mL d'eau distillée et soumises aux ultrasons pendant 30 secondes. On sèche ensuite à 90 °C pendant 30 minutes en étuve.

## 5. Dépôt en phase vapeur d'ODS

### Produit utilisé :

- Octadécyltriméthoxysilane abrégé **ODS**  $C_{18}H_{39}SiO_3$  (90%, grade technique, ACROS Organics)

### Protocole :

Les pièces sont suspendues (voir dispositif Figure II-4) dans un contenant en Téflon de 250 mL. On place au fond du réacteur 200  $\mu$ L de solution d'ODS prélevés à l'aide d'une micropipette (Eppendorf 50-500  $\mu$ L). Ce réacteur fermé est ensuite mis dans une étuve à 90 °C pendant 6 h.

## II. Analyses morphologiques

### 1. Imagerie au Microscope Électronique à Balayage – MEB

Pour réaliser les clichés micrographiques, nous avons essentiellement utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi Su 5000 équipé d'un canon à émission de champ (FEG). Les électrons sont accélérés à l'aide d'une tension de 15 kV.

Certains clichés ont été réalisés avant l'acquisition de cet appareil et ont été réalisés sur un MEB-FEG JEOL JSM-7100F. Les électrons sont accélérés à l'aide d'une tension de 12 kV.

Enfin, des micrographies complémentaires de routine ont été réalisées sur un MEB de table JEOL JCM-6000. Les électrons sont accélérés à l'aide d'une tension de 15 kV.

### 2. Détermination de l'épaisseur de revêtement au FIB-SEM

Les analyses destructives FIB-SEM (*Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscope* soit Sonde Ionique Focalisée intégrée à un Microscope Electronique à Balayage) ont été effectuées au *Belgian Ceramic Research Centre* (BCRC) de Mons (Belgique) à l'aide du GAIA3 TESCAN, sur des échantillons de type « plaque ».

Avant tout le porte-échantillon est inclinée à 55° pour que le faisceau ionique du FIB soit perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Puis l'opérateur dépose une couche de platine (2 à 3  $\mu$ m) pour protéger la surface supérieure, dans notre cas les aiguilles. Ensuite, avec un courant de l'ordre de 8 à 10 nA, il vient éroder de la matière autour du dépôt de platine. Enfin, la coupe

transversale à visualiser est polie avec un courant entre 900 et 950 pA. Les micrographies peuvent être alors réalisées.

### 3. Détermination de la rugosité

Les appareils présentés ici font partie de la plate-forme Morphoméca du Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines (LAMIH - UMR CNRS 8201) de l'Université Polytechnique Hauts-de-France (UPHF). La rugosité des échantillons a été déterminée sur des échantillons de type « plaque ». Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés, un interféromètre et un microscope AFM. Ces deux dispositifs permettent des analyses à deux échelles différentes et complémentaires.

#### a. Interférométrie

##### *Principe physique*

La lumière d'une source (souvent un laser) est divisée à l'aide d'un miroir séparateur, une partie du faisceau est dirigée sur la pièce, l'autre sur un miroir de référence (voir schéma en Figure II-5). Après réflexion, les deux faisceaux sont de nouveau superposés au niveau du miroir séparateur. Des franges d'interférence sont générées par la différence de chemin optique entre les deux faisceaux. Le réseau de franges est enregistré avec une caméra CCD. En le faisant varier par un déplacement du miroir ou de l'échantillon et en mesurant l'intensité réfléchie au cours du décalage, on accède à la hauteur relative de chaque point de la surface.

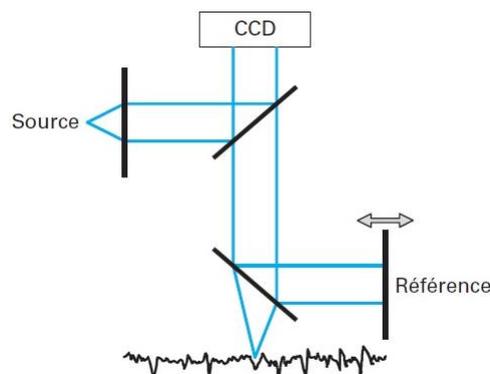


Figure II-5 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope interférométrique.

Une frange correspond à une ligne d'égale distance entre les deux surfaces. D'une frange à l'autre, cette distance varie de  $\lambda/2$  (avec  $\lambda$  longueur d'onde de la source). Il est ainsi possible de calculer des hauteurs pour chaque point de la caméra et de reconstruire de proche en proche la forme de la surface mesurée.

##### *Instrumentation et acquisition*

L'appareil utilisé est l'interféromètre Contour GT Bruker avec un objectif x 115 ce qui lui confère une résolution optique de 0,33  $\mu\text{m}$ . La résolution verticale de l'appareil est de 0,01  $\mu\text{m}$ . Une photo de l'appareil est présentée en Figure II-6.



Figure II-6 : Appareil d'interférométrie utilisé.

Pour chaque échantillon, deux zones sont à distinguer : une zone qui a subi l'essai tribologique et une autre qui n'a pas été frottée. Dans chaque zone, trois points sont choisis pour en extraire des images topographiques. La méthode utilisée se nomme PSI (*Phase Shifting Interferometry*) [231]. La taille de l'image obtenue est de  $57 \times 44 \mu\text{m}$  (objectif  $\times 115$ , résolution optique de  $0,33 \mu\text{m}$ ). Un exemple d'image en pseudo-couleurs est présenté en Figure II-7.

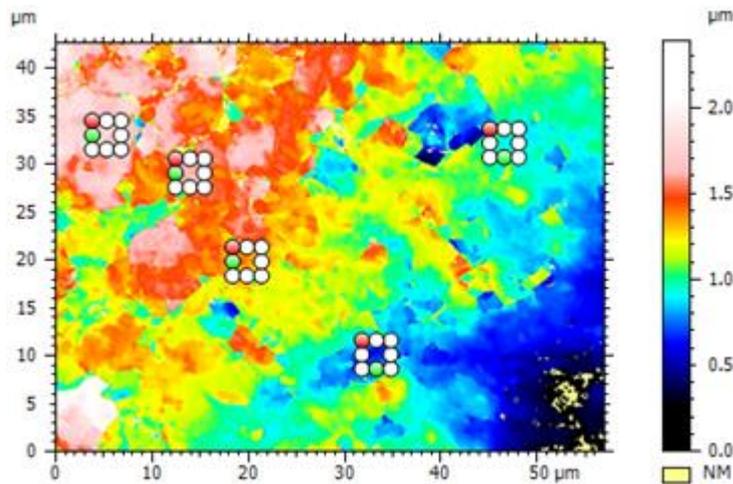


Figure II-7 : Exemple d'image en pseudo-couleurs obtenue à la surface d'un échantillon du lot 31.

Se placer à cette échelle pour obtenir des paramètres de rugosité n'est, a priori, pas pertinent car la contribution des joints de grains du matériau support sur les paramètres serait trop importante (comme l'illustre l'image en Figure II-8). L'idée est donc d'extraire des zones de travail à au sein d'un grain pour se focaliser sur la contribution des nanostructures sur la rugosité du matériau et éviter de prendre en compte la rugosité induite par les joints de grain.

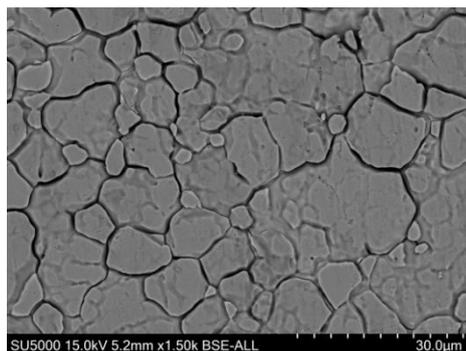


Figure II-8 : Image MEB de la surface d'un échantillon non recouvert.

De chaque image est donc extraite 5 zones de  $3 \times 3 \mu\text{m}$  (soit de ce fait un total de 15 points extraits par échantillon). La forme est ensuite supprimée à l'aide d'un polynôme de degré trois et les points non mesurés sont rebouchés. Il est ainsi possible d'obtenir les paramètres de rugosité qui nous intéressent. À noter que le diamètre des nano-aiguilles étant compris entre 200 et 500 nm, il est difficile d'isoler une aiguille au vu de la résolution optique de l'appareil et la densité d'aiguilles sur la surface.

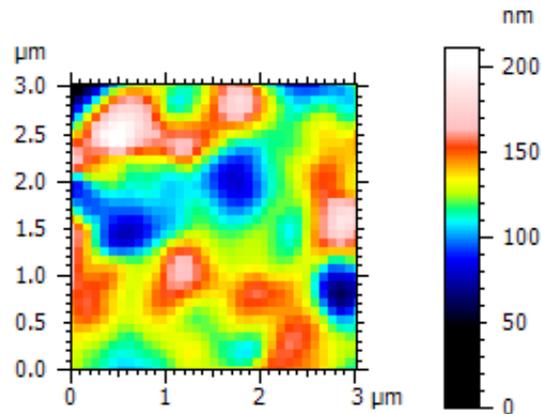


Figure II-9 : Exemple d'extraction en pseudo-couleurs obtenue pour un échantillon du lot 31.

Les paramètres extraits ainsi que leur définition sont répertoriés dans le Tableau II-6 ci-après. Les schémas utilisés pour les paramètres  $S_a$ ,  $S_q$ ,  $S_p$ ,  $S_v$  et  $S_z$  représentent en réalité les paramètres équivalents extraits pour un profil  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_p$ ,  $R_v$  et  $R_z$ . Dans notre cas, ce sont surtout les paramètres  $S_a$  et  $S_z$  qui seront exploités au vu de l'échelle de travail.

Nom	Symbole	Définition	Schéma
Hauteur moyenne arithmétique de la surface	<b>Sa</b>	$S_a = \frac{1}{A} \iint_A  Z(x, y)  dx dy$ Avec Z le plan moyen et A l'aire considérée	
Hauteur moyenne quadratique de la surface	<b>Sq</b>	$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A Z^2(x, y) dx dy}$ Avec Z le plan moyen et A l'aire considérée	
Hauteur de la crête la plus haute	<b>Sp</b>	$S_p = \max_A Z(x, y)$ Avec Z le plan moyen et A l'aire considérée	
Valeur absolue de la hauteur du puits le plus grand	<b>Sv</b>	$S_v = \left  \min_A Z(x, y) \right $ Avec Z le plan moyen et A l'aire considérée	

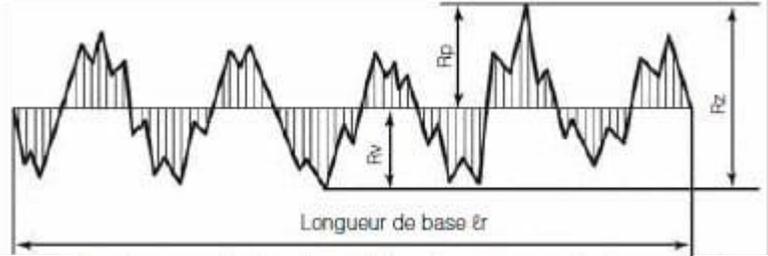
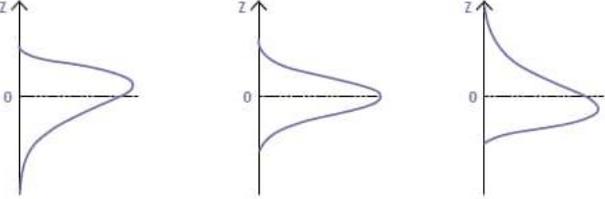
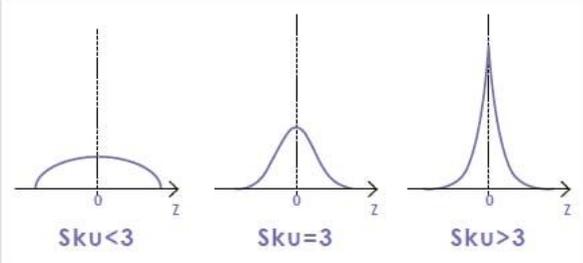
Hauteur maximale	<b>Sz</b>	$S_z = S_p + S_v$	
Asymétrie (skewness)	<b>Ssk</b>	$S_{sk} = \frac{1}{Sq^3} \left[ \frac{1}{A} \iint_A Z^3(x,y) dx dy \right]$ <p>Avec Z le plan moyen et A l'aire considérée</p>	 <p><b>Ssk&lt;0</b>      <b>Ssk=0</b>      <b>Ssk&gt;0</b></p> <p>Ssk&lt;0: La distribution de la hauteur est asymétrique au-dessus du plan moyen.</p> <p>Ssk=0: La distribution de la hauteur (crêtes et puits) est symétrique autour du plan moyen.</p> <p>Ssk&gt;0: La distribution de la hauteur est asymétrique au-dessus du plan moyen.</p>
Aplatissement (kurtosis)	<b>Sku</b>	$S_{ku} = \frac{1}{Sq^4} \left[ \frac{1}{A} \iint_A Z^4(x,y) dx dy \right]$ <p>Avec Z le plan moyen et A l'aire considérée</p>	 <p><b>Sku&lt;3</b>      <b>Sku=3</b>      <b>Sku&gt;3</b></p> <p>Sku&lt;3: La distribution de la hauteur est asymétrique au-dessus du plan moyen.</p> <p>Sku=3: La distribution de la hauteur est normale. (les parties pointues et les parties indentées coexistent)</p> <p>Sku&gt;3: La distribution de la hauteur est en pointes.</p>

Tableau II-6 : Liste des différents paramètres extraits ainsi que leur définition. Les schémas explicatifs ainsi que les formules sont extraits du site keyence.eu [232].

## b. Microscopie à Force Atomique – AFM

L'appareil AFM (*Atomic Force Microscope* ou Microscope à Force Atomique) utilisé est le Dimension Edge Bruker. Une photo de l'appareil est disponible en Figure II-10.

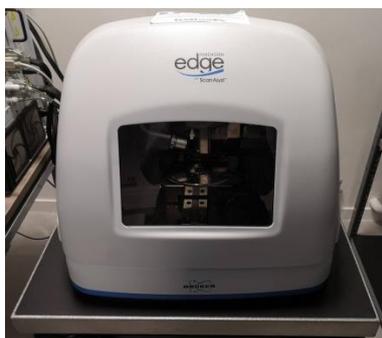


Figure II-10: Appareil d'AFM utilisé

Les mesures sont faites avec 1000 points x 1000 lignes. Chaque ligne est mesurée à 0,1 Hz, ce qui signifie 5 secondes pour mesurer une ligne dans un sens et 5 secondes pour la mesure retour. Au total, cela donne 10 000 secondes soit deux heures et quarante-cinq minutes de mesure par zone analysée. Le mode de mesure est le *peakForce Tapping*. La résolution latérale de l'appareil est de 0,5 nm. La pointe utilisée est une SCANASYST-AIR (Bruker) de diamètre de pointe de 4 nm.

## III. Analyses chimiques

### 1. EDS

La sonde EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) utilisée est intégrée au microscope électronique à balayage Hitachi Su 5000. Elle est de la marque Thermo Scientific et le logiciel d'acquisition est *Pathfinder*.

Ces analyses ont permis de déterminer la composition du revêtement avant et après dégradation mécanique.

### 2. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X – XPS

#### a. Principe physique

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) consiste en l'analyse de l'énergie des électrons émis par une substance après excitation par rayonnement X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques de cœur (si tant est que leur énergie est inférieure à 20 eV), mais aussi de valence.

L'énergie de liaison des niveaux de cœur est spécifique à l'atome considéré et permet donc son identification et son dosage. Cela renseigne de fait également sur l'état chimique des composés en présence. La distribution en énergie des électrons de valence informe sur la nature des liaisons chimiques ainsi que sur la structure électronique du système. Les échantillons peuvent être solides ou gazeux. Dans le cas d'échantillons solides, la profondeur d'analyse est limitée à 5 nm. Un schéma des interactions rayonnement-matière est présenté en Figure II-11.

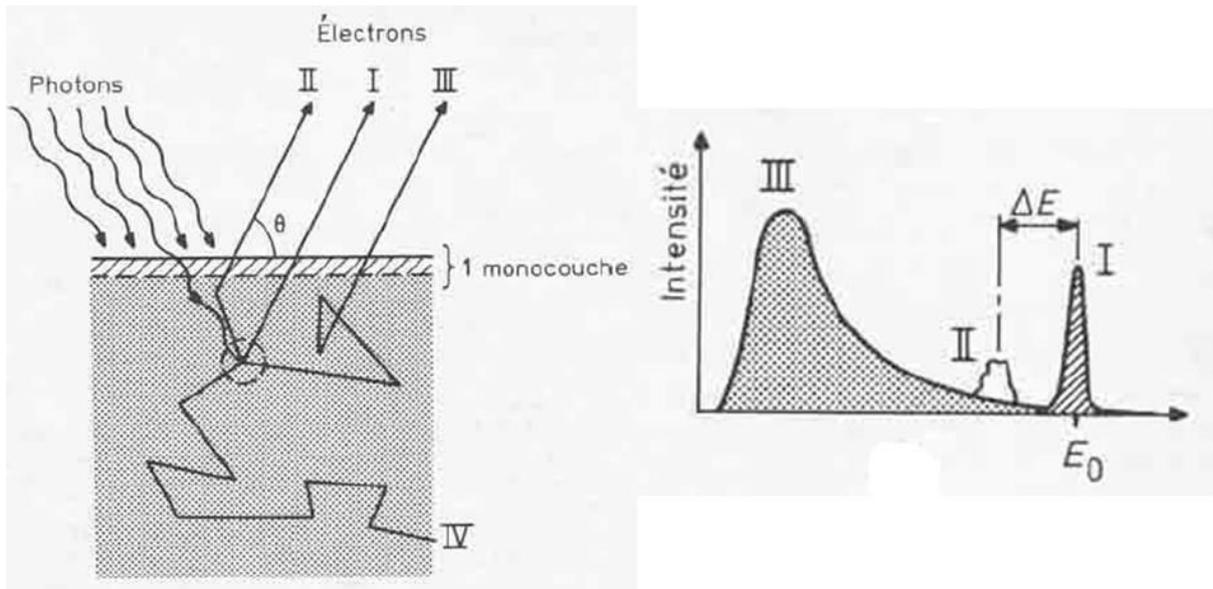


Figure II-11: Schéma de principe des interactions rayonnement-matière intervenant en XPS ainsi que leur intensité correspondante sur un spectre.

### b. Instrumentation et acquisition

L'appareil XPS utilisé est le spectromètre Kratos Axis Ultra DLD appartenant à l'Institut Chevreul de l'Université de Lille (photo de l'appareil en Figure II-12). La source utilisée est une source X Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1486,7$  eV). L'appareil est calibré afin de respecter une énergie de liaison de 84 eV pour la raie Au 4f $_{7/2}$ .

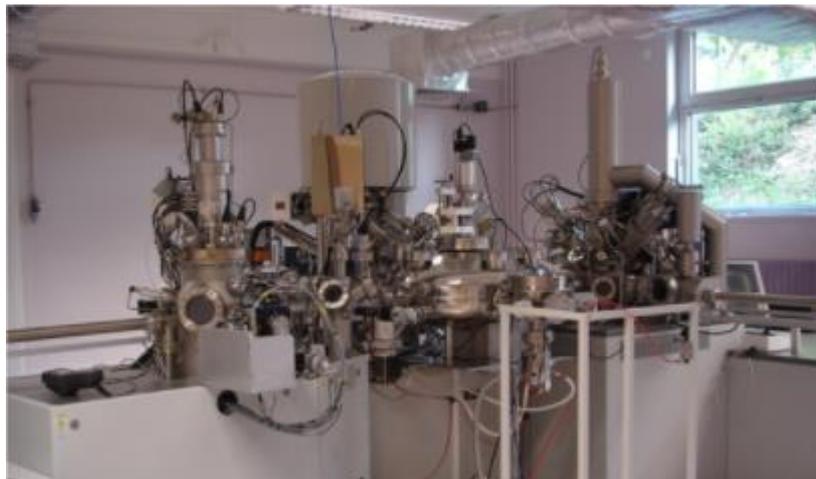


Figure II-12 : Plate-forme d'analyse XPS, TOF-SIMS et LEIS de l'Institut Chevreul.

Les échantillons étudiés sont sous forme de coupons de 1 cm<sup>2</sup> découpés à la découpeuse laser du laboratoire dans des échantillons de type « plaque ». Considérant la profondeur d'analyse limitée à 5 nm, nous avons choisi de décomposer notre revêtement en plusieurs échantillons correspondant à chaque étape du procédé : avant et après dépôt sol-gel, après dépôt de germes, après croissance des nano-aiguilles (temps de séjour dans le bain ici fixé à huit heures) puis après dépôt en phase vapeur d'ODS. Le logiciel de traitement des données choisi est *Casa XPS*.

Les courbes sont étalonnées grâce à l'analyse de la contamination au carbone inévitable. On calibre le spectre à l'aide la raie 1s du carbone impliqué dans les liaisons C-C ou C-H fixées à 284,8 eV.

L'intégralité des pics est décomposée à l'aide d'un mélange de Gaussiennes-Lorentziennes (30% de contribution Lorentzienne).

Cette technique a permis de déterminer l'évolution des espèces au cours des différentes étapes du procédé (par exemple oxyde, hydroxyde...).

### 3. Spectroscopie infrarouge

L'appareil de spectroscopie infrarouge utilisé est le Jasco 4600 avec un dispositif ATR (*Attenuated Total Reflectance* ou réflectance totale atténuée). La Figure II-13 présente une image de l'appareil.



Figure II-13 : Appareil Infrarouge Jasco 4600 et son dispositif ATR à gauche.

L'acquisition est faite avec une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$  sur une plage de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Les données seront présentées jusqu'à  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Le blanc est fait à l'aide d'un échantillon non revêtu. Nous avons utilisé *Fityk* pour définir la ligne de base et les résultats sont mis en forme sur *Excel*.

L'analyse de spectres infrarouge a permis d'identifier des traces de silicone sur la surface d'échantillons de type « plaque » après essai mécanique, dues à l'usure du frotteur.

## IV. Tests spécifiques

### 1. Tests antibactériens

#### a. Principe de l'expérience

Nous avons souhaité connaître, d'une part, l'effet du revêtement sur le développement d'un biofilm à la surface de l'échantillon et d'autre part, évaluer le taux de mortalité des bactéries planctoniques (non organisées en biofilm) au contact de l'oxyde de zinc.

Pour cela, j'aiensemencé la surface de nos échantillons avec des souches bactériennes et relevé au bout de 24 h la quantité d'adénosine triphosphate (ATP) sur les pièces. Des échantillons de contrôle ont également été préparés afin de vérifier que le substrat n'a pas d'effet antibactérien.

L'ATP est le substrat énergétique majeur ubiquitaire pour tous les organismes vivants et est nécessaire pour de nombreuses réactions du métabolisme cellulaire. Cette molécule énergétique est une molécule de faible durée de vie et donc disparaît rapidement après la mort cellulaire. Le fait de retrouver sur une surface inerte de l'ATP signifie obligatoirement que la vie y est présente. Quantifier

l'ATP présent à l'intérieur des cellules revient à quantifier les microorganismes totaux (flore totale ou biomasse totale), sachant que en général 1 pg d'ATP équivaut à environ 1000 bactéries.

L'ATP-métrie est une technique de mesure basée sur le principe de la bioluminescence. La lumière émise par une réaction enzymatique utilisant la luciférine et la luciférase de luciole est mesurée. L'ATP, en présence d'un complexe Luciférine/Luciférase et d'un catalyseur, libère de l'énergie sous forme de lumière, comme présenté dans la Figure II-14. En mesurant la quantité de lumière émise à l'aide d'un luminomètre, on en déduit la quantité d'ATP sur la surface considérée en picogrammes.

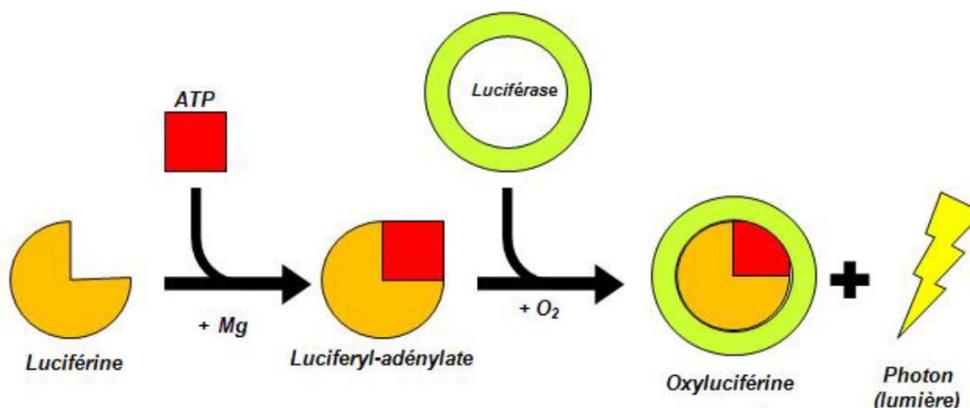


Figure II-14 : Réaction entre le complexe luciférine/luciférase et l'ATP.

En parallèle, une mesure de l'absorbance des eaux de lavage des échantillons est faite pour vérifier que nous n'avons plus de cellules planctoniques après lavage et que les pastilles ne sont juste recouvertes que de cellules fixées.

### b. Matériel utilisé

Les échantillons étudiés sont de type « pion ». Pour les tests biologiques, les échantillons utilisés sont résumés dans le Tableau II-7.

Type d'échantillon	Description	Inoculation bactérienne	Nombre de répliques
Contrôle négatif	Milieu de culture + substrat nu	non	3
Contrôle positif		oui	
Échantillon négatif	Milieu de culture + substrat revêtu	non	
Échantillon positif		oui	

Tableau II-7 : Tableau récapitulatif des échantillons utilisés pour les tests biologiques.

On vérifie également l'absence de bactéries dans le milieu de culture seul après 24h par spectrophotométrie (voir plus haut).

Le milieu de culture LB (pour *Lysogeny Broth*) est un milieu composé d'extrait de levures, de peptones, de glucose, de sel et d'eau distillée. Le pH est fixé à 7,2. Les trois souches bactériennes testées sont *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Bacillus subtilis*.

L'appareil utilisé pour mesurer l'ATP est un Kikkoman Luminester C-110. Le spectrophotomètre utilisé pour mesurer l'absorbance est un Jenway 6715 UV/Vis à simple cellule.

Les échantillons étudiés sont autoclavés à 121 °C pendant 20 minutes. Ensuite, une pré-culture est mise en place avec la bactérie étudiée pendant 24 h dans le milieu LB à 37 °C sous agitation à 170 rpm. Cette pré-culture est ensuite utilisée pour ensemercer les cultures (dilution au 1/200 v/v) puis mise en contact avec les échantillons à tester. Les cultures en présence des échantillons sont incubées pendant 24h sans agitation. Avant d'effectuer une mesure, on rince trois fois les échantillons avec 600 µL d'eau physiologique (solution de NaCl 9‰). Cela permet d'éliminer les cellules non fixées. C'est dans ces eaux de rinçage que nous allons mesurer l'absorbance.

### c. ATP-métrie

Le protocole d'ATP-métrie utilisé est celui de GLBiocontrol [233]. Dans un premier temps, les flacons des réactifs commerciaux (EXTRACTANT, DENDRIDIAG® et STANDARD 1000) sont décongelés à température ambiante puis placés dans la glace.

Huit gouttes du réactif EXTRACTANT sont placées dans un microtube. Le coton d'un écouvillon est plongé dans ce microtube. La surface de l'échantillon est alors frottée.

Deux gouttes du réactif DENDRIDIAG® sont ajoutées au microtube puis le tout est homogénéisé avec l'écouvillon. Une première mesure est prise avec l'appareil Kikkoman et sera identifié R1 (en RLU pour *Relative Light Units* soit Unité de Lumière Relative).

Une goutte de STANDARD 1000 (standard interne) est additionnée au microtube et le prélèvement est de nouveau homogénéisé avec l'écouvillon. On fait alors une deuxième mesure notée R2 (en RLU).

Il est alors possible de déterminer un étalon (en RLU/pg) en fonction de R1 et R2 (en RLU) selon :

$$Etalon = \frac{R2 - R1}{1000} \quad \text{Éq II-1}$$

Puis une concentration d'ATP (en pg/cm<sup>2</sup>) d'après :

$$[ATP] = \frac{R1}{Etalon \times S} \quad \text{Éq II-2}$$

Avec S la surface de l'échantillon (en cm<sup>2</sup>)

### d. Mesure d'absorbance par turbidimétrie

La biomasse en suspension (cellules planctoniques) est estimée par turbidimétrie à 620 nm. Le blanc utilisé est le milieu de culture LB seul.

## 2. Mouillabilité

Les mesures d'angle de contact ont été réalisées à l'aide de l'appareil Drop Shape Analyser 100 de Krüss. Une photo de l'appareil est présente en Figure II-15.

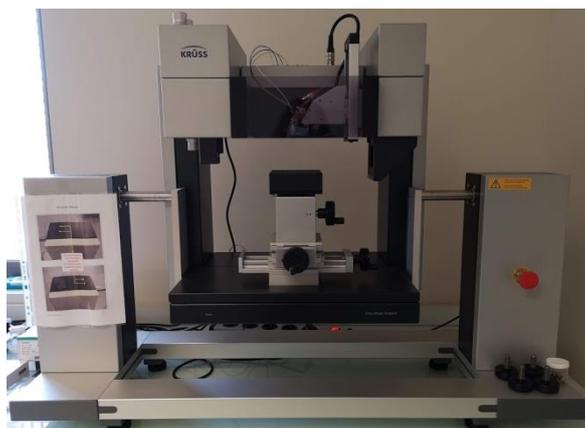


Figure II-15 : Photo du Drop Shape Analyser 100 Krüss.

Le liquide utilisé est de l'eau distillée déposée à l'aide d'une seringue à volume contrôlé. Un programme a été réalisé afin d'automatiser le dépôt. Quatre gouttes de  $2 \mu\text{L}$  ont été déposées sur chaque surface étudiée, à un débit de  $2,67 \mu\text{L/s}$ , de manière à vérifier l'homogénéité des propriétés sur l'ensemble des échantillons. Le logiciel de retraitement des données est *Krüss Advance* fourni avec l'appareil.

Pour chaque mesure, l'angle de contact moyen est relevé via l'appareil. Le volume déposé par la seringue est vérifié par une calibration de l'image acquise. La ligne de base est définie avec les outils à disposition dans le logiciel et la méthode d'ajustement est celle de l'ellipse tangente. Une image d'illustration d'une mesure d'angle de goutte est présentée en Figure II-16.

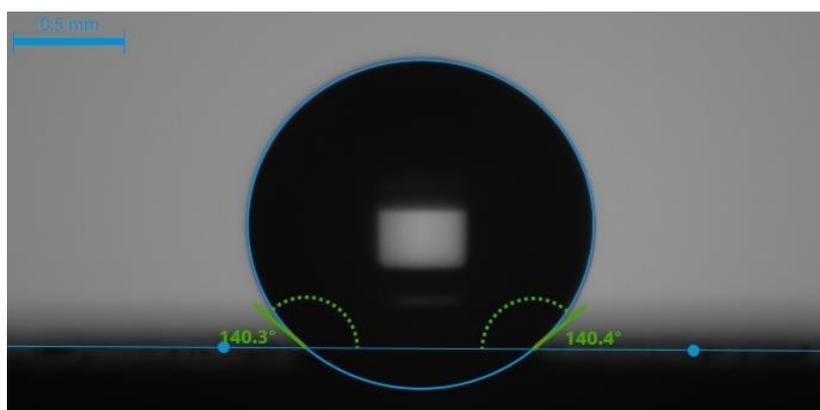


Figure II-16 : Exemple de mesure d'angle de goutte avec un échantillon présenté dans ce manuscrit. Ici figurent la ligne de base ainsi que les angles de contact à gauche et à droite

### 3. Mesures photo-électrochimiques

Les mesures photo-électrochimiques ont été réalisées en collaboration avec l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de Lens (UMR CNRS 8181) et plus particulièrement avec l'équipe « Couches minces et Nanomatériaux ».

#### a. Principe de l'expérience

La caractérisation d'un matériau ou d'un revêtement par photo-électrochimie repose sur la déformation des courbes intensité-potential enregistrées dans l'obscurité et sous illumination. La variation d'intensité (à un potentiel fixe) entre l'obscurité et l'illumination permet de mesurer le photo-courant produit via une analyse chrono-ampérométrique. La surface de l'échantillon peut être

éclairée avec des Diodes ElectroLuminescentes (DELs ou LEDs en anglais) à faible dispersion spectrale ou couplée à un simulateur solaire (LOT oriel) à lampe Xénon filtré avec un filtre AM<sub>1.5</sub> simulant l'absorption de l'atmosphère terrestre.

La mesure peut être réalisée à l'aide d'un montage à trois électrodes (de travail, auxiliaire et de référence) baignant dans un électrolyte (ici le sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Cela permet ainsi que mesurer le photo-courant sous potentiel imposé. L'électrode de travail est alors constituée du matériau à analyser déposé sur un substrat conducteur, l'électrode auxiliaire est généralement constituée d'un métal inattaquable (le platine dans notre cas) et l'électrode de référence est constituée d'une électrode Ag/AgCl ( $E_{ref} = 197\text{mV}$ ). Un schéma du montage est disponible en Figure II-17.

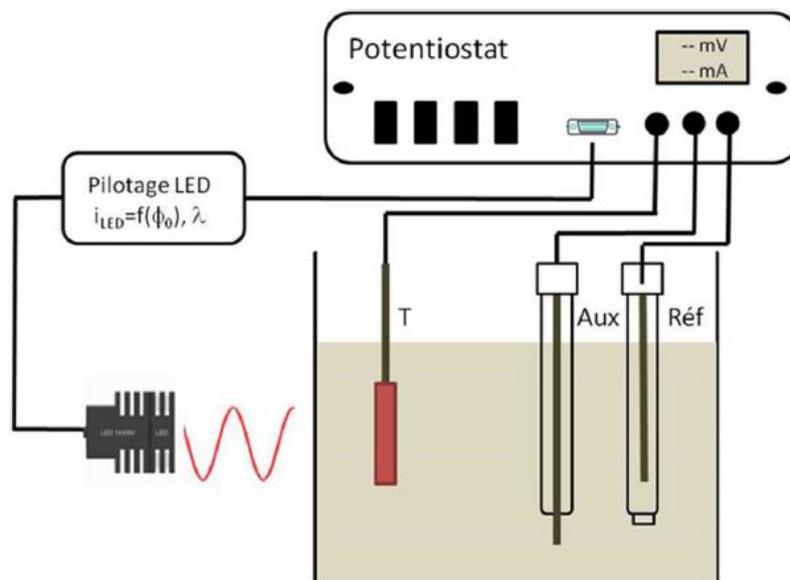


Figure II-17 : Schéma de principe de mesures photo-électrochimiques [234].

Le but de l'expérience est de quantifier la présence d'un photo-courant au sein de notre revêtement lorsqu'on l'excite à différentes longueurs d'onde. Le premier objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la couche d'ODS sur la production du photo-courant. Le second est de quantifier l'efficacité des différentes couches élaborées : avec et sans ODS et avant et après dégradation mécanique. La densité volumique de porteurs de charge peut également être déterminée en utilisant le diagramme de Mott-Schottky.

Pour l'ensemble des mesures et des courbes présentées par la suite, nous utiliserons la densité de courant ( $j=i/S$ ) afin de s'affranchir de la surface de l'échantillon et permettre ainsi une comparaison entre les mesures réalisées.

## b. Matériel utilisé

Dans notre cas, les mesures photo-électrochimiques ont été réalisées grâce à un potentiostat PGSTAT204 (Methohm) asservi à une source lumineuse. L'acquisition des données s'effectue grâce au logiciel Nova2.0. Ce dispositif permet de contrôler le flux lumineux mais également la longueur d'onde d'excitation via l'utilisation de plusieurs DELs (huit longueurs d'onde sont disponibles : 450, 470, 505, 530, 590, 617, 627 et 655 nm). Ces DELs ne sont pas purement monochromatiques mais possèdent une faible largeur spectrale centrée autour de la longueur d'onde indiquée par le

constructeur. Ce système peut également travailler sous rayonnement solaire grâce un simulateur solaire à lampe xénon couplé à un filtre AM1.5. Ce dernier dispositif permet de simuler l’atmosphère terrestre.

L’intensité lumineuse des DELs est préalablement étalonnée et le procédé d’étalonnage est décrit dans la thèse de Sébastien Leroy [234]. La calibration est effectuée à l’aide d’une photodiode travaillant sur une plage de longueurs d’onde de 350 à 1100 nm. Celle-ci est placée à une certaine distance de la DEL et est exposée à différentes intensités lumineuses (contrôlées par le courant traversant le *DEL Driver*). Un schéma du dispositif est représenté en Figure II-18.

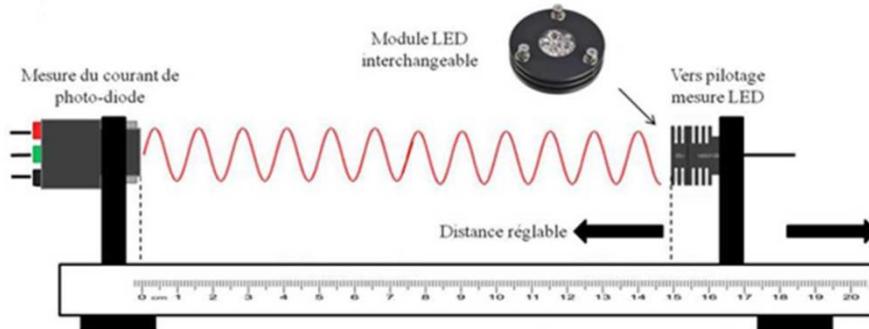


Figure II-18 : Dispositif de calibration des DELs [234].

Le courant reçu par la photodiode peut ensuite être converti en intensité lumineuse à l’aide des valeurs de conversion données dans le certificat de calibration de la photodiode. Ce certificat donne le rendement ( $\eta_\lambda$ ) en A/W de la photodiode en fonction de la longueur d’onde. Cette valeur de rendement doit toutefois être normalisée en fonction de l’aire éclairée ( $A_{diode}$  qui dans le cas de cette photodiode est de 13 mm<sup>2</sup>). Ainsi, la densité surfacique de la puissance de l’éclairement ( $P_{LED}$ ) peut être calculée avec l’intensité de courant mesurée à la photodiode ( $i_p$ ) d’après :

$$P_{LED} = \frac{i_p}{A\eta_\lambda} \quad \text{Éq II-3}$$

Cette intensité est fonction de la distance source/photodiode, de l’intensité de courant traversant la DEL et de la nature de la DEL, d’où l’importance de la calibration systématique. La Figure II-19 présente la courbe de calibration de la DEL 450 nm en fonction de l’intensité injecté dans le LED driver.

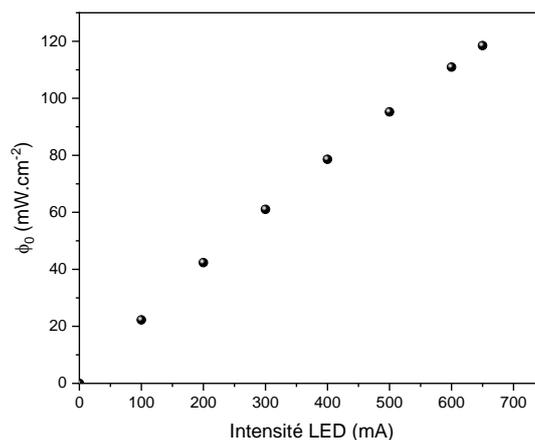


Figure II-19 : Évolution de la densité surfacique de l’éclairement en de l’intensité de la LED pour une distance de 15 cm.

### c. Mesures de densité de courant

Des mesures de densité de courant en fonction du temps ont été réalisées afin d'évaluer la réponse en photo-courant du revêtement. Pour un matériau donné, plusieurs paramètres peuvent influencer le photo-courant produit, notamment le potentiel appliqué, l'intensité du flux de photon reçu, la longueur d'onde des photons reçus et la température. Nous avons plus particulièrement investigué l'influence du flux de photons et de la longueur d'onde des photons incidents. Ainsi, plusieurs types d'expériences ont été réalisés :

- des cycles on/off à une longueur d'onde donnée avec une intensité lumineuse croissante ;
- un cycle unique on/off à une longueur d'onde donnée ou sous irradiation solaire. Ce cycle permet par la suite de déterminer les valeurs de constantes de transfert  $k_r$  et de recombinaison  $k_r$  ;
- une mesure continue dans le temps de densité de courant sous irradiation solaire afin de mettre en évidence un phénomène de photo-corrosion ;
- des diagrammes de Mott-Schottky permettant de déterminer le type de semi-conduction et la densité volumique des porteurs de charge (sans illumination).

Dans le cas de cycles on/off, deux cas d'interfaces particulières sont à considérer : dans l'obscurité et sous illumination.

#### *Interface dans l'obscurité*

Lorsqu'on met en contact un semi-conducteur avec un électrolyte, un gradient de potentiel s'établit à l'interface. En fonction de la position du niveau de Fermi de l'électrolyte (plus haute énergie occupée par les électrons au zéro absolu) par rapport aux bandes de conduction et de valence du semi-conducteur considéré, le transfert de charges généré par le contact peut mener à deux situations (Figure II-20) :

- le niveau de Fermi de l'électrolyte est égal à celui du semi-conducteur et donc un gradient de potentiel nul (bandes-plates) ;
- un non alignement des deux niveaux de Fermi. Dans ce cas, on observe une courbure des bandes dans le semi-conducteur au voisinage de l'interface. Cela entraîne de fait un appauvrissement ou une accumulation des porteurs de charges majoritaire autour de l'interface.

Cette situation est dépendante de la nature du semi-conducteur et du potentiel de bande plate  $V_{FB}$  (pour *flat-band*). Ce dernier représente le potentiel nécessaire pour ramener les bords des bandes d'énergie à l'équilibre du matériau, et caractérise donc la flexion des bandes à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Le modèle utilisé pour décrire les réactions rédox à l'interface électrode-électrolyte est celui de Butler et Volmer [235] dont l'équation est donné par la relation suivante :

$$i = i_0 \left( e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta n F \eta}{RT}} \right) \quad \text{Éq II- 4}$$

où  $i_0$  est le courant d'échange,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients de transfert anodique et cathodique, respectivement,  $F$  est la constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C/mol}$ ),  $n$  est le nombre d'électrons

échangé dans la réaction redox ayant lieu à l'interface de l'électrode de travail,  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,31 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ),  $T$  est la température en Kelvin et  $\eta$  est la surtension qui représente la différence du potentiel d'équilibre ( $E^{\text{eq}}$ ) et du potentiel appliqué ( $E$ ), soit  $\eta = E - E^{\text{eq}}$ .

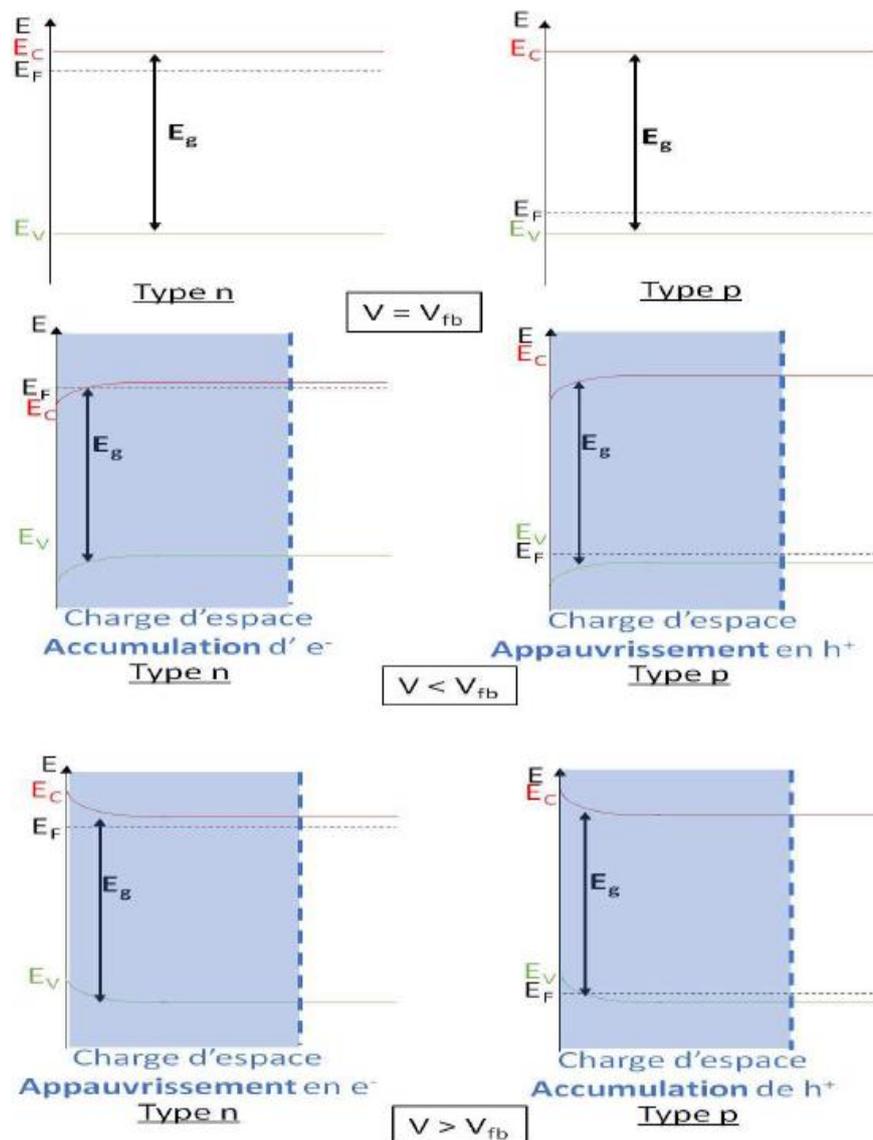


Figure II-20 : Représentation schématique de courbures de bandes pour les semi-conducteurs de type n et p en fonction du potentiel appliqué et sa position vis-à-vis de potentiel de bande plate [234].

Dans le cas d'un électrolyte comme une solution de sulfate de sodium, les deux ions ( $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) sont électro-inactifs et le tracé de la courbe intensité-potential se traduit par deux fonctions exponentielles antagonistes : une positive associée à l'oxydation de l'eau et une négative associée à sa réduction. Ce modèle permet de modéliser les courbes intensité-potential lorsque le système est régi uniquement par le transfert de charges (les transferts de matière du cœur de l'électrolyte vers l'électrode sont négligés).

### Interface sous illumination

Lorsque l'interface est illuminée par des photons d'énergie supérieure à la bande interdite, il y a création de paires électrons-trous. En choisissant le potentiel adéquat, il est possible de séparer ces paires pour ainsi évacuer les porteurs de charges majoritaires à l'intérieur du semi-conducteur tandis

que les porteurs de charges minoritaires rejoindront l'interface semi-conducteur/électrolyte et pourront être transférés à une espèce rédox de l'électrolyte, ce qui génère un photo-courant (noté  $i_{ph}$ ). Du point de vue des courbes intensité-potentiel, la génération du photo-courant se traduit par l'addition d'un terme d'intensité supplémentaire dans le modèle de Butler et Volmer selon la relation [236] :

$$i = i_0 \left( e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta n F \eta}{RT}} \right) + i_{ph} \quad \text{Éq II-5}$$

où  $i_{ph}$  est le photo-courant généré. Une représentation schématique de la génération d'un photo-courant dans un semi-conducteur de type n est en Figure II-21.

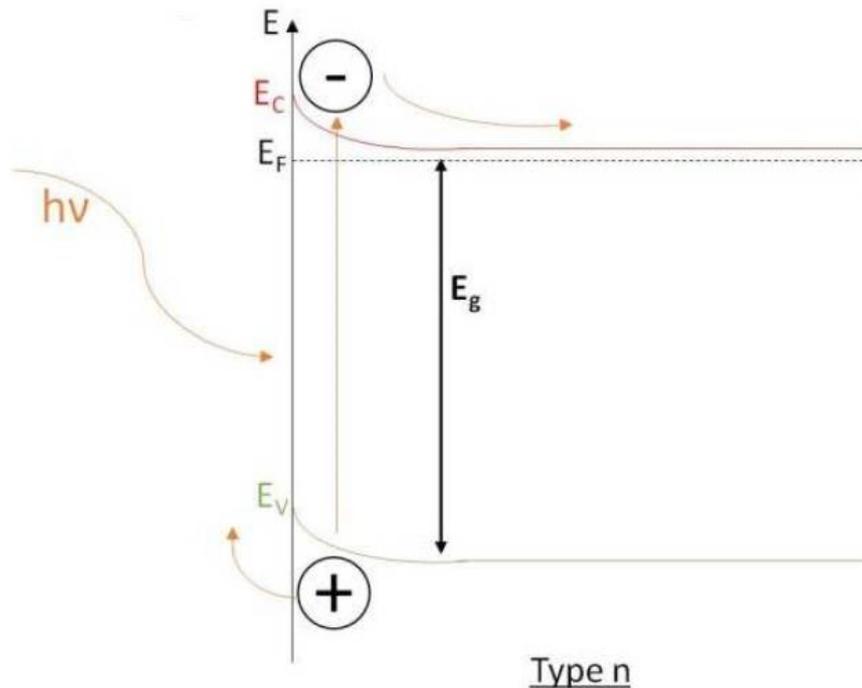


Figure II-21 : Représentation schématique de la génération du photo-courant au sein d'un semiconducteur de type n.

D'après Gärtner [237] et Butler [238], l'intensité du photo-courant est liée au flux de photons incidents ( $\Phi_0$ ), au coefficient d'absorption du semi-conducteur ( $\alpha_{abs}$ ), à l'épaisseur de la zone de déplétion  $W$  du semi-conducteur et la longueur de diffusion moyenne des porteurs de charges  $L_C$ .

Du côté de la solution, les charges apparues en surface peuvent provenir soit des électrons/trous piégés à la surface ou soit des molécules de l'électrolyte venant s'adsorber en surface. Cette couche s'appelle couche de Helmholtz [239].

#### d. Calcul des constantes de transfert et de recombinaison et efficacité

Le modèle Gärtner-Butler cité précédemment ne prend en compte que les transferts de charge à l'interface semi-conducteur/électrolyte et n'inclut donc pas les possibles recombinaisons des paires électrons-trous, limitant ainsi la génération de photo-courant. La durée de vie de ces excitons est de quelques picosecondes à quelques millisecondes en fonction du matériau et du taux de cristallinité.

Peter [240] propose un modèle simple permettant de prendre en compte les deux phénomènes présentés ci-avant. Ainsi,  $k_{tr}$  représente la constante de vitesse associée au transfert de charge vers l'électrolyte et  $k_r$  représente la constante de vitesse associée à la recombinaison des électrons/trous à la surface du semi-conducteur.  $k_{tr}$  doit être indépendant du potentiel appliqué, tandis que  $k_r$  diminue avec l'augmentation de la courbe des bandes à l'interface (soit avec l'augmentation du potentiel appliqué vis-à-vis du potentiel de bande plate).

L'effet de ces deux constantes de vitesse est généralement mis en évidence dans les courbes de chrono-ampérométrie. Sous illumination, le photo-courant généré peut passer par un pic suivi d'une décroissance vers un état stationnaire d'intensité supérieure à celle obtenue dans l'obscurité du fait de la séparation rapide des paires électrons/trous. Il s'établit ensuite progressivement un équilibre entre le transfert de charges et la recombinaison des paires électrons-trous au sein de l'interface conduisant à une décroissance exponentielle vers un état d'équilibre. Peter décrit cet effet transitoire sous illumination et propose la solution suivante pour déterminer les constantes de vitesse  $k_{tr}$  et  $k_r$ :

$$\frac{j(t) - j(\infty)}{j(0) - j(\infty)} = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Éq II-6}$$

avec  $j(0)$  est la densité de photo-courant instantanée,  $j(\infty)$  la densité du photocourant dans l'état d'équilibre et  $\tau = \frac{1}{(k_{tr} + k_r)}$

En utilisant les données de chrono-ampérométrie, il est donc possible de déterminer les valeurs de ces constantes de vitesse  $k_{tr}$  et  $k_r$ , mais cela implique cependant une cinétique rapide dans la génération du photo-courant. Une efficacité du semi-conducteur considéré  $\eta$  (en %) peut ensuite être définie telle que :

$$\eta = \frac{k_{tr}}{k_{tr} + k_r} \quad \text{Éq II-7}$$

### e. Modèle de Mott-Schottky

Le modèle de Mott-Schottky permet d'obtenir des informations comme le potentiel de bande plate ( $V_{fb}$ ), le type de semi-conduction et la densité volumique de porteurs de charges ( $N$ ). Si on note  $C$  la capacité de la jonction revêtement/électrolyte,  $1/C^2$  est lié à  $V$  (potentiel de travail) selon [241,242] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{qA^2 \varepsilon \varepsilon_0 N} \left( V - V_{fb} + \frac{K_B T}{q} \right) \quad \text{Éq II-8}$$

avec  $q$  la charge (ici la charge de l'électron  $1,602 \times 10^{-19}$  C),  $A$  l'aire de la surface considérée (les courbes présentées sont ramenées à une aire de  $1 \text{ cm}^2$ ),  $\varepsilon$  la constante diélectrique du matériau,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide ( $8,85418782 \times 10^{-12}$  F/m),  $N$  le nombre de porteurs de charges volumique,  $V_{fb}$  le potentiel de bande plate (*flat band* en anglais),  $K_B$  la constante de Boltzmann ( $1,380649 \times 10^{-23}$  J/K) et  $T$  la température (en Kelvin).

Grâce à ces modélisations, il est possible d'obtenir :

- le nombre de porteurs de charges  $N$  si on connaît la constante diélectrique du revêtement à l'aide de la pente de la partie linéaire de la courbe ;
- le potentiel de bande plate ( $V_{fb}$ ) à l'aide de l'ordonnée à l'origine. Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, le potentiel de bande plate est proche de la bande de conduction. Ainsi, sa détermination couplée aux analyses d'absorption UV-visible pour la détermination du *band gap* permettent de positionner les bandes de valence et de conduction du semi-conducteur vis-à-vis des couples de l'eau.

Ce potentiel peut être ensuite calculé en utilisant comme référence l'Électrode Normale à Hydrogène (ENH) ou l'Électrode Réversible à Hydrogène (ERH) selon les relations suivantes [243]:

$$E_{ENH} = E_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl}^0 \quad \text{Éq II-9}$$

$$E_{ERH} = E_{E_{Ag/AgCl}^+} + E_{Ag/AgCl}^0 + 0.0592\text{pH} = E_{ENH} + 0.0592\text{pH} \quad \text{Éq II-10}$$

La valeur trouvée par rapport à l'ENH, est de -1,04 V ( $E_{Ag/AgCl}^0 = 197$  mV à 25 °C) et la valeur par rapport à ERH est de -0,71 V (pH = 5,6). Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, le potentiel de bande plate est situé au maximum 0,1 V en dessous du potentiel de la bande de conduction (en valeur absolue) [244].

Une représentation d'un diagramme de Mott-Schottky pour un semi-conducteur de type n est donnée en Figure II-22.

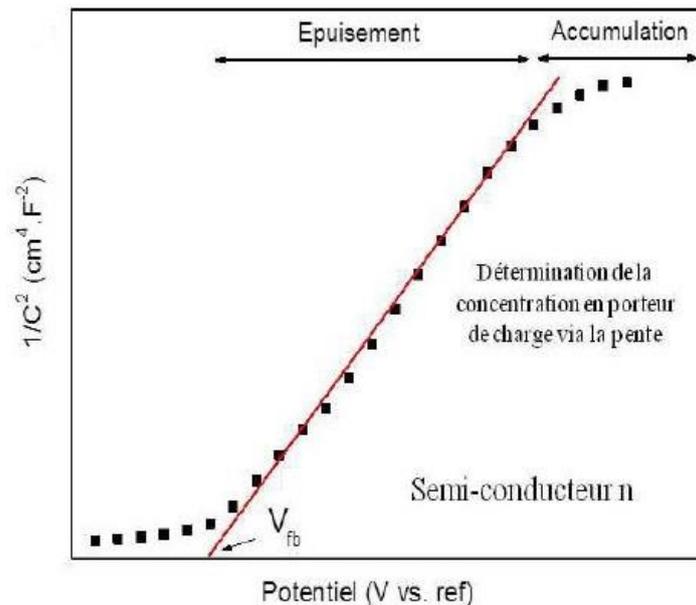


Figure II-22 : Tracé caractéristique de Mott-Schottky pour un semi-conducteur de type n.

## 4. Photocatalyse

### a. Principe de l'expérience

Le but de l'expérience est de vérifier dans un premier temps l'effet photocatalytique apporté par l'oxyde de zinc à la surface de l'échantillon. Dans un deuxième temps, il s'agit d'évaluer la

durabilité de cette propriété après une sollicitation mécanique équivalente à celle d'un contact de préhension avec un doigt humain lors de la saisie d'objets cylindriques.

Pour cela, j'ai étudié l'action de décoloration du revêtement sur un colorant modèle : le bleu de méthylène (abrégié BM, en poudre, Sigma-Aldrich : chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénouthiazin-5-ium) via des mesures d'absorbance (spectrophotométrie) à intervalles réguliers (toutes les trente minutes) pendant une durée totale de quatre heures. Les courbes obtenues permettent d'évaluer des constantes de vitesse et de dégradation qui caractérisent la propriété photocatalytique du revêtement. L'utilisation du bleu de méthylène permet d'obtenir une expérience plus simple et reproductible pour vérifier l'efficacité du revêtement à dégrader les polluants se déposant en surface. Ces tests de décoloration ont été réalisés sur des échantillons de type « plaque ».

Nous avons également cherché à vérifier que notre système suivait une loi d'ordre apparent 1 comme pour la majorité des cas de photo-dégradation à de faibles concentrations en espèce organiques à dégrader (inférieures à  $10^{-3}$  mol/L) [245–247]. Dans ce cas, la vitesse de réaction  $r$  vérifie l'équation suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app} \quad \text{Éq II-11}$$

Où la vitesse de réaction  $r$  en mg/(L.min),  $k_{app}$  la constante cinétique apparente en  $\text{min}^{-1}$  et  $C$  la concentration en colorant (en mg/L).

La résolution de l'équation ci-dessus nous permet de vérifier aisément via un tracé graphique l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1. En effet, en posant comme condition initiale la concentration  $C_0$  au temps  $t_0$ , on obtient :

$$C = C_0 e^{-k_{app}t} \Rightarrow \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app}t \quad \text{Éq II-12}$$

Il suffit alors de tracer  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = f(t)$  (avec  $t$  ici exprimé en minutes) et de vérifier sa linéarité pour confirmer ou non l'hypothèse proposée. Pour obtenir les valeurs de concentration  $C_i$  à un temps  $t_i$  donné, il faut utiliser une courbe d'étalonnage précédemment déterminée.

## b. Matériel utilisé

Pour mener à bien l'étude photocatalytique, nous avons choisi de réaliser la photo-dégradation du colorant par spectrophotométrie à l'aide d'une lampe UV (Vilbert Lourmat VL-6-L, 6 W de longueur d'onde 365 nm). Le matériel nécessaire à cette étude est listé ci-après :

- un carton qui sert de chambre noire pour éviter la pollution lumineuse extérieure (hauteur 30 cm) ;
- des béchers de 150 mL de même diamètre et même hauteur ;
- des pipettes en plastique pour prélever la solution de bleu de méthylène au cours du temps ;
- un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 35 à double faisceau et des cuves en plastique Brand de contenance 2,5 mL.

Un schéma du montage est présenté en Figure II-23.

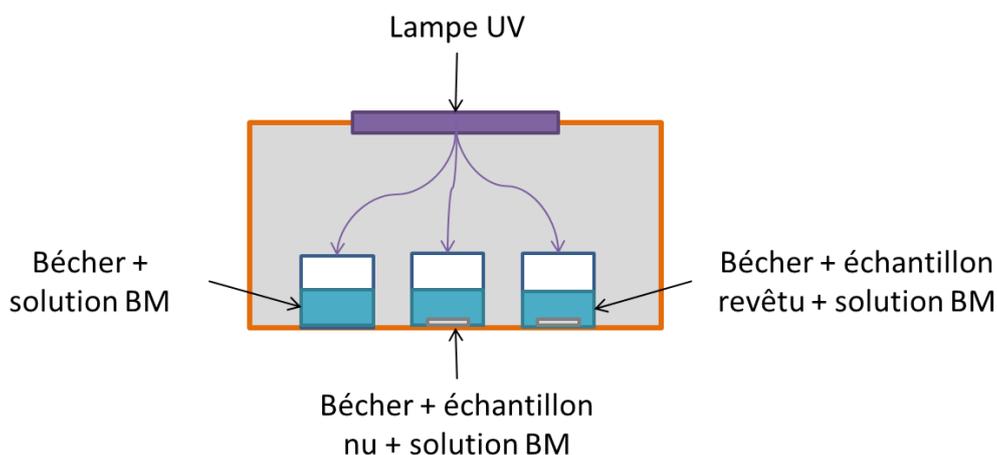


Figure II-23 : Schéma du montage utilisé pour le suivi de décoloration des solutions du bleu de méthylène (BM).

### c. Modélisation de la dégradation de molécules par un photocatalyseur - exemple du bleu de méthylène.

Afin de suivre la dégradation de polluants à l'aide d'un photocatalyseur, l'utilisation de molécules modèles a été préconisée. De nombreux colorants ont été étudiés comme l'*acid red 88*, le *yellow 23* ou encore le bleu de méthylène. Ces colorants sont souvent des molécules azotées.

La modélisation de la dégradation du bleu de méthylène remonte à la publication de Houas et al. [79] en 2001. Les travaux ont ensuite été repris par Wang et al. en 2018 [248]. Dans ces publications, l'identification d'intermédiaires réactionnels via la chromatographie liquide ou gaz à spectrométrie de masse ont permis de remonter à un mécanisme de dégradation du colorant qui est présenté en Figure II-24.

Il en résulte que les radicaux hydroxyles formés par le photocatalyseur (ici du dioxyde de titane supporté sur du graphène) attaquent en priorité l'hétérocycle N-S. Cela conduit ensuite à des oxydations en chaîne pour terminer par une minéralisation.

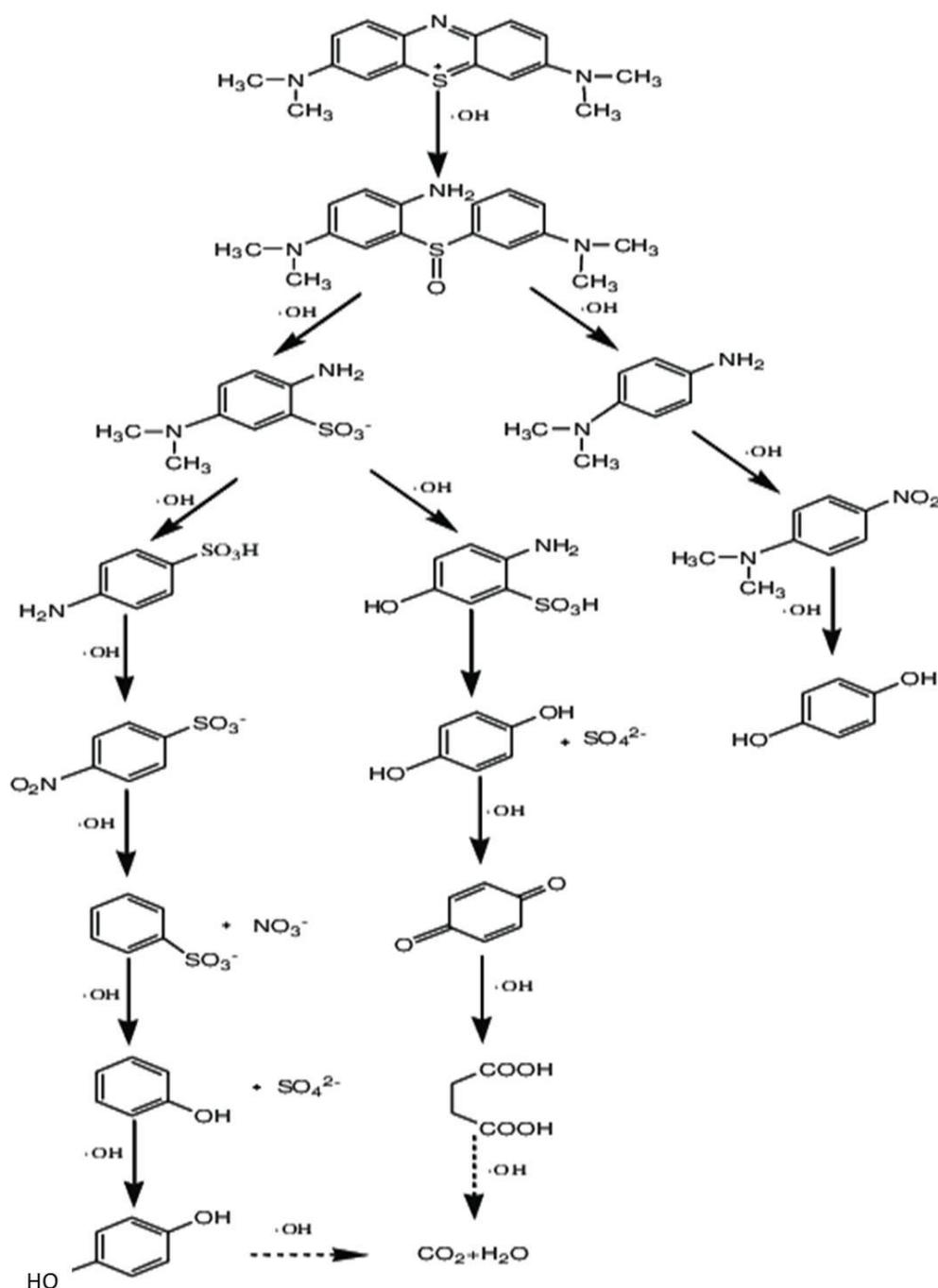


Figure II-24 : Mécanisme complet de dégradation de la molécule bleu de méthylène [248].

#### d. Préparation de la solution mère

La solution mère utilisée a une concentration de 100 mg/L (soit 320  $\mu\text{mol/L}$ ). En pratique, 10 mg de bleu de méthylène (masse théorique) ont été pesés et dilués dans 100 mL d'eau distillée dans une fiole jaugée. Elle est conservée à l'abri de la lumière en enceinte climatique à 20 °C.

À partir de cette solution mère, une solution diluée a pu être obtenue avec une concentration de 2,00 mg/L (masse théorique, soit 6,25  $\mu\text{mol/L}$ ). Un volume de 2 mL de solution mère est donc prélevé à la pipette jaugée et dilué dans une fiole de 100 mL. Tous les tests photocatalytiques ont été réalisés à partir de cette solution diluée.

### e. Préparation de la courbe d'étalonnage

Afin de déduire les concentrations de la solution de bleu de méthylène au cours du temps, il est nécessaire de réaliser une courbe d'étalonnage en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon lc \quad \text{Éq II-13}$$

avec  $A$  absorbance (sans unité),  $\varepsilon$  coefficient d'atténuation molaire de l'entité chimique (ici le bleu de méthylène dans l'eau en  $L/(mol.cm)$ ),  $l$  la longueur du trajet optique parcouru par la lumière (en cm) et  $c$  la concentration de la solution (en mol/L).

La longueur d'onde choisie correspond au maximum d'absorbance du bleu de méthylène. Ce maximum se situe à 664 nm. La droite d'étalonnage obtenue est présentée en Figure II-25.

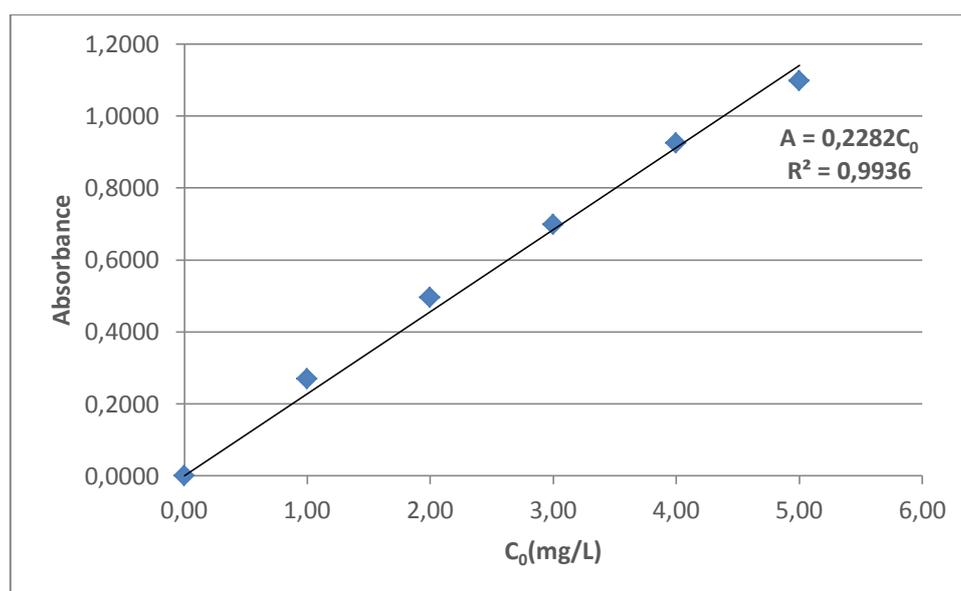


Figure II-25 : Droite d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène (BM) pour des concentrations initiales  $C_0$  de 1,00 mg/L à 5,00 mg/L.

On constate la bonne linéarité ( $R^2 = 0,9936$ ) entre l'absorbance mesurée par le spectrophotomètre et la concentration en bleu de méthylène connue.

### f. Mesure de l'absorbance via le spectrophotomètre

Dans un premier temps, chaque échantillon est placé dans un bécher contenant 10 mL de solution de bleu de méthylène (prélevé à la pipette jaugée) à une concentration de 2,00 mg/L. Un témoin, ne contenant pas d'échantillon dans la solution, permet de vérifier que le colorant seul reste stable au cours du temps sous ultraviolets. Un autre témoin, dont la solution contient un échantillon en acier inoxydable sans revêtement, permet de s'assurer que le substrat nu n'est pas à l'origine de la décoloration (Figure II-23).

L'absorbance initiale de la solution est mesurée au temps noté  $t_0$ . Ces échantillons sont ensuite placés dans le noir pendant trente minutes afin d'atteindre un équilibre d'adsorption-désorption du bleu de méthylène sur la surface revêtue. À l'issue de cet équilibre, nous avons défini un temps initial noté  $t'_0 = 0$ , ainsi qu'une absorbance initiale  $A'_0$  afin d'établir des courbes normalisées d'absorbance en fonction du temps.

Le suivi de l'absorbance en fonction du temps débute dès l'activation de la lampe UV. Comme évoqué précédemment, le suivi de décoloration a lieu durant quatre heures et on prélève toutes les trente minutes lampe éteinte. Une photo de l'expérience se trouve en Figure II-26.



Figure II-26 : Photo d'illustration de la manipulation de suivi de dégradation du colorant en fonction du temps. Le prélèvement vient d'être fait et est placé dans les cuves à gauche sur la photo.

## 5. Essai tribologique

Le test est réalisé à l'aide de la plateforme de test mécanique UMT Tribolab Bruker disponible au LAMIH (Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines – UMR CNRS 8201).

Des échantillons de type « plaque » ont été testés avec un frotteur spécifique composé d'un cœur en ABS et d'une peau en silicone de réplique Microset<sup>®</sup> 202 (Figure II-27). La surface de contact frotteur-échantillon est de 10 x 13 mm. Le contact est de type plan-plan.



Figure II-27 : Photo d'un frotteur utilisé pour les essais tribologiques.

Le choix d'un frotteur personnalisé permet de s'approcher des sollicitations d'un doigt humain. Cette approche est minimaliste car elle ne tient pas compte de paramètres tels que l'hydratation de la peau naturelle et de sa texture spécifique. Ces problématiques sont détaillées dans la partie bibliographique de ce manuscrit.

Le cœur en ABS (Acrylonitrile Butadiène Styène) a été fabriqué par impression 3D à l'AIP (Atelier Inter-universitaire de Productique) de l'UPHF. Cette solution facile d'accès permet d'apporter la rigidité nécessaire au frotteur même si les propriétés mécaniques sont loin d'être égales à celle d'un os humain dont la structure est complexe. Quelques données sont disponibles dans le Tableau II-8.

Matériau	ABS	Os de phalange	Doigt
Module d'Young (GPa)	1,9-2,0 [249]	18,6 [250]	10-30x10 <sup>-3</sup> [207]
Dureté Vickers	5,6-15,3 [251]	30-35 [252]	

Tableau II-8 : Module d'Young et dureté Vickers de l'ABS comparés à un os de phalange et un doigt.

Concernant l'utilisation d'une silicone pour simuler la peau, ce choix a été guidé par la publication de Dąbrowska et al. [206] qui répertorie différentes solutions en fonction des applications de substitut de peau humaine. Dans cette revue, il est indiqué que ce matériau est un très bon candidat pour des essais tribologiques [215,253].

Les avantages de la résine silicone de réplication utilisée pour le frotteur sont son faible retrait (inférieur à 0,1 %) et sa rapidité de prise [254]. Un moule a alors été réalisé pour permettre d'épouser la forme du cœur en ABS.

Les tests ont été réalisés sous un effort normal de 5 N, une longueur de glissement 20 mm et une vitesse de 10 mm/s pendant 100 cycles (aller-retour).

L'effort choisi est basé sur une publication de Kargov et al. [221]. Dans cette étude, la force de préhension de chacun des doigts et de l'ensemble de la main de huit sujets est relevée pour chacun des doigts sur une bouteille de 57 mm durant un effort de vingt secondes. Ici, le but était de comparer l'effort entre une main et une prothèse. L'effort maximum dans la main est de 3,8 N et l'effort maximum au bout des doigts est de 6,3 N. Notre essai est donc représentatif d'un effort réalisé par une main humaine lors de la saisie d'une barre cylindrique.

La zone supérieure de l'échantillon est non affectée par l'essai. C'est également dans cette zone que l'échantillon testé est maintenu sur le tribomètre (Figure II-28).

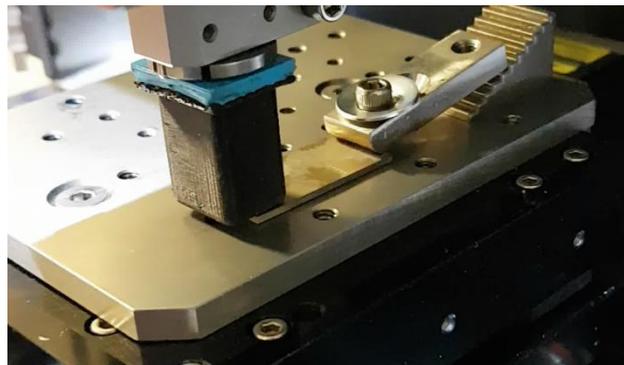


Figure II-28 : Montage de l'essai d'usure.

## Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter le protocole permettant de mener à bien la synthèse de nano-aiguilles d'oxyde de zinc sur un support en acier inoxydable, ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour caractériser le revêtement et ses propriétés induites. Nous avons également évoqué l'aspect durabilité du revêtement en définissant le test tribologique.

De nombreuses collaborations avec différentes entités dans des domaines variés comme la biologie, la photo-électrochimie, l'analyse de surface, l'analyse chimique soulignent la pluridisciplinarité de ce sujet de thèse. De plus, un nombre conséquent d'échantillons ont été préparés pour mener à bien le projet et plus d'une trentaine de lots d'en moyenne huit échantillons ont été préparés.

Dans le chapitre suivant, nous allons revenir sur les points d'amélioration qui ont été apportés dans la synthèse du revêtement décrit dans ce chapitre deux. Nous allons ensuite caractériser morphologiquement le revêtement pour enfin présenter les propriétés qui découlent de la structuration désirée.

**Chapitre 3 :**  
**Étude du revêtement nanostructuré**  
**d'oxyde de zinc**

## Table des matières

Introduction .....	95
I. Optimisations apportées au protocole de synthèse .....	96
1. Nombre de dépôts de germes.....	96
2. Temps de séjour dans le bain de croissance .....	99
a. Diamètre moyen des aiguilles en fonction du temps de séjour .....	100
b. Évolution de la mouillabilité en fonction du temps de séjour .....	101
II. Caractérisations structurales du revêtement .....	102
1. Détermination de l'épaisseur des couches de revêtement déposées .....	102
2. Étude des paramètres de rugosité .....	102
3. Analyse des espèces chimiques en présence par voie XPS.....	104
III. Propriétés associées.....	108
1. Effet antibactérien .....	108
2. Mouillabilité.....	110
a. Influence de l'orientation.....	110
b. Influence de l'ODS.....	111
3. Effet photocatalytique .....	113
a. Propriétés photo-électrochimiques de l'oxyde de zinc seul.....	113
b. Effet de l'ODS .....	117
c. Étude de l'effet photocatalytique : dégradation du bleu de méthylène .....	120
4. Discussion sur l'effet autonettoyant .....	122
Conclusion.....	125

## Introduction

Cette partie est dédiée à la caractérisation du revêtement de nano-aiguilles d'oxyde de zinc déposé sur un substrat en acier inoxydable selon le protocole optimisé et déjà défini au chapitre précédent.

Dans un premier temps, nous reviendrons justement sur les optimisations apportées lors de l'élaboration du protocole de synthèse. Ces optimisations concernent essentiellement les étapes de germination et de croissance, bien que l'ensemble du protocole ait été revu par rapport aux précédents travaux du laboratoire pour s'adapter au mieux aux spécificités du substrat inox (problèmes d'accroche notamment).

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à la structure du revêtement avec notamment la mesure de son épaisseur ainsi que la caractérisation de son état de surface mais également de la morphologie des aiguilles.

Dans un troisième temps, nous aborderons les propriétés associées au revêtement comme son hydrophobicité, son efficacité photocatalytique ainsi que l'effet antibactérien induits par l'oxyde de zinc sous forme d'aiguilles.

Ces propriétés vont être comparées dans le chapitre suivant à celles obtenues après usure du revêtement avec un dispositif adapté à nos applications comme décrit dans le chapitre 2 Matériel et Méthodes.

## I. Optimisations apportées au protocole de synthèse

Les étapes de dépôt et de croissance mises en avant ont été plus particulièrement étudiées au cours de cette thèse. Le procédé décrit par le schéma Figure III-1 (déjà présenté en Figure II-1 chapitre 2) a été systématiquement respecté. Un travail préliminaire conséquent a été nécessaire afin d'améliorer la reproductibilité du protocole de synthèse des nano-aiguilles d'oxyde de zinc. Au niveau de l'ensemencement, le nombre de dépôts de germes (x dans le schéma Figure III-1) a été optimisé (bon recouvrement sur la surface). Concernant la croissance des aiguilles, le paramètre étudié dans ce manuscrit est le temps (y) de séjour dans le bain de croissance. Certaines caractérisations ont été réalisées à différentes étapes du procédé (germination, croissance sans et avec ODS).

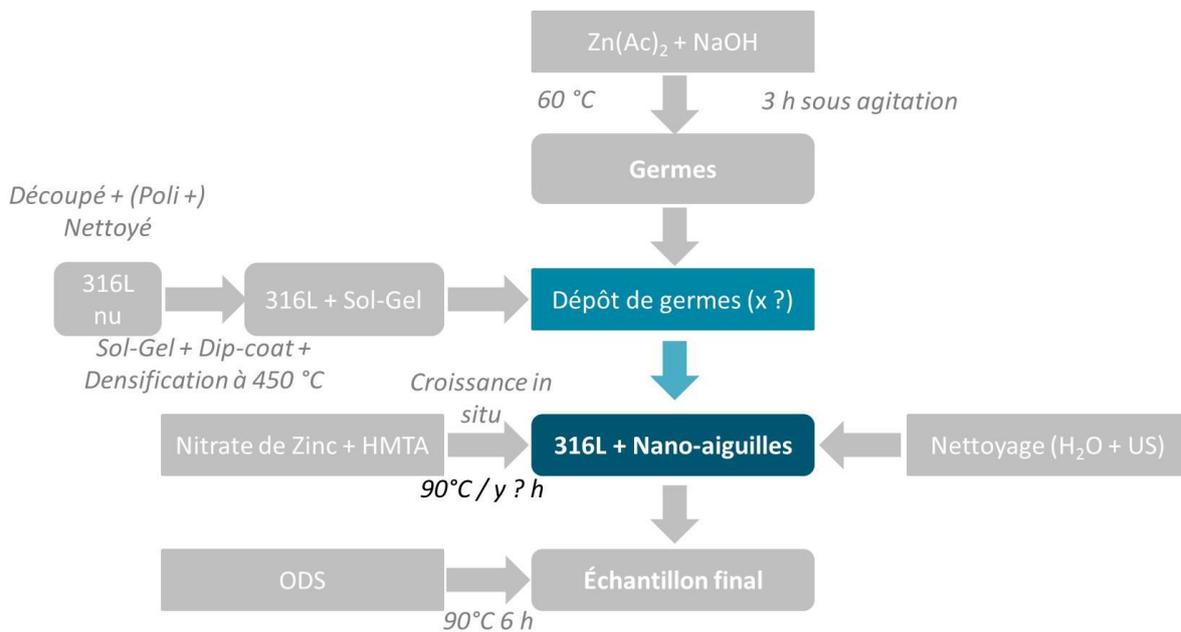


Figure III-1 : Schéma du procédé de préparation du revêtement mettant en lumière les étapes qui ont été optimisées.

### 1. Nombre de dépôts de germes

Dans un premier temps, il était nécessaire d'optimiser l'étape de recouvrement de la surface par les germes, étape indispensable pour faire croître une population en nano-aiguilles la plus dense possible (effet tapis de Fakir recherché).

Dans le protocole final, j'ai limité le nombre de cycles de dépôts de germes à deux (cf chapitre Matériel et méthodes), à savoir inférieur aux nombres de cycles utilisés précédemment au LMCPA pour des matériaux textiles [186], ou des matériaux dédiés à l'antifouling comme l'aluminium peint [255].

Afin de justifier ce choix expérimental, nous avons comparé la quantité de zinc déposée sur la surface pour différents nombres de cycles appliqués. Ces analyses ont été réalisées sur des échantillons de type « pion » à l'aide d'une sonde EDS.

La Figure III-2 présente la répartition du zinc à la surface de nos échantillons en fonction du nombre de dépôts. En première approche, il est aisé de constater que la répartition de cette espèce

est moins homogène après trois et quatre dépôts, ce qui n'est pas souhaitable. Après un unique dépôt, la quantité détectée de zinc est visiblement plus faible. En conséquence, la densité de population en germes est trop faible pour favoriser une croissance perpendiculairement à la surface au profit d'une croissance non orientée. Les aiguilles vont alors majoritairement adopter une structure d'oursin, comme le montre la Figure III-3.

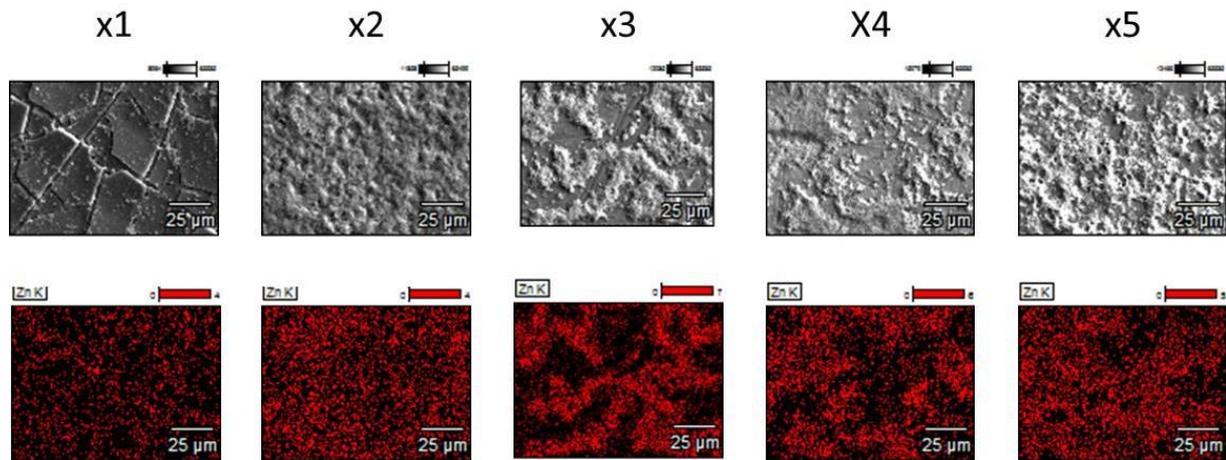


Figure III-2 : Cartographies du zinc et micrographie associée obtenues pour des échantillons en fonction du nombre de dépôts réalisés. Le nombre de dépôt est indiqué au dessus. Le grossissement est ici fixé à 1000.

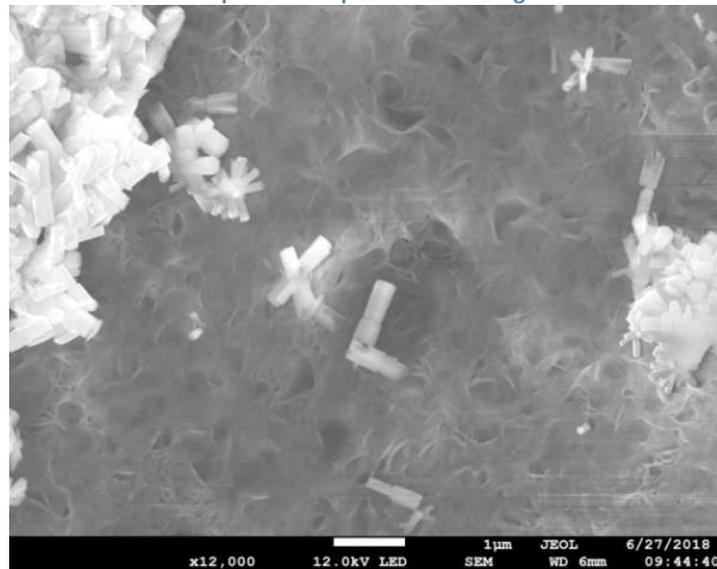


Figure III-3 : Morphologie des aiguilles adoptées dans le cas d'une mauvaise répartition des germes à la surface des échantillons.

L'observation des échantillons au microscope électronique à balayage montre un phénomène de croûtage à la surface dans le cas d'un excès en germes à la surface des échantillons. Cette surépaisseur de zinc entraîne un problème d'adhérence au substrat, présentant de fait un risque d'écaillage après croissance des nano-aiguilles, comme présenté par la Figure III-4, après cinq dépôts de germes.

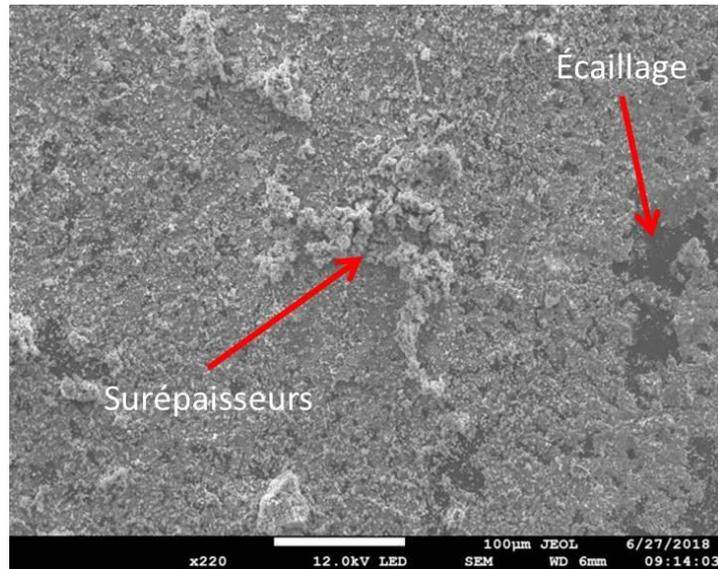


Figure III-4 : Micrographie MEB de la surface d'un échantillon de type « pion » après une croissance de huit heures et cinq dépôts de germes.

Par ailleurs, ces surépaisseurs peuvent provoquer une croissance en oursins comme le montre la Figure III-5.

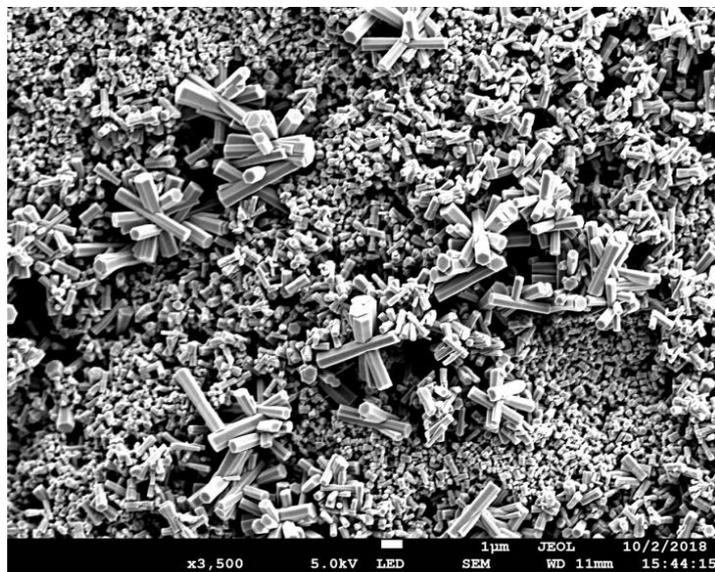


Figure III-5 : Croissance des aiguilles après un temps de séjour dans le bain de croissance de huit heures et cinq dépôts de germes.

La Figure III-6 présente les états de surface en fonction du nombre de cycles de dépôt de germes. Outre le fait que ces micrographies confirment le manque d'homogénéité de la distribution de germes à la surface au-delà de deux dépôts, ces photos montrent également la présence de fissuration sur certains échantillons (Figure III-2). Cette fissuration a uniquement été observée sur des échantillons de type « pion », pour lequel la méthode de trempage (surface étudiée en position horizontale cf partie I.2. chapitre 2) a probablement provoqué une surépaisseur de sol-gel et de fait une fissuration lors de la densification. Cette problématique n'a pas été observée sur les échantillons « plaque » toujours trempés verticalement. Ce taux de craquelure ne conditionne pas l'homogénéité du dépôt des germes.

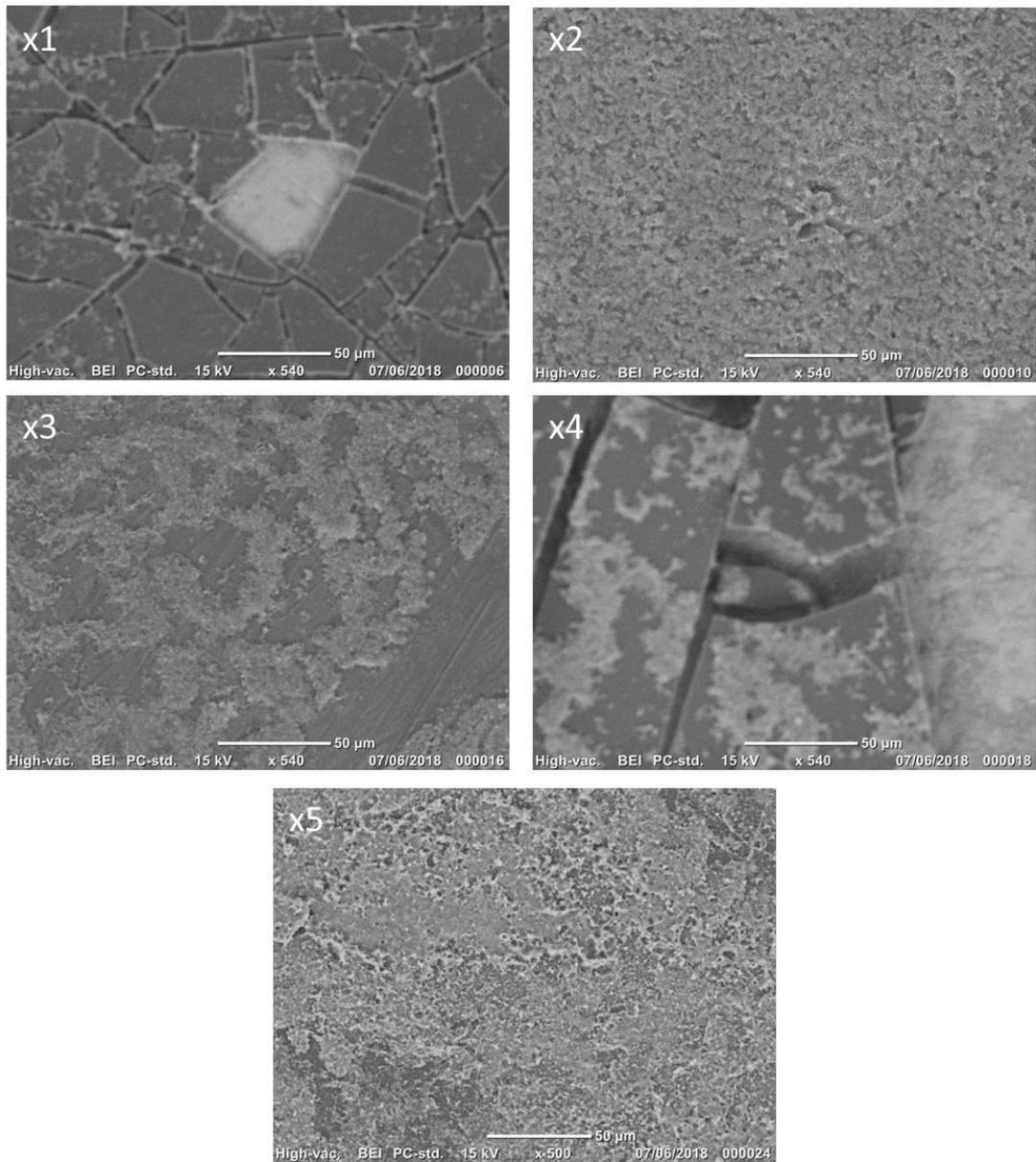


Figure III-6 : Micrographies MEB d'échantillons après un nombre de dépôts fixé. Le nombre de dépôts est indiqué en haut à gauche de chacune des micrographies. Le grossissement utilisé ici est 540.

## 2. Temps de séjour dans le bain de croissance

Les deux paramètres essentiels de croissance sont la concentration des réactifs et le temps. Le premier paramètre n'a pas fait l'objet d'une étude dans cette thèse puisque il a été optimisé dans le cadre de la thèse de Ali Alshehri [256]. L'autre paramètre, le temps de séjour dans le bain de croissance, a été investigué. L'objectif était de déterminer le temps optimal pour obtenir des aiguilles les plus denses, les plus hautes et les plus verticales possibles. Le diamètre est également impliqué dans l'effet tapis de Fakir désiré. Par exemple, dans les travaux de Ghannam et al. [257], la propriété superhydrophobe n'est observée qu'au-delà d'un diamètre minimum à densité d'aiguilles constante, comme montré sur la Figure III-7.



Figure III-7 : Effet de la densité d'aiguilles en fonction notamment de leur diamètre d'après Ghannam et al. [257]

Pour cela, la taille ainsi que l'organisation des aiguilles ont été étudiées et comparées pour trois échantillons pour des temps de séjour dans le bain de croissance de 4, 8 et 24 heures, à raison de quatre mesures de taille par échantillon, soit douze points. Les échantillons « plaque » ont été choisis pour cette étude comparative pour se placer dans le cas d'une rugosité standard au plus proche des qualités industrielles usuelles, en plus d'une meilleure qualité finale. D'autre part, cette qualité de finition se prête bien à l'accroche de la pré-couche de gel de silice dont le rôle est d'assister chimiquement la fixation des germes lors de l'étape d'ensemencement. Sans cette couche sol-gel, l'adhérence des germes est plus difficile. En effet, un simple frottement au doigt à sec et/ou un rinçage à l'eau distillée après séjour dans le bain de croissance entraîne l'élimination quasi-complète du revêtement de nano-aiguilles.

#### a. Diamètre moyen des aiguilles en fonction du temps de séjour

La Figure III-8 présente le diamètre moyen des nano-aiguilles en fonction du temps de séjour dans le bain. Le diamètre moyen est deux fois plus important pour les échantillons après un temps de séjour de 24 heures comparativement aux échantillons 4 et 8 heures. Nous n'avons cependant pas de précision sur la hauteur des aiguilles.

En outre, en analysant l'aspect morphologique des aiguilles après les différents temps de séjour, on remarque que les aiguilles sont majoritairement bien alignées perpendiculairement à la surface, même pour le temps le plus court (cf micrographies présentées en Figure III-9). La croissance garde l'orientation privilégiée des aiguilles, à condition que les germes aient été initialement déposés de façon uniforme (voir micrographie en Figure III-2).

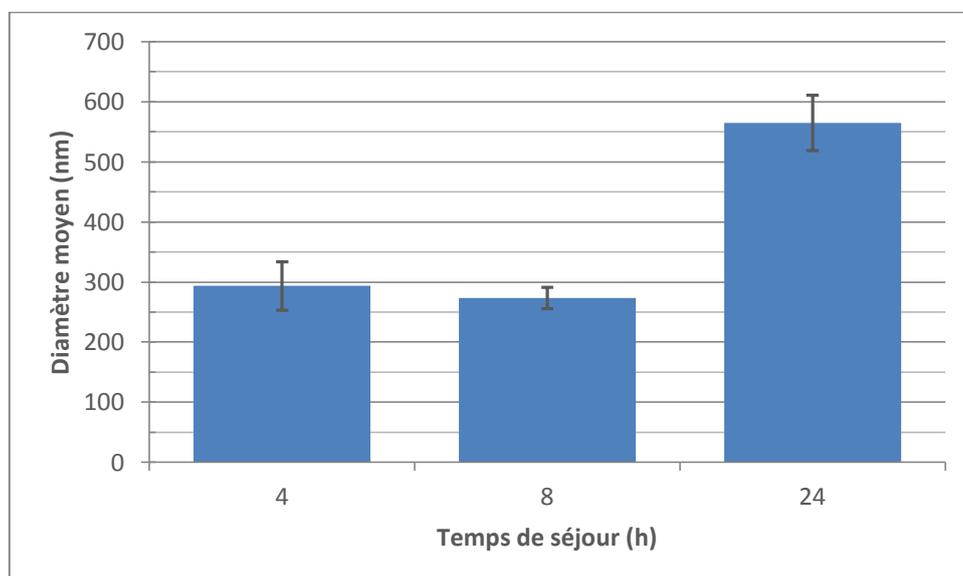


Figure III-8 : Diamètre moyen des nano-aiguilles d'oxyde de zinc en fonction du temps de séjour dans le bain considéré.

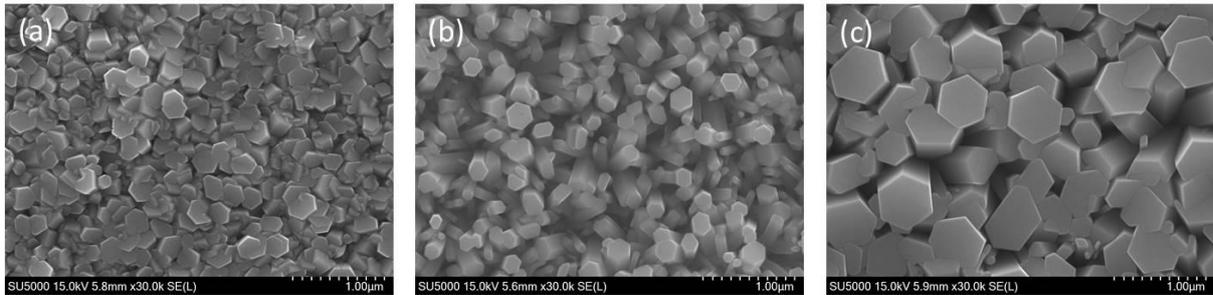


Figure III-9 : Micrographies MEB des nano-aiguilles d'oxyde de zinc après différents temps de séjour dans le bain de croissance. (a), (b) et (c) correspondent respectivement à 4, 8 et 24 heures.

Le diamètre moyen ne semble pas suivre une évolution continue entre quatre et huit heures de temps de séjour, ce qui suggère que la croissance se fait en priorité en hauteur dans un premier temps puis en largeur dans un second temps. On peut attribuer ces deux étapes à l'appauvrissement de la solution du bain de croissance en HMTA permettant une croissance épitaxiale (décrite au chapitre 1 partie IV.3.b.). La croissance n'étant plus dirigée, elle se poursuit alors dans le sens de la largeur. Plus le temps de séjour est long, plus il favorise la croissance en largeur des aiguilles.

### b. Évolution de la mouillabilité en fonction du temps de séjour

La Figure III-10 décrit l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps de séjour considéré. On constate une augmentation de cet angle en fonction du temps, qui peut être attribuée à la morphologie des aiguilles [257]. Un temps de séjour de quatre heures ne permet pas de modifier l'angle de contact et la hauteur des nano-aiguilles ne permet pas d'avoir l'effet tapis de Fakir. La goutte est en contact avec le substrat (cas (a) Figure III-7). Après huit heures, les aiguilles ont atteint une taille critique qui correspond au comportement effet de Fakir décrit par le modèle de Cassie-Baxter (cas (c) Figure III-7).

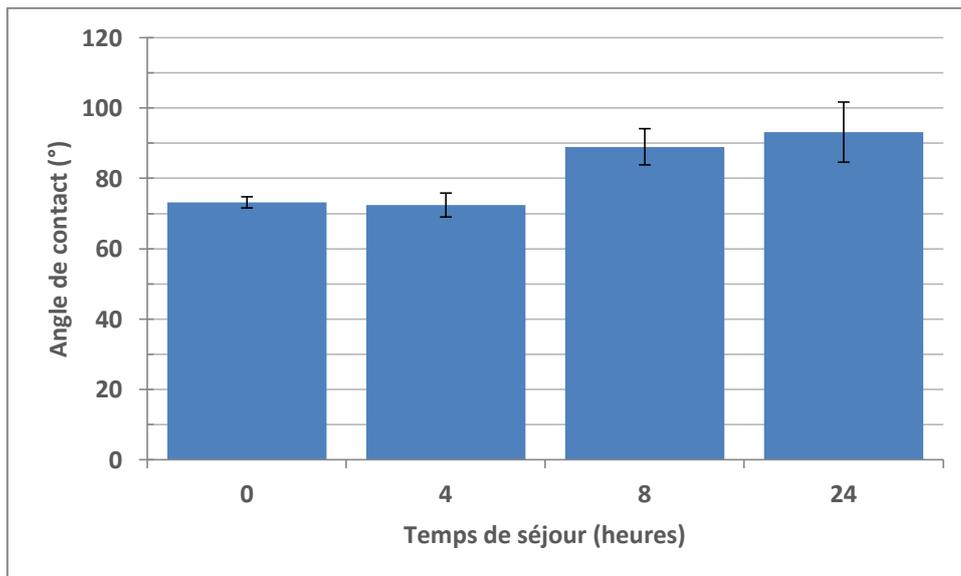


Figure III-10 : Évolution de l'angle de contact mesuré en fonction du temps de séjour considéré pour des échantillon sans ODS. Le temps identifié comme 0 correspond à l'échantillon nu.

Entre 8h et 24h l'augmentation est moins importante. Cela ne résulte que de l'augmentation du diamètre des aiguilles, réduisant ainsi la quantité d'air piégée entre les aiguilles.

## II. Caractérisations structurales du revêtement

### 1. Détermination de l'épaisseur des couches de revêtement déposées

Afin de caractériser les couches successives de notre revêtement, nous avons utilisé deux techniques. La première, **l'ellipsométrie spectroscopique**, non destructive, est une technique optique de caractérisation et d'analyse de surface, fondée sur le changement d'état de polarisation de la lumière, par réflexion de celle-ci sur la surface plane d'un échantillon. Les résultats ne sont pas présentés dans ce manuscrit car cette technique s'est avérée peu adaptée à l'hétérogénéité observée à la surface de nos échantillons. La seconde, destructive, à l'aide d'une sonde ionique focalisée dite **FIB (Focused Ion Beam)** pour créer des coupes transversales très précises de l'échantillon en vue d'une imagerie ultérieure.

La micrographie présentée en Figure III-11 représente la coupe FIB d'un échantillon représentatif des revêtements nanostructurés d'oxyde de zinc obtenus pour des temps de séjour supérieurs à 24 heures (sans traitement ODS). Cette analyse montre une première couche d'environ 1 micron, associée à la pré-couche de gel de silice déposée et une couche d'aiguilles d'oxyde de zinc de même épaisseur, ce qui correspond à un rapport hauteur sur diamètre d'aiguille de l'ordre de 1,7. La couche de silice est très régulière et uniforme alors que la couche d'oxyde de zinc présente un relief très marqué, constitué de cristallites plus ou moins distants les uns des autres.

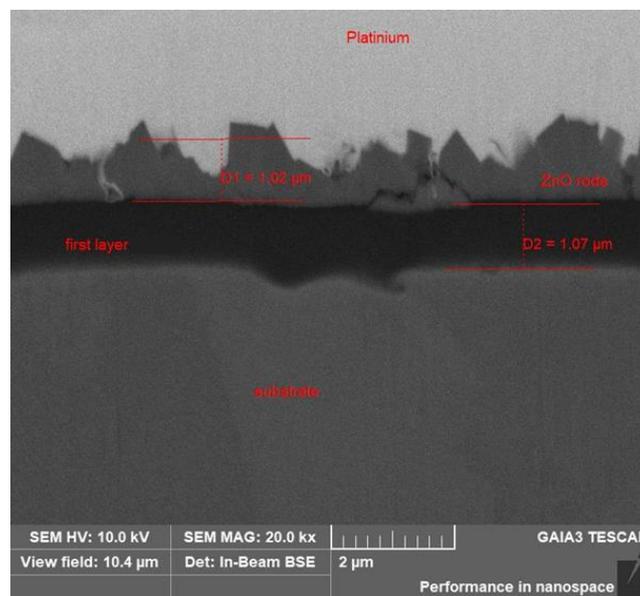


Figure III-11 : Micrographie réalisée au microscope électronique à balayage équipé d'une sonde FIB.

### 2. Étude des paramètres de rugosité

Les paramètres de rugosité de la surface ont été étudiés pour quatre échantillons de type « plaque » : deux échantillons temps de séjour 24 h sans ODS et deux échantillons temps de séjour 24 h avec ODS, ainsi que pour un échantillon nu servant de référence (15 mesures par échantillon). L'objectif de cette étude est de quantifier une variation de la rugosité entre l'état initial et l'état revêtu. Par ailleurs, nous voulions aussi vérifier si la rugosité est, ou non, modifiée par le dépôt d'un film mince d'ODS à la surface du revêtement d'oxyde de zinc.

Il est à signaler que des problèmes de reproductibilité entre les échantillons indépendamment du protocole suivi rigoureusement ont entravé la possibilité de faire une analyse statistique à grande échelle des paramètres de rugosité. Des échantillons du même bain de croissance peuvent alors présenter des variations de structure dont l'origine n'a pas pu être expliquée. Il ne nous est alors uniquement possible d'observer des tendances entre les échantillons.

La Figure III-12 (a) présente les résultats obtenus pour le paramètre de surface  $S_a$  pour les trois familles d'échantillons. Ce paramètre augmente avec l'ajout du revêtement et est liée aux variations de la hauteur des nanorods (« rugosité »). La Figure III-12 (b) montre les résultats obtenus pour le paramètre  $S_z$  sur les trois familles d'échantillons.

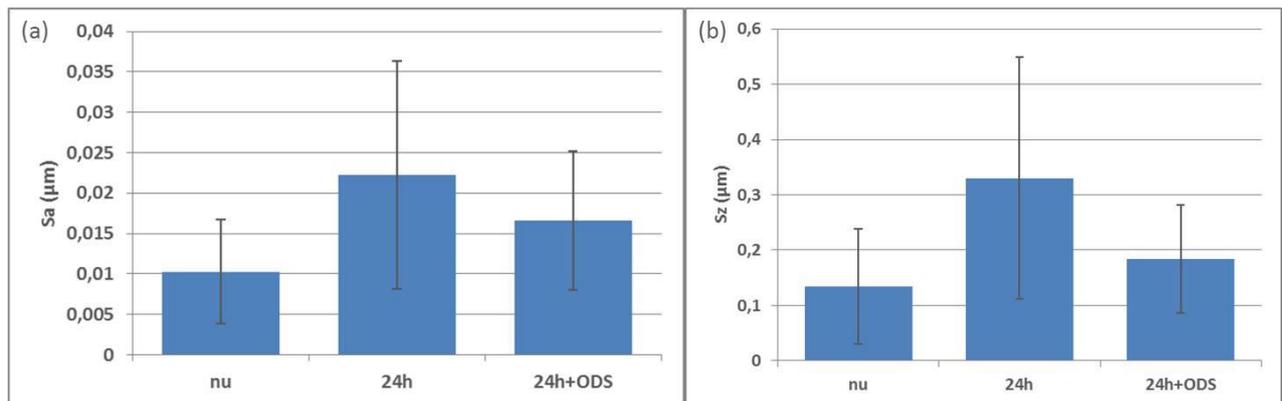


Figure III-12 : Paramètres  $S_a$  (a) et  $S_z$  (b) pour un échantillon nu, deux échantillons après un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h et deux échantillons après un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h avec ODS.

La valeur de  $S_a$  et ses variations sont beaucoup plus faibles avec l'ajout d'ODS. Cela est sans doute dû à un effet de comblement entre les aiguilles.

Il est à noter que la valeur maximale de  $S_z$  mesurée est de l'ordre de  $0,3 \mu\text{m}$ , ce qui correspond à  $1/3$  de la valeur d'épaisseur obtenue à l'aide de la sonde FIB. Cela est lié aux limites de résolution de la méthode interférométrique qui ne permet pas d'atteindre le bas des aiguilles.

Il faut par ailleurs relativiser ces variations de rugosité car elles sont du même ordre de grandeur que les résolutions latérale optique ( $0,33 \mu\text{m}$ ) et verticale ( $0,01 \mu\text{m}$ ). Les variations de rugosité sont peu importantes entre les échantillons, mais permettent de mettre en évidence un effet de la structure sur cette propriété topologique.

Des halos circulaires apparaissent sur le sommet de nombreuses aiguilles (Figure III-13 (b)). Nous supposons qu'ils résultent du séchage de microgouttelettes d'ODS lors de son dépôt. En effet, ces halos ne sont pas présents sur les échantillons sans ODS (Figure III-13 (a)).

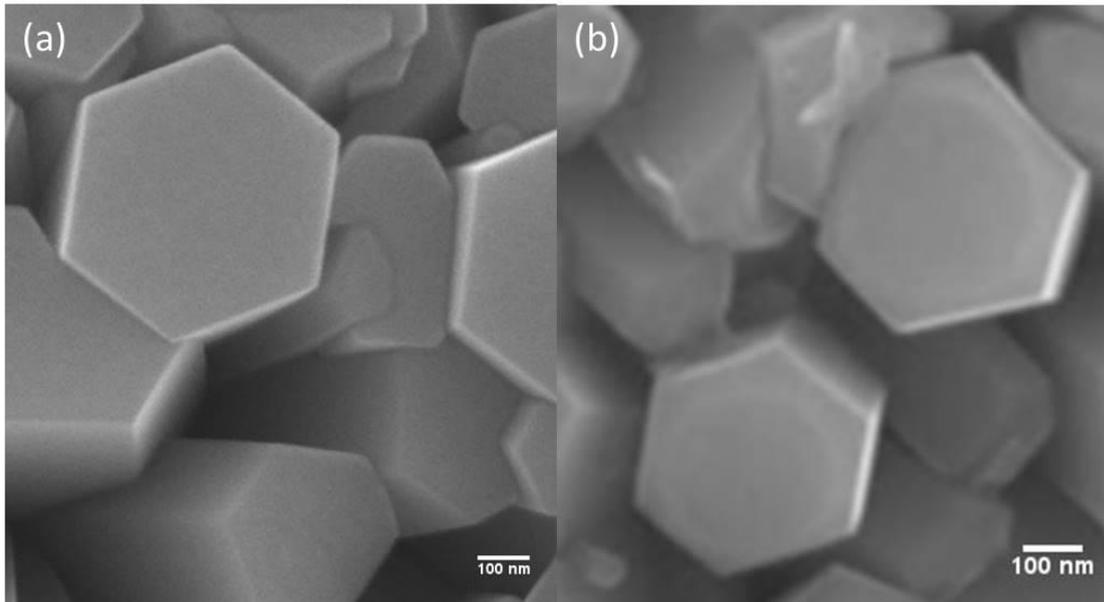


Figure III-13 : Micrographie MEB d'un échantillon après un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h sans ODS (a) et avec ODS (b).

### 3. Analyse des espèces chimiques en présence par voie XPS

Via l'analyse XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), nous avons cherché à déterminer la nature des espèces chimiques à chaque étape du procédé : après dépôt de germes, après croissance (ici le temps de séjour est fixé à huit heures) puis après dépôt en phase vapeur d'ODS. La détermination des espèces en présence a été possible notamment par l'utilisation de la base de données NIST XPS [258] et le *Handbook of X-ray Electron Spectroscopy* [259]. Nous n'allons présenter ici que les parties de spectres les plus pertinentes (O 1s, Zn 2p<sub>3/2</sub> et Si 2p<sub>3/2</sub>).

La Figure III-14 présente la partie du spectre concernant l'orbitale de l'oxygène 1s lors de l'étape de dépôts de germes. Il peut être constaté que l'espèce majoritaire retrouvée ici est l'hydroxyde de zinc, Zn(OH)<sub>2</sub>, caractérisé par une énergie de liaison à 531,28 eV. À ce stade du procédé l'oxyde de zinc n'est pas encore présent. L'action de la soude NaOH sur l'acétate de zinc lors de la synthèse des germes (à déposer ensuite à la surface de nos échantillons) conduit donc principalement à des particules amorphes d'hydroxydes issues de réactions de substitution nucléophile des ligands acétate par les anions hydroxydes. L'espèce SiO<sub>2</sub> est également retrouvée en faible proportion. Ce signal provient de la pré-couche de type sol-gel de silice. Cela montre que la pièce a une couche suffisamment épaisse de germes en surface, en prenant en compte toutefois que la profondeur d'analyse est limitée à 5 nm.

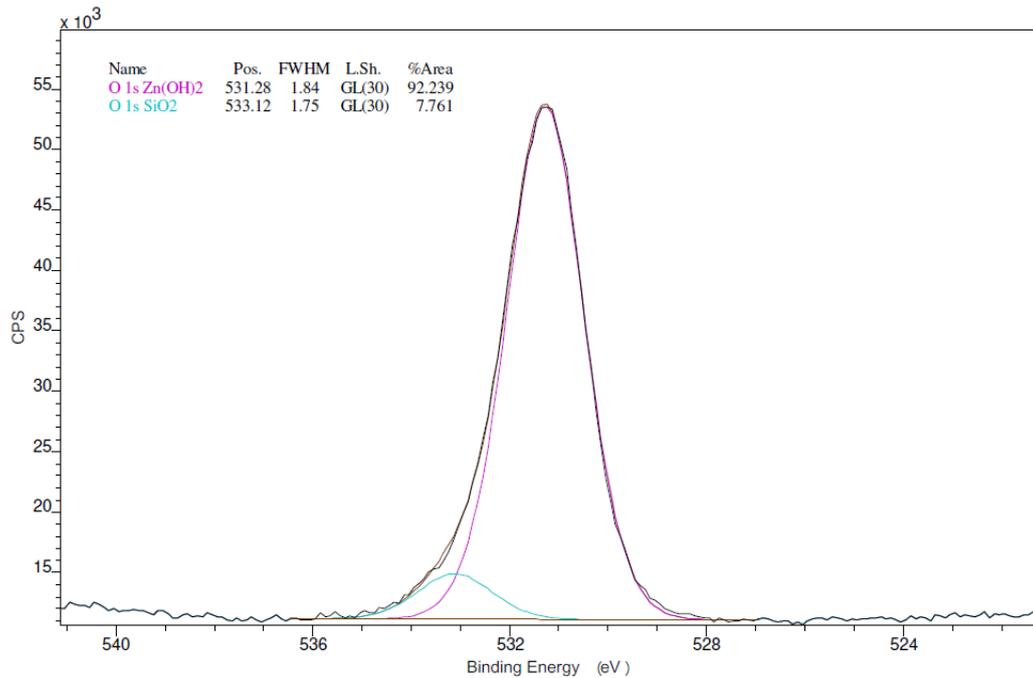


Figure III-14 : Spectre XPS de l'oxygène 1s après dépôts de germes. Sont présentés les pics de l'oxygène présent dans l'espèce Zn(OH)<sub>2</sub> et dans l'espèce SiO<sub>2</sub>.

Les Figure III-15 et Figure III-16 correspondent à l'analyse sur l'échantillon après croissance des nano-aiguilles. La Figure III-15 représente le signal de l'orbitale 1s de l'oxygène. Deux pics peuvent être déconvolués. On retrouve le pic de l'hydroxyde de zinc, minoritaire et un pic supposé d'oxyde de zinc ZnO. Ce dernier ne peut être déterminé uniquement à partir du signal de l'orbitale 2p<sub>3/2</sub> du zinc présenté en Figure III-16. On remarque un pic à 1021,29 eV, or dans la publication de Biesinger et al. [260], il est difficile de différencier le zinc métallique de l'oxyde de zinc uniquement avec cette orbitale puisqu'ils sont respectivement indexés à 1021,4 eV et 1021,7 eV. Il est alors nécessaire de déterminer le paramètre Auger du pic. Il consiste en la somme de l'énergie cinétique des électrons Auger du zinc métallique et de l'énergie de liaison des électrons 2p<sub>3/2</sub> du zinc. Dans la littérature, le paramètre Auger de l'oxyde de zinc est à 2010 eV [261] alors que le zinc métallique a un paramètre Auger de 2013 eV [262]. Après calcul de ce paramètre présenté sur la Figure III-16, le paramètre obtenu est de 2009,84 eV, proche de la valeur de l'oxyde de zinc. Par ailleurs, il est possible que l'extrémité des aiguilles soit encore sous la forme hydroxyde de zinc du fait du mécanisme de croissance d'aiguilles en milieu basique mis en jeu (voir bibliographie). Il est à noter que la profondeur analysée est très inférieure à la taille des aiguilles.

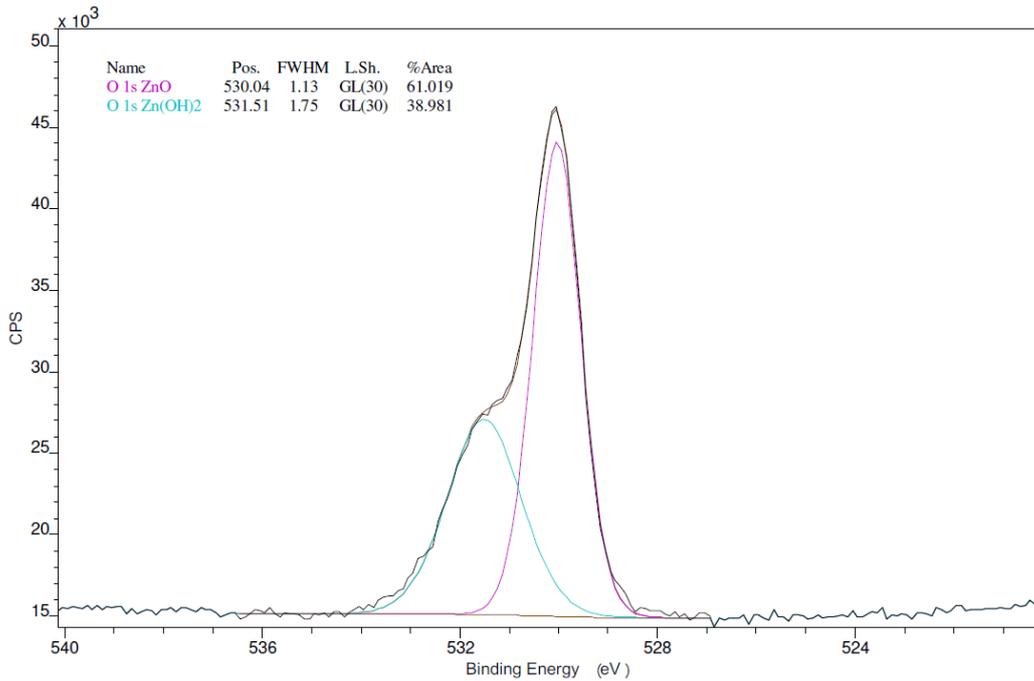


Figure III-15 : Spectre XPS de l'oxygène 1s après croissance. Sont présentés les pics de l'oxygène présent dans l'espèce Zn(OH)<sub>2</sub> et dans l'espèce ZnO.

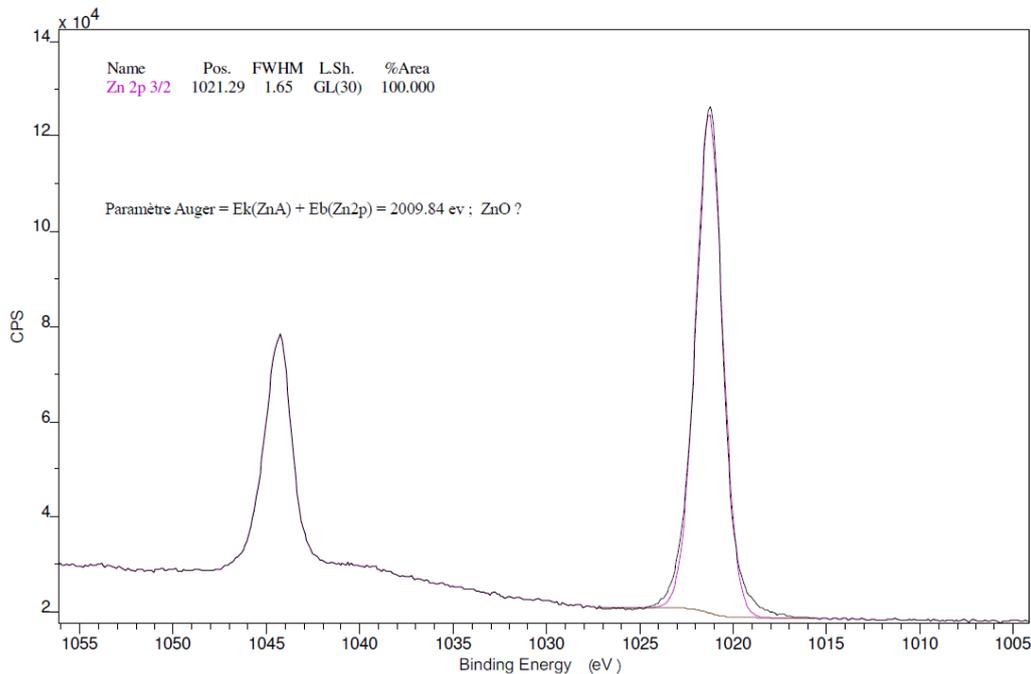


Figure III-16 : Spectre XPS du zinc 2p<sub>3/2</sub> après croissance. Sont présentés le pic du Zn 2p<sub>3/2</sub> et le pic Auger du zinc.

Les Figure III-17 et Figure III-18 concernent l'échantillon après dépôt d'ODS en phase vapeur. La Figure III-17 est la partie du spectre de l'orbitale de l'oxygène 1s. Nous pouvons observer deux pics apparents après déconvolution. Le premier pic à une énergie de liaison de 530,43 eV correspond à l'oxyde de zinc déjà observé précédemment. En revanche, pour le second à 531,87 eV, il est difficile de quantifier la part du signal attribuée d'une part à l'hydroxyde de zinc [263] et d'autre part au silicium sous forme oxydée [264]. L'étude de la partie du spectre Si 2p<sub>3/2</sub>, représenté en Figure III-18 permet de confirmer la présence de siloxane caractéristique de l'ODS [265,266]. Le signal de l'oxyde de zinc n'est pas masqué totalement après dépôt d'ODS, ce qui permet de confirmer que le dépôt a une épaisseur inférieure à 5 nm.

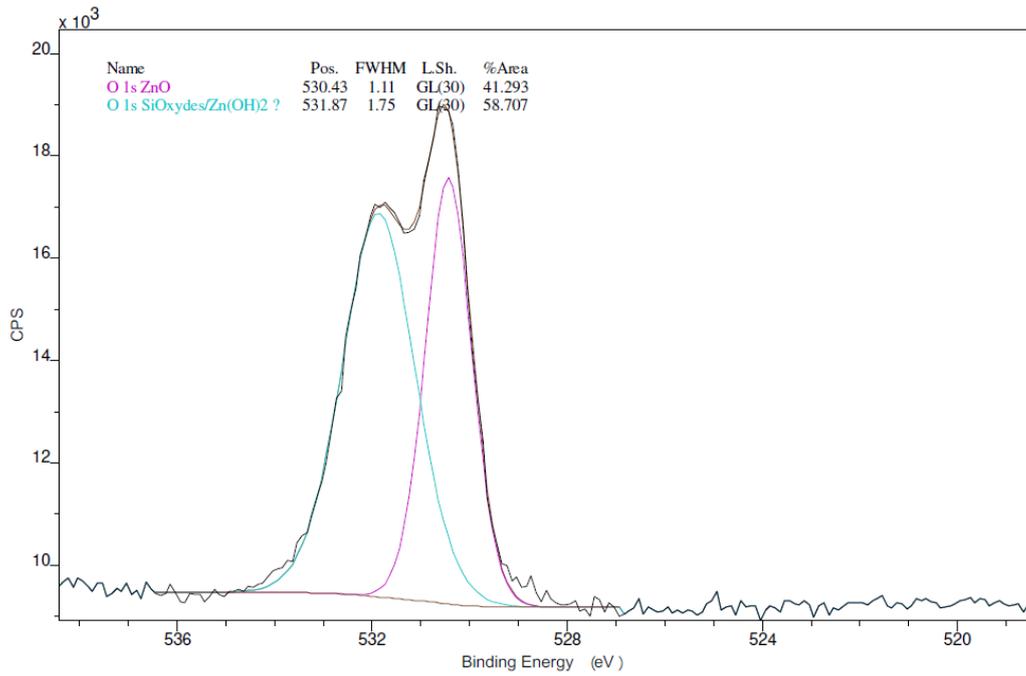


Figure III-17 : Spectre XPS de l'oxygène 1s après dépôt d'ODS. Sont présentés les pics associés à l'oxyde de zinc et aux espèces Si-oxydes.

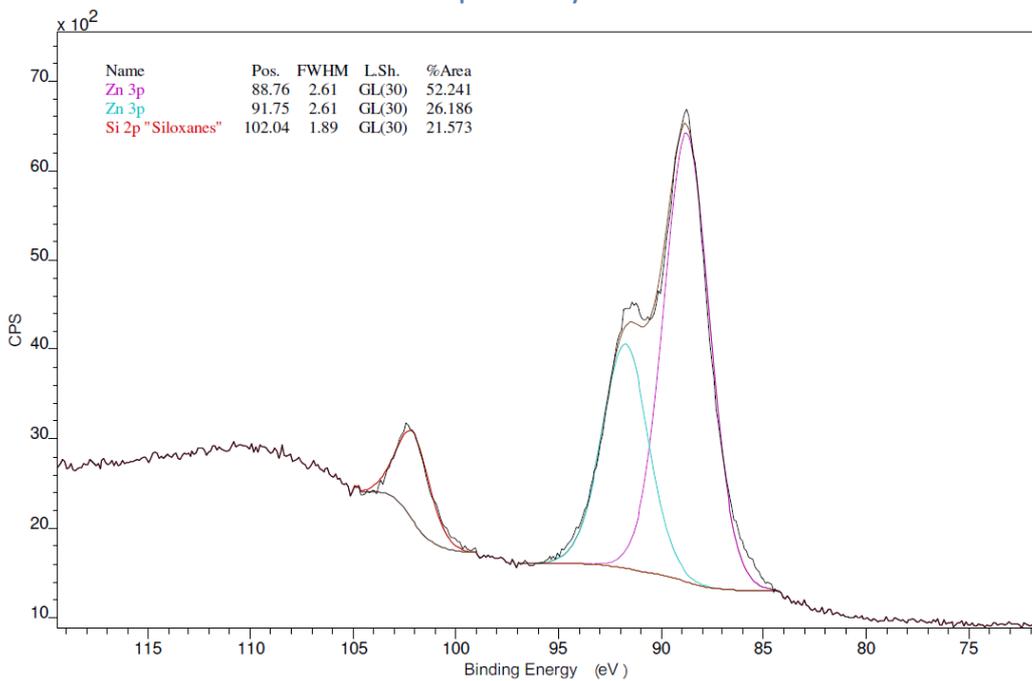


Figure III-18 : Spectre XPS du zinc 3p<sub>3/2</sub> et du silice 2p<sub>3/2</sub> après dépôt d'ODS. Sont représentés deux pics caractérisant la présence de zinc et ceux de la silice intervenant dans les espèces siloxanes.

Pour terminer cette partie, un schéma récapitulatif des différentes espèces en présence ainsi que des épaisseurs de chacune des couches se trouve en Figure III-19.

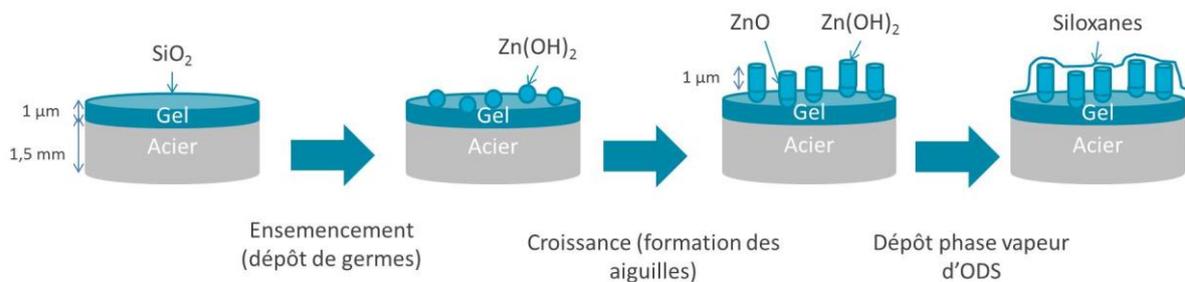


Figure III-19 : Représentation des différentes espèces en présence lors de l'élaboration du revêtement d'après les épaisseurs obtenues en FIB-SEM et les espèces déterminées par XPS

### III. Propriétés associées

Après avoir caractérisé la structure du revêtement, nous allons nous intéresser dans cette partie aux propriétés antibactériennes et autonettoyantes de celui-ci qui résultent des propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zinc et de la structuration en nano-aiguilles.

L'efficacité photo-électrochimique permet de caractériser l'effet semi-conducteur de l'oxyde de zinc qui intervient directement dans les mécanismes de dégradation photocatalytique. L'efficacité autonettoyante est aussi liée à une faible mouillabilité. Aussi, des mesures d'angle de goutte ont été réalisées.

#### 1. Effet antibactérien

Dans cette étude, nous avons vérifié l'effet antibactérien des nano-aiguilles d'oxyde de zinc.

Afin de prouver cet effet, une étude comparative a été réalisée entre le substrat nu (non traité) et le substrat recouvert du revêtement sans ODS (traité) pour des pièces de type « pion », après 8 heures de séjour dans le bain de croissance.

Pour cela, la technique d'ATP-métrie (détaillée dans la partie matériel et méthodes) a été utilisée. Trois souches bactériennes ont été testées : *S. Aureus*, *E. Coli* et *B. Subtilis*. Cette technique a permis de déterminer la quantité de bactéries présente sur la surface à l'aide d'un prélèvement direct mais également d'évaluer une mortalité dans les eaux de lavage (bactéries planctoniques).

La Figure III-20 représente la quantité d'ATP mesurée au niveau de la surface des échantillons (surface supérieure au contact du milieu de culture). Ces mesures découlent de prélèvements directs sur la surface de l'échantillon. C'est donc l'activité bactérienne du biofilm qui est mesurée. Pour rappel, un picogramme d'ATP correspond à environ 1000 bactéries. Nous avons choisi de ne pas représenter les résultats pour la bactérie *S. Aureus* car l'écart-type entre les trois mesures était trop important. En effet la quantité cellulaire dépassait le seuil de saturation de l'appareil de mesure. Il était donc impossible de conclure.

Au regard des résultats, nous pouvons constater un effet antibactérien des échantillons traités vis-à-vis de l'installation des biofilms sur la surface. En effet, nous constatons une quantité d'ATP, donc de cellules trois fois inférieure aux échantillons témoins. Ce constat est remarqué sur les 2 types de cellules bactériennes testées et présentées sur la Figure III-20.

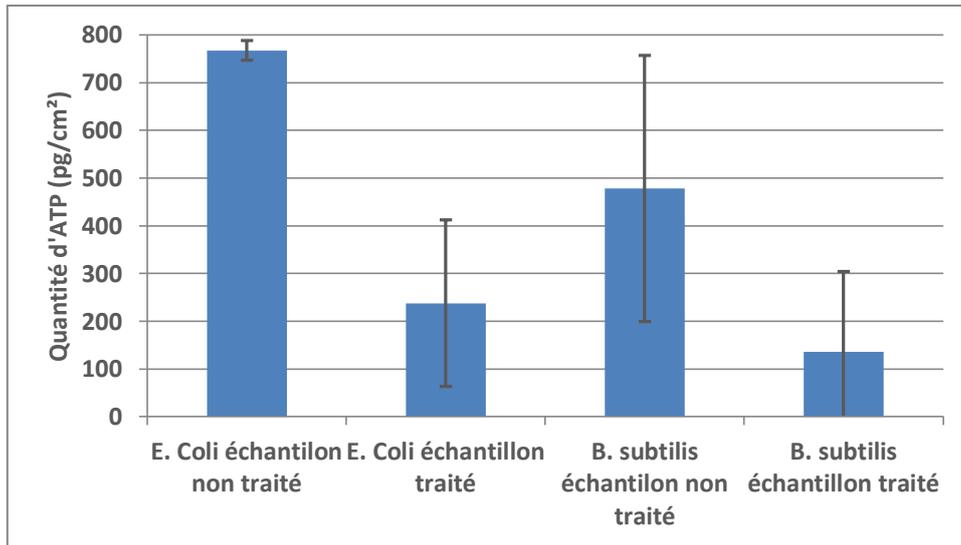


Figure III-20 : Effet antibactérien du revêtement sur le biofilm.

La Figure III-21 présente les résultats de la turbidimétrie à 620 nm effectuée sur les milieux de culture recouvrant les échantillons après incubation. Cette densité optique nous donne une estimation de la quantité cellulaire (biomasse) en suspension, c'est-à-dire des cellules planctoniques (non organisées en biofilm). Plus l'absorbance est élevée et plus le nombre de cellules bactériennes est important. Les résultats sont présentés pour les trois souches bactériennes testées (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*).

Il est intéressant de constater un effet antibactérien également sur les cellules en suspension et donc non en contact des échantillons. En effet, nous observons des densités optiques 3,5 fois plus faible pour les cultures de *S. Aureus*, 1,6 fois moins pour *E. Coli* et presque trois fois moins pour *B. Subtilis* en comparant les échantillons traités des échantillons non traités.

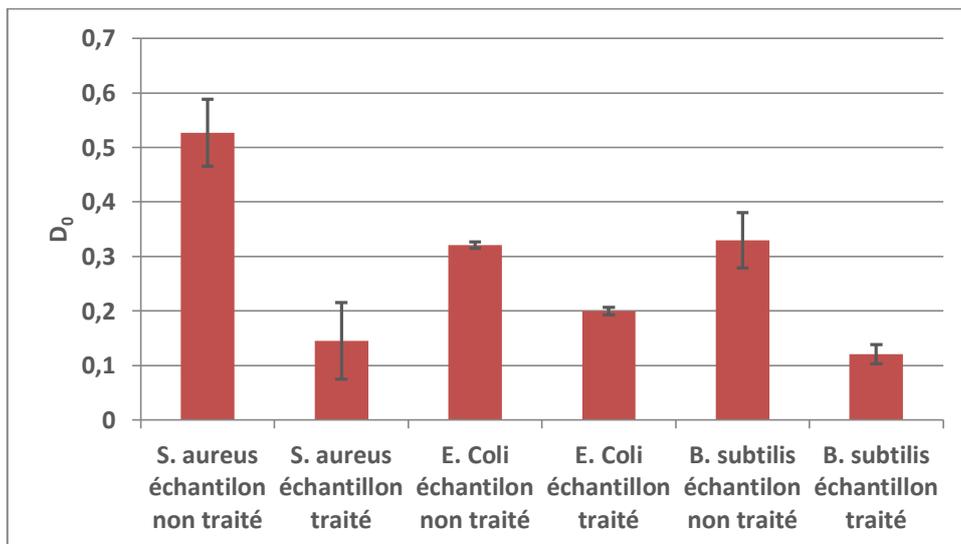


Figure III-21 : Effet antibactérien revêtement sur cellules planctoniques (non organisées en biofilm).

Cette étude sur nos échantillons traités par le revêtement a démontré un effet de mortalité sur les bactéries planctoniques mais également une réduction de l'adhérence des bactéries sur la surface.

## 2. Mouillabilité

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés de mouillabilité du revêtement en relation avec la morphologie des aiguilles. Trois paramètres sont à prendre en compte : le rapport hauteur sur largeur déjà abordé partie I.2.b, l'orientation des aiguilles et la présence d'ODS.

Pour cela, l'angle de contact moyen a été mesuré :

- sur un échantillon nu (a) ;
- sur un échantillon nu recouvert d'un film d'ODS réalisé dans les mêmes conditions que lors d'un dépôt sur revêtement (b) ;
- sur quatre échantillons revêtus pour un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h (c) ;
- sur quatre échantillons revêtus pour un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h et avec de l'ODS (d).

Les échantillons considérés sont sous le format plaque. Pour chaque échantillon, quatre gouttes d'eau à volume fixé ont été déposées à intervalle régulier sur l'ensemble de la longueur de l'échantillon.

### a. Influence de l'orientation

Dans un premier temps, une comparaison entre les quatre échantillons (c) a été réalisée. La Figure III-22 présente les angles de contacts obtenus. Les échantillons 1 et 2 sont issus du même bain, les échantillons 3 et 4 d'un autre bain. Les deux premiers ont un angle de contact de l'ordre de 85 à 90° alors que les deux derniers ont un angle supérieur à 90°.

On peut attribuer cette différence à la structuration des nano-aiguilles. En effet, l'effet tapis de Fakir est dépendant d'une structuration avec une orientation ordonnée des nano-aiguilles [267] comme le montre le schéma en Figure III-23. Or, comme nous pouvons le voir sur la Figure III-24, l'échantillon 2 présente une structuration plus hétérogène avec des aiguilles désorientées (comparativement à l'échantillon 3) et moins bien cristallisées.

Les échantillons 1, 3 et 4 sont considérés comme hydrophobes (angle de contact > 90°) alors que l'échantillon 2 ne l'est pas.

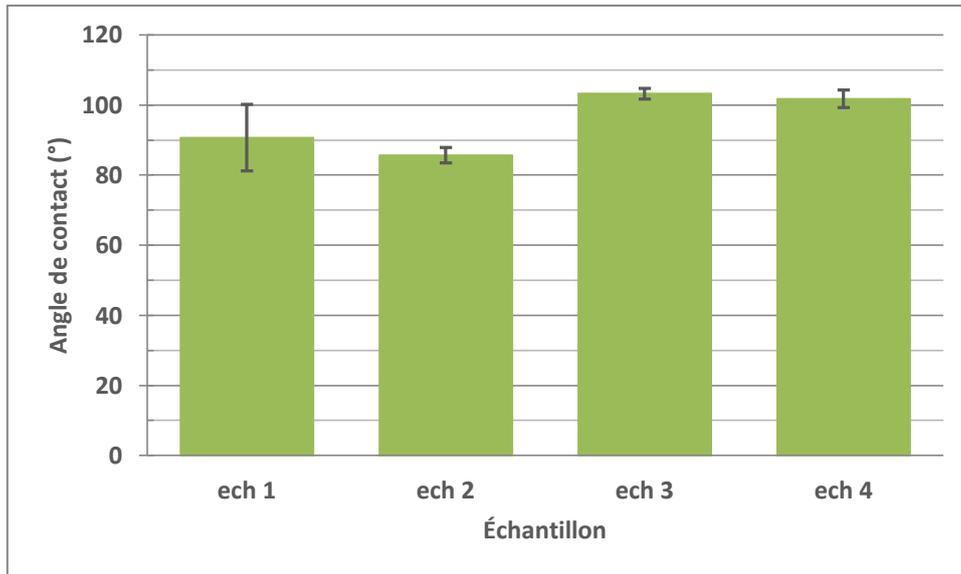


Figure III-22 : Angle de contact eau/revêtement moyen (en degrés) relevé pour les échantillons (c). Quatre mesures par échantillon ont été réalisées. Le liquide utilisé est l'eau distillée.

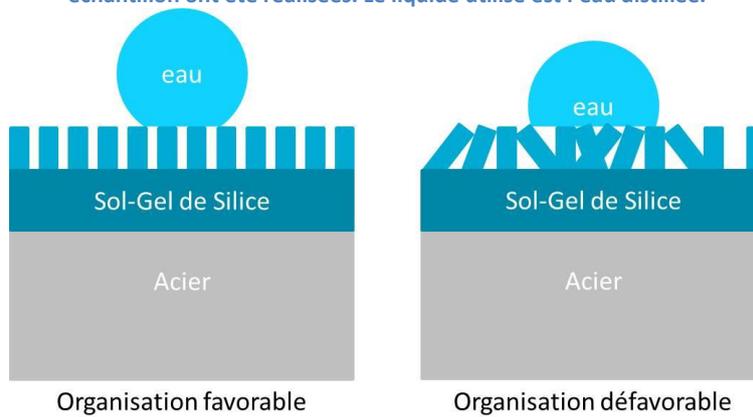


Figure III-23 : Schématisation d'une organisation favorable et défavorable d'aiguilles vis-à-vis de la mouillabilité, à surface d'aiguille équivalente.

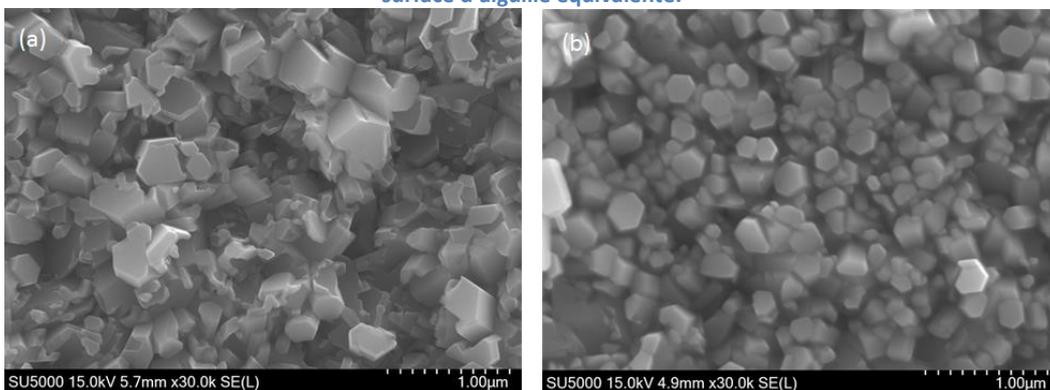


Figure III-24 : Micrographie MEB de l'échantillon 2 (a) et de l'échantillon 3 (b) illustrant les différences de morphologies obtenues pour des échantillons après séjour dans le bain de croissance de 24 heures.

### b. Influence de l'ODS

La Figure III-25 présente l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps de séjour dans le bain de croissance pour des échantillons avec et sans ODS.

L'ajout d'ODS exacerbe le caractère hydrophobe induit par sa nature chimique quel que soit le temps de croissance. Pour un temps de croissance 24 heures, on passe de 93 à 136 °.

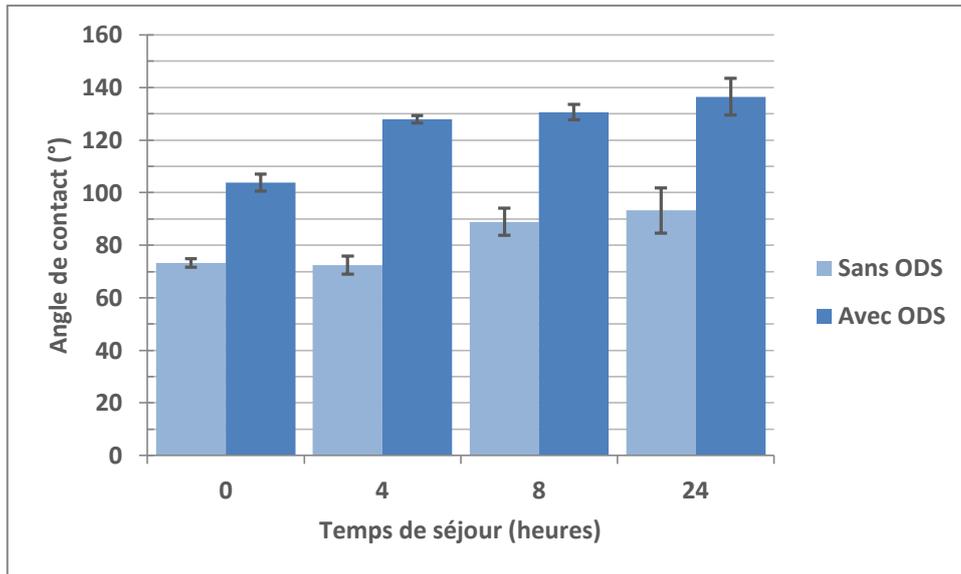


Figure III-25 : Évolution de l'angle de contact mesuré en fonction du temps de séjour considéré pour des échantillons avec et sans ODS. Le temps identifié comme 0 correspond à l'échantillon nu recouvert ou non d'ODS.

### Reproductibilité des échantillons

Pour quatre échantillons de même nature (échantillons (d)), la Figure III-26 présente les mesures d'angle de contact avant et après ajout d'ODS. Les échantillons 5 et 6 font partie d'un même bain de croissance, de même pour les échantillons 7 et 8.

Les fortes variations d'angle de contact constatées sur les échantillons sans ODS sont diminuées après l'ajout de ce dernier. C'est sans doute le résultat du comblement déjà observé.

L'ODS renforce donc l'hydrophobicité des échantillons mais on n'atteint toutefois pas la superhydrophobicité (angle de contact supérieur à 150 °). Le gain d'angle de contact après ajout d'ODS est en moyenne de 30%.

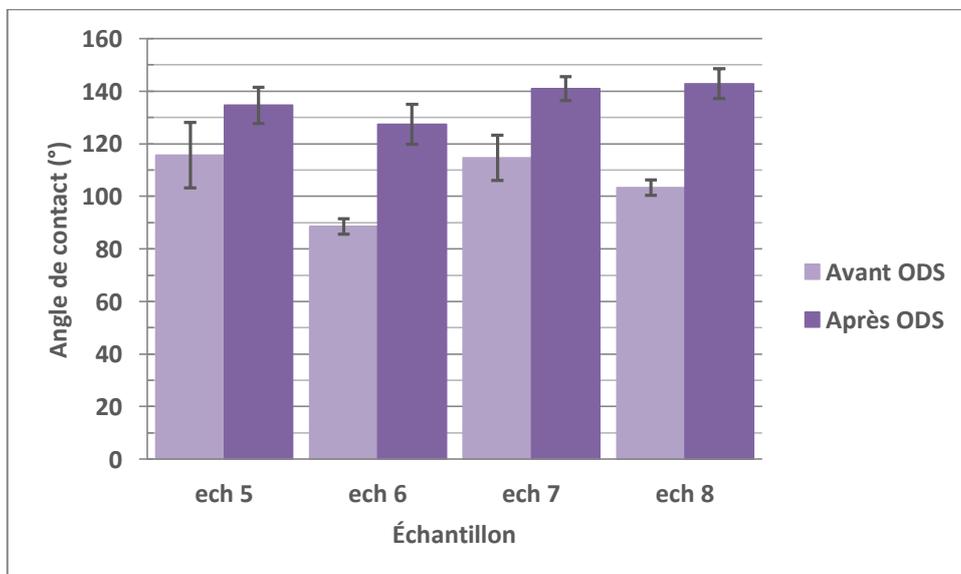


Figure III-26 : Angle de contact eau/revêtement moyen (en degrés) relevé pour les échantillons (d) avant (en clair) et après (en foncé) dépôt d'ODS. Quatre mesures par échantillon ont été réalisées. Le liquide utilisé est l'eau distillée.

Afin de comparer l'ensemble des résultats, la Figure III-27 présente les valeurs moyennes d'angle de contact pour l'échantillon nu, l'échantillon nu avec dépôt d'ODS, les quatre échantillons sans ODS et les quatre avec dépôt d'ODS. Après dépôt du revêtement, l'échantillon passe d'hydrophile à hydrophobe, avec une valeur d'angle de contact équivalente à celle de l'ODS seul. C'est donc la combinaison du revêtement et de l'ODS qui exacerbe l'hydrophobicité et permet d'atteindre quasiment la superhydrophobicité.

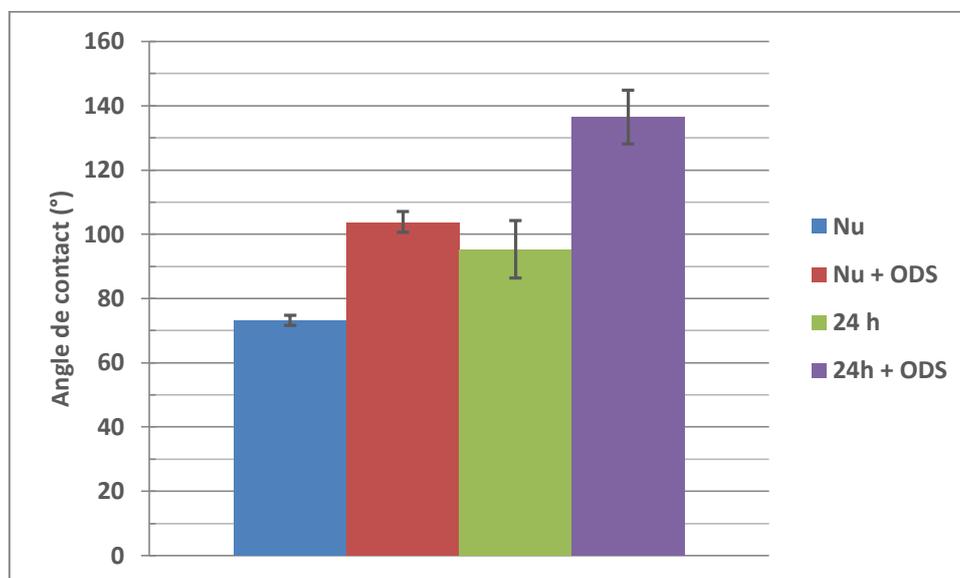


Figure III-27 : Angle de contact eau/revêtement (en degrés) mesuré sur des échantillons en fonction de leur nature.

Les meilleurs échantillons ont été obtenus avec un temps de séjour de 24 heures (étape de croissance) combiné à un dépôt d'ODS pour atteindre les plus hautes valeurs d'angle de contact, avec un arrangement monodirectionnel optimal des nano-aiguilles à la surface des échantillons.

### 3. Effet photocatalytique

La photocatalyse repose sur l'interaction entre un semi-conducteur et la lumière. Sous l'action de cette dernière, le semi-conducteur va produire des paires électron-trou qui vont migrer en surface du catalyseur ou se recombiner. Les porteurs arrivant à la surface peuvent réagir dans une réaction d'oxydoréduction avec les espèces adsorbées en surface (en phase aqueuse, production de radicaux libres). L'efficacité photocatalytique est donc directement liée au nombre de porteurs de charges générés lors de l'éclairage du matériau semi-conducteur.

Cette étude a pour but de quantifier le photo-courant généré dans le revêtement sous l'action de la lumière, puis de le comparer à son efficacité sur la photo-dégradation du bleu de méthylène.

#### a. Propriétés photo-électrochimiques de l'oxyde de zinc seul

Dans un premier temps, nous avons étudié l'efficacité du photo-courant généré au sein du revêtement par mesures photo-électrochimique et notamment par chrono-ampérométrie à tension imposée. Le but est d'analyser un film de ZnO seul et un film de ZnO recouvert d'ODS. En complément, nous avons également étudié l'interface électrode-électrolyte via le modèle de Mott-Schottky dont le but est de déterminer le type de semi-conduction, le potentiel de bandes plates (qui nous indiquera la position des bandes de valences et de conduction) et la densité volumique de porteurs.

### Choix de la longueur d'onde

Afin d'investiguer la réponse du film en fonction de la longueur d'onde d'excitation, nous avons étudié son influence sur la variation de densité de courant photo-électrochimique ( $\Delta j = j_{on} - j_{off}$ ) dans l'obscurité et sous illumination dans une configuration chrono-ampérométrique sous un potentiel imposé de 0,6V.

Les mesures chrono-ampérométriques ont été réalisées à différentes longueurs d'onde et sous un flux lumineux d'intensité constante ( $68 \text{ mW/cm}^2$ ). Ainsi, nous avons pu tracer la photosensibilité en fonction de la longueur d'onde. La photosensibilité correspond à la densité de courant générée rapportée à la puissance lumineuse de l'éclairage. Les deux graphiques se trouvent en Figure III-28.

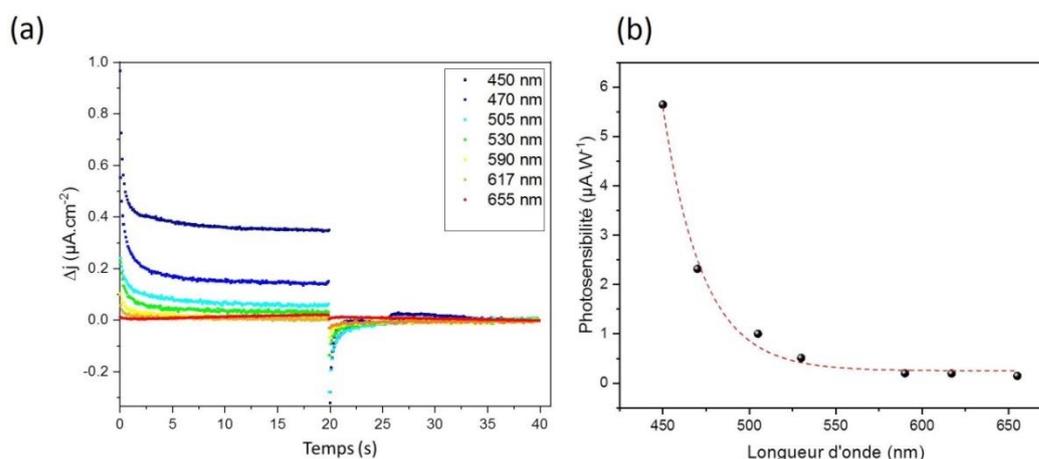


Figure III-28 : Mesures chrono-ampérométriques de la variation de la densité de courant  $\Delta j$  en fonction de la longueur d'onde ( $V_{\text{bias}}=0,6\text{V}$  par rapport au couple Ag/AgCl et  $\Phi_0=61 \text{ mW/cm}^2$ ) enregistrées sur un film ZnO/Acier (a) et évolution de la photosensibilité en fonction de la longueur d'onde (b).

Ces mesures nous indiquent que l'excitation de 450 nm correspond au maximum de photocourant généré et elle sera choisie pour le reste de l'étude. En effet, la variation de densité de courant émise par le revêtement est plus importante à cette longueur d'onde, prouvant que l'effet photocatalytique de l'oxyde de zinc se manifeste plutôt dans les faibles longueurs d'onde du spectre visible. Cela est en accord avec la bibliographie puisque l'oxyde de zinc est connu pour avoir une réponse maximale dans l'UV et les bleus [134]. À noter, qu'avec le système dont nous disposons les mesures dans la zone UV ne peuvent être réalisées.

### Influence du flux lumineux

Ensuite, nous avons réalisé des mesures chrono-ampérométriques de  $\Delta j$  en fonction du flux lumineux  $\Phi_0$  sur des échantillons revêtus d'oxyde de zinc et sur le substrat seul. Des cycles de lumière « ON/OFF » ont été réalisés avec un pas d'intensité lumineuse de  $20 \text{ mW/cm}^2$  à chaque incrément de cycle. Les résultats obtenus sont présentés en Figure III-29.

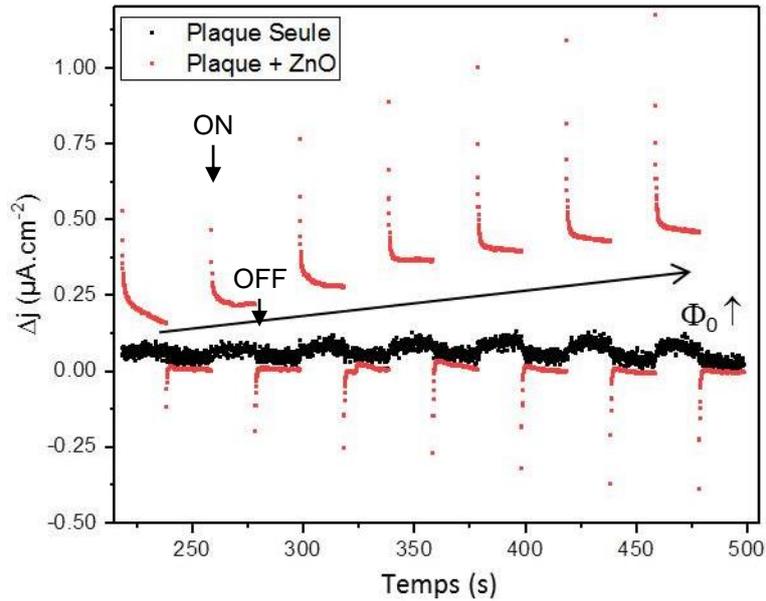


Figure III-29 : Mesures chrono-ampérométriques de la variation de la densité de courant  $\Delta j$  en fonction de l'intensité lumineuse  $\Phi_0$  ( $V_{\text{bias}}=0,6V$  par rapport au couple  $Ag/AgCl$  et  $\lambda=450\text{ nm}$ ) enregistrées sur les films  $ZnO/acier$  et  $acier\ seul$ .

Nous pouvons tout d'abord remarquer que la réponse électrique obtenue est bien due à la présence du revêtement et n'est pas induite par le substrat en acier. De plus, la variation de densité de courant augmente en même temps que le flux lumineux.

Nous avons par ailleurs représenté en Figure III-30 l'évolution de  $\Delta j$  en fonction  $\Phi_0$ . La courbe évolue selon une loi puissance. Ce comportement a déjà été observé par certains auteurs dans le cas de diodes [268] et de nanofils [269]. Ce point est également souligné dans les études de photo-dégradation de polluants organiques où la vitesse de photo-dégradation peut suivre une loi de type [270] :

$$v = v' \Phi_0^n \quad \text{Éq III-1}$$

où  $v'$  est la vitesse de réaction indépendante du flux de photons,  $\Phi_0$  est la densité lumineuse et l'exposant  $n$  a une valeur comprise entre 0 et 1.

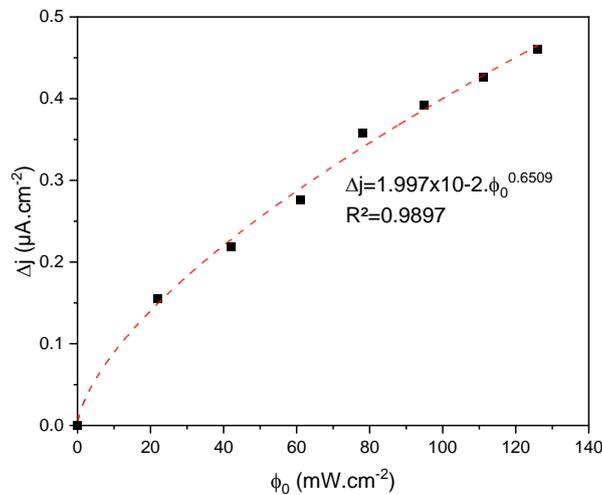


Figure III-30 : Évolution de la variation de densité de courant  $\Delta j$  en fonction de l'intensité du flux lumineux  $\Phi_0$  (loi de puissance).

### Réponse du revêtement sous irradiation solaire

Afin de se mettre dans les conditions d'utilisation future de ces revêtements, des mesures chrono-ampérométriques ont été mises en œuvre sous irradiation solaire équivalente à celle relevée au niveau de la mer, à l'aide d'une lampe dont le spectre lumineux correspond au spectre solaire filtré par l'atmosphère terrestre. Des cycles de lumière « ON/OFF » ont été réalisés à  $\Phi_0$  constant et la densité de courant  $j$  a été tracée au cours des cycles successifs (Figure III-31). La densité de courant en mode ON est constante pour ces cinq cycles, ce qui traduit une non dégradation des propriétés photo-électrochimiques de ces revêtements et une bonne répétabilité des mesures. Par ailleurs, les variations de densité de courant atteintes sont très supérieures à celles relevées précédemment (environ  $0,45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  à  $450 \text{ nm}$  contre  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  sous irradiation solaire pour le même flux lumineux de  $126 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ). Cela s'explique surtout par la contribution des ultraviolets dans le rayonnement solaire (de l'ordre de 5%), car comme le montre la Figure III-28(b), le flux lumineux évolue de manière exponentielle vers les faibles longueurs d'ondes. Par extrapolation de cette courbe, la photosensibilité à  $365 \text{ nm}$  (longueur d'onde de la lampe utilisée en photocatalyse) serait trois fois celle mesurée avec la DEL à  $450 \text{ nm}$ . Par ailleurs, la lumière émise est constituée d'un spectre continu et toutes les radiations participent à la génération de courant.

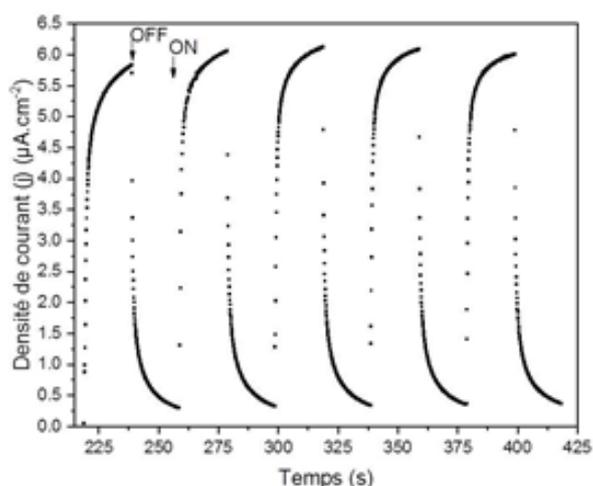


Figure III-31 : Mesures chrono-ampérométriques de la densité de courant  $\Delta j$  en fonction d'une irradiation solaire ( $V_{\text{bias}}=0,6 \text{ V}$  par rapport au couple  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  et  $\Phi_0=126 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) enregistrées sur un film  $\text{ZnO}/\text{Acier}$ .

### Réponse en photo-corrosion

Afin d'étudier la stabilité des propriétés photo-électrochimiques du revêtement dans la production du photo-courant, nous avons réalisé une étude de photo-corrosion. La photo-corrosion se manifeste par une dégradation du photo-courant produit ( $j$ ) au cours du temps et sous une excitation continue. Dans notre cas (Figure III-32), la densité de courant est constante, il n'y a donc pas de phénomène de photo-corrosion jusque 20 minutes.

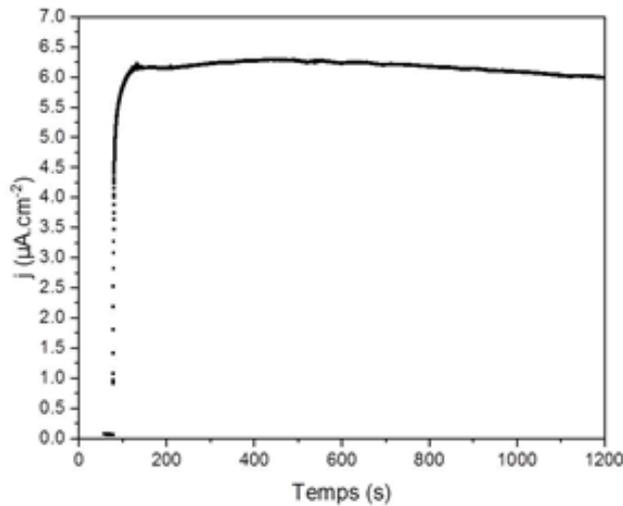


Figure III-32 : Étude de la photo-corrosion sous irradiation solaire ( $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ,  $V_{\text{bias}} = 0,6 \text{ V}$ ).

### b. Effet de l'ODS

#### Mesure des densités de courant

Des mesures chrono-ampérométriques sous une excitation de 450 nm ont également été réalisées sur un échantillon recouvert d'ODS à  $\Phi_0$  constant. Les résultats sont présentés en Figure III-33. Cette figure montre une **diminution de l'ordre de 35%** de la variation de densité de courant pour un échantillon avec ODS. On peut expliquer cette diminution par deux phénomènes liés à la présence de cette couche d'ODS.

Le premier correspond à une absorption du rayonnement par l'ODS à 450 nm. En effet, la Figure III-34 présente les spectres d'absorption de l'ODS d'une part et de l'oxyde de zinc d'autre part. L'ODS absorbe une partie du rayonnement à 450 nm. Cette chute d'efficacité avait été constatée par des mesures chrono-ampérométriques à différentes longueurs d'ondes pour un échantillon recouvert de nano-aiguilles d'oxyde de zinc et d'ODS (Figure III-35)

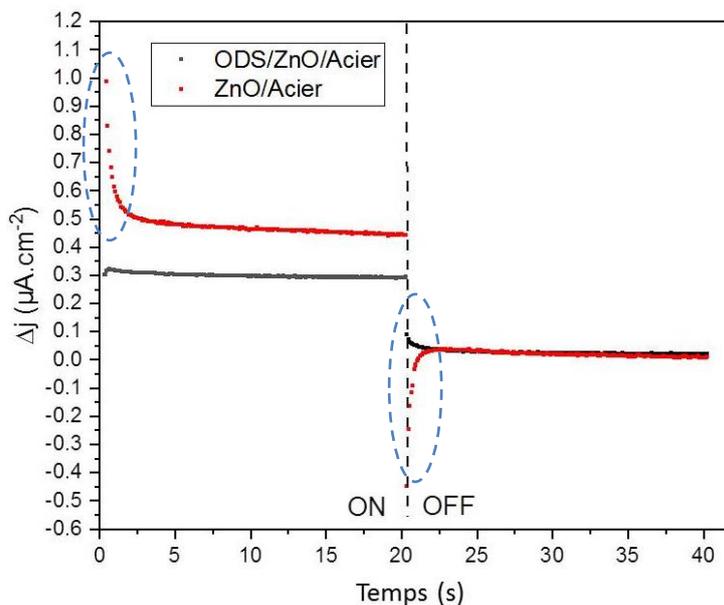


Figure III-33 : Mesures chrono-ampérométriques de la variation de la densité de courant  $\Delta j$  ( $V_{\text{bias}}=0.6 \text{ V}$  par rapport au couple Ag/AgCl ( $\lambda=450 \text{ nm}$  et  $\Phi_0=126 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) enregistrées sur des films ODS/ZnO/acier et ZnO/acier.

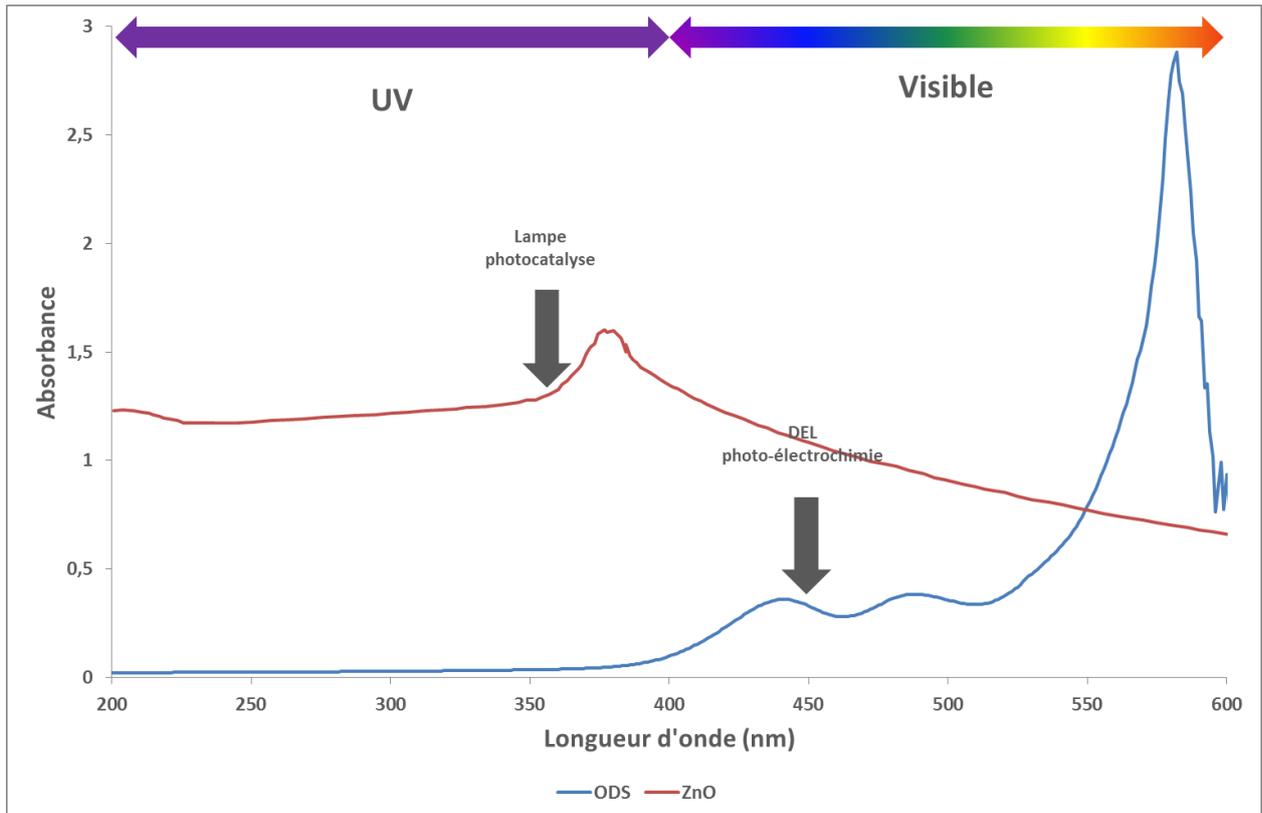


Figure III-34 : Spectre d'absorption de l'ODS et de l'oxyde de zinc ZnO entre 300 et 600 nm. Le spectre du ZnO est extrait de la publication de Pudukudy et Yaakob [271]

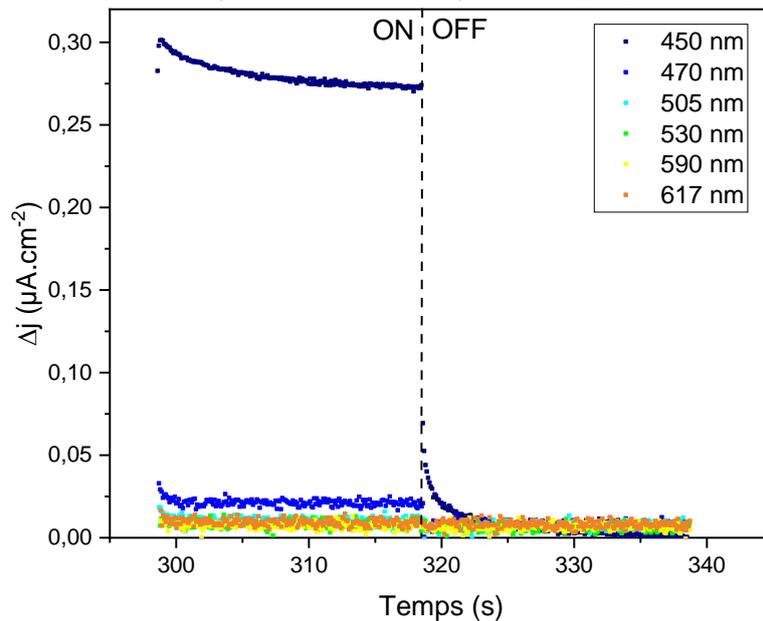


Figure III-35 : Mesures chrono-ampérométriques de la variation de la densité de courant  $\Delta j$  en fonction de la longueur d'onde ( $V_{\text{bias}}=0,6\text{V}$  par rapport au couple Ag/AgCl et  $\Phi_0=61\text{ mW.cm}^{-2}$ ) enregistrées sur un film ODS/ZnO/Acier.

Le second est lié à l'influence de l'ODS sur l'efficacité photo-électrochimique du semi-conducteur. En effet sur la Figure III-33, nous constatons une diminution du photo-courant mais également une diminution drastique du pic de photo-courant observé lorsqu'on allume ou éteint la LED (entouré en bleu sur la figure). À partir de ce pic et en considérant le Modèle de Peter [240] décrit précédemment, il est possible de déterminer les constantes de transfert  $k_{tr}$  et de recombinaison  $k_r$  pour ces deux types d'échantillons, ainsi que le calcul de l'efficacité  $\eta$  (en %) défini au chapitre précédent (partie IV.3.d). Les résultats sont présentés dans le Tableau III-1.

Type d'échantillon	$k_{tr}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_r$ (s <sup>-1</sup> )	Efficacité $\eta$ (%)
ZnO	2,726	0,550	83,2
ZnO + ODS	0,174	0,018	90,6

Tableau III-1 : Constantes de transfert  $k_{tr}$  et de recombinaison  $k_r$  et efficacité obtenues pour des échantillons avec et sans ODS.

Si les échantillons avec et sans ODS ont une efficacité ( $\eta$ ) proche, les constantes de transfert ( $k_{tr}$ ) et de recombinaison ( $k_r$ ) sont quant à elles largement plus faibles dans le film recouvert d'ODS. Ce comportement peut s'expliquer par le caractère isolant de l'ODS (du moins en considérant la partie carbonée de la molécule) [272,273] qui défavorise les échanges avec l'électrolyte.

### Étude de l'interface électrode/électrolyte – Diagramme de Mott-Schottky

Afin d'étudier les phénomènes de transfert de charges à l'interface revêtement/électrolyte, nous avons réalisé les diagrammes de Mott-Schottky. Pour cela, nous traçons les courbes  $1/C^2$  (avec C la capacité de la jonction revêtement/électrolyte) en fonction du potentiel appliqué sur un échantillon avec et un échantillon sans ODS. Les essais ont été réalisés à température ambiante et à la fréquence de 1 kHz. Les diagrammes obtenus expérimentalement sont présentés en Figure III-36.

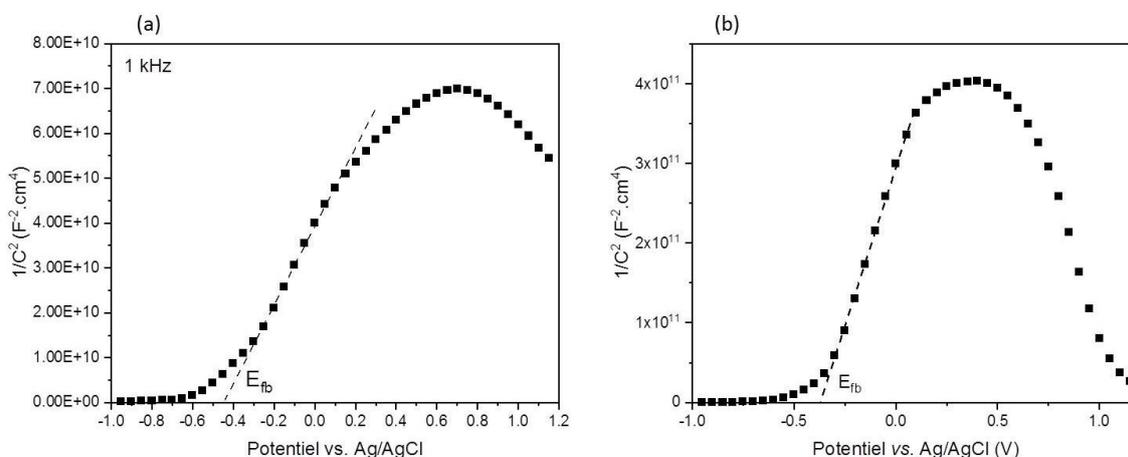


Figure III-36 : Diagramme de Mott-Schottky sans ODS (a) et avec ODS (b) à 1 kHz (pH = 6,2).

La première indication donnée par ces diagrammes est le type de semi-conduction. En effet, la pente positive observée dans la zone d'épuisement nous indique que le semi-conducteur ZnO constituant la couche est de type n. Ce point est également corroboré par la littérature où l'oxyde de zinc est décrit comme un semi-conducteur n due à la présence de lacunes d'oxygène [274].

La seconde indication est la valeur du potentiel de bande plate sans ODS. Celui-ci est estimé à  $E_{fb} = -0,45$  V par rapport à l'électrode d'Ag/AgCl (soit un potentiel  $E_{fb} = -0,25$  V par rapport à l'électrode normale à Hydrogène (NHE)). Connaissant le *band gap* déterminé par absorption UV-Visible ( $E_g = 3,25$  eV), nous pouvons ainsi déterminer la position des bandes de valence et de conduction. En effet, pour un semi-conducteur de type n, le potentiel de bande plate est proche du potentiel de la bande de conduction ( $\approx 0,1V$ ). Nous pouvons donc estimer le diagramme énergétique des niveaux de valence et de conduction sur la Figure III-37. Les positions des niveaux énergétiques sont en bonne adéquation avec la littérature [275].

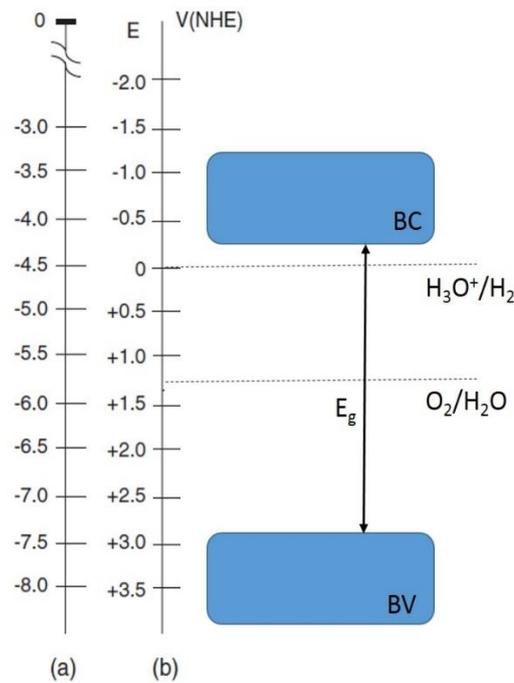


Figure III-37 : Niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction du ZnO selon l'échelle de la référence du vide (a) ou selon l'électrode Normale à Hydrogène (NHE) (b) et leur positionnement vis-à-vis des couples de l'eau.

D'après le modèle de Mott-Schottky présenté au chapitre 2 et l'Éq II.7 il est possible de déterminer théoriquement la densité volumique de porteurs de charges. Cependant, notre revêtement étant multicouche, il nous a été impossible de nous référer à la littérature pour évaluer la constante diélectrique de celui-ci. La pente de la partie linéaire de la courbe étant inversement proportionnelle au nombre de porteurs de charges, il est toutefois possible de comparer les deux échantillons. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-2.

Type d'échantillon	Pente	Ordonnée à l'origine	R <sup>2</sup>
ZnO	$8,86.10^{10}$	$3,95.10^{10}$	0,9979
ZnO+ODS	$7,89.10^{11}$	$2,93.10^{11}$	0,9988

Tableau III-2 : Pente, ordonnée à l'origine, coefficient de corrélation et nombre de porteurs de charge calculés pour les échantillons avec et sans ODS.

Une augmentation d'un facteur 10 de la pente est observée entre un échantillon sans ODS et avec ODS. Cela traduit une meilleure conduction pour des échantillons sans ODS.

### c. Étude de l'effet photocatalytique : dégradation du bleu de méthylène

Afin de vérifier l'efficacité photocatalytique de nos revêtements comme le suggère les résultats de photo-électrochimie, nous avons réalisé des essais de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène. Les échantillons utilisés sont référencés dans le Tableau III-3.

Numéro d'échantillon	Numéro de bain	Conditions
1	1	24 h
2		
3	2	
4		
5	3	24 h + ODS
6		
7	4	
8		

Tableau III-3 : Échantillons considérés dans la photocatalyse.

Nous avons voulu déterminer si les échantillons après un séjour dans le bain de croissance des nano-aiguilles de 24 heures sans ODS suivaient une loi de photo-dégradation photocatalytique d'ordre 1 comme il a été décrit au chapitre 2. Par ailleurs, nous avons déterminé l'influence de l'ODS sur les cinétiques de dégradation.

La Figure III-38 représente l'évolution de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps pour les échantillons numérotés 1 à 4 (sans ODS). La Figure III-39 représente cette même évolution pour les échantillons numérotés de 5 à 8 (avec ODS). Les droites de régression ont été tracées et les coefficients de corrélation  $R^2$  sont indiqués.

Nous pouvons dans un premier temps remarquer que ces derniers sont supérieurs à 0,95, ce qui valide l'hypothèse d'une cinétique de dégradation d'ordre 1.

Concernant la Figure III-38, les échantillons 2 et 3 ont une constante de vitesse de dégradation du colorant plus importante que les échantillons 1 et 4. Ce n'est pas lié au bain de croissance puisque ces deux derniers ne proviennent pas du même bain.

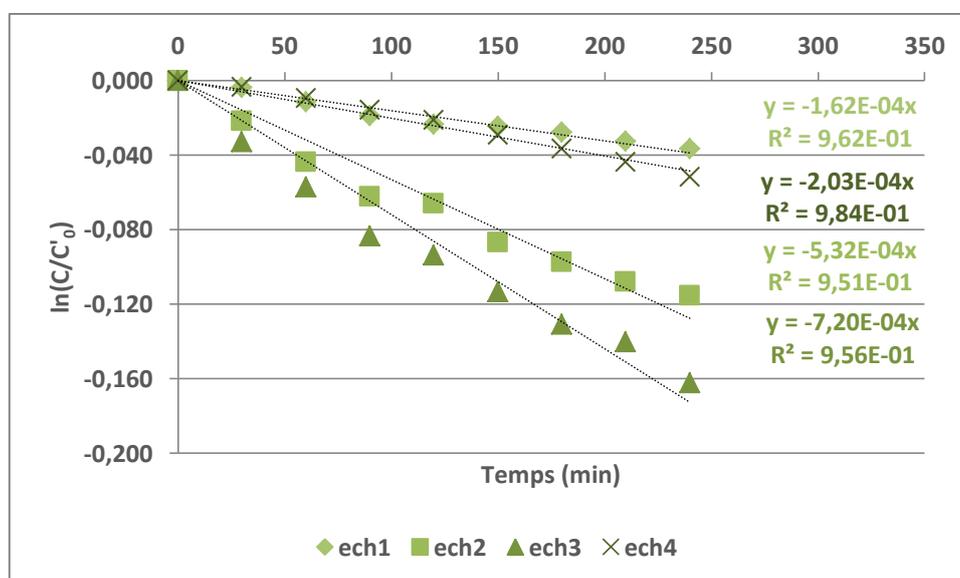


Figure III-38 : Évolution de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures sans ODS. Le coefficient directeur correspondant à  $-k_{app}$  ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  sont exprimés à droite des courbes.

Concernant la Figure III-39, l'échantillon 8 se démarque avec une constante de vitesse de deux à quatre fois supérieure en fonction de l'échantillon considéré.

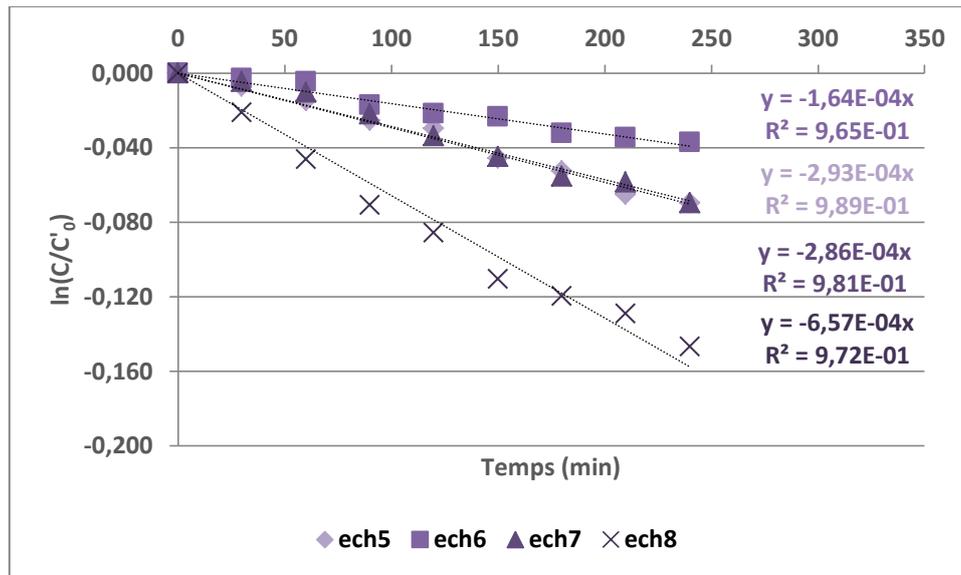


Figure III-39 : Évolution de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures avec ODS. Le coefficient directeur correspondant à  $-k_{app}$  ainsi que le coefficient

#### 4. Discussion sur l'effet autonettoyant

La propriété autonettoyante de nos échantillons est liée directement à deux paramètres :

- La mouillabilité
- La capacité de photo-dégradation des espèces organiques

Pour obtenir des échantillons satisfaisants, il faut donc trouver un compromis entre une surface superhydrophobe, empêchant ainsi les salissures d'encrasser la surface et un contact suffisant avec le semi-conducteur pour générer les espèces radicalaires nécessaires à la dégradation.

Les échantillons ne satisfont pas le paramètre superhydrophobicité attendu (angle de contact supérieur à  $150^\circ$ ) mais présentent une capacité de photo-dégradation démontrée, avec des constantes de vitesse différentes du fait de la reproductibilité difficile entre les échantillons.

Si on se base sur le modèle de mesure d'angle de contact selon Cassie-Baxter décrit en partie bibliographique, à surface d'aiguilles identique déposée sur l'échantillon, la quantité d'air emprisonnée entre la goutte et le revêtement est supérieure entre une situation favorable et une situation défavorable, déjà schématisée en Figure III-23. Si on reprend le paramètre  $f$  décrit précédemment tel que :

$$\cos \theta_{CB} = f(\cos \theta + 1) - 1 \quad \text{Éq III-2}$$

avec  $f$  la fraction de solide en contact avec la goutte,  $\theta$  l'angle de contact mesuré sans rugosité et  $\theta_{CB}$  l'angle composite mesuré en prenant en compte la rugosité. Plus  $f$  est grand, plus l'angle  $\theta_{CB}$  est petit. Il est donc nécessaire de favoriser une organisation d'aiguilles perpendiculaires au substrat pour générer l'effet tapis de Fakir et assurer la non mouillabilité.

Les travaux de Ghannam et al. [257] s'intéressent justement à l'effet de l'augmentation de la surface à différents temps de croissance pour des nano-aiguilles d'oxyde de zinc générées par

électrodéposition. Ces travaux prennent en compte également la proportion de liquide pénétré entre les aiguilles en fonction de leur quantité par unité de surface. Il y a ainsi une taille critique pour laquelle l'échantillon atteint la superhydrophobicité.

Par ailleurs, la structuration des aiguilles qui croissent selon l'axe cristallographique  $c$  induit la présence de faces polaires aux extrémités de aiguilles. Elles sont responsables de l'activité photocatalytique de l'oxyde de zinc, notamment les faces  $(002)$  et  $(00\bar{2})$  [276]. Or, plus le revêtement est hydrophobe, plus la fraction de solide en contact avec le liquide sera faible. L'hypothèse serait donc que plus la mouillabilité est importante, plus l'activité photocatalytique est importante.

De plus, l'ODS pourrait agir en tant que masque des sites actifs pour la photocatalyse ce qui entraînerait la **diminution de 25% en moyenne** de la constante de vitesse apparente en photocatalyse entre un lot d'échantillon sans ODS et avec ODS, mais également une réduction de **35% en variation de densité de photocourant ajouté à une plus faible conduction**. L'ajout d'ODS est un paramètre important pour améliorer le caractère hydrophobe de la surface (angle de contact +43% avec ODS). Cette augmentation se ferait au détriment de la capacité de dégradation.

Ces hypothèses ont été vérifiées sur un lot d'échantillons avec ODS (séjour de 24 h dans le bain de croissance) non satisfaisants d'un point de vue mouillabilité et structure. Une micrographie des aiguilles à la surface d'un des échantillons est présentée en Figure III-40.

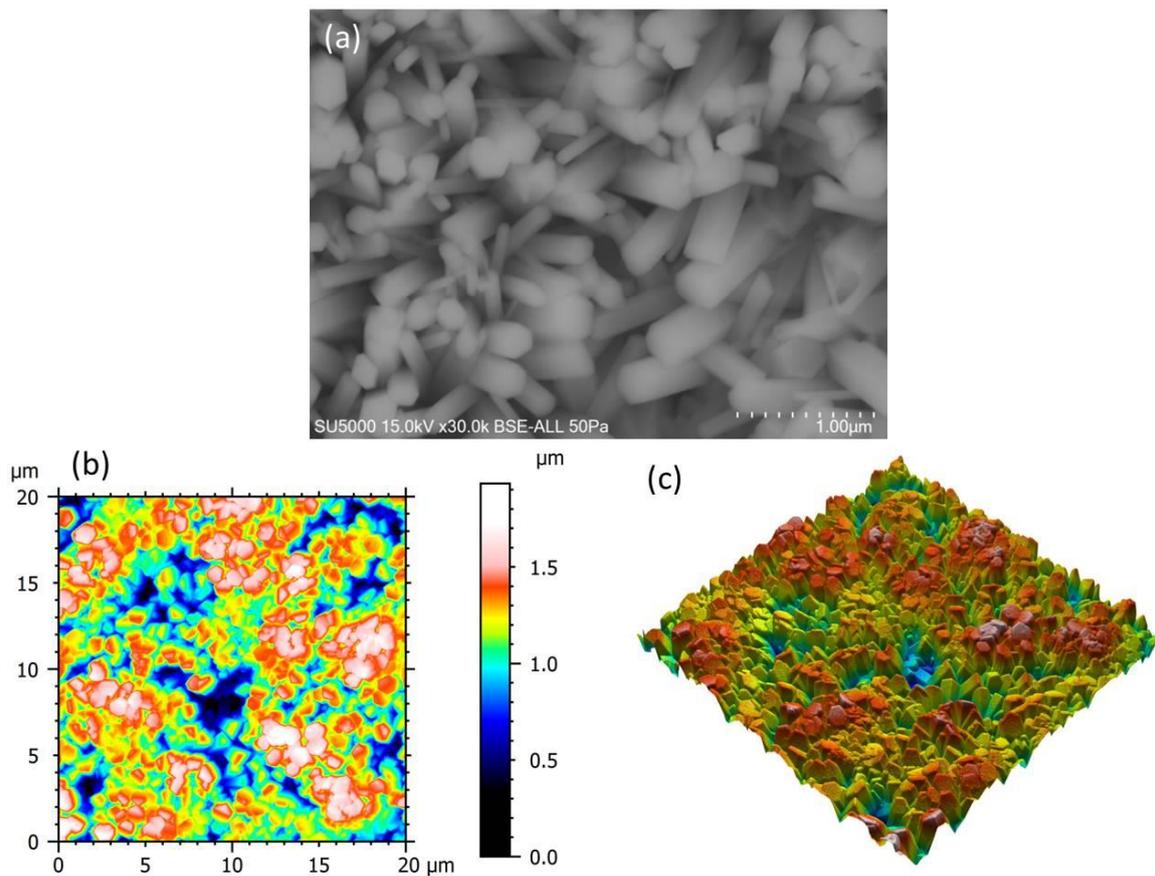


Figure III-40 : Micrographie d'un échantillon très mouillant (a), ainsi que le profil type de cet échantillon obtenu en AFM en pseudo-couleurs (b) et la vue 3D associée (c).

L'angle de contact moyen observé sur ce lot de quatre échantillons est de  $(83 \pm 19)^\circ$ . Les courbes en Figure III-41 représente l'évolution de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps pour ces échantillons.

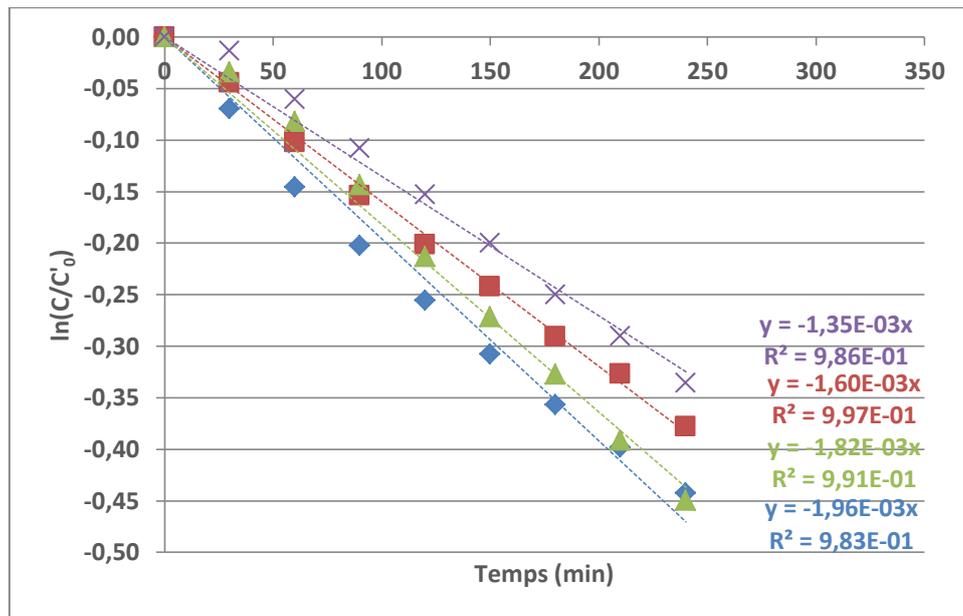


Figure III-41 : Évolution de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures avec ODS non satisfaisants. Le coefficient directeur correspondant à  $-k_{app}$  ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  sont exprimés à droite des courbes.

Les valeurs de  $k_{app}$  relevées sont plus importantes que celles relevées pour des échantillons satisfaisants (bonne organisation des aiguilles, faible mouillabilité) présentées en Figure III-38 et Figure III-39. La dégradation de colorant est plus efficace pour des échantillons très mouillants.

Le choix ici s'est porté sur l'ODS car il offrait un compromis entre les hautes valeurs d'angle de contact et une conservation des propriétés photocatalytiques. Nous aurions pu utiliser de l'acide stéarique comme pour les travaux de Badre et al. [277].

## Conclusion

Dans ce chapitre, l'optimisation des paramètres de synthèse de nano-aiguilles a été étudiée. Les deux étapes clé considérées sont l'ensemencement de la surface et la croissance.

Pour l'ensemencement, il a été montré que deux processus de dépôt de germes sont nécessaires pour assurer une croissance homogène et qu'au-delà de deux dépôts, il y a risque de surépaisseurs qui engendrent des défauts de croissance par la suite.

Concernant l'étape de croissance, un temps de séjour de 24 h est optimal pour obtenir des aiguilles de bonne qualité. En effet, 24 heures sont nécessaires pour que la structure soit de type colonnaire avec un ratio hauteur/largeur d'aiguille qui permet une hydrophobicité satisfaisante (angle de contact avec l'eau supérieur à  $140^\circ$  avec ODS). Un temps de croissance supérieur n'engendre pas d'évolution significative de ce ratio. Par ailleurs, les analyses morphologiques des aiguilles aux différents temps de croissance nous laissent supposer qu'elle a lieu en deux étapes : une première en hauteur puis une seconde radiale.

Les analyses de structure des couches d'oxyde de zinc ont montré que l'épaisseur était de l'ordre du micromètre.

Les analyses de la morphologie de surface démontrent un effet comblant de l'ODS qui se traduit essentiellement par une diminution et une plus faible variation de Sz.

Par ailleurs, nous avons pu identifier la nature chimique des germes, principalement formés d'hydroxyde de zinc. Après croissance, les nano-aiguilles sont composées d'oxyde de zinc. Cependant, une proportion d'hydroxyde de zinc est retrouvée en surface, provenant des germes.

De cette structure caractéristique découle un certain nombre de propriétés permettant d'affirmer que le revêtement est bien antibactérien et autonettoyant.

L'effet antibactérien a été démontré en quantifiant d'une part la présence de trois bactéries modèle à la fois dans leur structuration en biofilm mais d'autre part leur mortalité en état planctonique (non organisé en biofilm). Il en résulte que le revêtement divise par trois environ les quantités de bactéries organisées en biofilm mais aussi celles non adhérentes à l'échantillon. Il y a donc à la fois un effet de mortalité sur les bactéries en plus d'une réduction de l'adhérence des bactéries à la surface.

L'aspect autonettoyant a été vérifié à l'aide de deux propriétés : l'hydrophobicité et la photo-dégradation.

Les angles de contact avec l'eau ont alors été mesurés pour différents échantillons et il a été démontré que l'effet combiné de l'ODS et de la nanostructuration augmentait l'hydrophobicité de l'échantillon (angle de contact de  $140^\circ$  atteint). Les deux paramètres essentiels pour obtenir un caractère hydrophobe marqué sont d'un côté un rapport hauteur/largeur des aiguilles élevé et d'un autre côté une orientation homogène et verticale des nano-aiguilles.

Les propriétés photo-électrochimiques du revêtement ont été démontrées grâce à la génération de photo-courant dans le revêtement sous incidence lumineuse (DEL, notamment à 450

nm ou irradiation solaire). Le photo-courant est d'autant plus important lorsque le flux lumineux augmente. L'ODS présente un effet de masquage qui réduit le photo-courant de 35% par son effet isolant et par son absorption dans le spectre visible autour de 450 nm. La réponse en photo-corrosion a été étudiée en l'absence d'ODS et prouve une stabilité du photo-courant jusqu'à 20 minutes d'irradiation solaire.

Enfin, la photo-dégradation du bleu de méthylène a confirmé l'effet photocatalytique du revêtement pour des échantillons avec et sans ODS. Dans les deux cas le colorant a été éliminé mais avec une efficacité légèrement diminuée en présence de cette couche fonctionnelle.

Les résultats de mouillabilité, de photo-électrochimie et de photo-dégradation démontrent donc l'aspect autonettoyant du revêtement et le rôle déterminant de l'ODS dans ces propriétés.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à la modification de ces propriétés après une dégradation mécanique représentative du cas d'étude visé, soit une préhension humaine sur une barre de maintien dans les transports.





**Chapitre 4 :**  
**Durabilité du revêtement suite à une**  
**sollicitation mécanique**

## Table des matières

Introduction .....	131
I. Effet de la dégradation sur la structure du revêtement .....	132
1. Analyse des courbes d'usure.....	132
2. Analyse des surfaces frottées.....	133
3. Évolution de la rugosité avant et après essai .....	135
4. Dégradation du frotteur .....	135
a. Analyses par spectrométrie infrarouge.....	135
b. Analyses par sonde EDS .....	137
II. Effet de la dégradation sur l'aspect autonettoyant du revêtement .....	137
1. Mouillabilité.....	137
2. Effet photocatalytique .....	138
a. Photo-électrochimie .....	138
b. Étude de l'interface électrode/électrolyte – Diagramme de Mott-Schottky .....	142
c. Dégradation photocatalytique d'un colorant.....	142
3. Discussion sur l'effet autonettoyant .....	146
Conclusion.....	147

## Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier l'effet d'une sollicitation mécanique sur les propriétés du revêtement de ZnO avec et sans dépôt d'ODS.

Dans la première partie, les conséquences des tests tribologiques sur les microstructures sont présentées. En particulier les endommagements des aiguilles et l'influence de l'ODS sont soulignés. Les caractérisations topographiques sont également exposées. La dégradation du frotteur en silicone lors des tests et son impact sur la surface des échantillons sont aussi étudiés.

Dans une seconde partie, les propriétés de mouillabilité, photo-électrochimie et photocatalyse sont comparées après dégradation par rapport aux propriétés initiales.

## I. Effet de la dégradation sur la structure du revêtement

Dans cette partie nous allons revenir plus particulièrement sur l'effet de la dégradation sur la structure du revêtement. Cette étude permet d'analyser les caractéristiques de frottement à partir des essais tribologiques, et d'identifier les mécanismes de dégradation du revêtement jusqu'à l'échelle des nano-aiguilles à partir d'observations MEB réalisées sur des échantillons avant et après dégradation mécanique. Pour compléter cette étude, l'influence de l'usure du frotteur est également abordée.

### 1. Analyse des courbes d'usure

La Figure IV- 1 représente l'évolution moyenne du rapport  $F_t/F_n$  (effort tangential/effort normal) pour quatre échantillons sans ODS et quatre échantillons avec ODS au cours de l'essai de frottement.

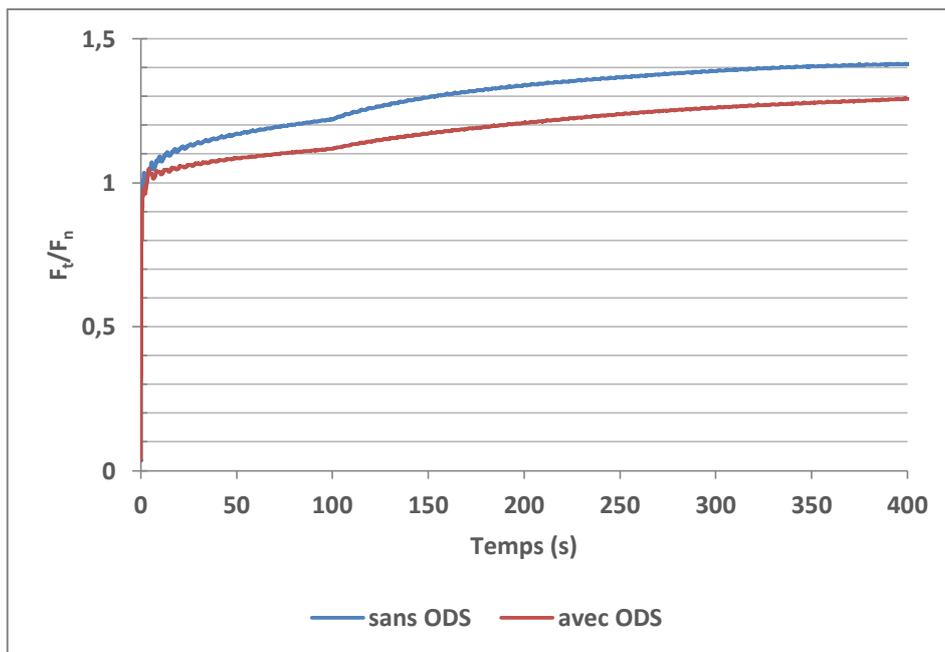


Figure IV- 1 : Évolution moyenne de  $F_t/F_n$  en fonction du temps pour des échantillons sans et avec ODS.

On constate que le rapport  $F_t/F_n$  augmente au cours de l'essai. Cela peut résulter d'une dégradation du revêtement mais également de la formation d'un dépôt de silicone qui peut modifier le système tribologique. La valeur moyenne de  $F_t/F_n$  pour un échantillon sans ODS est de 1,33 et 1,22 avec ODS (valeurs relevées sur le logiciel asservissant l'essai).

Dans le cas des échantillons sans ODS, les débris des nano-aiguilles, observés dans la partie 2, créent un troisième corps qui modifie la nature du système tribologique, pouvant expliquer les variations des coefficients de frottement.

L'effet de l'ODS sur le coefficient de frottement s'explique car, l'ODS agit dans le contact en tant que lubrifiant. Qin et al. [278] ont montré que l'ajout d'OTS (Octadecyltriéthoxysilane, molécule très proche de l'ODS) sur un alliage d'aluminium améliorerait les caractéristiques tribologiques. En effet, le coefficient de frottement est de 0,15 pour l'alliage avec l'OTS et 0,45 pour l'alliage seul. Des résultats similaires ont été obtenus par Wang et al. [279] qui ont démontré que dans le cas d'un contact lubrifié (bille acier sur  $Si_3N_4$ ), l'ajout d'ODS dans le lubrifiant diminue les coefficients de

frottement d'environ 25%. Nous verrons par en partie 4. « Dégradation du frotteur » que le dépôt de silicone ne modifie pas le système tribologique.

## 2. Analyse des surfaces frottées

Des micrographies présentant les principaux défauts retrouvés en surface des échantillons après dégradation mécanique sont présentés en Figure IV-2. Ces défauts sont communs aux échantillons avec et sans ODS.

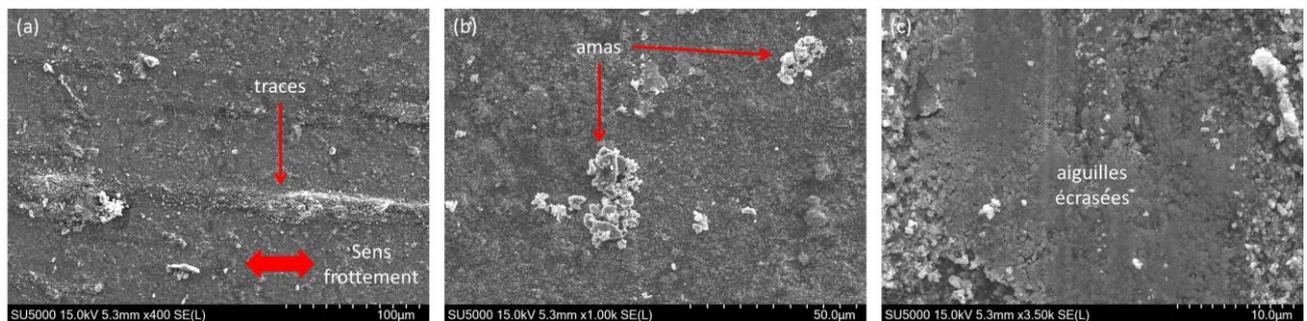


Figure IV-2 : Micrographies représentant les différentes dégradations communes aux échantillons avec et sans ODS

La micrographie (a) provient d'un échantillon sans ODS et montre particulièrement les traces que le frotteur a laissées sur la surface ainsi que la matière déplacée par celui-ci et qui se sont accumulées à l'extérieur de la trace d'usure. Ces traces sont plus marquées sur des échantillons sans ODS, ce qui traduit une dégradation plus importante. On constate aussi la présence d'amas (micrographie (b)), qu'on ne retrouve pas sur les échantillons non utilisés. Enfin, la micrographie (c) montre les zones où le matériau est fortement déformé et où on ne retrouve plus la structure en aiguilles. Ces zones sont localisées à l'endroit où le frotteur est mis en contact avec le revêtement au début de l'essai, donc avant frottement.

Des micrographies avant/après frottement pour des échantillons sans ODS sont représentées en Figure IV-3 (a) et (b) pour les revêtements sans ODS et (c) et (d) pour les échantillons avec ODS. Des ruptures d'aiguilles ont été observées, principalement sur les échantillons non couverts d'ODS. En effet, après frottement la surface ne présente plus la structure en nano-aiguilles alors que pour ceux couverts d'ODS la structure en aiguilles est toujours visible même si certaines aiguilles sont endommagées.

Dans le cas des échantillons avec ODS, nous avons relevé également un endommagement de l'extrémité des aiguilles qui se manifeste par un écaillage sur une zone périphérique le long des arrêtes (flèches rouges photo (d) Figure IV-3). Ces zones écaillées correspondent aux zones supposées non recouvertes par l'ODS (Figure IV-4). L'écaillage peut s'expliquer par un effet de bord dû à la nature fragile des arrêtes au sommet des aiguilles. Il peut aussi s'expliquer par le niveau de contraintes mécaniques plus importantes sur les bords due à l'absence présumée d'ODS le long des arrêtes (l'ODS diminue le coefficient de frottement comme vu en I.1).

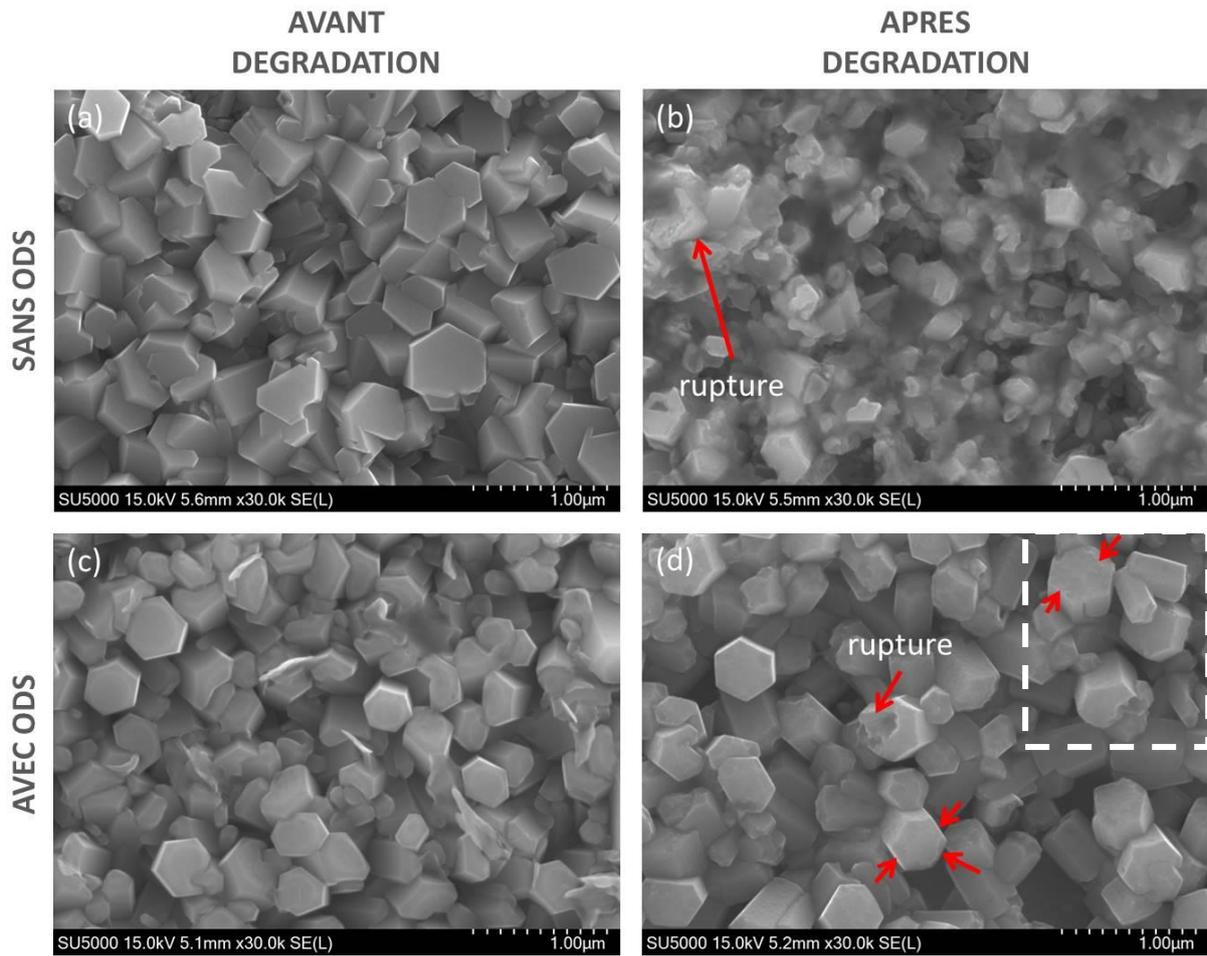


Figure IV-3 : Micrographies représentant la surface d'un échantillon sans et avec ODS avant et après dégradation mécanique.

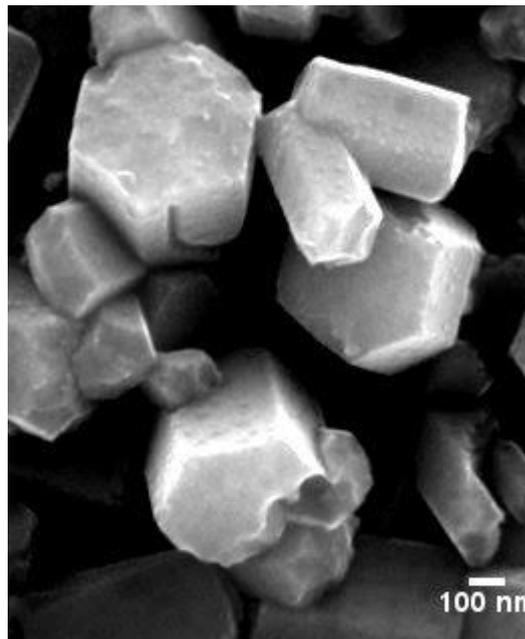


Figure IV-4 : Extrait de l'image (d) Erreur ! Source du renvoi introuvable..

### 3. Évolution de la rugosité avant et après essai

Des mesures des paramètres Sa et Sz avant et après essais se trouvent en Figure IV-5.

Concernant Sa, on constate une faible diminution après usure pour les échantillons avec et sans ODS. Pour Sz, une diminution importante de ce paramètre ainsi que son écart-type sont observées pour les échantillons sans ODS.

À partir de ces résultats, nous pouvons émettre l'hypothèse que dans le cas des échantillons sans ODS, les aiguilles les plus hautes sont cassées par le frotteur. Dans le cas des échantillons avec ODS, la structure en aiguilles n'est que très partiellement dégradée. L'ODS renforce vraisemblablement les propriétés mécaniques du revêtement. Cela confirme ce qui avait été observé sur les micrographies (b) et (d) de la Figure IV-3.

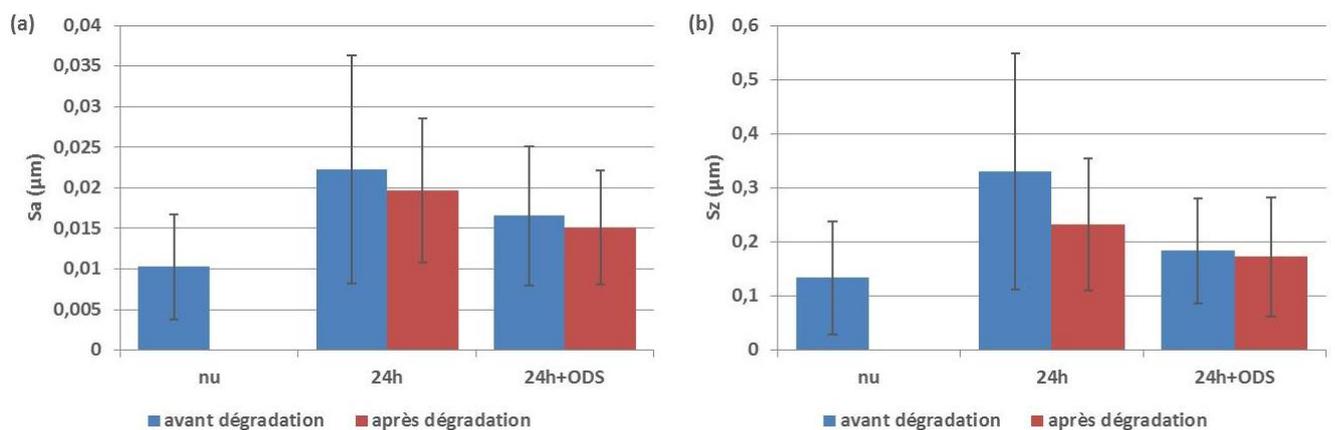


Figure IV-5 : Paramètres Sa (a) et Sz(b) avant et après dégradation pour un échantillon nu, deux échantillons après un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h et deux échantillons après un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h avec ODS.

### 4. Dégradation du frotteur

Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation du frotteur afin de vérifier si son usure pouvait provoquer un dépôt de silicone à la surface des échantillons, pouvant modifier les propriétés photocatalytiques et de mouillabilité après frottement. Deux techniques ont été utilisées : une sonde EDS et l'analyse FTIR.

#### a. Analyses par spectrométrie infrarouge

Une investigation à l'aide d'un spectromètre infrarouge a été réalisée. Nous avons comparé une zone frottée d'une zone non frottée pour des échantillons avec et sans ODS, après une croissance de 24 heures. Une acquisition du spectre infrarouge du frotteur est également réalisée afin de déterminer les bandes remarquables qui pourraient démontrer une présence de silicone. Les spectres sont présentés en Figure IV-6 et Figure IV-7. Nous avons utilisé le livre de Colthup et al. [280] pour déterminer les correspondances entre les bandes observées et les liaisons chimiques impliquées.

Tout d'abord, aucune différence n'est observée sur les spectres entre les échantillons sans ODS et les échantillons avec ODS avant frottement. Cela signifie que l'ODS n'est pas détectable avec cette technique.

Ensuite, quatre bandes caractéristiques des silicones ont été identifiées à 1254, 1070, 1000 et 777  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes ne sont pas présentes pour les échantillons non dégradés mécaniquement. Elles sont par contre présentes sur l'échantillon dégradé et sont donc attribuées à un dépôt de silicone provenant du frotteur.

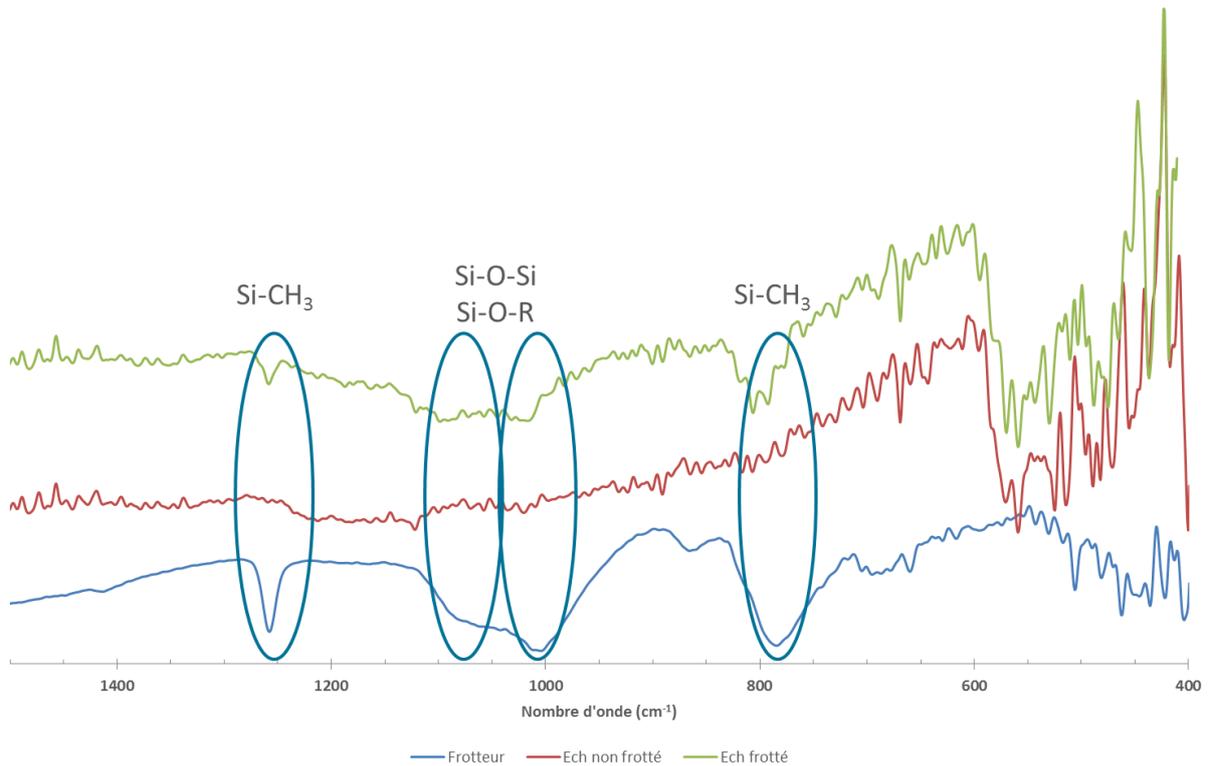


Figure IV-6 : Spectres infrarouge d'un échantillon sans ODS avant et après avoir été frotté, ainsi que celui du frotteur en silicone utilisé.

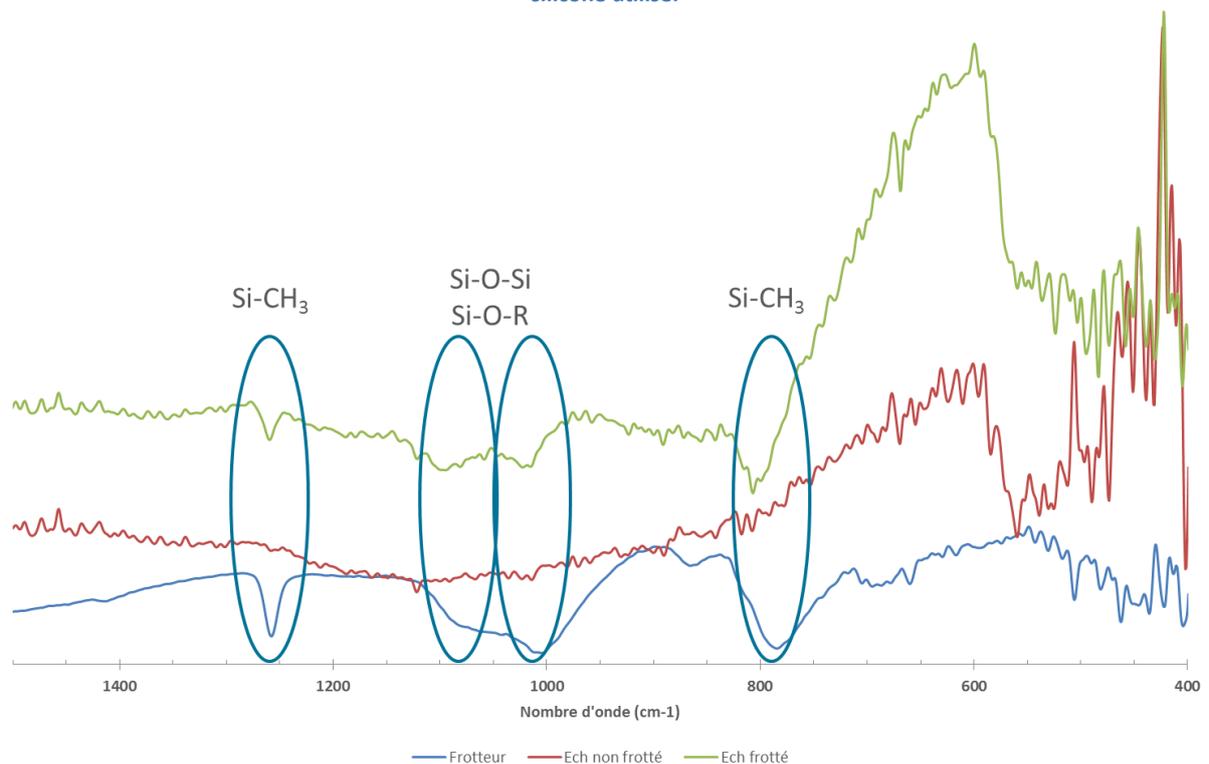


Figure IV-7 : Spectres infrarouge d'un échantillon avec ODS avant et après avoir été frotté, ainsi que celui du frotteur en silicone utilisé

## b. Analyses par sonde EDS

Contrairement à l'analyse par spectrométrie infrarouge, l'analyse à l'aide de la sonde EDS du MEB a permis de réaliser une étude plus fine et localisée des dépôts de silicone en surface.

Les analyses par microscopie n'ont pas montré de dépôts uniformément répartis sur la surface après usure. En revanche, nous avons constaté la présence d'amas accumulés en périphérie des traces d'usure.

La Figure IV-8 présente la cartographie en éléments chimiques (Zn, O, Si et C) réalisée sur un amas présent à la surface d'un échantillon avec ODS après usure.

Il est intéressant de constater que cet amas est constitué de silicium et d'oxyde de zinc. Cet amas est le résultat d'un mélange de débris d'oxyde de zinc de nano-aiguilles cassées lors du frottement et de silicone provenant du frotteur. Ces amas, essentiellement retrouvés en bordure de zone de frottement, ont été évacués au cours de l'essai. La silicone est donc présente de manière ponctuelle à la surface des échantillons frottés et n'a vraisemblablement qu'une influence marginale sur les propriétés photocatalytiques et de mouillabilité des échantillons usés.

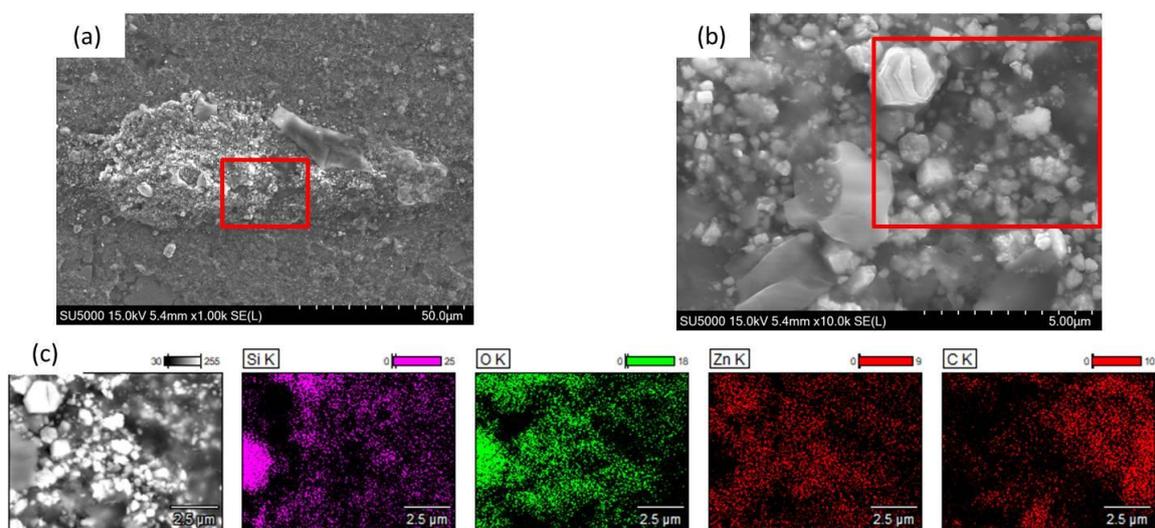


Figure IV-8 : Cartographies EDS réalisées sur un échantillon après frottement. Le focus a été fait sur un amas (a). Le carré rouge permet de localiser la zone analysée par la sonde EDS en (c).

## II. Effet de la dégradation sur l'aspect autonettoyant du revêtement

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'effet de la dégradation sur la mouillabilité et la photocatalyse qui sont deux propriétés qui participent au caractère autonettoyant de la surface.

### 1. Mouillabilité

Après avoir comparé l'effet de l'ajout d'ODS à la surface de l'échantillon avant dégradation mécanique (cf chapitre 3), nous avons mesuré de nouveau l'angle de contact eau/revêtement après dégradation pour les huit échantillons déjà mentionnés dans le chapitre précédent. Les résultats sont présentés en Figure IV-9.

Tout d'abord, nous pouvons constater que la dégradation mécanique a très légèrement augmenté l'angle de contact pour les échantillons sans ODS (avant : 95°, après : 104°). On peut remarquer également une plus faible dispersion des résultats après dégradation. On attribue ce résultat à une homogénéisation de la surface après dégradation (rupture des aiguilles les plus hautes) qui sont à mettre en parallèle avec les rugosités mesurées (diminution de  $S_z$ ).

Concernant les échantillons avec ODS, l'angle de contact diminue en moyenne de 35% entre avant (136°) et après (101°) l'essai. Les échantillons gardent toutefois leur propriété hydrophobe.

L'angle de contact mesuré après dégradation, que ce soit avec ou sans ODS est identique. La couche d'ODS qui se trouve à l'extrême surface des aiguilles est très fine. Celle-ci a sûrement été éliminée par le passage du frotteur lors de l'essai tribologique.

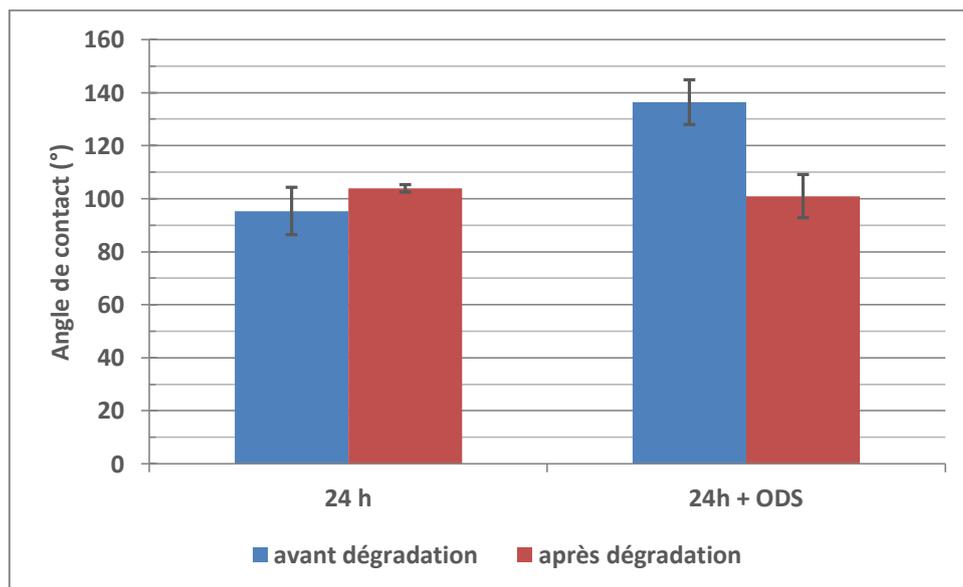


Figure IV-9 : Angle de contact eau/revêtement (en degrés) mesuré sur des échantillons en fonction de leur nature.

## 2. Effet photocatalytique

### a. Photo-électrochimie

Dans cette partie, nous allons tout d'abord comparer l'effet de la dégradation mécanique sur la réponse en photo-courant.

#### *Réponse du revêtement sous irradiation solaire*

Les graphiques en Figure IV-10 traduisent les résultats obtenus en chrono-ampérométrie pour des échantillons sans ODS avant et après dégradation sous irradiation solaire.

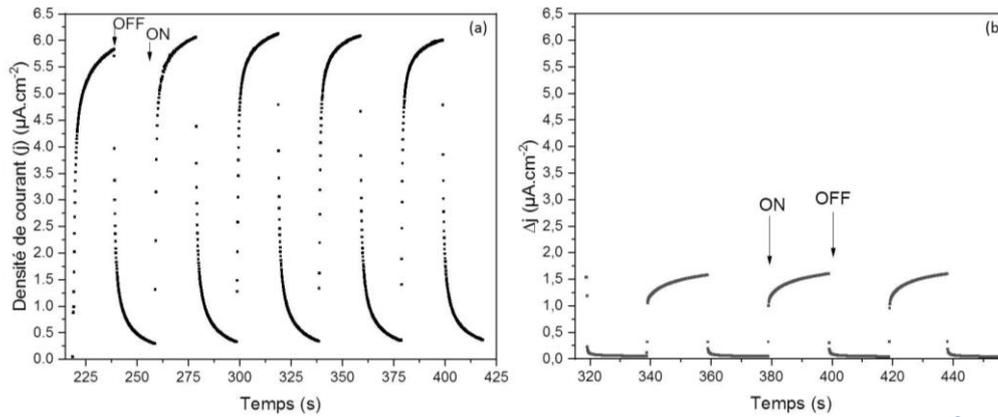


Figure IV-10 : Chrono-ampérométrie ( $V_{bias}=0,6$  V vs Ag/AgCl) sous irradiation solaire ( $\Phi_0=100$  mW.cm<sup>-2</sup>) avant (a) et après dégradation (b) pour un échantillon sans ODS.

Nous pouvons constater que la variation de densité de courant obtenue après dégradation pour des échantillons sans ODS a drastiquement diminué sous irradiation solaire. **La variation de densité de courant est divisée par quatre après dégradation. Cela s'explique par la dégradation des aiguilles**

#### Réponse du revêtement à 450 nm

Des mesures chrono-ampérométriques sous une excitation de 450 nm ont également été réalisées sur des échantillons sans et avec ODS à  $\Phi_0$  constant. Les résultats sont présentés en Figure IV-11. Lors d'un test allumé/éteint, nous constatons après frottement une forte diminution du photo-courant (en mode allumé) pour un échantillon de ZnO sans ODS (0,55  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> contre 0,15  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>). Par contre les pics de photo-courant (entourés en pointillés bleus sur la figure) pour ces échantillons sans ODS sont du même ordre de grandeur. En ce qui concerne les échantillons avec ODS, les photo-courants sont très faibles avant frottement et les variations après frottement sont peu significatives (0,25  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> contre 0,20  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>). En considérant le modèle de Peter [240] décrit précédemment et en modélisant le pic de courant, il est possible de déterminer les constantes de transfert  $k_{tr}$  et de recombinaison  $k_r$  pour ces deux types d'échantillons avant et après les tests d'usure. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-1, ainsi que le calcul de l'efficacité  $\eta$  (en %) comme défini au chapitre deux (partie IV.3.d).

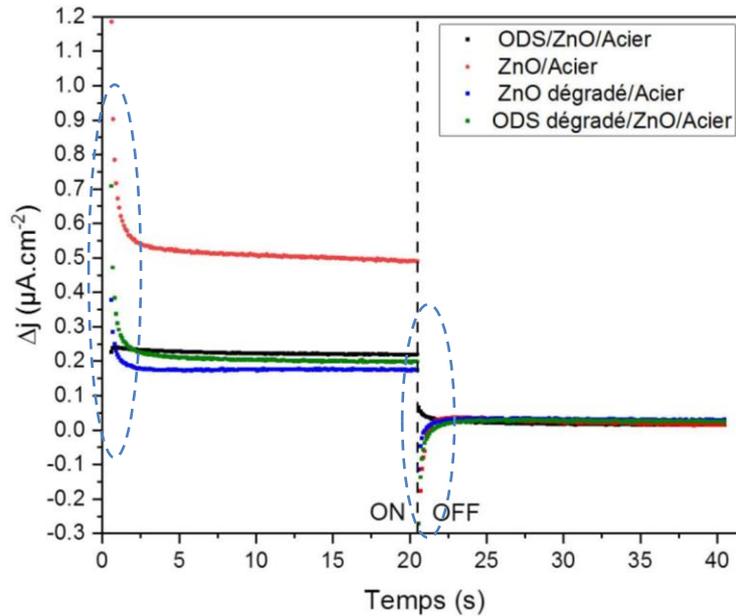


Figure IV-11 : Mesures chrono-ampérométriques de la variation de la densité de courant  $\Delta j$  ( $V_{\text{bias}}=0.6 \text{ V}$  par rapport au couple Ag/AgCl ( $\lambda=450 \text{ nm}$  et  $\Phi_0=126 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) enregistrées sur des films ODS/ZnO/acier et ZnO/acier avant et après dégradation.

Type d'échantillon	$k_{tr} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_r \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Efficacité $\eta \text{ (\%)}$
ZnO	2,726	0,550	83,2
ZnO dégradé	1,226	2,672	31,5
ZnO + ODS	0,174	0,018	90,6
ZnO + ODS dégradé	1,730	2,130	44,8

Tableau IV-1 : Constantes de transfert et de recombinaison et efficacité obtenues pour des échantillons avec et sans ODS avant et après dégradation.

La chute de l'efficacité ( $\eta$ ) après dégradation (que cela soit avec ou sans ODS) s'explique par une augmentation très importante des constantes de recombinaison vis-à-vis des constantes de transfert. Cette augmentation peut être expliquée par l'apparition de défauts de surface induits par les frottements mécaniques. En effet, la présence de défauts à la surface peut induire une dynamique de recombinaison plus accrue [281,282].

Concernant les constantes de transfert, on observe une diminution dans le cas des échantillons de ZnO sans ODS. Cela peut s'expliquer par la dégradation très importante des nano-aiguilles, comme il a été vu dans la partie I (Figure IV-3 (b)). À l'inverse en ce qui concerne les échantillons avec ODS, la constante de transfert augmente d'un facteur dix et se rapproche de la valeur de ZnO sans ODS et non dégradé. Les aiguilles ne sont endommagées que sur les arrêtes (Figure IV-4), ce qui impacte peu la valeur de constante de transfert. Par contre, on peut attribuer l'augmentation de celle-ci à la réduction de la couche d'ODS lors du frottement. Pour rappel l'ODS par son caractère isolant diminue fortement les constantes de transfert.

### Étude de la photo-corrosion

Dans un premier temps, si on considère l'étude en photo-corrosion d'échantillons sans ODS avant et après dégradation, nous pouvons constater une réduction d'un **facteur 4,2 au niveau de la**

**densité de courant.** La dégradation des aiguilles après frottement explique cette diminution de la densité de courant. On observe cependant une bonne stabilité du photo-courant généré.

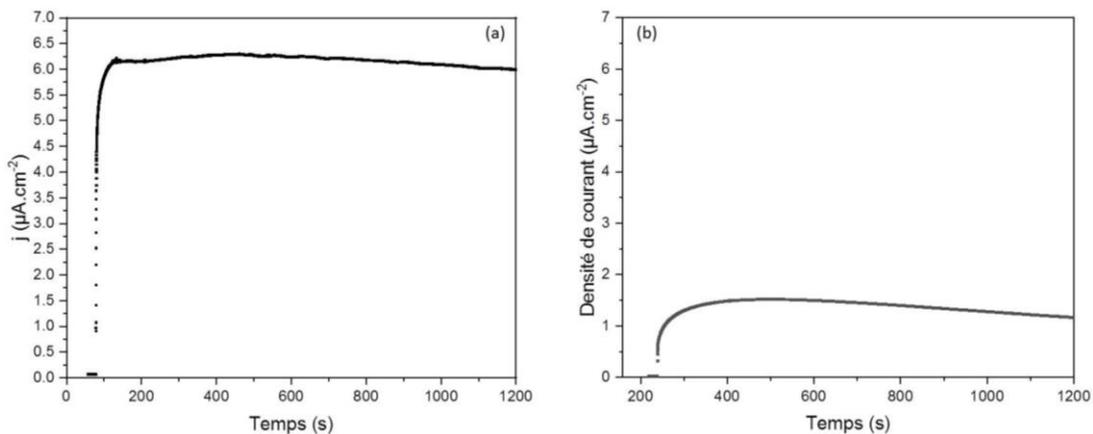


Figure IV-12 : Étude de la photo-corrosion sous irradiation solaire ( $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) avant dégradation (a) et après dégradation (b) pour des échantillons sans ODS.

Dans un second temps, si nous comparons le comportement en photo-corrosion sous irradiation solaire de deux échantillons, avec et sans ODS, après dégradation, nous pouvons constater que les variations de la densité de courant en fonction du temps (Figure IV-12) sont différentes. On observe tout d'abord une densité de courant initiale 5,5 fois plus faible pour un échantillon sans ODS par rapport à un échantillon avec ODS (Figure IV-13). Cela peut s'expliquer comme nous l'avons vu précédemment par l'effet protecteur de l'ODS qui renforce la structure des nano aiguilles et aboutit à un revêtement beaucoup moins endommagé après frottement. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que la densité de courant n'est pas constante pour un échantillon avec ODS. Cette diminution du photo-courant pourrait s'expliquer par une interaction entre l'électrolyte et l'ODS qui aboutirait à une altération et disparition progressive de cette couche fonctionnelle. On peut en outre souligner que la densité de courant tend vers la valeur mesurée pour ZnO sans ODS avant dégradation :  $6,25 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ , cf Figure IV-12 (a) après 1200 secondes, ce qui confirmerait cette hypothèse.

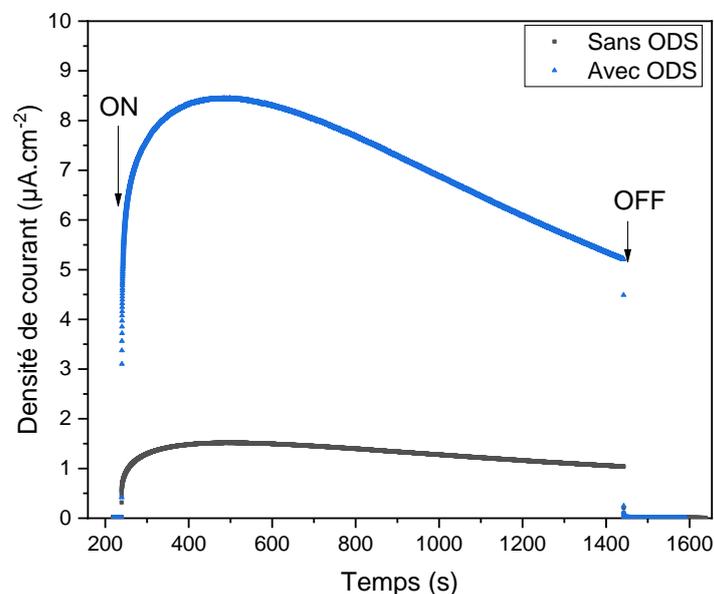


Figure IV-13 : Étude de la photo-corrosion sous irradiation solaire ( $100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) après dégradation.

## b. Étude de l'interface électrode/électrolyte – Diagramme de Mott-Schottky

À l'aide de diagrammes de Mott-Schottky (Figure IV-14), nous avons pu étudier les phénomènes de transfert de charges à l'interface revêtement/électrolyte. Les résultats des calculs de pente et d'ordonnée à l'origine sont présentés dans le Tableau IV-2.

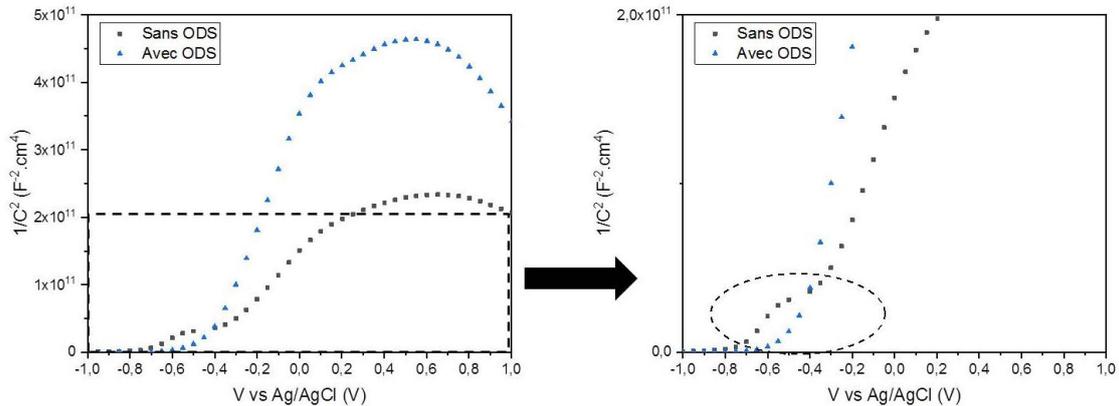


Figure IV-14 : Diagrammes de Mott-Schottky ZnO/Acier et ODS/ZnO/Acier à 1 kHz (pH = 6,2) après dégradation.

Type d'échantillon	Pente	Ordonnée à l'origine	R <sup>2</sup>
ZnO	8,86.10 <sup>10</sup>	3,95.10 <sup>10</sup>	0,9979
ZnO dégradé	2,09.10 <sup>11</sup>	8,96.10 <sup>10</sup>	0,9924
ZnO+ODS	7,89.10 <sup>11</sup>	2,93.10 <sup>11</sup>	0,9988
ZnO+ODS dégradé	8,44.10 <sup>11</sup>	3,54.10 <sup>10</sup>	0,9983

Tableau IV-2 : Pente, ordonnée à l'origine, coefficient de corrélation et nombre de porteurs de charge calculés pour les échantillons avec et sans ODS, avant et après dégradation.

Dans un premier temps, on remarque un décalage de la zone de déplétion sur les tracés de Mott-Schottky (illustré par le cercle en pointillés sur la Figure IV-14). Ce décalage s'observe uniquement pour l'échantillon sans ODS dégradé. Dans le modèle de Mott-schottky, un tel décalage peut s'expliquer par la présence d'une capacité parallèle supplémentaire qui peut être induite par des défauts de surface (capacité de Helmholtz). Ces défauts sont observables uniquement après la dégradation pour des échantillons sans ODS. L'absence de décalage pour l'échantillon avec ODS dégradé indique que cette couche fonctionnelle protège les aiguilles.

Dans un second temps, si on s'intéresse aux pentes, pour ZnO sans ODS, celle-ci augmente d'un facteur 10 ce qui signifie une diminution de la densité volumique de porteurs de charges (N). On attribue cette diminution à la dégradation des aiguilles. Dans le cas d'un échantillon avec ODS, les valeurs des pentes avant dégradation sont plus importantes que pour le ZnO sans ODS. Il y a donc moins de densité volumique de porteurs de charges, ce qui confirme l'effet isolant de l'ODS déjà observé précédemment. Par ailleurs, après dégradation, la pente varie très peu, démontrant la stabilité de N qui s'explique par l'effet protecteur vis-à-vis de la dégradation du revêtement.

## c. Dégradation photocatalytique d'un colorant

Nous allons à présent nous intéresser à la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène après sollicitation mécanique.

### Détermination des constantes de vitesse

Nous avons voulu déterminer si les échantillons après un séjour dans le bain de croissance des nano-aiguilles de 24 heures sans ODS et avec ODS suivaient toujours une loi de photo-dégradation photocatalytique d'ordre 1 après dégradation. Cette étude a été réalisée pour quatre échantillons sans ODS (1 à 4) et quatre échantillons avec ODS (5 à 8).

La Figure IV-15 représente l'évolution de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps pour les échantillons numérotés 1 à 4 (sans ODS). La Figure IV-16 représente cette même évolution pour les échantillons numérotés de 5 à 8 (avec ODS). Les droites de régression ont été tracées et les coefficients de corrélation  $R^2$  sont indiqués.

Nous pouvons remarquer que ces derniers sont supérieurs à 0,95 (sauf pour l'échantillon 2), ce qui valide l'hypothèse d'une cinétique de dégradation d'ordre apparent 1.

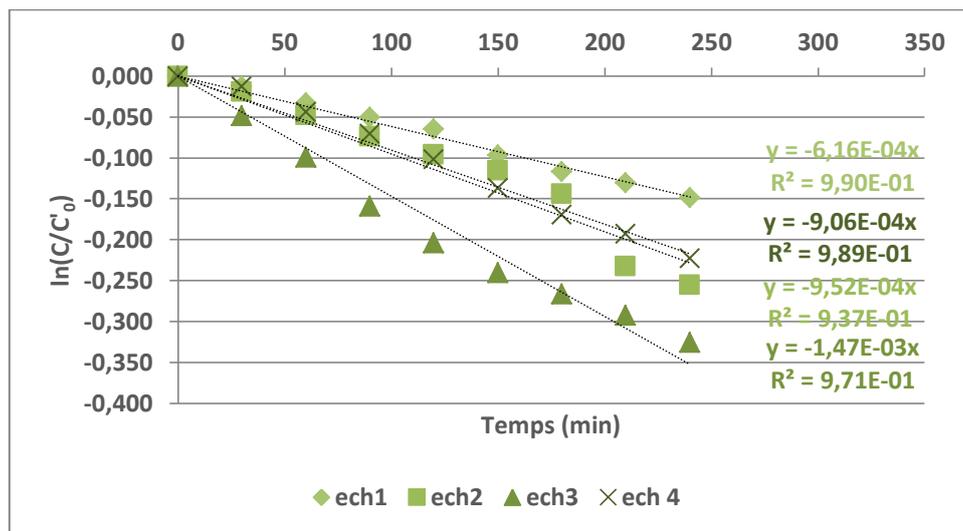


Figure IV-15 : Évolution de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures sans ODS après dégradation. Le coefficient directeur correspondant à  $-k_{app}$  ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  sont exprimés à droite des courbes.

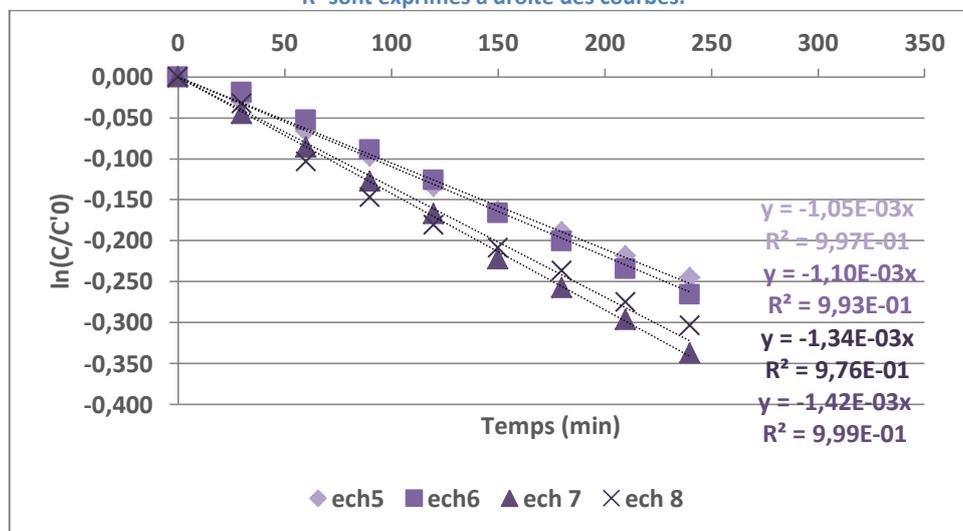


Figure IV-16 : Évolution de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures avec ODS après dégradation. Le coefficient directeur correspondant à  $-k_{app}$  ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  sont exprimés à droite des courbes.

### Modification du comportement photocatalytique avec le frottement

L'effet de la dégradation mécanique sur la photocatalyse a également été étudié. La Figure IV-17 compare les évolutions de  $\ln(c/c_0)$  en fonction du temps avant et après dégradation pour des échantillons croissance 24 heures sans ODS et croissance 24 heures avec ODS. Les moyennes des  $k_{app}$  pour chaque cas sont répertoriées dans le Tableau IV-3.

$k_{app}$ ( $\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ )	Sans ODS	Avec ODS
<b>Avant dégradation</b>	4,0 ± 2,0	3,5 ± 1,5
<b>Après dégradation</b>	9,8 ± 2,4	12,3 ± 1,6

Tableau IV-3 : Valeurs de  $k_{app}$  moyen dans les différents cas de figure étudiés.

Concernant les échantillons sans ODS, la valeur de  $k_{app}$  est multipliée par 2,5 après dégradation ce qui traduit un effet photocatalytique plus important. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de la surface active due à la rupture des aiguilles. Par ailleurs, nous avons montré à l'aide du modèle de Mott-Schottky (Figure IV-14) que la dégradation génère des défauts en surface, traduisant une meilleure adsorption des espèces à dégrader. La catalyse hétérogène étant basée sur le modèle Langmuir-Hinshelwood [283,284] (ici d'ordre apparent 1), plus le nombre de défauts augmente et plus l'adsorption est importante.

Pour les échantillons avec ODS, la valeur de  $k_{app}$  est multipliée par 3,5 après dégradation et est plus importante que sans ODS. Cette augmentation résulte sans doute de deux phénomènes : d'une part l'élimination partielle de l'ODS lors du frottement, ce qui génère plus de surface de contact entre le bleu de méthylène et l'oxyde de zinc ; d'autre part la dégradation des arrêtes des aiguilles (observée en Figure IV-4) qui crée une plus grande surface d'échange et donc un plus grand nombre de sites actifs pour dégrader le colorant.

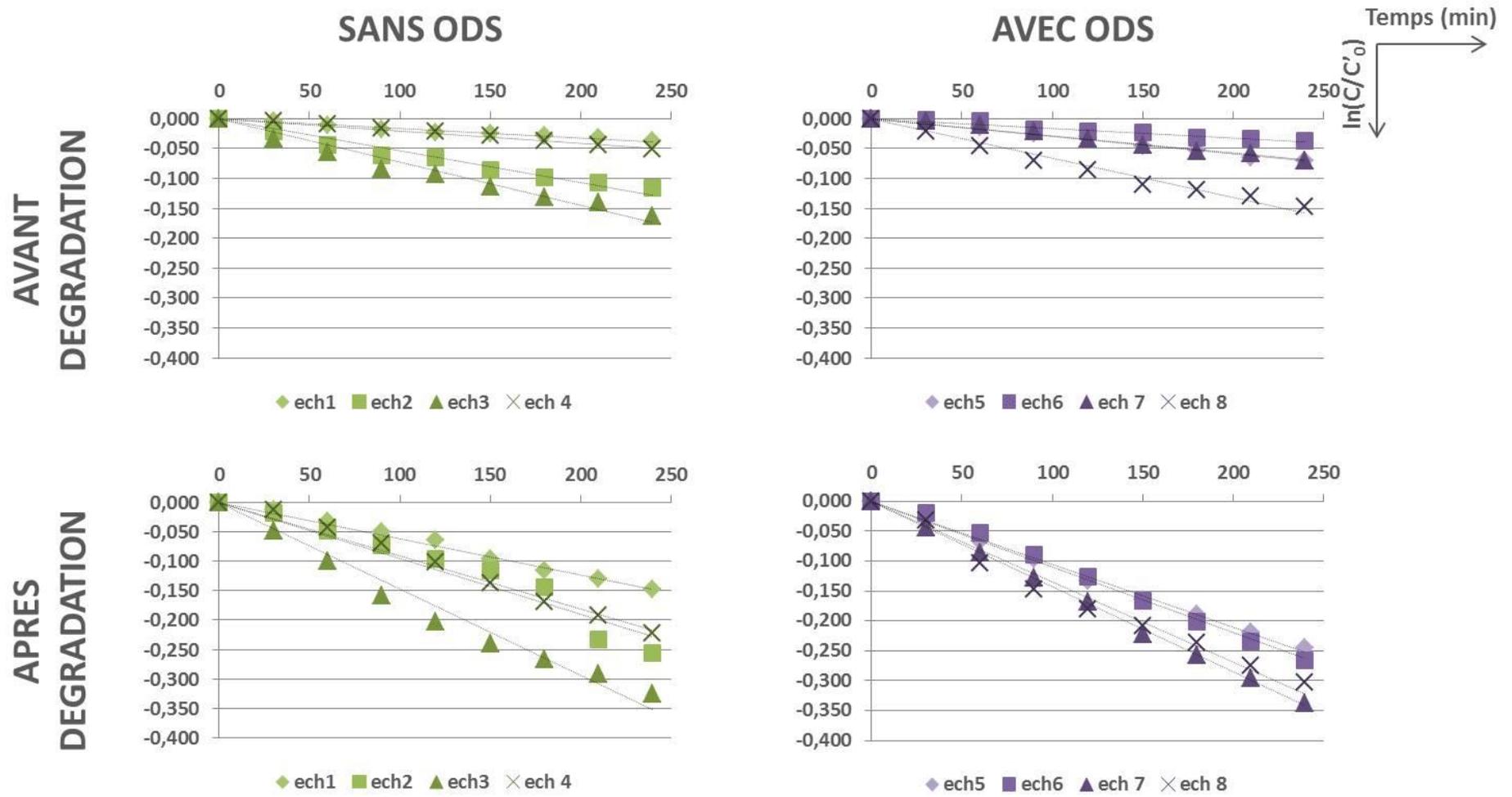


Figure IV-17 : Évolution de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures sans ODS (1 à 4) et quatre échantillons croissance 24h avec ODS (5 à 8) avant et après essai tribologique.

### 3. Discussion sur l'effet autonettoyant

Comme il a été vu dans le chapitre 3, l'effet autonettoyant d'une surface est lié à deux paramètres : la mouillabilité et la capacité de photo-dégradation des espèces organiques. Les données obtenues pour les angles de contact et les constantes apparentes sont rappelées dans le Tableau IV-4.

Angle de contact (°)	Avant	Après	$k_{app}$ ( $\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ )	Avant	Après
Sans ODS	95	104	Sans ODS	4,0	9,8
Avec ODS	136	101	Avec ODS	3,5	12,3

Tableau IV-4 : Valeur des angles de contact et des  $k_{app}$  pour les quatre cas de figure présentés dans cette thèse.

Dans le cas d'échantillons sans ODS, la dégradation impacte davantage la morphologie des aiguilles, impliquant plus de ruptures. Le paramètre  $S_z$  diminue d'autant plus dans ce cas de figure. En revanche, l'angle de contact augmente de 9°. Cela suggère un écrêtage des aiguilles les plus hautes et donc une structuration plus favorable (cf modèle de Cassie-Baxter au chapitre 3).

Par ailleurs, la constante de vitesse de dégradation est 2,5 fois plus importante après dégradation. Cela est dû à une augmentation de la surface active ainsi qu'à la création de défauts en surface qui génèrent plus d'adsorption de molécules de colorants. La dégradation n'a pas un effet négatif sur la propriété autonettoyante.

Dans le cas d'échantillons avec ODS, une diminution de l'angle de contact de 35% est observée (de 136° à 101°). L'ODS est éliminé en priorité lors du frottement, au profit de la préservation des aiguilles. C'est un mauvais point pour l'effet feuille de lotus du revêtement puisque la mouillabilité augmente.

En revanche, l'élimination de l'ODS d'une part, et la dégradation des arrêtes d'aiguilles d'autre part, augmentent la surface d'oxyde de zinc en contact avec le colorant. Cela se traduit par une constante de vitesse de dégradation 3,5 fois plus importante. De plus, la valeur de  $k_{app}$  après dégradation avec ODS est 20% plus élevée que celle sans ODS après dégradation.

Les échantillons présentant le meilleur compromis durabilité/effet autonettoyant sont les échantillons avec ODS. En effet, après dégradation :

- $k_{app}$  vaut  $12,3 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$  contre  $9,8 \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$  sans ODS ;
- la mouillabilité est similaire à un échantillon dégradé sans ODS ;
- les aiguilles sont préservées et seules les têtes d'aiguilles sont endommagées.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la durabilité de ses propriétés autonettoyantes lorsqu'il est soumis à un frottement représentatif de ses conditions d'usage.

Dans une première partie, l'effet de la dégradation sur la structure du revêtement a été caractérisé.

Les courbes d'usure ont montré que l'ODS modifie les conditions de frottement, notamment que le coefficient de frottement est plus faible. Par ailleurs, en l'absence d'ODS, le frottement provoque la rupture des aiguilles qui génère un troisième corps, augmentant alors les coefficients de frottement. L'ODS en plus de son caractère lubrifiant augmente la résistance mécanique de la structure en aiguilles. Sur les échantillons avec ODS, seules les arrêtes des extrémités des aiguilles sont affectées par l'essai tribologique.

Nous avons également analysé la dégradation du frotteur sur la surface de nos échantillons. La silicone constitutive de celui-ci n'a été retrouvée que ponctuellement sur nos échantillons, signifiant alors qu'elle n'a que peu d'influence sur les propriétés du revêtement (mouillabilité, photocatalyse).

Dans une seconde partie, nous avons déterminé l'influence de la dégradation sur l'aspect autonettoyant du revêtement. Nous n'avons malheureusement pas pu nous intéresser à l'aspect antibactérien de la surface après dégradation durant cette thèse mais cette étude complémentaire serait nécessaire.

Les échantillons gardent leur caractère hydrophobe dans les deux cas de figure. Par ailleurs, la mouillabilité est identique pour des échantillons sans ODS et avec ODS (angle de contact moyen de  $100^\circ$ ). Dans le cas d'échantillons sans ODS, cela résulte de l'homogénéisation de la hauteur moyenne des aiguilles soulignée par les mesures des paramètres de rugosité, notamment  $S_z$ . Pour les échantillons avec ODS, nous avons cependant observé une augmentation de la mouillabilité liée à une élimination partielle de la couche d'ODS due au frottement.

L'effet de la dégradation sur les propriétés photo-électrochimiques a ensuite été étudié. Pour les deux types d'échantillon, les photo-courants sont plus faibles après dégradation mécanique. La chute de photo-courant est de 73% pour les échantillons sans ODS et de 20% pour les échantillons avec ODS à 450 nm. En outre, le photo-courant obtenu après dégradation des échantillons avec ODS reste légèrement supérieur à celui mesuré sur les échantillons sans ODS.

Quelle que soit le type d'échantillons considéré, la constante de recombinaison augmente après frottement, démontrant la création de défauts en surface. La constante de transfert diminue pour les échantillons sans ODS du fait de la très forte dégradation des aiguilles. Celle calculée pour les échantillons avec ODS ( $2,130 \text{ s}^{-1}$ ) tend vers une valeur de celle d'un échantillon non dégradé sans ODS ( $2,672 \text{ s}^{-1}$ ), démontrant encore une fois l'effet protecteur de cette couche supplémentaire.

Enfin, l'étude en photo-corrosion a montré que le photo-courant généré diminue pour des échantillons avec ODS après dégradation. Cela pourrait être induit par une dégradation de cette couche par l'électrolyte. La valeur de photo-courant relevée tend par ailleurs vers celle d'un échantillon non dégradé sans ODS ( $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Les diagrammes de Mott-Schottky ont mis en évidence la présence d'une couche de Helmholtz pour les échantillons dégradés sans ODS caractéristiques de défauts en surface. L'effet isolant de l'ODS a de nouveau été démontré par l'étude des pentes obtenues par la modélisation de Mott-Schottky.

Les essais photocatalytiques démontrent que l'usure augmente la vitesse de dégradation du bleu de méthylène. La constante de vitesse est respectivement 2,5 et 3,5 fois plus élevée pour des échantillons sans ODS et avec ODS. Dans le cas d'échantillons sans ODS, on attribue cette augmentation à une plus grande surface induite par la rupture des aiguilles et donc à la plus grande adsorption du colorant. Pour les échantillons avec ODS, l'élimination partielle de l'ODS d'une part, et la dégradation des arrêtes d'aiguilles d'autre part, augmentent la surface de contact aiguille/colorant.



## Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était l'élaboration d'un revêtement antibactérien et autonettoyant sur un substrat métallique par chimie douce, tout en respectant des contraintes environnementales. Les applications visées étaient notamment les transports et plus particulièrement les parties en contact avec les usagers, de type barres de maintien, et impliquaient l'utilisation de produits non toxiques. C'est pourquoi une évaluation de la durabilité a été réalisée face à des sollicitations analogues à celles rencontrées pour ces applications (frottements répétés d'une main sur une barre, prise d'objets cylindriques).

Le premier chapitre est un état de l'art des solutions proposées pour répondre aux principales questions soulevées par l'objectif. Comment rendre une surface antibactérienne et autonettoyante ? Quelles sont les solutions de fonctionnalisation permettant de répondre à la problématique ? Quelles sont les conditions à mettre en place pour évaluer la durabilité du revêtement de manière satisfaisante par rapport aux applications visées ?

Une proposition de solution a ainsi pu être déterminée à l'aide de cette étude bibliographique et elle repose sur quatre points :

- la nano-structuration de la surface pour empêcher l'adhérence bactérienne et des salissures via l'effet feuille de lotus. Elle sera sous forme d'aiguilles et permettra ainsi de répondre à une structuration multi-échelle (rugosité du substrat et du revêtement) ;
- le choix de l'oxyde de zinc, un semi-conducteur, qui permet une versatilité de structuration et un effet antibactérien et photo-dégradant via la génération d'espèces radicalaires oxydantes ;
- un procédé de chimie douce en voie liquide permettant une non toxicité et un faible impact environnemental. Il permet également de le rendre transposable à plus grande échelle ;
- un essai mécanique adapté pour correspondre aux utilisations visées : effort modéré (5 N), matériau simulant la peau humaine (ici de la silicone).

Le deuxième chapitre détaille le procédé de synthèse des nano-aiguilles d'oxyde de zinc sur le support choisi. Le revêtement se compose de plusieurs couches :

- le substrat. Le matériau support sélectionné est de l'acier 316L ayant une finition 2B (la finition la plus courante sur les pièces du quotidien) ;
- le sol-gel de silice qui sert de pré-couche d'accroche entre le substrat et la couche fonctionnelle ;
- la couche de nano-aiguilles d'oxyde de zinc. Celle-ci est préparée en deux étapes : l'ensemencement par des germes puis la croissance in situ ;
- la couche d'ODS qui permet de renforcer le caractère hydrophobe de la surface.

Dans ce chapitre sont également détaillées les méthodes de caractérisation du revêtement et de ses propriétés. La majorité des caractérisations ont été réalisées sur des échantillons sous format de plaques pour des questions de commodité d'analyse. Le test tribologique spécifique utilisé y est également défini. En outre, cette partie met en avant la transversalité de cette thèse puisqu'elle met

en jeu de nombreuses collaborations scientifiques dans des domaines variés : la biologie, la photo-électrochimie, l'analyse de surface, l'analyse chimique...

Le troisième chapitre est l'étude du revêtement nano-structuré d'oxyde de zinc. Dans ce chapitre, nous avons détaillé dans les premiers temps les optimisations réalisées pour obtenir la synthèse la plus reproductible possible avec une croissance d'aiguilles des plus homogènes. Les étapes clés du protocole mises en avant sont l'ensemencement préalable de la surface puis la croissance.

Nous avons pu définir que deux dépôts successifs de germes sont nécessaires. Au-delà, un risque de surépaisseur induirait des défauts lors de la croissance.

Le temps de séjour dans le bain de croissance a été fixé à 24 heures. Ce temps est nécessaire pour obtenir la structure colonnaire désirée ainsi qu'un rapport hauteur/largeur qui permet de satisfaire l'hydrophobicité. Une croissance supérieure n'entraîne pas d'évolution significative. Par ailleurs, le mécanisme de croissance se déroule en deux étapes : une première croissance en hauteur puis une croissance radiale au fur et à mesure de l'appauvrissement du bain en espèces réactives.

Les analyses structurales du revêtement nous ont permis de mesurer une épaisseur de couche d'oxyde de zinc de l'ordre du micron après un temps de séjour de 24 heures. Les mesures des paramètres de rugosité tels que le  $S_z$  ont démontré un effet comblant de l'ajout d'ODS (valeurs et dispersion des  $S_z$  plus faible). D'autre part, la nature des éléments chimiques en présence lors des différentes étapes du procédé a été étudiée via la technique XPS. Ainsi le zinc passe de la forme hydroxyde à oxyde entre la germination et la croissance.

Les propriétés du revêtement étudiées permettent d'affirmer que le revêtement est antibactérien et autonettoyant.

L'effet antibactérien a été démontré sur trois souches bactériennes : *S. Aureus*, *E. Coli* et *B. Subtilis*. Environ trois fois moins de bactéries ont été retrouvées à la surface des échantillons revêtus (biofilm) mais aussi sur les bactéries planctoniques (non adhérentes à la surface). Il y a donc à la fois un effet de mortalité sur les bactéries mais également une réduction de l'adhérence des cellules.

L'effet autonettoyant repose sur deux propriétés : la mouillabilité et la capacité de photodégradation.

C'est la combinaison de l'ODS et de la nanostructure qui permet d'atteindre les angles de contact les plus importants avec des valeurs allant jusqu'à 140°. La nanostructuration seule donne des angles de contact de 95° et l'ODS simplement déposé sur la surface donne des valeurs de 100°. Les deux paramètres qui permettent d'obtenir des valeurs aussi importantes sont le rapport hauteur/largeur le plus élevé possible ainsi qu'une orientation des aiguilles homogène et la plus perpendiculaire à la surface.

L'étude photo-électrochimique a permis de démontrer la génération d'un photo-courant à différentes longueurs d'ondes (DELs) et notamment à 450 nm, mais également sous irradiation solaire. Ce photo-courant augmente avec le flux lumineux selon une loi puissance. Par ailleurs, le photo-courant généré est 35% plus faible pour un échantillon avec ODS à 450 nm. Cela traduit un effet de masquage de ce dernier dû à son absorption à 450 nm ainsi que sa propriété isolante. Enfin,

une étude en photo-corrosion a démontré la stabilité du photo-courant généré pour un échantillon sans ODS jusqu'à 20 minutes.

La photo-dégradation du bleu de méthylène a permis de mettre en avant la génération d'espèces radicalaires utiles pour la dégradation d'espèces organiques. La constante de vitesse est cependant légèrement réduite dans le cas d'échantillons avec ODS.

Le chapitre quatre évalue la durabilité du revêtement face à une sollicitation mécanique modélisant les futures utilisations.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la dégradation sur la nanostructure. Nous avons remarqué que le contact était plus glissant avec de l'ODS. Cela s'explique par l'effet lubrifiant de cette molécule.

Les aiguilles sont plus dégradées pour des échantillons sans ODS. Pour des échantillons avec ODS, seules les arrêtes des têtes d'aiguilles sont affectées par le contact tribologique. L'ODS rigidifie la structure, cela a été démontré par une diminution moins importante du paramètre Sz notamment.

Dans un second temps, l'effet de la dégradation sur les propriétés autonettoyantes a été investigué.

Les échantillons sont toujours hydrophobes après dégradation. En revanche, une perte importante d'angle de contact pour les échantillons avec ODS est observée. Cela est attribué à la disparition de l'ODS au cours du frottement. L'échantillon retrouve alors des propriétés semblables à celles d'échantillons sans ODS avant dégradation. Après dégradation, les échantillons sans ODS ont une mouillabilité légèrement plus faible. Cela provient sûrement de la plus grande homogénéité des hauteurs d'aiguilles caractérisée par la diminution de Sz.

Pour les deux types d'échantillon, les photo-courants sont plus faibles après dégradation mécanique.

Avec l'ODS, les valeurs de constante de transfert tendent vers celles d'un échantillon sans ODS non dégradé, signe d'une dégradation préférentielle de l'ODS au profit d'une préservation des aiguilles. Par ailleurs, les constantes de transfert augmentent fortement dans les deux cas, montrant la génération de défauts en surface.

L'étude de la photo-corrosion met en avant une non stabilité du photo-courant pour des échantillons avec ODS après dégradation résultant d'une dégradation de la couche par l'électrolyte.

Les diagrammes de Mott-Schottky obtenus mettent en évidence la présence d'une couche de Helmholtz pour l'échantillon d'oxyde de zinc dégradé indiquant la présence de défauts à l'interface électrolyte/revêtement.

Enfin, la cinétique de dégradation du bleu de méthylène augmente après dégradation. Pour les échantillons sans ODS, cela s'explique par la plus grande surface d'échange provenant de la rupture des aiguilles. Pour les échantillons avec ODS, c'est l'augmentation de la surface active par suppression de cette couche et la dégradation des arrêtes qui permet d'expliquer l'augmentation de la cinétique de dégradation.

Cette étude complète met en avant le rôle protecteur de l'ODS lors de la dégradation. Les échantillons présentant le meilleur compromis durabilité/effet autonettoyant sont les échantillons avec ODS.

Cependant, certaines questions mériteraient des études complémentaires.

Tout d'abord, les couches gardent-elles les mêmes propriétés antibactériennes après dégradation ? Pour répondre à cela, il serait nécessaire de réaliser les mêmes essais antibactériens sur des échantillons usés.

Ensuite, les propriétés sont-elles durables pour des conditions d'usure plus sévères ? Les tests d'usure ont été limités à cent cycles et donc ne sont pas représentatifs de conditions d'usage réelles. Des tests avec un plus grand nombre de cycle et un effort croissant permettraient de quantifier la résistance à l'usure et la durabilité des propriétés fonctionnelles de manière plus précise. Cela pourrait permettre de remonter aux mécanismes de dégradation.

Par ailleurs, y a-t-il un lien entre la structure dégradée et les propriétés de photodégradation ? Un complément sur l'étude cinétique de dégradation de colorants pourrait être réalisé afin de déterminer des constantes d'adsorption de colorant à la surface dans différentes conditions.

En outre, l'ODS modifie-t-il les propriétés physico-chimiques et antibactériennes ? Une étude complète sur l'ODS seul permettrait de lever des incertitudes sur son rôle dans les interactions revêtement/milieu.

Enfin, quelle est l'influence de l'ODS sur les propriétés mécaniques de la structure en aiguilles ? Un travail complémentaire de caractérisation par méthode locale d'indentation permettrait d'apporter des réponses à cette question.

## Bibliographie

- [1] Hermawan H., Ramdan D., Djuansjah J. R. P. « Biomedical Engineering : From Theory to Applications ». In : Fazel-Rezai R (éd.). *Met. Biomed. Appl.* IntechOpen, 2011. p. 21. ISBN : 978-953-307-637-9.
- [2] Hoevar M. et al. « An overview of the influence of stainless-steel surface properties on bacterial adhesion ». *Mater. Tehnol.* septembre 2014. Vol. 48, n°5, p. 609-617.
- [3] Resnik M. et al. « Strategies for improving antimicrobial properties of stainless steel ». *Materials*. 30 juin 2020. Vol. 13, n°13, p. 22.
- [4] Futura. « Procaryote ». In : *Futura*. Disponible sur : < <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/biologie-procaryote-235/> > (consulté le 12 mars 2020)
- [5] König C. « Les différentes bactéries, Gram et sa coloration ». In : *Futura*. Disponible sur : < <https://www.futura-sciences.com/sante/dossiers/medecine-bacteries-microbes-tout-genre-704/page/3/> > (consulté le 20 février 2020)
- [6] « La cellule bactérienne ». Disponible sur : < [http://www.ecosociosystemes.fr/cellule\\_bacterienne.html](http://www.ecosociosystemes.fr/cellule_bacterienne.html) > (consulté le 12 mars 2020)
- [7] Université Médicale Virtuelle Francophone. *Structure et physiologie de la bactérie : Anatomie - Structure*. Université Médicale Virtuelle Francophone, 2014. Disponible sur : < [http://campus.cerimes.fr/microbiologie/enseignement/microbiologie\\_4/site/html/cours.pdf](http://campus.cerimes.fr/microbiologie/enseignement/microbiologie_4/site/html/cours.pdf) >
- [8] Futura. « Bactérie ». In : *Futura*. Disponible sur : < <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/medecine-bacterie-101/> > (consulté le 6 février 2020)
- [9] Magniez M. « Identification bactérienne par la coloration de GRAM ». In : *biotechnologie*. Disponible sur : < <http://www.technobio.fr/article-16615932.html> > (consulté le 12 mars 2020)
- [10] Bouskraoui M. et al. *Guide Pratique des Bactéries Pathogènes*. Maroc : Société Marocaine d'Infectiologie Pédiatrique et de Vaccinologie, 2017. Disponible sur : < <https://pharmacie.ma/uploads/pdfs/Le-guide-pratique-des-bacteries-pathogenes.pdf> >
- [11] König C. « Bactéries pathogènes pour l'homme ». In : *Futura*. Disponible sur : < <https://www.futura-sciences.com/sante/dossiers/medecine-bacteries-microbes-tout-genre-704/page/5/> > (consulté le 12 mars 2020)
- [12] Tripathy A. et al. « Natural and bioinspired nanostructured bactericidal surfaces ». *Adv. Colloid Interface Sci.* octobre 2017. Vol. 248, p. 85-104.
- [13] Otto M. « Staphylococcal Infections: Mechanisms of Biofilm Maturation and Detachment as Critical Determinants of Pathogenicity ». *Annu. Rev. Med.* 14 janvier 2013. Vol. 64, n°1, p. 175-188.
- [14] Number 7 S. V. 17. *Biofilms in Dermatology*.
- [15] Jouenne T. *Biofilms bactériens*. *Tech. Ing.* 10 août 2019. p. 21.
- [16] Tremblay Y. D. N., Hathroubi S., Jacques M. « Les biofilms bactériens : leur importance en santé animale et en santé publique ». *Can. J. Vet. Res.* avril 2014. Vol. 78, n°2, p. 110-116.
- [17] Hall-Stoodley L., Stoodley P. « Evolving concepts in biofilm infections ». *Cell. Microbiol.* juillet 2009. Vol. 11, n°7, p. 1034-1043.
- [18] Davies D. « Understanding biofilm resistance to antibacterial agents ». *Nat. Rev. Drug Discov.* février 2003. Vol. 2, n°2, p. 114-122.
- [19] Lebeaux D., Ghigo J.-M. « Infections associées aux biofilms: Quelles perspectives thérapeutiques issues de la recherche fondamentale ? ». *médecine/sciences*. août 2012. Vol. 28, n°8-9, p. 727-739.

- [20] Narayana P., Srihari P. « A review on surface modifications and coatings on implants to prevent biofilm ». *Regen. Eng. Transl. Med.* 16 juillet 2019. Vol. 6, p. 330-346.
- [21] Rodríguez-Hernández J. « Antimicrobial/Antifouling surfaces obtained by surface modification ». In : Rodríguez-Hernández J (éd.). *Polym. Microorg. Race Effic. Antimicrob. Mater.* Cham : Springer International Publishing, 2017. p. 95-123. ISBN : 978-3-319-47961-3.
- [22] Zhang M. et al. « Lotus effect in wetting and self-cleaning ». *Biotribology.* mars 2016. Vol. 5, p. 31-43.
- [23] Zhang Y. et al. « Microscopic observations of the lotus leaf for explaining the outstanding mechanical properties ». *J. Bionic Eng.* mars 2012. Vol. 9, n°1, p. 84-90.
- [24] Samaha M. A., Tafreshi H. V., Gad-el-Hak M. « Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine ». *Comptes Rendus Mécanique.* janvier 2012. Vol. 340, n°1-2, p. 18-34.
- [25] Barthlott W., Neinhuis C. « Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces ». *Planta.* 30 avril 1997. Vol. 202, n°1, p. 1-8.
- [26] Koch K. et al. « Fabrication of artificial lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion ». *Soft Matter.* 2009. Vol. 5, n°7, p. 1386.
- [27] Ammar Y. et al. « Influence of surface roughness on the initial formation of biofilm ». *Surf. Coat. Technol.* décembre 2015. Vol. 284, p. 410-416.
- [28] Hilbert L. R. et al. « Influence of surface roughness of stainless steel on microbial adhesion and corrosion resistance ». *Int. Biodeterior. Biodegrad.* octobre 2003. Vol. 52, n°3, p. 175-185.
- [29] Pons L., Délia M.-L., Bergel A. « Effect of surface roughness, biofilm coverage and biofilm structure on the electrochemical efficiency of microbial cathodes ». *Bioresour. Technol.* février 2011. Vol. 102, n°3, p. 2678-2683.
- [30] Lee J. et al. « The control of cell adhesion and viability by zinc oxide nanorods ». *Biomaterials.* septembre 2008. Vol. 29, n°27, p. 3743-3749.
- [31] Noda Y., Kanemasa Y. « Determination of surface charge of some bacteria by colloid titration ». *Physiol. Chem. Phys. Med. NMR.* 1984. Vol. 16, n°4, p. 263-274.
- [32] Gottenbos B. et al. « Antimicrobial effects of positively charged surfaces on adhering Gram-positive and Gram-negative bacteria ». *J. Antimicrob. Chemother.* 1 juillet 2001. Vol. 48, n°1, p. 7-13.
- [33] Genzer J., Efimenko K. « Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review ». *Biofouling.* janvier 2006. Vol. 22, n°5, p. 339-360.
- [34] Tiller J. C. « Antimicrobial Surfaces ». In : Börner HG, Lutz J-F (éd.). *Bioact. Surf.* Berlin, Heidelberg : Springer, 2011. p. 193-217. ISBN : 978-3-642-20155-4.
- [35] Tiller J. C. et al. « Designing surfaces that kill bacteria on contact ». *Proc. Natl. Acad. Sci.* 22 mai 2001. Vol. 98, n°11, p. 5981-5985.
- [36] Milović N. M. et al. « Immobilized N-alkylated polyethylenimine avidly kills bacteria by rupturing cell membranes with no resistance developed ». *Biotechnol. Bioeng.* 20 juin 2005. Vol. 90, n°6, p. 715-722.
- [37] Lin J. et al. « Mechanism of bactericidal and fungicidal activities of textiles covalently modified with alkylated polyethylenimine ». *Biotechnol. Bioeng.* 20 juillet 2003. Vol. 83, n°2, p. 168-172.
- [38] McDonnell G., Russell A. D. « Antiseptics and disinfectants: Activity, action, and resistance ». *Clin. Microbiol. Rev.* 1 janvier 1999. Vol. 12, n°1, p. 147-179.
- [39] Jeon S. J. et al. « Underlying mechanism of antimicrobial activity of chitosan microparticles and implications for the treatment of infectious diseases ». *PLoS ONE.* 21 mars 2014. Vol. 9, n°3, p. 10.

- [40] Gao Y., Cranston R. « Recent advances in antimicrobial treatments of textiles ». *Text. Res. J.* janvier 2008. Vol. 78, n°1, p. 60-72.
- [41] Regmi C. et al. « Understanding mechanism of photocatalytic microbial decontamination of environmental wastewater ». *Front. Chem.* 28 février 2018. Vol. 6, p. 33.
- [42] Qi K. et al. « Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO ». *J. Alloys Compd.* décembre 2017. Vol. 727, p. 792-820.
- [43] Wang G., Guo Z., Liu W. « Interfacial effects of superhydrophobic plant surfaces: A review ». *J. Bionic Eng.* septembre 2014. Vol. 11, n°3, p. 325-345.
- [44] Nguyen S. et al. « Natural insect and plant micro-/nanostructured surfaces: An excellent selection of valuable templates with superhydrophobic and self-cleaning properties ». *Molecules.* 2 septembre 2014. Vol. 19, n°9, p. 13614-13630.
- [45] Doshi B., Sillanpää M., Kalliola S. « A review of bio-based materials for oil spill treatment ». *Water Res.* mai 2018. Vol. 135, p. 262-277.
- [46] Bormashenko E. « Wetting transitions on biomimetic surfaces ». *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 28 octobre 2010. Vol. 368, n°1929, p. 4695-4711.
- [47] Vonna L. *Mouillabilité des surfaces superhydrophobes et superoléophobes.* *Tech. Ing.* 2017. p. 28.
- [48] Young T. « An Essay on Cohesion of Fluids ». *R. Soc.* 1805. Vol. 95.
- [49] Wenzel R. N. « Resistance of solid surfaces to wetting by water ». *Ind. Eng. Chem.* août 1936. Vol. 28, n°8, p. 988-994.
- [50] Cassie A. B. D., Baxter S. « Wettability of porous surfaces ». *Trans. Faraday Soc.* 1944. Vol. 40, p. 546.
- [51] *Hydrophobie (physique).* *Wikipédia.* 25 mars 2020. Disponible sur : < [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Hydrophobie\\_\(physique\)&oldid=168780032](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Hydrophobie_(physique)&oldid=168780032) > (consulté le 17 avril 2020)
- [52] Marmur A. « Wetting on hydrophobic rough surfaces : To be heterogeneous or not to be? ». *Langmuir.* septembre 2003. Vol. 19, n°20, p. 8343-8348.
- [53] Nosonovsky M., Bhushan B. « Lotus versus rose: Biomimetic surface effects ». In : Nosonovsky M, Bhushan B (éd.). *Green Tribol. Biomim. Energy Conserv. Sustain.* Berlin, Heidelberg : Springer, 2012. p. 25-40. ISBN : 978-3-642-23681-5.
- [54] Bhushan B., Nosonovsky M. « The rose petal effect and the modes of superhydrophobicity ». *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 28 octobre 2010. Vol. 368, n°1929, p. 4713-4728.
- [55] Wang J. et al. « Rose petals with a novel and steady air bubble pinning effect in aqueous media ». *Soft Matter.* 2012. Vol. 8, n°7, p. 2261.
- [56] Choo S., Choi H.-J., Lee H. « Replication of rose-petal surface structure using UV-nanoimprint lithography ». *Mater. Lett.* avril 2014. Vol. 121, p. 170-173.
- [57] Laurén S. « What is contact angle hysteresis? ». Disponible sur : < <https://blog.biolinscientific.com/what-is-contact-angle-hysteresis> > (consulté le 21 avril 2020)
- [58] Nosonovsky M. « Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces ». *Langmuir.* mars 2007. Vol. 23, n°6, p. 3157-3161.
- [59] Wagner P. et al. « Quantitative assessment to the structural basis of water repellency in natural and technical surfaces ». *J. Exp. Bot.* 1 avril 2003. Vol. 54, n°385, p. 1295-1303.
- [60] Nosonovsky M., Bhushan B. « Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces ». *Ultramicroscopy.* octobre 2007. Vol. 107, n°10-11, p. 969-979.

- [61] Guillard C., Kartheuser B., Lacombe S. *La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants. Tech. Ing.* 2011. p. 21.
- [62] Daneshvar N., Salari D., Khataee A. R. « Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub> ». *J. Photochem. Photobiol. Chem.* mars 2004. Vol. 162, n°2-3, p. 317-322.
- [63] Behnajady M., Modirshahla N., Hamzavi R. « Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst ». *J. Hazard. Mater.* 20 mai 2006. Vol. 133, n°1-3, p. 226-232.
- [64] Chatterjee D., Dasgupta S. « Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants ». *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* octobre 2005. Vol. 6, n°2-3, p. 186-205.
- [65] Hou J. « Toxicity and mechanisms of action of titanium dioxide nanoparticles in living organisms ». *J. Environ. Sci.* 2018. Vol. 75, p. 40-53.
- [66] Zhang F. et al. « Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology ». *Appl. Sci.* 18 juin 2019. Vol. 9, n°12, p. 2489.
- [67] Steinberg M. « Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels ». *Int. J. Hydrog. Energy.* 1989. Vol. 14, n°11, p. 797-820.
- [68] Navarro R. M., Peña M. A., Fierro J. L. G. « Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass ». *Chem. Rev.* octobre 2007. Vol. 107, n°10, p. 3952-3991.
- [69] Elvington M. et al. « Photocatalytic hydrogen production from water employing a Ru, Rh, Ru molecular device for photoinitiated electron collection ». *J. Am. Chem. Soc.* septembre 2007. Vol. 129, n°35, p. 10644-10645.
- [70] Amirav L., Alivisatos A. P. « Photocatalytic hydrogen production with tunable nanorod heterostructures ». *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. Vol. 1, n°7, p. 1051-1054.
- [71] Li Q. et al. « Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets ». *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, n°28, p. 10878-10884.
- [72] Murdoch M. et al. « The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles ». *Nat. Chem.* 2011. Vol. 3, p. 489-492.
- [73] Kawai T., Sakata T. « Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water ». *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980. n°15, p. 694.
- [74] Acar C., Dincer I., Naterer G. F. « Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production: Review: photocatalysis for sustainable hydrogen ». *Int. J. Energy Res.* septembre 2016. Vol. 40, n°11, p. 1449-1473.
- [75] Devisscher M. et al. « Estimating costs and benefits of advanced control for wastewater treatment plants – the MAGIC methodology ». *Water Sci. Technol.* 1 février 2006. Vol. 53, n°4-5, p. 215-223.
- [76] Wenzel H. et al. « Weighing environmental advantages and disadvantages of advanced wastewater treatment of micro-pollutants using environmental life cycle assessment ». *Water Sci. Technol.* 2008. Vol. 57, n°1, p. 27-32.
- [77] Frank S. N., Bard A. J. « Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder ». *J. Am. Chem. Soc.* janvier 1977. Vol. 99, n°1, p. 303-304.
- [78] Sacco O. « Photocatalytic activity of a visible light active structured photocatalyst developed for municipal wastewater treatment ». *J. Clean. Prod.* 2018. Vol. 175, n°20, p. 38-49.
- [79] Houas A. « Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water ». *Appl. Catal. B Environ.* 4 mai 2001. Vol. 31, n°2, p. 145-157.

- [80] Lachheb H. et al. « Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania ». *Appl. Catal. B Environ.* novembre 2002. Vol. 39, n°1, p. 75-90.
- [81] Mamaghani A. H., Haghghat F., Lee C.-S. « Photocatalytic degradation of VOCs on various commercial titanium dioxides: Impact of operating parameters on removal efficiency and by-products generation ». *Build. Environ.* juin 2018. Vol. 138, p. 275-282.
- [82] Kuo J. et al. *Disinfection of wastewater effluent: comparison of alternative technologies*. WERF, 2008.
- [83] Edmonds-Wilson S. L. et al. « Review of human hand microbiome research ». *J. Dermatol. Sci.* octobre 2015. Vol. 80, n°1, p. 3-12.
- [84] De Alwis W. R. et al. « A Study on Hand Contamination and Hand Washing Practices among Medical Students ». *ISRN Public Health*. 3 avril 2012. Vol. 2012, p. 1-5.
- [85] Liu Y. et al. « Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli O157:H7: Antibacterial ZnO Nanoparticles ». *J. Appl. Microbiol.* octobre 2009. Vol. 107, n°4, p. 1193-1201.
- [86] Blake D. M. *Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air - update number 4 to October 2001*.
- [87] Rome'as V. et al. « Degradation of palmitic (hexadecanoic) acid deposited on TiO<sub>2</sub>-coated self-cleaning glass: kinetics of disappearance, intermediate products and degradation pathways ». *New J. Chem.* 1 janvier 1999. Vol. 23, n°4, p. 365-374.
- [88] Wright J. D., Sommerdijk N. A. J. M. *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*. Advanced Chemistry Texts. CRC Press, 2000. 136 p. ISBN : 978-90-5699-326-9.
- [89] Ballarre J. et al. « Mechanical characterization of nano-reinforced silica based sol-gel hybrid coatings on AISI 316L stainless steel using nanoindentation techniques ». *Surf. Coat. Technol.* juillet 2009. Vol. 203, n°20-21, p. 3325-3331.
- [90] Guglielmi M. « Sol-gel coatings on metals ». *J. Sol-Gel Sci. Technol.* février 1997. Vol. 8, n°1-3, p. 443-449.
- [91] Carrera-Figueiras C. et al. « Surface Science Engineering through Sol-Gel Process ». In : *Appl. Surf. Sci.* IntechOpen, 2019. p. 22.
- [92] Zheng S., Li J. « Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals ». *J. Sol-Gel Sci. Technol.* mai 2010. Vol. 54, n°2, p. 174-187.
- [93] Perrin F.-X. *Films inorganiques et hybrides protecteurs obtenus par voie sol-gel*. *Tech. Ing.* 2007. p. 11.
- [94] Brinker C. J., Scherer G. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1<sup>re</sup> éd. : Academic Press, 1990. 924 p. ISBN : 978-0-12-134970-7.
- [95] Audebert P., Miomandre F. *Procédé sol-gel de polymérisation*. *Tech. Ing.* 2005. p. 15.
- [96] Livage J. *Actual. Chim.* 1997. p. 7.
- [97] « La chimie douce : naturellement créative ». In : *CNRS J.* Disponible sur : < <https://lejournal.cnrs.fr/articles/la-chimie-douce-naturellement-creative> > (consulté le 14 août 2019)
- [98] Tseng T. K. et al. « A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal ». *Int. J. Mol. Sci.* 28 mai 2010. Vol. 11, n°6, p. 2336-2361.
- [99] Milea C. A., Bogatu C., Du A. « The influence of parameters in silica sol-gel process ». 2011. Vol. 4, n°1, p. 9.
- [100] Hench L. L., West J. K. « The sol-gel process ». *Chem. Rev.* janvier 1990. Vol. 90, n°1, p. 33-72.

- [101] Faure B. et al. « Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens ». *Sci. Technol. Adv. Mater.* mars 2013. Vol. 14, n°2, p. 023001.
- [102] Phalippou J., Kocon L. *Élaboration des gels et des aérogels. Tech. Ing.* 2004. p. 24.
- [103] « Principe du procédé sol-gel ». Disponible sur : < <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article1435> > (consulté le 14 août 2019)
- [104] Caumont-Potdevin A. *Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres.* Clermont-Ferrand : Université Blaise Pascal, 2007. 337 p.
- [105] Barbe C. J. et al. « Sol-gel bonding of silicon wafers Part 1: Influence of the processing temperature on final bond morphology and interfacial energy ». *Thin Solid Films.* 2005. Vol. 488, n°1-2, p. 153-159.
- [106] McDonagh C. et al. « Characterisation of sol-gel-derived silica films ». *J. Non-Cryst. Solids.* janvier 1996. Vol. 194, n°1-2, p. 72-77.
- [107] Butler T. M., MacCraith B. D., McDonagh C. « Leaching in sol-gel-derived silica films for optical pH sensing ». *J. Non-Cryst. Solids.* avril 1998. Vol. 224, n°3, p. 249-258.
- [108] Schmidt H. K. et al. « The sol-gel process for nano-technologies: New nanocomposites with interesting optical and mechanical properties ». 1998. p. 397-404.
- [109] Ravaine D. et al. « A new family of organically modified silicates prepared from gels ». *J. Non-Cryst. Solids.* juin 1986. Vol. 82, n°1-3, p. 210-219.
- [110] Gorbunova O. V. et al. « Poly(ethylene glycol) as structure directing agent in sol-gel synthesis of amorphous silica ». *Microporous Mesoporous Mater.* mai 2014. Vol. 190, p. 146-151.
- [111] Kunst S. R. et al. « Effect of concentrations of plasticizers on the sol-gel properties developed from alkoxides precursors ». *Polímeros.* décembre 2017. Vol. 27, n°4, p. 346-352.
- [112] Roy A. et al. « Effects of plasticizers and surfactants on the film forming properties of hydroxypropyl methylcellulose for the coating of diclofenac sodium tablets ». *Saudi Pharm. J.* juillet 2009. Vol. 17, n°3, p. 233-241.
- [113] Catauro M. et al. « Silica-polyethylene glycol hybrids synthesized by sol-gel: Biocompatibility improvement of titanium implants by coating ». *Mater. Sci. Eng. C.* octobre 2015. Vol. 55, p. 118-125.
- [114] Vanin F. M. et al. « Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films ». *Food Hydrocoll.* septembre 2005. Vol. 19, n°5, p. 899-907.
- [115] Luangtana-anan M., Nunthanid J., Limmatvapirat S. « Effect of molecular weight and concentration of polyethylene glycol on physicochemical properties and stability of shellac film ». *J. Agric. Food Chem.* 22 décembre 2010. Vol. 58, n°24, p. 12934-12940.
- [116] Suyatma N. E., Tighzert L., Copinet A. « Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films ». *J. Agric. Food Chem.* 2005. Vol. 53, n°10, p. 3950-3957.
- [117] Vong M. S. W., Bazin N., Sermon P. A. « Chemical modification of silica gels ». *J. Sol-Gel Sci. Technol.* février 1997. Vol. 8, n°1-3, p. 499-505.
- [118] Tranquillo E. et al. « Sol-Gel Synthesis of Silica-Based Materials with Different Percentages of PEG or PCL and High Chlorogenic Acid Content ». *Materials.* 6 janvier 2019. Vol. 12, n°1, p. 155.
- [119] Bu S. et al. « Fabrication of TiO<sub>2</sub> porous thin films using peg templates and chemistry of the process ». *Mater. Chem. Phys.* décembre 2004. Vol. 88, n°2-3, p. 273-279.
- [120] Boudriaux M. *Fonctionnalisation de surfaces en nitrure de silicium à partir de sol-gel de polysiloxanes.* Valenciennes : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2011.

- [121] Morko H., Özgür Ü. « General Properties of ZnO ». In : *Zinc Oxide Fundam. Mater. Device Technol.* Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. ISBN : 978-3-527-62394-5.
- [122] Chichvarina O. et al. « Stable zinc-blende ZnO thin films: Formation and physical properties ». *J. Mater. Sci.* janvier 2015. Vol. 50, n°1, p. 28-33.
- [123] Kisi E. H., Elcombe M. M. « u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction ». *Acta Crystallogr. C.* 15 décembre 1989. Vol. 45, n°12, p. 1867-1870.
- [124] Kasap S. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials.* Springer Science & Business Media, 2006. 1409 p. ISBN : 978-0-387-29185-7.
- [125] « NSM Archive - Physical Properties of Semiconductors ». Disponible sur : < <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/> >
- [126] Rahimi N., Pax R. A., Gray E. MacA. « Review of functional titanium oxides. I: TiO<sub>2</sub> and its modifications ». *Prog. Solid State Chem.* 1 septembre 2016. Vol. 44, n°3, p. 86-105.
- [127] Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. « Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review ». *Materials.* 2014. Vol. 7, n°4, p. 2833-2881.
- [128] Chao C.-H., Huang J.-S., Lin C.-F. « Low-temperature growth of surface-architecture-controlled ZnO nanorods on Si substrates ». *J. Phys. Chem. C.* 15 janvier 2009. Vol. 113, n°2, p. 512-517.
- [129] Velmurugan R., Swaminathan M. « An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light ». *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 1 mars 2011. Vol. 95, n°3, p. 942-950.
- [130] Pauporté T. « Design of Solution-Grown ZnO Nanostructures ». In : Wang ZM (éd.). *Funct. Nanomater.* New York, NY : Springer US, 2009. p. 77-125. ISBN : 978-0-387-77716-0.
- [131] Lu F., Cai W., Zhang Y. « ZnO hierarchical micro/nanoarchitectures: solvothermal synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance ». *Adv. Funct. Mater.* 11 avril 2008. Vol. 18, n°7, p. 1047-1056.
- [132] Rao A. N., Sivasankar B., Sadasivam V. « Kinetic studies on the photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 in the presence of ZnO catalyst ». *J. Mol. Catal. Chem.* juillet 2009. Vol. 306, n°1-2, p. 77-81.
- [133] Ullah R., Dutta J. « Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles ». *J. Hazard. Mater.* août 2008. Vol. 156, n°1-3, p. 194-200.
- [134] Liqiang J. et al. « Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity ». *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* juillet 2006. Vol. 90, n°12, p. 1773-1787.
- [135] Siddiqi K. S. et al. « Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes ». *Nanoscale Res. Lett.* décembre 2018. Vol. 13, n°1, p. 141.
- [136] Soares N. F. F. et al. « Active and intelligent packaging for milk and milk products ». In : *Eng. Asp. Milk Dairy Prod.* : Taylor and Francis, 2009. p. 155-174. ISBN : 978-0-429-14871-2.
- [137] Xie Y. et al. « Antibacterial Activity and Mechanism of Action of Zinc Oxide Nanoparticles against *Campylobacter jejuni* ». *Appl. Environ. Microbiol.* 1 avril 2011. Vol. 77, n°7, p. 2325-2331.
- [138] Reddy K. M. et al. « Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic and eukaryotic systems ». *Appl. Phys. Lett.* 21 mai 2007. Vol. 90, n°21, p. 213902.
- [139] Wang Z. L. « Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications ». *J. Phys. Condens. Matter.* 30 juin 2004. Vol. 16, n°25, p. R829-R858.

- [140] Baruah S., Dutta J. « pH-dependent growth of zinc oxide nanorods ». *J. Cryst. Growth*. avril 2009. Vol. 311, n°8, p. 2549-2554.
- [141] Cho S., Jung S.-H., Lee K.-H. « Morphology-controlled growth of ZnO nanostructures using microwave irradiation: from basic to complex structures ». *J. Phys. Chem. C*. août 2008. Vol. 112, n°33, p. 12769-12776.
- [142] Hasnidawani J. N. et al. « Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method ». *Procedia Chem*. 2016. Vol. 19, p. 211-216.
- [143] Yang M. et al. « Hydrothermal synthesis of one-dimensional zinc oxides with different precursors ». *Nanotechnology*. 14 janvier 2006. Vol. 17, n°1, p. 206-212.
- [144] Kumar V. et al. « Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles for lighting and dye removal application ». *Phys. B Condens. Matter*. janvier 2016. Vol. 480, p. 36-41.
- [145] Baruah S., Dutta J. « Hydrothermal growth of ZnO nanostructures ». *Sci. Technol. Adv. Mater*. janvier 2009. Vol. 10, n°1, p. 013001.
- [146] Chen L.-J., Chuang Y.-J. « Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal zinc oxide nanorods with a hexamethylenetetramine (HMTA) template-assisted at a low temperature ». *Mater. Lett*. février 2012. Vol. 68, p. 460-462.
- [147] Cheng B. et al. « Synthesis of variable-aspect-ratio, single-crystalline ZnO nanostructures ». *Inorg. Chem*. février 2006. Vol. 45, n°3, p. 1208-1214.
- [148] Hu X.-L., Zhu Y.-J., Wang S.-W. « Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods ». *Mater. Chem. Phys*. décembre 2004. Vol. 88, n°2-3, p. 421-426.
- [149] Li Z., Xiong Y., Xie Y. « Selected-control synthesis of ZnO nanowires and nanorods via a PEG-assisted route ». *Inorg. Chem*. décembre 2003. Vol. 42, n°24, p. 8105-8109.
- [150] Li Z. et al. « Reverse micelle-assisted route to control diameters of ZnO nanorods by selecting different precursors ». *Chem. Lett*. août 2003. Vol. 32, n°8, p. 760-761.
- [151] Liu B., Zeng H. C. « Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm ». *J. Am. Chem. Soc*. avril 2003. Vol. 125, n°15, p. 4430-4431.
- [152] Shinde V. R. et al. « Growth of shape- and size-selective zinc oxide nanorods by a microwave-assisted chemical bath deposition method: effect on photocatalysis properties ». *Chem. - Eur. J*. 10 septembre 2010. Vol. 16, n°34, p. 10569-10575.
- [153] Sun X. M. et al. « A CTAB-assisted hydrothermal orientation growth of ZnO nanorods ». *Mater. Chem. Phys*. février 2003. Vol. 78, n°1, p. 99-104.
- [154] Vayssieres L. et al. « Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO ». *J. Phys. Chem. B*. mai 2001. Vol. 105, n°17, p. 3350-3352.
- [155] Yin M. et al. « Zinc oxide quantum rods ». *J. Am. Ceram. Soc*. 2004. Vol. 126, n°20, p. 3.
- [156] Wang J., Gao L. « Wet chemical synthesis of ultralong and straight single-crystalline ZnO nanowires and their excellent UV emission properties ». *J. Mater. Chem*. 2003. Vol. 13, n°10, p. 2551.
- [157] Sugunan A. et al. « Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine ». *J. Sol-Gel Sci. Technol*. juillet 2006. Vol. 39, n°1, p. 49-56.
- [158] Vayssieres L. « Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions ». *Adv. Mater*. 4 mars 2003. Vol. 15, n°5, p. 464-466.
- [159] Zhang H. et al. « Low Temperature Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructures by Cetyltrimethylammonium Bromide-Assisted Hydrothermal Process ». *J. Phys. Chem. B*. avril 2004. Vol. 108, n°13, p. 3955-3958.
- [160] Ahmed F. et al. « Rapid and cost effective synthesis of ZnO nanorods using microwave irradiation technique ». *Funct. Mater. Lett*. mars 2011. Vol. 04, n°01, p. 1-5.

- [161] Huang J. et al. « Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology ». *Mater. Sci. Eng. B.* mai 2008. Vol. 150, n°3, p. 187-193.
- [162] Zhang H. et al. « Controllable growth of ZnO nanostructures by citric acid assisted hydrothermal process ». *Mater. Lett.* juin 2005. Vol. 59, n°13, p. 1696-1700.
- [163] Wang H. et al. « Growth mechanism of different morphologies of ZnO crystals prepared by hydrothermal method ». *J. Mater. Sci. Technol.* février 2011. Vol. 27, n°2, p. 153-158.
- [164] Gao P. X., Wang Z. L. « Mesoporous polyhedral cages and shells formed by textured self-assembly of ZnO nanocrystals ». *J. Am. Chem. Soc.* septembre 2003. Vol. 125, n°37, p. 11299-11305.
- [165] Kong X. Y. « Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar nanobelts ». *Science.* 27 février 2004. Vol. 303, n°5662, p. 1348-1351.
- [166] Ohring M. « Thin-Film Evaporation Processes ». In : *Mater. Sci. Thin Films.* Academic Press, 2002. p. 95-144.
- [167] Morko H., Özgür Ü. « ZnO Growth ». In : *Zinc Oxide.* Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. ISBN : 978-3-527-62394-5.
- [168] Chiou W.-T., Wu W.-Y., Ting J.-M. « Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition ». *Diam. Relat. Mater.* octobre 2003. Vol. 12, n°10-11, p. 1841-1844.
- [169] Zhang Y., Russo R. E., Mao S. S. « Femtosecond laser assisted growth of ZnO nanowires ». *Appl. Phys. Lett.* 26 septembre 2005. Vol. 87, n°13, p. 133115.
- [170] Ohring M. « Chemical Vapor Deposition ». In : *Mater. Sci. Thin Films.* Academic Press, 2002. p. 277-355. ISBN : 978-0-12-524975-1.
- [171] Belmonte T. *Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse.* Tech. Ing. 2010. p. 16.
- [172] Habba Y. G. *Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement: détection de gaz et dépollution de l'eau.* Paris : Université Paris Est, 2017. 154 p.
- [173] Huang M. H. « Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers ». *Science.* 8 juin 2001. Vol. 292, n°5523, p. 1897-1899.
- [174] Nath S. et al. « Synthesis of ZnO Nanowire by MOCVD Technique: Effect of Substrate and Growth Parameter ». In : Peng X (éd.). *Nanowires - Recent Adv.* InTech, 2012. ISBN : 978-953-51-0898-6.
- [175] Zheng M. J. et al. « Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique ». *Chem. Phys. Lett.* septembre 2002. Vol. 363, n°1-2, p. 123-128.
- [176] Elias J., Tena-Zaera R., Lévy-Clément C. « Electrodeposition of ZnO nanowires with controlled dimensions for photovoltaic applications: Role of buffer layer ». *Thin Solid Films.* 2007. Vol. 515, n°24, p. 8553-8557.
- [177] Elias J., Tena-Zaera R., Levy-Clement C. « Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions ». *J. Electroanal. Chem.* septembre 2008. Vol. 621, n°2, p. 171-177.
- [178] Tena-Zaera R. et al. « Role of chloride ions on electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays from O Reduction ». *J. Phys. Chem. C.* novembre 2007. Vol. 111, n°45, p. 16706-16711.
- [179] Qiu J. et al. « Sol-gel assisted ZnO nanorod array template to synthesize TiO<sub>2</sub> nanotube arrays ». *Nanotechnology.* 28 septembre 2006. Vol. 17, n°18, p. 4695-4698.
- [180] Kitazawa N., Aono M., Watanabe Y. « Growth of vertically aligned one-dimensional ZnO nanowire arrays on sol-gel derived ZnO thin films ». *J. Phys. Chem. Solids.* novembre 2014. Vol. 75, n°11, p. 1194-1200.

- [181] Dulub O., Diebold U., Kresse G. « Novel stabilization mechanism on polar surfaces: ZnO(0001)-Zn ». *Phys. Rev. Lett.* 8 janvier 2003. Vol. 90, n°1, p. 016102.
- [182] Staemmler V. et al. « Stabilization of polar ZnO surfaces: Validating microscopic models by using CO as a probe molecule ». *Phys. Rev. Lett.* 12 mars 2003. Vol. 90, n°10, p. 106102.
- [183] Ding Y., Kong X. Y., Wang Z. L. « Doping and planar defects in the formation of single-crystal ZnO nanorings ». *Phys. Rev. B.* 6 décembre 2004. Vol. 70, n°23, p. 235408.
- [184] Kosmulski M. (éd.). *Surface charging and points of zero charge*. Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2009. 1064 p. (Surfactant science series, 145) ISBN : 978-1-4200-5188-9.
- [185] Bedi P. S., Kaur A. « An overview on uses of zinc oxide nanoparticles ». *World J. Pharm. Pharm. Sci.* janvier 2015. Vol. 4, n°12, p. 1177-1196.
- [186] Ashraf M. *Development of multi self-cleaning PET fabrics by growth of ZnO nanorods*. Thèse de doctorat. Lille : Lille 1, 2012. 144 p.
- [187] Wahab R., Kim Y.-S., Shin H.-S. « Synthesis, characterization and effect of pH variation on zinc oxide nanostructures ». *Mater. Trans.* 2009. Vol. 50, n°8, p. 2092-2097.
- [188] Dem'yanets L. N., Kostomarov D. V., Kuz'mina I. P. « Chemistry and kinetics of ZnO growth from alkaline hydrothermal solutions ». 2002. Vol. 38, n°2, p. 124-131.
- [189] Gao X., Li X., Yu W. « Flowerlike ZnO nanostructures via hexamethylenetetramine-assisted thermolysis of zinc-ethylenediamine complex ». *J. Phys. Chem. B.* janvier 2005. Vol. 109, n°3, p. 1155-1161.
- [190] Tian Z. R. et al. « Complex and oriented ZnO nanostructures ». *Nat. Mater.* décembre 2003. Vol. 2, n°12, p. 821-826.
- [191] Frêne J. « La tribologie de l'antiquité à nos jours ». 2001. Vol. 2, n°4, p. 19.
- [192] Cartier M., Kapsa P. *Usure des contacts mécaniques - Éléments de tribologie*. *Tech. Ing.* 2001. p. 16.
- [193] Kapsa P., Cartier M. *Usure des contacts mécaniques - Manifestations de l'usure*. *Tech. Ing.* 2001. p. 17.
- [194] Mascaro S. A., Asada H. H. « Understanding of fingernail-bone interaction and fingertip hemodynamics for fingernail sensor design ». In : *Proc. 10th Symp. Haptic Interfaces Virtual Environ. Teleoperator Syst. HAPTICS 2002. 10th Symposium on Haptic Interfaces for Virtual Environment and Teleoperator Systems. HAPTICS 2002*. Orlando, FL, USA : IEEE Comput. Soc, 2002. p. 106-113. ISBN : 978-0-7695-1489-5.
- [195] Natali A. N., Meroi E. A. « A review of the biomechanical properties of bone as a material ». *J. Biomed. Eng.* 1989. Vol. 11, n°4, p. 266-276.
- [196] Sansalone V. et al. « Determination of the heterogeneous anisotropic elastic properties of human femoral bone From nanoscopic to organ scale ». *J. Biomech.* 20 juillet 2010. Vol. 43, n°10, p. 1857-1863.
- [197] Venus M. « Basic physiology of the skin ». *Surgery.* octobre 2011. Vol. 29, n°10, p. 471-474.
- [198] Tran H. V. *Caractérisation des propriétés mécaniques de la peau humaine in vivo via l'IRM*. Compiègne : Université de Technologies de Compiègne, 2017. 174 p.
- [199] Delalleau A. *Analyse du comportement mécanique de la peau in vivo*. [En ligne]. These de doctorat. Saint-Etienne, 2007.
- [200] Jacquemoud C. *Caractérisation mécanique et modélisation du comportement jusqu'à rupture de membranes biologiques fibreuses : application à la peau humaine*. Lyon : INSA Lyon, 2007. 332 p.

- [201] Wu J. Z., Welcome D. E., Dong R. G. « Three-dimensional finite element simulations of the mechanical response of the fingertip to static a ». *Comput Methods Biomech Biomed Engin.* février 2006. Vol. 9, n°1, p. 10.
- [202] Science-et-vie.com. « Comment fonctionne le sens du toucher ? - Science & Vie ». 2017. Disponible sur : < <https://www.science-et-vie.com/corps-et-sante/comment-fonctionne-le-sens-du-toucher-9140> > (consulté le 26 avril 2021)
- [203] Bastard J.-P., Fève B., Association française d'étude et de recherche sur l'obésité (éd.). *Physiology and physiopathology of adipose tissue*. Paris ; New York : Springer, 2013. 437 p. ISBN : 978-2-8178-0342-5.
- [204] Srinivasan M. A. « Surface deflection of primate fingertip under line load ». *J. Biomech.* 1989. Vol. 22, n°4, p. 343-349.
- [205] Jones I., Currie L., Martin R. « A guide to biological skin substitutes ». *Br. J. Plast. Surg.* avril 2002. Vol. 55, n°3, p. 185-193.
- [206] Dąbrowska A. K. et al. « Materials used to simulate physical properties of human skin ». *Skin Res. Technol.* février 2016. Vol. 22, n°1, p. 3-14.
- [207] Abdouni A. et al. « Biophysical properties of the human finger for touch comprehension: influences of ageing and gender ». *R. Soc. Open Sci.* août 2017. Vol. 4, n°8, p. 170321.
- [208] Derler S., Gerhardt L.-C. « Tribology of skin: Review and analysis of experimental results for the friction coefficient of human skin ». *Tribol. Lett.* janvier 2012. Vol. 45, n°1, p. 1-27.
- [209] Halim A. S., Khoo T. L., Mohd. Yussof S. J. « Biologic and synthetic skin substitutes: An overview ». *Indian J. Plast. Surg. Off. Publ. Assoc. Plast. Surg. India.* septembre 2010. Vol. 43, n°Suppl, p. S23-S28.
- [210] Kozlov P. V., Burdygina G. I. « The structure and properties of solid gelatin and the principles of their modification ». *Polymer.* juin 1983. Vol. 24, n°6, p. 651-666.
- [211] Jussila J. « Preparing ballistic gelatine-review and proposal for a standard method ». *Forensic Sci. Int.* 10 mai 2004. Vol. 141, n°2-3, p. 91-98.
- [212] Zell K. et al. « Acoustical properties of selected phantom materials for optoacoustics ». *Phys. Med. Biol.* 1 octobre 2007. Vol. 52, n°20, p. 475-484.
- [213] Jachowicz J., McMullen R., Prettypaul D. « Indentometric analysis of in vivo skin and comparison with artificial skin models ». *Skin Res. Technol.* août 2007. Vol. 13, n°3, p. 299-309.
- [214] Cottenden D. J., Cottenden A. M. « A study of friction mechanisms between a surrogate skin (Lorica soft) and nonwoven fabrics ». *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* décembre 2013. Vol. 28, p. 410-426.
- [215] Van Der Heide E. et al. « Experimental Investigation of a Polymer Coating in Sliding Contact with Skin-Equivalent Silicone Rubber in an Aqueous Environment ». *Tribol. Trans.* 6 octobre 2010. Vol. 53, n°6, p. 842-847.
- [216] Cutkosky M. R. « On grasp choice, grasp models, and the design of hands for manufacturing tasks ». *IEEE Trans. Robot. Autom.* juin 1989. Vol. 5, n°3, p. 11.
- [217] Tomlinson S. E., Lewis R., Carré M. J. « Review of the frictional properties of finger-object contact when gripping ». *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* août 2007. Vol. 221, n°8, p. 841-850.
- [218] Fagiani R. et al. « Contact of a Finger on Rigid Surfaces and Textiles: Friction Coefficient and Induced Vibrations ». *Tribol. Lett.* novembre 2012. Vol. 48, n°2, p. 145-158.
- [219] Hendriks C. P., Franklin S. E. « Influence of surface roughness, material and climate conditions on the friction of human skin ». *Tribol. Lett.* février 2010. Vol. 37, n°2, p. 361-373.

- [220] Goislard De Monsabert B. et al. « Quantification of hand and forearm muscle forces during a maximal power grip task ». *Med. Sci. Sports Exerc.* octobre 2012. Vol. 44, n°10, p. 1906-1916.
- [221] Kargov A. et al. « A comparison of the grip force distribution in natural hands and in prosthetic hands ». *Disabil. Rehabil.* 17 juin 2004. Vol. 26, n°12, p. 705-711.
- [222] Luo S.-J., Shu G., Gong Y. « Real time relationship between individual finger force and grip exertion on distal phalanges in linear force following tasks ». *Appl. Ergon.* mai 2018. Vol. 69, p. 25-31.
- [223] Popplewell H., Carré M., Lewis R. « Measurement of finger pad forces and friction using finger nail mounted strain gauges ». *Wear.* avril 2017. Vol. 376-377, p. 295-304.
- [224] Sinsel E. W. et al. « Automated pressure map segmentation for quantifying phalangeal kinetics during cylindrical gripping ». *Med. Eng. Phys.* 1 février 2016. Vol. 38, n°2, p. 72-79.
- [225] Kozłowski A. « Données sur les aciers inoxydables - Normalisation. Définitions ». 2009. p. 10.
- [226] Langley Alloys. In : *Langley Alloys* [En ligne]. Disponible sur : < <http://www.langleyalloys.com/fr/products/alloy-316/> > (consulté le 22 août 2018)
- [227] « 304-L ». Disponible sur : < <https://www.pxgroup.com/sites/default/files/304-L-1.4306.pdf> > (consulté le 31 août 2020)
- [228] Kovack C. *High Performance Stainless Steel* : Nickel Institute.
- [229] AFNOR. *Aciers inoxydables - Partie 1 : liste des aciers inoxydables*. 2014.
- [230] « Guide des Finitions de Surface pour Acier Inoxydable ». p. 24.
- [231] De Groot P. « Phase Shifting Interferometry ». In : Leach R (éd.). *Opt. Meas. Surf. Topogr.* Berlin, Heidelberg : Springer, 2011. p. 167-186. ISBN : 978-3-642-12012-1.
- [232] « La solution aux mesures du profil et de la rugosité de surface ! Introduction à la "rugosité" | KEYENCE International Belgium(Français) ». Disponible sur : < <https://www.keyence.eu/fr/fr/ss/products/microscope/roughness/> > (consulté le 15 mars 2021)
- [233] *Kit d'analyse rapide des bactéries sur les surfaces - L'ATP-métrie quantitative*. [En ligne]. *GL Biocontrol*. Disponible sur : < <https://www.gl-biocontrol.com/produits/atp-metrie-surface/> > (consulté le 8 février 2021)
- [234] Leroy S. *Etude des propriétés photocatalytiques et photoélectriques du ditanate de lanthane (La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) à structure pérovskite en feuillets et son utilisation dans des hétérojonctions tout oxyde pour la conversion d'énergie*. Lens : Université d'Artois, 2020.
- [235] Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2nd ed. New York : Wiley, 2001. 833 p. ISBN : 978-0-471-04372-0.
- [236] Newman J. S., Balsara N. P. *Electrochemical systems*. Fourth edition. Hoboken, NJ : Wiley, 2019. 1 p. ISBN : 978-1-119-51462-6.
- [237] Gärtner W. W. « Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors ». *Phys. Rev.* 1 octobre 1959. Vol. 116, n°1, p. 84-87.
- [238] Butler M. A., Ginley D. S. « Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities ». *J. Electrochem. Soc.* 1 février 1978. Vol. 125, n°2, p. 228-232.
- [239] Van de Krol R. (éd.). *Photoelectrochemical hydrogen production*. New York, NY Heidelberg : Springer, 2012. 321 p. (Electronic materials: Science & technology).
- [240] Lewerenz H.-J., Peter L. (éd.). *Photoelectrochemical Water Splitting: Materials, Processes and Architectures*. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2013. (Energy and Environment Series). ISBN : 978-1-84973-647-3.

- [241] Cardon F., Gomes W. P. « On the determination of the flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from the Mott-Schottky plot ». *J. Phys. Appl. Phys.* 11 mars 1978. Vol. 11, n°4, p. L63-L67.
- [242] Gelderman K., Lee L., Donne S. W. « Using the Mott-Schottky Equation ». p. 4.
- [243] McDonald K. J., Choi K.-S. « A new electrochemical synthesis route for a BiOI electrode and its conversion to a highly efficient porous BiVO<sub>4</sub> photoanode for solar water oxidation ». *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5, n°9, p. 8553.
- [244] Gelderman K., Lee L., Donne S. W. « Flat-band potential of a semiconductor: Using the Mott-Schottky equation ». *J. Chem. Educ.* 2007. Vol. 84, n°4, p. 685-688.
- [245] Hoffmann M. R. et al. « Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis ». *Chem. Rev.* janvier 1995. Vol. 95, n°1, p. 69-96.
- [246] Hustert K., Zepp R. G. « Photocatalytic degradation of selected azo dyes ». *Chemosphere.* février 1992. Vol. 24, n°3, p. 335-342.
- [247] Jawad A. H. et al. « Kinetics of photocatalytic decolourization of cationic dye using porous TiO<sub>2</sub> film ». *J. Taibah Univ. Sci.* juillet 2016. Vol. 10, n°3, p. 352-362.
- [248] Xi-quan W. et al. « Photocatalytic oxidation degradation mechanism study of methylene blue dye waste water with GR/iTO<sub>2</sub> ». *MATEC Web Conf.* 2018. Vol. 238, p. 5.
- [249] Cantrell J. et al. « Experimental Characterization of the Mechanical Properties of 3D-Printed ABS and Polycarbonate Parts ». p. 19.
- [250] Rho J. Y., Ashman R. B., Turner C. H. « Young's modulus of trabecular and cortical bone material: Ultrasonic and microtensile measurements ». *J. Biomech.* 1 février 1993. Vol. 26, n°2, p. 111-119.
- [251] *Material Properties of ABS - Acrylonitrile-Butadiene-Styrene.* [En ligne]. *Dielectr. Manuf.* Disponible sur : < <https://dielectricmfg.com/knowledge-base/abs/> > (consulté le 27 janvier 2021)
- [252] Yin B. et al. « Bone Material Properties of Human Phalanges Using Vickers Indentation ». *Orthop. Surg.* juin 2019. Vol. 11, n°3, p. 487-492.
- [253] Guerra C., Schwartz C. J. « Development of a Synthetic Skin Simulant Platform for the Investigation of Dermal Blistering Mechanics ». *Tribol. Lett.* novembre 2011. Vol. 44, n°2, p. 223-228.
- [254] *Microset 202 | Technical Info | Replication | Moulding.* [En ligne]. (consulté le 29 janvier 2021)
- [255] Alshehri A. et al. « Nanotechnology to Improve the Performances of Hydrodynamic Surfaces ». *Coatings.* 1 décembre 2019. Vol. 9, n°12, p. 808.
- [256] Alshehri A. *Apport des nanotechnologies dédié à la performance des systèmes hydrodynamiques.* 2019. 171 p.
- [257] Ghannam H., Chahboun A., Turmine M. « Wettability of zinc oxide nanorod surfaces ». *RSC Adv.* 2019. Vol. 9, n°65, p. 38289-38297.
- [258] « NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database Main Search Menu ». Disponible sur : < [https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx) > (consulté le 4 février 2021)
- [259] Moulder J. F. et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.* Physical Electronics Inc., 1995. 261 p.
- [260] Biesinger M. C. et al. « Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn ». *Appl. Surf. Sci.* novembre 2010. Vol. 257, n°3, p. 887-898.
- [261] Strohmeier B. R., Hercules D. M. « Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and  $\gamma$ -alumina ». *J. Catal.* 1 avril 1984. Vol. 86, n°2, p. 266-279.

- [262] Kowalczyk S. P. et al. « L2,3M45M45 Auger Spectra of Metallic Copper and Zinc: Theory and Experiment ». *Phys. Rev. B*. 15 septembre 1973. Vol. 8, n°6, p. 2387-2391.
- [263] Deroubaix G., Marcus P. « X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides ». *Surf. Interface Anal.* 1992. Vol. 18, n°1, p. 39-46.
- [264] « High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database (Beamson, G.; Briggs, D.) ». *J. Chem. Educ.* 1 janvier 1993. Vol. 70, n°1, p. A25.
- [265] Schmitt R. L. et al. « Surface spectroscopic studies of polymer surfaces and interfaces: 2. Poly(tetramethyl-P-silphenylenesiloxanepoly(dimethylsiloxane) block copolymers ». *Polymer*. 1 août 1987. Vol. 28, n°9, p. 1462-1466.
- [266] Pertsin A. J. et al. « An XPS study of the surface–bulk compositional differences in siloxane-containing block copolymers and polymer blends ». *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. Vol. 45, n°7, p. 1195-1202.
- [267] Khranovskyy V. et al. « Surface morphology effects on the light-controlled wettability of ZnO nanostructures ». *Appl. Surf. Sci.* août 2012. Vol. 258, n°20, p. 8146-8152.
- [268] Şahin M., Kaplan R. « Intensity and temperature dependence of photocurrent of a-Si:H Schottky diodes ». *Curr. Appl. Phys.* janvier 2006. Vol. 6, n°1, p. 114-118.
- [269] Ullrich B., Xi H. « Photocurrent limit in nanowires ». *Opt. Lett.* 15 novembre 2013. Vol. 38, n°22, p. 4698.
- [270] Kim S. B., Hong S. C. « Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst ». *Appl. Catal. B Environ.* janvier 2002. Vol. 35, n°4, p. 305-315.
- [271] Pudukudy M., Yaakob Z. « Facile Synthesis of Quasi Spherical ZnO Nanoparticles with Excellent Photocatalytic Activity ». *J. Clust. Sci.* juillet 2015. Vol. 26, n°4, p. 1187-1201.
- [272] Allen C. et al. « Octadecyltriethoxysilane Surface Modification of Zinc Oxide ». *MRS Proc.* 2008. Vol. 1091, p. 1091-AA05-78.
- [273] Kulkarni S. A. et al. « Suppression of electron-transfer characteristics of ferrocene by OTS monolayer on a silicon/electrolyte interface ». *J. Colloid Interface Sci.* juillet 2006. Vol. 299, n°2, p. 777-784.
- [274] Janotti A., Van de Walle C. G. « Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor ». *Rep. Prog. Phys.* 1 décembre 2009. Vol. 72, n°12, p. 126501.
- [275] Othman M. A., Ahmad B. H., Amat N. F. « An Overview Of Nanonet Based Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) In Solar Cloth ». *JSTSJournal Semicond. Technol. Sci.* 31 décembre 2013. Vol. 13, n°6, p. 635-646.
- [276] Roza L., Fauzia V., Rahman Mohd. Y. A. « Tailoring the active surface sites of ZnO nanorods on the glass substrate for photocatalytic activity enhancement ». *Surf. Interfaces.* juin 2019. Vol. 15, p. 117-124.
- [277] Badre C., Turmine M., Lincot D. « A ZnO nanowire array film with stable highly water-repellent properties ». *Nanotechnology*. 10 août 2007. Vol. 18, p. 365705.
- [278] Qin L. et al. « Achieving excellent anti-corrosion and tribological performance by tailoring the surface morphology and chemical composition of aluminum alloys ». *RSC Adv.* 3 novembre 2014. Vol. 4, n°104, p. 60307-60315.
- [279] Wang L., Nie M., Rumbol J. « Self-assembled monolayer protective films for hybrid sliding contacts ». *Tribol. - Mater. Surf. Interfaces.* juin 2012. Vol. 6, n°2, p. 75-83.

- [280] Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E. « Compounds Containing Boron, Silicon, Phosphorus, Sulfur, Or Halogen ». In : *Introd. Infrared Raman Spectrosc.* Elsevier, 1990. p. 355-385. ISBN : 978-0-12-182554-6.
- [281] Zachäus C. et al. « Photocurrent of BiVO is limited by surface recombination, not surface catalysis ». *Chem. Sci.* 2017. Vol. 8, n°5, p. 3712-3719.
- [282] Polignano M. L. et al. « Surface Recombination Velocity from Photocurrent Measurements: Validation and Applications ». *J. Electrochem. Soc.* 1 décembre 1999. Vol. 146, n°12, p. 4640-4646.
- [283] Scacchi G. *Cinétique et catalyse*. Paris : Lavoisier, 2011. ISBN : 978-2-7430-1392-9.
- [284] Gilot B., Guiraud R. *Génie chimique: Cinétique et catalyse hétérogènes : la théorie en 100 pages, la réalité en 100 exercices*. Paris : Ellipses, 2004. ISBN : 978-2-7298-1898-2.

## Table des figures

Figure I-1 : Anatomie d'une bactérie, ici de forme bacille [8].	11
Figure I-2 : Présentation de la structure de l'enveloppe cellulaire des bactéries à Gram négatif et à Gram positif [10].	12
Figure I-3 : Schéma récapitulatif du protocole de différenciation des bactéries Gram + et Gram - [5].	12
Figure I-4 : Principales étapes de formation d'un biofilm [19].	14
Figure I-5 : Récapitulatif des mécanismes mis en jeu dans les surfaces anti-salissures ou contenant un agent biocide [21].	14
Figure I-6 : Différents grossissements de la surface de la feuille de lotus ( <i>Nelumbo Nucifera</i> ) [26].	15
Figure I-7 : Mécanismes en jeu lors de l'intervention d'un biocide en continu. Ici sont répertoriés d'une part les métaux à effet antibactérien comme le cuivre ou l'argent et d'autre part les semi-conducteurs comme BiVO <sub>4</sub> ou TiO <sub>2</sub> [41].	17
Figure I-8 : Représentation des différents cas de mouillabilité en fonction de l'étalement d'une goutte sur une surface [45]. Le point rouge représente la ligne triple	18
Figure I-9 : Représentation schématique des modèles dans le cas idéal (Young), de Wenzel et de Cassie-Baxter [51]. La différence principale entre les deux derniers modèles réside dans la pénétration ou non de l'eau dans les aspérités.	19
Figure I-10 : Effet d'hystérèse observé lors du glissement d'une goutte sur une surface inclinée et angle de glissement [57].	21
Figure I-11 : Vue au microscope de la feuille de Lotus avec deux échelles de rugosité [60].	21
Figure I-12 : Schéma de principe de la photocatalyse [61].	23
Figure I-13 : Exemples de modifications pouvant être apportées aux semi-conducteurs pour améliorer leurs propriétés [66].	24
Figure I-14 : Principaux domaines d'utilisation des photocatalyseurs [66].	24
Figure I-15 : Principaux vecteurs de transmission de bactéries sur les mains [83].	26
Figure I-16 : Les différentes méthodes de dépôt des films minces. (a) correspond au <i>dip-coating</i> , (b) au <i>spin-coating</i> et (c) au <i>spray-coating</i> [101].	27
Figure I-17 : Schéma reprenant les produits pouvant être récupérés par le procédé sol-gel [103].	28
Figure I-18 : Mécanisme d'hydrolyse sur un composé alcoxyde de type substitution nucléophile [104].	28
Figure I-19 : Mécanisme d'alcoxolation mis en jeu lors d'un procédé sol-gel [104].	29
Figure I-20 : Mécanisme d'oxolation [104].	29
Figure I-21 : Alcoolyse entre l'alcoxyde M-(OR) <sub>n</sub> et l'alcool R'OH avec R≠R' [104].	29
Figure I-22 : Réaction d'hydrolyse en milieu acide dans le cas de M=Si [95].	30
Figure I-23 : Réaction d'hydrolyse en milieu basique dans le cas de M=Si [95].	30
Figure I-24 : Structure moléculaire du polyéthylène glycol.	31
Figure I-25 : Évolution de la viscosité en fonction du temps de synthèse en heures [120].	32
Figure I-26 : Représentation des structures possibles de l'oxyde de zinc : (a) est la forme sel-gemme cubique, (b) est la structure cubique blende, (c) est la wurtzite hexagonale [121]. Les sphères grises représentent les atomes de zinc et les sphères noires les atomes d'oxygène.	33
Figure I-27 : Schéma montrant l'effet antibactérien de l'oxyde de Zinc sur les bactéries [135].	34
Figure I-28 : Exemples de différentes structurations de l'oxyde de zinc : (a) fleur [160], (b) cage [164], (c) spirale et (d) anneaux [165].	35

Figure I-29 : Schéma de principe du dépôt par évaporation..	36
Figure I-30 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique et structure d'oxyde de zinc obtenue [168].	36
Figure I-31 : Schéma représentatif de la VLS [172] et structures obtenues en vue de dessus (a) et de profil (b) [173].	38
Figure I-32 : Micrographies présentant différentes formes d'aiguilles obtenues par MOCVD sur un substrat en saphir [174].	38
Figure I-33 : Nano-aiguilles d'oxyde de zinc obtenues en solution après utilisation d'une matrice (a) [175] ou d'une couche tampon (b) [176].	39
Figure I-34: Micrographies des nano-aiguilles obtenues par Qiu et al. [179] en vue de dessus (a) et de profil (b).	40
Figure I-35 : Croissance de nano-aiguilles et orientation préférentielle de croissance dans le réseau cristallographique [139].	41
Figure I-36 : Mécanisme de croissance de l'oxyde de zinc en présence de bases forte [186–188].	41
Figure I-37 : Les plans de croissance préférentiels dans le cas d'une synthèse hydrothermale alcaline [188].	42
Figure I-38 : Mécanisme de croissance (b) [145,163] de l'oxyde de zinc assistée par l'hexaméthylènetetramine (HMTA, représenté en (a)) [186].	42
Figure I-39 : Représentation schématique de la croissance de nano-aiguilles d'oxyde de zinc assistée par l'hexaméthylènetetramine [146].	42
Figure I-40 : Fixation préférentielle de l'hexaméthylènetetramine sur les facettes non polaires permettant l'épitaxie de la croissance selon la direction [0001] [157].	43
Figure I-41 : Représentation d'un système tribologique [192].	44
Figure I-42 : Mécanisme d'usure adhésive [193].	45
Figure I-43 : Mécanisme d'usure abrasive à deux corps et à trois corps [193].	45
Figure I-44 : Mécanisme d'usure par fissuration dans le cas d'un matériau ductile [193].	45
Figure I-45 : Mécanisme d'usure par fissuration dans le cas d'un matériau fragile [193].	46
Figure I-46 : Schéma anatomique d'un doigt [194].	47
Figure I-47 : Schéma des différentes couches de la peau [199].	48
Figure I-48 : Matériaux simulant la peau en fonction de l'application visée [206].	49
Figure I-49 : Taxonomie des différentes prises selon Cutkosky [216].	51
Figure I- 50 : Cartographie des pressions exercées dans la main lors de la saisie d'objet cylindriques (deux diamètres considérés) en fonction du sujet [224].	52
Figure II-1 : Schéma du procédé de préparation du revêtement.	60
Figure II-2 : Photo du dip-coater utilisé pour réaliser les dépôts sol-gel.	65
Figure II-3 : Photo du montage de synthèse de germes d'oxyde de zinc. Sont identifiés les solutions A (acétate de zinc dans du méthanol) et B (hydroxyde de sodium dans du méthanol) dans leur contenant initial. La solution A est ajoutée à l'aide d'une pompe péristaltique à la solution B avec un débit contrôlé.	66
Figure II-4 : Photo du pot en Téflon avec un crochet intégré pour y suspendre les échantillons.	67
Figure II-5 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope interférométrique.	68
Figure II-6 : Appareil d'interférométrie utilisé.	69
Figure II-7 : Exemple d'image en pseudo-couleurs obtenue à la surface d'un échantillon du lot 31.	69
Figure II-8 : Image MEB de la surface d'un échantillon non recouvert.	69
Figure II-9 : Exemple d'extraction en pseudo-couleurs obtenue pour un échantillon du lot 31.	70

Figure II-10: Appareil d'AFM utilisé .....	73
Figure II-11: Schéma de principe des interactions rayonnement-matière intervenant en XPS ainsi que leur intensité correspondante sur un spectre. ....	74
Figure II-12 : Plate-forme d'analyse XPS, TOF-SIMS et LEIS de l'Institut Chevreul. ....	74
Figure II-13 : Appareil Infrarouge Jasco 4600 et son dispositif ATR à gauche. ....	75
Figure II-14 : Réaction entre le complexe luciférine/luciférase et l'ATP. ....	76
Figure II-15 : Photo du Drop Shape Analyser 100 Krüss. ....	78
Figure II-16 : Exemple de mesure d'angle de goutte avec un échantillon présenté dans ce manuscrit. Ici figurent la ligne de base ainsi que les angles de contact à gauche et à droite.....	78
Figure II-17 : Schéma de principe de mesures photo-électrochimiques [234]. ....	79
Figure II-18 : Dispositif de calibration des DELs [234]. ....	80
Figure II-19 : Évolution de la densité surfacique de l'éclairement en de l'intensité de la LED pour une distance de 15 cm. ....	80
Figure II-20 : Représentation schématique de courbures de bandes pour les semi-conducteurs de type n .....	82
Figure II-21 : Représentation schématique de la génération du photo-courant au sein d'un semiconducteur de type n.....	83
Figure II-22 : Tracé caractéristique de Mott-Schottky pour un semi-conducteur de type n. ....	85
Figure II-23 : Schéma du montage utilisé pour le suivi de décoloration des solutions du bleu de méthylène (BM). ....	87
Figure II-24 : Mécanisme complet de dégradation de la molécule bleu de méthylène [248].....	88
Figure II-25 : Droite d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène (BM) pour des concentrations initiales $C_0$ de 1,00 mg/L à 5,00 mg/L.....	89
Figure II-26 : Photo d'illustration de la manipulation de suivi de dégradation du colorant en fonction du temps. Le prélèvement vient d'être fait et est placé dans les cuves à gauche sur la photo. ....	90
Figure II-27 : Photo d'un frotteur utilisé pour les essais tribologiques. ....	90
Figure II-28 : Montage de l'essai d'usure.....	91
Figure III-1 : Schéma du procédé de préparation du revêtement mettant en lumière les étapes qui ont été optimisées. ....	96
Figure III-2 : Cartographies du zinc et micrographie associée obtenues pour des échantillons en fonction du nombre de dépôts réalisés. Le nombre de dépôt est indiqué au dessus. Le grossissement est ici fixé à 1000. ....	97
Figure III-3 : Morphologie des aiguilles adoptées dans le cas d'une mauvaise répartition des germes à la surface des échantillons. ....	97
Figure III-4 : Micrographie MEB de la surface d'un échantillon de type « pion » après une croissance de huit heures et cinq dépôts de germes. ....	98
Figure III-5 : Croissance des aiguilles après un temps de séjour dans le bain de croissance de huit heures et cinq dépôts de germes. ....	98
Figure III-6 : Micrographies MEB d'échantillons après un nombre de dépôts fixé. Le nombre de dépôts est indiqué en haut à gauche de chacune des micrographies. Le grossissement utilisé ici est 540. ....	99
Figure III-7 : Effet de la densité d'aiguilles en fonction notamment de leur diamètre d'après Ghannam et al. [257] .....	100
Figure III-8 : Diamètre moyen des nano-aiguilles d'oxyde de zinc en fonction du temps de séjour dans le bain considéré. ....	100

Figure III-9 : Micrographies MEB des nano-aiguilles d'oxyde de zinc après différents temps de séjour dans le bain de croissance. (a), (b) et (c) correspondent respectivement à 4, 8 et 24 heures.....	101
Figure III-10 : Évolution de l'angle de contact mesuré en fonction du temps de séjour considéré pour des échantillon sans ODS. Le temps identifié comme 0 correspond à l'échantillon nu. ....	101
Figure III-11 : Micrographie réalisée au microscope électronique à balayage équipé d'une sonde FIB. ....	102
Figure III-12 : Paramètres Sa (a) et Sz (b) pour un échantillon nu, deux échantillons après un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h et deux échantillons après un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h avec ODS. ....	103
Figure III-13 : Micrographie MEB d'un échantillon après un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h sans ODS (a) et avec ODS (b).....	104
Figure III-14 : Spectre XPS de l'oxygène 1s à après dépôts de germes. Sont présentés les pics de l'oxygène présent dans l'espèce Zn(OH) <sub>2</sub> et dans l'espèce SiO <sub>2</sub> . ....	105
Figure III-15 : Spectre XPS de l'oxygène 1s après croissance. Sont présentés les pics de l'oxygène présent dans l'espèce Zn(OH) <sub>2</sub> et dans l'espèce ZnO. ....	106
Figure III-16 : Spectre XPS du zinc 2p <sub>3/2</sub> après croissance. Sont présentés le pic du Zn 2p <sub>3/2</sub> et le pic Auger du zinc.....	106
Figure III-17 : Spectre XPS de l'oxygène 1s après dépôt d'ODS. Sont présentés les pics associés à l'oxyde de zinc et aux espèces Si-oxydes.....	107
Figure III-18 : Spectre XPS du zinc 3p <sub>3/2</sub> et du silice 2p <sub>3/2</sub> après dépôt d'ODS. Sont représentés deux pics caractérisant la présence de zinc et ceux de la silice intervenant dans les espèces siloxanes. ...	107
Figure III-19 : Représentation des différentes espèces en présence lors de l'élaboration du revêtement d'après les épaisseurs obtenues en FIB-SEM et les espèces déterminées par XPS.....	108
Figure III-20 : Effet antibactérien du revêtement sur le biofilm. ....	109
Figure III-21 : Effet antibactérien revêtement sur cellules planctoniques (non organisées en biofilm). ....	109
Figure III-22 : Angle de contact eau/revêtement moyen (en degrés) relevé pour les échantillons (c). Quatre mesures par échantillon ont été réalisées. Le liquide utilisé est l'eau distillée. ....	111
Figure III-23 : Schématisation d'une organisation favorable et défavorable d'aiguilles vis-à-vis de la mouillabilité, à surface d'aiguille équivalente. ....	111
Figure III-24 : Micrographie MEB de l'échantillon 2 (a) et de l'échantillon 3 (b) illustrant les différences de morphologies obtenues pour des échantillons après séjour dans le bain de croissance de 24 heures. ....	111
Figure III-25 : Évolution de l'angle de contact mesuré en fonction du temps de séjour considéré pour des échantillons avec et sans ODS. Le temps identifié comme 0 correspond à l'échantillon nu recouvert ou non d'ODS.....	112
Figure III-26 : Angle de contact eau/revêtement moyen (en degrés) relevé pour les échantillons (d) avant (en clair) et après (en foncé) dépôt d'ODS. Quatre mesures par échantillon ont été réalisées. Le liquide utilisé est l'eau distillée. ....	112
Figure III-27 : Angle de contact eau/revêtement (en degrés) mesuré sur des échantillons en fonction de leur nature.....	113
Figure III-28 : Mesures chrono-ampérométriques de la variation de la densité de courant $\Delta j$ en fonction de la longueur d'onde ( $V_{\text{bias}}=0,6\text{V}$ par rapport au couple Ag/AgCl et $\Phi_0=61 \text{ mW/cm}^2$ ) enregistrées sur un film ZnO/Acier (a) et évolution de la photosensibilité en fonction de la longueur d'onde (b).....	114

Figure III-29 : Mesures chrono-ampérométriques de la variation de la densité de courant $\Delta j$ en fonction de l'intensité lumineuse $\Phi_0$ ( $V_{bias}=0,6V$ par rapport au couple Ag/AgCl et $\lambda=450$ nm) enregistrées sur les films ZnO/acier et acier seul. ....	115
Figure III-30 : Évolution de la variation de densité de courant $\Delta j$ en fonction de l'intensité du flux lumineux $\Phi_0$ (loi de puissance).....	115
Figure III-31 : Mesures chrono-ampérométriques de la densité de courant $\Delta j$ en fonction d'une irradiation solaire ( $V_{bias}=0.6$ V par rapport au couple Ag/AgCl et $\Phi_0=126$ mW.cm <sup>-2</sup> ) enregistrées sur un film ZnO/Acier. ....	116
Figure III-32 : Étude de la photo-corrosion sous irradiation solaire (100 mW.cm <sup>-2</sup> , $V_{bias} = 0,6$ V).....	117
Figure III-33 : Mesures chrono-ampérométriques de la variation de la densité de courant $\Delta j$ ( $V_{bias}=0.6$ V par rapport au couple Ag/AgCl ( $\lambda=450$ nm et $\Phi_0=126$ mW.cm <sup>-2</sup> ) enregistrées sur des films ODS/ZnO/acier et ZnO/acier.....	117
Figure III-34 : Spectre d'absorption de l'ODS et de l'oxyde de zinc ZnO entre 300 et 600 nm. Le spectre du ZnO est extrait de la publication de Pudukudy et Yaakob [271] .....	118
Figure III-35 : Mesures chrono-ampérométriques de la variation de la densité de courant $\Delta j$ en fonction de la longueur d'onde ( $V_{bias}=0,6V$ par rapport au couple Ag/AgCl et $\Phi_0=61$ mW.cm <sup>-2</sup> ) enregistrées sur un film ODS/ZnO/Acier. ....	118
Figure III-36 : Diagramme de Mott-Schottky sans ODS (a) et avec ODS (b) à 1 kHz (pH = 6,2). ....	119
Figure III-37 : Niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction du ZnO selon l'échelle de la référence du vide (a) ou selon l'électrode Normale à Hydrogène (NHE) (b) et leur positionnement vis-à-vis des couples de l'eau.....	120
Figure III-38 : Évolution de $\ln(C/C'_0)$ en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures sans ODS. Le coefficient directeur correspondant à $-k_{app}$ ainsi que le coefficient de corrélation $R^2$ sont exprimés à droite des courbes. ....	121
Figure III-39 : Évolution de $\ln(C/C'_0)$ en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures avec ODS. Le coefficient directeur correspondant à $-k_{app}$ ainsi que le coefficient.....	122
Figure III-40 : Micrographie d'un échantillon très mouillant (a), ainsi que le profil type de cet échantillon obtenu en AFM en pseudo-couleurs (b) et la vue 3D associée (c). ....	123
Figure III-41 : Évolution de $\ln(C/C'_0)$ en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures avec ODS non satisfaisants. Le coefficient directeur correspondant à $-k_{app}$ ainsi que le coefficient de corrélation $R^2$ sont exprimés à droite des courbes. ....	124
Figure IV- 1 : Évolution moyenne de $F_t/F_n$ en fonction du temps pour des échantillons sans et avec ODS. 132	
Figure IV-2 : Micrographies représentant les différentes dégradations communes aux échantillons avec et sans ODS .....	133
Figure IV-3 : Micrographies représentant la surface d'un échantillon sans et avec ODS avant et après dégradation mécanique. ....	134
Figure IV-4 : Extrait de l'image (d) Erreur ! Source du renvoi introuvable.....	134
Figure IV-5 : Paramètres $S_a$ (a) et $S_z$ (b) avant et après dégradation pour un échantillon nu, deux échantillons après un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h et deux échantillons après un temps de séjour dans le bain de croissance de 24 h avec ODS. ....	135
Figure IV-6 : Spectres infrarouge d'un échantillon sans ODS avant et après avoir été frotté, ainsi que celui du frotteur en silicone utilisé. ....	136

Figure IV-7 : Spectres infrarouge d'un échantillon avec ODS avant et après avoir été frotté, ainsi que celui du frotteur en silicone utilisé .....	136
Figure IV-8 : Cartographies EDS réalisée sur un échantillon après frottement. Le focus a été fait sur un amas (a). Le carré rouge permet de localiser la zone analysée par la sonde EDS en (c). .....	137
Figure IV-9 : Angle de contact eau/revêtement (en degrés) mesuré sur des échantillons en fonction de leur nature.....	138
Figure IV-10 : Chrono-ampérométrie ( $V_{bias}=0,6$ V vs Ag/AgCl) sous irradiation solaire ( $\Phi_0=100$ mW.cm <sup>-2</sup> ) avant (a) et après dégradation (b) pour un échantillon sans ODS. ....	139
Figure IV-11 : Mesures chrono-ampérométriques de la variation de la densité de courant $\Delta j$ ( $V_{bias}=0.6$ V par rapport au couple Ag/AgCl ( $\lambda=450$ nm et $\Phi_0=126$ mW.cm <sup>-2</sup> ) enregistrées sur des films ODS/ZnO/acier et ZnO/acier avant et après dégradation. ....	140
Figure IV-12 : Étude de la photo-corrosion sous irradiation solaire (100 mW.cm <sup>-2</sup> ) avant dégradation (a) et après dégradation (b) pour des échantillons sans ODS. ....	141
Figure IV-13 : Étude de la photo-corrosion sous irradiation solaire (100 mW.cm <sup>-2</sup> ) après dégradation. ....	141
Figure IV-14 : Diagrammes de Mott-Schottky ZnO/Acier et ODS/ZnO/Acier à 1 kHz (pH = 6,2) après dégradation. ....	142
Figure IV-15 : Évolution de $\ln(C/C'_0)$ en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures sans ODS après dégradation. Le coefficient directeur correspondant à $-k_{app}$ ainsi que le coefficient de corrélation $R^2$ sont exprimés à droite des courbes. ....	143
Figure IV-16 : Évolution de $\ln(C/C'_0)$ en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures avec ODS après dégradation. Le coefficient directeur correspondant à $-k_{app}$ ainsi que le coefficient de corrélation $R^2$ sont exprimés à droite des courbes. ....	143
Figure IV-17 : Évolution de $\ln(C/C'_0)$ en fonction du temps (exprimé en minutes) pour quatre échantillons croissance 24 heures sans ODS (1 à 4) et quatre échantillons croissance 24h avec ODS (5 à 8) avant et après essai tribologique.....	145

## Table des tableaux

Tableau I-1 : Charge partielle de différents alcoxydes [95].	29
Tableau I-2 : Quelques valeurs de gap (en électronvolts) pour des exemples de semi-conducteurs [124–127].	34
Tableau II-1 : Quelques propriétés de l'acier inoxydable 316L [226] comparé à l'acier 304L [227].	61
Tableau II-2 : Composition de l'acier inoxydable X2CrNiMo17–12–2 (316L) suivant la norme AFNOR EN 10088-1 [229].	61
Tableau II-3 : Étapes de polissage appliquées sur les échantillons de type pion.	62
Tableau II-4 : Rapports molaires utilisés pour la synthèse du gel de silice. La notation x se réfère à l'espèce considérée dans le manuscrit.	63
Tableau II-5 : Masses et volumes utilisées pour les synthèses du gel de silice.	64
Tableau II-6 : Liste des différents paramètres extraits ainsi que leur définition. Les schémas explicatifs ainsi que les formules sont extraits du site keyence.eu [232].	72
Tableau II-7 : Tableau récapitulatif des échantillons utilisés pour les tests biologiques.	76
Tableau II-8 : Module d'Young et dureté Vickers de l'ABS comparés à un os de phalange et un doigt.	91
Tableau III-1 : Constantes de transfert $k_{tr}$ et de recombinaison $k_r$ et efficacité obtenues pour des échantillons avec et sans ODS.	119
Tableau III-2 : Pente, ordonnée à l'origine, coefficient de corrélation et nombre de porteurs de charge calculés pour les échantillons avec et sans ODS.	120
Tableau III-3 : Échantillons considérés dans la photocatalyse.	121
Tableau IV-1 : Constantes de transfert et de recombinaison et efficacité obtenues pour des échantillons avec et sans ODS avant et après dégradation.	140
Tableau IV-2 : Pente, ordonnée à l'origine, coefficient de corrélation et nombre de porteurs de charge calculés pour les échantillons avec et sans ODS, avant et après dégradation.	142
Tableau IV-3 : Valeurs de $k_{app}$ moyen dans les différents cas de figure étudiés.	144
Tableau IV-4 : Valeur des angles de contact et des $k_{app}$ pour les quatre cas de figure présentés dans cette thèse.	146

## **Durabilité d'un revêtement nanostructuré d'oxyde de zinc élaboré par procédé chimie douce pour des surfaces antibactériennes et autonettoyantes**

Cette étude est focalisée sur l'élaboration d'un revêtement nanostructuré par procédé chimie douce afin d'obtenir des propriétés antibactériennes et autonettoyantes. La stratégie adoptée a été de mettre en place une méthode chimique en voie aqueuse peu énergivore pour des raisons environnementales : le protocole adopté met en jeu la formation d'oxyde de zinc nanométrique par voie liquide à des températures inférieures à 100°C. En premier lieu, nous nous sommes attachés à étudier la relation entre la méthode de préparation du substrat et la durabilité du revêtement final déposé (état de surface initial, géométrie de la pièce...). Afin d'améliorer la tenue des germes initiateurs de croissance, un gel de silice a été mis au point, optimisé et préalablement déposé sur le substrat comme base d'accroche chimique. Le choix de l'oxyde de zinc en tant que cristallites nano-structurants apporte ensuite un caractère photo-catalytique qui active la dégradation de diverses substances organiques (salissures, bactéries). Cette propriété a par ailleurs été vérifiée via d'une part l'étude de la mortalité de bactéries modèles et d'autre part le suivi de décoloration d'un colorant, le bleu de méthylène, permettant de simuler une salissure. Les tests avec des souches bactériennes communes comme *E. coli* ont été réalisés et ont montré une prolifération plus réduite sur une surface traitée comparé à une surface nue. Une population de bactéries 3 à 4 fois moins importante sur la surface a été relevée. Il y a également 3 fois plus de mortalité dans les eaux de lavage. Ceci montre une difficulté d'accroche des bactéries ainsi qu'un effet de mortalité induit par le revêtement. Un dépôt en phase vapeur d'une molécule à longue chaîne carbonée permet d'accroître la propriété superhydrophobe de la surface, empêchant ainsi un dépôt de salissure et réduisant l'utilisation de produits de nettoyage, sans pour autant amoindrir les propriétés recherchées. La durabilité mécanique du revêtement a également été étudiée afin de vérifier le maintien des propriétés autonettoyantes à l'usage. Un test tribologique sur-mesure a été élaboré pour permettre de simuler le frottement d'un doigt sur la surface. Malgré l'usure constatée des aiguilles, le revêtement conserve son caractère hydrophobe et sa capacité de dégradation. Il a également été observé que la couche superhydrophobe se dégradait en priorité au profit de l'intégrité des nano-aiguilles.

**Mots-clés :** revêtement, chimie douce, nano-structuration, autonettoyant, antibactérien, durabilité

## **Durability of a zinc oxide nanostructured coating formulated by soft chemistry for antibacterial and self-cleaning surfaces**

This study is focused on the development of a nanostructured coating by soft chemistry in order to obtain antibacterial and self-cleaning properties. The strategy adopted was to implement an energy-efficient aqueous chemical method for environmental reasons: the adopted protocol involves the formation of nanometric zinc oxide rods using a liquid route at temperatures below 100 ° C. First, we studied the relationship between the substrate preparation method and the durability of the final deposited coating (initial surface condition, part geometry, etc.). In order to improve the resistance of growth-initiating germs, a silica gel has been developed, optimized and previously deposited on the substrate as a chemical bonding base. The choice of zinc oxide as nanostructuring crystallites then provides a photo-catalytic characteristic which activates the degradation of various organic substances (dirt, bacteria). This property has also been verified by firstly studying the mortality of model bacteria and secondly by monitoring the discoloration of a dye, methylene blue, to simulate soiling. Tests with common bacterial strains like *E. coli* have been performed and have shown less proliferation on a treated surface compared to a bare surface. A population of bacteria 3 to 4 times less important on the surface was noted. There is also 3 times more mortality in washing water. This shows the difficulty of bacteria to attach on the surface as well as a mortality effect induced by the coating. Vapor deposition of a long carbon chain molecule increases the superhydrophobic property of the surface, thereby preventing soil deposition and reducing the use of cleaning products, without reducing the desired properties. The mechanical durability of the coating has also been studied in order to verify the maintenance of the self-cleaning properties in use. A tailored tribological test has been developed to simulate the friction of a finger on the surface. Despite the observed wear of the needles, the coating retains its hydrophobic character and its ability to degrade. It has also been observed that the superhydrophobic layer degrades in priority for the benefit of the integrity of the nano-needles.

**Keywords:** coating, soft chemistry, nanostructuration, self-cleaning, antibacterial, durability