



HAL
open science

Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact : influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés

Chantal Badre

► To cite this version:

Chantal Badre. Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact : influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2007. English. NNT : . pastel-00004902

HAL Id: pastel-00004902

<https://pastel.hal.science/pastel-00004902>

Submitted on 17 Mar 2009

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

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

**THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique

Présentée par

Mademoiselle Chantal BADRE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

Sujet de la thèse:

**Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact:
Influence de la fonctionnalisation et de la structure
Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés**

Soutenue le 25 septembre 2007, devant le jury composé de :

Monsieur le Docteur Mohamed CHEHIMI
Monsieur le Professeur Didier DEVILLIERS
Madame le Docteur Claude LEVY CLEMENT
Monsieur le Docteur Daniel LINCOT
Monsieur le Docteur Thierry PAUORTE
Madame le Docteur Nathalie SIMON
Monsieur le Professeur Patrik SCHMUKI
Madame le Docteur Mireille TURMINE

Rapporteur

Rapporteur
Directeur de thèse

Je dédie ce travail

A mes parents sans qui je ne serai pas où j'en suis aujourd'hui...

A Ibrahim, Merci pour ton don de soi, ta patience et de m'avoir tenu la main jusqu'aux dernières lignes de ce mémoire...

"Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier"

Pierre Gilles-De Gennes, Prix Nobel de physique en 1991, (1932-2007)

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur Pierre LETELLIER de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je le remercie également pour ses discussions scientifiques intéressantes et ses conseils tout au long de ces trois ans.

Je tiens à présenter ma profonde gratitude à Dr. Mireille TURMINE, qui a dirigé cette thèse et sans qui tout ce travail n'aurait pas pu être mené. Sa rigueur, son esprit d'analyse m'ont permis d'acquérir des compétences dans plusieurs domaines. Merci pour le soutien qu'elle m'a apporté durant ces trois années lors desquelles nous avons partagé de bons moments.

Je voudrais particulièrement remercier Monsieur Daniel LINCOT (DR.) directeur de l'UMR 7575 pour avoir encadré ce travail et fait l'honneur de siéger au sein de ce jury. Toujours de bon conseil toutes catégories confondues (scientifique, technique, pédagogique et culturelle). Son enthousiasme et sa vitalité ont contribué à installer une ambiance chaleureuse au sein du laboratoire.

A la frontière entre juges et partie, un grand merci à Monsieur Thierry PAUPORTE (CR.) qui a encadré avec constance ces travaux. Sa gentillesse, son enthousiasme et ses compétences m'ont vraiment aidé à avancer, durant cette période, dans les travaux de recherche que nous avons pu mener ensemble.

Je suis très reconnaissante à Dr. Alain MAYAFFRE, toujours disponible pour discuter de l'interprétation des mesures ou d'un test expérimental de telle ou telle idée, n'hésitant pas à consacrer des heures entières à élucider les problèmes. Je le remercie d'avoir suivi cette thèse, et a su communiquer une part de son esprit de synthèse nécessaire à l'orientation des expériences. Ses conseils me furent précieux pour la rédaction de mon mémoire.

Je remercie l'ensemble des membres du jury, Madame Claude LEVY-CLEMENT (DR) et Monsieur Patrik SCHMUKI (Professeur) d'avoir bien voulu participer à ce jury de thèse et de me faire bénéficier de leur expérience en jugeant ces travaux.

Tous mes remerciements à Monsieur le Professeur Didier DEVILLIERS (Paris VI), à Monsieur Mohamed CHEHIMI (DR) de l'Université Denis DIDEROT Paris VII, à madame Nathalie SIMON (Dr) de l'Université de Versailles qui m'ont fait l'honneur de siéger au jury de cette thèse et d'examiner ce manuscrit.

Je voudrai particulièrement remercier Monsieur Pierre Dubot (CR) de l'ENSCP pour sa gentillesse, sa motivation et pour le temps qu'il a consacré dans le traitement des spectres Infra-Rouge.

Un très grand merci à l'ensemble des personnes du laboratoire LÉCA, et tous les gens qui sont passés dans le laboratoire pour leur aide et pour les bons moments passés en leur compagnie. En particulier: Dr.

J.P. Badiali, A. Taleb, V. Peyre, J. Sirieix-Plenet, L. Gaillon. D. Dicaprio, E. Vakarin.

Que serait cette thèse sans mes collègues les thésards et stagiaires ? Tarek, Ali (pour leur encouragement et leur soutien), Hanane Daniel (et sa femme) pour les bons moments passés en vélo avec eux à Lyon, Siham, Audrey, Cecilia (pour son aide dans la synthèse du ferrocène)...

Je remercie également J. Bico et M. Callies-Reyssat (pour la discussion scientifique sur les phénomènes de mouillage), J. Iwaz (pour son encouragement et son soutien), Stéphan (pour son aide dans les photos MEB), John (pour la relecture de l'anglais de ma publication), Serge et Olivier (pour leur aide dans les images AFM), J. Magnes (pour le reportage tourné avec lui sur la nanotechnologie), E. Brochet et N. Simon (gestionnaires du laboratoire).

La liste est longue, et j'espère je n'ai oublié personne, un grand MERCI à tous...

Sommaire

Introduction générale	1
Rappel	7
I-1. Définition du mouillage.....	7
I-2. Hystérèse	8
I-2-1. Angles de contact d'avancement et de retrait.....	8
I-3. Comment changer la qualité d'un mouillage ?.....	9
I-4. Modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter	10
I-4-1. Modèle de Wenzel (1936).....	10
I-4-2. Modèle de Cassie-Baxter (1944).....	10
I-5. Appareillage et méthodes de mesures d'angles de contact.....	11
Chapitre I	
I-1. Introduction	14
I-2. Caractérisation de monocouches acido-basiques par mesure d'angle de contact : Détermination d'une constante d'acidité de surface pK_a^σ	14
I-3. Modification de la mouillabilité d'un polymère acide par mesures d'angles de contact ..	17
I-4. Conclusion.....	19
Chapitre II	
II-1. L'oxyde de zinc.....	21
II-1-1. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc.....	21
II-1-2. Propriétés structurales et optiques de l'oxyde de zinc	22
II-1-3. Propriétés chimiques et catalytiques de l'oxyde de zinc	24
II-2. Synthèse de l'oxyde de zinc en solution	25
II-3. Le dépôt électrochimique par élévation locale du pH : méthode de préparation de ZnO nanostructuré	27
II-3-1. Electrodépôt de ZnO	27
II-3-1-1. Précurseur à base de l'oxygène moléculaire O_2	28
II-3-1-2. Précurseur à base de peroxyde d'hydrogène H_2O_2	29
II-3-1-3. Précurseur à base de l'ion nitrate NO_3^-	30
II-4. Préparation de ZnO nanostructuré par électrodépôt.....	30
II-4-1. Nanocolonnes de ZnO.....	30
II-4-2. Nanotiges de ZnO	31
II-4-3. Croissance de nanocolonnes de ZnO à partir des membranes « template »	31
II-5. Contrôle de la croissance du ZnO en solution par ajout d'additifs organiques et formation de matériaux hybrides organo-minéraux.....	32
II-5-1- Synthèses chimiques en solution.....	32
II-5-2. Synthèses électrochimiques	34
II-6. Modification de la mouillabilité de différents substrats par auto-assemblage de molécules organiques	39
II-6-1. Généralités sur les monocouches auto-assemblées ou SAMs (Self Assembled Monolayers)	39
II-6-2. Mécanismes de formation des SAMs	40
II-6-2-1. Le temps de silanisation	40
II-6-2-2. Influence de la longueur de la chaîne	40
II-6-2-3. La température.....	41

II-6-2-4. L'eau et les solvants	41
II-6-2-5. Fonctionnalisation des SAMs.....	42
II-6-3. Modification de la mouillabilité des films de ZnO : Etude de l'orientation des molécules silicées sur ces films.....	43
II-7. Comment fabriquer une surface superhydrophobe ?.....	45
II-7-1. Surface rugueuse obtenue à partir d'un matériau ayant une énergie de surface faible	46
II-7-1-1. Les composés perfluorés	46
II-7-1-2. Le silicium	46
II-7-1-3. Matériaux organiques	47
II-7-1-4. Matériaux inorganiques	48
II-7-2. Modification d'une surface rugueuse avec des composés de faible énergie de surface	51
II-7-2-1. Gravure et lithographie.....	51
II-7-2-2. Processus sol-gel.....	52
II-7-2-3. Assemblage colloïdal et polyélectrolytique.....	53
II-7-2-4. Réaction électrochimique et électrodépôt.....	53
II-7-2-5. Electrospinning.....	54
II-8. Adsorption de différents acides carboxyliques sur différents substrats ou métaux	54
II-9. Monocouches auto-assemblées de ferrocène sur différents substrats	56
II-10. Conclusion.....	57

Chapitre III

III-1. Introduction.....	70
III-2. Dépôt électrochimique par élévation locale du pH : Méthode de préparation de ZnO nanostructuré	70
III-2-1. Conditions expérimentales	70
III-3. Préparation de matériaux hybrides organo-minéraux ZnO/EY et ZnO/SDS.....	72
III-4. Résultats expérimentaux	74
III-6. Conclusion	77

Chapitre IV

IV-1. Introduction.....	80
IV-2. Modification de la mouillabilité des films de ZnO par assemblage de molécules d'octadécylsilane.....	81
IV-3. Choix des composés silicés	82
IV-4. Préparation des échantillons et optimisation de la silanisation	82
IV-4. Conclusion	85

Chapitre V

V-1. Introduction.....	87
V-2. Films de ZnO recouverts d'acide gras saturés et insaturés	89
V-2-1. Adsorption d'acides gras sur des nanocolonnes de ZnO.....	89
V-3. Fabrication de surfaces de ZnO superhydrophobes à caractère non-mouillant	91
V-4. Conclusion	94

Chapitre VI

VI-1. Introduction.....	96
VI-2. Synthèse du N-(3-triméthoxysilyl)-propylferrocèncarboxamide.....	96
VI-3. Analyse électrochimique de la monocouche de ferrocène (dFc).....	98

VI-3-1. Préparation des surfaces modifiées	97
VI-3-2. Caractérisation électrochimique de la couche	98
VI-3-3. Détermination électrochimique du recouvrement de la surface de ZnO par la monocouche de dFc.....	104
VI-4. Mesures d'électromouillage sur la monocouche de ferrocène dFc	105
VI-4-1. Dispositif expérimental d'électromouillage	106
VI-4-2. Mesures d'angles de contact en fonction du potentiel appliqué.....	106
VI- 5. Conclusion	109
Conclusion Générale	111
 Annexes	
I-1. Matériels et produits commerciaux utilisés	114
I-1-1. Références des appareillages utilisés	114
I-2. Références des produits chimiques utilisés	115
I-2-1. Solvants	116
I-2-2. Acide	116
I-2-3. Bases.....	116
II-1. Principe et Mesures d'AFM	117
III-1. Principe et mesures FTIR.....	120

Introduction générale

Introduction

L'eau mouille ! Si, aujourd'hui, ce fait nous paraît évident, il n'en fut pas toujours de même. C'est au milieu du XIX^{ème} siècle que le physicien, Hans Hirtchauser, a fait cette déclaration, désormais célèbre : « L'eau mouille ». Cette faculté de l'eau à mouiller s'appelle la mouillabilité.

Au cours de ces dernières décennies, l'étude de la mouillabilité est devenue incontournable dans de nombreux secteurs industriels tels que celui de l'automobile, du béton, du verre, des gisements pétroliers, etc. D'un point de vue fondamental, la description de ces phénomènes de mouillabilité repose essentiellement sur la compréhension de la nature des interactions qui s'établissent entre le liquide et la surface mouillée. Les paramètres de surface jouent alors un rôle essentiel dans les propriétés de mouillabilité. Les facteurs qui augmentent la surface réelle de contact, comme la rugosité ou la structuration des surfaces, sont des paramètres déterminants pour les propriétés de mouillabilité des matériaux. Ainsi, dans certains cas, l'augmentation de la rugosité d'une surface peut favoriser sa mouillabilité. A l'opposé, le contrôle de la nature chimique de la surface peut permettre d'obtenir des surfaces hydrophobes ou superhydrophobes souvent recherchées dans les secteurs de haute technologie nécessitant des surfaces autonettoyantes, par exemple [1]. Cependant l'étape incontournable reste la préparation des matériaux de base.

Le nanomonde, c'est-à-dire le monde des nanosciences et des nanotechnologies, vise à élaborer de nouveaux matériaux nanostructurés et des composants toujours plus petits. Il peut être défini comme étant l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (nm). Ce monde dont les portes s'ouvrent à notre exploration nous promet des produits plus petits, plus légers, moins chers. Il nous propose des ordinateurs plus performants, des traitements médicaux plus efficaces, un environnement plus propre. La maîtrise des nanotechnologies constitue un enjeu majeur pour l'industrie de demain. Ainsi dès maintenant, l'homme est réduit à manipuler des objets d'échelles restreintes, il devient donc primordial d'en étudier les caractéristiques nanoscopiques. L'organisation de certains matériaux à l'échelle nanométrique leur permet d'avoir diverses propriétés : optiques, mécaniques, chimiques ou autres. Ces matériaux nanostructurés peuvent être synthétisés par différents procédés de croissance, et dans ce domaine beaucoup de voies restent à explorer [2].

La construction d'architectures nanostructurées fait appel à la chimie supramoléculaire, celle-ci a pour objet la conception, la création et l'étude de structures complexes, constituées d'éléments simples. Les lois de la physico-chimie nous permettent aujourd'hui de fabriquer des nanostructures organisées, elles dictent la façon dont les nano-objets s'assembleront selon la forme désirée, et la manière dont la structure de ces systèmes dépendra de la nature de la liaison engendrée entre les éléments constitutifs.

Deux voies sont essentiellement utilisées pour fabriquer des nanocomposants :

- La voie descendante (en anglais : top-down) : on part d'un matériau, on le découpe, on le sculpte pour réduire le plus possible les dimensions de l'objet ou du composant que l'on veut fabriquer. Cette piste est exploitée notamment en microélectronique et conduit aujourd'hui à des dimensions submicrométriques, inférieures à 100 nm.
- La voie ascendante (en anglais : bottom-up) : on assemble la matière atome par atome pour construire des molécules que l'on intègre ensuite dans des systèmes plus grands. Cette méthode, semblable à celle rencontrée dans la nature, est à l'origine du monde du vivant tel que nous le connaissons.

C'est dans ce contexte que se situe mon travail de thèse dont les objectifs concernent le contrôle de la mouillabilité de couches nanostructurées préparées par assemblage de monocouches organiques fonctionnalisées. Une grande partie de cette thèse est inspirée des processus naturels. En effet, la nature présente une multitude de surfaces superhydrophobes résultant d'une alliance de texture et d'hydrophobie.

Ce mémoire est divisé en 6 parties :

Afin de rendre la présentation plus claire, un bref rappel des phénomènes de mouillage est présenté au début de la thèse pour définir les principaux termes et grandeurs utilisés au cours de ce manuscrit.

Dans **le premier chapitre**, nous nous sommes intéressés à la préparation des films de polymères acides à mouillabilité contrôlable. Pour cela, nous avons préparé des polymères de polychlorure de vinyle lisses et rugueux dans lesquels de l'acide laurique a été incorporé. La réaction acido-basique interfaciale a pu être suivie à partir de mesure d'angle de contact (grandeur caractéristique de la mouillabilité). Ainsi, différentes gouttes de solutions aqueuses de pH fixé ont été déposées à la surface de ce polymère. Bien que la géométrie du support n'était pas parfaitement connue, nous avons réussi à partir de ce système et sans avoir recours à une fonctionnalisation du polymère à obtenir des résultats reproductibles qui ont permis de

décrire thermodynamiquement le comportement de l'acide à l'interface et de déterminer ainsi sa constante d'acidité. Ce travail a fait l'objet d'un article paru dans *Langmuir* joint à la fin de ce chapitre. L'inconvénient de ce type de matériau réside essentiellement dans le fait qu'il n'est pas aisé d'en modifier la morphologie et surtout de la contrôler. Nous avons donc envisagé l'étude d'autres matériaux tels que les films d'oxyde de zinc (ZnO).

Pour situer ce travail dans son contexte, nous avons choisi de présenter une étude bibliographique dans le **chapitre II** afin de connaître les principales études concernant les méthodes de synthèse du ZnO, les morphologies obtenues ainsi que la modification de la mouillabilité du ZnO par adsorption de molécules organiques. Il faut néanmoins avoir à l'esprit que ce domaine est en plein essor et que tous les jours de nouveaux travaux sont publiés.

Dans le **troisième chapitre**, nous décrivons la méthode de synthèse de ZnO de différentes morphologies par voie électrochimique. Les méthodes électrochimiques, ne nécessitant pas de milieu ultra-vide, sont peu coûteuses et permettent de préparer des matériaux à des températures proches de l'ambiante. Cette étude a fait l'objet d'une collaboration avec Thierry Pauporté et Daniel Lincot, de notre UMR. Ce projet tire profit de leur compétence dans ce domaine. Ainsi, j'ai été amenée à préparer des films d'oxyde de zinc (ZnO) de rugosités contrôlées. Cet oxyde est un semi-conducteur largement utilisé dans le domaine des cellules solaires et photovoltaïques [3]. Sa morphologie est facilement modifiable en lui ajoutant lors de sa synthèse différents additifs comme l'éosine Y ou un tensioactif, le dodécylsulfate de sodium (SDS). L'aspect des films peut varier d'une surface lisse et compacte à une surface très rugueuse constituée de nanotiges et/ou de nanocolonnes. Les mesures de mouillabilité ont été effectuées sur tous les films ; le caractère mouillant des films de ZnO semble être dominant sauf dans le cas des films de ZnO préparés en présence de SDS, les films présentent alors un caractère légèrement hydrophobe.

En général, ces matériaux à caractère mouillant ne sont pas très avantageux et on rêve de nos jours de pouvoir fabriquer des surfaces très peu mouillantes, comme par exemple rendre les pare-brises d'une voiture totalement hydrophobes afin que les gouttes de pluie n'y adhèrent pas et éviter ainsi l'usage des essuie-glaces. Ceci est réalisable en combinant la structuration de la surface à un traitement chimique approprié.

Dans le **chapitre IV**, nous décrivons comment la géométrie d'une surface amplifie sa mouillabilité comme sa non-mouillabilité. Notre démarche nous a conduit à mettre au point la

méthode ascendante qui exploite à la fois les avancées de la physique, de la chimie et de la biologie pour fabriquer simultanément et en grand nombre des objets nanométriques. En effet, parmi les voies possibles, nous avons étudié des assemblages supramoléculaires qui se forment sur la surface de ZnO bien caractérisée.

Cette méthode prometteuse, inspirée de la physique des surfaces, nous permet de réaliser artificiellement des architectures étendues, de pas nanométriques, dont la structure est déterminée par la configuration des groupements terminaux et les interactions molécule-substrat. De tels systèmes nanostructurés peuvent être à la base de nouveaux matériaux fonctionnels (nanoélectroniques, composants optoélectroniques,...). Nous nous sommes orientés dans ce chapitre vers la modification chimique des différentes morphologies préparées dans le chapitre III et cela par des couches auto-assemblées de molécules organiques comme l'octadécylsilane (ODS). L'étude montre une amplification du phénomène de non-mouillage. Les angles de contact sont plus élevés et atteignent 135° avec les nanocolonnes modifiées et 173° avec les nanotiges traitées avec l'ODS. Ces revêtements sont très stables s'ils sont stockés dans un environnement propre à l'abri ou non de la lumière. Ces études ont fait l'objet de deux publications, la première parue dans *Superlattices and Microstructures* et la deuxième sous presse dans *Physica E*.

A l'issue de ce chapitre, deux questions se posent : (i) peut-on changer la mouillabilité de nos surfaces en modifiant simplement la nature de la molécule adsorbée ? (ii) Peut-on augmenter la valeur de l'angle de contact afin de tendre vers la non mouillabilité totale ?

Pour répondre à ces questions, je me suis inspirée de la nature et notamment des feuilles de Lotus. Cette démarche m'a conduite dans le **chapitre V** à travailler avec des molécules qui sont largement répandues dans le monde du vivant et qui entrent notamment dans la constitution des végétaux et des animaux. Une des conséquences les plus spectaculaires dans ce domaine est la possibilité d'engendrer des surfaces superhydrophobes sur lesquelles une goutte d'eau peut rouler sans jamais y adhérer. Il existe plusieurs voies pour obtenir de telles surfaces. La piste que nous avons exploitée sera détaillée dans le chapitre V. Ce chapitre est donc dédié à la modification des nanocolonnes de ZnO par trois acides gras. L'acide stéarique, un acide saturé, qui possède une chaîne hydrocarbonée de même longueur que l'ODS. Les acides élaïdique et oléique sont deux isomères E et Z de l'acide stéarique, ils sont insaturés et présentent respectivement une double liaison en cis et en trans sur le carbone numéro 9 de la chaîne carbonée. Cette étude montre que le traitement d'une surface de ZnO

avec l'acide stéarique amplifie le caractère non-mouillant du matériau. L'angle de contact atteint une valeur de 167° sur les nanocolonnes alors qu'il ne dépassait pas les 135° avec l'ODS. L'étude est étendue afin de montrer l'influence de la nature de l'acide et de la double liaison sur la mouillabilité. Elle a été mise en évidence par diverses techniques telle que l'infra rouge. Ces résultats sont présentés dans une publication sous presse dans *Journal of Colloid and Interface Science*.

Dans la deuxième partie du chapitre V, nous abordons plus particulièrement les structures à double rugosité comme les nanotiges ayant une morphologie hiérarchique ressemblant à celle de la feuille de lotus. Après une modification par l'acide stéarique, ces surfaces présentent des angles d'avancement et de retrait très proches aux environs de 176° et une hystérèse (différence entre l'angle d'avancée et de reculée) très faible, de l'ordre de 1° . Les gouttes d'eau fuient ces surfaces dès le « contact ». Ce revêtement stabilise le ZnO sur toute l'échelle de pH et le protège de tout environnement corrosif. Cette étude a fait l'objet d'une publication parue dans *Nanotechnology*.

Nous aborderons enfin, dans le **chapitre VI**, la modification des surfaces de ZnO par des molécules fonctionnalisées à propriétés rédox. Le comportement électrochimique simple et la stabilité remarquable du ferrocène dans les électrolytes organiques et aqueux ainsi que sa fonctionnalisation aisée sont à l'origine de son utilisation dans cette étude. Pour ce faire, j'ai dû synthétiser du N-(3-triméthoxysilyl)-propylferrocèncarboxamide dont les différentes étapes de la synthèse ont été vérifiées par RMN, FTIR et ESI. Le greffage et le comportement de la surface d'oxyde modifiée ont été mis en évidence par la signature électrochimique du couple réversible ferrocène/ferricinium à un potentiel légèrement différent de celui observé en solution. Le système greffé est stable après un grand nombre de cycles. De façon surprenante, le greffage de molécules redox sur le ZnO n'a pas été abordé de la littérature, alors qu'il existe des travaux sur d'autres surfaces comme l'oxyde de titane ou de silicium.

L'étude de l'électromouillage (évolution de l'angle de contact avec le potentiel électrique appliqué à la goutte de solution) a été réalisée et exploitée en fonction de la rugosité de la surface et du comportement du ferrocène. Pour cette étude, j'ai mis en œuvre un montage miniaturisé à trois électrodes en contact direct avec la goutte qui permettent d'imposer le potentiel et d'éviter de modifier le contour ou la forme de la goutte posée. A notre connaissance, il n'existe pas actuellement de travaux concernant l'étude de réactions redox interfaciales. Les travaux actuellement publiés dans la littérature sur l'électromouillage visent

à montrer l'étalement d'une goutte sous l'application d'une tension très élevée d'environ 5 kV.

Les nouvelles applications visées par ces greffages concernent notamment l'électronique moléculaire, le photovoltaïque et la détection électrochimique d'ions organiques ou inorganiques (capteurs) [4].

Nous terminerons ce mémoire par 4 annexes :

L'annexe I contient la liste des produits qui ont été utilisés au cours de cette thèse.

Dans **L'annexe II**, nous présentons les images AFM obtenues sur les polymères de PVC lisses et rugueuses.

Dans **L'annexe III**, nous présentons les spectres infra-rouge (FTIR) obtenus dans le cas de l'adsorption de l'octadécylsilane et des acides gras sur les films de ZnO.

Références

[1] J., Bico ; C., Marzolin ; D., Quéré *Europhys. Lett.* **1999**, *47*, 220.

[2] Ü., Özgür ; Y.I., Alivov ; C., Liu ; A., Teke ; M.A., Reshchikov ; S., Doğan ; V., Avrutin ; S.J., Cho ; H., Morkoç *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 041301.

[3] R., Tena-Zaera ; M.A., Ryan ; A., Katty ; G., Hodes ; S., Bastide ; C., Lévy-Clément *C. R. Chimie* **2006**, *9*, 717.

[4] J. M., Buriak *Chem. Review*, **2002**, *102*, 1271.

Rappel sur les phénomènes de mouillage

Rappel

Toutes les expériences décrites dans ce mémoire mettent en jeu le phénomène de mouillage. Les mesures de mouillabilité sont des mesures simples qui permettent de mettre en évidence rapidement le caractère hydrophobe/hydrophile d'une surface ou d'une couche adsorbée sur cette surface. Après un rappel très succinct des définitions liées aux phénomènes de mouillage et des modèles qui s'y appliquent, je décrirai le principe de l'appareil utilisé pour effectuer ces mesures ainsi que les différentes méthodes de calcul utilisées pour déterminer les angles de contact.

I-1. Définition du mouillage

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles comme l'automobile, les textiles, les peintures et les adhésifs. La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions interfaciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées respectivement par γ_{sl} , γ_{sv} , γ_{lv} sur la figure 1.

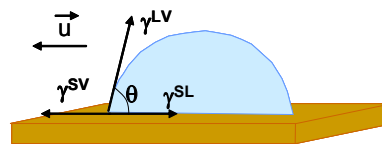


Figure 1 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide. u étant le vecteur unitaire

A l'équilibre, la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle. Ce qui conduit à la relation de Young :

$$\gamma_{LV} \cos \theta_E = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée, celui-ci doit être lisse, homogène et plan. Elle présente un angle d'équilibre avec ce support noté θ_E . Cette équation peut aussi être déduite en calculant le travail engendré par un déplacement infinitésimal dx de la ligne triple comme schématisé sur la figure 2 :

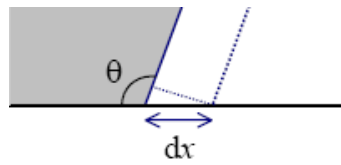


Figure 2 : Déplacement d'une ligne de contact sur une surface plane.

La variation de l'énergie qui accompagne ce déplacement s'exprime selon :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV}dx \cos \theta \quad (2)$$

A l'équilibre, cette variation d'énergie est nulle et la relation (2) conduit alors à la relation de Young (1).

I-2. Hystérèse

Il n'est pas simple d'obtenir avec certitude l'état d'équilibre du point de vue thermodynamique. Afin de pouvoir approcher cette grandeur d'équilibre, on effectue des mesures d'angle de contact en fonction du volume de la goutte à l'avancement (en augmentant la taille de la goutte de liquide) et au retrait (en diminuant le volume de la goutte par aspiration). On définit alors l'hystérèse comme étant la différence des angles d'avancement et de retrait.

I-2-1. Angles de contact d'avancement et de retrait

Les moindres impuretés de surface peuvent modifier les propriétés du mouillage. On constate ainsi que l'angle de contact n'est pas le même si la goutte avance sur une surface vierge ou au contraire recule. Ceci peut être attribué au fait que des traces du liquide puissent subsister sur la surface lors du retrait modifiant ainsi l'état de surface du substrat. On parle ainsi d'angles de contact d'avancement (ou d'avancée) noté θ_A et de retrait (ou reculée) notée θ_R . Pour chaque état de surface, on mesure ces deux séries d'angles de contact. Les valeurs déterminées sont supposées encadrer un angle d'équilibre que l'on mesurerait sur une surface parfaite à l'équilibre. La mesure des deux angles est schématisée sur la figure 3.

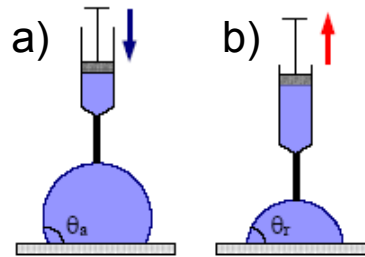


Figure 3: a) Mesures d'angles d'avancée et b) de reculée sur une surface.

I-3. Comment changer la qualité d'un mouillage ?

La mouillabilité d'un support solide peut être modifiée par traitement chimique de la surface en modifiant sa composition c'est-à-dire en fonctionnalisant l'interface par des molécules à propriétés chimiques différentes, et/ou en formant un film mince sur la surface. On peut également jouer sur sa texturation en modifiant sa rugosité comme montre la figure 4.



Figure 4 : Goutte d'eau sur une plume de canard [1].

L'expérience de Johnson et Dettre en 1964 [2] montre que pour une rugosité modérée, le phénomène d'hystérèse est amplifié, par contre, il est diminué pour une forte rugosité. Ceci démontre l'importance de la texturation de la surface. On trouve dans la littérature, deux modèles permettant de décrire l'influence de la morphologie des surfaces texturées sur le mouillage : le modèle de Wenzel pour les surfaces rugueuses et le modèle de Cassie-Baxter pour les surfaces composites.

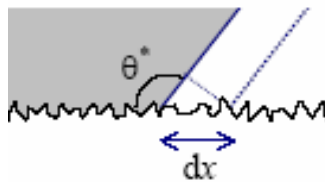
I-4. Modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter

Le modèle de Wenzel est le plus souvent appliqué dans le cas de surfaces texturées physiquement, et celui de Cassie-Baxter pour celles texturées chimiquement. On arrive parfois à combiner ces deux modèles et avoir des surfaces composites.

I-4-1. Modèle de Wenzel (1936)

Wenzel [3] a considéré le cas d'un liquide qui épouse parfaitement une surface de rugosité r . Il conclut que l'angle de contact θ^* mesuré diffère de celui de Young. La surface du solide est amplifiée par r lors d'une variation infinitésimale de la ligne triple (figure ci-dessous), l'équation 2 prend la forme suivante :

$$dE^* = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV} dx \cos \theta^* \quad (3)$$



A l'équilibre, $dE^* = 0$. On aboutit alors à l'équation de Wenzel :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_E \quad (4)$$

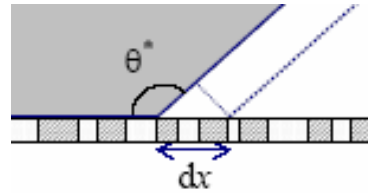
Toute surface initialement hydrophobe devient plus hydrophobe lorsque sa rugosité est augmentée de même toute surface hydrophile devient plus hydrophile. Ceci illustre bien le fait que la rugosité exalte la qualité du mouillage. Dans le cas d'une surface superhydrophile,

l'angle de contact atteint une valeur critique égale à $\frac{1}{\cos \theta_E}$.

I-4-2. Modèle de Cassie-Baxter (1944)

Cassie et Baxter [4] se sont aussi intéressés au phénomène de mouillage sur les surfaces poreuses telles les textiles naturels ou artificiels. Leurs travaux illustrent l'influence de la structure de ces surfaces sur leur mouillabilité qui se traduit par un caractère peu

mouillant. Ils considèrent une surface constituée de deux composants de nature chimique différente possédant chacun un angle de contact propre vis-à-vis d'un liquide donné.



Si on considère un déplacement dx de la ligne de contact (figure ci-dessus). On note f_1 la fraction occupée par le premier composant et f_2 celle occupée par le deuxième ($f_1+f_2 = 1$). On peut alors écrire la variation d'énergie associée au déplacement dx :

$$dE^* = f_1(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_1 dx + f_2(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_2 dx + \gamma_{LV} dx \cos \theta^* \quad (5)$$

A l'équilibre $dE^* = 0$. Ce qui conduit à la relation de Cassie-Baxter :

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (6)$$

Lorsque la rugosité est importante, on suppose souvent que la goutte repose sur une surface composite de solide et d'air, ($\cos \theta_2 = -1$). L'équation 6 devient :

$$\cos \theta^* = f_1(\cos \theta_1 + 1) - 1 \quad (7)$$

Ce qui implique que si f_1 est faible et θ_1 important, il est possible de créer des interfaces dont l'angle de contact sera très grand : dans ce cas, on parle d'un effet de grille dominant.

I-5. Appareillage et méthodes de mesures d'angles de contact

Tout au long de ma thèse, j'ai caractérisé les surfaces avant et après traitement à l'aide d'un instrument optique récent type Krüss DSA 10 (version 1.90.014) dont la description est détaillée sur la figure 5.

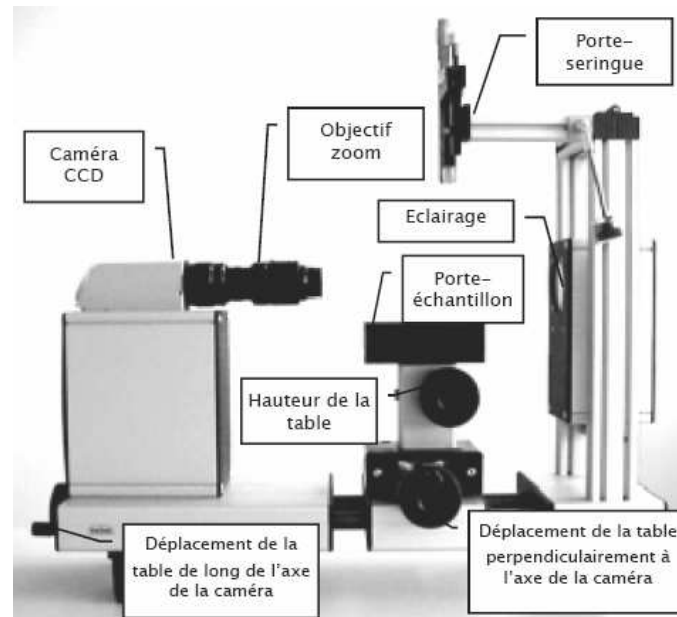


Figure 5 : Configuration de base du DSA 10-Face avant.

Plusieurs paramètres doivent être contrôlés avant de commencer les expériences comme : l'éclairage, le contraste, la netteté de l'image, l'agrandissement et le volume de la goutte. Les méthodes que j'ai utilisées pour mesurer l'angle de contact sont les suivantes :

- (1) La méthode de goutte posée ou sessile drop fitting : le contour de la goutte peut être décrit mathématiquement en adaptant l'équation de Young-Laplace pour les contours courbes. L'angle de contact est donné à partir de la tangente au point triple solide - liquide - vapeur.
- (2) La méthode de l'équation du cercle ou cercle fitting : cette méthode est particulièrement adaptée aux faibles valeurs d'angles de contact ($< 30^\circ$). Le contour de la goutte est mathématiquement corrélé à la forme d'un segment de cercle. De ce fait, tout le contour de la goutte est évalué et pas uniquement la zone d'intersection avec la ligne de base.
- (3) Cas de gouttes posées dynamiques où l'aiguille reste en contact avec le liquide : le profil de la goutte posée dans la région de la ligne de base, est corrélé à une fonction rationnelle ($y=a+bx+cx^{0,5}+d/\ln x+e/x^2$). A partir des paramètres de corrélation obtenus, le logiciel détermine la tangente au point triple puis l'angle de contact. Ce modèle a été sélectionné parmi un grand nombre de simulations théoriques.

Les mesures d'angles sont effectuées à l'intérieur d'une chambre thermostatée à 25°C afin de réduire au maximum l'évaporation de la goutte et de maintenir un taux d'humidité constant. Une goutte d'eau de volume donné (entre 0,5 et 3 μL) est déposée à l'aide d'une micropipette. L'image de la goutte est capturée par une caméra vidéo. L'angle de contact à

droite et à gauche est alors mesuré et tabulé. Une moyenne des deux mesures est calculée ainsi que l'écart-type correspondant. Ces valeurs sont calculées à l'aide d'une des méthodes précitées, et affichées sur l'ordinateur pilotant l'instrument. On vérifie les mesures en déposant au moins quatre gouttes de liquide à des endroits différents de la surface.

Références

-
- [1] Dossier Olympiades de la physique **2006** « expériences autour de la goutte ».
 - [2] R.H., Dettre ; R.E., Johnson *Adv. Chem. Ser.* **1964**, 43, 136.
 - [3] R.A., Wenzel *Ind. Eng. Chem.* **1936**, 28, 988.
 - [4] A.B.D., Cassie ; S., Baxter *Trans. Faraday Soc.* **1944**, 40, 546.

Chapitre I

Détermination d'une constante d'acidité d'un polymère acide par mesures de mouillabilité

I-1. Introduction

L'interface par définition est une frontière réelle ou virtuelle qui sépare deux éléments ou deux milieux. C'est une zone privilégiée permettant le contact de composés présents dans les milieux adjacents et où des réactions peuvent avoir lieu. A titre d'exemples, on peut citer les réactions biologiques telles que l'arrangement tridimensionnel des protéines ou le mécanisme de catalyse des enzymes.

Afin d'améliorer les propriétés des matériaux et notamment au niveau de leurs interfaces, une des premières pistes explorées fut la fonctionnalisation des surfaces [1]. C'est ainsi, que l'on a préparé des surfaces constituées de fonctions acides dont les propriétés acido-basiques à l'interface solide-liquide ont été étudiées, en déterminant une constante d'acidité de surface, pK_a^σ . Un des moyens permettant d'accéder à cette grandeur consiste à effectuer un titrage par mesure d'angle de contact connu sous le nom de Contact Angle Titration décrit en 1985 par l'équipe de Whitesides et al. [1].

Nous nous sommes intéressés à la notion d'acidité de surface et plus particulièrement aux relations liant la mouillabilité à la réactivité de surface. Nous avons ainsi titré des surfaces de polymère dans lesquelles un acide insoluble dans l'eau a été incorporé par mesure d'angle de contact. Mais avant d'exposer nos résultats, nous résumons les principaux travaux qui ont été menés à ce jour dans ce domaine.

I-2. Caractérisation de monocouches acido-basiques par mesure d'angle de contact : Détermination d'une constante d'acidité de surface pK_a^σ

G.M. Whitesides et al. [1] ont préparé des couches sensibles aux variations du pH en oxydant le polyéthylène avec un mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique. Cette opération génère une couche formée d'une grande densité de groupements acides (fonction -COOH) et de fonctions cétones localisées sur le polymère. L'objectif de leur travail était de mieux comprendre l'effet du pH sur la mouillabilité de ces polymères, puis de montrer l'avantage et l'utilité des mesures d'angle de contact pour caractériser ce type de surface. Lors d'un travail similaire [2], ils ont adsorbé des monocouches de thiols sur des surfaces d'or en faisant varier le rapport de concentration entre les thiols fonctionnalisés ($HS(CH_2)_{10}COOH$) et non-fonctionnalisés ($HS(CH_2)_{10}CH_3$). Les mesures d'angle de contact ont permis de suivre l'ionisation de l'acide en fonction de la composition de la monocouche. Leur conclusion fut

que le pK_a des acides adsorbés en surface était plus faible que celle des mêmes composés en solution. Cette même technique a été également utilisée pour suivre l'évolution de l'ionisation d'autres groupements fonctionnels comme les amines [3], et les alcools [4,5].

Des surfaces de silicium ont été modifiées par adsorption d'un mélange d'alkylsilanes et de vinylsilanes par Whitesides et al. [6] pour étudier leur réactivité. Les groupements vinyliques terminaux ont été oxydés par un mélange de $KMnO_4/NaIO_4$ afin de générer des fonctions acides. La réactivité de ces monocouches est étudiée par mouillabilité. Les résultats montrent une diminution de la valeur d'angle de contact en fonction de l'augmentation du pH de la goutte. La valeur de la constante d'acidité diminue en augmentant le nombre de carbone de la chaîne alkyle dans ce mélange mixte. Ceci peut être dû à la stabilité de la fonction acide dans un milieu qui devient de plus en plus hydrophobe.

Creager et al. [7] ont préparé des monocouches mixtes composées de l'acide 11-mercaptopundécanoïque et d'alcanethiols. La valeur du pK_a déterminée à partir des courbes de mesures d'angles de contact en fonction du pH augmente avec la longueur de la chaîne des alcanethiols, elle passe de 6,5 (pour un assemblage mixte avec un nonanethiol) à 11,5 (pour un assemblage mixte avec un dodécaneethiol). Récemment, Liu et al. [8] ont préparé des monocouches formées à partir d'un mélange de quantité variable de n-alcènes et d'éthylundécylénate de sodium sur des surfaces de silicium. Leurs courbes de titration sont bien définies, elles montrent que la valeur du pK_a augmente avec l'hydrophobicité de la surface : soit en augmentant la longueur de chaîne des alcènes, soit leur concentration dans le mélange. Ce résultat est similaire aux travaux publiés par Creager et al. [7].

Kanicky et al. [9] ont étudié l'effet de la longueur de la chaîne alkyle sur le pK_a des différents acides. Ils concluent d'après les mesures de mouillabilité que le pK_a de ces composés augmente avec la longueur de la chaîne, ce qui peut être attribué, d'une part, aux fortes interactions (type van der Waals) entre les chaînes hydrophobes et d'autre part aux interactions électrostatiques entre les groupements carboxylates.

Bartlett et al. [10] ont préparé des films de ω -(3-pyrrolyl)-acide alcanoïque (acide butanoïque et pentanoïque) par polymérisation électrochimique. Les angles d'avancement sur ces polymères dépendent aussi du pH.

D'autres méthodes ont été employées pour suivre l'évolution d'une monocouche à caractère acido-basique avec le pH et déterminer ainsi un pK_a de surface. Cheng et al. [11] ont utilisé l'infrarouge pour étudier la réactivité d'un composé acide greffé sur une surface de

verre. Ils suivent l'évolution des pics à 1550 et 1770 cm^{-1} (attribués respectivement à l'anion carboxylate et au groupement carboxylique) en fonction du pH. D'autres méthodes existent aussi comme la SERS ou surface-enhanced Raman scattering [12] utilisée par Yu et al. en 1999 et Carron et al. [13]. Une méthode électrochimique a été développée par Crooks et al. [14] pour déterminer les pK_a des acides en surface en mesurant les capacités interfaciales différentielles. La méthode de titration électrochimique développée par Zhao et al. [15] a permis de déterminer l'effet de la charge d'une monocouche d'acide sur la réponse électrochimique du $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Ainsi, les auteurs ont constaté que lorsque les fonctions COOH sont déprotonées, ils n'observent aucune réponse électrochimique du $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Ils concluent qu'une monocouche chargée inhibe le transfert d'électron sur l'électrode. On peut également citer d'autres techniques telles que la mesure du potentiel électrique de l'interface employée par Eisenthal et al. [16], la microscopie à force atomique, permettant d'étudier l'ionisation des monocouches protonées, mise au point par Lieber et al [17], ainsi que d'autres méthodes comme la XPS (spectroscopie de photoélectrons ou X-ray photoelectron spectroscopy) [3,18], le potentiel Zéta [19], l'ATR-FTIR [20].

Ces matériaux qui répondent au pH trouvent des applications directes dans les capteurs chimiques et les séparations par membranes.

Hester et al. [21] ont fabriqué une membrane de polypropylène, sur laquelle de l'acide acrylique est greffé, sensible au pH et sélective vis-à-vis de molécules cibles. Wamser et al. [22] ont utilisé la même méthode pour suivre l'ionisation d'un polymère contenant sur l'une de ses interfaces une fonction acide et sur l'autre une fonction amine. Ils concluent que la constante d'acidité effective du côté acide varie entre 5 et 9 avec la fraction d'acide ionisé alors que celle d'une surface d'amine varie entre 12 et 4 lorsque la fraction d'amine protonée augmente. Ces surfaces sont utilisées comme membranes pour le dessalement de l'eau. Une excellente purification de l'eau salée est désormais possible grâce aux répulsions de charges générées par les anions carboxylate de cette membrane.

Si le phénomène d'ionisation interfaciale est mis en évidence dans les différents travaux cités ci-dessus, son étude thermodynamique possède encore quelques zones d'ombre sur le plan théorique, car la plupart des relations usuelles exigent une connaissance parfaite de la géométrie du support. La plupart de ces travaux impliquent des surfaces parfaitement définies et connues. Nous nous sommes placés pour notre part sur un autre plan en partant de l'hypothèse que des matériaux usuels peuvent avoir des mouillabilités modulables, sans pour autant présenter des surfaces idéalement constituées.

I-3. Modification de la mouillabilité d'un polymère acide par mesures d'angles de contact

Ainsi, nous avons déposé sur des plaques de verre, préalablement silanisé, un film de polychlorure de vinyle PVC contenant une masse donnée d'acide laurique. L'aspect lisse de ce film a été caractérisé par microscopie à force atomique (AFM) (annexe II) qui montre une rugosité très faible du support égale à 1,05.

La modification de la mouillabilité de ces films vis-à-vis de gouttes de solution tamponnée a montré une évolution de l'angle de contact entre pH = 2 et pH = 12. La rugosité du matériau a pu être modulée par ajout de masses variables d'aérosil (billes de silice rendue hydrophobe). Pour les « matériaux rugueux », nous observons une évolution similaire de l'angle de contact avec une amplification de l'hydrophobicité du film en milieu acide. Cette rugosité a été également caractérisée par AFM (annexe II). Elle est égale à 2,22 dans le cas des polymères rugueux contenant 0,7 g/g d'aérosil. Ceci est en accord avec les résultats calculés pour les facteurs de rugosité qu'on a obtenu à partir du modèle thermodynamique établi.

La description thermodynamique du comportement de ces surfaces, nous a amené à nous interroger sur l'écriture des relations thermodynamiques appliquées à des surfaces dont les frontières géométriques ne sont pas clairement définies. Nous avons montré que la description des variations d'angles de contact peut être obtenue à partir d'un modèle thermodynamique très simple et que le fait de ne pas disposer d'une surface idéalement lisse n'est pas un problème insurmontable. Nous avons également montré que seuls les polymères contenant des fonctions ionisables dépendaient du pH. L'équilibre à l'interface peut être ainsi caractérisé par une constante thermodynamique.

Sur le plan des applications, la technique de préparation des surfaces «fonctionnalisées» que nous proposons permet de fabriquer simplement et de manière reproductible des matériaux dont la mouillabilité est contrôlable en fixant le pH des gouttes de solution à son contact. A partir de plusieurs types de couples acido-basiques, on peut ainsi préparer des supports dont les mouillabilités varient du non mouillant au très mouillant dans un domaine étroit de pH (environ 2 unités), autour d'une valeur que l'on peut fixer en choisissant le couple.

L'ajout d'aérosil montre qu'il est possible d'augmenter par « effet de grille » l'hydrophobicité du support polymérique sans modifier fortement la valeur de la constante d'acidité de surface de l'acide.

Ce travail a fait l'objet d'un article paru dans *Langmuir* et joint à ce chapitre.

I-4. Conclusion

Cette étude a montré que les propriétés interfaciales d'un matériau dépendent non seulement de sa nature chimique mais également de la morphologie de sa surface. Malheureusement, il n'est pas facile de maîtriser la géométrie des surfaces de polymère. Nous avons donc cherché des matériaux dont on pouvait modifier la morphologie de façon contrôlée. Il en est ainsi des oxydes semi-conducteurs tel que l'oxyde de zinc (ZnO) préparé par dépôt électrochimique. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter une étude bibliographique sur les différentes propriétés de ZnO, ses méthodes de synthèse ainsi que l'étude de mouillabilité de ce matériau.

Références

-
- [1] S.R., Holmes-Farley ; R.H., Reamey ; T.J., McCarthy ; J., Deutch ; G.M., Whitesides *Langmuir* **1985**, *1*, 725.
- [2] C.D., Bain ; G.M., Whitesides *Langmuir* **1989**, *5*, 1370.
- [3] A.B., Sieval ; R., Linke ; G., Heij ; G., Meijer ; H., Zuilhof ; E.J.R., Sudhölter *Langmuir* **2001**, *17*, 7554.
- [4] S.R., Holmes-Farley ; C.D., Bain ; G.M., Whitesides *Langmuir* **1988**, *4*, 921.
- [5] T.R., Lee ; R. I., Carey ; H.A., Biebuyck ; G.M., Whitesides *Langmuir* **1994**, *10*, 741.
- [6] S.R., Wasserman ; Y.Y., Tao ; G.M., Whitesides *Langmuir* **1989**, *5*, 1074.
- [7] S.E., Creager ; J., Clarke *Langmuir* **1994**, *10*, 3675.
- [8] Y.J., Liu ; N.M., Navasero ; H.Z., Yu *Langmuir* **2004**, *20*, 4039.
- [9] J. R., Kanicky ; A.F., Poniatowski ; N.R., Mehta ; D.O., Shah *Langmuir* **2000**, *16*, 172.
- [10] P.N., Bartlett ; M.C., Grossel ; E., Millán Barrios *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2000**, *487*, 142.
- [11] S.S., Cheng ; D.A., Scherson ; C.N., Sukenik *Langmuir*, **1995**, *11*, 1190.
- [12] H.Z., Yu ; N., Xia ; Z.F., Liu *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1354.
- [13] K.I., Mullen ; D.X., Wang ; L.G., Crane ; K.T., Carron *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 930.
- [14] M.A., Bryant ; R.M., Crooks *Langmuir* **1993**, *9*, 385.
- [15] J., Zhao ; L., Luo ; X., Yang ; E., Wang ; S., Dong *Electroanalysis* **1999**, *11*, 108.
- [16] X.L., Zhao ; S.W., Ong ; H.F., Wang ; K.B., Eisenthal *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *214*, 203.
- [17] D.V., Vezenov ; A., Noy ; L.F., Rozsnyai ; C.M., Lieber *J. Am. Chem. Soc* **1997**, *119*, 2006.
- [18] H., Wang ; S., Chen ; L., Li, S., Jiang *Langmuir* **2005**, *21*, 2633.
- [19] J.J., Shyue ; M.R., De Guire ; T., Nakanishi ; Y., Masuda ; K., Koumoto ; C.N., Sukenik *Langmuir* **2004**, *20*, 8693.
- [20] Y.J., Liu ; N.M., Navasero ; H.Z., Yu *Langmuir* **2004**, *20*, 4039.
- [21] J.F., Hester ; S.C., Olugebefola ; A.M., Mayes *J. Membr. Sci.* **2002**, *208*, 375.
- [22] C.C., Wamser ; M.I., Gilbert *Langmuir* **1992**, *8*, 1608.

Chapitre II

L'oxyde de zinc : propriétés, méthodes de synthèse et mouillabilité

II-1. L'oxyde de zinc

Dans ce chapitre bibliographique, nous allons présenter les différentes propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO) ainsi que les méthodes de synthèse de cet oxyde. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la synthèse en solution et aux différentes morphologies obtenues par électrodépôt et enfin nous montrons comment la mouillabilité de ces films peut être modifiée par adsorption de molécules organiques auto-assemblées.

II-1-1. Propriétés physiques de l'oxyde de zinc

Différentes propriétés physiques de l'oxyde de zinc à structure hexagonale [1] sont regroupées dans le tableau 1.

Propriété	Valeur
Paramètres de maille à 300 K :	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,52069 nm
c_0/a_0	1,602 (1,633 pour la structure hexagonale idéale)
Masse volumique	5,606 g cm ⁻³
Phase stable à 300 K	wurtzite
Point de fusion	1975°C
Conductivité thermique	1-1,2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Coefficient d'expansion linéaire (/°C)	$a_0 : 6,5 \cdot 10^{-6}$, $c_0 : 3,0 \cdot 10^{-6}$
Constante diélectrique statique	8,656
Indice de réfraction	2,008-2,029
Energie de la bande interdite (gap)	3,4 eV (direct)
Concentration de porteurs intrinsèques	$< 10^6$ cm ⁻³
Energie de liaison des excitons	60 meV
Masse effective de l'électron	0,24
Mobilité Hall de l'électron à 300 K pour une conductivité de type n faible	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Masse effective du trou	0,59
Mobilité Hall du trou à 300 K pour une conductivité de type p faible	5 – 50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

Tableau 1 : Propriétés physiques de l'oxyde de zinc sous la forme wurtzite [1].

II-1-2. Propriétés structurales et optiques de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type wurtzite, représentée figures 1 et 2, les paramètres de maille a et c sont respectivement 0,325 nm et 0,521 nm (tableau 1). Le ZnO appartient au groupe d'espace $P6_3mc$. Les atomes de zinc sont tétracoordonnés. La structure de l'oxyde de zinc peut être représentée par deux réseaux hexagonaux compacts, l'un d'ions Zn^{2+} , l'autre d'ions O^{2-} . Ces réseaux se déduisent l'un de l'autre par translation parallèle à l'axe c de la maille et d'amplitude égale à $\frac{3}{8}c$.

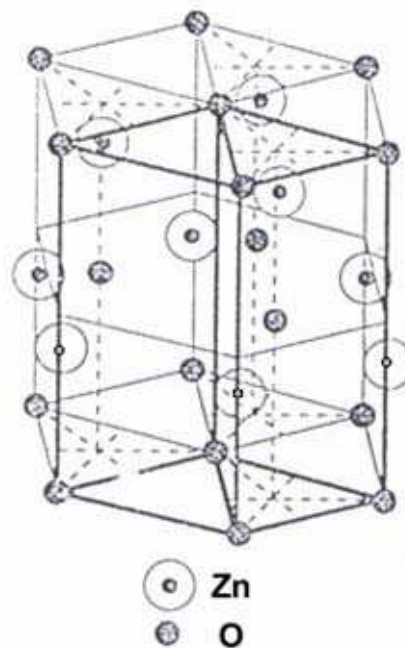


Figure 1: Structure cristalline hexagonale compacte de l'oxyde de zinc.

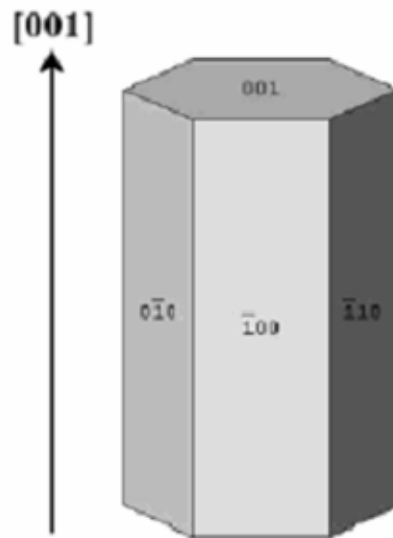


Figure 2: Plans cristallographiques du ZnO [2].

Les plans $(00\bar{1})$ sont formés par les faces des tétraèdres d'oxygène tandis que les plans (001) , plus réactifs, sont formés par les sommets des tétraèdres de zinc (figure 3). Les faces parallèles à l'axe c sont, quant à elles, non polaires.

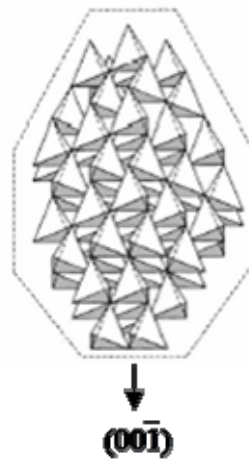


Figure 3: Vue de la structure cristallographique du ZnO hexagonal sous forme de tétraèdres d'atomes d'oxygène [3].

Le ZnO possède des propriétés piézoélectriques dues à sa symétrie axiale [4]. C'est également un semi-conducteur II-VI intrinsèquement de type n. Le type p est très difficile à obtenir, il a été préparé récemment à partir de méthodes physiques [5] mais n'a jamais été synthétisé à partir d'une méthode en solution.

Le ZnO présente une bande interdite d'environ 3,4 eV [1], ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à grand gap. Cette valeur de bande interdite peut varier de quelques dixièmes d'eV suivant le mode de préparation et le taux de dopage [1]. L'oxyde de zinc préparé très peu dopé a beaucoup d'applications notamment en luminescence.

Pour émettre des rayonnements UV à température ambiante, l'énergie d'excitation doit être supérieure à l'énergie thermique ($k_B T \sim 25$ meV, avec k_B la constante de Boltzmann).

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($h\nu > 3,4$ eV) ou sous bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons, ce phénomène correspond à la luminescence. La longueur d'onde du rayonnement émis s'étend du proche UV (0,35 μm) au visible (rayonnement de couleur verte, $\lambda = 0,55$ μm) suivant les caractéristiques de l'oxyde. Les spectres de photoluminescence du ZnO non dopé montrent un niveau de défaut élevé dans la région du visible. Dans la littérature, une luminescence de couleur verte, jaune, rouge-orangé et rouge a été rapportée [6].

II-1-3. Propriétés chimiques et catalytiques de l'oxyde de zinc

Les semiconducteurs comme le ZnO sont d'excellents catalyseurs de réactions d'oxydation, de déshydrogénation et de désulfuration. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation.

L'oxyde de zinc en suspension dans l'eau, est un catalyseur photochimique d'un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [7,8] ou encore l'oxydation des phénols [9].

Dans la suite de ce chapitre, nous donnerons le contexte général des travaux sur la synthèse de couches minces d'oxyde de zinc et sur l'ajout d'additifs afin de fonctionnaliser ces couches. Enfin, nous détaillerons les méthodes d'électrodépôt de ZnO adoptées dans la littérature ainsi que les différentes morphologies de nanostructures obtenues.

II-2. Synthèse de l'oxyde de zinc en solution

L'oxyde de zinc peut être synthétisé par différentes méthodes physiques de dépôt sous vide comme, par exemple, l'évaporation thermique [10,11,12,13,14,15,16], le dépôt par laser pulsé [17,18,19,20,21], la pulvérisation cathodique (sputtering) [22,23,24], ainsi que par voie chimique en phase vapeur ou C.V.D. (chemical vapour deposition) [25,26,27,28,29,30] ou (d'organométaux MOCVD) [31,32,33,34]), etc.

Toutefois, une autre voie de synthèse est envisageable pour la formation d'oxyde de zinc, celle dite par voie « humide », c'est-à-dire en solution. On modifie le pH de la solution de synthèse en ajoutant une base ou un précurseur. Dans notre cas, nous nous intéresserons par la suite essentiellement à l'électrodépôt mais il existe aussi d'autres méthodes en solution. En effet, le dépôt de ZnO peut être réalisé par des méthodes de synthèse en solution telles que la voie sol-gel [35,36,37,38,39,40], le dépôt en bain chimique ou C.B.D. (chemical bath deposition) [36,41,42,43,44,45,46,47], la synthèse hydrothermale [2,48,49,50,51], la précipitation [52,53] et l'électrodépôt (et l'électrodépôt épitaxial).

L'électrodépôt de films de ZnO a été découvert en 1996 par S. Peulon et D. Lincot [54] dans notre laboratoire, et depuis un très grand nombre de papiers sont parus en adoptant cette méthode de synthèse pour préparer l'oxyde de zinc [55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73].

Le dépôt d'oxyde de zinc par procédé sol-gel est, en général, réalisé à partir de solutions d'acétate de zinc. Récemment, Liu et al. [35] ont synthétisé des nanotubes de ZnO par méthode sol-gel en s'aidant d'une membrane d'oxyde d'aluminium (anodic aluminium oxide template). On prépare une solution d'acétate de zinc dans l'éthanol que l'on mélange jusqu'à obtenir une solution claire. Ensuite, une quantité d'hydroxyde de potassium est ajoutée. La solution est soumise aux ultrasons et agitée pendant une heure avant d'y plonger la membrane d'alumine. Une fois retirée, elle est séchée à l'air pendant 30 minutes, puis chauffée à 600°C ainsi les nanotubes de ZnO sont synthétisés à l'intérieur des pores de la membrane.

Natsume et Sakata [37] ont déposé des films d'oxyde de zinc sur des substrats de verre Pyrex à partir de solutions d'acétate de zinc dans le méthanol et un traitement thermique. Pal et Sharon [38] ont décrit la synthèse de films poreux de ZnO fortement photoactifs à partir de solutions d'acétate de zinc dans l'isopropanol et un traitement thermique à 400°C pendant 1h. Basak et coll. [39] ont aussi formé des films d'oxyde de zinc à partir d'acétate de zinc dissous

dans l'isopropanol en ajoutant à cette solution de la diméthylamine afin de stabiliser la phase sol.

Le dépôt en bain chimique permet d'obtenir des films de ZnO bien cristallisé présentant d'excellentes propriétés optiques. En effet, Izaki et al. [41,42] ont combiné la méthode sol-gel à la CBD pour fabriquer des films de ZnO et cela à partir d'une solution d'acétate de zinc. Les températures de pré et post chauffage sont respectivement 100 et 230°C. La méthode CBD est utilisée pour former la deuxième couche de ZnO. Les substrats sont immergés dans la solution de CBD contenant du nitrate de zinc et du diméthylamine borane, la croissance du film est réalisée à 60°C. Cheng et al. [36] ont utilisé la même méthode pour former des films de ZnO.

Ouerfelli et al. [46] ont aussi fabriqué des films de ZnO par CBD et cela à partir d'un mélange d'acétate de zinc et d'éthylène diamine. L'hydroxyde de sodium est ajouté au bain afin d'augmenter son pH. La température est maintenue constante entre 60 et 65°C. Le recuit est fait à 300°C pendant 30 minutes à l'air puis sous vide à 300°C pendant 2h. Les films obtenus ont une structure hexagonale, ils sont rugueux et poreux.

Mitra et al. [47] ont utilisé du zincate d'ammonium pour préparer du ZnO. Les films obtenus croissent préférentiellement avec l'axe c et possèdent une résistivité très élevée égale à $10^5 \Omega \text{ cm}$. O'Brien et coll. [43,44,45] ont synthétisé des films d'oxyde de zinc par CBD à 70-90°C, à partir de solutions aqueuses contenant du nitrate de zinc [43] ou un carboxylate de zinc [44,45] et un complexant amine tel que l'éthylènediamine (EN) [43,45], la triéthanolamine (TEA) [44,45], l'hexaméthylènetétramine (HMT) [44,45]. Selon les conditions de dépôt, on peut contrôler la morphologie de ZnO. Ainsi, on obtiendra des cristallites en forme d'étoiles à partir d'acétate de zinc et de EN, des films denses et couvrants à partir de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et TEA et des films composés de colonnes hexagonales à partir d'acétate de zinc et HMT.

La synthèse hydrothermale de particules d'oxyde de zinc [2] est aussi possible par précipitation contrôlée à 90°C à partir d'acétate ou de nitrate de zinc solubilisé soit dans l'eau soit dans des solutions aqueuses de soude plus ou moins concentrées. Récemment, Xi et al. [51] ont rapporté la préparation des «nanobelts» de ZnO sur un substrat de silicium par cette méthode. Zhu et al. [50] ont réussi à fabriquer des nanocolonnes de ZnO en remplaçant l'hydroxyde de sodium par l'hydrazine hydratée qui réagit avec le dichlorure de zinc pour

former un complexe. Les nanocolonnes obtenues ont une longueur de 2 μm et un diamètre de 70 nm.

Des sphères de ZnO ont aussi été obtenues par Zhou et al. [49] en adoptant cette méthode. Vayssières et coll. [2] ont rapporté la synthèse hydrothermale à 90°C de microtubes de ZnO orientés sur un substrat par décomposition thermique du complexe amino-zinc formé à partir de nitrate de zinc et d'hexaméthylènetétramine.

Rodriguez-Paez et coll. [52] ont synthétisé des nanoparticules de ZnO par précipitation à partir de solutions alcooliques de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ et de NaOH à 60°C.

La synthèse électrochimique a été aussi largement utilisée pour déposer des films d'oxyde de zinc ou préparer des nanocristaux de ZnO. Kitano et Shiojiri [74] ont obtenu des films de ZnO, en milieu aqueux sans électrolyte support, par oxydation d'une anode en zinc métallique en ions Zn^{2+} qui réagissent avec les ions hydroxyde générés à une cathode en platine. L'oxyde se forme ainsi à la cathode. D'autres travaux sur le dépôt d'oxyde de zinc par oxydation du zinc métallique ont été rapportés dans la littérature [75].

Pour notre part, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'électroréduction cathodique comme moyen de préparation de films de ZnO nanostructurés tels que les nanocolonnes et les nanotiges.

II-3. Le dépôt électrochimique par élévation locale du pH : méthode de préparation de ZnO nanostructuré

II-3-1. Electrodeposition de ZnO

L'électrodeposition de ZnO nécessite des substrats conducteurs. Cependant, cette méthode présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes chimiques comme nous allons détailler dans le chapitre III. En général, elle consiste en l'électroréduction d'un précurseur d'ions hydroxyde. Le précurseur utilisé peut être les ions nitrate [56,57,58,59,60,61,62,63], l'oxygène [54,64,65,66,67,68] ou le peroxyde d'hydrogène [69,70]. Les ions zinc présents en solution réagissent avec les hydroxydes et l'oxyde de zinc précipite. La comparaison des courbes de solubilité du ZnO et du $\text{Zn}(\text{OH})_2$ calculées entre 25 et 90°C montre que le ZnO est thermodynamiquement plus stable [76]. La figure 4a présente les courbes de solubilité du ZnO et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ calculées à 70°C en présence de 0,1 M de KCl. S' correspond à la

concentration totale de Zn(II) en solution. Ces courbes montrent qu'une sursaturation n'est atteinte que si le pH initial de la solution n'est pas très bas. On peut montrer que la valeur du pH initial se situe entre 5 et 6,5. En solution, les ions Zn^{2+} peuvent être complexés par des ions OH^- et des Cl^- ; différentes espèces de Zn(II) peuvent ainsi être identifiées selon la concentration de l'espèce et le pH de la solution. A partir des diagrammes de prédominance, nous pouvons conclure que les principales espèces présentes dans les solutions de chlorures pour déposer le ZnO sont Zn^{2+} , $Zn(OH)^+$ et $ZnCl^+$ (Figure 4b). Les sels de chlorure sont classiquement utilisés comme électrolyte support dans l'électrodépôt de ZnO.

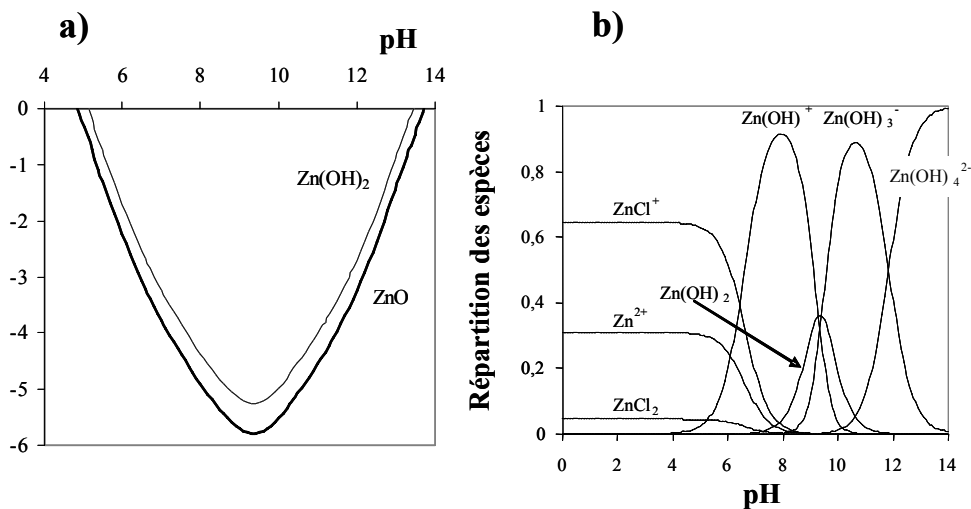


Figure 4 : a) Courbe de solubilité du ZnO et Zn(OH)₂ à 70°C. b) Diagramme de répartition des espèces de Zn(II) dans 0,1 M KCl [76].

II-3-1-1. Précurseur à base de l'oxygène moléculaire O₂

La réduction de l'oxygène moléculaire pour la préparation du ZnO a été proposée par Lincot et al. en 1996 [54,64]. Le mécanisme de la réaction est :



La génération d'ions hydroxyde entraîne une augmentation du pH au voisinage de l'électrode et une sursaturation locale de OH^- permettant ainsi la précipitation de l'oxyde. Les ions Zn^{2+} peuvent ensuite réagir avec les ions hydroxyde pour former le film de ZnO à la surface du substrat. Ce dépôt est en général réalisé à 70-80°C. Il est limité par la faible solubilité de O₂ en solution aqueuse (~ 0,8 mM à 70°C [76]). Récemment, Pauporté et al. [77]

ont publié une étude cinétique de la réduction de O₂ sur une électrode de ZnO dans des conditions similaires à celles utilisées dans le processus d'électrodépôt.

Cette voie de synthèse a aussi donné des résultats satisfaisants en milieu non aqueux. En effet, Gal et al. [78] ont rapporté la formation de films de ZnO bien cristallisés et ayant de bonnes propriétés optiques dans du diméthylsulfoxyde contenant du perchlorate de zinc et du perchlorate de lithium ainsi que de l'oxygène. O'Regan et al. [79] ont, quant à eux, synthétisé des films poreux d'oxyde de zinc en milieu carbonate de propylène contenant du chlorure de zinc, du nitrate de lithium et de l'oxygène.

Pauporté et al. [80] ont préparé du ZnO électrodéposé épitaxial sur différents cristaux tel le GaN. Des films denses et lisses ont été obtenus. L'orientation de la croissance du ZnO dépendait de celle des différents substrats, différentes nanostructures sont décrites telles que des nanocolonnes [81,82].

L'électrodépôt épitaxial a été également utilisé par Limmer et al. [73]. Le ZnO est précipité à partir d'une solution de Zn(II) préparée dans le NaOH en ajoutant de l'acide nitrique. L'électrodépôt du film sur un substrat d'or est obtenu en diminuant le pH local à l'électrode et cela en oxydant électrochimiquement l'ion ascorbate. L'étude révèle la formation des nanocolonnes.

II-3-1-2. Précurseur à base de peroxyde d'hydrogène H₂O₂

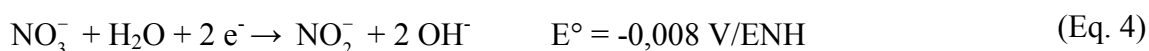
La réduction de H₂O₂ sur l'électrode de travail produit des ions OH⁻ (Eq. 3) ce qui provoque une augmentation locale du pH. ZnO précipite pour former un film sur l'électrode de travail. Par comparaison avec l'oxygène, le H₂O₂ est très soluble dans l'eau ce qui permet d'éviter tous les problèmes liés à l'utilisation de gaz. L'eau oxygénée, comme le dioxygène, produit uniquement des ions hydroxyde consommés ultérieurement pour la formation de ZnO. La présence de polluants ou d'autres espèces interférentes dans le bain est ainsi évitée. Les films de ZnO sont électrodéposés à 70 °C, et -1 V par rapport à une électrode à calomel saturé (ou ECS) à des concentrations variables de H₂O₂ et en présence d'un excès de Zn²⁺ en prenant les perchlorate comme électrolyte support.



Les films obtenus sont texturés et croissent selon la direction [0002] [69]. Ce mécanisme d'électrodépôt a été étudié plus en détails dans un milieu à base de chlorures [70]. Une étude paramétrique a été réalisée en modifiant la nature du substrat, la concentration en H₂O₂ et en fixant la quantité de zinc.

II-3-1-3. Précurseur à base de l'ion nitrate NO₃⁻

Les ions nitrate peuvent aussi être employés comme précurseur pour électrodéposer [83] des films de ZnO. La réaction est la suivante :



L'utilisation des nitrates est simple et intéressante puisqu'elle évite l'emploi d'un gaz. Cependant, la réaction 5 produit des ions nitrite qui s'accumulent dans le bain. Les films de ZnO sont bien cristallisés selon la structure wurtzite. L'étude montre que le potentiel appliqué ainsi que la concentration du nitrate de zinc ont un effet considérable sur l'orientation de la croissance du film [84,85]. Pour un potentiel égal à -0,7 V/ECS, le film présente les faces hexagonales du plan (0002), alors que pour des potentiels plus faibles, le film change d'orientation cristallographique, et l'axe *c* est orienté parallèle à la surface.

Une autre spécificité à cette voie de synthèse est de pouvoir déposer le ZnO à un potentiel relativement bas (-1,4 V) pour lequel du zinc métallique se formerait si on utilisait d'autres précurseurs.

Zhang et al. [86] ont préparé du ZnO électrodéposé à une température de 0 °C et un potentiel initial de -1,30 V/ECS. Les films obtenus sont transparents et présentent une bande gap égale à 3,37 eV. Ils sont formés de cristaux et orientés selon l'axe *c*.

II-4. Préparation de ZnO nanostructuré par électrodépôt

II-4-1. Nanocolonnes de ZnO

Après la description des différentes propriétés du ZnO et l'intérêt de la synthèse électrochimique, nous aborderons dans ce paragraphe les différentes morphologies du ZnO qui peuvent être synthétisées par électrodépôt.

Les nanocolonnes de ZnO sont des nanostructures souvent formées en solution aqueuse. Cette morphologie de film est favorisée par la structure polaire du ZnO comme cela sera détaillé dans le chapitre III.

II-4-2. Nanotiges de ZnO

Beaucoup de travaux ont montré l'effet d'une couche tampon ou (seed layer SL) sur la morphologie du ZnO électrodéposé.

Cao et al. [87] ont étudié la croissance électrochimique de ZnO sur une couche tampon orientée (0001). Le bain est constitué de nitrate de zinc. Une première étape consiste à déposer une couche tampon par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium. Dans une deuxième étape, le ZnO est déposé à différents courants imposés. Les auteurs observent des transitions de morphologie lors de l'augmentation de la densité de courant cathodique. Aux faibles densités de courant, une couche lisse et compacte est obtenue. Par contre aux densités élevées, des nanotiges de ZnO bien alignées et de densité élevée sont observées. Ces nanotiges sont perpendiculaires au substrat, lisses et de diamètre égal à 100 nm. Leur longueur est contrôlée par le temps de dépôt. Pour les densités de courant moyennes, les films observés à l'œil nu semble former des particules blanches de ZnO.

Lévy-Clément et al. [88] ont préparé des nanotiges de ZnO à partir d'une couche tampon de ZnO. La couche compacte de ZnO est préparée par électrodépôt à température ambiante. Après la formation de cette première couche, le ZnO est électrodéposé à partir de solutions à faibles concentrations en sel de zinc comprises entre 0,1 et 1 mM dans du KCl en utilisant le dioxygène comme précurseur suivant le protocole décrit par Lincot et al. [54].

II-4-3. Croissance de nanocolonnes de ZnO à partir des membranes « template »

L'électrodépôt dans des membranes « *template* » est une autre méthode permettant de produire des nanotiges de ZnO. Son principe consiste à déposer un film mince d'or sur un seul côté de la membrane par pulvérisation ou évaporation sous vide, ensuite le ZnO est électrodéposé et la croissance débute du côté de l'électrode d'or et se propage en passant par les pores pour atteindre la surface de la membrane. Cette méthode permet d'obtenir des nanostructures telles que des nanocolonnes ou des nanotiges de longueurs et de diamètres

contrôlés puisque ces paramètres sont fixés par la géométrie des pores de la membrane. Cette technique est détaillée dans les travaux de Zheng et al. [89].

La réduction cathodique permet d'obtenir des couches d'oxyde de zinc bien cristallisées et présentant d'excellentes propriétés optiques. Ces films d'oxyde peuvent acquérir d'autres propriétés physico-chimiques par ajout d'éléments inorganiques ou organiques dans le bain de dépôt.

II-5. Contrôle de la croissance du ZnO en solution par ajout d'additifs organiques et formation de matériaux hybrides organo-minéraux

II.5.1- Synthèses chimiques en solution

Divers composés organiques peuvent interagir avec la matrice oxyde. Il en est ainsi des polymères, des colorants organiques, des complexes organo-métalliques, des protéines, des molécules silicées ou bien des acides carboxyliques. Ils sont ajoutés dans la solution de dépôt afin de modifier et contrôler la morphologie des films ou des précipités de ZnO.

Des hybrides organo-minéraux préparés par méthode sol-gel [90,91,92,93,94] ont conduit à la formation de matériaux nanostructurés à base d'oxydes tels que la silice ou l'oxyde de titane et de chromophores, avec pour applications des moyens optiques de stockage des données, des dispositifs photochromes, etc.

Saxena et al. [95] ont rapporté la formation des nanotiges hybrides de ZnO/poly(3-hexylthiophène) P3HT. Les nanotiges de ZnO ont été préparées par CVD. Différentes morphologies de P3HT:ZnO ont été obtenues en faisant varier les rapports de ces deux constituants en solution.

Zhang et al. [96] ont préparé différentes nanostructures de ZnO, par réaction du carboxylate de zinc avec l'oleylamine.

Gertsel et al. [97] ont montré l'influence de l'ajout de l'hexaméthylène tétramine à la réaction de formation de ZnO.

Récemment, l'hexaméthylène tétramine (HMT) (aussi appelé méthénamine ou hexamine), de formule chimique $C_6H_{12}N_4$ a été employée comme précurseur pour la préparation de ZnO. Le substrat est placé dans un flacon contenant un mélange de HMT et un sel de Zn(II) dans l'eau chauffé à 50-90°C. L'HMT déclenche une décomposition thermique

lente qui produit du H_2O , NH_4OH et CH_2O et augmente le pH de la solution contrôlant ainsi la nucléation de ZnO [98]. Les nanocolonnes obtenues sont orientées avec l'axe c et perpendiculaires au substrat.

Vayssières et al. [2] ont obtenu des microtubes de ZnO orientés sur un substrat (figure 5) par décomposition thermique des complexes zinc-amines formés à partir de nitrate de zinc et d'hexaméthylène tétramine. Cette amine tertiaire cyclique tétradentate a été choisie pour accomplir la précipitation de l'ion Zn^{2+} , la nucléation de la forme oxyde stable et la dissolution de ses faces polaires métastables (001) par vieillissement. On peut noter que les tubes sont de taille micrométrique alors que les côtés des tubes sont fins, leur épaisseur variant entre 100 et 200 nm.

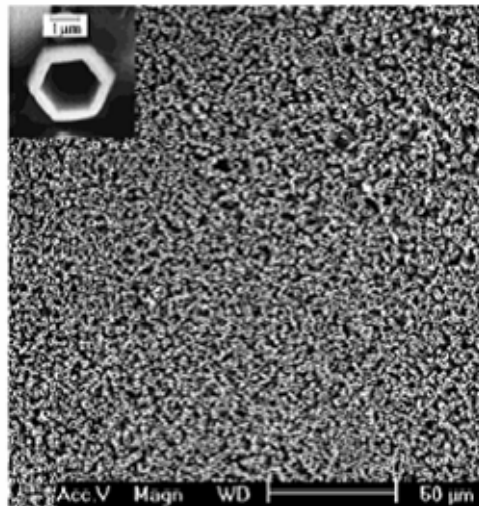


Figure 5: Photographie M.E.B. de nanotubes de ZnO creux [2].

Duan et al. [99] ont étudié l'effet de l'ajout du polyéthylène glycol sur la croissance chimique du ZnO. Des nanotubes de ZnO sont préparés sur des substrats de verre en deux étapes. Ils sont orientés perpendiculairement au substrat et possèdent des sections hexagonales.

Tian et al. [100] ont montré comment contrôler la croissance du ZnO en modifiant la concentration de citrate dans le bain. L'augmentation de la concentration diminue le rapport L/l des colonnes. Les auteurs ont réussi à préparer des nanocolonnes de ZnO à partir d'une solution de citrate et les couvrir ensuite par des plaquettes de ZnO en utilisant une solution avec une concentration de citrates plus élevée.

L'ajout de composés organiques peut aussi permettre la fonctionnalisation du film d'oxyde. Une méthode classique consiste à adsorber le composé organique lors d'une étape post-dépôt dans une matrice oxyde poreuse. Le cas le plus courant est celui des photoanodes des cellules de Grätzel [101,102,103]. Les films de TiO₂ ou ZnO sensibilisés par des colorants tels que des complexes de ruthénium sont utilisés dans les cellules solaires sensibilisées par des colorants ou DSSC (dye sensitized solar cells) permettant d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 11% pour le TiO₂ sensibilisé par le *cis*-RuL₂(NCS)₂ (L correspond à l'acide 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylique) et un électrolyte à base de thiocyanate de guanidinium [102].

Certains auteurs ont aussi immobilisé des protéines dans des matrices d'oxyde. Ainsi, Topoglidis et al. [104,105] ont immobilisé le cytochrome *c* ou la protéine de fluorescence verte sur des semi-conducteurs (TiO₂ et ZnO) en vue d'applications dans le domaine des biocapteurs nanoporeux employant l'électrochimie réductrice. Cette immobilisation a lieu par immersion des semi-conducteurs dans des solutions de protéines ce qui conduit à l'adsorption des protéines sur les oxydes.

II-5-2. Synthèses électrochimiques

L'ajout d'un tensioactif anionique tel que le dodécylsulfate de sodium (SDS) ou cationique tel que le bromure de cétyltriméthylammonium [106] dans le bain nitrate d'électrolyse permet de contrôler la morphologie du film de ZnO électrodéposé. Les têtes anioniques du SDS interagissent avec les ions Zn²⁺ en solution, ce qui permet d'aboutir à la formation de phases lamellaires d'oxyde de zinc. La morphologie du film ne dépend plus de la quantité de SDS ajouté, dès que la concentration en SDS est supérieure à la concentration micellaire critique ou CMC. Récemment, Boeckler et al. [107] ont étudié l'électrodépôt de ZnO en présence de différents sels d'alkylsulfates et d'alkylsulfonates de différentes longueurs de chaînes hydrocarbonées. Ils obtiennent ainsi non seulement des lamelles de ZnO mais aussi des nanoparticules de 200 à 300 nm de diamètre toujours en se plaçant au-dessous de la CMC (figure 6).

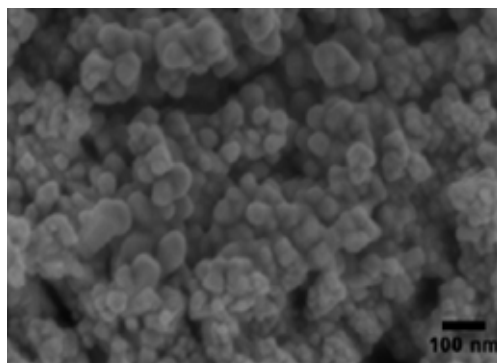


Figure 6 : Photo MEB de nanoparticules de ZnO en présence d'une concentration de SDS égale à 6 mM [107].

Tan et al. [108] ont étudié l'effet de diverses conditions chimiques et électrochimiques sur le type, la qualité, l'homogénéité et l'orientation des structures lamellaires incorporées dans les films de ZnO. Les résultats montrent la formation de bicouches de ZnO-tensioactifs sur l'électrode de travail durant l'électrodépôt. Les interactions électrostatiques entre les tensioactifs anioniques et les ions Zn^{2+} sont cruciales pour introduire ces ions dans les bicouches de tensioactifs et guider la croissance lamellaire de ZnO. L'ajout d'un co-surfactant cationique change le degré d'ordre, l'orientation et la taille des agrégats amphiphiles. Michaelis et al. [109] ont étudié l'effet de la concentration du SDS sur la densité de courant et la morphologie du ZnO. Ils concluent que la densité de courant commence à augmenter quand la concentration atteint 300 μM . Pour des concentrations supérieures à 600 μM en SDS, les films sont mécaniquement instables et fissurés (figure 7).

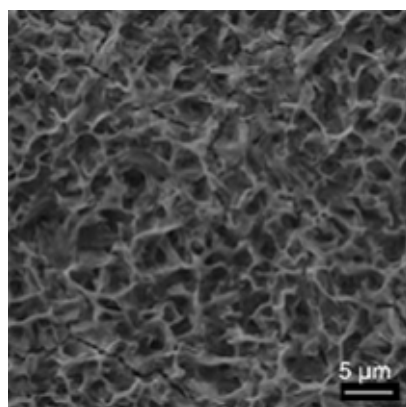


Figure 7 : Images MEB de films de ZnO déposés pendant 20 minutes en présence d'une concentration de 600 μM en SDS [109].

Des polymères peuvent aussi être utilisés dans la préparation de matériaux hybrides. Récemment, Pauporté [110] a utilisé le polyvinyl alcool (PVA) de haut poids moléculaire soluble dans l'eau comme additif dans le bain de synthèse de ZnO. Il montre que le PVA peut complexer les ions Zn(II) dans les mêmes conditions d'électrodépôt de ZnO et en utilisant le dioxygène comme précurseur. Les films obtenus sont très lisses, homogènes et présentent une bonne conductivité en fonction de la quantité de PVA ajoutée. L'orientation du film dépend de la quantité de PVA ajoutée. En l'absence de PVA, les films sont orientés selon la direction [0002], lors de l'ajout de PVA à une concentration égale à 2 g L^{-1} , ils sont orientés respectivement suivant $[10\bar{1}1]$ et $[10\bar{1}0]$. Les films sont luminescents à température ambiante, l'étude montre aussi que la densité des défauts dans le cristal diminue en fonction de la quantité de polymère ajoutée. On forme alors des nanocolonnes de ZnO dont la longueur est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$.

T. Yoshida et al. [111] ont étudié l'effet de l'ajout de différents colorants sur la croissance de ZnO par électrodépôt cathodique. Ils ont constaté que la plupart d'entre eux étaient incorporés dans le film pour former des composés hybrides ZnO/colorant. Ils ont ainsi préparé des couches contenant des colorants sulfonates [111,112,113], phosphatés [114], carboxylés [115,116,117,118] voire carboxylés et sulfonates [119]. Les colorants sulfonates utilisés sont des métallophthalocyanines tétrasulfonates (MTSPc). Quand le métal, M, du complexe est du zinc [111,112,113], le colorant forme des multicouches d'agrégats sur l'oxyde de zinc. Si le centre métallique du colorant est du silicium ou de l'aluminium [112], le colorant s'adsorbe sur l'oxyde sous forme de monomère. Le dépôt prend la forme d'un empilement de disques dans le cas de SiTSPc. Ceci est attribué au caractère bloquant des molécules de phthalocyanine tétrasulfonate de silicium adsorbées préférentiellement sur la face (0002) du cristal en cours de croissance.

Karuppuchamy et al. [114] ont obtenu par électrodépôt cathodique des films de ZnO/riboflavine 5'-phosphate. Les molécules organiques phosphatées s'adsorbent sur la surface de ZnO et modifient significativement la croissance de l'oxyde de zinc.

Les composés carboxylés utilisés sont des dérivés du xanthène [115,116,117,118] et la coumarine 343 [120]. Parmi les colorants testés, les plus prometteurs se révèlent être l'éosine Y (EY) et la coumarine 343. Le rendement de conversion de photons incidents (I.P.C.E. pour incident photon to current conversion efficiency) en électrons dans le circuit extérieur est de 42% pour les films hybrides ZnO/EY (figure 8).

Yoshida et al. [117] ont étudié le mécanisme de réduction de cette molécule et son incorporation dans la matrice oxyde. Ils montrent ainsi que la morphologie du film est différente selon le potentiel de dépôt des couches. En effet, si la réduction du colorant ne peut pas avoir lieu, le film consiste en des particules de forme hexagonale tout comme le ZnO pur (figure 8a) alors que si le colorant se réduit, les particules sont en forme de « choux-fleurs » (figure 8b). Dans le premier cas, l'éosine Y est incluse dans les grains de ZnO pour former des cristaux compacts d'hybrides ZnO/EY alors que dans le deuxième cas, le dépôt du film réalisé simultanément avec la réduction de l'éosine Y conduit à la formation de cristaux de ZnO poreux sur lesquels l'éosine Y est adsorbée.

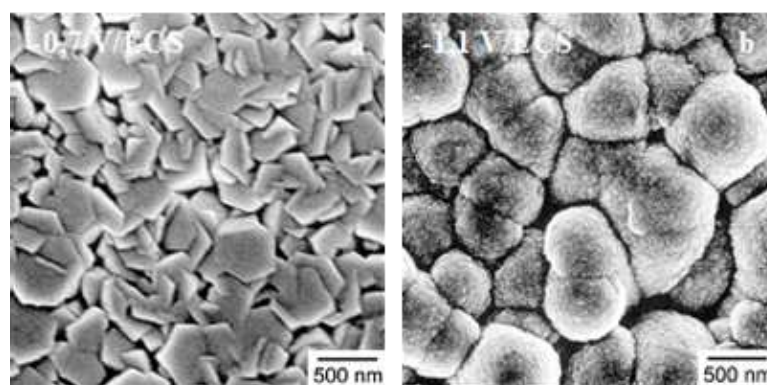


Figure 8 : a) Photographie MEB d'un film électrodéposé de ZnO/EY à -0,7 V/ECS, b) Photographie MEB d'un film électrodéposé de ZnO/EY à 1,1 V/ECS [117].

Yoshida et al. ont montré aussi que l'éosine Y peut être désorbée du film pour laisser une matrice de ZnO presque pure et cela en plongeant le film dans une solution de KOH de pH 10,5 [118]. Le film obtenu est mésoporeux et présente une grande surface. Leur porosité et leur surface spécifique sont mesurées par BET. Plusieurs paramètres tels que le temps d'électrodépôt et la concentration de l'éosine dans le bain influent grandement sur la porosité du film qui atteint un maximum de 60% pour une concentration d'éosine de 40 μM dans le bain. La surface spécifique augmente avec la concentration de l'éosine jusqu'à une concentration de 60 μM . Pour les concentrations supérieures, les films deviennent mécaniquement fragiles. Le temps d'électrodépôt a également été optimisé afin d'obtenir un film d'épaisseur de 2 à 3 μm maximum [122].

On peut aussi noter que la morphologie et l'orientation préférentielle de l'oxyde de zinc diffère selon la nature du colorant utilisé. Ainsi, en présence d'éosine Y, ZnO/EY croît

avec l'axe c perpendiculaire au substrat comme pour le ZnO pur alors qu'en présence de coumarine 343, le film hybride croît avec l'axe c parallèle au substrat (figure 9).

Les rendements de conversion I.P.C.E. sont plus élevés quand les colorants sont réadsorbés dans une matrice poreuse obtenue en utilisant l'éosine Y dans le bain de dépôt. La valeur de l'I.P.C.E. maximum est de 91%, ceci étant attribué à l'absence de formation d'agrégats lors de la réadsorption [118]. Récemment, un rendement global de conversion de 5,6 % a été atteint en réadsorbant de l'additif D149 [121], un colorant à base d'indoline, actuellement envisagé en tant qu'alternative aux additifs à base de ruthénium qui sont utilisés dans les DSSC.

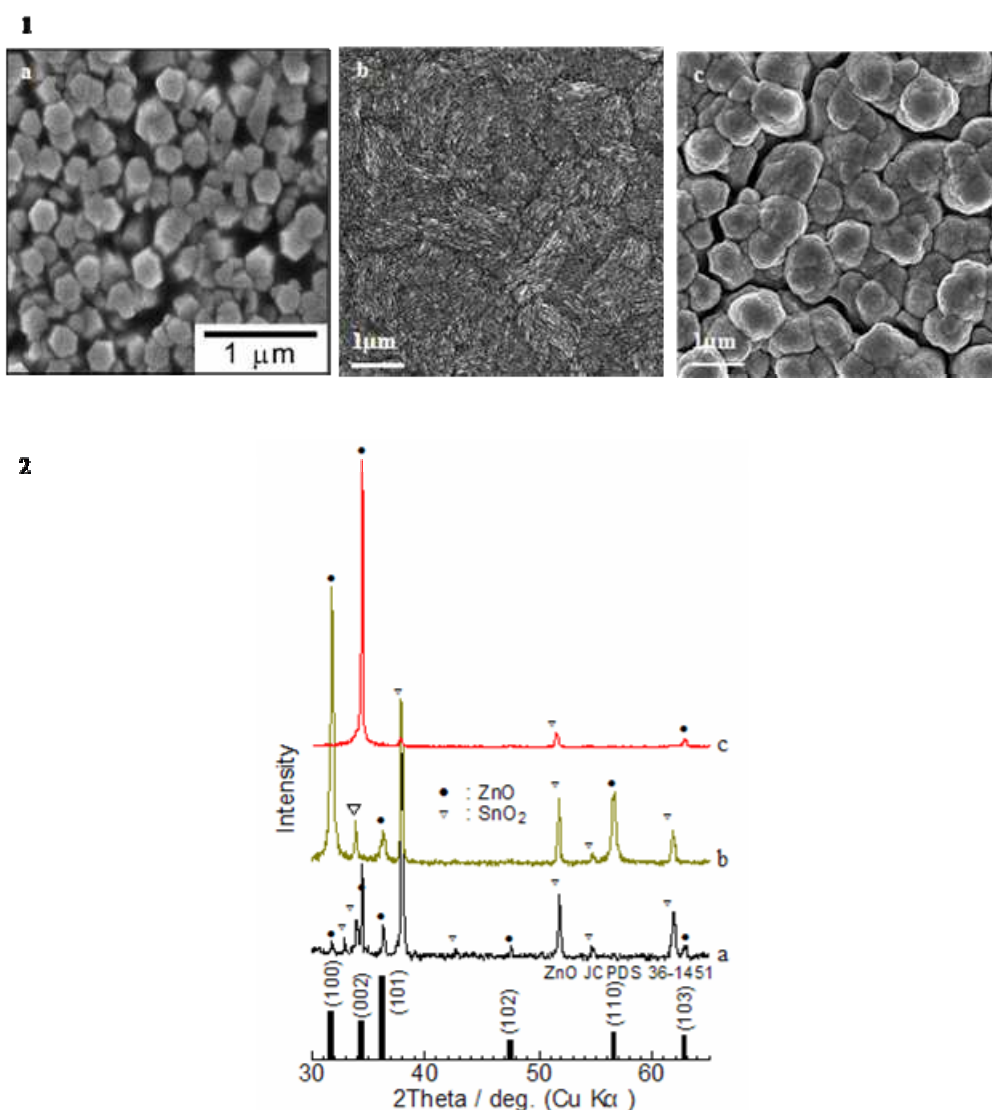


Figure 9 : (1) Photographies M.E.B. de films électrodéposés de ZnO pur (a), ZnO/Coumarine 343 (b) et ZnO/EY (c), (2) Diagrammes de diffraction des rayons X des films ci-dessus [120].

Des films électrodéposés mésoporeux préparés à partir d'éosine ont montré l'efficacité de ces films vis-à-vis de la photodégradation de polluants organiques comme le bleu de méthylène ou le rouge de Congo utilisés par Pauporté et al. comme composés modèles [122]. Sous une illumination UV, des trous sont photogénérés dans l'échantillon, ils oxydent l'eau et génèrent des radicaux hydroxydes OH[•].

Ainsi, l'incorporation de molécules organiques dans la matrice oxyde inorganique conduit à des films dont les propriétés physico-chimiques sont différentes de celles de l'oxyde pur [123].

II-6. Modification de la mouillabilité de différents substrats par auto-assemblage de molécules organiques

II-6-1. Généralités sur les monocouches auto-assemblées ou SAMs (Self Assembled Monolayers)

La mouillabilité d'un film peut être modifiée en modifiant sa structure et/ou en modifiant chimiquement la surface par des monocouches de molécules adsorbées ou self-assembled monolayers (SAMs). Elles peuvent être préparées simplement en plongeant le substrat dans la solution contenant la molécule souhaitée, cette technique d'auto-assemblage est très simple et évite d'utiliser des techniques plus complexes comme la CVD qui, souvent, ne permet pas de contrôler l'épaisseur de la couche formée.

Il existe peu de variétés de SAMs qui sont à la fois denses et bien organisées. Actuellement, trois grandes familles de SAMs se distinguent. (1) les siloxanes alcoyles (ex. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SiCl}_3$) adsorbés sur une surface de silice SiO_2 [124,125,126]. (2) Les acides alcanoïques ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$) sur les surfaces d'oxydes d'aluminium et d'argent [127] et enfin les alkylsulfures ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$) et les alkyldisulfures ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$) sur certains métaux nobles et semi-conducteurs [128,129,130].

Cette étude bibliographique présente l'état de l'art quand à ce type d'assemblage, le but n'étant pas de faire une revue exhaustive de la littérature sur les monocouches des chaînes auto-assemblées. Mais il est fort intéressant de faire le point sur les travaux réalisés jusqu'à présent dans ce domaine.

II-6-2. Mécanismes de formation des SAMs

La formation des monocouches dépend de nombreux paramètres souvent mal définis. Le greffage d'organo-silanes a été largement étudié mais sa mise en œuvre de façon reproductible est délicate et nécessite des conditions opératoires bien contrôlées. Dans la littérature, beaucoup de travaux portent sur les aspects suivants de la silanisation : temps de silanisation, rôle de la température, de la présence d'eau, de la nature de la chaîne carbonée des molécules greffées et de la cinétique. Tous ces aspects correspondent à autant de paramètres qu'il est indispensable d'optimiser pour obtenir des films auto-organisés de façon reproductible.

II-6-2-1. Le temps de silanisation

Pour un composé donné déposé sur une surface donnée, on peut trouver dans la littérature plusieurs estimations du temps de silanisation. Silberzan et al. [131] ont montré qu'un film d'octadécyltrichlorosilane (OTS) se forme sur une surface de silicium après 3 minutes de silanisation alors que Wasserman et al. [132] suggèrent 24 heures et Banga et al. [133] 90 minutes. Cette différence de temps de contact peut induire des changements au niveau de la structuration du film greffé. Des différences dans les résultats publiés existent aussi pour d'autres alkylsilanes tel l'aminopropylsilane (AMP).

II-6-2-2. Influence de la longueur de la chaîne

Les interactions hydrophobes des groupements CH_2 permettent de renforcer les propriétés d'auto-organisation des composés. Beaucoup de travaux ont montré qu'un nombre de carbone suffisamment élevé engendre dans la plupart des cas des SAMs bien ordonnés et orientés quasi perpendiculaires à la surface.

Bierbaum et al. [134] ont comparé le greffage de plusieurs molécules de longueurs de chaînes différentes sur un wafer de silicium oxydé. Ils concluent que seul l'octadécyltrichlorosilane (OTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{-SiCl}_3$) conduit à des couches ordonnées, sa chaîne hydrocarbonée ayant une longueur optimale pour que les groupements alkyle soient orientés quasi-perpendiculairement à la surface. Par contre, le n-triacontyltrichlorosilane (TCTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{29}\text{-SiCl}_3$) dont la chaîne hydrocarbonée est plus longue conduit à la formation d'un film désordonné. Les mécanismes de formation des monocouches ne sont

donc pas les mêmes pour l'OTS ou le TCTS, ce qui expliquerait les différences observées au niveau des cinétiques.

De même, Duchet et al. [135] ont analysé le greffage de monochlorosilanes $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ avec $n = 3, 7, 17$ et 29 , sur des wafers de silicium en utilisant l'ellipsométrie, l'AFM et les mesures d'angle de contact sur des particules de silice [136]. Ils ont montré que le silane en C_{17} forme un film ordonné et de structure proche de l'état cristallin dans lequel les chaînes sont alignées. Quand la longueur des chaînes diminue, les couches deviennent plus désordonnées et dans un état proche de l'état liquide. Les auteurs expliquent cette variation de l'organisation par la diminution des interactions de Van der Waals entre les chaînes hydrocarbonées. Celles-ci sont plus mobiles et donc la répartition à la surface est plus aléatoire. Il en est de même pour des longueurs supérieures à 18 carbones, par exemple, les molécules en C_{29} s'entremêlent pour former un réseau fixé en surface par des interactions très fortes entre les chaînes.

II-6-2-3. La température

La température est un paramètre crucial qui doit être contrôlé au cours de la réaction de greffage. Son effet a été très étudié ces dernières années.

Silberzan et al. [137] ont montré qu'en diminuant la température de la réaction de 35°C à 18°C , la qualité de la couche formée à partir de l'OTS augmente régulièrement.

Rondelez et al. [138] et plus récemment Rye [139] et Kato [140] ont montré l'existence d'une température critique T_c qui contrôle la qualité des films pour différents alkyltrichlorosilanes. Pour une température inférieure à T_c , les molécules sont organisées et quasi-perpendiculaires à la surface. Selon leur modèle et dans le cas de l'OTS, la température critique pour obtenir des monocouches reproductibles et denses est de 25°C . Parikh et al. [141] confirment cette valeur en trouvant $28 \pm 5^\circ\text{C}$.

Ainsi, pour des températures élevées, la réaction en solution est favorisée ; alors que pour des températures basses, les réactions de surface, en compétition avec les réactions de polymérisation en solution sont quant à elles favorisées.

II-6-2-4. L'eau et les solvants

La quantité d'eau est un paramètre clé pour former des SAMs, sa présence à la surface est nécessaire pour activer la réaction, mais trop d'eau dans le solvant favorise la condensation des molécules entre elles au détriment de la formation d'une couche sur le substrat.

Gun et Sagiv [142] ont été parmi les premiers à montrer que la densité du greffage de l'OTS sur des substrats silicés est fonction du solvant utilisé. Celle-ci est plus grande dans le toluène que dans l'hexadécane ce qui peut s'expliquer par la rétention du solvant dans les monocouches lors de leur formation.

Plus récemment Duchet et al. [135] ont montré que le toluène entre en compétition avec les molécules organo-silicées pour s'adsorber sur la surface, empêchant ainsi les silanols de réagir. En le remplaçant par le tétrachlorure de carbone, ils obtiennent des films de qualité comparable à ceux obtenus par McGovern [143]. Cette étude montre l'importance de la polarité du solvant ainsi que sa structure dans le processus de greffage.

II-6-2-5. Fonctionnalisation des SAMs

Effenberger et al. [144] ont réussi à greffer sur des surfaces de silice différents silanes dont la structure chimique est donnée sur la figure 10. Ces silanes possèdent une fonction chimique adéquate de l'autre côté de la chaîne carbonée.

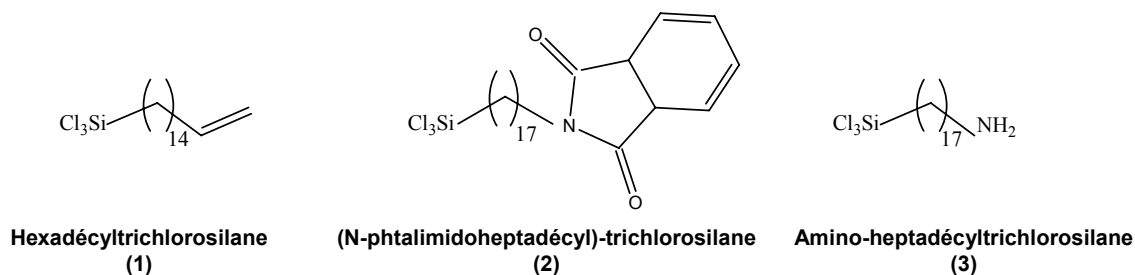


Figure 10 : Structures chimiques des trois molécules utilisées pour former des monocouches sur la surface de silice [144].

Dans ce cas, la fonction ne doit pas interférer avec les groupements hydrolysables et ne doit pas réagir avec les silanols de surface. De plus, la taille et l'orientation de la fonction chimique incorporée ne doivent pas perturber l'arrangement moléculaire. Ceci aurait pour effet de diminuer l'organisation de la couche.

Les composés **(1)** et **(3)** montrent une différence dans la qualité des monocouches formées. Le composé **(1)** forme des monocouches très ordonnées avec un taux de recouvrement élevé, de l'ordre de 97%. Pour les surfaces greffées avec le composé **(2)**, les analyses montrent que le film est bien organisé mais pas bien orienté. Ceci est principalement dû à l'encombrement stérique du groupement phtalimide. Avec un mélange **(1+2)**, une amélioration du taux de recouvrement et de l'organisation de la couche est constatée lorsque **(2)** est présent à faible concentration. Du fait des interactions acide-base entre la fonction amine et les groupes silanols, le greffage du **(3)** aboutit à la formation d'un film désorganisé. En effet, les molécules peuvent s'assembler tête bêche et créer ainsi des défauts dans la couche. Cependant une deuxième voie peut être aussi employée pour greffer des molécules, elle consiste à modifier chimiquement la partie terminale de la chaîne greffée en introduisant différents groupes fonctionnels tels que des alcools [145], des acides carboxyliques [146,147], des phosphates [148] ou des amines [149].

II-6-3. Modification de la mouillabilité des films de ZnO: Etude de l'orientation des molécules siliciées sur ces films

La mouillabilité de ZnO peut être modifiée en modifiant la structure du film et/ou en modifiant chimiquement la surface du ZnO par des monocouches de molécules adsorbées ou self-assembled monolayers (SAMs).

On trouve dans la littérature quelques travaux dans ce domaine notamment la modification du ZnO par assemblage de molécules à base de silice en vue de préparer par exemple des surfaces de ZnO superhydrophobes. Les chercheurs à l'Université de Vienne (Autriche) ont utilisé le programme Materials Studio[®] pour étudier et simuler l'adsorption des molécules de silane à la surface d'oxyde de zinc [150,151,152,153]. Le comportement des molécules adsorbées sur des surfaces d'oxydes et en particulier les silanes a été largement étudié en utilisant les techniques de simulations numériques. Ces études ont été à l'origine de nombreuses applications industrielles dans différents secteurs tels que celui de la peinture, des adhésifs, et surtout au niveau de l'inhibition de la corrosion sur des surfaces de ZnO.

Kornherr et son équipe ont utilisé des cellules de simulation ou "MS Modeling's amorphous cell" pour montrer l'influence de la polarité de la chaîne et de la présence de solvant sur la configuration des molécules sur cette surface.

Le comportement de trois molécules (l'octyltrihydroxysilane, l'aminopropyltrihydroxysilane et le thiolpropyltrihydroxysilane) a été étudié et cela en utilisant des simulations de dynamique moléculaire et le COMPASS. Ce dernier est un champ de force qui permet de simuler les différentes conformations et structures d'un certain nombre de molécules adsorbées sur plus de 45 matériaux à base d'oxyde. Les silanes ont été examinés en fonction du degré de polarité de la chaîne. Ce critère servira à mieux comprendre le rôle de la chaîne sur la configuration qu'adopte la molécule sur la surface. Les simulations ont été réalisées avec un intervalle de temps de 1 nanoseconde en utilisant approximativement dix configurations différentes de départ. Les résultats ont montré que ces systèmes à l'équilibre présentent deux types de configurations. La position **a** où seule la tête des silanes s'adsorbe sur la surface et la configuration **b** où la tête et la chaîne sont en même temps en contact avec la surface. Il existe une forte corrélation entre la polarité de la chaîne et la configuration dominante adoptée par la molécule sur la surface de ZnO. Le groupement aminopropyle étant très polaire, il préférera la configuration **b**, alors que le groupement octyle, non polaire, induira la configuration **a**. Le groupement thiol montre une préférence pour la configuration **b**. Il est important de noter que ce comportement n'est observable qu'en présence d'un solvant. Ainsi, la configuration **b** est prépondérante pour tous les silanes. Les énergies d'adsorption montrent que plus la molécule est polaire plus l'énergie d'adsorption de cette dernière est forte sur le ZnO : amino>thiol>octyle. Enfin, ce travail montre que les simulations numériques ne sont pas seulement un outil utilisé afin de tester différentes molécules mais un moyen de mieux comprendre le comportement de différents systèmes en fonction de leurs caractéristiques. Cela permet de réduire le nombre d'expériences effectuées et de choisir celles aboutissant à des résultats efficaces.

Une deuxième équipe en Australie menée par Watts [154,155,156] a étudié l'orientation et l'adsorption de la molécule d'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) par XPS (spectroscopie de photoélectrons ou X-ray photoelectron spectroscopy) et NEXAFS (spectroscopie d'absorption X ou near edge X-ray absorption fine structure) sur le ZnO. Watts et al. ont montré par XPS que la molécule d'APTES avait deux configurations possibles sur une surface de ZnO. L'adsorption et l'orientation de cette molécule dépendent du point isoélectrique du ZnO ainsi que du pH de la solution. En se plaçant à des pH inférieurs et supérieurs au point isoélectrique du substrat, ils observent que le recouvrement de la surface par cette molécule varie en fonction du temps. Des oscillations au niveau de la qualité du recouvrement ont été observées pour deux valeurs de pH (6,4 et 10,4). Ils montrent que la

formation de multicouches sur une surface de ZnO est impossible. La molécule d'APTES étant formée d'un groupement silane et d'une fonction amine NH₂ séparés par une chaîne propyle, elle peut s'adsorber par l'intermédiaire des groupements silanols et/ou du groupement amine (figure 11) pour un temps égal à 30 s. A un pH de 10,4, la molécule s'oriente en exposant les groupes silanols en surface, (figure 11a). La chaîne propyle (côté apolaire) interagit avec la surface d'oxyde par l'intermédiaire du groupement amine. Le film de molécules est bien aligné et quasi-perpendiculaire à la surface.

Par contre, à pH égal à 6,4 (figure 11c), la molécule expose le groupe amine à l'interface, la tête polaire NH₂ met en jeu les liaisons ions-dipôles. Les résultats de NEXAFS montrent que la chaîne n'est pas perpendiculaire au substrat. Ceci est essentiellement lié à un faible recouvrement de la surface dû à l'espace occupé par la chaîne propyle lors de son adsorption. L'azote ou les hydrogènes ainsi que la chaîne apolaire peuvent se fixer à la surface en même temps à pH 8-9 pour stabiliser la configuration de la molécule sous une forme parallèle à la surface (figure 11b).

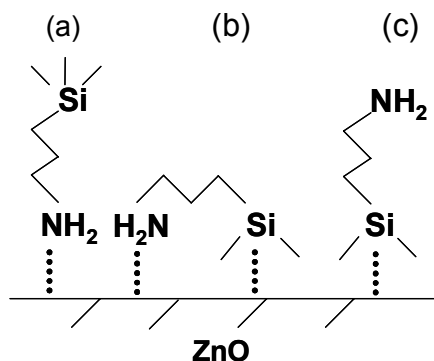


Figure 11 : Modèle d'adsorption possible du γ -APTES : a) par la fonction NH₂ (pH=10,4), b) par la fonction amine et silanol (pH= 8-9), c) par la fonction silanol (pH=6-7).

Parallèlement, Watts et al. étudient la cinétique d'adsorption de l'APTES sur le ZnO. Les résultats d'XPS et de NEXAFS montrent que pour un temps d'adsorption égal à 40 s et dans toute la gamme de pH, la molécule de silane s'oriente suivant toutes les configurations possibles. Ceci est une des conséquences d'un mauvais recouvrement causant un espacement entre les molécules qui sont libres de s'organiser sans être retenues par des liaisons covalentes avec les molécules voisines. Ce comportement a été également observé pour d'autres substrats.

Bierbaum et al. [134] ont caractérisé par deux méthodes NEXAFS et XPS l'ordre et l'orientation de différents organosilanes, ils concluent que l'APTMS

(aminopropyltriméthoxysilane) ne s'oriente pas de manière définie sur la surface de silicium. Largement utilisées, les couches d'APTES et d'APTMS présentent une certaine hétérogénéité qui a été mise en évidence par des mesures en AFM. Elle est consécutive à un mauvais auto-assemblage des molécules sur des surfaces d'aluminium [157] et du fer [158].

A partir de ces SAMs, des surfaces superhydrophobes avec des angles de contact supérieurs à 160° peuvent être préparées. Ces surfaces dont le principe sera détaillé dans le chapitre V sont fabriquées selon deux processus qui seront détaillés dans le paragraphe suivant.

II-7. Comment fabriquer une surface superhydrophobe ?

Une surface superhydrophobe peut être préparée soit en créant une surface rugueuse à partir d'un matériau ayant une énergie de surface faible soit en modifiant une surface rugueuse par un matériau ayant une énergie de surface faible.

II-7-1. Surface rugueuse obtenue à partir d'un matériau ayant une énergie de surface faible

II-7-1-1. Les composés perfluorés

Les polymères fluorés sont largement utilisés pour leur faible énergie de surface. Shiu et al. [159] ont obtenu des films superhydrophobes en rendant rugueux des films de tétrafluoroéthylène (Teflon®). Puis, d'autres matériaux dont on peut modifier la rugosité ont été envisagés. Yabu et Shimomura [160] ont préparé une membrane superhydrophobe en formant un bloc de polymère fluoré sous un environnement humide.

II-7-1-2. Le silicium

Les composés perfluorés ne sont pas les seuls composés utilisés pour élaborer des surfaces hydrophobes. Ainsi, le polydiméthylsiloxane (PDMS) est aussi connu pour sa faible énergie de surface. Il est de plus hydrophobe et permet d'obtenir des surfaces superhydrophobes à partir de différentes méthodes. Khorasani et al. [161] ont traité le PDMS en utilisant le CO₂-laser comme source d'excitation. Les angles de contact obtenus atteignent 175° dû à la porosité et l'ordre de la chaîne formée à la surface du PDMS. Sun et al. [162]

étaient les premiers à préparer un « *template* » de PDMS chargé négativement, ils rapportent une méthode de moulage pour fabriquer du PDMS superhydrophobe. Ils obtiennent une structure de surface et une superhydrophobicité comparable à celles de la feuille de lotus. Ce résultat est surprenant si l'on compare la nature chimique et les valeurs des énergies de surface des constituants de la feuille de lotus et du PDMS. En effet, la surface de la feuille de lotus principalement constituée de cire (-CH₂) possède une énergie de surface de l'ordre de 30-32 mN m⁻¹ alors que le PDMS (-CH₃) a une énergie de surface de 20 mN m⁻¹. On peut citer également à ce propos les travaux de Guo et al. [163] et Zhao et al. [164].

II-7-1-3. Matériaux organiques

Récemment, des surfaces superhydrophobes ont pu être obtenues à partir de matériaux organiques. Lu et al. [165] ont contrôlé la cristallisation d'une surface poreuse de polystyrène et ont rapporté une méthode simple et peu onéreuse pour fabriquer des surfaces superhydrophobes.

Les dimères d'alkylkétène ont aussi été utilisés pour obtenir des surfaces superhydrophobes [166]. Onda et al. [167,168] furent les premiers à présenter différentes méthodes expérimentales pour préparer des surfaces artificielles superhydrophobes. L'observation de ces surfaces superhydrophobes au microscope électronique révèle un relief extrêmement ciselé (figure 12).

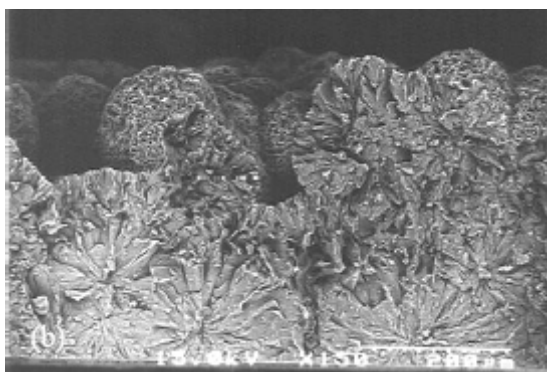


Figure 12: Surface superhydrophobe organique. Cliché tiré de Onda et al. (1996) [167]

D'autres matériaux organiques peuvent également être utilisés, on peut citer à titre d'exemple le polyamide [169] et le polycarbonate [170], le polybenzoxazine [171], le polyacrylonitrile [172,173], le polyvinyl alcool [173], et le polymétacrylate [174].

II-7-1-4. Matériaux inorganiques

Des surfaces superhydrophobes ont été préparées à partir de matériaux inorganiques comme le ZnO, le TiO₂ [175,176] et le SnO₂ [177]. La figure 13 montre une image de nanocolonnes de ZnO préparées par Feng et al. [178] par la méthode sol-gel. La rugosité de ces colonnes et la faible énergie de surface du plan (001) confirmée par diffraction des rayons X sont à l'origine de ce caractère superhydrophobe. Par simple illumination ultraviolette, ces films superhydrophobes ($\theta = 160^\circ$) deviennent superhydrophiles ($\theta = 0^\circ$). Ces films retrouvent leur caractère superhydrophobe une fois stockés à l'abri de la lumière. Des comportements similaires de surfaces de TiO₂ superhydrophobes ont été également décrits par les mêmes auteurs.

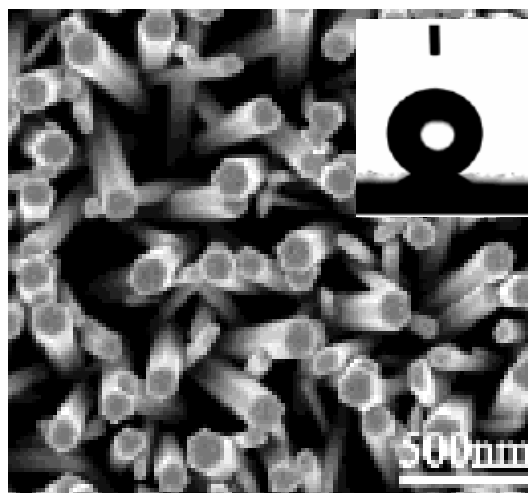


Figure 13: Photographies MEB de nanocolonnes de ZnO superhydrophobes [178].

Hiu et al. [179] ont utilisé la CVD pour former des films de ZnO superhydrophobes sur du saphir en utilisant l'or comme catalyseur dans cette synthèse. Le film obtenu est formé de micro et nanostructures. La structure hiérarchique et l'échelle à double rugosité sont à l'origine de cette hydrophobicité ($\theta=164,3^\circ$) (Figure 14).

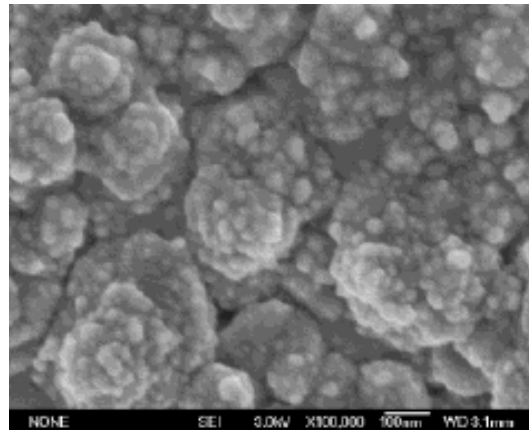


Figure 14 : Photographie MEB montrant la structure hiérarchique de films de ZnO déposés par CVD sur un substrat en saphir [179].

Huang et al. [180] ont aussi utilisé la CVD pour fabriquer des nanotubes de carbone (CNT) déposés sur un substrat de silicium couvert d'une couche de catalyseur Fe-N. L'ensemble est couvert par un film de ZnO. Les mesures de mouillabilité montrent que le film obtenu est superhydrophobe avec un angle de contact de l'eau proche de 159° (figure 15).

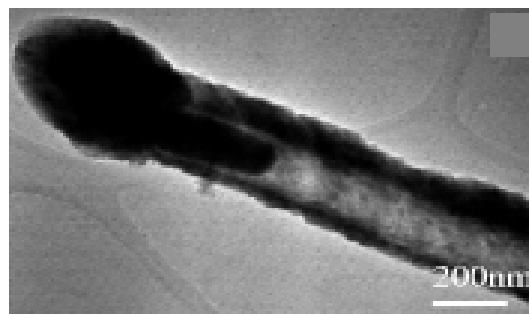


Figure 15 : Images TEM d'une fibre de CNT-couverte de ZnO [180]

Une autre méthode publiée par Yang et al. [181] connue sous le nom de transport thermique en phase vapeur ou thermal chemical vapor transport est à l'origine de la formation de nanotiges de ZnO à caractère superhydrophobe. Ces tiges, ressemblant à une toile d'araignée, sont déposées sur des films de carbones amorphes (figure 16). La superhydrophobicité ($\theta = 151^\circ$) est principalement due à la double rugosité de ces tiges.

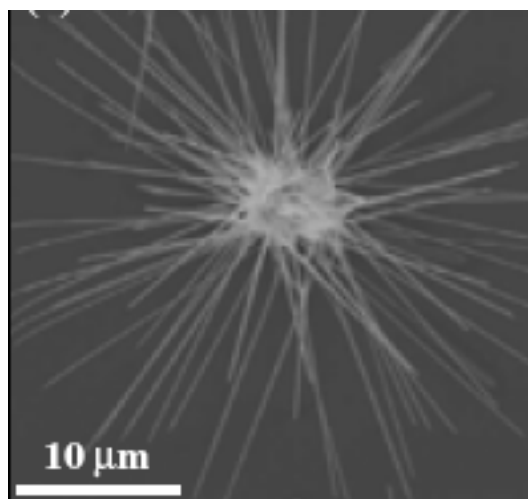


Figure 16 : Nanotiges de ZnO formant une toile déposés sur un film de carbone amorphe. [181]

Des superstructures de ZnO ont aussi été synthétisées en solution en présence de sel de Zn(II) et de l'hexaméthylène tétramine (HMT) sur un substrat de verre à 95 °C [182]. La figure 17 montre que la structure de ZnO obtenue est différente selon le temps de réaction. Des angles de contact allant de 0 à 165° ont été mesurés selon le type de superstructure élaborée.

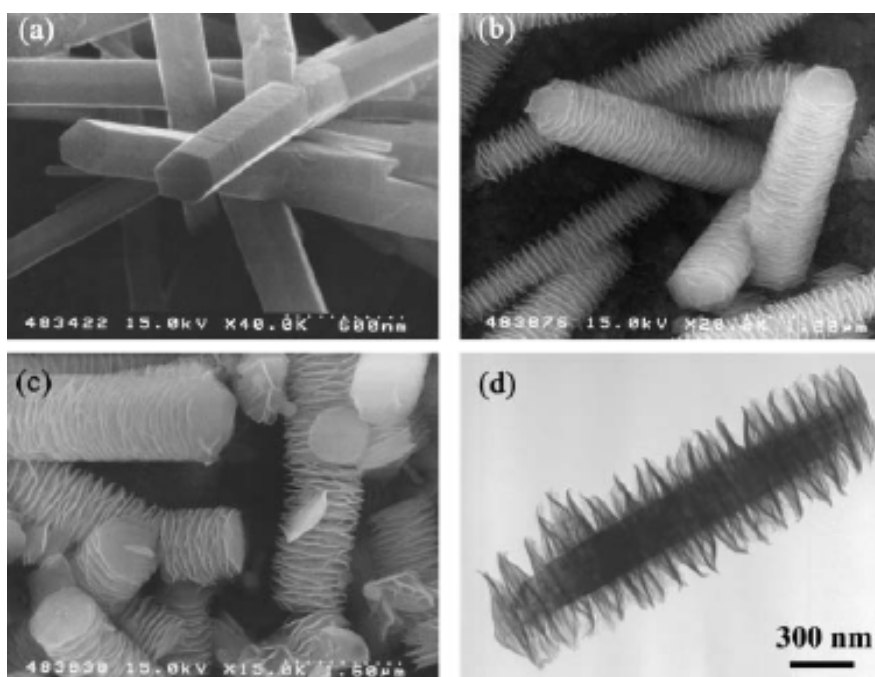


Figure 17 : Photographies MEB de différentes superstructures de ZnO préparées en présence de HMT à 95 °C sur un substrat de verre durant a) 3 h ($\theta = 165^\circ$), b) 76 h ($\theta = 0^\circ$), c) 171h ($\theta = 0^\circ$), d) Image TEM d'une superstructure préparée pendant 76 h. [182].

D'autres travaux, cités dans la littérature, utilisent différentes techniques pour préparer ces surfaces [183]. La rugosité ne suffit pas à rendre une surface superhydrophobe. Il faut également que le matériau dont est constituée la surface soit hydrophobe, c'est-à-dire que l'angle de contact de l'eau sur une surface lisse de ce même matériau soit supérieur à 90° (modèle de Wenzel). C'est à cette condition que la surface possèdera les propriétés remarquables précédemment évoquées.

II-7-2. Modification d'une surface rugueuse avec des composés de faible énergie de surface

Les méthodes évoquées dans le précédent paragraphe sont des méthodes simples réalisables en une seule étape. Mais, elles sont limitées à quelques matériaux. C'est pour cette raison, qu'une autre méthode prometteuse est actuellement développée pour fabriquer des surfaces superhydrophobes. Elle est réalisée en deux étapes :

1. La première consiste à rendre la surface rugueuse par différentes méthodes comme la gravure, la lithographie, plasma/gravure chimique, le processus sol-gel, l'assemblage colloïdal, la réaction chimique ou électrochimique, l'électrospinning et la CVD...
2. La deuxième étape consiste à auto-assembler différentes molécules possédant une terminaison spécifique qui se lient au substrat rugueux et s'ordonnent, conférant ainsi le caractère superhydrophobe à la surface étudiée.

Il existe plusieurs méthodes pour modifier chimiquement la surface. Citons par exemple, les liaisons covalentes entre l'or et les chaînes thiols, les silanes qui sont souvent utilisés pour modifier la mouillabilité des surfaces comme on vient d'expliquer dans ce chapitre, les acides carboxyliques sur des surfaces d'aluminium, ZnO ou autre.

Dans le paragraphe suivant, nous allons détailler ces méthodes en citant les travaux les plus récents et les plus intéressants dans le domaine de la superhydrophobicité.

II-7-2-1. Gravure et lithographie

La gravure par eau-forte ou etching (HNO_3) est une méthode simple et rapide pour former des surfaces rugueuses. Cependant, différentes méthodes de gravure peuvent être

employées comme par exemple : la gravure par plasma [184], la gravure laser [185], et la gravure chimique [186,187].

Qien et al. [186] ont décrit une méthode simple pour graver chimiquement leurs surfaces d'aluminium, ces surfaces sont traitées avec un fluoroalkylsilane pour les rendre superhydrophobes.

La lithographie comme par exemple la photolithographie [188,189], la lithographie à faisceau d'électrons ou electron beam, la lithographie à Rayons X, la lithographie SOFT etc. est souvent employée pour fabriquer des surfaces structurées [190]. Martines et al. [191] ont utilisé la lithographie et la gravure pour fabriquer des nanopiliers de silicium (figure 18). Une fois traitées par l'octadécyltrichlorosilane, la surface devient superhydrophobe ($\theta = 164^\circ$). Les auteurs étudient l'hydrophobicité, l'hydrophilicité ainsi que les mesures d'angles d'inclinaison de différentes gouttes d'eau déposées sur les nano aspérités de dimensions contrôlées.

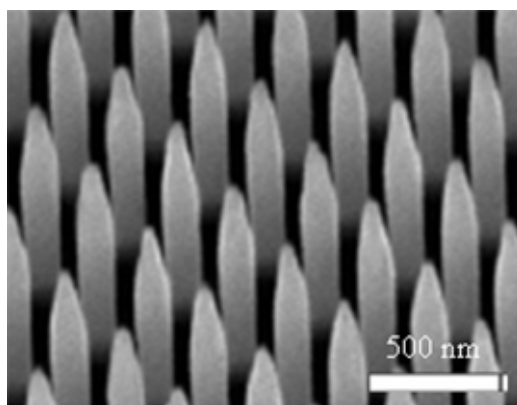


Figure 18 : Photographies MEB des nanopiliers de silicium obtenus par Martines et al. [191].

II-7-2-2. Processus sol-gel

Shirtcliffe et al. [192] ont fabriqué des mousses poreuses par la méthode sol-gel en présence de deux molécules : la phényltriéthoxysilane et la tétraéthoxysilane. Les surfaces obtenues sont superhydrophobes mais deviennent superhydrophiles lorsqu'elles sont exposées à des changements de température. Le processus est réversible.

Wu et al. [193] ont fabriqué des nanostructures de ZnO selon une méthode de synthèse en solution (Figure 19). Des surfaces superhydrophobes sont préparées par adsorption sur le ZnO d'acides carboxyliques de longueurs de chaîne allant de C8 à C18. Un angle de contact

de 152° est obtenu avec l'acide en C18. Tandanaga et al. [194] ont aussi fabriqué des surfaces superhydrophobes par une méthode similaire.

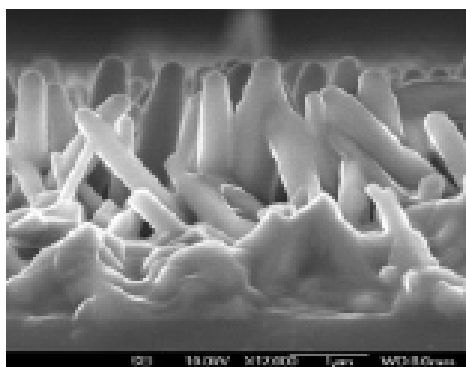


Figure 19 : Nanocolonnes de ZnO préparées par Wu et al. [193]

II-7-2-3. Assemblage colloïdal et polyélectrolytique

Cette méthode permet de contrôler l'épaisseur du film par l'intermédiaire des interactions électrostatiques et des liaisons hydrogènes. Zhai et al. [195] ont employé cette méthode pour préparer des couches de polymère qui répondent au pH. Ces surfaces sont ensuite plongées dans une solution de silice chargée négativement et enfin modifiées par un composé fluoroalkylsilane en utilisant la méthode CVD. Les structures obtenues sont hiérarchiques et rugueuses. D'autres auteurs ont eu l'idée de combiner cette méthode à l'électrodépôt comme cela est détaillé dans l'article de Zhang et al. [196].

II-7-2-4. Réaction électrochimique et électrodépôt

L'électrochimie est un outil efficace pour préparer des surfaces superhydrophobes. Shirtcliff et al. [197] ont préparé des surfaces de cuivre à double rugosité par électrochimie. Ils montrent que même avec une faible rugosité, l'angle de contact peut atteindre des valeurs très élevées.

Zhang et al. [198] ont fabriqué des nanocolonnes de ZnO par électrodépôt cathodique (figure 20), qui ont été ensuite modifiées par une molécule de fluoroalkylsilane. L'angle de contact obtenu sur ces surfaces nanostructurées modifiées est égal à 167° .

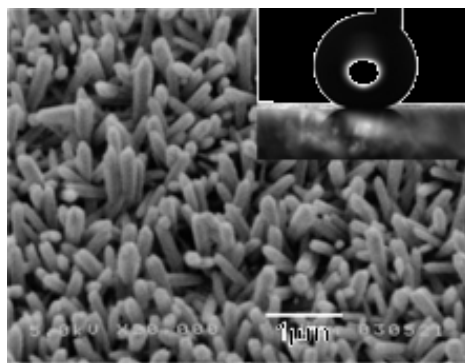


Figure 20 : Nanocolonnes de ZnO électrodéposé modifiées par des molécules de fluoroalkylsilane, photo tiré de [198].

Li et al. [199] ont fabriqué des films de ZnO nanostructurés par une méthode identique à celle citée ci-dessus. Ils utilisent l'heptadécafluorodécyltriméthoxysilane ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) pour modifier la mouillabilité de ces films et obtiennent un angle de contact égal à 152° .

II-7-2-5. Electrospinning

L'*electrospinning* semble être une méthode relativement efficace pour fabriquer des fibres ultrafines et rugueuses conduisant à des surfaces superhydrophobes en une seule étape [200,201]. Zhu et al. [202] ont utilisé l'*electrospinning* pour fabriquer des films composites de polyaniline et polystyrène. Ces films sont stables même dans des environnements corrosifs.

Il existe différentes méthodes et techniques pour préparer des surfaces superhydrophobes [203]. Dans le paragraphe suivant, nous montrons comment l'assemblage de molécules acides permet d'aboutir à ce type de surface.

II-8. Adsorption de différents acides carboxyliques sur différents substrats ou métaux

L'étude de l'adsorption des acides alcanoïques a débuté en 1985 avec Allara et Nuzzo [204]. Ils ont étudié l'assemblage de différents acides sur différents substrats inorganiques comme l'oxyde d'aluminium et concluent que la cinétique d'adsorption des acides dépend essentiellement de la longueur des chaînes et que la moindre impureté adsorbée sur le substrat peut jouer sur la qualité de l'assemblage et l'organisation de ces acides. Quelques travaux

dans la littérature portent sur la fabrication de surfaces superhydrophobes à partir d'acides carboxyliques. Ainsi, Wang et al. [205,206] ont obtenu des surfaces superhydrophobes ($\theta = 162^\circ$) en traitant différents alliages de métaux (Cu/Zn, Fe/Ni) dans une solution d'acide n-tétradécanoïque.

Karsi et al. [207] ont aussi modifié des films à base d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) avec des acides gras. Ils caractérisent leurs surfaces modifiées par XPS, IRRAS et les mesures de mouillabilité. Un angle de 111° est obtenu dans le cas de l'acide eicosanoïque.

Tao et al. [208] ont largement étudié la formation de SAMs de n-acide alcanoïque sur des surfaces d'oxydes à base d'argent, de cuivre et d'aluminium. La structure des couches formées a été caractérisée par ellipsométrie, angles de contact et infra rouge. Les résultats ont montré que l'adsorption du film dépendait de la nature du substrat et de la longueur de la chaîne. Pertays et al. [209] ont étudié l'adsorption de l'acide stéarique sur une surface d'aluminium par mesures d'angles de contact et PM-IRRAS (spectroscopie infra rouge de réflexion absorption par modulation de polarisation ou infra-red reflection absorption spectroscopy). L'adsorption de cet acide dépend de l'état natif de la surface d'aluminium, plus cette dernière est exposée à l'air, plus on observe une formation de groupements hydroxyles qui augmentent la densité d'adsorption de l'acide.

Une étude récente [210] concernant la stabilité et le mode d'adsorption de l'acide stéarique sur des surfaces d'oxyde d'aluminium plan (saphir) et amorphe (alumine) a été publiée. L'acide stéarique s'adsorbe en mode bidentate sur les surfaces de saphir en engageant à la fois les deux oxygènes de la liaison carboxylate alors que sur les surfaces d'alumine, un mode d'adsorption bidendate et unidendate est mis en évidence par les deux méthodes spectroscopiques : XPS et IR. Les mesures d'angles de contact montrent que les SAMs formés sur les surfaces de saphir ne sont pas stables dans l'eau et se désorbent continuellement. Raman et al. [211] étudient la formation de SAMs d'acides alcanoïques sur des surfaces d'aciers inoxydables ou Stainless Steel. Ils concluent que tous ces acides forment une liaison bidendate avec la surface. Les mesures d'angles de contact et d'IR montrent que la tête hydrophile OH de l'acide 16-hydroxyhexadécanoïque et NH_2 du 12-aminododécanoïque ne s'adsorbe pas sur le métal, ces groupements fonctionnels non-engagés sont capables de former des liaisons avec d'autres molécules organiques ou biomolécules.

Les assemblages de molécules organiques ne sont pas les seules à intéresser les chercheurs, l'assemblage de molécules organiques fonctionnalisées avec des groupements redox est aussi important surtout pour ses nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et la préparation des capteurs. Dans le paragraphe suivant, nous allons résumer les différents travaux dans le domaine d'assemblage de molécules redox essentiellement à base de ferrocène. La majorité des travaux consacrés à la modification d'électrodes utilisent des surfaces d'or, de platine, d'oxyde de titane, d'étain, de carbone vitreux et de silicium mais il n'existe pas dans la littérature jusqu'à ce jour des assemblages redox sur des surfaces de ZnO.

II-9. Monocouches auto-assemblées de ferrocène sur différents substrats

Beaucoup de travaux rapportent la synthèse de plusieurs dérivés de ferrocène silane pour fabriquer des capteurs chimiques parmi lesquels on peut citer les travaux de Tang et al. [212] et Wang et al. [213]. Ces matériaux hybrides sont formés par la méthode sol-gel et caractérisés par électrochimie. Les films préparés sont stables et homogènes.

Finklea et al. [214] ont formé une monocouche d'organosilanes fonctionnalisés par un groupement redox (le ferrocène) sur une surface de platine. Casado et al. [215] ont adsorbé un dérivé de ferrocène par l'intermédiaire d'une liaison siloxane sur des surfaces de platine. Le caractère redox des films a été étudié par voltampérométrie cyclique. Ces électrodes modifiées jouent le rôle de capteur de glucose comme rapporté aussi dans le travail de Badia et al. [216].

L'auto-assemblage sur des électrodes ITO (Indium Tin Oxide) est restreint puisque leur réalisation nécessite un traitement chimique lourd pour nettoyer et activer la surface [217]. Mais ces électrodes présentent plusieurs avantages, et entre autres, elles sont transparents dans le domaine UV-Visible, ce qui permet de réaliser des mesures électrochimiques mais aussi spectroscopiques. Armstrong et al. [218] ont étudié la modification chimique de ces surfaces par assemblage de molécules d'acide ferrocényldialcanoïque. L'assemblage est étudié par électrochimie. Ils montrent l'effet du traitement sur les performances électriques de ce matériau.

Quant aux thiols, il est connu que les composés soufrés ont une forte affinité avec les métaux de transition, comme l'or [219]. L'or est le substrat le plus utilisé pour fabriquer des

monocouches auto-assemblées. C'est un métal inerte facilement modifiable par des monocouches de thiols car il peut former aisément des liaisons covalentes avec les atomes de soufre. De plus, ce type de SAM est stable pour des périodes allant de quelques jours à plusieurs semaines [220]. L'auto-assemblage sur des surfaces d'or suscite un grand intérêt à cause de leurs propriétés particulières grâce aux multiples possibilités de fonctionnalisation chimique des groupements terminaux.

Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux sur la fonctionnalisation de surfaces d'or avec des dérivés de ferrocène [221]. Par exemple, des nanotubes d'acide ferrocène carboxylique ont été fixés sur des SAMs formés de molécules de β -cyclodextrine sur l'or [222]. L'attachement et le détachement de molécules de ferrocène ont été réalisés par électrochimie en changeant l'état rédox des nanotubes de ferrocène. Cette étude a de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique.

Dans la littérature, on trouve souvent des SAMs ω -fonctionnalisés sur l'or type, 3-mercaptopropanesulfonate qui a fait l'objet de diverses études [223]. Ces SAMs confèrent à l'or différentes propriétés telle une bonne hydrophilie, une indépendance du pH et une charge négative.

Lee et al. [224] ont préparé des SAMs d'un ferrocénylalkylthiolate sur l'or. Ces SAMs ont été diluées avec des alkylthiolates chargées. Les auteurs montrent que pour une fraction en ferrocénylalkylthiolates $\chi_{Fc(\text{surfacique})} \leq 0,1$, le pic d'oxydation et de réduction sont déplacés de 120 et 130 mV respectivement. Pour les fractions plus élevées, deux pics sont observés, ils sont attribués respectivement à des entités de ferrocène isolés et agrégés dans ces SAMs.

Brooksby et al. [225] ont préparé des SAMs de dérivés du ferrocène sur un substrat d'or. Ils rapportent un temps optimum de formation de SAMs égal à 150 minutes.

Kuo et al. [226] ont synthétisé des dérivés de ferrocène avec de multiples groupements amides qui jouaient le rôle de capteurs sélectifs. Ces dérivés sont capables de complexer sélectivement les ions phosphates parmi plusieurs anions comme les acétates, les iodures, les nitrates, les chlorates.

II-10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents travaux autour du ZnO : synthèse et mouillabilité. Nous avons aussi montré comment on peut modifier la mouillabilité des films de ZnO par adsorption de molécules organiques. Cette étude bibliographique constitue non seulement un outil permettant de comprendre les différentes caractéristiques du matériau synthétisé, mais également elle nous est utile pour envisager la modification de la mouillabilité du ZnO par assemblage de molécules organiques. Ainsi, grâce à cette étude bibliographique, nous avons pu orienter nos choix lors des premières expériences vers des molécules très utilisées comme les alkylsilanes pour modifier la mouillabilité des films synthétisés. Dans la suite de ce mémoire, nous allons présenter nos différents travaux et nos résultats. Nous nous intéresserons dans le chapitre III, à la synthèse de différentes morphologies de ZnO par électrodépôt et aux mesures de mouillabilité obtenues sur ces films.

Références

-
- [1] Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in “Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology” volume 7, “Towards Functional Nanostructures”, Z.M. Wang (Ed.), Springer books, à paraître en 2008.
- D.P., Norton ; Y.W., Heo ; M.P., Ivill ; K., Ip ; S.J., Pearton ; M.F., Chisholm ; T., Steiner *Mater. Today* **2004**, 7, 34.
- [2] L., Vayssières ; K., Keis ; A., Hagfeldt ; S.E., Lindquist *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4395.
- [3] W.J., Li ; E.W., Shi ; W.Z., Zhong ; Z.W., Yin *J. Crystal Growth* **1999**, 203, 186.
- [4] Özgür Ü ; Y.I. Alivov ; C. Liu ; A. Teke ; M.A. Reshchikov ; M.A. Dogan ; V. Avrutin ; S.J. Cho ; H. Morkoc *J. Appl. Phys* **2005**, 98, 041301_1.
- [5] J.P. Monsier ; S. Chakrabarti ; B. Doggett ; E. McGlynn ; M.O. Henry ; A. Meaney *Pro. SPIE.* **2007**, 6474, 64740I.
- [6] S.A.M. Lima ; F.A. Sigoli ; M. Jafellicci ; M.R. Davolos *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 749.
- [7] M.C., Markham ; K.J., Laidler *J. Phys. Chem.* **1953**, 57, 363.
- [8] T.R., Rubin ; J.G., Calvert ; G.T., Tankin ; W., MacNevin *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2850.
- [9] M.C., Markham ; M.C., Hannan ; S.W., Evans *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 820.
- [10] P., Gao ; Z.L., Wang *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12653.
- [11] B. D., Yao ; Y. F., Chen ; N., Wang *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 757.
- [12] M. H., Huang ; S., Mao ; H., Freick ; H., Yan ; Y., Wu ; H., Kind ; E., Weber ; R., Russo ; P., Yang *Science* **2001**, 292, 1897.
- [13] M. H., Huang ; Y., Wu ; H., Freick ; N., Tran ; E., Weber *Adv Mater* **2001**, 13, 113.
- [14] P., Yang ; H., Yan ; S., Mao ; R., Russo ; J., Johnsson ; R., Saykally ; N., Morris ; J., Pham ; R., He ; H.J., Choi *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 323.
- [15] Y. C., Kong ; D. P., Yu ; B., Zhang ; W., Feng ; S. Q., Feng *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 407.
- [16] Y. W., Wang ; L. D., Zhang ; W., Feng ; S. Q., Feng ; Z. Q., Chu ; C. H., Liang *J. Cryst. Growth* **2002**, 234, 171.
- [17] R.D., Vispute ; V., Talyanski ; Z., Trajanovic ; S., Choopun ; M., Downes ; R.P., Sharma ; T., Venkatesan ; M.C., Woods ; R.T., Lareau ; K.A., Jones ; A.A., Iliadis *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 2735.
- [18] S.H., Bae ; S.Y., Lee ; H.Y., Kim ; S., Im *Opt. Mater.* **2001**, 17, 327.

- [19] J. H., Choi ; H., Tabata ; T., Kawai *J. Cristal Growth* **2001**, 226, 493.
- [20] M., Zerdali ; S., Hamzaoui ; F. H., Teherani ; D., Rogers *Materials Letters* **2006**, 60, 504.
- [21] M., Liu ; X. Q., Wei ; Z. G., Zhang ; G., Sun ; C. S., Chen ; C. S., Xue ; H. Z., Zhuan ; B. Y., Man *Applied Surface Science* **2006**, 252, 4321.
- [22] Y.M., Lu ; W.S., Hwang ; W.Y., Liu ; J.S., Yang *Mater. Chem. Phys.* **2001**, 72, 269.
- [23] Y., Igasaki ; T., Naito ; K., Murakami ; W., Tomoda *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 169-170, 512.
- [24] K., Kobayashi ; Y., Kondo ; Y., Tomita ; Y., Maeda ; S., Matsushima *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 5035.
- [25] E.B., Yousfi ; J., Fouache ; D. Lincot *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 153, 223.
- [26] B., Canava ; J.F., Guillemoles ; E.B., Yousfi ; P., Cowache ; H., Kerber ; A., Loeffi ; H.W., Shock ; M., Powalla ; D., Hariskos ; D., Lincot *Thin Solid Films* **2000**, 361-362, 187.
- [27] E.B., Yousfi ; B., Weinberger ; F., Donsanti ; P., Cowache ; D., Lincot *Thin Solid Films* **2001**, 387, 29.
- [28] C., Xu ; G., Xu ; Y., Liu ; G., Wang *Solid State Commun.* **2002**, 122, 175.
- [29] L., Guo ; J. X., Cheng ; X. Y., Li ; Y. J., Yan ; S. H., Yang ; C. L., Yang ; J. N., Wang, *Mater. Sci. Eng. C* **2001**, 16, 123.
- [30] P. K., Shishodia ; H. J., Kim ; A., Wakahara ; A., Yoshida ; G., Shishodia ; R. M., Mehra *Journal of Non-Crystalline Solides* **2006**, 352, 2343.
- [31] S. M., Liu ; S. L., Gu ; S. M., Zhu ; J. D., Ye ; W., Liu ; R., Zhang ; Y. D., Zheng ; J. *Vac. Sci. Technol. A* **2007**, 25, 187.
- [32] W. I., Park ; D. H., Kim ; S. W., Jung ; G. C., Yi *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 4232.
- [33] S., Liu ; J. J., Wu *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.* **2002**, 703, 241.
- [34] M., Pan ; W. E., Fenwick ; M., Strassburg ; N., Li ; H., Kang ; M. H., Kane ; A., Asghar ; S., Gupta ; R., Varatharajan ; J., Nause ; N., El-Zein ; P., Fabiano ; T., Steiner ; I., Ferguson *Journal of Crystal growth* **2006**, 287, 688.
- [35] X., Liu ; J., Wang ; J., Zhang ; S., Yang *Materials Science and Engineering A* **2006**, 430, 248.
- [36] H.C., Cheng ; C.F., Chen ; C.Y., Tsay *Applied Physics Letters* **2007**, 90, 012113.
- [37] Y., Natsume ; H., Sakata *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 78, 170.
- [38] B., Pal ; M., Sharon *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 76, 82.
- [39] D., Basak ; G., Amin ; B., Mallik ; G.K., Paul ; S.K., Sen *J. Cryst. Growth* **2003**, 256, 73.
- [40] K.F., Cai ; E., Mueller ; C., Drasar ; A., Mrotzek *Mater. Lett.* **2003**, 57, 4251.
- [41] M., Izaki ; T., Omi *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, L3.

- [42] M., Izaki ; J., Katayama *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 210.
- [43] T., Saeed ; P., O'Brien *Thin Solid Films* **1995**, *271*, 35.
- [44] D.S., Boyle ; K., Govender ; P., O'Brien *Thin Solid Films* **2003**, *431*, 483.
- [45] K., Govender ; D.S., Boyle ; P.B., Kenway ; P., O'Brien *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2575.
- [46] J., Ouerfelli ; M., Regragui ; M., Morsli ; G., Djeteli ; K., Jondo ; C., Amory ; G., Tchangbedji ; K., Napo ; J. C., Bernède *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, *39*, 1954.
- [47] P., Mitra ; J., Khan *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *98*, 279.
- [48] W.J., Li ; E.W., Shi ; W.Z., Zhong ; Z.W., Yin *J. Cryst. Growth* **1999**, *203*, 186.
- [49] H., Zhou ; T., Fan ; D., Zhang *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *100*, 322.
- [50] H., Zhu ; D. Yang ; H., Zhang *Inorganic Materials* **2006**, *42*, 1210.
- [51] Y., Xi ; C. G., Hu ; X. Y., Han ; Y. F., Xiong ; P. X., Gao ; G. B., Liu *Solide State Communications* **2007**, *141*, 506.
- [52] J.E., Rodriguez-Paez ; A.C., Caballero ; M., Villegas ; C., Moure ; P., Duran ; J.F., Fernandez *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 925.
- [53] Z., Hu ; G., Oskam ; P.C., Searson *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263*, 454.
- [54] S., Peulon ; D., Lincot *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 166.
- [55] M., Izaki ; T., Omi *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L53.
- [56] M., Izaki ; T., Omi *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2439.
- [57] M., Izaki ; T., Omi *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1949.
- [58] J., Katayama ; M., Izaki *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 855.
- [59] T., Yoshida ; S., Ide ; T., Sigiura ; H., Minoura *Trans. Mater. Res. Soc. Jap.* **2000**, *25*, 1111.
- [60] T., Yoshida ; D., Komatsu ; N., Shimokawa ; H., Minoura *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 166.
- [61] J., Lee ; Y., Tak *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 765.
- [62] E.A., Dalchiale ; P., Giorgi ; R.E., Marotti ; F., Martin ; J.R., Ramos-Barrado ; R., Ayouci ; D., Leinen *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *70*, 245.
- [63] R.E., Marotti ; D.N., Guerra ; C., Bello ; G., Machado ; E.A., Dalchiale *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *82*, 85
- [64] S., Peulon ; D., Lincot *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 864.
- [65] B., Canava ; D., Lincot *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 711.
- [66] T., Pauporté ; D., Lincot *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3345.

- [67] B., Mari ; M., Mollar ; A., Mechkour ; B., Hartiti ; M., Perales ; J., Cembrero ; *Microelectron. J.* **2004**, 35, 79.
- [68] J., Cembrero ; A., Elmanouni ; B., Hartiti ; M., Mollar ; B., Mari *Thin Solid Films*, in press.
- [69] T., Pauporté ; D. Lincot *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, C310.
- [70] T., Pauporté ; D., Lincot *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 517, 54.
- [71] Y., Tang ; L., Luo ; Z., Chen ; Y., Jiang ; B., Li ; Z., Jia ; L., Xu *Electrochemistry Communications* **2007**, 9, 289.
- [72] T., Pauporté ; D., Lincot *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 3817; R., Liu ; A.A., Vertegel ; E.W., Bohannan ; T.A., Sorenson ; J.A., Switzer *Chem. Mater.* **2001**, 13, 508.
- [73] S. J., Limmer ; E. A., Kulp ; J. A. Switzer *Langmuir* **2006**, 22, 10535.
- [74] M., Kitano ; M., Shiojiri *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 809
- [75] R.M., Nyffenegger ; B., Craft ; M., Shaaban ; S., Gorer ; G., Erley ; R.M. Penner *Chem. Mater.* **1998**, 10 , 1120.
- [76] A., Goux ; T., Pauporté ; J., Chivot ; D., Lincot *Electrochim. Acta.* **2005**, 50, 2239.
- [77] A., Goux ; T., Pauporté ; D., Lincot *Electrochim. Acta.* **2006**, 51, 3168.
- [78] D., Gal ; G., Hodes ; D., Lincot ; H.W., Schock *Thin Solid Films* **2000**, 361-362,79.
- [79] B., O'Regan ; V., Sklover ; M., Grätzel *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, C498.
- [80] T., Pauporté ; D., Lincot *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 3817.
- [81] T., Pauporté ; D., Lincot ; B. Viana ; F., Bellé *Apply. Phys. Lett.* **2006**, 89, 233112.
- [82] T., Pauporté ; R., Cortès ; M., Froment ; D., Lincot *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 10077.
- [83] Q. P., Chen ; M. Z., Xue ; Q. R., Sheng ; Y. G., Liu ; Z. F., Ma *Electrochem. Soli.-State. Ett.* **2006**, 9, C558.
- [84] M., Izaki ; T., Omi *Apply. Phys. Lett.* **1996**, 68, 2439.
- [85] T., Yoshida ; D., Komatsu ; N., Shimokawa ; H., Minoura *Thin solid films* **2004**, 451, 166.
- [86] L., Zhang ; Z., Chen ; Y., Tang ; Z., Jia *Thin solid films* **2005**, 492, 24.
- [87] B., Gao ; X., Teng ; S. H., Heo ; Y., Li ; S.O., Cho ; G., Li ;W., Gai *Thin solid films* **2005**, 492, 61.
- [88] C., Lévy-Clément ; J., Elias ; R., Tena-Zaera *SPIE Proceedings* **2007**, 6340, 63400R1.
- [89] M. J., Zheng ; L. D., Zhang ; G.H., Li ; W. Z., Shen *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 363, 123.
- [90] N., Stenou ; F., Robert ; K., Boubekour ; F., Ribot ; C., Sanchez *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, 279, 144.

- [91] B., Lebeau ; C., Sanchez *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.* **1999**, 4, 11.
- [92] J., Blanchard ; F., Ribot ; C., Sanchez ; P.V., Bellot ; A., Trokiner *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, 265, 83.
- [93] G.J. de A.A., Soler-Illia ; E.L., Crepaldi ; D., Grosso ; C., Sanchez *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.* **2003**, 8,109.
- [94] C., Sanchez ; G.J. de A. A., Soler-Illia ; F., Ribot ; D., Grosso ; *C. R. Chimie* **2003**, 6, 1131.
- [95] V., Saxena ; D.K., Aswal ; M., Kaur ; S.P., Koiry ; S.K., Gupta ; J.V., Yakhmi ; R.J., Kshirsagar ; S.K., Deshpande, *Applied Physics Letters* **2007**, 90, 043516.
- [96] Z., Zhang ; S., Liu ; S., Chow ; M-Y., Han *Langmuir* **2006**, 22, 6335.
- [97] P., Gerstel ; R. C., Hoffmann ; P., Lipowsky ; L.P.H., Jeurgens ; J., Bill ; F., Aldinger *Chem. Mater.* **2006**, 18, 179.
- [98] K., Govender ; D.S., Boyle ; P.B., Kenway ; P. O'brien *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2575.
- [99] J., Duan ; X., Huang ; E., Wang *Matter. Lett.* **2006**, 60, 1918.
- [100] Z.R., Tian ; J.A., Voigt ; J., Liu ; B., McKenzie ; M.J., McDermott ; M.A., Rodriguez ; H., Konishi ; H., Xu *Nature Mater.* **2003**, 2, 821.
- [101] M., Grätzel *Nature* **2001**, 414, 338.
- [102] M., Grätzel *J. Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev.* **2003**, 4, 145.
- [103] M., Grätzel *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* **2004**, 164, 3.
- [104] E., Topoglidis ; C.J., Campbell ; A.E.G., Cass ; J.R., Durrand *Electroanalysis* **2006**, 18, 882.
- [105] E., Topoglidis ; A.E.G., Cass ; B., O'Regan ; J.R., Durrant *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 517, 20.
- [106] K.S., Choi ; H.C., Lichtenegger ; G.D., Stucky ; E.W., McFarland *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12402.
- [107] C., Boeckler ; T., Oekermann ; A., Feldhoff ; M., Wark *Langmuir* **2006**, 22, 9427.
- [108] Y., Tan ; E. M. P., Steinmiller ; K-S., Choi *Langmuir* **2005**, 21, 9618.
- [109] E., Michaelis ; D., Wöhrle ; J., Rathousky ; M., Wark *thin solid films* **2006**, 497, 163.
- [110] T., Pauporté *Cristal Growth Design* **2007**, sous press.
- [111] T., Yoshida ; K., Miyamoto ; N., Hibi ; T., Sugiura ; H., Minoura ; D., Schlettwein ; T., Oekermann ; G., Schneider ; D., Wöhrle *Chem. Lett.* **1998**, 27, 599.
- [112] T., Yoshida ; M., Tochimoto ; D., Schlettwein ; D., Wöhrle ; T., Sugiura ; H., Minoura *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2657.

- [113] D., Schlettwein ; T., Oekermann ; T., Yoshida ; M., Tochimoto ; H., Minoura *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 481, 42.
- [114] S., Karuppuchamy ; T., Yoshida ; T., Sugiura ; H., Minoura *Thin Solid Films* **2001**, 397, 63.
- [115] K., Okabe ; T., Yoshida ; T., Sugiura ; H., Minoura *Trans. Mater. Res. Soc. Jap.* **2001**, 26, 523.
- [116] T., Pauporté ; T., Yoshida ; A., Goux ; D., Lincot *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 534, 55.
- [117] T., Yoshida ; T., Pauporté ; D., Lincot ; T., Oekermann ; H., Minoura *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, C608.
- [118] T., Yoshida ; M., Iwaya ; H., Ando ; T., Oekermann ; K., Nonomura ; D., Schlettwein ; D., Wöhrle ; H., Minoura *Chem. Commun.* **2004**, 4, 400.
- [119] T., Oekermann ; S., Karuppuchamy ; T., Yoshida ; D., Schlettwein ; D., Wöhrle ; H., Minoura *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, C62.
- [120] T., Yoshida présentation orale au congrès *15th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Paris, Juillet **2004**.
- [121] T., Yoshida ; H., Minoura ; J., Zhang ; D., Komatsu ; S., Sawatani ; T., Pauporté ; D., Lincot ; T., Oekermann ; D., Schlettwein *Adv. Funct. Mater* **2007**, sous presse.
- [122] J., Rathousky ; T., Pauporté *J. Phys. Chem. C* **2007**, sous presse.
- [123] Z., Chen ; Y., Tang ; L., Zhang ; L., Luo *Electrochim. Acta.* **2006**, 51, 5870.
- [124] J., Sagiv ; R., Maoz *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, 100, 465.
- [125] S. A., Mirji *Surface and Interface Analysis* **2006**, 38, 158.
- [126] K., Bierbaum ; M., Kinzler ; Ch., Wöll ; M., Grunze ; G., Hahner ; S., Heid ; F., Effenberger *Langmuir* **1995**, 11, 512-518.
- [127] Y.-T., Tao *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4350.
- [128] R. G., Nuzzo ; F. A., Fusco ; D. L., Allara *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2358.
- [129] G. M., Whitesides ; P. E., Laibinis *Langmuir* **1990**, 6, 87.
- [130] C. W., Sheen ; J.-X., Shi ; J., Martensson ; A. N., Parikh ; D. L., Allara *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1514.
- [131] P., Silberzan ; L., Léger ; D., Ausserré ; J., Benattar *Langmuir* **1991**, 7, 1647.
- [132] S.R., Wasserman ; Y.T., Tao ; G.M., Whitesides *Langmuir* **1989**, 5, 1074.
- [133] R., Banga ; J., Yarwood ; A., Morgan ; M., Evans ; B., Kells *J. Thin Solid Films* **1996**, 285, 261.

- [134] K., Bierbaum; M. Kinzler; C. Woell; M., Grunz; G., Hahner; S., Heid; F., Effenberger *Langmuir* **1995**, *11*, 512.
- [135] J., Duchet; B., Chabert; J. P., Chapel; J. F., Gérard; J. M., Chovelon; N., Jaffrezic-Renault *Langmuir* **1997**, *13*, 2271.
- [136] G., Vigil; Z., Xu ; S., Steinberg ; J., Israelachvili *Journal of Colloid and Interface Science* **1994**, *165*, 367.
- [137] J. V., Davidovits ; V., Pho ; P., Silberzan ; M., Goldmann *Surf. Sci.* **1996**, *352-354*, 369.
- [138] Brzoska, J. B.; Shahidzadeh, N.; Rondelez, F. *Nature* **1992**, *360*, 719-721.
- [139] R. R., Rye *Langmuir* **1997**, *13*, 2588.
- [140] K., Iimura ; Y., Nakajima ; T., Kato *Thin Solid Films* **2000**, *379*, 230.
- [141] A. N., Parikh ; D. L., Allara ; I. B., Azouz ; F., Rondelez *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7577.
- [142] J., Gun ; J., Sagiv *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *112*, 457.
- [143] M. E., McGovern ; K. M. R., Kallury ; M., Thompson *Langmuir* **1994**, *10*, 3607.
- [144] S., Heid ; F., Effenberger *Langmuir* **1996**, *12*, 2118.
- [145] S., Navarre ; F., Choplin ; J., Bousbaa ; B., Bennetau ; L., Nony ; J. P., Aimé *Langmuir* **2001**, *17*, 4844.
- [146] R., Maoz ; S., Matis ; E., DiMasi ; B. M., Ocko ; J., Sagiv *Nature* **1996**, *384*, 150.
- [147] J. B., Schlenoff ; M., Li ; H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528.
- [148] H., Lee ; L. J., Kepley ; H. G., Hong ; T. E., Mallouk *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 618.
- [149] W. T., Müller ; D. L., Klein ; T., Lee; J., Clarke ; P. L., McEuen ; P. G., Schultz *Science* **1995**, *278*, 272.
- [150] A., Kornherr ; S. A., French ; A. A., Sokol ; C. R. A., Catlow ; S., Hansal ; W. E. G., Hansal ; J. O., Besenhard ; H., Kronberger ; G. E., Nauer ; G., Zifferer ; *Chem . Phys. Lett.* **2004**, *393*, 107.
- [151] A., Kornherr ; S., Hansal ; W. E. G., Hansal ; G. E., Nauer ; G., Zifferer *Macromol. Symp.* **2004**, *217*, 295.
- [152] A., Kornherr ; S., Hansa ; W. E. G., Hansal ; J. O., Besenhard ; H., Kronberger ; G. E., Nauer, G., Zifferer *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 9719.
- [153] A., Kornherr ; G. E., Nauer ; A. A., Sokol ; S. A., French ; R. A., Catlow ; G., Zifferer *Langmuir* **2006**, *22*, 8036.
- [154] B., Watts ; L., Thomsen ; P.C., Dastoor *Synthetic Metals* **2005**, *152*, 21.
- [155] B., Watts ; L., Thomsen ; J.R., Fabien ; P.C., Dastoor *Langmuir* **2002**, *18*, 148.

- [156] L., Thomsen ; B., Watts ; P. C., Dastoor *Surface and Interface Analysis* **2006**, 38, 1139.
- [157] T. R. E., Simpson ; J. F., Watts ; P. A., Zhdan ; J. E., Castle ; R. P. J., Digby *Mater. Chem.* **1999**, 9, 2935.
- [158] J. S., Quinton ; P. C., Dastoor *Surf. Interface. Anal.* **2000**, 30, 21.
- [159] J.Y., Shiu ; C.W., Kuo ; P., Chen *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* **2005**, 5648, 325.
- [160] H., Yabu ; M., Shimomura *Chem Mater* **2005**, 17, 5231.
- [161] M.T., Khorasani ; H., Mirzadeh ; Z., Kermani *Applied Surface Science* **2005**, 242, 339.
- [162] M.H., Sun ; C.X., Luo ; L.P., Xu ; H., Ji ; O.Y., Qi ; D.P., Yu *Langmuir* **2005**, 21, 8978.
- [163] Z., Guo ; F., Zhou ; J., Hao ; J., Hao ; W., Liu *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15670.
- [164] N., Zhao ; Q.D., Xie ; L.H., Weng ; S.Q., Wang ; X.Y., Zhang ; J., Xu *Macromolecules* **2005**, 38, 8996.
- [165] X.Y., Lu ; C.C., Zhang ; Y.C., Han *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, 25, 1606
- [166] R., Mohammadi ; J., Wassink ; A., Amirfazli *Langmuir* **2004**, 20, 9657.
- [167] T., Onda ; S., Shibuichi ; N., Satoh ; K., Tsuiji *Langmuir* **1996**, 12, 2125.
- [168] S., Shibuichi ; T., Onda ; N., Satoh ; K., Tsujii *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19512.
- [169] J., Zhang ; X., Lu ; W., Huang ; Y., Han *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, 26, 1075.
- [170] N., Zhao ; J., Xu ; Q.D., Xie ; L.H. Weng ; X.L., Guo ; X.L. Zhang *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, 26, 1075.
- [171] C.F., Wang ; Y.T., Wang ; P.H., Tung ; S.W., Kuo ; C.H., Lin ; Y.C., Sheen ; F.C., Chang *Langmuir* **2006**, 22, 8289.
- [172] L., Feng ; S., Li ; H., Li ; J., Zhai ; Y., Song ; L., Jiang ; D., Zhu *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1221.
- [173] L., Feng ; S., Li ; H., Li ; Y., Li ; L., Zhang ; J., Zhai ; Y., Song ; B., Liu ; L., Jiang ; D., Zhu *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1857.
- [174] Y.C., Jung ; B., Bhushan *Nanotechnology* **2006**, 17, 4970.
- [175] X., Feng ; J., Zhai ; L., Jiang *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5115.
- [176] E., Balaur ; J.M., Macak ; L., Taveira ; P., Schmuki *Electrochem. Com.* **2005**, 7, 1066.
- [177] W., Zhu ; X., Feng ; L., Feng ; L., Jiang *Chem. Commun.* **2006**, 26, 2753.
- [178] X., Feng ; L., Feng ; M., Jin ; J., Zhai ; L., Jiang ; D., Zhu *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 62.
- [179] H., Liu ; L., Feng ; J., Zhai ; L., Jiang ; D., Zhu *Langmuir* **2004**, 20, 5659.

- [180] L., Huang ; S.P., Lau ; H.Y., Yang ; E.S.P., Leong ; S.F., Yu ; S., Prawer, *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 7746.
- [181] Y.H., Yang ; Z.Y., Wang ; C.X., Wang ; D.H., Chen ; G.W., Yang *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, 5441.
- [182] S., Yin ; T., Sato *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4584.
- [183] L., Jiang ; Y., Zhao ; J., Zhai *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4338.
- [184] K., Teshima ; H., Sugimura ; Y., Inoue ; O., Takai ; A., Takano *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *244*, 619.
- [185] X.Y., Song ; J., Zhai ; Y.L., Wang ; L., Jiang *J. Phys. Chem B* **2005**, *109*, 619.
- [186] A.W., Hassel ; S., Milenkovic ; U., Schrûmann ; H., Greve ; V., Zaporojtchenko ; R., Adlung ; F., Faupel *Langmuir* **2007**, *23*, 2091.
- [187] B.T., Qian ; Z.Q., Shen *Langmuir* **2005**, *21*, 9007.
- [188] L., Barbieri ; E., Wagner ; P., Hoffmann *Langmuir* **2007**, *23*, 1723.
- [189] E., Besson ; A.M. Gue ; J., Sudor, H., Korri-Youssoufi ; N., Jaffrezic ; J., Tardy *Langmuir* **2006**, *22*, 8346.
- [190] J.Y., Shiu ; C.W., Kuo ; C., Peilin ; C.Y., Mou *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 561.
- [191] E., Martines ; K., Seunarine ; H., Morgan ; N., Gadegraad ; C.D.W., Wilkinson, M.O., Riehle, *Nano. Lett.* **2005**, *5*, 2097.
- [192] N.J., Shirtcliffe ; G., Mchale ; M.I., Newton ; C.C., Perry ; P., Roach *Chem. Com* **2005**, *25*, 3135.
- [193] X., Wu ; L., Zheng ; D., Wu *Langmuir* **2005**, *21*, 2665.
- [194] K., Tadanaga ; J., Moringana ; T., Minami *Journal of sol-gel Science and Technology* **2000**, *19*, 211.
- [195] L., Zhai ; F.Ç., Cebeci ; R.E., Cohen ; M.F., Rubner *Nano Letters* **2004**, *4*, 1349.
- [196] X., Zhang ; F., Shi ; X., Yu ; H., Liu ; Y., Fu ; Z.Q., Wang *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3064.
- [197] N.J., Shirtcliffe ; G., McHale ; M. I., Newton ; G., Chabrol ; C.C., Perry *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1929.
- [198] X.T., Zhang ; O., Sato ; A., Fujishima *Langmuir* **2004**, *20*, 6065
- [199] M., Li ; J., Zhai ; H., Liu ; Y., Song ; L., Jiang ; D., Zhu *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9954.
- [200] M., Ma ; Y., Mao ; M., Gupta ; K.K., Gleason ; G.C., Rutledge *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *40*, 3587.

- [201] S., Agarwal ; S., Horst ; M., Bognitzki *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, 291, 592.
- [202] Y., Zhu ; J., Zhang ; Y., Zhen ; Z., Huang ; L., Feng ; L., Jiang *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 568.
- [203] Y., Coffinier ; S., Janel ; A., Addad ; R., Blossey ; L., Gengembre ; E., Payen ; R., Boukherroub *Langmuir* **2007**, 23, 1608.
- [204] D.L., Alara ; R.G., Nuzzo *Langmuir* **1985**, 1, 45.
- [205] S., Wang ; L., Feng ; L., Jiang *Adv. Mater.* **2006**, 18, 767.
- [206] S., Wang ; L., Feng ; H., Liu ; T., Sun ; X., Jiang ; D., Zhu *Chem. Phys. Chem.* **2005**, 6, 1475.
- [207] N., Karsi ; P., Lang ; M., Chehimi ; M., Delamar ; G., Horowitz *Langmuir* **2006**, 22, 3118.
- [208] Y.T., Tao *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4350.
- [209] K.M., Pertays ; G.E., Thompson ; M.R., Alexander *Surf. Interface. Anal.* **2004**, 36, 1361.
- [210] M.S., Lin ; K., Feng ; X., Chen ; N., Wu ; A., Raman ; J., Nightingale ; E.S., Gawalt ; D., Korakakis ; L.A., Hornak ; A.T., Timperman *Langmuir* **2007**, 23, 2444.
- [211] A., Raman ; E.S., Gawalt *Langmuir* **2007**, 23, 2284.
- [212] H., Tang ; Y., Liu ; X., Chen ; J., Qin ; M., Inokuchi ; M., Kinoshita ; X., Jin ; Z., Wang ; B., Xu *Macromolecules* **2004**, 37, 9785.
- [213] J., Wang ; M.M., Collinson *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 455, 127.
- [214] H.O., Finklea ; L.R., Robinson ; L.R., Blackburn ; B., Richter ; D., Allara ; T., Bright *Langmuir* **1986**, 2, 239.
- [215] C.M., Casafo ; M., Moran ; J., Losada ; I., Cuadrado *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1668.
- [216] A., Badia ; R., Carlini ; A., Fernandez ; F., Battaglini ; S.R., Mikkelsen ; A.M., English *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7054.
- [217] L., Wang ; D., Xiao ; E., Wang ; L., Xu *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, 285, 435.
- [218] N.R., Armstrong ; C., Carter ; C., Donley ; A., Simmonds ; P., Lee ; M., Brumbach ; B., Kippelen ; B., Domercq ; S., Yoo *Thin Solid Films* **2003**, 445, 342.
- [219] G.M., Whitesides ; G.S., Ferguson *Chemtracts: Org. Chem.* **1988**, 1, 171.
- [220] J.C., Love ; L.A., Estroff ; J.K., Kriebel ; R.G., Nuzzo ; G.M., Whitesides *Chem. Rev. (Washington, DC, United States)* **2005**, 105, 1103.
- [221] S., Yoshimoto ; A., Saito ; E., Tsutsumi ; F., D'Souza ; O., Ito ; K., Itaya *Langmuir* **2004**, 20, 11046.

- [222] Y.F., Chen ; I.A., Banerjee ; L., Yu ; R., Djalali ; H., Matsui *Langmuir* **2004**, *20*, 8419.
- [223] I., Turyan ; D., Mandler *Isr. J. Chem.* **1997**, *37*, 225.
- [224] L.Y.S., Lee ; T.C., Sutherland ; S., Rucareanu ; R.B., Lennox *Langmuir* **2005**, *22*, 4438.
- [225] P.A., Brooksby ; K.H., Anderson ; A.J., Downard ; A.D., Abell *Langmuir* **2006**, *22*, 9304.
- [226] L.J., Kuo ; J.H., Liao ; C.T., Chen ; C.H., Huang ; C.S., Chen ; J.M., Fang *Organic Letters* **2003**, *5*, 1821.

Chapitre III

Préparation de films de ZnO nanostructuré par électrodépôt

III-1. Introduction

L'oxyde de zinc possède des propriétés physiques et optiques tout à fait intéressantes qui suscitent l'intérêt de divers groupes de recherche ces dernières années comme le montre l'abondante littérature dont il est le sujet. Cet oxyde métallique peut être préparé selon différentes méthodes. Pour notre part, nous avons opté pour une méthode simple et peu coûteuse : l'électrodépôt. De plus, un des avantages de la voie électrochimique est de pouvoir aisément modifier et contrôler la morphologie du matériau ainsi préparé en jouant sur différents paramètres tel que la concentration des réactifs, la température, l'ajout d'additifs etc. Cette modification de l'état de surface a été caractérisée par des mesures de mouillabilité.

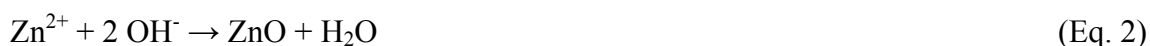
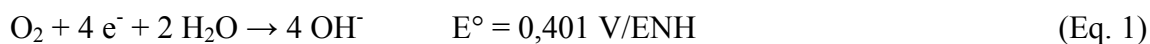
III-2. Dépôt électrochimique par élévation locale du pH : Méthode de préparation de ZnO nanostructuré

L'électrodépôt de ZnO nécessite des substrats conducteurs. Cependant, cette méthode présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes chimiques. La synthèse a lieu en une seule étape à basse température et à pression ambiante. Le dépôt électrochimique assure la continuité électrique avec le substrat conducteur. La quantité de ZnO déposé est directement accessible lors de la croissance du film par simple mesure de la charge électrique échangée durant ce processus. De plus, cette méthode économique permet de contrôler finement la vitesse de dépôt et donc l'épaisseur des films obtenus.

III-2-1. Conditions expérimentales

Avant tout électrodépôt, le substrat conducteur d'oxyde d'étain (SnO_2) est nettoyé selon le protocole suivant. Dans une cuve à ultrasons, on place pendant 5 min un récipient contenant le substrat immergé dans l'acétone. Cette opération est renouvelée une seconde fois en remplaçant l'acétone par de l'éthanol absolu. Après un lavage à l'eau, le SnO_2 est à nouveau mis pour 2 min dans la cuve à ultrasons dans de l'acide nitrique à 45 % puis il est abondamment rincé avec de l'eau ultrapure et séché à l'air.

Le ZnO est déposé par électroréduction en utilisant comme électrolyte support le KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) et l'oxygène moléculaire (O_2) comme précurseur d'ions hydroxyde selon les réactions suivantes :



Les ions Zn^{2+} réagissent avec les ions hydroxyde pour former le film de ZnO à la surface du substrat. L'étude électrochimique est faite dans une cellule à trois électrodes. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

[ZnCl ₂] (Merck pour analyse 98%)	5 à 0,2 mmol L ⁻¹
[O ₂]	0,8 mmol L ⁻¹ ~ 30 min
Electrolyte	KCl 0,1 mol L ⁻¹ (Merck 99,5%)
Potentiel	-1 V/ECS
Température	70°C
Temps	1200 à 5400 s
Substrat	SnO ₂
Agitation	Electrode tournante 300 tr min ⁻¹

Des films de rugosité plus élevée peuvent être obtenus en jouant sur les conditions d'électrodépôt suivant la méthode mise au point par Lévy-Clément et al. [1]. L'expérience consiste à préparer une couche compacte de ZnO par électrodépôt à température ambiante. Après la formation de la couche, le ZnO est électrodéposé à partir d'un bain électrolytique contenant de plus faibles concentrations en Zn^{2+} (0,2 mM dans une solution de KCl 0,5 mol L⁻¹), le précurseur étant toujours le dioxygène [2]. Le mode opératoire est le suivant :

	Couche tampon	Nanotiges de ZnO
[ZnCl ₂] (/mM)	2,5	0,2
[O ₂] (/mM)	0,8 [13]	0,8
Electrolyte (/M)	KCl 0,1	KCl 0,5
Potentiel (/V/ECS)	-1	-1

Temps (/s)	5400	11000
Température (/°C)	25	80
Substrat	SnO ₂	
Agitation	Electrode tournante 300 tr min ⁻¹	

III-3. Préparation de matériaux hybrides organo-minéraux ZnO/EY et ZnO/SDS

Les matériaux composites organo-minéraux trouvent des applications dans le domaine de l'énergie. En effet, ils sont utilisés comme couches photoactives dans les cellules solaires à colorants ou dye sensitized solar cells (DSSC) [3,4,5,6,7]. Ces couches sont généralement composées d'une matrice inorganique mésoporeuse qui est un semi-conducteur de grande bande interdite tel que TiO₂ [3,4] ou ZnO [5] sensibilisée par adsorption d'un colorant. Parmi les colorants utilisés, on trouve souvent l'éosine Y (EY). Les matériaux ZnO/éosine Y ont été largement étudiés par Yoshida et al. [8,9,10,11] qui furent les premiers à proposer une nouvelle méthode simple de co-dépôt d'une matrice oxyde et d'un colorant. Pauporté et al. [12] ont étudié les propriétés chimiques de l'éosine Y, et ont proposé des modèles de croissance de l'éosine en présence de Zn²⁺.

Afin de préparer des matériaux hybrides, nous avons ajouté au bain de synthèse contenant 5 mM de ZnCl₂ de l'éosine à une concentration de 50 µM. Ce composé organique peut réagir avec la matrice oxyde comme détaillé dans le chapitre II. Le dépôt est réalisé pendant 20 minutes. L'éosine complexe ainsi l'ion Zn²⁺, elle est réduite et incorporée dans le film qui au début est incolore mais très vite il devient rouge foncé une fois exposé à l'air, suite à son oxydation. Le mécanisme de complexation de ce colorant a été largement étudié par Pauporté et al. [12]. Une étude thermodynamique et cinétique détaillée de l'oxyde de zinc a été le sujet de la thèse d'A. Goux soutenue en 2004 et menée dans notre laboratoire [13]. La désorption de l'éosine se fait dans un milieu rendu basique à l'aide de NaOH (pH=10,5), tandis que la réadsorption se fait dans une solution contenant 500 µM d'EY préparée dans l'éthanol absolu à 80°C pendant 1h. Lors de la désorption de ce colorant des pores sont générés [12].

Nous avons également synthétisé le ZnO en présence d'un tensioactif, le dodécylsulfate de sodium (SDS) ajouté en quantité variable au bain de synthèse contenant du $[ZnCl_2]$ à 5 mM quand la température de ce dernier atteint 70°C. Un tensioactif comme le SDS peut former des agrégats ou micelles qui peuvent servir de «*templates*» dans la synthèse de tamis moléculaires mésoporeux. Ces agrégats se forment à la surface du substrat grâce aux forces électrostatiques qui y existent. En comparant le voltampérogramme d'une solution de $ZnCl_2$ 5 mM (figure 1a) à un autre enregistré en ajoutant le SDS à une concentration de 600 μM au bain, on constate une augmentation du courant cathodique (figure 1b).

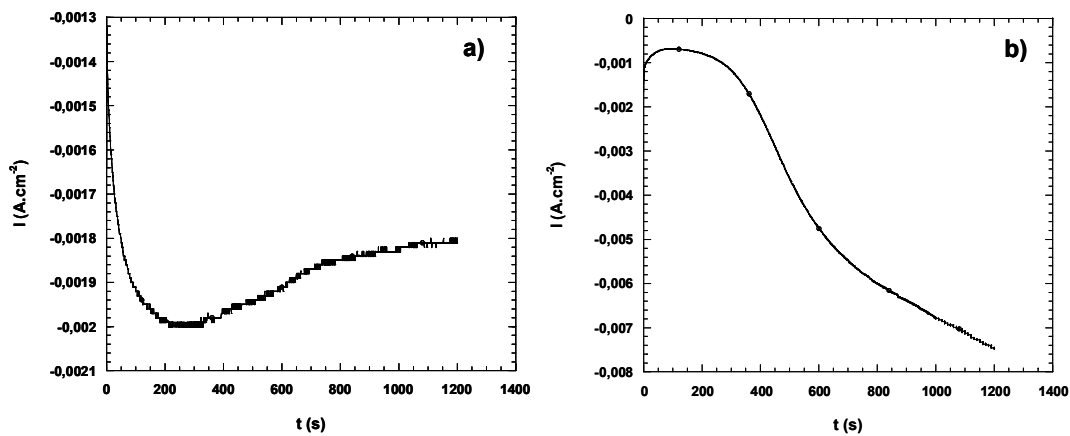


Figure 1 : Chronoampéromètres hydrodynamique enregistré sur électrode tournante de SnO_2 à 300 $tr.min^{-1}$ dans KCl 0,1 $mol L^{-1}$ a) en présence de $ZnCl_2$ 5 mM + O_2 b) en présence de $ZnCl_2$ 5 mM + SDS 600 μM + O_2 .

La nucléation commence immédiatement après l'imposition du potentiel. La croissance de chaque cristal augmente la surface spécifique et après 400 s, le courant commence à augmenter et tend vers une valeur constante indiquant la formation de ZnO sur l'électrode. Cette courbe est légèrement décalée par rapport à celle publiée par Michaelis et al. [14]. La seule différence entre les deux courbes est la vitesse de rotation de l'électrode fixée à 500 $tr.min^{-1}$ dans leur cas. Ces auteurs ont étudié l'effet de la concentration du SDS sur la densité de courant et la morphologie du ZnO. Ils concluent que la densité de courant commence à augmenter quand la concentration en SDS atteint 300 μM dans le bain. Pour des concentrations supérieures à 600 μM en SDS, les films sont mécaniquement instables et fissurés.

III-4. Résultats expérimentaux

L'étude montre que la concentration de ZnCl_2 est un paramètre clé déterminant la morphologie du film obtenu. Les films électrodéposés pour 1200 s obtenus à partir d'une solution de ZnCl_2 de concentration égale à 5 mM paraissent transparents à l'œil nu une fois retirés du bain de synthèse. Les photographies MEB révèlent un film dense et homogène formé de cristaux hexagonaux (figure 2a). Quand la concentration en ZnCl_2 diminue et atteint 0,5 mM ($t = 3600$ s) ou 0,2 mM ($t = 5400$ s), les ions Zn^{2+} réagissent plus facilement avec les ions OH^- adsorbés sur les sommets des colonnes puisque ces derniers sont plus accessibles. Le substrat est formé de nanocolonnes hexagonales denses et bien empilées comme on peut le constater sur la figure 2b, ceci est dû à la diminution de la croissance latérale des cristallites, en conséquence le rapport (longueur/largeur) des cristallites augmente jusqu'à une valeur de 5 et des nanocolonnes sont alors formées [15] qui croissent avec l'axe c . Les photos MEB (figure 2b) montrent que le sommet de ces colonnes est hexagonal et la distance moyenne entre deux colonnes est inférieure à 380 nm. Elles ont une longueur de 1,2 μm , une largeur de 180 nm et la densité des nanocolonnes est de 7 nanocolonnes/ μm^2 . Cette morphologie de film est favorisée par la structure polaire du ZnO composée de surfaces polaires terminales (type 0001) formée de Zn^{2+} chargée positivement et des surfaces polaires (type $000\bar{1}$) formée de O_2^- chargée négativement. Cette structure polaire est à l'origine d'un moment dipolaire dirigé selon l'axe c . L'énergie de surface des plans polaires $\{0001\}$ est plus élevée que celle des plans non polaires $\{0110\}$ et $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$. Cependant, la croissance avec l'axe c est énergétiquement plus favorable et les *nucléi* orientés suivant $\{0001\}$ vont croître plus rapidement. Ces nanocolonnes sont essentiellement utilisées dans les cellules solaires ou (ETA Solar Cell) et les diodes photoluminescentes.

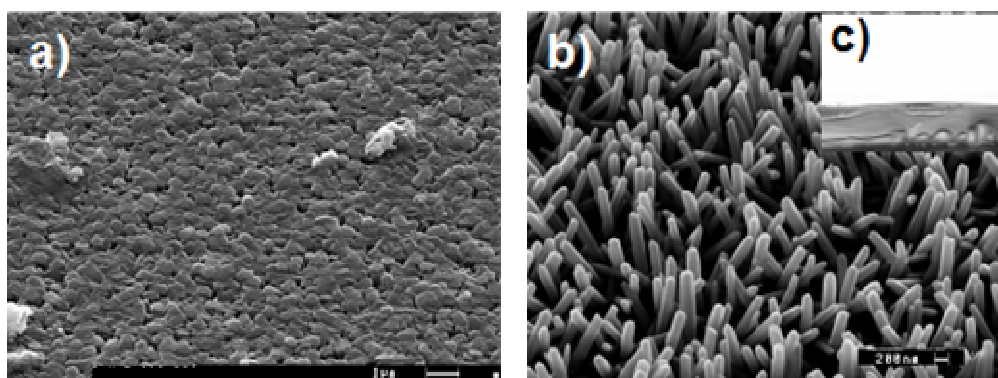


Figure 2 : Photos MEB illustrant l'effet de la concentration du sel de zinc sur la morphologie du film : a) Film de ZnO électrodéposé à partir d'une solution de ZnCl_2 5 mM. b) Des nanocolonnes de ZnO préparées à partir de ZnCl_2 0,2 mM. c) Goutte d'eau s'étalant complètement sur une surface de ZnO préparée à partir de ZnCl_2 0,2 mM.

Ces nanostructures semblent encore être plus rugueuses et plus longues dans le cas des nanotiges (figure 3). Les photos MEB révèlent une forte densité de nanotiges formées à partir de la couche tampon. Chaque nanotige étant un monocristal orienté avec l'axe c . Elles montrent aussi que le rapport d'aspect atteint une valeur supérieure à 20. La longueur des tiges est de l'ordre de $3,5\ \mu\text{m}$, le diamètre est de $160\ \text{nm}$ et la densité est élevée ($\sim 15\ \text{tiges}/\mu\text{m}^2$).

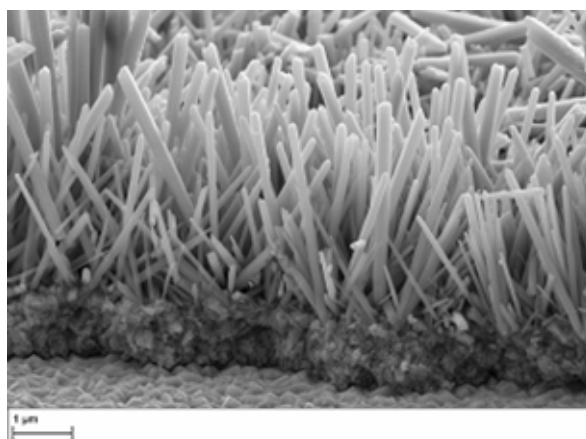


Figure 3 : Photographies MEB de nanotiges de ZnO préparées à partir d'une couche tampon.

Dans le cas de films de ZnO hybrides, les photos MEB ont montré que la morphologie est totalement différente de celle d'un film de ZnO pur. Dans le cas de l'éosine (Figure 4a), et lors de la désorption de ce colorant des pores sont générés, le film observé au MEB montre un aspect poreux, il présente une grande surface comme on peut le voir sur la figure 4b.

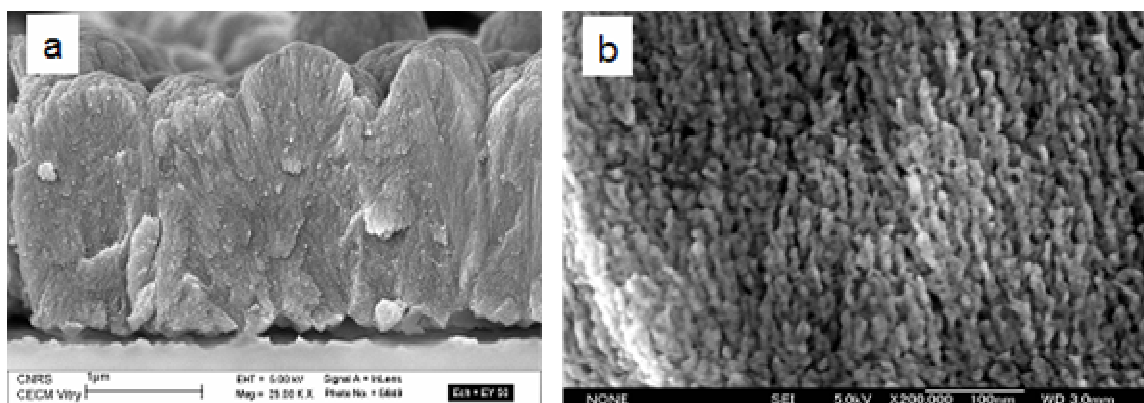


Figure 4 : Photographies MEB d'un film de ZnO/EY a) avant et b) après désorption [13].

Les films de ZnO électrodéposés en présence de SDS sont aussi différents. Ils sont constitués de plaquettes agrégées contenant du SDS (Figure 5).

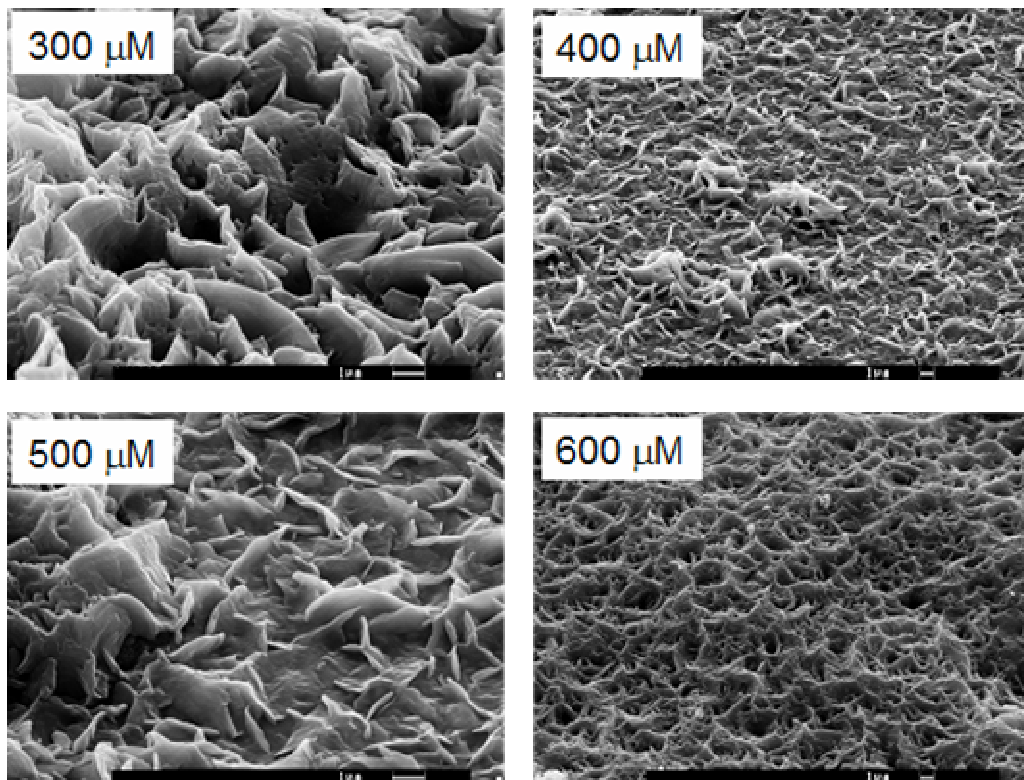


Figure 5 : Film de ZnO/SDS préparés à partir de différentes concentrations de SDS en solution comprises entre 300 et 600 μM .

La désorption du SDS peut être faite dans l'éthanol absolu pendant 24h [14], mais les photos MEB réalisés sur ces films ont montré qu'elle est incomplète comme on peut le constater sur la figure 6.

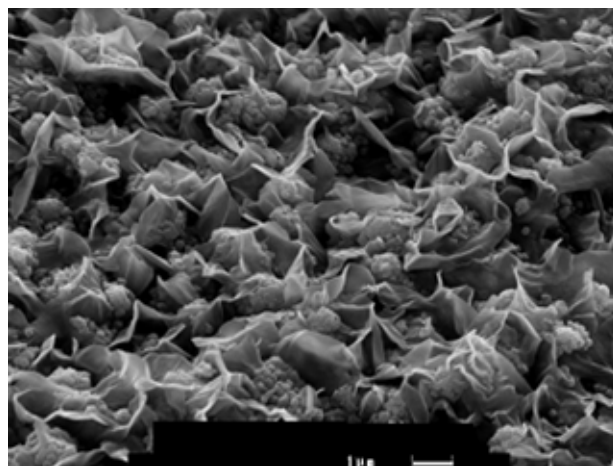


Figure 6 : Photos MEB d'un film de ZnO préparé en présence de 300 μM SDS après désorption dans l'éthanol absolu pendant 24h.

III-5. Mesures d'angles de contact sur les films de ZnO électrodéposé

Toutes les mesures de mouillabilité sont effectuées sur des films de ZnO fraîchement préparés et sur l'appareil DSA 10 (Krüss). Les films de ZnO (5 mM) peuvent être considérés comme des surfaces de référence puisqu'ils sont denses et lisses. Les mesures révèlent un caractère légèrement hydrophile $\theta = 80^\circ$ pour ces films et superhydrophile ($\theta \sim 0^\circ$) pour les nanocolonnes et les nanotiges. Ceci est dû à la forte rugosité de la surface révélée par les photos MEB.

Quand aux mesures d'angles de contact sur les films contenant l'éosine, elles se sont avérées délicates. Dès le dépôt de la goutte d'eau, elle extrait une partie de l'éosine et se colore en rouge. Cependant, un angle de contact estimé à 60° peut être mesuré juste après le contact de la goutte avec le substrat. Les pores générés après sa désorption en milieu basique confèrent à la surface un caractère superhydrophile. En réadsorbant l'éosine, le film est hydrophile avec un angle proche de 46° .

Un caractère différent est observé dans le cas de la synthèse du ZnO en présence du SDS. Les valeurs des angles de contact mesurés sont indiquées dans le tableau 1. Le SDS est inclus dans le film et sa tête anionique réagit avec le ZnO. La surface se couvre alors de chaînes hydrocarbonées à faible énergie de surface rendant ainsi le support hydrophobe avec des angles allant de 110 à 130° .

[SDS] μM	θ ($^\circ$) $\pm 2^\circ$
300	110
400	122
500	130
600	126

Tableau 1 : Valeurs d'angles de contact mesurés sur des films de ZnO électrodéposé en présence de différentes concentrations de SDS.

III-6. Conclusion

La préparation de nanostructures de ZnO est un champ de recherche émergent. Dans ce chapitre de thèse, nous avons montré la possibilité de synthétiser différentes variétés de

nanostructures avec des morphologies et des dimensions très bien contrôlées selon une méthode peu coûteuse et à basse température : l'électrodépôt.

Les propriétés intéressantes de l'oxyde de zinc comme le fait qu'il soit un semi-conducteur de grande bande interdite, ses propriétés de luminescence et la possibilité de le doper permettent d'utiliser ZnO en tant que transducteur piezoélectrique [16], film conducteur transparent [17], électrode nanostructurée [18] pour les cellules solaires.

Les films de ZnO électrodéposé sont légèrement hydrophiles, ils sont rendus rugueux et superhydrophiles en diminuant la quantité de $ZnCl_2$ en solution. L'ajout d'additifs, notamment organiques comme l'éosine et le SDS dans le bain de synthèse permet de sélectionner les plans de croissance qui peuvent conduire à une très grande variété de morphologies ainsi qu'à une porosité plus ou moins importante des dépôts. Ces additifs sont en général incorporés dans les films. Ils conduisent dans certains cas à une fonctionnalisation des couches ainsi préparées, et ce, en une seule étape. Dans le cas de la désorption de l'éosine, les mesures de mouillabilité montrent que ces films deviennent superhydrophiles alors que les angles de contact sont supérieurs à 100° pour tous les films de ZnO préparés en présence de SDS.

La modification de la mouillabilité des films d'oxyde peut se faire très facilement par fixation de molécules telles que les alkylsilanes ou les alkylcarboxylates. Dans la plupart des cas, ces modifications peuvent aboutir à préparer des surfaces superhydrophobes à grand champs d'application. Dans les chapitres suivants, nous allons discuter des choix que j'ai été amenés à faire concernant la nature de molécules organiques pour fonctionnaliser les films de ZnO et modifier leur mouillabilité. Les résultats obtenus sont discutés en fonction de la morphologie du film de ZnO pur ou hybride.

Références

-
- [1] C., Lévy-Clément ; J., Elias ; R., Tena-Zaera *SPIE Proceedings* **2007**, 6340, 63400R1.
- [2] S., Peulon ; D., Lincot *Adv. Mater.* **1996**, 8, 166.
- [3] B., O'Regan ; M., Grätzel *Nature* **1991**, 353, 737.
- [4] M.K., Nazeeruddin ; A., Kay ; I., Rodicio ; R., Humphry-Baker ; E., Muller ; P., Liska ; N., Vlachopoulos ; M., Grätzel *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- [5] G., Redmond ; D., Fitzmaurice ; M., Grätzel *Chem. Mater.* **1994**, 6, 686.
- [6] D., Cahen ; G., Hodes ; M., Grätzel ; J.F., Guillemoles ; I., Riess *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2053.
- [7] S.S., Kim ; J.H., Yum ; Y.E., Sung *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2003**, 79, 495.
- [8] T., Yoshida ; K., Miyamoto ; N., Hibi ; T., Sugiura ; H., Minoura ; D., Schlettwein ; T., Oekermann ; G., Schneider ; D., Wöhrle *Chem. Lett.* **1998**, 599.
- [9] T., Yoshida ; M., Tochimoto ; D., Schlettwein ; D., Wöhrle ; T., Sugiura ; H., Minoura *Chem. Mater.* **1999**, 2657.
- [10] T., Yoshida ; J., Yoshimura ; M., Matsui ; T., Sugiura ; H., Minoura *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **1999**, 24, 497.
- [11] T., Yoshida ; H., Minoura, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1219.
- [12] T., Pauporté ; T., Yoshida ; A., Goux ; D., Lincot *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 534, 55 ; A., Goux ; T., Pauporté ; T., Yoshida ; D., Lincot *Langmuir* **2006**, 22, 10545.
- [13] Aurélie Goux, thèse Paris VI (Octobre **2004**).
- [14] E., Michaelis ; D., Wöhrle ; J., Rathousky ; M., Wark *thin solid films* **2006**, 497, 163.
- [15] C., Badre ; T., Pauporté ; M., Turmine ; D., Lincot *Superlattices and Microstructures*, doi: 1016/j.spmi.2007.04.018.
- [16] M. Kadota ; T. Miura *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, 41, 3281.
- [17] H.L. Hartnagel ; A.L. Dawar ; A.K. Jain ; C. Jagadish *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing, London, **1995**.
- [18] K. Keis ; C. Bauer ; G. Boschloo ; A. Hagfeldt ; K. Westermark ; H. Rensmo, H. Siegbahn *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, 148, 57.

Chapitre IV

*Modification de la mouillabilité des films de ZnO par
assemblage de molécules d'octadécylsilane*

IV-1. Introduction

Le concept de monocouches a été introduit pour la première fois en 1917 par I. Langmuir [1]. Il a étudié la structure de films d'huile à la surface de l'eau. Il fit alors l'hypothèse de l'existence d'une monocouche d'acides gras s'orientant verticalement, le groupement carboxyle en contact avec l'eau et la chaîne alkyle orientée vers l'air. Il a alors réalisé que l'épaisseur du film formé par ces molécules correspondait à la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

En 1938, K. Blodgett [2] fut capable de transférer une monocouche d'une interface eau - air à un support de verre ou un métal. Elle a utilisé du stéarate de baryum pour couvrir une surface de verre de 44 molécules créant ainsi un film transparent et invisible. Son invention rend le verre beaucoup moins réfléchissant (à plus de 99%). Cet assemblage est connu aujourd'hui sous le nom de films de Langmuir-Blodgett.

Ces films de Langmuir-Blodgett (LB) sont thermodynamiquement instables, puisqu'un simple changement de température peut détruire leur structure dimensionnelle. En 1946, Zisman et al. [3] ont montré que des alkylamines conduisaient à la formation spontanée de monocouches auto-assemblées ou self-assembled monolayers (SAMs) sur un substrat en platine. Depuis, on trouve dans la littérature, un grand nombre de combinaisons adsorbat/substrat conduisant à la formation de SAM. Il en est ainsi des alkylsulfures sur l'or, des alkyltrichlorosilanes sur le verre ou encore des acides gras sur une surface d'oxyde métallique.

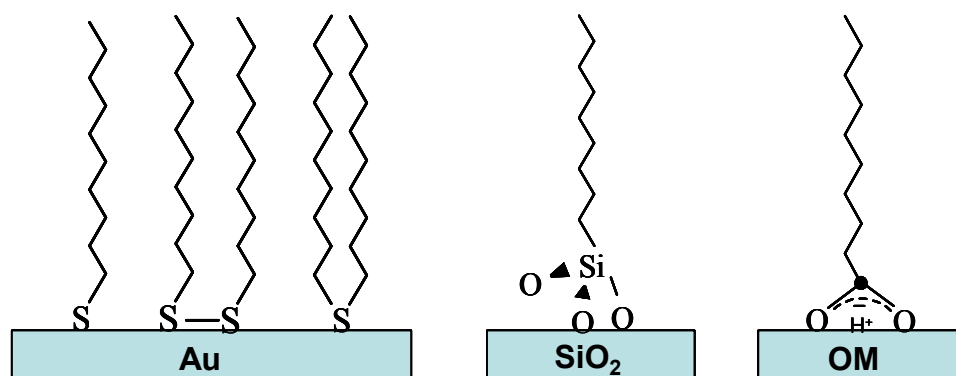


Figure 1 : Monocouches auto-assemblées sur l'or, le verre (SiO₂) et un oxyde métallique (OM).

Pour tous ces systèmes, on constate de fortes interactions entre le groupe fonctionnel de l'adsorbat et le substrat, auxquelles s'ajoutent des interactions de type Van der Waals qui

permettent l'obtention d'une monocouche dense. Avec la découverte des SAMs sur l'or, le verre ou encore les oxydes métalliques dans les années 1980, diverses techniques analytiques ont été développées pour caractériser ces monocouches comme l'infrarouge, la microscopie à force atomique, les méthodes électrochimiques, les mesures de mouillabilité. Les applications sont diverses et liées aux propriétés que l'on donne à la monocouche. En effet, elle peut avoir des propriétés optiques, électriques ou encore chimiques.

IV-2. Modification de la mouillabilité des films de ZnO par assemblage de molécules d'octadécylsilane

L'orientation des molécules d'alkylsilanes tel que l'ODS n'est pas le seul paramètre qui suscite l'intérêt des chercheurs. La nature de ces molécules et leur caractère hydrophobe sont à l'origine de leur succès et de leur large utilisation en tant que monocouches auto-assemblées capables de modifier la mouillabilité de beaucoup de surfaces.

Balaur et al. [4] ont utilisé l'ODS pour modifier la mouillabilité de films de TiO₂ préparés par croissance anodique. Li et al. [5] utilisent l'heptadécafluorodécyltriméthoxysilane (CF₃(CF₂)₇-CH₂CH₂Si(OCH₃)₃) pour modifier la mouillabilité des films de ZnO électrodéposés, ils obtiennent pour l'eau un angle de contact de $152,0 \pm 2^\circ$. Fujishima et al. [6] ont utilisé la même molécule pour l'adsorber sur des nanocolonnes de ZnO préparées par électrodépôt, l'angle de contact de l'eau sur cette surface après la silanisation est de $167,0^\circ \pm 0,7^\circ$. Ainsi, en utilisant la lithographie et en irradiant les nanocolonnes de ZnO sous UV, ils ont réussi à fabriquer des films présentant des motifs à la fois à caractère hydrophobe ou hydrophile.

Feng et al. [7] ont obtenu un angle de contact de $161,2 \pm 1,3^\circ$ sur des surfaces de ZnO préparées par la méthode sol-gel pour synthétiser du ZnO, et cela sans modification chimique de la surface. En irradiant le film avec une lampe de mercure (500 W), la goutte s'étale complètement rendant le film totalement mouillant. En protégeant le film de la lumière pendant 7 jours, l'angle de contact atteint de nouveau sa valeur initiale.

Dans la suite de ce chapitre, je m'intéresserai plus particulièrement à la modification de la mouillabilité du ZnO par auto-assemblage de molécules d'octadécylsilane (ODS). Je détaillerai la méthode de préparation de ces monocouches ainsi que les résultats d'angles de

contact obtenus après modification chimique des différentes morphologies de ZnO pur ou hybride.

IV-3. Choix des composés silicés

Nous avons donc utilisé un composé silicé dont la chaîne hydrocarbonée présente une longueur suffisante pour éviter toute perturbation de support. Le choix des différentes parties de la structure des composés silicés est primordial pour l'obtention de film homogène et pour la réussite du dépôt. Nous avons opté pour l'utilisation de l'octadécylsilane (ou ODS) de formule générale $C_{18}H_{40}Si$, cette molécule possède une longueur suffisante pour protéger les liaisons siloxanes [8] retenant le film avec une extrémité trihydrogénosilane ou SiH_3 [9,10].

L'adsorption de cette molécule a été réalisée sur des surfaces d'oxyde de zinc (ZnO) de structure géométrique contrôlée comme nous avons vu dans le chapitre III. La modification de la mouillabilité des films de ZnO a été caractérisée par mesures d'angle de contact. Dans un premier temps, nous avons optimisé la silanisation (qualité de la couche adsorbée) en jouant sur le temps d'adsorption et la concentration d'ODS. Ensuite, nous avons caractérisé les surfaces préparées par deux méthodes : la mesure d'angle de contact et l'infra-rouge.

IV-4. Préparation des échantillons et optimisation de la silanisation

Les SAMs ordonnés de silanes sont facilement obtenus par immersion de surfaces de ZnO, fraîchement électrodéposé, pendant plusieurs jours à température ambiante dans des solutions d'ODS dans le toluène à diverses concentrations. Bien que les détails macroscopiques de ces monocouches dépendent peu des conditions de préparation, plusieurs études récentes ont mis en évidence des effets assez importants dus aux changements de certains paramètres expérimentaux.

Typiquement on a utilisé des solutions d'ODS à des concentrations de 0,05 ; 0,50 ; 5 et 10 mmol L^{-1} dans le toluène. Ces films sont ensuite rincés avec l'acétone et l'eau ultra-pure puis séchés à l'étuve à 70°C pour 24 h. L'angle de contact d'une goutte d'eau en contact avec le substrat est immédiatement mesuré. La valeur d'angle la plus élevée est atteinte dès que la concentration d'ODS est de 5 mmol L^{-1} et pour un temps d'incubation de 56 h. Les différentes

valeurs d'angles de contact statiques obtenues après modification des différentes morphologies de ZnO sont résumées dans le tableau 1.

[ZnCl₂] mol L⁻¹	Angle de contact $\theta \pm 2^\circ$
5 10 ⁻³	117
0,5 10 ⁻³	135
0,2 10 ⁻³	135
5.10 ⁻³ + EY (50.10 ⁻³) désorbée	134
5.10 ⁻³ + SDS 300 .10 ⁻³	144
5.10 ⁻³ + SDS 400 .10 ⁻³	145
5.10 ⁻³ + SDS 500 .10 ⁻³	138
5.10 ⁻³ + SDS 600 .10 ⁻³	134
Couche tampon 2,5.10 ⁻³ + croissance 0,2.10 ⁻³	173

Tableau 1: Valeurs d'angles de contact mesurées après silanisation de différents films de ZnO préparés par électroréduction en absence et en présence d'EY et de SDS.

Les angles de contact d'avancement et de retrait ont été mesurés sur les films de ZnO pur. Une surface de ZnO (lisse) traitée par l'ODS est prise comme référence. Sur cette dernière, les angles d'avancement θ_A et de retrait θ_R sont respectivement 120°/100°. Les nanocolonnes et les nanotiges de ZnO sont également traitées. Nous n'avons pas étudié en détail la structure de la couche greffée, mais si le traitement est efficace, l'eau va faiblement mouiller ces surfaces surtout dans le cas des nanotiges. Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre III, les nanotiges présentent un aspect plus rugueux que les nanocolonnes de ZnO. Elles possèdent un diamètre inférieur à 160 nm et une longueur d'environ = 3,5 μm , leur densité est relativement élevée. Tous ces paramètres sont à l'origine de cette remarquable superhydrophobicité dont le principe sera détaillé au cours du chapitre V. Par spectroscopie infra rouge (voir annexe III), nous avons montré l'assemblage de couches d'octadécylsilane sur la surface de ZnO.

Dans le cas des nanocolonnes, l'angle d'avancement et de retrait atteignent 140°/130°. Cet effet engendre une hystérèse importante de l'angle de contact de l'ordre de 10° qui pourrait provenir du remplissage de l'espace entre les nanocolonnes de liquide lors du recul de la ligne de contact.

Sur les nanotiges, les valeurs de ces deux angles sont plus élevées et se rapprochent $173^{\circ}/172^{\circ}$. L'hystérèse est presque négligeable ce qui montre une excellente homogénéité de la surface traitée. Le nombre de points d'accroche de la ligne de contact sur la surface diminue lorsqu'on augmente la rugosité des nanostructures induisant la formation de poches d'air entre ces nanostructures ce qui a pour effet de diminuer considérablement la valeur de l'hystérèse.

Tous ces résultats ont fait l'objet de deux publications parues dans *Superlattices and Microstructures* et *Physica E*.

IV-4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de modifier la mouillabilité des films de ZnO par assemblage de molécules d'octadécylsilane. L'amplification de la non-mouillabilité est surtout observable dans le cas de la modification des nanotiges qui présentent une hystérèse très faible. L'étude sera étendue dans le chapitre V pour étudier l'effet d'autres molécules organiques carboxyliques. L'effet de l'orientation des chaînes hydrocarbonées de différents acides sur les mesures de mouillabilité sera discuté. Nous montrerons comment un tel assemblage peut aboutir à des surfaces superhydrophobes avec des angles supérieurs à 170° permettant de protéger le ZnO vis-à-vis des environnements corrosifs.

Références

-
- [1] I., Langmuir *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848.
- [2] K.B., Blodgett *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007.
- [3] W.C., Bigelow ; D.L., Pickett ; W. A. Zisman *J. Colloid Interface Sci.* **1946**, *1*, 513.
- [4] E., Balaur ; J. M., Macak ; L., Taveira ; P., Schmuki *Electrochemistry Communications* **2005**, *7*, 1066.
- [5] M., Li ; J., Huan ; Y., Song ; L., Jiang ; D., Zhu *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9954.
- [6] X-T., Zhang ; O., Sato ; A., Fujishima *Langmuir* **2004**, *20*, 606.
- [7] X., Feng ; L., Feng ; M., Jin ; J., Zhai ; L., Jiang ; D. J., Zhu *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 62.
- [8] F., Chopli ; S., Navarre ; J., Bousabaa ; B., Benneteau ; J.L., Bruneel ; B., Desbat *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 902.
- [9] H., Brunner ; T., Vallant ; U., Mayer ; H., Hoffmann ; B., Basnar ; M., Vallant ; G., Friedbacher *Langmuir*, **1999**, *15*, 1899.
- [10] J. B., Brzoska ; N., Shahidzadeh ; F., Rondelez *Nature* **1992**, *360*, 719.

Chapitre V

*Modification de la mouillabilité des films de ZnO par
assemblage de molécules d'acides gras*

V-1. Introduction

Nous désignons par superhydrophobe, le cas extrême où l'angle est très voisin de 180° (supérieur à 160° dans la pratique). L'élaboration de surfaces superhydrophobes est directement inspirée des feuilles de lotus dont l'extrême hydrophobie fait rouler comme des billes toute goutte d'eau tombant sur leur surface. Grâce à cet "effet lotus", mis en évidence par Barthlott et Neinhuis [1] en 1997, la surface se nettoie d'elle-même car les gouttes emportent sur leur passage saletés et bactéries. Ces auteurs [2] ont caractérisé et discuté le cas de plusieurs plantes à caractère superhydrophobe et autonettoyant avérés.

"Elle (la goutte d'eau) se referme sur elle-même ", raconte Philippe Belleville du centre CEA Le Ripault, "Comme un hérisson en danger qui se met en boule pour limiter son interaction avec le milieu extérieur, une goutte va adopter la forme la plus ronde possible pour minimiser les points de contact avec une surface (hydrophobe), avec laquelle elle n'a pas d'affinité" [3].

Une étude approfondie de la structure des feuilles de lotus a été menée par une équipe du laboratoire de recherche de "General Motors" au Michigan. On savait déjà que la feuille de lotus devait ses propriétés à une structure à deux niveaux : des rugosités de taille micrométriques comme montre le cliché de la figure 1 et un tapis de poils nanométriques ainsi qu'à une composition chimique de la surface proche de la cire.

L'équipe du prof. Hayden [4] a montré l'importance de chaque structure sur l'hydrophobie. L'angle de contact que fait une goutte d'eau sur une feuille de lotus est de 142° (une surface est généralement considérée hydrophobe lorsque cet angle dépasse 90°) ce qui signifie que la surface de contact est très faible. Le contact est également minimisé par un coussin d'air piégé sous la goutte à l'intérieur des rugosités.

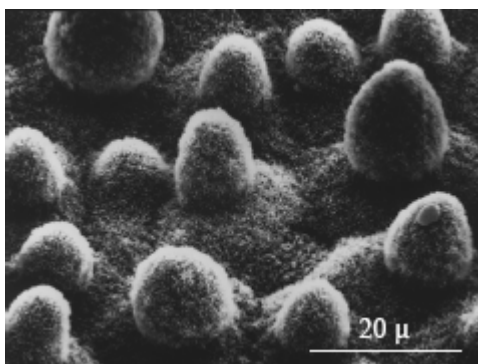


Figure 1: Surface d'une feuille de lotus présentant deux échelles de rugosité, cliché tiré de la ref. [1].

Lorsque le tapis de poils est éliminé par chauffage à 150°C et qu'il ne reste que les rugosités micrométriques, cet angle n'est plus que de 126°. Une feuille de lotus débarrassée de toutes rugosités possède un angle de contact de 74°. Les auteurs se sont assurés que la composition chimique de la surface était inchangée en dessous de 200°C grâce à des techniques de spectroscopie infrarouge et d'analyse thermogravimétrique. L'ensemble des expériences a été réalisé sur une feuille de lotus déshydratée dont les propriétés sont très proches de la forme hydratée.

Il s'agit de dupliquer ce phénomène en déposant sur le verre "de microscopiques cils polymères, en plastique, de quelques nanomètres de longueur". Plusieurs équipes développent actuellement des revêtements nanomodifiés inspirés du monde végétal, en particulier du comportement des feuilles de lotus [5,6,7]. Ces surfaces artificielles, fabriquées à partir de nanomatériaux par biomimétisme, c'est-à-dire en imitant la nature, constituent un enjeu industriel considérable car les applications sont nombreuses. Dans un premier temps, cette technique pourrait être appliquée sur de petites surfaces telles que les verres de protection des objectifs des appareils photographiques ou encore des hublots. Ensuite, le candidat idéal serait le pare-brise des voitures, suivi des casques de moto et des vitres de nos fenêtres pour pouvoir regarder la pluie tomber au-dehors en toute visibilité. Les essuie-glaces pourraient un jour devenir des accessoires pratiquement inutiles lorsque les pare-brises seront dotés de cils ou recouverts d'un film empêchant l'étalement des gouttes de pluie. Les gouttes d'eau s'étaient sur une surface lisse, mais sur la feuille de lotus bardée d'aspérités, elles gardent leur forme sphérique sans s'étaler car soutenues par les piliers, elles glissent comme sur un coussin d'air. Cette dernière propriété est commune à de très nombreux autres espèces végétales (choux, feuilles de nénuphars...) et animales (plumes de canards, ailes de papillons...).

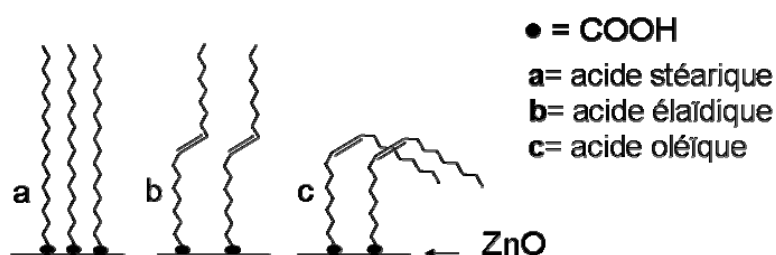
A partir de l'observation de la nature et de l'abondante littérature sur le sujet, nous avons élaboré des surfaces de ZnO superhydrophobes en les structurant d'une part et en modifiant leur nature par adsorption d'un acide gras à longue chaîne hydrocarbonée. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'effet de la conformation des chaînes d'acides gras sur la superhydrophobicité des nanocolonnes de ZnO. Nous avons obtenu ainsi des surfaces d'oxyde de zinc superhydrophobes caractérisées par un angle de contact très élevé dont la valeur (176°) n'a jamais été rapportée sur un oxyde et plus particulièrement sur l'oxyde de zinc.

V-2. Films de ZnO recouverts d'acide gras saturés et insaturés

Des surfaces de ZnO de rugosité bien contrôlée par électrodéposition ont été préparées (voir chapitre III). Dans le chapitre IV, nous avons décrit la façon dont ces nanostructures sont rendues hydrophobes par fixation de l'octadécylsilane (ODS). L'inconvénient de l'ODS réside dans le fait qu'elle est soluble dans un solvant toxique, le toluène. Une alternative efficace et peu onéreuse permet de réaliser de telles surfaces avec des molécules non toxiques et moins chères comme les acides gras. Ces molécules ont la même longueur de chaîne que l'ODS mais leur extrémité réactive comporte une fonction acide à la place du groupement silane.

V-2-1. Adsorption d'acides gras sur des nanocolonnes de ZnO

Les surfaces de ZnO sont rendues hydrophobes en plongeant les films dans des solutions d'acides gras préparés dans l'éthanol. Ces acides à très longues chaînes sont des composés importants que l'on trouve dans les organismes végétaux et animaux. Ils entrent notamment dans la composition des cires cuticulaires recouvrant les parties aériennes des plantes. Dans ce travail, nous avons utilisé trois types d'acides : l'acide stéarique qui est un acide saturé, ainsi que deux isomères : l'acide élaïdique et l'acide oléique, qui possèdent respectivement une double liaison en trans et en cis sur le carbone 9. Ils sont capables de s'auto-assembler sur le substrat via leur tête polaire (fonction COOH) présentant ainsi leur longue chaîne à l'interface (figure ci-dessus)



Nous avons mesuré l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps d'immersion de l'échantillon dans la solution d'acide correspondante (Figure 2). Pour cela, on procède comme suit : l'échantillon est plongé dans la solution puis retiré, rincé, séché pour enfin en mesurer l'angle de contact. L'opération est répétée pendant 30 h.

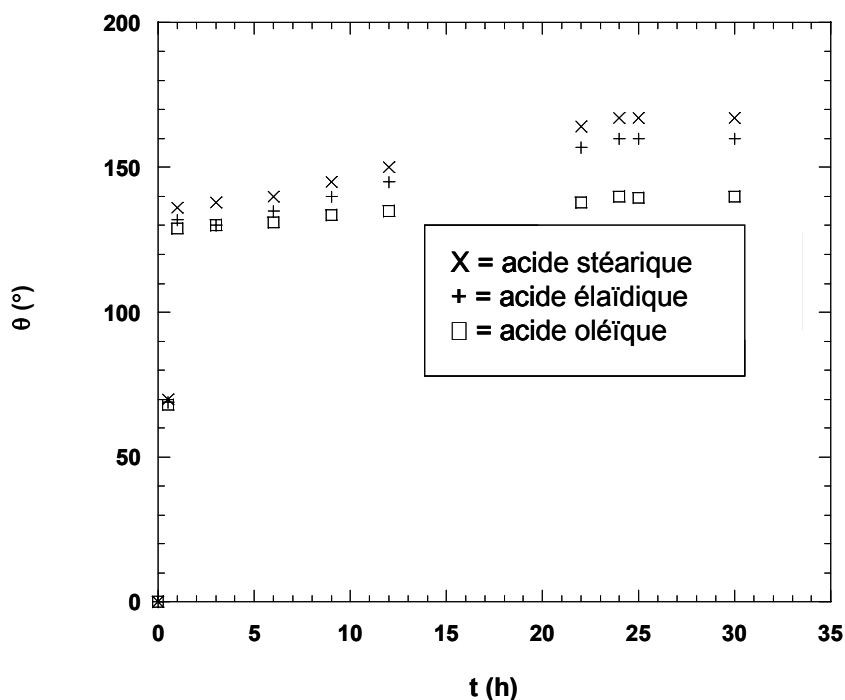


Figure 2 : Evolution de la valeur d'angle de contact mesurée sur trois surfaces formées de nanocolonnes de ZnO en fonction du temps d'immersion dans les trois solutions d'acides.

Cette étude montre que l'adsorption de ces acides sur les nanocolonnes de ZnO est rapide. Au bout d'une heure, l'angle atteint des valeurs respectivement égales à 136°, 132° et 130° dans le cas de l'acide stéarique, élaïdique et oléique. La saturation n'est atteinte pour les trois d'acides qu'au bout de 24 h. Des temps plus longs montrent une agrégation de particules d'acides sur le film. Celles-ci sont observables à l'œil nu.

L'adsorption de ces acides a été mise en évidence par spectroscopie infra rouge (spectres d'infra rouge des différents acides sur ZnO attachés en annexe III) et les mesures d'angles de contact. Tous les résultats sont commentés et discutés dans l'article ci-après sous presse dans Journal of Colloid and Interface Science.

V-3. Fabrication de surfaces de ZnO superhydrophobes à caractère non-mouillant

Des nano-systèmes construits suivant la méthode ascendante (ou bottom-up) peuvent être réalisés aussi bien par fixation de silanes que d'acides gras. Un arrangement dense et ordonné de molécules d'acide stéarique peut être obtenu sur les nanocolonnes de ZnO. Cependant, l'angle de contact est susceptible d'être augmenté en jouant sur la rugosité de ces surfaces. Dans ce but, nous avons choisi de modifier la surface des nanotiges de ZnO avec cette même molécule. Dans le chapitre III, nous avons montré que les clichés MEB révèlent la formation de nanotiges plus longues plus denses et surtout plus rugueuses que les nanocolonnes, tous ces paramètres peuvent être favorables à la préparation d'une surface très peu mouillante où l'eau ne pourra pas y adhérer.

Les nanotiges sont ainsi traitées par l'acide stéarique, un angle d'avancement de 176° et de retrait de 175° sont obtenus, soit un hystérèse inférieur à 1° , ceci montre bien que le film formé par l'acide stéarique est très homogène.

Très peu de travaux dans la littérature concernent la description de surfaces superhydrophobes avec un angle supérieur à 175° et en général des matériaux organiques et des polymères sont utilisés pour fabriquer ces surfaces. Dans notre cas, la présence d'une double rugosité (micro et nanométrique) est un paramètre clé qui pourra expliquer l'augmentation de l'angle de 167° à 176° [8,9]. C'est ce phénomène qui est à l'origine de la superhydrophobicité de la feuille de lotus. La longueur des tiges est trois fois plus grande que celle des nanocolonnes ce qui favorise l'emprisonnement d'air et donc la diminution de la fraction solide-liquide lors de l'adsorption de l'acide. Dans notre cas, l'application de la relation de Cassie-Baxter à une surface mixte composée de solide (127°) et d'air (180°) pour un angle de 176° conduit en effet à une valeur très faible de f_1 (fraction de ZnO) égale à 0,6% et une fraction d'air élevée qui peut être à l'origine de la superhydrophobicité observée dans le cas des nanotiges modifiées.

Un angle d'avancement élevé n'est pas le seul critère permettant de qualifier une surface de superhydrophobe. Un deuxième critère est nécessaire, c'est la valeur d'angle minimale de l'inclinaison du substrat à partir de laquelle une goutte, déposée sur la surface, commence à rouler (roll off angle). Ce phénomène est schématisé sur la figure 3.

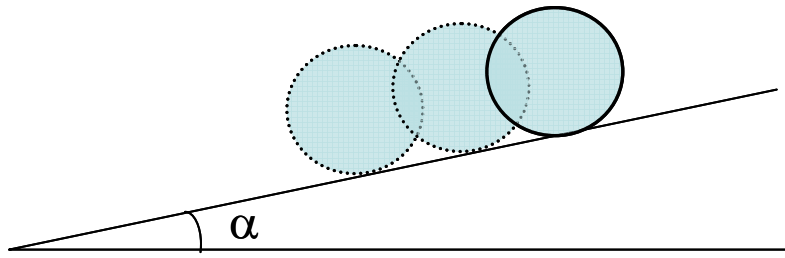


Figure 3 : Une goutte d'eau posée sur une surface rugueuse inclinée d'un angle α .

Sa valeur peut être élevée même si l'angle de contact est élevé, il a été démontré que la rugosité peut empêcher une goutte de rouler [10]. Miwa et al. [11] ont préparé une surface superhydrophobe et ils ont relié l'angle d'inclinaison à la morphologie de cette surface selon l'équation suivante :

$$\frac{mg \sin \alpha}{w} = \gamma^{lv} (\cos \theta_R - \cos \theta_A)$$

Où α est l'angle d'inclinaison de la surface, m est la masse de la goutte d'eau, w est le diamètre de base que fait la goutte avec le substrat, γ^{lv} est la tension superficielle à l'interface liquide-vapeur, θ_R et θ_A sont respectivement les deux angles à l'avancée et au retrait. Afin de pouvoir mesurer la valeur seuil de cet angle d'inclinaison sur les surfaces étudiées, j'ai fabriqué à partir d'un rapporteur, un instrument de mesure très simple, représenté sur la figure 4.

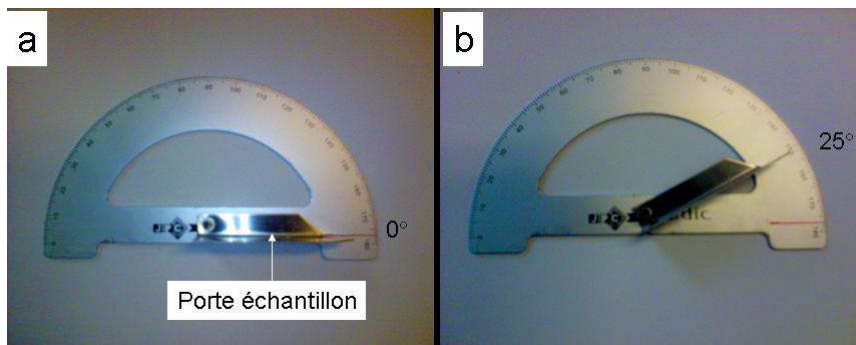


Figure 4 : Photo prise quand le porte échantillon est à a) 0° , b) dévié par rapport à l'horizontale de 25° .

La mesure d'angles de gouttes statiques sur ce type de surfaces était impossible, toutes les gouttes roulaient dès qu'elles touchaient le substrat, elles n'y adhèrent pas et n'y laissent aucune trace. Après plusieurs essais, j'ai réussi à mesurer l'angle d'inclinaison d'une goutte statique, la valeur est de l'ordre de 1° (avec une incertitude de $\pm 0,5^\circ$). La mesure de cet angle

est très importante et doit être réalisée surtout pour élaborer des surfaces à caractère autonettoyant.

Les résultats obtenus sur ces surfaces sont décrits et discutés dans l'article parue dans Nanotechnology et joint à la fin de ce chapitre.

V-4. Conclusion

Des films de ZnO superhydrophobes ont été obtenus en combinant la rugosité de la surface avec la faible valeur de l'énergie de surface de l'acide stéarique. Cette superhydrophobicité stabilise le ZnO vis-à-vis des environnements corrosifs sévères telles les solutions acides ou basiques et même les températures élevées.

Ces surfaces superhydrophobes possèdent un large champ d'applications. Elles peuvent être utilisées par exemple pour protéger les antennes des maisons de la neige qui y adhère et qui peut perturber la réception du signal. St Gobain commercialise des vitres qui s'auto-nettoient ce qui réduit le temps et le coût de nettoyage. Ces surfaces servent aussi à fabriquer des textiles anti-pluie comme les parapluies.

Références

- [1] W., Barthlott ; C., Neinhuis *Planta* **1997**, 202, 1.
- [2] C., Neinhuis ; W., Barthlott *Ann Bot.* **1997**, 79, 667.
- [3] Paris AFP, Funny News, **2004**.
- [4] Extrait du BE Etats-Unis N°23 - Ambassade de France aux Etats-Unis.
- [5] R., Fürstner ; W., Barthlott ; C., Neinhuis ; P., Walzel *Langmuir* **2005**, 21, 956.
- [6] T., Sun ; L., Feng ; X., Gao ; L., Jiang *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 644.
- [7] J., Pacifico ; K., Endo ; S., Morgan ; P., Mulvaney *Langmuir* **2006**, 22, 11072.
- [8] M.F., Wang ; N., Raghunathan ; B., Ziaie *Langmuir* **2007**, 23, 2300.
- [9] X.Q., Feng ; X., Gao ; Z., Wu ; L., Jiang ; Q.S., Zhen *Langmuir* **2007**, 23, 4892.
- [10] J.J., Bikerman *J. Colloid Sci.* **1950**, 5, 359.
- [11] M., Miwa ; A., Nakajima ; A., Fujishima ; K., Hashimoto ; T., Watanabe *Langmuir* **2000**, 16, 5754.

Chapitre VI

*Assemblage de molécules redox à base de ferrocène sur
les films de ZnO électrodéposés*

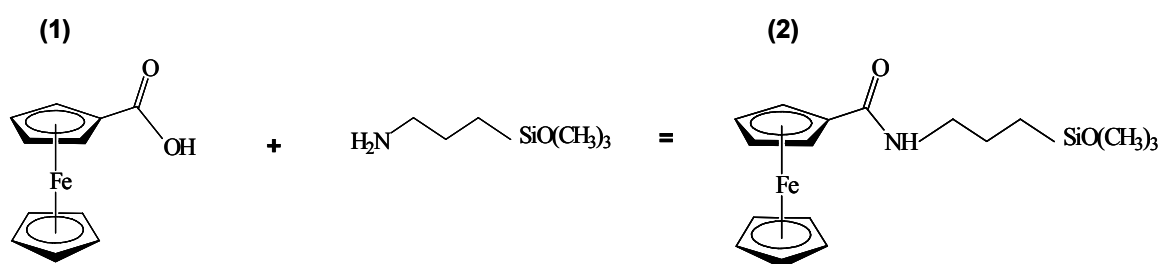
VI-1. Introduction

Le comportement électrochimique simple et la stabilité remarquable du ferrocène dans les électrolytes organiques et aqueux, ainsi que sa fonctionnalisation aisée à partir de dérivés facilement accessibles comme l'acide ferrocène carboxylique sont à l'origine de son succès en tant qu'unité rédox de base pour la synthèse de nombreux récepteurs moléculaires capables de détecter des ions organiques, inorganiques ou neutres ou même de jouer le rôle d'un récepteur biologique.

Dans ce dernier chapitre, nous avons donc envisagé la fonctionnalisation des films de ZnO avec du ferrocène. Pour ce faire, nous avons dû synthétiser un dérivé du ferrocène susceptible de se fixer au ZnO. Puis, nous avons préparé des surfaces de ZnO modifiées par auto-assemblage du dérivé du ferrocène et caractérisées par électrochimie et électromouillage.

VI-2. Synthèse du N-(3-triméthoxysilyl)-propylferrocénecarboxamide

A partir de l'acide ferrocène carboxylique (produit commercial, noté **1**), nous avons synthétisé le N-(3-triméthoxysilyl)-propylferrocénecarboxamide (figure ci-dessous et noté **2**) pour pouvoir le fixer à la surface du ZnO.



L'adsorption directe de la molécule **1** sur le ZnO ne donnant pas de réponses électrochimiques reproductibles, nous avons donc essayé de lier cette molécule à une fonction capable de se fixer au ZnO. Plusieurs voies peuvent être alors envisagées. La première consiste à fixer une molécule présentant un groupement fonctionnel suffisamment réactif vis-à-vis du groupement carboxylique pour pouvoir ensuite la faire réagir sur le composé **1**. La seconde serait de synthétiser une molécule comprenant deux groupements fonctionnels, l'un permettant sa fixation sur le substrat et l'autre correspondant au ferrocène (comme schématisée sur la figure ci-dessous).

Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux [1,2,3,4] réalisés avec l'APTMS (aminopropyltriméthoxysilane), l'APTES (aminopropyltriéthoxysilane), l'APS (aminopropylsilane) c'est-à-dire des composés possédant une terminaison amine [5,6,7,8]. Suivant les conditions opératoires (pH, nature du tampon,...) la molécule cible interagit avec les groupements amine immobilisés en surface et reste ensuite insensible à toute variation du milieu extérieur (notamment dans le cas d'immobilisation des brins d'ADN). A titre d'exemple, on peut citer les travaux de Pirrung et al. [9] et ceux de Zhao et al. [10].

Pour notre part, nous avons choisi un agent de couplage de type amine silane, l'aminopropyltriméthoxysilane (APTMS). Malheureusement, la fixation de cette molécule sur la surface n'a pas réussi. En effet, comme nous avons signalé dans le chapitre II, la fonctionnalisation du ZnO par ce type de molécules est très délicate. Nous avons tenté de reproduire les conditions décrites dans la littérature et citées dans ce chapitre mais les résultats ne sont pas satisfaisants. Les films de ZnO sont hétérogènes et les valeurs d'angles de contact mesurées après adsorption de l'APTMS sont très différentes avec un écart type supérieur à 15°.

Nous avons donc envisagé de fonctionnaliser le substrat en une seule étape. Pour cela, il faut faire réagir, dans un solvant adéquat, la fonction carboxylique du (carboxycyclopentadienyl)cyclopentadienyl de fer sur la fonction amine de l'APTMS pour former la liaison amide. La molécule ainsi synthétisée est ensuite mise en solution dans un solvant approprié pour pouvoir la fixer sur un film de ZnO. Mais cette synthèse ne peut aboutir au composé désiré sans l'utilisation d'un carbodiimide. Les carbodiimides sont des composés largement utilisés en synthèse organique. Ils permettent d'activer les fonctions acides de l'acide carboxylique dans des conditions relativement simples pour former une liaison amide. Les différentes étapes de la synthèse sont décrits ci-dessous :

Dans 20 mL de dichlorométhane, on dissout 2 mmol (soit 460mg) d'acide ferrocène carboxylique et 2,2 mmol (soit 420 mg) de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimidehydrochlorure sous ultra-son. On ajoute 2 mmol d'APTMS (aminopropyltriméthoxysilane) au mélange et la solution est agitée pendant 4 heures à la température ambiante. Le dichlorométhane est évaporé et le brut réactionnel est purifié par une chromatographie sur colonne de gel de silice et en utilisant un mélange dichlorométhane/acétone comme éluant (dans le rapport 1/8 v:v). Après élimination du solvant, un solide orange est obtenu avec un rendement de 37%. La structure du produit est vérifiée par RMN du ^1H , ^{13}C et par spectrométrie de masse.

Caractérisation par RMN du ^1H (CDCl_3) : δ 0,65-0,68 (t, $J_{\text{HH}}=7,8$ Hz, 2H, Si- CH_2) ; 1,67-1,70 (q, $J_{\text{HH}}=7,6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ; 3,35- 3,36 (q, $J_{\text{HH}}= 5,5$ Hz, 2H, NCH_2) ; 3,59- 3,6 (s, 9H, O- CH_3) ; 4,16 (s, 5H, c- C_5H_5), 4,28 (s, 2H, c-C- CH-CH-CH-CH), 4,65 (s, 2H, c-C- CH-CH-CH-CH), 6,0(t, $J_{\text{HH}}= 5,3\text{Hz}$, 1H, NH).

Caractérisation par RMN du ^{13}C (CDCl_3) : δ 6,8 (Si- CH_2) ; 23,3 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ; 42,0 (NCH_2) ; 50,9 (O- CH_3) ; 68,3, 69,9, 70,5 (c- C_5H_5 , c-C- CH-CH-CH-CH) ; 76,9 (c-C-(CH) $_5$) ; 170,3 (C=O).

Caractérisation par spectrométrie de masse (ESI+) : $m/z^+ = 391,1$ pour une masse calculée de 391 g/mol.

Le composé obtenu, dérivé du ferrocène, noté dFc tout au long de ce chapitre a été caractérisé par différentes méthodes comme la RMN, la spectrométrie de masse.

VI-3. Analyse électrochimique de la monocouche de ferrocène (dFc)

VI-3-1. Préparation des surfaces modifiées

Toutes les surfaces de ZnO lisses et rugueuses ont été immergées pendant 24 h dans une solution de dFc dans l'éthanol absolu. Une fois retiré de la solution, le film est lavé à l'éthanol absolu pour retirer l'excès de cette molécule puis séché à l'abri de la poussière. La réussite du greffage est vérifiée par électrochimie et électromouillage.

VI-3-2. Caractérisation électrochimique de la couche

Les mesures ont été réalisées avec un potentiostat (Voltalab PGZ 301 Radiometer Analytical) dans une cellule classique à trois électrodes et à température ambiante. L'électrode de travail est constituée d'une surface de SnO_2 recouverte d'un film de ZnO modifié, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) et l'électrode auxiliaire est une électrode de platine. Avant chaque expérience, la solution est désaérée par un barbotage d'argon pendant une demi-heure. Nous avons utilisé la voltampérométrie cyclique (VC) pour caractériser ces surfaces. Cette méthode est adaptée à l'étude de réactions électrochimiques en surface et permet la caractérisation de l'électroactivité d'un film auto-assemblé.

Dans le cas d'une espèce redox adsorbée en monocouche à la surface de l'électrode, le transport de matière de l'espèce redox est négligeable. De plus, pour un système redox rapide et réversible, la vitesse de transfert des électrons n'est pas l'étape limitante du processus électrochimique et la différence de potentiel entre le pic d'oxydation et de réduction ΔE_p tend vers 0.

Dans un premier temps, nous avons comparé la réponse électrochimique d'une électrode de ZnO vierge et d'une électrode de ZnO modifiée par une couche autoassemblée de dFc dans un milieu organique, nous avons choisi un milieu contenant du perchlorate de lithium (LiClO_4 0,1 M) dans le carbonate de propylène (Figure 1).

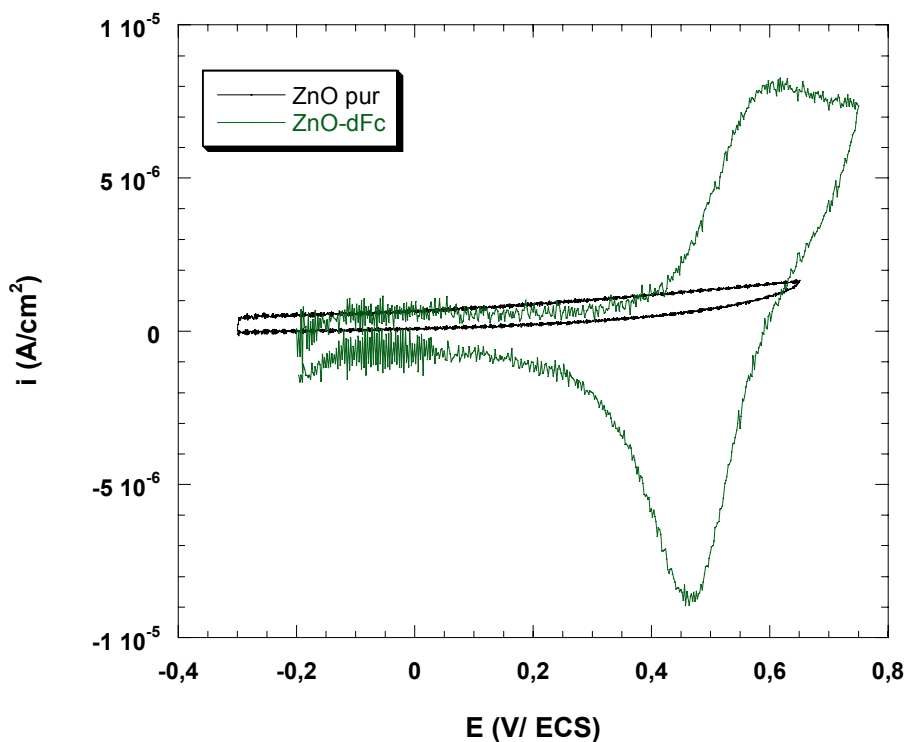


Figure 1 : Voltampérogrammes enregistrés à 100 mV s^{-1} dans une solution de LiClO_4 0,1 M dans le carbonate de propylène sur une surface de ZnO préparée à partir de ZnCl_2 5 mM (en noir) et une surface de ZnO préparée à partir de ZnCl_2 5 mM et modifiée par une couche de dFc (en vert).

En l'absence du dFc adsorbé, nous observons un courant que l'on peut qualifier de capacitif, puisqu'il traduit le comportement électrique de l'interface électrode/électrolyte, où se produit une accumulation de charges de part et d'autre de l'interface, à la manière d'un

condensateur chargé. Une fois la molécule adsorbée, nous observons deux pics : le premier identifié lors du balayage aller est attribué à l'oxydation du dFc. Durant le balayage retour, on remarque une vague de réduction de l'ion ferricinium (dFc^+).

Des balayages successifs montrent une augmentation progressive des vagues anodiques et cathodiques sur tous les films traités. Les voltampérogrammes enregistrés avec des vitesses de balayage (V_b) égales à 10 et 50 mV s^{-1} sur une surface de ZnO lisse modifiée par dFc (Figure 2) montrent que le potentiel apparent du dFc sur cette surface obtenu en calculant la valeur moyenne des deux pics d'oxydation et de réduction est égal à $0,52 \pm 0,04$ V/ECS.

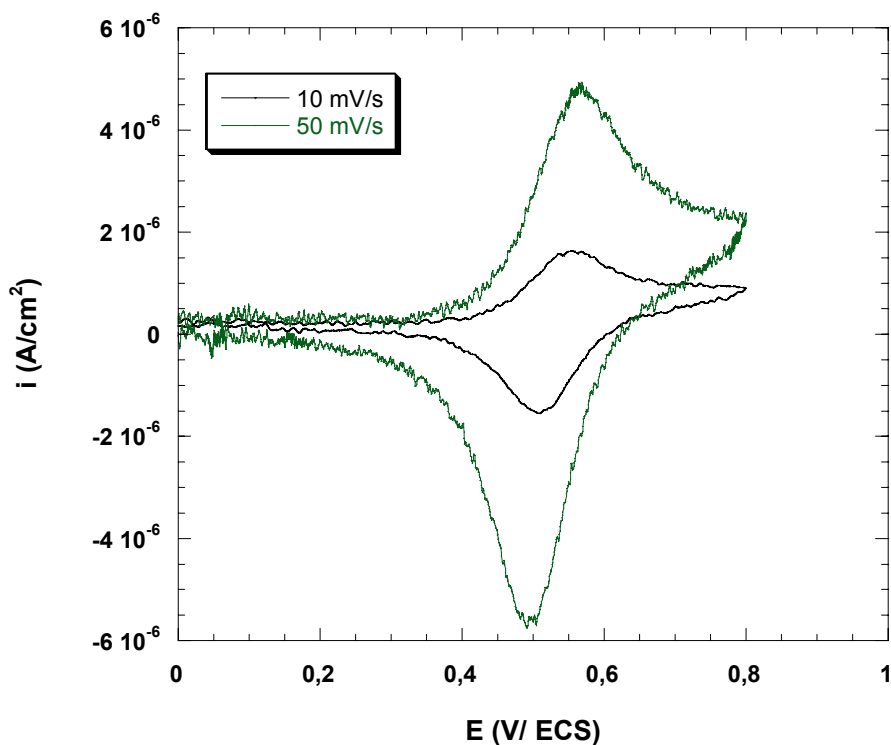


Figure 2 : Voltampérogrammes enregistrés à 10 et 50 mV s^{-1} dans une solution de LiClO_4 0,1 M dans le carbonate de propylène sur une surface de ZnO 5 mM modifiée par une couche de dFc.

L'écart mesuré entre les potentiels des deux pics, d'environ 40 mV sur le voltampérogramme à 10 mV s^{-1} correspond à un transfert rapide des électrons sur ces films. Il est aussi caractéristique d'une certaine irréversibilité du système rédox. En augmentant la vitesse de balayage jusqu'à 50 mV s^{-1} , cet écart atteint une valeur de 70 mV. La largeur à mi-

hauteur est proche de 130 mV pour les deux pics, cette valeur est un peu élevée par rapport à la valeur attendue, égale à 90 mV pour des dérivés du Fc adsorbés sur l'or [11]. Ceci peut être dû à une faible interaction entre les groupements électroactifs liés à la surface.

La même étude a été effectuée sur d'autres morphologies de ZnO comme les nanocolonnes et les nanotiges. La figure 3a montre les deux voltampérogrammes enregistrés à 10 et 25 mV s^{-1} sur les mêmes surfaces. Les pics sont réversibles avec un échange d'un seul électron. Ils révèlent une symétrie des pics avec une très faible variation de potentiel (~ 20 mV), montrant un transfert plus rapide des électrons dans le cas des nanocolonnes rugueuses que dans celui des films lisses et un comportement idéal pour une couche électroactive adsorbée. En effet, le rapport des courants anodiques et cathodiques (I_a/I_c) est alors proche de l'unité. La largeur à mi-hauteur, de l'ordre de 100 mV, est très proche de la valeur attendue (90 mV). Le potentiel apparent est égal à $0,52 \pm 0,07$ V/ECS. Nous avons aussi superposé sur la figure 3b les différentes courbes obtenues sur ces films en balayant entre $50 < V_b < 900$ mV s^{-1} .

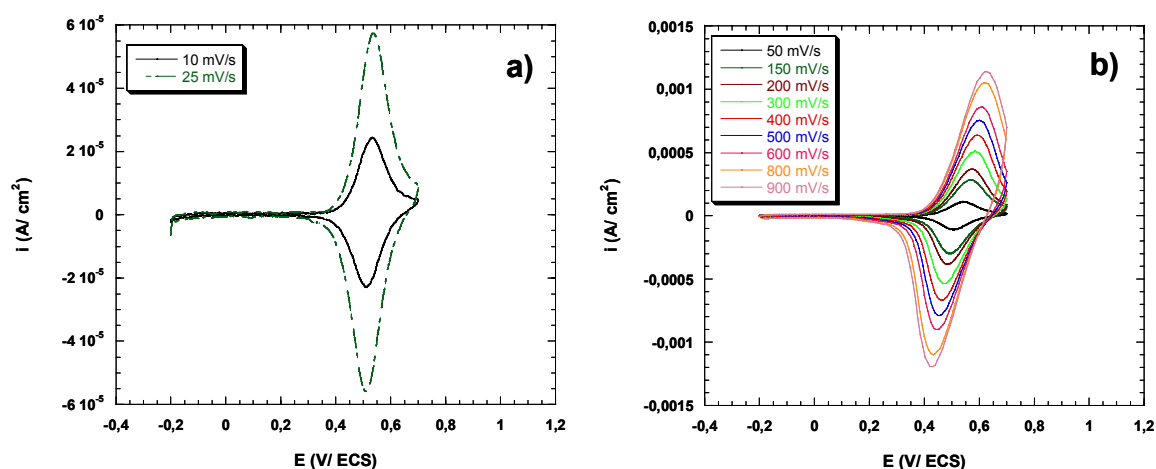


Figure 3 : Voltampérogrammes tracés dans une solution de LiClO_4 0,1 M dans le carbonate de propylène a) à 10 et 25 mV s^{-1} sur une surface de ZnO (0,2 mM) modifiée par dFc b) entre 50 et 900 mV s^{-1} sur la même surface modifiée.

Une bonne linéarité est observée lorsqu'on trace la variation des intensités des pics d'oxydation et de réduction en fonction du V_b (figure 4). Les valeurs des pentes sont très proches. Ceci prouve la présence d'un groupement redox réversible confiné dans ces couches.

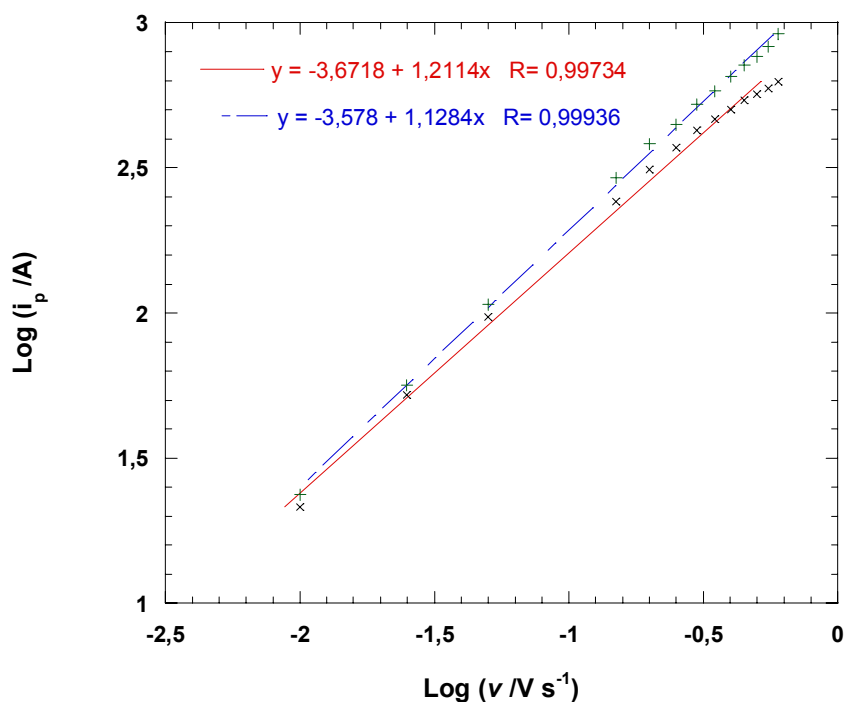


Figure 4 : Log de l'intensité des pics anodique (x) et cathodique (+) en fonction du Log de la vitesse de balayage dans une solution de LiClO₄ 0,1 M dans le carbonate de propylène.

L'étude étendue aux nanotiges montre le même type de comportement du ferrocène adsorbé en surface. La signature électrochimique de ce couple montre un décalage légèrement négatif du potentiel du dFc qui atteint une valeur de $0,50 \pm 0,06$ V/ECS et une largeur de mi-hauteur d'environ 112 mV (Figure 5).

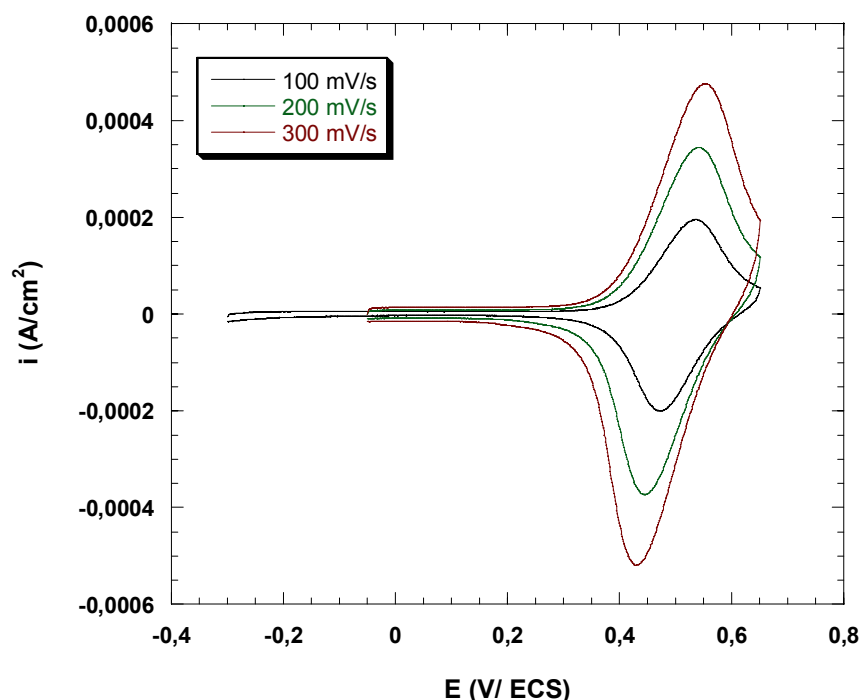


Figure 5 : Voltampérogrammes tracés à 100, 200 et 300 mV s⁻¹ sur une surface de nanotiges de ZnO-dFc dans une solution de LiClO₄ 0,1 M dans le carbonate de propylène.

En solution, le ferrocène s'oxyde sur une surface de platine à un potentiel égal à 0,41 V/ECS. Dans notre cas, on observe un décalage du potentiel normal d'environ 100 mV par rapport à cette valeur. Ceci peut s'expliquer par la stabilisation du dFc sous sa forme réduite favorisée par l'environnement hydrophobe, mais aussi par le fait que la liaison amide joue le rôle d'attracteur d'électrons rendant ainsi difficile le passage des électrons et par la suite l'oxydation du ferrocène. Ces résultats sont très similaires à ceux observés par Chidsey et al. [12] et Fabre et al. [13] qui déterminent un potentiel normal d'environ 0,51 V/ECS pour deux dérivés du ferrocène adsorbés sur un substrat d'or.

Les films redox que nous avons préparés sont stables après 1000 cycles de balayage dans le milieu LiClO₄ + carbonate de propylène. La signature électrochimique du dFc ne change pas même après un mois de stockage de ces surfaces dans un environnement propre.

VI-3-3. Détermination électrochimique du recouvrement de la surface de ZnO par la monocouche de dFc

En mesurant le courant faradique anodique (ou cathodique) et la charge anodique (ou cathodique) et en intégrant la surface du pic correspondant, on peut calculer la quantité d'électricité nécessaire à l'oxydation (ou à la réduction) du dFc et en déduire la quantité de sites rédox électrochimiquement accessibles au transfert d'électrons.

La quantité de charge a été obtenue pour les trois types de surfaces à partir des faibles vitesses de balayage où la symétrie des pics est respectée. Pour les surfaces lisses de ZnO modifié, cette quantité de charge correspond à une concentration surfacique de $2,24 \cdot 10^{-10}$ mol cm⁻², une aire moléculaire de dFc de 74,1 Å² et un taux de recouvrement d'environ 47%. Ces calculs ont été effectués en supposant que la taille d'une molécule de ferrocène est égale à 6,4-6,6 Å, ce qui correspond à une aire moléculaire d'environ 32-35 Å² si on considère que les molécules de ferrocène sont des sphères formant un film ordonné et dense sur une surface considérée parfaitement plane [12,13]. Cette concentration surfacique est très proche des valeurs rapportées dans la littérature, ainsi dans le cas de l'adsorption d'un vinylferrocène sur une surface de silicium, on trouve $2,40 \cdot 10^{-10}$ mol cm⁻² [14].

Pour les nanocolonnes modifiées, la concentration surfacique augmente pour atteindre $2,96 \cdot 10^{-9}$ mol cm⁻² et une aire moléculaire égale à 5,6 Å². Ces valeurs sont très proches de celles observées en considérant les nanotiges $3,00 \cdot 10^{-9}$ mol cm⁻² et 5,5 Å². Il faut bien noter que ces valeurs calculées ne tiennent pas compte de la rugosité totale de la surface. Le ferrocène peut aussi se fixer sur les faces latérales et dans ce cas le taux de rugosité doit être calculé et pris en considération lors de ces mesures de façon à normaliser les résultats obtenus.

Le taux de rugosité de la surface est défini comme étant le rapport entre l'aire réelle et l'aire géométrique de l'électrode selon l'équation suivante :

$$\tau_{\text{rugosité}} = A_{\text{réelle}} / A_{\text{géométrique}} \quad (1)$$

L'aire réelle est déterminée à partir de la quantité de charge calculée dans le cas de l'adsorption du dFc sur une surface rugueuse de ZnO modifié et l'aire géométrique à partir de celle calculée pour une surface lisse modifiée. On calcule ainsi un taux de rugosité respectivement égal à 13,2 et 13,4 pour les nanocolonnes et les nanotiges. Si on corrige la valeur de l'aire moléculaire par la rugosité, on retrouve des valeurs égales à 74 Å² et 73,7 Å² très proches de la valeur observée sur les supports lisses.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à coupler l'électrochimie à la mesure d'angle de contact et cela à l'aide de la technique d'électromouillage qui consiste à mesurer les variations de l'angle de contact en fonction du potentiel électrique appliqué à la goutte de liquide.

VI-4. Mesures d'électromouillage sur la monocouche de ferrocène dFc

Un contrôle électrique de l'interface solide-liquide par application d'un potentiel génère des forces électriques qui modifient la mouillabilité de la surface. Ce phénomène est appelé **électromouillage**. La nécessité de travailler avec des volumes de liquide très réduit (surtout dans le domaine de la microfluidique) a motivé les chercheurs à avancer dans ce domaine [15].

Récemment Zhu et al. [16] ont publié un travail sur la modification de l'hydrophobicité de surfaces formées par des nanotubes de carbone en appliquant un potentiel à une goutte posée sur ces surfaces. Les valeurs d'angles de contact diminuent au fur et à mesure de l'augmentation du potentiel électrique appliqué. Dans de nombreuses études, le potentiel appliqué pour réduire la tension interfaciale solide-liquide est supérieur à 5 V. McHale et al. [17,18] ont étudié l'effet de l'application d'un potentiel électrique sur des surfaces superhydrophobes. Ils montrent que la valeur de l'angle de contact diminue quand le potentiel appliqué à la surface augmente. Le passage d'une surface de type Cassie Baxter où la goutte est presque sphérique à une surface de type Wenzel où le liquide remplit la surface rugueuse est alors observé. On trouve aussi d'autres travaux dans ce domaine comme ceux publiés par Lin et al. [19].

A ce jour, il n'existe pas de travaux dans la littérature qui concernent l'électromouillage de surfaces de ZnO. Afin de suivre l'oxydation du ferrocène à l'interface, nous avons décidé d'étudier l'évolution de l'angle de contact d'une goutte de solution aqueuse sur la surface modifiée par adsorption du dFc. Pour cela, nous avons fabriqué au laboratoire un dispositif qui sera décrit dans le paragraphe suivant. Cette étude décrite dans la dernière partie de ce mémoire n'est pas complète et nécessite des tests complémentaires pour aboutir à des conclusions fiables.

VI-4-1. Dispositif expérimental d'électromouillage

Le potentiel imposé à la goutte est assuré par l'intermédiaire d'une seringue remplie d'électrolyte support (KCl 1M) et maintenue dans la goutte grâce à une aiguille (figure 6). Le film de ZnO modifié par dFc constitue l'électrode de travail. Son potentiel, imposé à l'aide d'un potentiostat, est repéré par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl. L'angle de contact est mesuré pour chaque valeur du potentiel. Le dispositif est placé dans une chambre thermostatée à 25°C pour minimiser l'évaporation de la goutte.

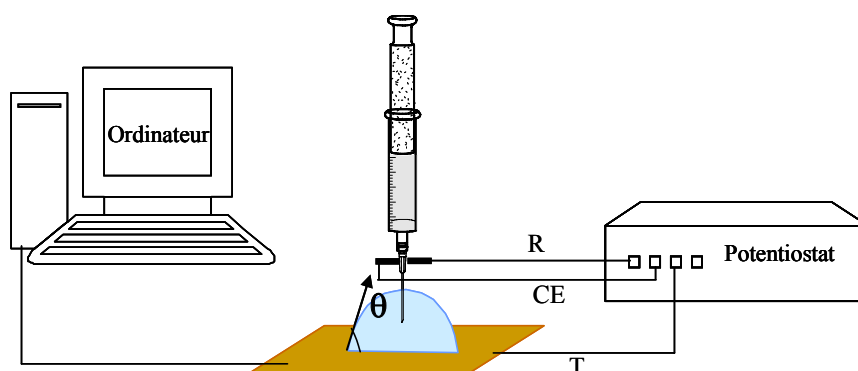


Figure 6 : Dispositif fabriqué au laboratoire et piloté par un ordinateur et un potentiostat : une seringue remplie de KCl 1 M au contact d'une goutte déposée sur une surface de ZnO modifiée par dFc.

La stabilité du potentiel de l'électrode de référence est vérifiée avant et après chaque série de mesures. Elle varie entre -13 mV et -16 mV/ECS.

VI-4-2. Mesures d'angles de contact en fonction du potentiel appliqué

Des mesures d'angles de contact statiques sont réalisées sur les surfaces modifiées avant imposition du potentiel. Dans le tableau 1, nous avons regroupé les valeurs d'angles de contact obtenues sur les différentes morphologies de ZnO modifiées. Les mesures d'électromouillage nécessitent que le volume de la goutte soit suffisamment grand (environ 5 μ L) pour que la goutte ait toujours la forme d'une calotte sphérique d'autant plus que la seringue doit rester en contact avec cette goutte tout au long des mesures.

Type de surface	$\theta \pm 5^\circ$
ZnO lisse	96
Nanocolonnes de ZnO	110
Nanotiges de ZnO	126

Tableau 1 : Valeurs d'angles de contact statiques mesurés sur les différentes morphologies de ZnO. Volume de la goutte = 5 μ L.

L'électrolyte support étant le KCl, nous avons tout d'abord caractérisé le système redox par électrochimie dans ce milieu. La figure 7 montre le voltampérogramme tracé dans ce milieu pour une surface de ZnO modifiée. On peut distinguer nettement les deux pics d'oxydation et de réduction du ferrocène. Ainsi caractérisées, ces surfaces peuvent être maintenant utilisées pour réaliser les expériences d'électromouillage.

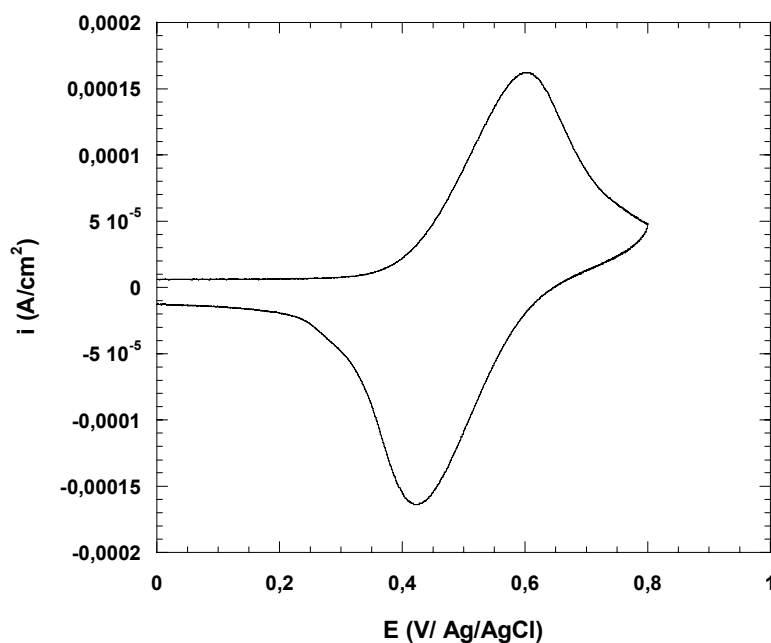


Figure 7 : Voltampérogramme enregistré à 100 mV s^{-1} dans un milieu KCl 1M sur une électrode constituée de nanotiges de ZnO modifiée par dFc. Electrode de référence : Ag/AgCl, Contre-électrode : Platine.

Ces expériences sont assez délicates, une attention particulière doit être accordée à l'évaporation de la goutte durant les expériences pour éviter toute modification de la valeur d'angle de contact. Cette valeur est mesurée pour chaque potentiel appliqué. Plusieurs séries de mesures ont été réalisées. Chaque série concerne l'étude du comportement d'au moins cinq

gouttes déposées sur la surface. On observe une diminution de θ (figure 8) lorsque le potentiel appliqué au support augmente. L'oxydation du ferrocène en ferricinium fait apparaître à la surface du support des charges diminuant ainsi la valeur de l'angle de contact.

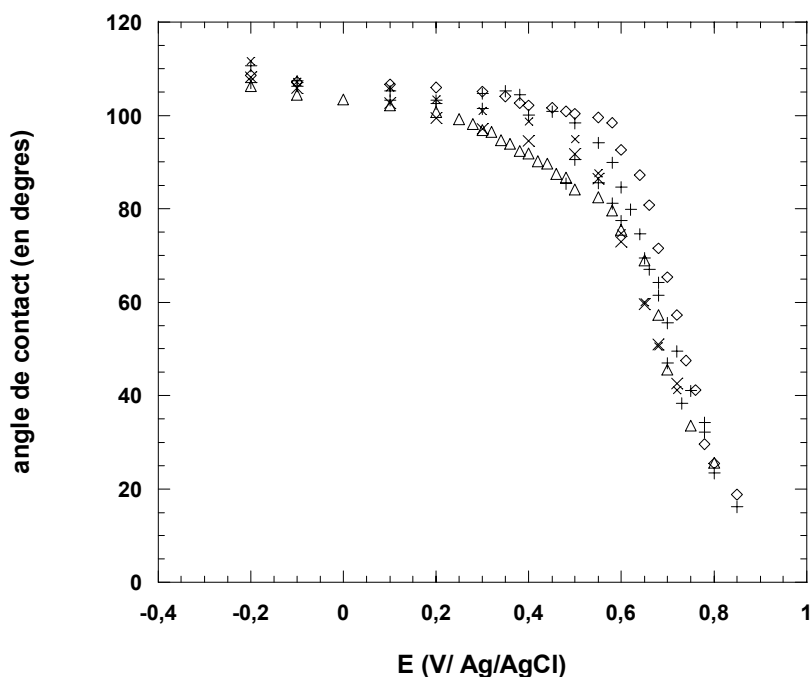


Figure 8 : Variations de l'angle de contact en fonction du potentiel électrique. Ces séries de mesures d'électromouillage sont effectuées sur une surface de nanocolonnes de ZnO modifiées par dFc.

D'une série à l'autre, les valeurs d'angles de contact observés ne sont pas parfaitement reproductibles, et cela essentiellement dans le domaine de potentiel compris entre 0,4 et 0,8 V. On observe un léger décalage qui peut être dû à la variation du volume initial de la goutte lors de sa formation sur la surface modifiée. Ce phénomène peut aussi avoir pour origine le fait que la seringue est maintenue dans la goutte ce qui peut la déformer légèrement. Après avoir été stockées pour 24h, ces surfaces présentent un comportement réversible, l'angle de contact mesuré est $> 100^\circ$

Pour pouvoir conclure sur ces travaux, il faudrait préparer et caractériser d'autres surfaces. Cette même étude devrait être aussi réalisée sur des surfaces de ZnO lisses et rugueuses (nanotiges), mais comme je l'ai mentionné au début de cette partie, je n'ai pu réaliser que quelques expériences sur des nanocolonnes de ZnO modifiées par dFc.

VI- 5. Conclusion

Cette partie présente une étude préliminaire sur la fonctionnalisation des différentes morphologies des films de ZnO par un dérivé à base d'une unité rédox, le ferrocène. Les couches adsorbées sont caractérisées par électrochimie, ce qui nous a permis de déterminer différents paramètres comme le potentiel normal et le taux de recouvrement. Cette étude a montré un comportement proche de l'idéal des différentes caractéristiques électrochimiques comme par exemple la largeur à mi-hauteur des pics obtenus et une réversibilité des pics d'oxydation et de réduction. Nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature. Néanmoins, d'autres paramètres restent à préciser comme par exemple l'effet de la concentration du ferrocène en solution, le choix du solvant le plus approprié, l'effet du temps d'immersion des électrodes dans la solution de ferrocène. Tous ces paramètres doivent être optimisés pour obtenir l'assemblage le plus couvrant et performant. Des études cinétiques doivent aussi être réalisées.

Ce chapitre est une ouverture vers des domaines d'applications des films de ZnO différents de ceux qu'on trouve classiquement cités dans la littérature. Ces récepteurs électroactifs sont de bons candidats pour le développement de nouveaux capteurs électrochimiques, via leur immobilisation sous la forme d'une couche sensible à la surface d'une électrode. Les SAMs à base de ferrocène sont largement employés comme modèles pour les surfaces biologiques et comme transducteurs ampérométriques. Ces récepteurs rédox dérivés du ferrocène ont de nombreuses applications dans l'optoélectronique, la détection d'espèces chimiques, biologiques, cations ou de métaux alcalins, alcalino-terreux et de transition, ainsi que d'anions inorganiques ou comme membranes permselectives vis-à-vis d'une espèce particulière. Ils peuvent avoir de nombreuses applications en microfluidique.

Pour toutes ces nouvelles applications, je peux affirmer que cette dernière partie de ma thèse apporte des informations utiles, toutefois d'autres expériences doivent être réalisées pour compléter les résultats présentés ici ainsi que leurs interprétations.

Références

-
- [1] L., Nony ; R., Boisgard ; J.P., Aimé *Biomacromolecules* **2001**, 2, 827.
- [2] L.S., Shlyakhtenko ; A.A., Gall ; A., Filonov ; Z., Cerovac ; A., Lushnikov ; Y.L., Lyubchenko *Ultramicroscopy* **2003**, 97, 279.
- [3] S.J., Oh ; S.J., Cho ; C.O., Kim ; J.W., Park *Langmuir* **2002**, 18, 1764.
- [4] A., Wang ; H., Tang ; T., Cao ; S.O., Salley ; N.G., Simon *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 291, 438.
- [5] Q., Weiping ; X., Bin ; W., Lei ; W., Chunxiao ; Y., Danfeng ; Y., Fang ; Y., Chunwei ; W., Yu *Journal of Colloid and Interface science* **1999**, 214, 16.
- [6] H., Nam ; M., Granier ; B., Boury ; S.Y., Park *Langmuir* **2006**, 22, 7132.
- [7] G.A., Tishchenko ; J., Brus ; J., Dybal ; M., Pekárek ; Z., Sedláková ; M., Bleha ; Z., Bastl *Langmuir* **2006**, 22, 3633.
- [8] A., Peramo ; A., Albritton ; G., Matthews *Langmuir* **2006**, 22, 3228.
- [9] M.C., Pirrung *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41, 1276.
- [10] Y.D., Zhao ; D.W., Pang ; S., Hu ; Z.L., Wang ; J.K., Cheng ; H.P., Dai *Talanta* **1999**, 49, 751.
- [11] A.J., Bard ; L.R., Faulkner *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*; Wiley: New York, NY, **1980**; p. 522.
- [12] C.E.D., Chidsey ; C.R., Bertozzi ; T.M., Putvinski ; A.M., Mujisce *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4301.
- [13] B., Fabre ; F., Hauquier *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6848.
- [14] K.M., Roth ; A.a., Yasseri ; Z., Liu ; R.B., Dabke ; V., Malinovskii *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 505. E.A., Dalchiele ; A., Aurora ; G., Bernardini ; F., Cattaruzza ; A., Flamini ; P., Pallavicini ; R., Zaroni ; F. Decker *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 579, 133.
- [15] F., Mugele ; J.Ch., Baret *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, 17, R705.
- [16] L., Zhu ; J., Xu ; Y., Xiu ; Y., Sun ; D.W., Hess ; C.P., Woung *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15945
- [17] G., McHale ; D.L., Herbertson ; S.J., Shirtcliffe ; M.I., Newton *Langmuir* **2007**, 23, 918.
- [18] D.L., Herbertson ; C.R., Evans ; N.J., Shirtcliffe ; G., McHale ; M.I., Newton *Sensors and Actuators A* **2006**, 130-131, 189.
- [19] J.L., Lin ; G.B., Lee ; Y.H., Chang ; K.Y., Lien *Langmuir* **2006**, 22, 484.

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse concernait essentiellement l'étude de la réactivité de surface par mesures d'angles de contact. C'est dans ce but que nous avons étudié les propriétés acido-basiques de surface d'un polymère dans lequel nous avons incorporé un acide gras. Bien que ces surfaces ne puissent pas être géométriquement contrôlées à l'échelle microscopique, nous avons montré qu'il était possible d'amplifier considérablement la non-mouillabilité des films par ajout, dans le polymère, de quantités variables d'aérosil («billes» de silice). A partir d'un modèle thermodynamique simple, nous avons pu déterminer des constantes d'acidité sur les différents types de surfaces préparées lisses et « rugueuses ». La morphologie du système joue un rôle important au niveau de ses propriétés physicochimiques et notamment de sa réactivité.

Actuellement, nous assistons à des avancées considérables sur le plan des techniques permettant de concevoir des matériaux dont la morphologie à l'échelle nanométrique est de mieux en mieux maîtrisée. Les surfaces de ces matériaux sont non seulement augmentées mais leur réactivité est amplifiée voire modifiée. Afin de pouvoir étudier l'influence de la morphologie sur la réactivité de surface, nous nous sommes intéressés aux surfaces d'oxyde de zinc (ZnO). Ces oxydes sont étudiés depuis une dizaine d'années au laboratoire et développés par l'équipe films et interfaces (D. Lincot et T. Pauporté). Nous nous sommes appuyés sur leur expertise pour mener à bien nos objectifs. Le ZnO est au cœur d'un grand nombre d'études comme on peut le constater au vu de l'impressionnante bibliographie sur le sujet. L'intérêt pour cet oxyde est essentiellement lié à ses nombreuses applications dans les cellules solaires et photovoltaïques.

Ce travail a nécessité la synthèse de plus de deux cents échantillons afin de tester la reproductibilité et la fiabilité des mesures. Ainsi, des films de ZnO de morphologie différente allant des films denses et lisses à des surfaces très rugueuses comme les nanocolonnes et les nanotiges ont été synthétisés par électrodépôt. La concentration du bain de synthèse semble être un des paramètres clé permettant de déterminer la morphologie des films. Des films hybrides organiques/inorganiques ont pu être préparés en ajoutant au bain des colorants ou des tensioactifs anioniques. La mouillabilité de ces films a été caractérisée en mesurant l'angle de contact de l'eau sur ces surfaces. Le caractère hydrophile ou légèrement hydrophobe semble être dominant pour la plupart des films de ZnO synthétisés sauf dans le cas des nanocolonnes ou des nanotiges où la rugosité de ces surfaces amplifie leur mouillabilité.

Il est connu que la mouillabilité d'une surface peut être aisément modifiable en la fonctionnalisant par des molécules organiques. Ces molécules à faible énergie de surface augmentent la valeur d'angle de contact qui peut tendre parfois vers des valeurs $> 170^\circ$. L'usage des molécules siliciées largement utilisées comme l'octadécylsilane est toxique et cher comme nous avons détaillé dans ce mémoire. D'autres molécules moins chères, non toxiques et plus répandues dans la nature se sont avérées plus efficaces. Ces molécules sont les acides gras comme l'acide stéarique qui dans le cas de nanocolonnes conduit à un angle de contact de 167° . Une étude comparative entre l'acide stéarique et d'autres acides de même longueur de chaîne mais isomères de position comme les acides élaïdique et oléique montrent une diminution de l'angle de contact jusqu'à une valeur de 140° . Cet effet est essentiellement dû au mode d'adsorption des acides sur le ZnO ainsi qu'à l'orientation des chaînes alkyles en surface.

Un résultat très intéressant et unique a été obtenu en modifiant les nanotiges de ZnO par l'acide stéarique. Les nanostructures de ZnO que j'ai préparées, et notamment les nanotiges, ressemblent, de par leur morphologie, à ce que l'on peut observer dans la nature (feuille de lotus). Cependant, contrairement aux feuilles de lotus, les films nanostructurés de ZnO ne sont pas superhydrophobes. Si l'on regarde de plus près les feuilles de lotus, on constate qu'elles sont constituées de nanofils recouverts de cire. Par biomimétisme et en déposant par auto-assemblage des molécules hydrophobes comme l'acide stéarique, des surfaces superhydrophobes avec un angle de 176° sont obtenues. Cet angle est le plus élevé jamais rapporté sur une surface de ZnO modifiée. Cette méthode peu coûteuse et rapide a permis de stabiliser le ZnO dans des environnements très corrosifs comme des solutions très acides et basiques.

Nous nous sommes enfin intéressés à la réactivité de surface des films nanostructurés de ZnO en y greffant des groupements redox de type ferrocène. Pour cette étude, il a fallu synthétiser la molécule réactive, puis l'adsorber sur les films et enfin caractériser sa présence en surface. Cette caractérisation a été effectuée à partir d'études électrochimiques qui ont permis de déterminer différents paramètres tels que le taux de recouvrement ou le potentiel apparent du couple ferrocène/ferricinium fixé en surface. Dans notre cas, nous avons retrouvé un comportement idéal d'une molécule adsorbée en surface avec toutes les caractéristiques correspondantes. Nous avons envisagé de coupler les techniques électrochimiques aux mesures d'angles de contact. Pour ce faire, nous avons conçu un montage permettant de réaliser des expériences d'électromouillage. La variation de l'angle de contact est suivie en

fonction du potentiel appliqué à la goutte par l'intermédiaire d'une seringue. Ce travail préliminaire a permis de montrer qu'il était tout à fait envisageable d'élaborer simplement des capteurs électrochimiques.

La combinaison de tous les résultats obtenus dans ce travail original (ayant d'ailleurs fait l'objet de cinq publications) s'avère prometteuse quant à l'application des surfaces de ZnO modifiées dans différents secteurs industriels comme par exemple les surfaces superhydrophobes dans l'industrie du verre, dans la protection des métaux mais aussi dans le domaine de la nanobiologie.

Annexes

I-1. Matériels et produits commerciaux utilisés

I-1-1. Références des appareillages utilisés

Distillateur d'eau :

L'eau utilisée a été distillée puis filtrée par un ELGA UHQ II system ($\kappa = 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

Bain thermostaté :

BIOBLOCK POLYSTAT 34

La précision sur la température régulée est de l'ordre du dixième de degré.

Electrode au calomel saturée en KCl :

Radiometer Analytical XR 100

Cette électrode est généralement protégée par un pont d'agar-agar dans du chlorure de potassium (KCl) à la concentration de 2 mol L^{-1} .

Electrode verre haute alcalinité :

INFORLAB CHIMIE

L'électrode de verre est étalonnée par trois tampons commerciaux de pH 4, 7 et 10.

Potentiomètre/ pH-mètre :

TACUSSEL LPH 530T.

Potentiostat:

VOLTALAB Radiometer Analytical L PGZ 301.

I-2. Références des produits chimiques utilisés

Aérosil R812, DEGUSSA

Chlorure de potassium 99,5% ($M = 74,55 \text{ g mol}^{-1}$), MERCK, C.A.S.: 7447-40-7

Chlorure de zinc 98% ($M = 136,28 \text{ g mol}^{-1}$), MERCK, C.A.S.: 7646-85-7

Diméthylchlorosilane 5% dans le toluène ($M = 129,1 \text{ g mol}^{-1}$), SUPELCO

Dodécylsulfate de sodium ($M = 288,38 \text{ g mol}^{-1}$), FLUKA, C.A.S: 151-21-3

Eosine Y 85% KANTO

Fluorure d'ammonium 40% dans l'eau ($M = 37,04 \text{ g mol}^{-1}$), FLUKA, C.A.S.: 12125-01-8

Octadécylsilane 97%, ($M = 284,61 \text{ g mol}^{-1}$), ALDRICH, C.A.S.:18623-11-5

Perchlorate de lithium $\geq 99\%$ ($M = 106,4 \text{ g mol}^{-1}$), FLUKA, C.A.S:7791-03-9

Polychlorure de vinyle ($M = 1500\ 000 \text{ g mol}^{-1}$), JANSEN CHIMICA

Lames de verre, Deckleiser, 22*30 mm

3-aminopropyltriméthoxysilane 97% ($M = 179,29 \text{ g mol}^{-1}$), ALDRICH, C.A.S.: 13822-56-5

N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide $\geq 97\%$ ($M = 155,24 \text{ g mol}^{-1}$), FLUKA, C.A.S.: 1892-57-5

I-2-1. Solvants

Acétone Normapur ($M = 58,08 \text{ g mol}^{-1}$), ACRÔS ORGANICS, C.A.S.: 67-64-1

Dichlorométhane PA, purex ($M = 122,12 \text{ g mol}^{-1}$), SDS, C.A.S.: 75-09-2

Ethanol Absolu $\geq 99,8\%$ ($M = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$), NORMAPUR, C.A.S.: 64-17-5

Méthanol NORMAPUR ($M = 32,04 \text{ g mol}^{-1}$), NORMAPUR, C.A.S.: 200-659-6

Toluène ($M = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$), ACRÔS ORGANICS, C.A.S.: 108-88-3

Tétrahydrofurane ($M = 72,11 \text{ g mol}^{-1}$), ACRÔS ORGANICS, C.A.S.: 109-99-9

I-2-2. Acides

Acide ferrocène carboxylique ($M = 230,05 \text{ g mol}^{-1}$), FLUKA, C.A.S.: 1271-42-7

Acide Chlorhydrique 1N ($M = 36,46 \text{ g mol}^{-1}$), SDS, C.A.S.: 7647.01.0

Acide Elaïdique 96% ($M = 282,47 \text{ g mol}^{-1}$), FLUKA, C.A.S.: 112-79-8

Acide Laurique ($M = 200,32 \text{ g mol}^{-1}$), FLUKA, C.A.S.: 143-07-7

Acide Nitrique 69% ($M = 63,01$), NORMAPUR, C.A.S.: 20425.297

Acide Oleïque $\geq 98\%$ ($M = 282,47 \text{ g mol}^{-1}$), FLUKA, C.A.S.: 112-80-1

Acide Stéarique $\geq 98,5\%$ ($M = 284,4 \text{ g mol}^{-1}$), FLUKA, C.A.S.: 57-11-4

I-2-3. Bases

Hydroxyde de Sodium 1N ($M = 39,99 \text{ g mol}^{-1}$), SDS, C.A.S.: 1310.73.2

II-1. Principe et Mesures d'AFM

Le principe de la microscopie à force atomique trouve ses racines dans le travail de Tabor et Israelachvili [1].

Les interactions instantanées entre les dipôles électrostatiques des atomes et des molécules sont à l'origine des forces de Van der Waals. Ces forces ont un caractère universel car elles interviennent lors de tout phénomène d'interaction atomique ou moléculaire même dans le cas des molécules non polaires. En effet, les fluctuations de densité électronique se manifestent généralement par la création de dipôles instantanés aboutissant à l'existence de ces forces. La détection des forces inter-atomiques peut s'effectuer selon deux modes différents : un mode attractif correspondant à des distances relativement grandes (de quelques nanomètres à quelques dixièmes de nanomètres) et un mode répulsif dans le cas où les distances sont inférieures à la distance d'équilibre. Ce dernier cas sera expérimentalement réalisé en effectuant un contact doux entre les particules en question.

Le principe consiste à balayer la surface de l'objet par un atome unique et détecter l'effet de l'interaction de cet atome avec la surface en terme de force. Ceci est, pour l'instant, impossible à réaliser expérimentalement du fait de la difficulté à manipuler un atome isolé. Prenons le cas d'une pointe placée au voisinage d'un objet. Cette sonde va interagir, par le biais de ses atomes les plus proches de la surface d'un objet, avec les atomes de cet échantillon. On peut alors comprendre que seuls les quelques atomes de l'extrémité de la sonde vont intervenir dans le processus d'interaction avec les atomes de la surface. Ceci est dû au fait que les forces mises en jeu décroissent rapidement quand la distance augmente.

Comme pour tous les microscopes à sonde locale, l'élément essentiel de l'AFM est la pointe. Cette dernière doit être particulièrement fine et sa composition chimique doit lui conférer des propriétés de dureté évidentes. La pointe est montée sur un microlevier qui doit remplir des conditions encore plus drastiques. En effet, il doit avoir à la fois une grande fréquence de résonance et une faible raideur.

Nous avons travaillé en mode *tapping*. Le cantilever oscille en surface d'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (300 kHz) et l'amplitude d'oscillation est choisie suffisamment élevée de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées.

L'image en hauteur représente la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface.

Nous avons caractérisé par AFM les films de PVC lisses et rugueux décrits dans le chapitre I. L'appareil utilisé est le Nanoscope III (SPM Controller).

Ces images AFM montrent que les films de PVC lisses sont très homogènes comme on peut l'observer sur la figure 1a. Une image en 3D est représentée sur la figure 1b. A partir de ces figures, nous avons pu déterminer le facteur de rugosité de la surface égal à 1,05 (1+ SAD ou Surface Area Differential).

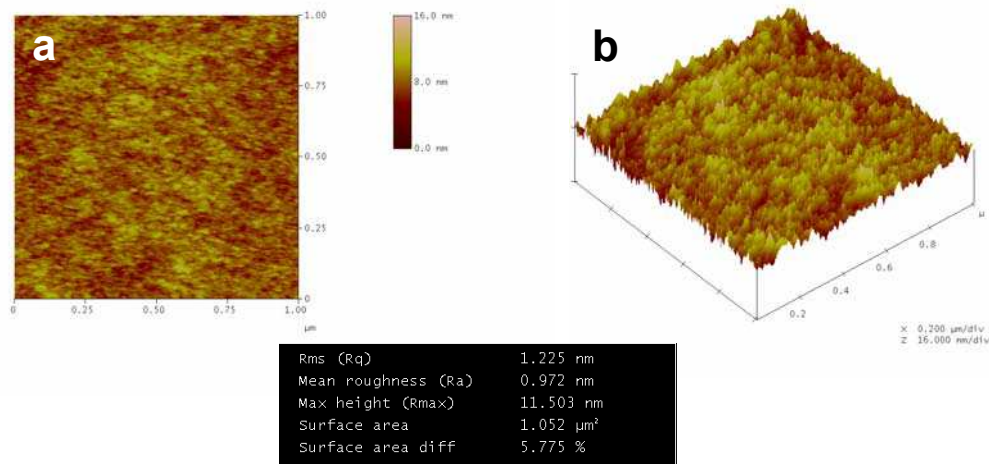


Figure 1 : Images AFM a) topographiques b) en 3D sur un polymère de PVC lisse.

Dans le cas des polymères rugueux (contenant 0,7 g/g d'aérosil), cette rugosité passe à 2,22. On observe des amas d'aérosil de hauteur approximative égale à 150 nm (figure 2a,b)

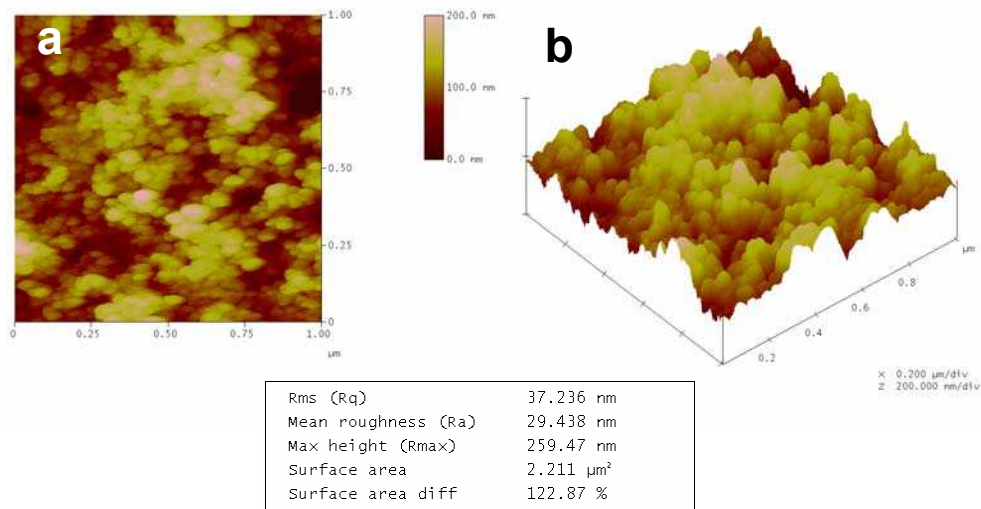


Figure 2 : Images AFM a) topographiques b) en 3D sur un polymère de PVC rugueux.

Les valeurs de rugosité obtenues dans les deux états de surface de ces polymères lisses ou rugueux sont très proches de ce qu'on trouve à partir du modèle thermodynamique décrit dans le chapitre I.

Références

[1] D., Tabor ; R.H.S., Winterton *Proc. Roy. Soc.* **1969**, *A*, 312, 451 ; J.N., Israelachvili ; G., Adam *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1978**, *I* 74, 975 ; J.N., Israelachvili ; D., Tabor *Progress in surface and membrane Science* **1973**, 7, 1.

III-1. Principe et mesures FTIR

Les spectroscopies vibrationnelles constituent des outils tout à fait adaptés à l'étude des surfaces et interfaces. En effet, la mesure du spectre de vibration des molécules adsorbées donne une information sur les interactions intra et intermoléculaire. Ainsi la spectroscopie permet de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques se produisant sur une surface. Lors de ma thèse, les données expérimentales ont été obtenues essentiellement par la technique vibrationnelle, utilisée dans un montage de réflexion en incidence rasante et avec une modulation de la polarisation du rayonnement infrarouge. Pour diverses raisons, la caractérisation des SAMs est principalement effectuée par cette technique. Les progrès réalisés ces dernières années dans la méthodologie et l'instrumentation ont permis aux techniques IR de devenir de vrais outils d'analyses des surfaces et interfaces grâce à la sensibilité des détecteurs IR (MCT essentiellement) et à la grande stabilité des spectromètres à transformée de Fourier (avec alignement dynamique ou système de cube-corner). A cause de la faible quantité de molécules présentes dans une monocouche (de l'ordre de 10^{15} molécules par cm^2) donnant naissance à un signal IR difficilement détectable par transmission, la spectroscopie IR en mode de réflexion à angle rasant peut être utilisée pour résoudre ce problème. Elle donne naissance à un signal sur bruit (S/N) permettant une sensibilité de l'ordre du centième d'une monocouche dans certains cas (CO adsorbé par exemple), lorsque la couche moléculaire est déposée sur un substrat métallique. Cette sensibilité accrue provient de la réflexion de l'onde électromagnétique à une interface entre deux milieux de constantes diélectriques très différentes.

La spectroscopie IR mesure l'énergie des transitions entre les niveaux vibrationnels d'une structure moléculaire organique ou inorganique irradiée par un rayonnement infrarouge. Les absorptions dans l'infrarouge sont reliées aux mouvements des atomes des différents groupes fonctionnels présents dans la structure. Lorsque l'énergie est importante (de l'ordre de quelques milliers de cm^{-1}), les modes sont localisés, même s'ils peuvent être couplés entre eux. Pour des énergies d'absorption plus faibles (quelques centaines de cm^{-1}), les modes peuvent être délocalisés sur toute la structure moléculaire. A cause de leur prédominance et leur sensibilité aux changements structuraux et conformationnels, les modes de vibration C-H sont de bonnes sondes pour obtenir une information sur la structure moléculaire des matériaux analysés.

Pour sonder les différents modes de vibration (ex. les différents modes de vibration des groupes CH₂ et CH₃) d'une monocouche organique, nous avons utilisé le montage en lumière polarisée en incidence rasante et avec modulation de la polarisation (PM-IRRAS), ce qui permet de travailler à l'air libre (pas de purge de l'air ambiant nécessaire) et nous permet de nous affranchir de toute référence sur le substrat avant adsorption. Ce montage permet d'obtenir des gains de sensibilités superficielles pour des films d'épaisseur de 50 nm à la monocouche dans le cas de substrats bons réflecteurs en IR comme les métaux, même recouverts d'une couche mince d'oxyde.

Les spectres infra-rouge ont été effectués sur un spectromètre type Nicolet Nexus FTIR (avec une résolution de 4 cm⁻¹). Les capsules d'IR sont préparées dans du bromure de potassium (séchée préalablement à l'étuve pendant au moins 24h).

Dans le chapitre V, nous avons commenté les résultats obtenus en adsorbant les acides gras sur des supports de ZnO modèles préparés par anodisation. Dans cette annexe, nous allons présenter les résultats obtenus en préparant des capsules IR.

La figure 1 montre les spectres Infra Rouge d'un film de ZnO pur (préparé à partir de ZnCl₂ 5mM) et d'un film de nanotiges de ZnO modifié par ODS 5mM.

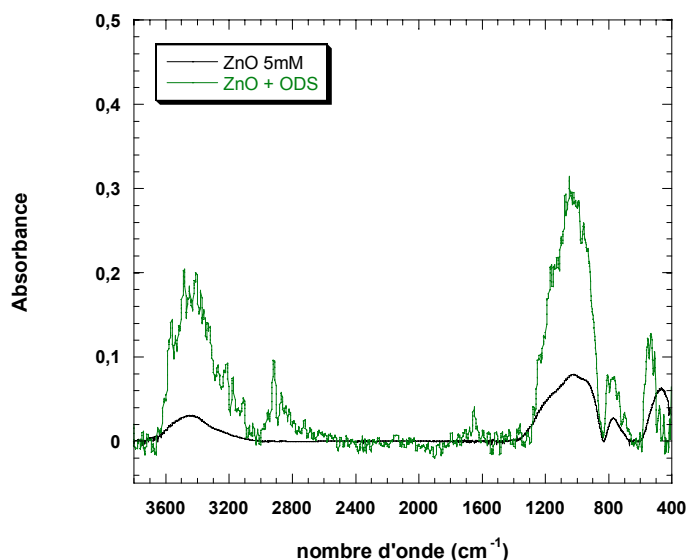


Figure 1 : Spectre FT-IR de la fonctionnalisation d'un film de ZnO formé de nanocolonnes par l'octadécylsilane. Un spectre de référence de ZnO avant adsorption est ajouté pour comparaison.

On distingue sur cette figure le pic de ZnO à 465 cm^{-1} , la liaison Si-O est difficilement détectable due à la présence du pic d'absorption de l'eau qui se situe aux alentours de $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$. Nous observons aussi une grande bande situant à 3400 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des OH. La présence des pics à 2900 cm^{-1} $\nu_a(\text{CH}_3)$ et 2850 cm^{-1} $\nu_a(\text{CH}_2)$ indiquent la fixation de la chaîne aliphatique de l'ODS sur le ZnO.

Les spectres FTIR ont aussi été réalisés sur des films de ZnO formés de nanocolonnes et modifiées par trois types d'acides gras (figure 2). Les attributions des pics sont regroupées dans le tableau ci-dessus (Figure 2b).

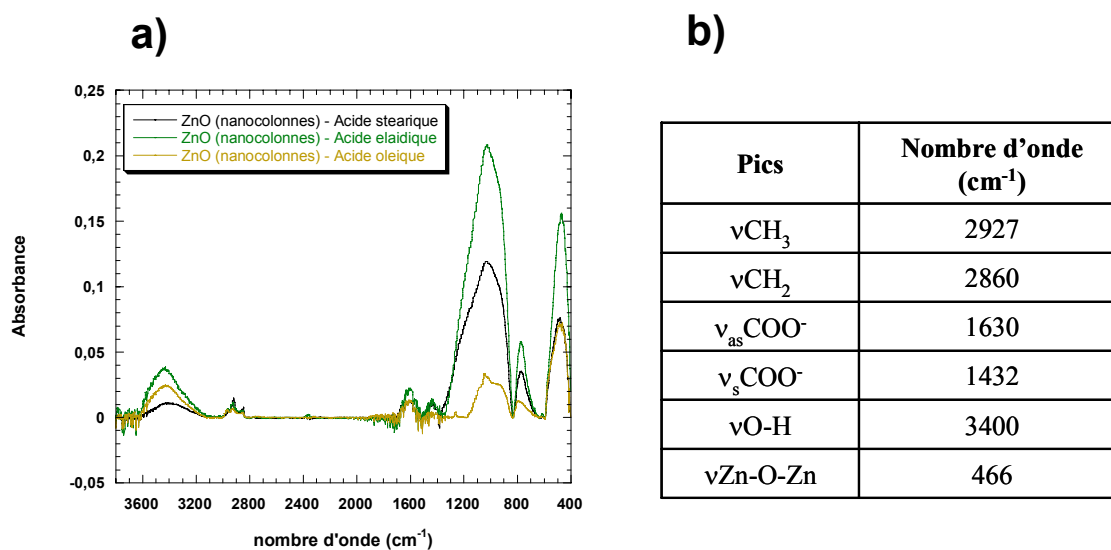


Figure 2 : Spectres FT-IR de l'adsorption des trois acides gras sur des nanocolonnes de ZnO (a) Tableau d'attribution des pics selon leur nombre d'onde (b).

IV-1. Synthèse du N-(3-triméthoxysilyl)-propylferrocène-carboxamide :

Dans 20 mL de dichlorométhane, on dissout 2 mmol (soit 460mg) d'acide ferrocène carboxylique et 2,2 mmol (soit 420 mg) de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimidehydrochlorure sous ultra-son. On ajoute 2 mmol d'APTMS (aminopropyltriméthoxysilane) au mélange et la solution est agitée pendant 4 heures à la température ambiante. Le dichlorométhane est évaporé et le brut réactionnel est purifié par une chromatographie sur colonne de gel de silice et en utilisant un mélange dichlorométhane/acétone comme éluant (dans le rapport 1/8 v :v). Après élimination du solvant, un solide orange est obtenu avec un rendement de 37%. La structure du produit est vérifiée par RMN du ^1H et du ^{13}C .

Caractérisation par RMN du ^1H (CDCl_3) : δ 0,65-0,68 (t, $J_{\text{HH}}=7,8$ Hz, 2H, Si- CH_2) ; 1,67-1,70 (q, $J_{\text{HH}}=7,6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ; 3,35- 3,36 (q, $J_{\text{HH}}= 5,5$ Hz, 2H, NCH_2) ; 3,59- 3,6 (s, 9H, O- CH_3) ; 4,16 (s, 5H, c- C_5H_5), 4,28 (s, 2H, c-C- CH-CH-CH-CH), 4,65 (s, 2H, c-C- CH-CH-CH-CH), 6,0(t, $J_{\text{HH}}= 5,3\text{Hz}$, 1H, NH).

Caractérisation par RMN du ^{13}C (CDCl_3) : δ 6,8 (Si- CH_2) ; 23,3 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ; 42,0 (NCH_2) ; 50,9 (O- CH_3) ; 68,3, 69,9, 70,5 (c- C_5H_5 , c-C- CH-CH-CH-CH) ; 76,9 (c-C-(CH) $_5$) ; 170,3 (C=O).

Caractérisation par spectrométrie de masse (ESI $^+$) : $m/z^+ = 391,1$ pour une masse calculée de 391 g/mol.

Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'étude de la réactivité de surface par mesures d'angles de contact. D'un point de vue fondamental, la description des phénomènes de mouillabilité repose essentiellement sur la compréhension de la nature des interactions entre une surface et un liquide.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'élaboration de surfaces texturées rugueuses. La rugosité étant un paramètre clé qui amplifie la mouillabilité d'une surface.

Dans la première partie, nous avons préparé des polymères formés d'un mélange de polychlorure de vinyle et d'acide laurique. Puis, ces films sont rendus rugueux en y incorporant des billes d'aérosil. Dans les deux cas, nous avons déterminé la valeur de la constante d'acidité et cela à partir d'un modèle thermodynamique simple. Mais, l'inconvénient de ce type de surface réside dans le fait qu'il n'est pas aisé d'en modifier la morphologie ni de la contrôler.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à des matériaux dont la rugosité peut être facilement contrôlée. Pour cela, nous avons choisi l'oxyde de zinc (ZnO). Nous avons opté pour l'électrodépôt comme voie de synthèse. Différentes morphologies de ZnO sont obtenues comme les nanocolonnes et les nanotiges. La mouillabilité de ces films est facilement modifiable en adoptant la voie ascendante et cela en fixant des molécules organiques telles que l'octadécylsilane ou des acides gras. Des mesures d'angles de contact ont été effectuées sur ces couches auto-assemblées et interprétées en fonction de la molécule choisie. Nous avons ainsi réussi à préparer des surfaces superhydrophobes en fonctionnalisant les nanotiges par l'acide stéarique, un angle de contact de 176° est atteint, cette valeur est la plus élevée jamais rapportée sur de l'oxyde de zinc.

L'étude a été étendue sur d'autres molécules notamment à caractère redox contenant un dérivé du ferrocène. Les films de ZnO modifiés sont caractérisés par électrochimie et électromouillage. Cette étude ouvre la porte à de nouvelles applications du ZnO notamment dans le domaine des capteurs électrochimiques et/ou biologiques.

Mots clefs: Mouillabilité, oxyde de zinc, électrodépôt, monocouches auto-assemblées, superhydrophobicité.

Abstract

In this work, we studied the surface reactivity by contact angle measurements. Wettability phenomenon is based on the nature of the interactions between a liquid and a surface.

In our case, we were particularly interested in preparing textured surfaces with different roughness scales. Roughness is a key parameter to increase surface wettability.

Firstly, we have prepared smooth polyvinylchloride polymers acidified with lauric acid. Then, aerosil balls are added to create some roughness on the polymer. In the two cases, acidity constants are calculated from a simple thermodynamic model. Controlling the roughness and the morphology of these polymers remain a main disadvantage that led us to use other materials with easier roughness control like Zinc Oxide (ZnO).

We chose the electrodeposition method to synthesize this oxide. Different morphologies were prepared such like nanorods and nanowires. Wetting measurements are done on all these structures. It is well known that the wettability of ZnO can be modified by applying the bottom-up process. We used self assembled layers (SAMs) of organic molecules like octadecylsilane and fatty acids. The contact angles values are measured on all the samples and they are treated for each type of molecule. We succeeded to prepare superhydrophobic surfaces with the highest contact angle 176° ever obtained on ZnO.

The study was extended and ferrocene probe molecules were used. ZnO modified with these redox SAMs were characterised by cyclic voltammetry and electrowetting. This final part is a preliminary study in the field of ZnO application as an electrochemical and/or biological sensor.

Keywords: wettability, zinc oxide, electrodeposition, self assembled monolayers, superhydrophobicity