



HAL
open science

Etude hydrodynamique des mélanges binaires thermosensibles

Marc Pascual

► **To cite this version:**

Marc Pascual. Etude hydrodynamique des mélanges binaires thermosensibles. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLS009 . tel-03128661

HAL Id: tel-03128661

<https://pastel.hal.science/tel-03128661v1>

Submitted on 2 Feb 2021

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'ESPCI – École supérieure de physique et de chimie
industrielles de la ville de Paris

**Étude hydrodynamique des mélanges binaires
thermosensibles**

Soutenue par

Marc PASCUAL

Le 14 octobre 2020

Ecole doctorale n° 391

**Sciences mécanique,
acoustique, électronique et
robotique**

Spécialité

Mécanique

Composition du jury :

Régis WUNENBURGER Professeur des universités, SU	<i>Président</i>
Anne-Laure BIANCE Directrice de recherche CNRS, ILM Lyon	<i>Rapporteur</i>
Benjamin DOLLET Chargé de recherche CNRS, LiPhy	<i>Rapporteur</i>
José BICO Maître de conférences, ESPCI Paris	<i>Examineur</i>
Jean-Baptiste SALMON Directeur de recherche CNRS, LOF	<i>Examineur</i>
Marie-Caroline JULLIEN Directrice de recherche CNRS, IPR	<i>Directeur de thèse</i>

Liste des symboles

ℓ_B	longueur de Bjerrum
ℓ_{Du}	longueur de Dukhin
η	viscosité dynamique (Pa.s)
γ	tension de surface (liquide-air) ou tension interfaciale (liquide-liquide)
κ	conductivité ionique (S.m^{-1})
λ_D	longueur de Debye
Σ	charge de surface (C.m^{-2})
c_s	concentration en sel (M)
E_N	potentiel de Nernst (V)
G	conductance (S ; siemens)
g	accélération de pesanteur (m.s^{-2})
I_{DO}	courant diffusio-osmotique (A)
LI	liquide ionique
Lut	lutidine
M	concentration molaire (mol.L^{-1})
MoS_2	disulfure de molybdène
SiN	nitride de silicium
T	température ($^{\circ}\text{C}$)
TiO_2	dioxyde de titane
$vol\%$	fraction volumique
$wt\%$	fraction massique
ALD	atomic layer deposition
BNNT	boron-nitride nanotube
CNT	carbon nanotube
DO	diffusio-osmose
LCST	lower critical solution temperature
Pe	nombre de Péclet
Re	nombre de Reynolds
TDMAT	tetrakis(diméthylamino)titanium

Remerciements

Mes premières pensées vont aux membres du MMN, doctorants et post-docs, qui ont dynamisé, dynamité la vie au labo !

Merci à Patrick, Josh et aux membres de Gulliver pour leur bienveillance et leur soutien scientifique, notamment Pierre&Vince.

Merci aux ingénieurs du très précieux plateau technologique de l'IPGG : Guillaume Lafitte et Olivier Lesage. Merci à Nawel Cherkaoui pour l'impression des masques de photolithographie, et son expertise dans la réalisation de pièces micro-usinées. Merci aussi à Elian Martin qui a pris son relai à la micro-usineuse pour le MMN, et dont les talents ne sont plus à prouver. Merci à Bertrand Cinquin pour ses estimés conseils sur la microscopie confocal (et Yass' aussi d'ailleurs!).

Un grand merci à Jane T. Stockmann de m'avoir mis le pied à l'étrier sur la synthèses de Liquides Ioniques, et ses patientes réponses. Merci aussi à toute son équipe de l'ITODYS Paris-Diderot : Frédéric Kanoufi, Catherine Combellas, Jérôme Médard, Mathias Miranda, ainsi que Jean-Marc Noël et Jean-François Lemineur pour leur jovialité.

Merci à Juliette Sirieix-Plenet, Cécile Rizzi et Anne-Laure Rollet du laboratoire PHENIX pour leurs éclairages sur les synthèses de LI.

Merci à Bernard Cabane d'avoir répondu à mes interrogations quant aux microémulsions. Je remercie chaleureusement Daniel Beysens de m'avoir reçu afin de discuter des mélanges binaires et autres expériences de mouillage impliquant la lutidine.

Merci à Joachim Trosseille pour nos échanges sur les mesures par caméra thermique.

Merci à Timothée, Christie, Amine et Anthony, postdocs à Micromégas, pour leur bénévolence et leur humour. Et Timothée encore pour ta relecture minutieuse.

Merci à Yuki Uematsu dont la rigueur de raisonnement et l'enthousiasme poli m'ont marqué. Bon courage à lui pour sa future carrière au Japon.

Merci à Lucie, Léa et l'équipe *microscale affairs* d'organiser ce sympathique séminaire.

Merci à Youcef d'avoir accepté d'injecter les mélanges binaires liquide ionique-eau dans ses expériences, au péril de la bonne tenue de ses cellules.

Je salue Arthur Poquet, avec qui les 3 mois de stage sont passés à toute vitesse. Sa fraîcheur et sa curiosité sont deux qualités qui le porteront loin.

Merci à Lydéric Bocquet pour ses éclairages et encouragements.

Merci à Benjamin Dollet et Anne-Laure Biance d'avoir pris le temps de relire et commenter mon manuscrit, ainsi qu'à José Bico et Jean-Baptiste Salmon pour leurs questions et observations minutieuses. Et un grand merci à Régis Wunenburger d'être venu discuter une journée entière sur l'avancée de notre recherche lors de l'entretien de mi-thèse, puis d'avoir accepté la présidence du jury.

Enfin merci à Marie-Caroline Jullien de m'avoir accompagné pendant ces trois années.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	3
1 Introduction	7
1.1 Motivations	7
1.2 Choix du mélange et caractéristiques physiques	9
2 Séparation du mélange binaire	17
2.1 Cinétique et morphologie de séparation d'un mélange binaire	17
2.2 Dispositifs existants pour la séparation de mélanges biphasiques	21
2.3 Séparation du mélange sous confinement : importance du mouillage	23
2.4 Gradient de confinement et température uniforme	30
2.5 Gradient de température et confinement uniforme	33
2.5.1 Caractérisation expérimentale du dispositif	33
2.5.2 Observation qualitative des motifs de séparation	38
2.5.3 $\Phi_{LI} < 35 \text{ wt}\%$	40
2.5.3.1 Motif de séparation et dynamique	40
2.5.3.2 Mesure du profil de vitesse des gouttelettes $v(r, t)$	46
2.5.3.3 Mesure du profil d'épaisseur du film mouillant $h(r, t)$	54
2.5.3.4 Cinétique d'évolution du motif : $r_c(t)$ et $r_{in}(t)$	59
2.5.4 $35 < \Phi_{LI} < 55 \text{ wt}\%$	64
2.5.4.1 Motif de séparation et dynamique	64
2.5.4.2 Nombre de jets et instabilité de digitation	67
2.5.5 $\Phi_{LI} > 55 \text{ wt}\%$	70
2.5.6 Généralisation au mélange eau/lutidine	74
3 Nanofluidique et courants diffusio-osmotiques	81
3.1 Transport sous confinement nanométrique	82
3.1.1 Nanotubes et nanopores : longueurs d'intérêt	82
3.1.2 Conduction dans un nanopore	86
3.1.3 Charge de surface et courant diffusio-osmotique	88
3.2 Mesures de conductance des nanopores et des courants DO	92
3.2.1 Dispositif de mesure	92
3.2.2 Matériaux et leur charge surfacique	94
3.2.3 I_{DO} mesurés avec la dopamine et le TiO_2	98
3.3 Mesures avec les mélanges binaires eau - liquide ionique	102
3.3.1 Dans un nanopore	103
3.3.2 Dans une membrane multipores	105

3.4	Transport et transition de phase du mélange binaire eau - liquide ionique confiné dans un pore	107
A	Annexes	113
A.1	Observations diverses sur la séparation à $\Phi_{LI} < 35wt\%$	113
A.2	Observations sur les jets Marangoni lorsque $35wt\% < \Phi_{LI} < 55wt\%$	119
A.3	Projet de "thermopatterning" mené au MMN	122
	Bibliographie	133

Collaborations

Jane T. Stockmann m'a initié aux subtilités de manipulation des liquides ioniques. Ses enseignements m'ont épargné nombre d'égarements.

Donatien Mottin a effectué le travail de recherche bibliographique quant à l'état de l'art des dispositifs de séparation micro et macro-fluidique, dans le cadre de son rapport biblio de master 2 Microfluidique. Merci à lui pour son sérieux et la qualité du manuscrit rendu.

Arthur Poquet m'a assisté sur les expériences de séparation sous confinement dans un gradient de température. Son autonomie expérimentale et son initiation rapide au traitement des images furent sources d'avancées décisives dans les premiers temps du projet.

Alexandre Vilquin m'a épaulé avec la prise en main de l'algorithme de PIV pour la mesure de vitesse des gouttelettes, ainsi que sur l'analyse de ces données.

Yuki Uematsu m'a aidé et guidé sur le projet de mélange binaire confiné dans un nanopore.

Les travaux nanofluidiques ont été réalisés au sein du laboratoire *Micromégas* mené par Lydéric Bocquet.

INTRODUCTION

1.1 Motivations

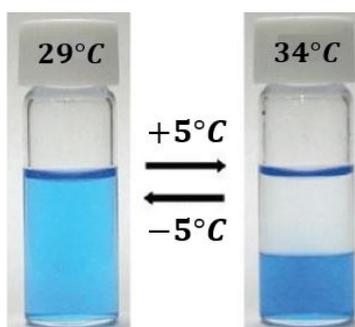


FIGURE 1.1 – Transition de phase d'un mélange binaire thermosensible. Un colorant bleu est ajouté au mélange, il se concentre ici spécifiquement dans la phase la plus dense qui est riche en LI. Adapté de [1].

Nous désignons par mélange binaire un fluide constitué de deux espèces pures ne réagissant pas chimiquement entre elles. Ce mélange est homogène quand les deux espèces sont totalement miscibles (comme l'eau et l'éthanol par exemple), il est biphasique si la miscibilité est partielle (eau et huile). Pour de nombreux mélanges, la température est un paramètre de contrôle de cette miscibilité : ils peuvent passer subitement d'un état biphasique à un état homogène suite à une hausse ou une baisse de température.

La figure 1.1 montre les deux états d'équilibre possibles d'un mélange binaire, homogène à 29°C et séparé à 34°C. Sa température de séparation de phase se trouve autour de 30°C. Ici l'échauffement provoque une démixtion, c'est un système LCST : "lower critical solution temperature", par opposition aux UCST qui se séparent en refroidissant (c'est d'ailleurs le cas le plus répandu). Les mélanges binaires LCST ont souvent en commun la présence

de liaisons hydrogènes intra et inter-moléculaires, que l'agitation thermique "réarrange" au passage de la température de transition.

Les phénomènes de séparation de phase ont été vastement étudiés dans les domaines de la métallurgie ou des copolymères, mais nous nous limitons ici à une digression autour des mélanges strictement liquides. Ces liquides binaires thermosensibles ont inspiré de nombreuses applications comme la récupération spécifique de métaux et terres rares [2, 3], l'extraction et la stabilisation de protéines [4, 5] ou encore la désalinisation d'eau salée [6, 7, 8]. La figure 1.2 en expose deux variantes.

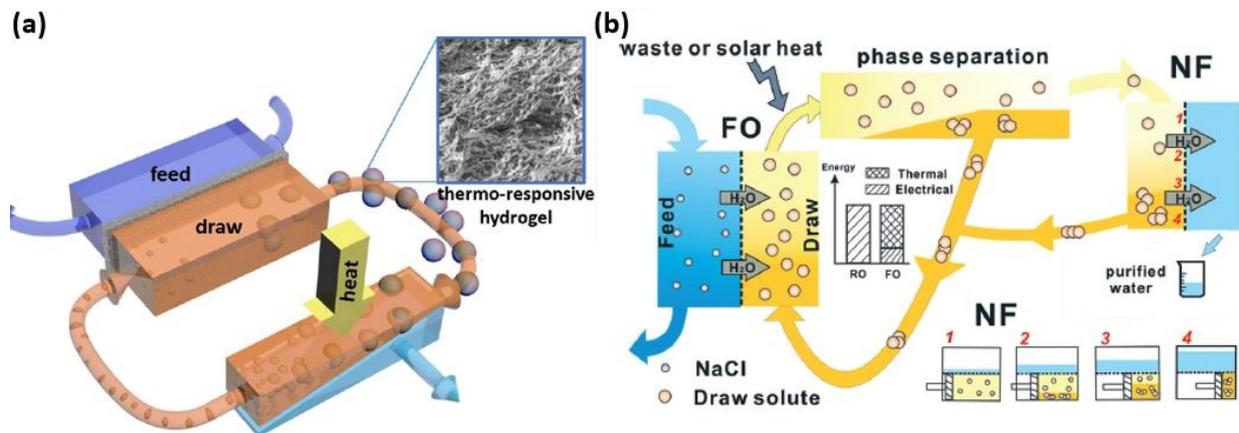


FIGURE 1.2 – (a) & (b) Dispositifs de récupération d'eau douce à partir d'eau salée. Une membrane semi-perméable sépare le réservoir d'eau salée ("feed") de celui d'une solution plus concentrée en soluté ("draw"). La solution "draw" draîne l'eau par osmose direct. Ce liquide thermosensible est ensuite monté en température (grâce aux chaleurs résiduelles collectées) afin d'obtenir la séparation de phase. Il en résulte une phase concentrée en soluté qui est réinjectée dans la boucle et une phase riche en eau douce. Toutefois, comme précisé en (b), cette phase riche en eau contient encore une fraction de soluté et une étape de filtration supplémentaire (NF = nanofiltration) s'impose pour récupérer une eau purifiée [6, 7].

Ces systèmes fonctionnent en boucle fermée pour ce qui est de la partie exploitant le mélange binaire *eau – liquide ionique*, par soucis d'économie. Cette régénération de la solution concentrée en LI est rendu possible par la réversibilité de la transition de phase du système, puis par la séparation sélective des deux phases (celle riche en eau et celle riche en LI). Il est donc important de bien connaître les propriétés hydrodynamiques du liquide binaire circulant dans le dispositif, notamment au voisinage de la courbe de séparation de phase. De plus les propriétés de transport des liquides ioniques aux interfaces et sous confinement présentent une grande richesse de comportements [9, 10, 11].

C'est dans ce contexte que mes travaux de thèse se situent. Plus précisément, je me suis intéressé à deux configurations faisant intervenir les écoulements à deux échelles différentes :

- la séparation de phase dans un système microfluidique,

— la diffusio-osmose dans un système nanofluidique.

Ces deux configurations font intervenir des concepts très différents. Dans un souci de clarté ce manuscrit contient deux chapitres associés à chacune des configurations. L'état de l'art est explicité en introduction de chacun des chapitres. Ce chapitre introductif permettant de situer le contexte de nos travaux se poursuit par la description des liquides binaires utilisés durant ma thèse, communs aux deux chapitres principaux.

1.2 Choix du mélange et caractéristiques physiques

Dans le choix du mélange à adopter nous avons privilégié les couples *eau* – *LI* dont le liquide ionique était disponible commercialement ou relativement simple à synthétiser. Cette dernière condition allant de paire avec une autre : l'abondance (relative) de données physico-chimiques sur le LI dans la littérature, afin d'être assuré d'obtenir le bon composé.

La sous-famille des LI comprenant un cation phosphonium (atome de phosphore formant quatre liaisons covalentes) satisfait ces critères, de plus les températures de séparation de leurs mélanges couvrent la gamme 5°C - 75°C (suivant le caractère plus ou moins hydrophobe du couple cation-anion) [1, 12]. Les anions et cations utilisés sont dessinés en figure 1.3, leurs abréviations sont précisées en légende.

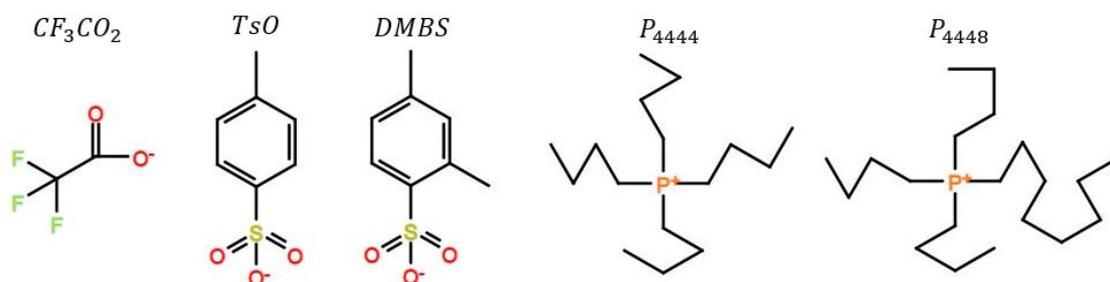


FIGURE 1.3 – Anions et cations faisant partie des couples de liquides ioniques synthétisés. CF_3CO_2 : trifluoroacetate. TsO : tosylate. $DMBS$: diméthylbenzènesulfonate. P_{4444} : tetrabutylphosphonium. P_{4448} : tributyl-octylphosphonium.

Les courbes de séparation de phase des mélanges eau - liquides ioniques sont tracées en figure 1.4. Ils sont de type LCST (Lower Critical Solution Temperature) : la démixtion survient lorsqu'on chauffe le mélange. Ces données sont issues de la littérature [12]. Un bon moyen de tester la pureté du LI obtenu après synthèse, outre les techniques de RMN ou de spectrographie de masse, reste de comparer la température de transition de phase du mélange binaire à celle de ce graphe. A partir de 0.001 à 0.01 M, la présence de bromures, chlorures ou sulfates abaisse significativement la température de séparation (-1 à -10°C). Notons aussi que pour un même cation P_{4444} , l'hydrophilicité croissante de l'anion associé entraîne une élévation de la courbe de séparation, *i.e.* plus le LI apprécie l'eau, moins il est

facile de l'en séparer et plus il faut chauffer. Le couple $P_{4448}Br$ est ici le plus hydrophobe. Nous avons synthétisé ces quatre LI.

Par simplicité, nous employons majoritairement l'unité de fraction massique " $wt\%$ " pour quantifier la composition du mélange. Lors de sa préparation, il nous est plus simple et plus précis de peser les deux constituants. Nous écrivons la concentration en mole par litre " M " et la fraction volumique " $vol\%$ " (peu utilisée ici en pratique).

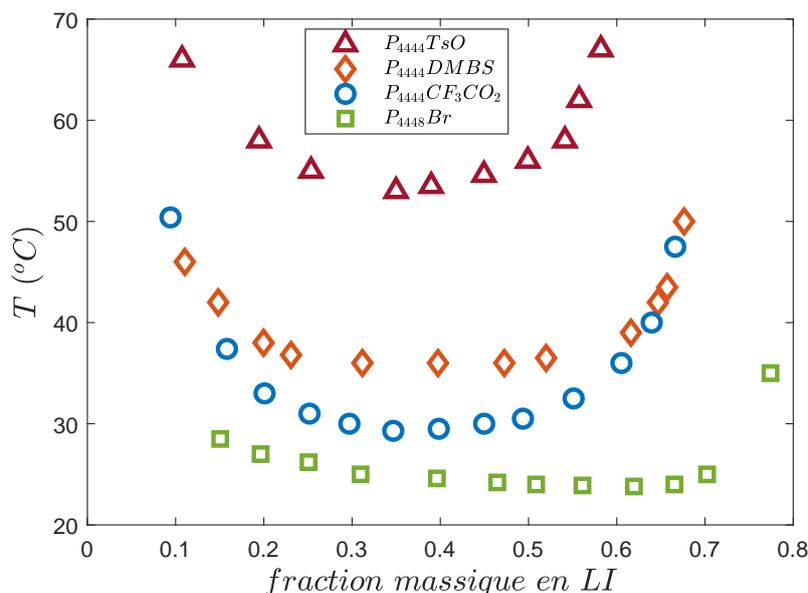


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase de quatre mélanges eau - LI, adapté de la littérature [12]. La transition est mesurée par turbidimétrie (absorbance de la solution) : le mélange est chauffé progressivement et la détection de l'opalescence critique à la transition de phase donne la température d'intérêt.

Le tableau 1.6 résume nos tentatives de synthèses de LI et leurs aboutissements. Des trois méthodes entreprises (dans l'ordre : métathèse, S_N2 et acido-basique), une seule donne un résultat satisfaisant (les deux autres ne sont pas à jeter pour autant ; nous pensons que c'est plutôt notre habilité de chimiste qui est à blamer).

- La métathèse consiste en un échange d'ions entre les deux couples de réactifs. Ici l'anion bromure est échangé avec l'anion TsO , $DMBS$ ou CF_3CO_2 pour donner comme produits le LI et $NaBr$. Cette réaction livre le rendement le plus faible et nécessite de nombreuses étapes d'extraction et de lavage, qui ne suffisent pas toujours à éliminer suffisamment les impuretés. Or il a été montré que leur présence à l'état de traces altère significativement la température de séparation [13, 14]. Voici

un exemple d'équation bilan d'une métathèse :



N.B. : l'usage de sels d'argent à la place du sodium Na améliore le rendement de la réaction, puisque $AgBr$ précipite directement en phase aqueuse. Mais cette approche est plus coûteuse.

- La réaction de substitution nucléophile S_N2 implique la tributylphosphine $|P_{444}$ (liquide) et une molécule de type $R - X$, avec R la chaîne alkane à greffer sur la phosphine et X le nucléofuge et anion d'intérêt [15, 16]. Elle réduit le nombre d'impuretés potentielles en fin de réaction, mais est plus longue (1 nuit) et nécessite aussi quelques lavages.

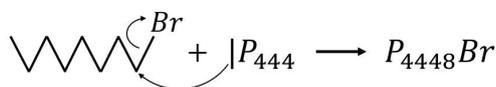


FIGURE 1.5 – Exemple de S_N2 .

- Finalement la solution la plus simple et rapide reste la réaction acide-base donnant le $P_{4444}CF_3CO_2$ (équation 1.2) : les deux réactifs disponibles en solution aqueuse sont mis en contact, les produits obtenus sont de l'eau et le liquide ionique, le rendement est proche de 100%.



Le prix au kg des deux réactifs est en moyenne 200 €. C'est essentiellement ce LI que nous utilisons par la suite.

Le diagramme de phase du mélange $eau - P_{4444}CF_3CO_2$ est présenté en figure 1.7. La courbe de séparation du mélange $eau - lutidine$ est aussi ajoutée. Nous l'utilisons en tant que système binaire LCST non ionique pour attester l'universalité des comportements hydrodynamiques observés avec le couple $eau-LI$.

La courbe de séparation convexe esquissée par les points bleu (ou orange) délimite les domaines des deux états du système :

- une phase homogène en-dessous de la courbe,
- deux phases séparées et immiscibles au-dessus.

La courbe nous renseigne aussi sur les compositions de chacune des deux phases séparées une fois la température de transition franchie : si l'on trace par exemple un trait horizontal à $T = 40^\circ C$, les deux phases d'un mélange $eau - lutidine$ contiennent respectivement 10 wt% et 55 wt% de lutidine (abscisse des deux points de la courbe à $40^\circ C$) et celles du mélange $eau - LI$ ont pour fractions massiques en LI 14% et 62%.

Nous avons mesuré par DSC (differential scanning calorimetry - calorimétrie différentielle à balayage ; *TA Instruments Q20*) la chaleur latente associée à la transition de phase

Type de réaction	Réactifs		Solvant	Extraction	Liquide ionique	LCST		Rdt
Métathèse (échange d'ions)	$P_{4444}Br$	$NaTsO$	H_2O	CH_2Cl_2	$P_{4444}TsO$	Non	Les LI sont contaminés par des sels issus des réactifs commerciaux (chlorure, sulfate). Absence de Ts ou déviation de -5 à $-15^\circ C$.	> 80%
		$NaDMBS$			$P_{4444}DMBS$	Oui		
		$NaCF_3CO_2$			$P_{4444}CF_3CO_2$	Oui		
Substitution nucléophile	$ P_{4444}$	C_2H_5TsO	x	CH_2Cl_2	$P_{4442}TsO$	Non	Contamination par $C_8H_{17}Br$. La Ts est bien plus basse qu'attendu.	> 90%
		$C_8H_{17}Br$			$P_{4448}Br$	Oui		> 90%
Acide-base	$P_{4444}OH$	CF_3CO_2H	H_2O	x	$P_{4444}CF_3CO_2$	Oui	Les Ts mesurées sont à $\pm 1^\circ C$ de la valeur attendue.	> 95%

FIGURE 1.6 – Anions et cations formant les couples de liquides ioniques synthétisés. CF_3CO_2 : trifluoroacetate. TsO : tosylate. $DMBS$: diméthylbenzènesulfonate. P_{4444} : tetrabutylphosphonium. P_{4448} : tributyloctylphosphonium.

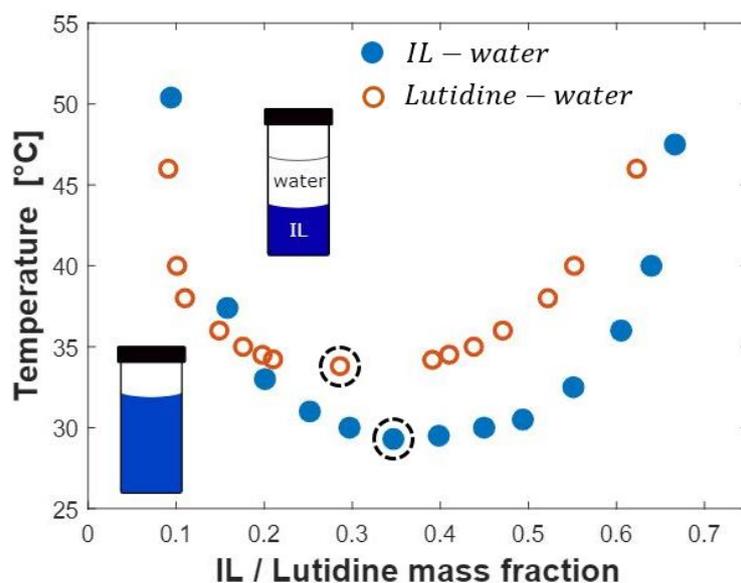


FIGURE 1.7 – Courbes de séparation des systèmes LCST $eau - P_{4444}CF_3CO_2$ et $eau - lutidine$. Le point critique est entouré des pointillés noirs. Les tubes schématisés illustrent l'état homogène ou biphasique du mélange $eau - LI$. La phase LI est colorée en bleu. La lutidine étant moins dense que l'eau, la phase riche en lutidine occuperait la position supérieure.

du liquide binaire.

Sur la figure 1.8, l'enthalpie de séparation de phase est tracée en fonction de la fraction massique en LI. La quantité de chaleur à fournir au mélange pour qu'il se sépare augmente

avec la fraction de LI (carrés bleus), atteint un maximum de 1.6 J.g^{-1} autour du point critique ($35 \text{ wt}\%$, où les fractions volumiques de l'eau et du LI sont égales), puis décroît à mesure que le mélange tend vers le LI pur. Rapporté à la proportion de LI (cercles oranges), le maximum se situe autour de $25 \text{ wt}\%$ avec 5 Joule par gramme de LI en solution. Cette chaleur latente est petite, comparée à celle de la fusion de l'eau pure à pression atmosphérique : 330 J.g^{-1} , elle équivaut à l'énergie nécessaire pour augmenter d'un demi degré un gramme d'eau de mer ($c_p = 4000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La séparation de phase liquide-liquide a donc l'avantage d'offrir un gradient salin à moindres frais.

Pour notre application de courants diffusio-osmotiques qui exploitent l'entropie de mélange, la faible chaleur latente de séparation de notre système va dans le sens d'un plus grand rendement énergétique (moins d'énergie est "perdue" dans cette chaleur latente).

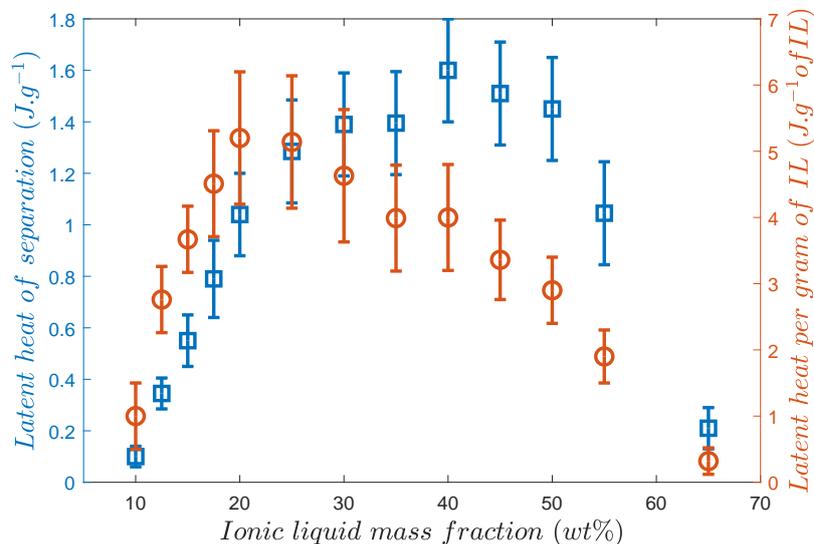


FIGURE 1.8 – Chaleur latente dégagée lors de la séparation de phase du mélange $eau - P_{4444}CF_3CO_2$: rapportée à la masse totale du mélange (carrés bleus), ou à la masse de LI présent en solution (cercles oranges). En comparaison, la chaleur latente de fusion de l'eau pure est d'environ 330 J.g^{-1} .

La tension de surface γ de la solution avec l'air ambiant a été mesurée pour attester des propriétés tensioactives du cation P_{4444} . Le LI abaisse γ jusqu'à une concentration d'environ 0.45 M (soit $15 \text{ wt}\%$), à partir de laquelle γ sature. Le cation phosphonium forme alors des agrégats ou des micelles (nous ne connaissons pas leur forme). Cette CAC (ou CMC) est mille fois plus grande que celle du SDS dans de l'eau (8 mM), mais les tensions de surface sont comparables (30 mN.m^{-1}).

Nous avons mesuré par DLS (Dynamic Light Scattering ; *ZetaSizer Malvern*) la taille des agrégats formés au-delà de 0.45 M en fonction de la composition et de la température

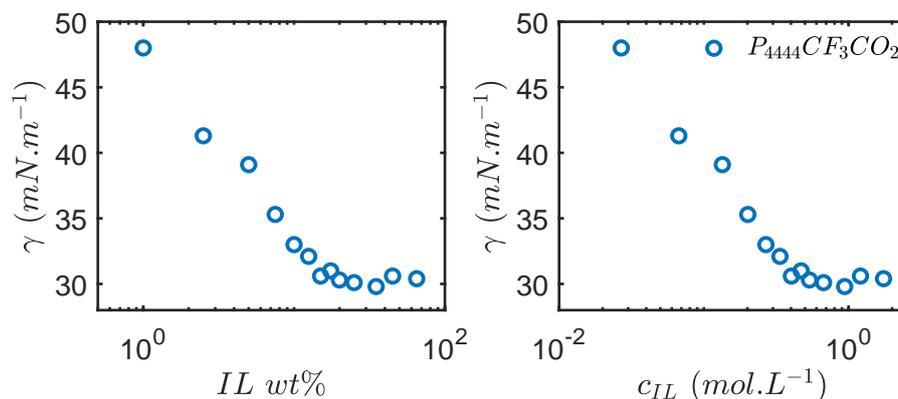


FIGURE 1.9 – Tension de surface air - mélange binaire (*eau* – $P_{4444}CF_3CO_2$) en fonction de sa concentration, mesurée à 24°C par la méthode de la goutte pendante (PSA30-Krüß). La concentration critique d'agrégation (ou micellisation) est à 0.45 M (15 wt%).

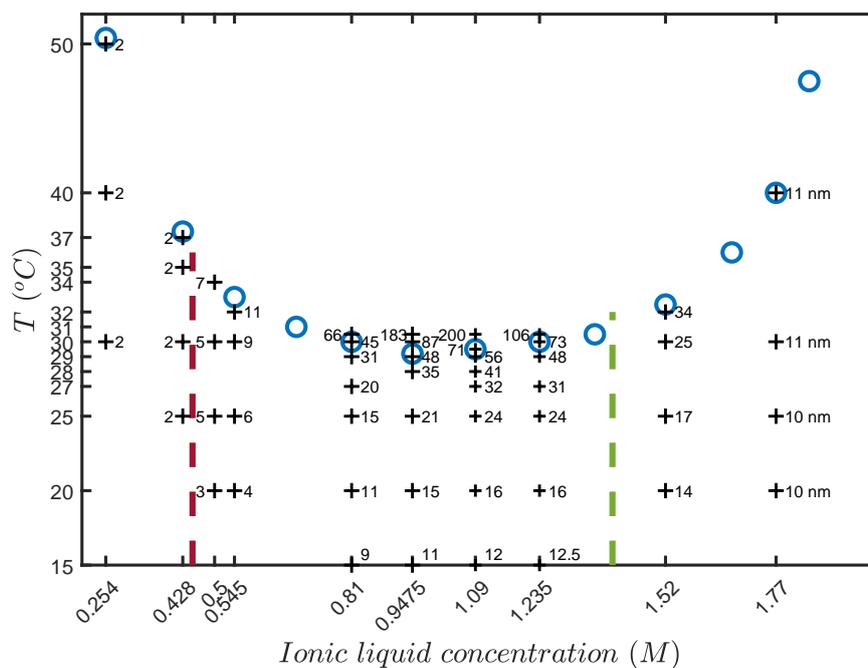


FIGURE 1.10 – Taille des agrégats formés en solution avant la séparation de phase, donnée en nanomètre. Les tirets rouges indiquent la CAC (concentration critique d'agrégats, similaire à la CMC : concentration micellaire critique), elle coïncide avec l'apparition d'agrégats. Les tirets verts indiquent qualitativement la CAC des micelles inverses (*eau* dans le LI). Le renversement de la microémulsion intervient autour de la verticale du point critique, à 35 wt% en LI.

du mélange. Elles sont reportées sur le diagramme de phase en figure 1.10.

La taille augmente avec la température à mesure que l'on se rapproche de la courbe de séparation. Les croix noires au-dessus des points bleus sont sûrement hors-équilibre, elles donnent la taille des domaines aux premières minutes de la séparation de phase (qui est "lente" ici du fait de la proximité en température avec la courbe de séparation). Dans son état homogène, le mélange est une microémulsion dont le calibre des gouttelettes peut être contrôlé par la température. Cette caractéristique est apparemment prisée pour les applications pharmaceutiques (entre autres) [17].

Enfin la viscosité du mélange est aussi une donnée d'intérêt puisqu'un circuit fluide sera mis en oeuvre. À l'état pur les LI sont en général des liquides dont la viscosité se rapproche de celle du glycérol à température ambiante (1.4 Pa.s), quand ils ne forment pas une sorte de gel mou. Sans surprise la viscosité du mélange augmente avec l'ajout de $P_{4444}CF_3CO_2$, comme montré en figure 1.11.

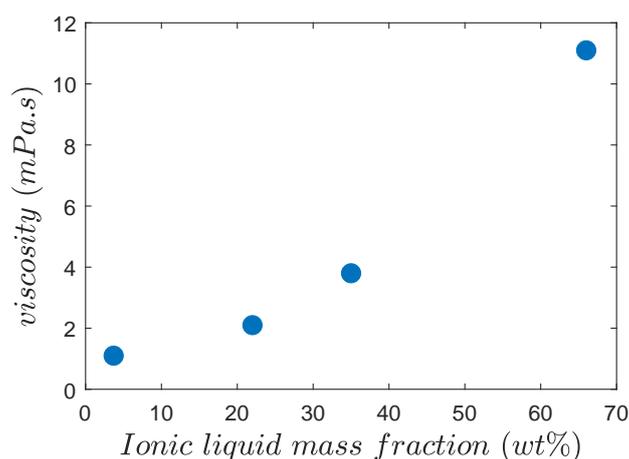


FIGURE 1.11 – Viscosité du mélange binaire *eau* – $P_{4444}CF_3CO_2$ pour différentes compositions, à 24°C.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous situons la problématique de recherche qui nous motive à étudier l'hydrodynamique des mélanges binaires à transition de phase et plus spécifiquement les mélanges *eau – liquide ionique* dont la richesse de comportements a suscité de nombreuses applications dans les domaines de la chimie verte, de la désalinisation ou de l'énergie.

Ces systèmes s'appuient sur la réversibilité de la transition de phase, qui permet d'exploiter le mélange binaire au sein d'une boucle fermée, limitant ainsi les pertes. Nous nous sommes donc intéressés aux propriétés de transport de ces systèmes binaires, à différentes échelles.

Ce sujet nous ouvre deux axes de recherche :

- le premier s'intéressant à la dynamique de séparation de phase du mélange, puisque nous voulons pouvoir isoler physiquement les deux phases dans deux réservoirs différents. Nous avons étudié en particulier les effets de confinement et de contraintes interfaciales en cavité microfluidique. C'est l'objet du chapitre 2.
- le second concerne la mesure des courants diffusio-osmotiques avec notre électrolyte LI moins conventionnel que les sels *NaCl* ou *KCl* employés couramment. Ces mécanismes nanofluidiques sont détaillés en chapitre 3.

SÉPARATION DU MÉLANGE BINAIRE

Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'hydrodynamique de séparation des phases constituant le liquide binaire. Pour cela nous suivons l'évolution de la démixtion résultant de la transition de phase jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre. L'objectif étant de pouvoir récupérer séparément les deux phases immiscibles.

En général l'état d'équilibre est dicté par les forces gravitaires : la phase la plus dense se situe en-dessous, celle plus légère au-dessus. Mais si le récipient possède une taille caractéristique plus petite que la longueur capillaire du mélange, alors les forces capillaires et les interactions avec les parois sont susceptibles de changer la dynamique de séparation. Nous explorons ici les opportunités qu'offre la microfluidique pour séparer rapidement et simplement le mélange.

Dans un premier temps les mécanismes inhérents aux démixtions liquide-liquide sont détaillés. Puis quelques méthodes de séparation existantes sont passées en revue. Enfin les résultats de nos expériences et leurs interprétations sont consignés.

2.1 Cinétique et morphologie de séparation d'un mélange binaire

Nous détaillons ici le régime transitoire de la séparation en volume, avant que les deux phases ne se soient séparées par décantation.

La cinétique d'évolution d'une séparation de phase peut être étudiée par des méthodes de diffusion de lumière, de rayons X ou de neutrons, mais aussi plus simplement par microscopie optique. Les rayons incidents sont diffractés par les domaines de compositions différentes et le motif lumineux observé en sortie de l'échantillon contient des informa-

tions sur la taille ou la périodicité de ces domaines. Nous nous bornons ici à la microscopie optique étant données les échelles auxquelles nous réalisons nos expériences (10 à 1000 μm).

Observée au microscope, cette séparation peut être grossièrement décrite comme la génération spontanée d'une émulsion dont la densité volumique de gouttes dépend de la composition initiale du mélange. La taille de ces gouttes évolue temporellement suivant les mêmes mécanismes de coalescence et mûrissement que connaissent les émulsions. Toutefois lorsque la densité de gouttes est suffisamment élevée pour que les volumes des deux phases soient comparables, le motif de décomposition spinodale (propre aux séparations de phase de systèmes proches du point critique) est observable. Ce motif bicontinu schématisé en figure 2.1 peut être imaginé comme la résultante d'une coalescence simultanée des gouttes sur l'ensemble de l'échantillon : la phase auparavant dispersée forme désormais un réseau de tubes interconnectés, entremêlés au réseau réciproque de la phase auparavant continue. Cette description vulgarisée sous-tend que la fraction volumique limite pour obtenir ce motif soit proche de la fraction seuil de percolation 3D.

Cependant ce critère de percolation n'est pas toujours suffisant et comme l'explique H. Tanaka, il faut garder à l'esprit que le motif bicontinu propre à la décomposition spinodale ne dure dans le temps que lorsque les deux phases conservent des compositions et propriétés dynamiques symétriques [18, 20, 21]. Expérimentalement il existe toujours un temps fini à partir duquel une asymétrie se développe dans le système. Asymétrie causée généralement par :

- les effets gravitaires dès lors que la taille des domaines caractéristiques excède la longueur capillaire du mélange, ce qui a conduit la communauté à réaliser des expériences sous micro-gravité [22, 23], ou à reproduire ces conditions microgravitaires en égalisant les densités des deux phases par ajout d'un dérivé deutéré [24].
- des écarts de viscosité ou des rhéologies particulières, qui affectent l'écoulement au sein du réseau bicontinu et mènent aussi à une rupture de symétrie. Par exemple la nature viscoélastique d'une phase riche en polymères lui permet d'entretenir son réseau interconnecté plus longtemps qu'un fluide Newtonien [19, 25, 26, 27, 28, 29]. La morphologie du système passe alors d'un motif spinodal à une distribution de gouttes (cf. figure 2.1, partie droite).

Ainsi, bien que le seuil de fraction volumique Φ_H délimitant les deux types de motifs soit évalué autour de 33% (seuil de percolation 3D), il peut varier de quelques pourcents d'une expérience à l'autre en raison de l'imparfaite symétrie des deux phases [30, 31]. En outre le système évolue d'autant plus rapidement que le saut en température (on parle de "quench" pour évoquer la distance entre température finale et courbe de séparation) est élevé. Dans la littérature étudiant la cinétique de séparation, les sauts de température imposés varient de 10 μK à 100 mK, valeurs bien plus fines que ce que nous utilisons dans nos expériences.

Indépendamment de la température, la morphologie du système (dispersé ou bicontinu) et donc la fraction volumique initiale ont un impact direct sur sa cinétique de séparation. La dépendance temporelle de la taille des domaines est en $t^{1/3}$ pour le motif de gouttes dispersées, là où elle est linéaire dans le temps pour le motif bicontinu [30, 32]. Un exemple

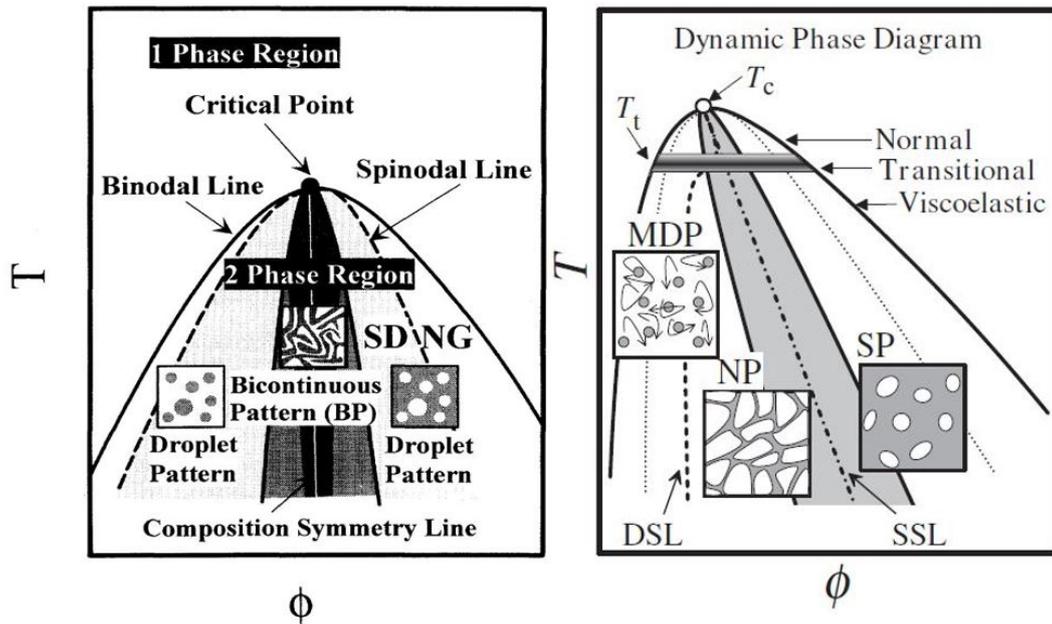


FIGURE 2.1 – Diagramme de phase schématique de systèmes UCST (upper critical solution temperature : la séparation est induite par un refroidissement du mélange) montrant les différents régimes de séparation : à gauche lorsque les deux phases ont des viscosités proches, à droite lorsqu'une phase présente des propriétés viscoélastiques (mélange solvant-polymère) [18, 19]. A gauche, l'intérieur de la zone centrale voisine de la ligne de symétrie en composition (les deux composés ont des fractions volumiques proches) donne un motif de séparation de type décomposition spinodale : chacune des deux phases génère un réseau interconnecté de tubes où la pression capillaire est moteur des écoulements. La partie la plus claire de cette zone centrale correspond à une temporalité antérieure à la partie plus foncée. De part et d'autre de cette zone, la séparation s'effectue par nucléation et croissance des gouttes de la phase minoritaire dans la phase majoritaire (via mûrissement et coalescence). A droite, pour des sauts en température suffisamment élevés, la ligne de symétrie réelle du système (DSL : Dynamic Symmetry Line) diverge de la ligne de symétrie de composition (SSL : Static Symmetry Line). La phase riche en polymère est de couleur grise.

de mesure de cette taille caractéristique est donnée en figure 2.2. La croissance en $t^{1/3}$ des gouttes est expliquée par un mécanisme "d'évaporation-condensation" analogue au mûrissement d'Ostwald. Le régime linéaire peut être expliqué en loi d'échelle : la croissance du volume des tubes de taille caractéristique a : $2\pi a^2 da/dt$, est gouvernée par le débit de fluide dans ces tubes : $\pi a^2 v$, avec $v \propto \gamma/\eta$ la vitesse capillaire. Ainsi $da/dt \propto \gamma/\eta$, d'où la dépendance $a(t) \propto (\gamma/\eta)t$.

Il est intéressant de constater que la dynamique de croissance de gouttes de rosée sur une surface plane montre une dépendance similaire. Le rayon moyen $\langle R \rangle$ des gouttes

croît d'abord en $t^{1/3}$ lorsqu'elles sont isolées et que l'apport de liquide est limité par la diffusion de vapeur d'eau, puis quand elles entrent en contact et coalescent leur croissance devient auto-similaire et $\langle R \rangle \sim t$ [33, 34]. Ici les mêmes mécanismes sont à l'oeuvre : l'évaporation-condensation pour le régime en $t^{1/3}$ et les écoulements capillaires pour le régime linéaire en temps.

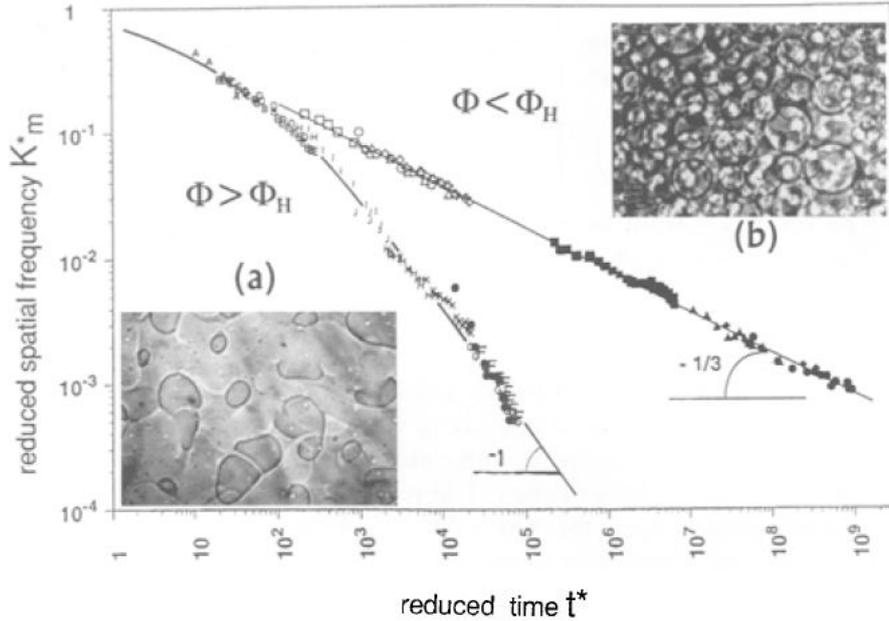


FIGURE 2.2 – Evolution temporelle du vecteur d'onde spatial lors d'une transition de phase, mesuré par diffraction de la lumière [30]. Pour une fraction volumique Φ supérieure à Φ_H la taille des domaines croît linéairement dans le temps ; le motif bicontinu est visible sur l'image (a). Pour une fraction volumique inférieure à Φ_H la taille des gouttelettes croît en $t^{1/3}$; (b) motif de séparation par nucléation.

En figure 2.3 sont présentées à différents temps successifs les deux types de motifs de séparation. Dans cette expérience de H. Tanaka, le mélange est confiné entre deux plaques de verre séparées de 20 microns [35]. Cette faible épaisseur de cavité permet de visualiser plus nettement les domaines. A gauche l'apparition du réseau bicontinu est retardée par la formation d'une couche mouillante sur les parois des lamelles de verre (non visible car parallèle au plan d'observation) ; la fraction volumique de phase mouillante répartie dans les films crée une asymétrie de composition transitoire. Cette couche s'affine dans le temps en raison du pompage capillaire vers les gouttes (voir schéma figure 2.3). Les conditions d'apparition de cette couche mouillante sont exposées en section 2.3. Après 15 secondes l'évolution auto-similaire du motif spinodal est visible. A droite la phase minoritaire forme des gouttes dont le nombre diminue dans le temps au fur et à mesure que leur taille croît.

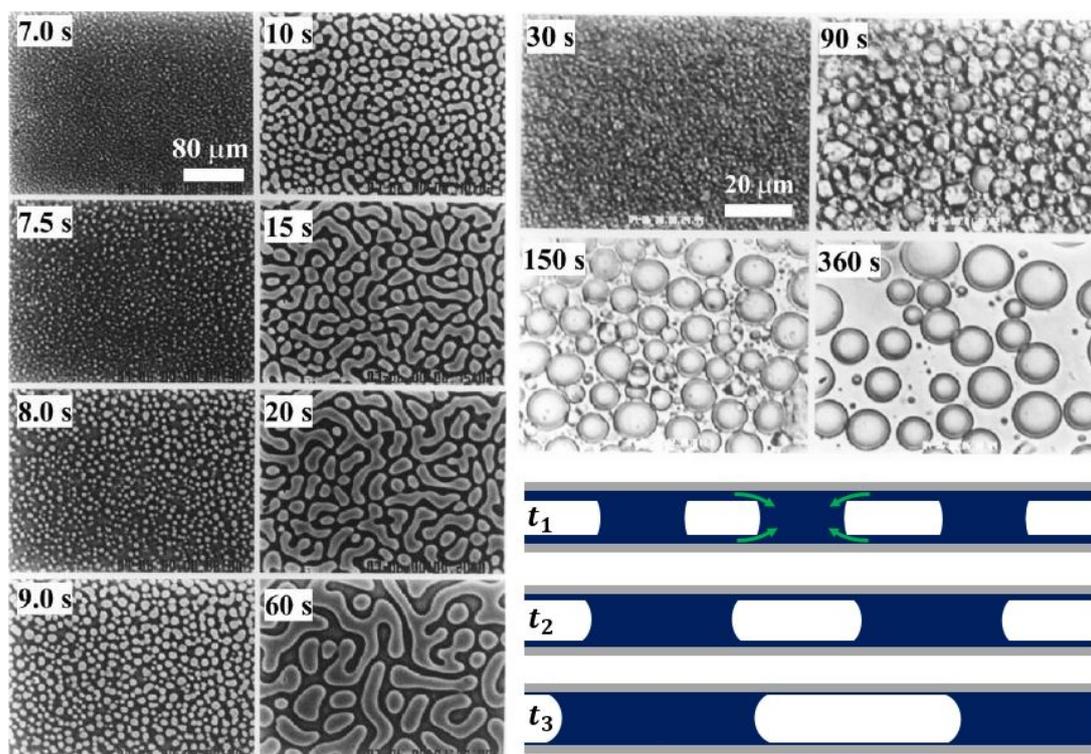


FIGURE 2.3 – Evolution temporelle du motif de séparation de phase d'un mélange binaire [35]. A gauche : décomposition spinodale (la composition du mélange est quasi-symétrique). Le schéma dans la partie inférieure droite est une vue en coupe de la cavité : la tailles des domaines augmente et l'épaisseur de la couche mouillante diminue. La pression capillaire entraîne le fluide de la couche mouillante vers les domaines (flèches vertes). En haut à droite : nucléation et croissance de gouttes (la composition est asymétrique).

Les considérations cinétiques présentées ici peuvent être mises à profit pour qui souhaite séparer rapidement les deux phases d'un mélange binaire. Dans le paragraphe suivant nous exposons trois méthodes de séparation ayant fait leurs preuves, sans entrer dans le détail de la dynamique microscopique de séparation.

2.2 Dispositifs existants pour la séparation de mélanges biphasiques

Une approche directe pour qui souhaite départir les deux phases rapidement et à moindre frais consiste à tirer profit des différences de densité. Nous présentons ici trois types de dispositifs existants utilisés à des fins de séparation en flux continu (avec des mélanges comme : saumure-hydrocarbure, lait écrémé-crème etc...) :

- Les séparateurs gravitaires passifs, comme représenté en figure 2.4(a), laissent la poussée d'archimède faire le travail seul. Ces dispositifs sont peu coûteux et de géométrie relativement simple. Ils atteignent des débits de quelques litres par heure avec une pureté en sortie de 95% pour chaque phase et ce jusqu'à une fraction en entrée de 5% pour l'espèce minoritaire. Toutefois ils se révèlent inefficaces si le fluide injecté est une émulsion stabilisée par des tensioactifs.
- Les séparateurs gravitaires actifs tirent profit des forces centrifuges (figure 2.4(c)). Les espèces se séparent selon leur densité : les plus lourdes sont entraînées vers l'extérieur, les plus légères sont concentrées autour de l'axe de symétrie de l'écoulement. Un exemple des plus répandu est l'écremeuse, où un empilement de surfaces coniques tourne à grande vitesse à l'intérieur d'une chambre de même forme que l'on alimente en permanence. Un schéma en coupe est visible sur la figure 2.4(c). Ces appareils industriels fournissent des débits de 100 à 1000 litres par heure.
- Enfin les hydrocyclones offrent une autre manière de générer ces forces centrifuges (figure 2.4(b)). Le fluide est injecté à grande vitesse (environ $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) tangentiellement dans le réservoir conique fixe. Les effets inertiels et les vortex créés décantent latéralement le fluide. Cette géométrie est aujourd'hui développée pour l'industrie pétrolière, mais fut employée par l'industrie métallurgique pour soustraire les particules des émissions de gaz à la sortie des hauts-fourneaux. Les débits des pilotes actuels tournent autour de 100 litres par heure.

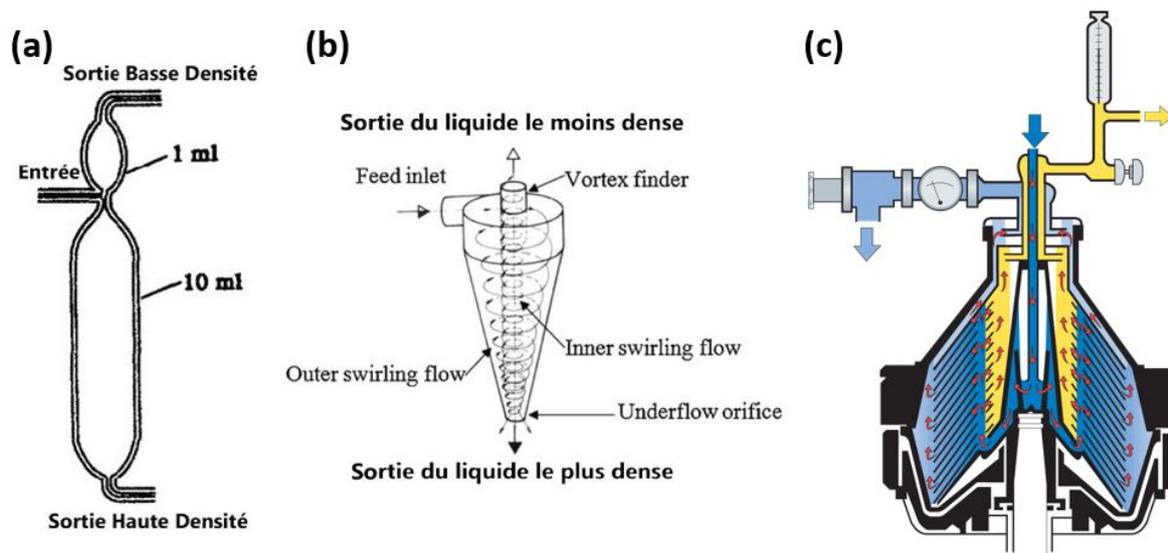


FIGURE 2.4 – (a) Séparateur gravitaire passif : le mélange entre par la gauche dans une chambre de décantation. Une sortie sur le dessus de la chambre permet de récupérer la phase moins dense, l’autre phase plus dense est évacuée par le bas [36]. (b) Séparateur gravitaire actif type hydrocyclone : le fluide est injecté à haute vitesse, les forces inertielles entraînent les éléments plus denses vers l’extérieur et les évacuent par le bas, les éléments plus légers sont concentrés au centre et remontent pour sortir en haut [37]. (c) Séparateur gravitaire actif type écrémeuse : l’empilement de disques à l’intérieur de la chambre est mis en rotation rapide et produit un écoulement centrifuge. La crème en jaune est séparée du lait écrémé en bleu clair (*dairyprocessinghandbook.tetrapak.com*).

2.3 Séparation du mélange sous confinement : importance du mouillage

Les dispositifs précédents s’intéressent peu aux interactions avec la paroi dans le processus de séparation, or des effets de mouillage atypiques existent pour les mélanges binaires à séparation de phase. Ainsi nous nous sommes intéressés aux effets du confinement sur leur dynamique de séparation.

Lorsqu’un mélange biphasique est en présence d’une paroi, deux situations d’équilibre sont possibles : les deux liquides sont en contact avec la paroi et on dit que le système est en mouillage partiel, ou l’un des deux liquides la recouvre complètement et on parle alors de mouillage total (voir figure 2.5). Le passage d’un état à l’autre est dicté par les interactions entre chaque liquide et le solide ; en pratique il est déterminé par le paramètre d’étalement $S = \gamma_{s1} - \gamma_{s2} - \gamma_{12}$. Si $S > 0$ le liquide 2 est totalement mouillant, si $S < 0$ le mouillage est partiel. Altérer la composition du mélange est un moyen simple de faire changer de signe S (avec un ajout de tensioactifs par exemple, comme expliqué souvent pour illustrer

l'action des détergents), mais la température peut aussi influencer sur γ . D'autant plus dans le cas des mélanges binaires où les compositions respectives de chaque phase sont fonction de la température.

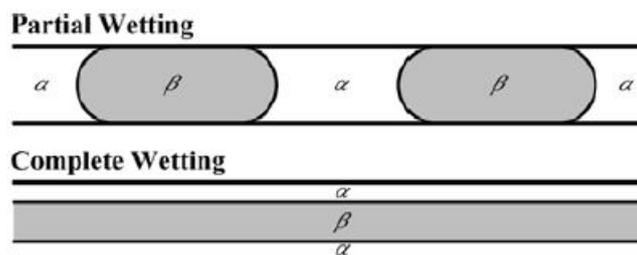


FIGURE 2.5 – Etats de mouillage partiel (Partial Wetting) et total (Complete Wetting) [38]. Ici la phase α est plus mouillante que la phase β .

John W. Cahn théorise en 1977 une transition de mouillage partiel à mouillage total entre le mélange biphase et une troisième phase lorsque celui-ci est porté près de son point critique [39]. Les tensions interfaciales entre chacune des phases dépendent de la distance au point critique dans le diagramme de phase et le signe de S s'inverse si la température et la composition du mélange s'en approchent suffisamment (nous ne reproduisons pas exhaustivement la démonstration ici). Sur la partie gauche de la figure 2.6, les zones de mouillage partiel et total sont schématisées sur un diagramme de phase type UCST. Il est à noter que dans la région non séparée du mélange, au-dessus de la courbe, deux régimes sont aussi distingués : l'un de "haute adsorption" et l'autre de "faible adsorption". Ils font référence à l'enrichissement local d'un composant au voisinage de la troisième phase, induit par une plus grande affinité pour cette dernière.

Une démonstration expérimentale survient peu après avec l'étude de l'interface du mélange cyclohexane/méthanol en équilibre avec sa vapeur (qui est ici la troisième phase d'intérêt) [40]. Sur la partie droite de la figure 2.6, le système est initialement proche du point critique (à la fois en composition et température) dans un tube scellé : un état de mouillage total stable existe à l'interface liquide-vapeur. Un film de méthanol sépare le cyclohexane de la vapeur (l'épaisseur de ce film croît de 10 à 40 nm lorsqu'on augmente la température de $T_c - 20^\circ\text{C}$ à $T_c - 2^\circ\text{C}$ en dessous de la courbe de séparation [41]). Pour observer la transition de mouillage les auteurs ajoutent un troisième composant : de l'eau à 3% en masse environ (l'éloignement de la zone de mouillage critique dans le diagramme de phase peut aussi être contrôlé par la température, mais dans le cas présent l'échantillon gèle avant qu'une transition ait pu être observée). Ainsi la transition de mouillage total à mouillage partiel est induite par une variation de composition du système avec l'ajout d'eau : les deux phases liquides sont désormais en contact avec la vapeur (il est à noter que dans les deux situations le méthanol est en mouillage total avec la paroi du tube).

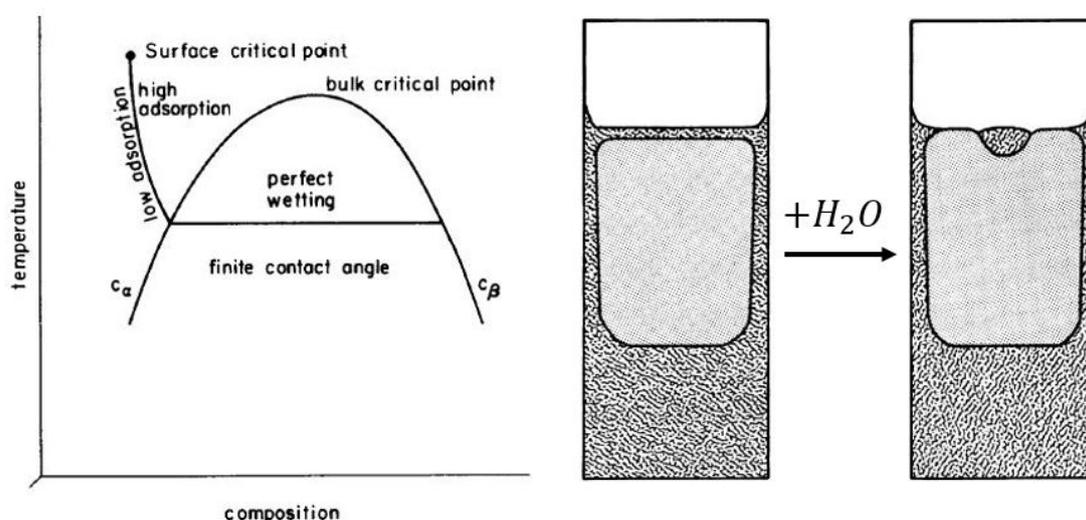


FIGURE 2.6 – A gauche : diagramme de phase schématique délimitant les zones de mouillage partiel et total, ainsi que les zones de forte et faible adsorption dans la région non séparée (mélange homogène). A droite : transition de mouillage total à mouillage partiel à l’interface liquide-vapeur d’un mélange méthanol/cyclohexane proche de la composition critique (le méthanol est plus dense que le cyclohexane) [39, 40].

Le régime d’adsorption préférentiel décrit dans la partie non-séparée du diagramme est mesuré précisément par Daniel Beysens et ses collaborateurs en 1982 puis 1985 pour des mélanges n-hexane/nitrobenzene et eau/2,6-lutidine :

- Dans leur première étude, l’autofluorescence du nitrobenzène adsorbé sur une paroi de verre est mesurée en fonction de la température. Une onde évanescente est utilisée pour illuminer seulement les premières centaines de nanomètres proches de la surface. La profondeur de pénétration est modulée par l’angle d’incidence de la lumière excitatrice (supérieur à l’angle de réflexion total). Se rapprochant de $T_s - 300$ mK à $T_s - 3$ mK (T_s est la température de séparation à cette composition), les auteurs mesurent une augmentation monotone de l’intensité de fluorescence propre au nitrobenzène, indiquant un enrichissement local de la molécule au voisinage de la paroi de verre [42].
- La seconde étude mesure par diffusion statique de la lumière l’épaisseur sur laquelle cette adsorption préférentielle se développe. Pour ce faire des nanoparticules de silice (160 nm de diamètre type Störber, *i.e* : surface hydrophobe sur laquelle la lutidine s’adsorbe préférentiellement à l’eau) sont introduites dans un mélange eau/lutidine et du changement de turbidité avec la température est extrait la variation du rayon hydrodynamique des colloïdes (par la formule de Rayleigh). L’épaisseur ainsi déduite augmente de 1 à 10 nm avec la température allant de $T_s - 3$ K à $T_s - 0.4$ K. De plus il est remarqué que lorsqu’on se rapproche encore davantage de la température de

séparation, les colloïdes s'agrègent et sédimentent au fond du récipient (figure 2.7). Cette agrégation est réversible tant que T_s n'est pas dépassée et s'explique par la formation de ponts capillaires entre les sphères (et possiblement aussi par des forces de déplétions liées aux fluctuations de densité du liquide, aussi appelées forces "critiques" de Casimir [43]); un abaissement de la température provoque une diminution de l'épaisseur de la couche adsorbée et une redispersion des particules [44, 45, 46, 47].

Le même comportement est observé pour des colloïdes hydrophiles où l'eau s'adsorbe préférentiellement [48]. De plus le choix du couple solide-liquide a son importance pour ce phénomène d'adsorption qui peut se révéler indétectable si les interactions sont faibles [49], ou bien être inversé par ajout d'un sel divalent comme le magnésium [50]. Notons enfin que l'adsorption est la plus forte lorsque le composé adsorbé est de fraction volumique minoritaire ($\Phi < 50\%$).

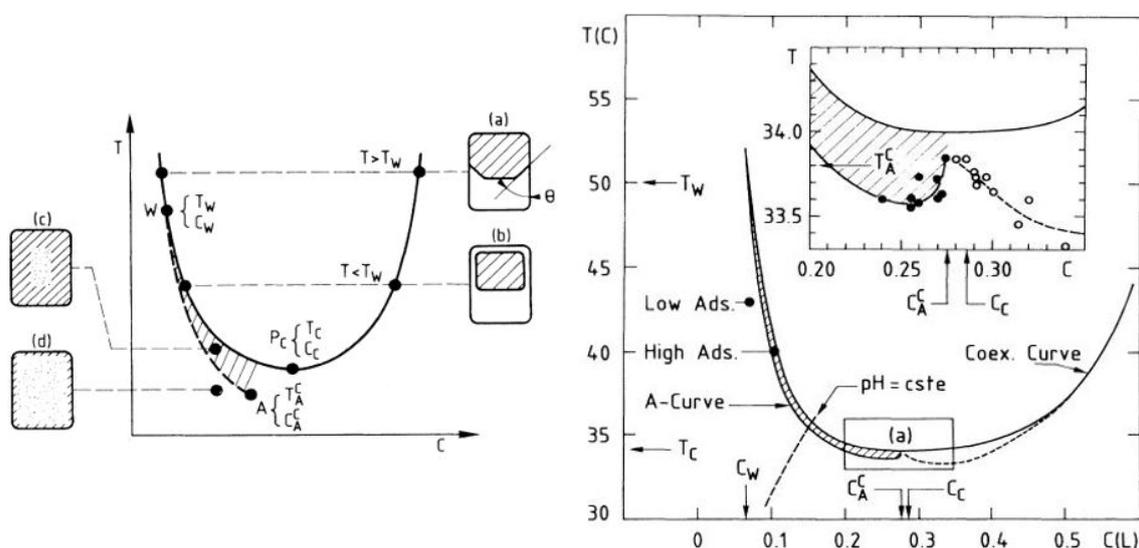


FIGURE 2.7 – Gauche : diagramme de phase schématisant la zone d'adsorption forte (aussi appelée parfois "pré-mouillage") et les régions de mouillage total et partiel; dans le même esprit que celui de la figure 2.6. Droite : diagramme de phase eau-lutidine (type LCST : lower critical solution temperature; la séparation est induite par chauffage du mélange) expérimental indiquant la zone d'agrégation des colloïdes où l'adsorption préférentielle de la lutidine à leur surface est particulièrement prononcée [44]. En abscisse est donnée la concentration en lutidine.

La formation de cette couche nanométrique à l'interface avec une troisième phase est un prélude à l'apparition d'une couche mouillante micrométrique sur les parois du contenant lors de la séparation de phase [35, 51, 52]. Naturellement cette couche n'est observable que lorsque le composé mouillant du mélange possède la fraction volumique minoritaire (il forme la phase dispersée). Ainsi en prenant en compte sa présence, la figure 2.8 résume les trois types de morphologies attendues en fonction de la composition initiale du mélange et

de la profondeur du saut en température ("temperature quench"). Nous supposons ici que les propriétés dynamiques des deux phases restent symétriques. Enfin la couche mouillante croît en épaisseur lors de la séparation, comme démontré sur la figure 2.9.

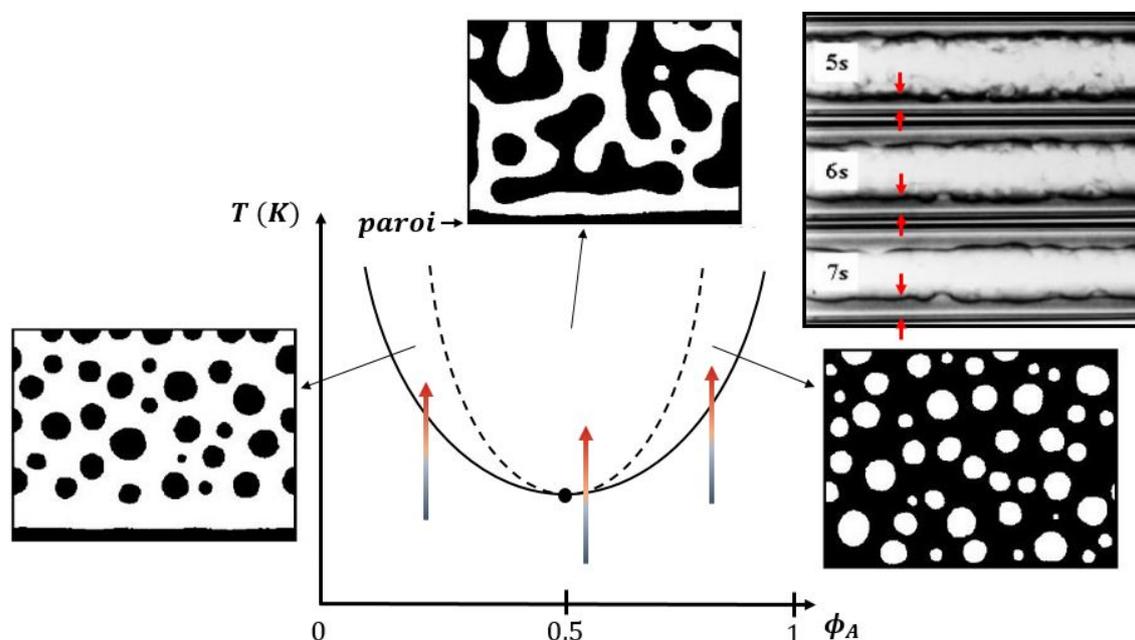


FIGURE 2.8 – Diagramme de phase similaire à celui proposé par Tanaka en figure 2.1, incluant les effets de mouillage aux parois. A gauche : la phase mouillante (présentant le plus d'affinité pour la paroi) est minoritaire, elle développe une couche uniforme sur la paroi et forme des gouttes dispersées en bulk. Au milieu : un motif bicontinuu est observé en bulk et une couche mouillante est présente à la paroi. A droite : La phase mouillante est majoritaire, les gouttes formées par la phase minoritaire non-mouillante n'entrent pas en contact avec la paroi. Insert : photos montrant l'épaississement de la couche mouillante lors d'une séparation dans un capillaire en verre cylindrique. Les flèches rouges indiquent la couche mouillante visible au bord supérieur du capillaire. Adapté de [38, 51].

Ces observations nous ont poussé à réaliser des expériences de séparation de phase de notre mélange eau/LI dans des cavités confinées, où les effets de mouillage avec les parois sont prépondérants. Deux approches inspirées de la littérature ont été développées.

La première tire profit d'un gradient d'épaisseur et de l'interaction plus favorable d'une phase avec les parois pour accumuler cette dernière dans le "coin" de la cavité [53]. Le système est schématisé sur la figure 2.10 et les photos successives montrent comment la phase la plus mouillante se retrouve dans la zone la plus confinée, où elle maximise sa surface de contact avec la paroi. L'adaptation de ce principe de séparation à notre mélange eau/LI est explicité en section 2.4.

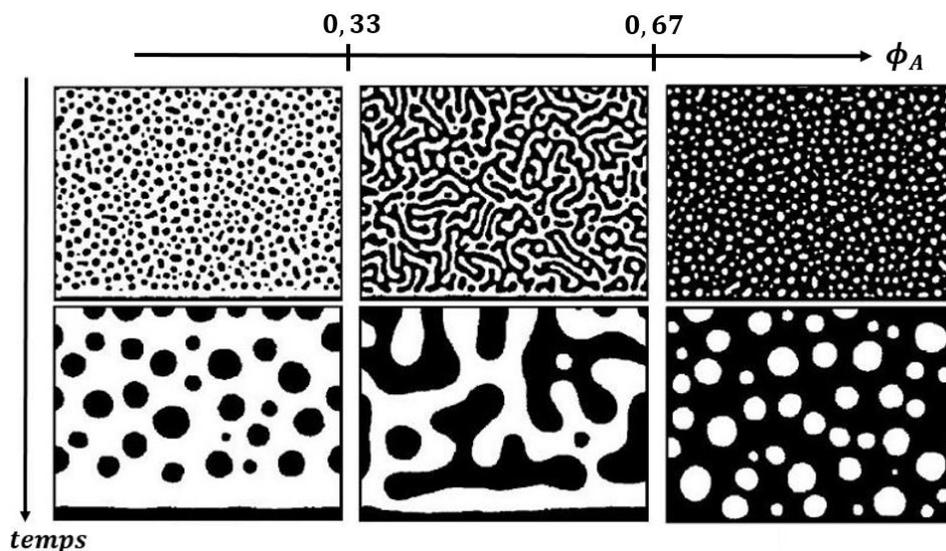


FIGURE 2.9 – Evolution temporelle des motifs de séparation présentés en figure 2.8 pour les trois régimes identifiés, chacun à deux temps successifs. La couche mouillante est stable et son épaisseur croît dans le temps. Les images sont issues de simulations numériques. Adapté de [51].

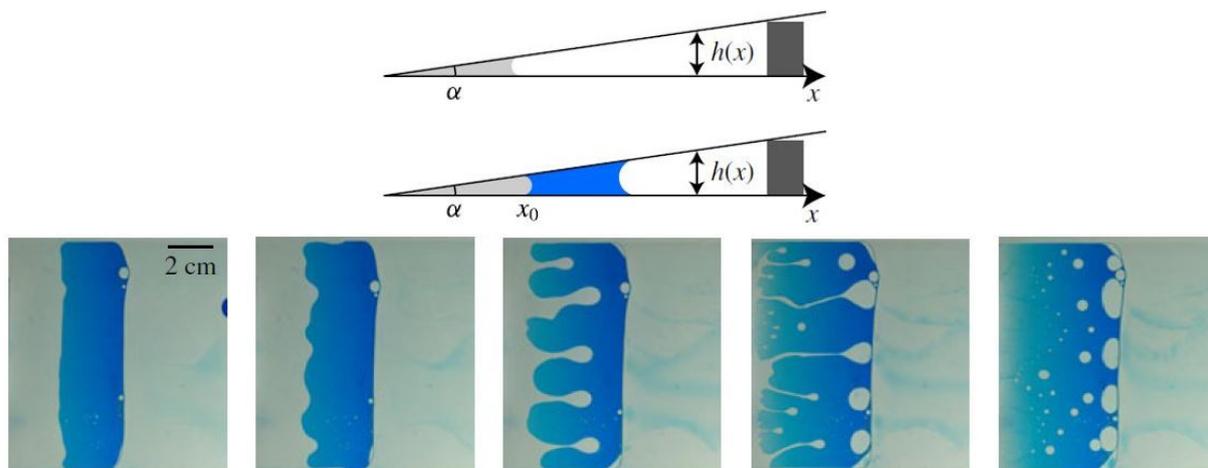


FIGURE 2.10 – Au-dessus : schéma en coupe du coin réalisé entre deux plaques de verre. En-dessous : photos montrant l'évolution temporelle du système. Initialement de l'huile est présente dans le coin (en gris clair), l'ajout d'eau savonneuse (colorée en bleu) l'en chasse. La solution savonneuse présente une interaction plus favorable avec les murs de verre, son énergie de surface est plus faible que celle de l'huile [53].

La seconde approche se base sur des résultats de D. Beysens et collaborateurs. Dans leur article "Liquid-vapor phase separation in a thermocapillary force field", les auteurs montrent qu'un gradient de température présent lors de la séparation de phase induit une accumulation de la phase dispersée dans la zone de plus grande température [54]. Ils ob-

servent ce phénomène en focalisant un faisceau laser au centre d'une cavité remplie de CO_2 proche de son point critique (figure 2.11). Le laser est allumé juste après le saut de température déclenchant la séparation de phase.

Il est expliqué dans l'article que les bulles de CO_2 formées sont alors soumises à des contraintes interfaciales d'origine thermique : cet effet thermocapillaire (puisque que la tension interfaciale est fonction de la température, une interface soumise à un gradient de température subit une contrainte, c'est l'effet thermocapillaire) provoque leur migration vers la zone de plus faible tension de surface, soit vers le chaud dans le cas d'un corps pur ($\partial_T \gamma < 0$). Les bulles convergent vers le point où le laser est focalisé, y coalescent et forment une plus grosse bulle dont la taille croît en $t^{1/2}$. Ici il n'est pas mentionné de couche mouillante car la phase CO_2 liquide est majoritaire et mouille les parois. Cette expérience montre qu'un gradient de température peut affecter sensiblement la cinétique de démixtion. La séparation de phase sous gradient de température est détaillée en section 2.5.

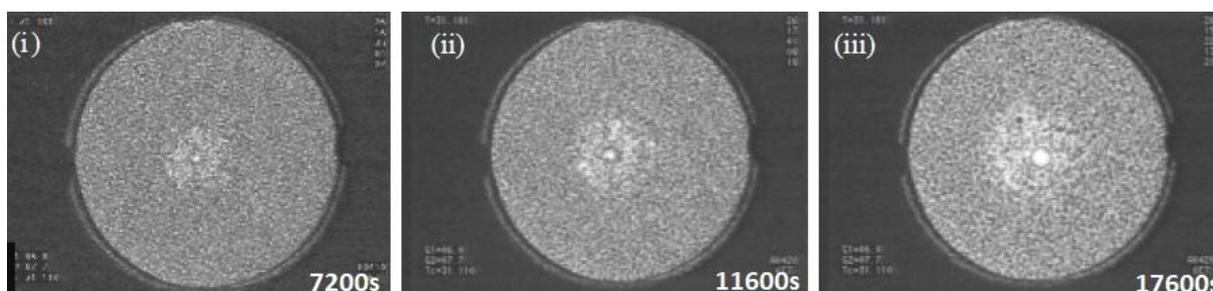


FIGURE 2.11 – Photos d'une séparation de phase de CO_2 en microgravité à trois temps successifs [54]. La densité initiale de l'échantillon est choisie telle que la vapeur forme la phase dispersée. Un laser est focalisé au centre de la cavité. Par effet thermocapillaire les bulles de gaz sont attirées vers le point chauffé par le laser, où elles coalescent pour former une bulle de taille supérieure au restant des bulles de la cavité. Cette accumulation s'accompagne d'une zone de déplétion autour de la bulle centrale.

Les auteurs mentionnent tout de même qu'il n'existe pas de preuve évidente d'un tel effet Marangoni thermique dans un fluide pure. En reparcourant la littérature pour la préparation de ce manuscrit, nous avons trouvé des articles postérieurs commentant l'effet en question. Des travaux théoriques menés par A. Onuki ont montré depuis que lorsque la vapeur est issue du même liquide pur, l'interface demeure isotherme à la température de saturation et donc les effets thermocapillaires ne peuvent exister. Le déplacement ne résulte pas de contraintes interfaciales mais d'une asymétrie de changement de phase : le liquide s'évapore du côté chaud et la vapeur se condense du côté froid (toujours de façon isotherme). Les bulles vont vers le chaud, les gouttes vers le froid [55].

Dans une étude plus récente, D. Beysens et collaborateurs valident ce modèle en traquant la position de bulles, pour de l'hydrogène et de l'eau proches de leurs point critiques, dans un gradient thermique en conditions de gravité réduite. Ils observent que les bulles se

déplacent vers le chaud à une vitesse indépendante de leur taille et trouvent une bonne entente entre vitesses mesurées et théoriques [56]. Cela démontre également que l'hypothèse d'une contamination par des impuretés tensioactives lors de la préparation de l'échantillon, dont la présence à des quantités nanomolaires affecte la tension de surface [57, 58, 59, 60], peut être écartée.

Bien que l'effet thermocapillaire ne soit pas la cause de l'accumulation visible en figure 2.11, l'idée reste applicable à notre mélange binaire puisqu'il est composé de deux éléments distincts.

2.4 Gradient de confinement et température uniforme

Nous exposons nos résultats sur la séparation du mélange dans un gradient de confinement.

Pour que le confinement ait un impact sur la dynamique des gouttes, il faut que la distance entre les parois soit de l'ordre de la longueur capillaire de l'interface liquide-liquide $l_c = (\frac{\gamma_{12}}{\Delta\rho g})^{1/2}$ et ce, pour la gamme de température explorée. Pour calculer l_c il nous faut mesurer la tension interfaciale γ_{12} entre les deux phases à différentes températures, ainsi que leur différence de densité $\Delta\rho$.

γ_{12} est mesurée par la méthode de la goutte ascendante. Une goutte de la phase riche en eau (moins dense) est formée à l'extrémité d'une seringue immergée dans la phase riche en LI. L'ensemble est thermalisé à l'aide d'un bain thermostaté. Les valeurs de $\Delta\rho$ sont récupérées de la ref [61]. La dépendance en température de l_c est tracée en figure 2.12. Nous en déduisons que les effets capillaires sont efficaces pour des confinements allant jusqu'à quelques centaines de microns.

La géométrie de la puce microfluidique utilisée pour nos expériences est esquissée en figure 2.13. Son diamètre est de 1 cm et sa hauteur H de 200 microns. Les blocs en PDMS (Sylgard 182) sont obtenus à partir d'un moule en laiton réalisé à la micro-usineuse (figure 2.14). Cette machine de précision permet de venir creuser une forme conique dans le plafond de la cavité pour créer un gradient d'épaisseur. La profondeur du cône est de 50 microns, ainsi H décroît linéairement de 200 μm aux bords à 150 μm au centre (voir schéma figure 2.15). Le bloc de PDMS est scellé sur une lamelle de verre (épaisseur 150 μm) par traitement plasma oxygène (*femtoscience CUTE*). Des puces avec et sans gradient d'épaisseur sont usinées pour en comparer l'effet.

Une fois remplie de mélange binaire, la puce est posée sur une plaque chauffée à 50°C et la dynamique de séparation est observée avec une binoculaire. Les séries de photos en figure 2.15 montrent la cinétique de séparation. La phase riche en LI est la phase mouillante

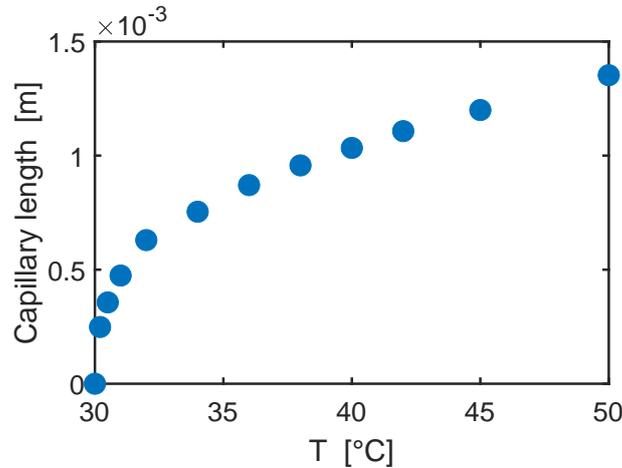


FIGURE 2.12 – Longueur capillaire $l_c = (\frac{\gamma_{12}}{\Delta\rho g})^{1/2}$ de l'interface liquide-liquide entre la phase riche en LI et celle riche en eau en fonction de la température. Cette longueur tend vers zéro à l'approche du point critique ($T_c = 29.2^\circ\text{C}$).

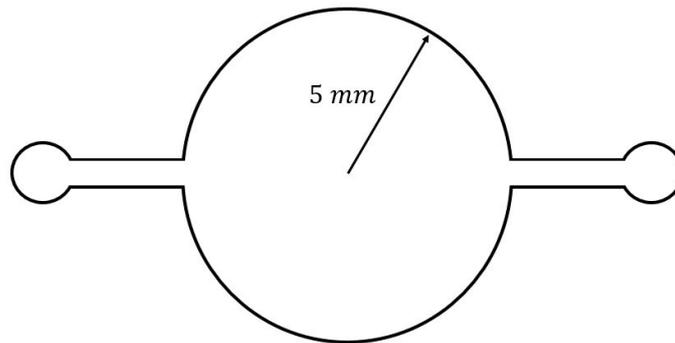


FIGURE 2.13 – Schéma en vue de dessus de la puce microfluidique utilisée pour les expériences. Le diamètre de la chambre est de 1 cm.

vis-à-vis des parois de la cavité.

- Dans une cavité d'épaisseur homogène, des gouttes riches en LI (plus sombres) nucléent, grandissent jusqu'à former un pont capillaire entre les parois supérieure et inférieure, puis coalescent avec leurs voisines. Dès la seconde image ces gouttes sombres sont entourées d'un halo plus clair que le reste de la solution : nous pensons que cet éclaircissement est dû au drainage local du film mouillant raccordé au gouttes (mécanisme évoqué en figure 2.3). La composition du mélange initial est symétrique (fraction massique en LI de 35%) et le motif de décomposition spinodale est visible sur la première image à $t = 1 \text{ s}$. Cependant la réquisition d'une fraction de la phase riche en LI pour former le film mouillant asymétrise le système : la phase LI apparaît comme dispersée dans une phase eau continue. Après une minute environ le système atteint un état stationnaire où des gouttes riches en LI sont réparties

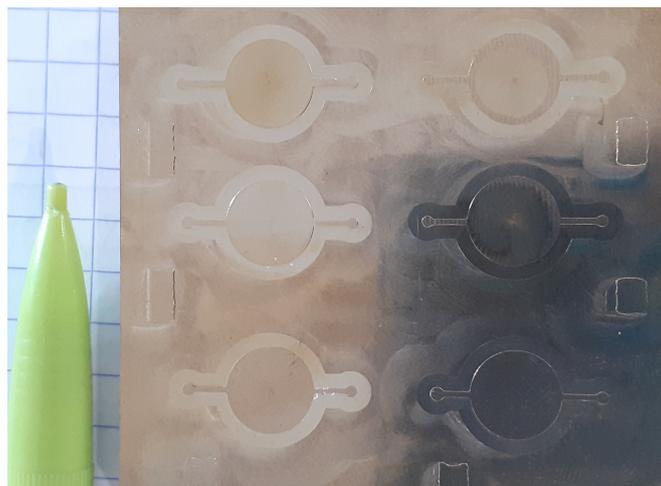


FIGURE 2.14 – Photographie du moule en laiton sur lequel sont gravés les motifs de nos puces.

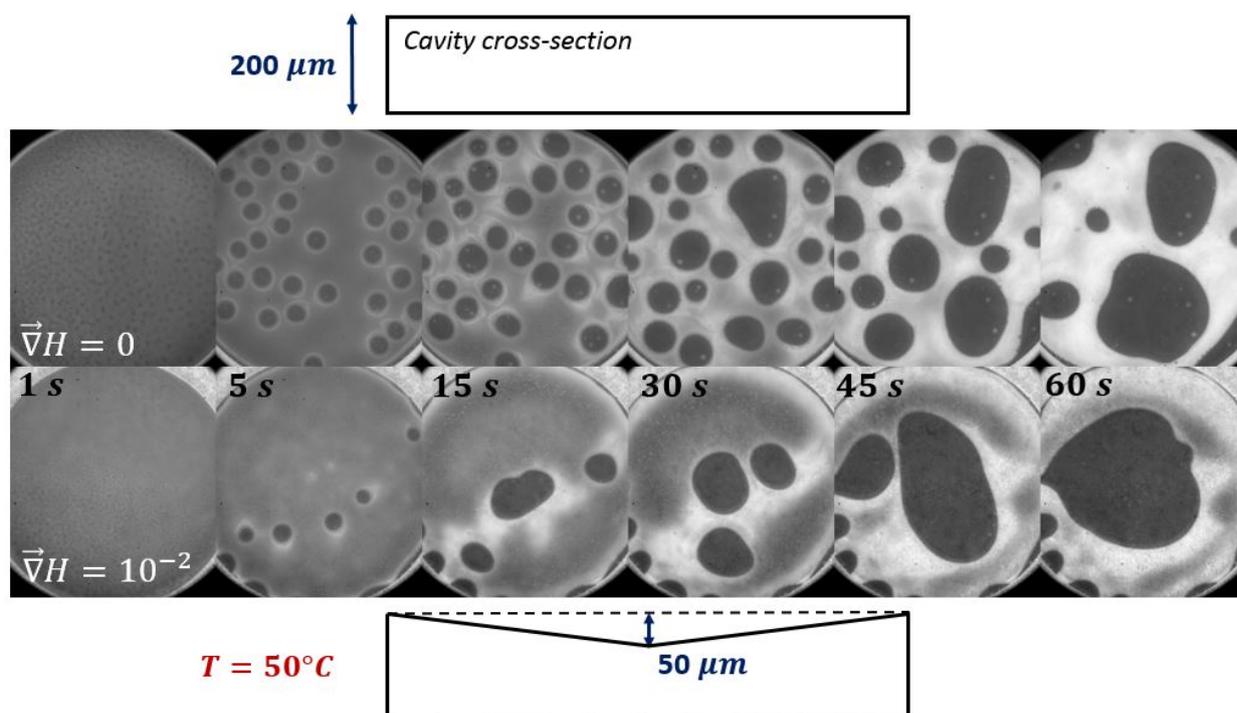


FIGURE 2.15 – Influence du confinement sur la séparation de phase du mélange *eau* – *LI*. La phase riche en *LI* apparaît plus sombre car colorée en bleu. La première ligne de photos montre l'expérience réalisée dans une cavité d'épaisseur homogène. La seconde ligne montre le résultat dans une cavité avec gradient d'épaisseur. Les schémas en coupe des deux types de cavité sont dessinés au-dessus et en-dessous. La température de 50°C est uniforme. H est l'épaisseur de la cavité. Voir *SupMovie* 1 pour la vidéo associée.

dans la cavité et le long des parois verticales. Les deux phases ne forment pas deux volumes distincts comme nous le souhaitons pour notre application.

- Dans la cavité avec gradient d'épaisseur, les gouttes ayant formé un pont capillaire sont immédiatement guidées vers le centre où le confinement est le plus fort, laissant derrière elles une trainée plus claire là où le film mouillant a été drainé. Ainsi après une minute l'essentiel de la phase LI est accumulé au centre de la cavité. Une petite fraction demeure le long des parois verticales.

Cette démonstration visuelle de la pertinence d'un gradient de confinement pour séparer un mélange binaire n'est pas étudiée plus en détail ici. Les mécanismes étant détaillés en ref [53], nous nous sommes limités à un couple de paramètres ($H, T^{\circ}\text{C}$) et une composition donnée. Qualitativement une augmentation de la température accélère le processus, de même qu'une augmentation du gradient de confinement. Néanmoins lorsque la fraction volumique de la phase mouillante excède les 67% on peut s'attendre à ce que l'efficacité de séparation diminue sensiblement.

2.5 Gradient de température et confinement uniforme

La même géométrie de puce en PDMS est reprise ici, mais sans gradient d'épaisseur. Le gradient de température est généré par effet Joule d'une micro-résistance positionnée juste en dessous de la cavité et en son centre (voir figure 2.16). Le choix de cette méthode plutôt que l'utilisation d'un laser se justifie par l'expertise développée au laboratoire dans la fabrication de systèmes miniaturisés chauffant par effet Joule [62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69].

2.5.1 Caractérisation expérimentale du dispositif

Grâce à la micro-usineuse, huit épaisseurs de cavité peuvent être réalisées sur un même moule en laiton (photo moule) : 20, 40, 60, 80, 100, 120, 150 et 200 μm . Comme auparavant, les blocs PDMS obtenus à partir du moule sont collés sur une lamelle de verre par traitement plasma-oxygène. La valeur des résistances est comprise en général entre 600 et 900 Ohm pour les dimensions $50 * 500 \mu\text{m}^2$. Les motifs des résistances et pistes connectrices sont obtenues par gravure chimique de wafers en verre couverts d'une couche de chrome d'épaisseur $\simeq 20 \text{ nm}$ puis d'une couche d'or d'épaisseur $\simeq 200 \text{ nm}$. Le voltage imposé varie de 4 à 11 Volt (soit 25 à 170 mW environ). La séparation est imagée au microscope en transmission, sous lumière blanche.

A l'allumage de la résistance, la chaleur diffuse radialement dans la cavité et le profil de température entretient une symétrie orthoradiale. Une évolution qualitative de ce profil est donnée en figure 2.17. Ces images obtenues à la caméra thermique (FLIR - A6500SC) ne donnent pas la valeur absolue de la température en raison de l'absorption non négligeable

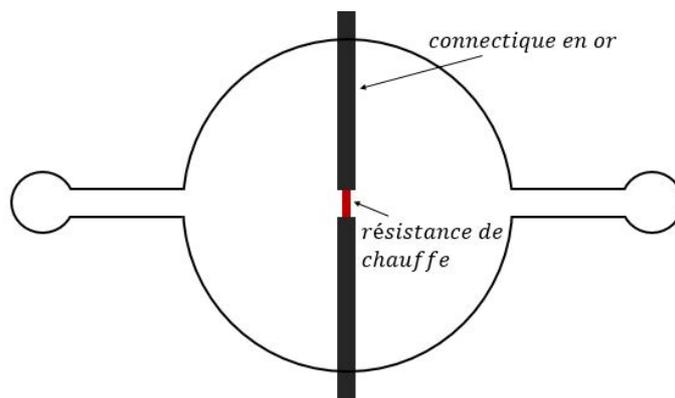


FIGURE 2.16 – Schéma en vue de dessus de la puce microfluidique utilisée pour les expériences. Une résistance micrométrique en chrome (colorée ici en rouge) de $50 \times 500 \mu\text{m}^2$ est positionnée sous la cavité en son centre. Elle est connectée par deux pistes d'or (colorées en noir) à une source de tension stable. Le diamètre de la chambre est de 1 cm.

dans le domaine infra-rouge du plafond en PDMS de la puce ; les valeurs réelles sont de 4 à 6°C plus élevées. Ainsi lorsque la cavité est remplie du mélange binaire, la séparation de phase advient d'abord au centre puis se propage vers l'extérieur à mesure que la chaleur diffuse.

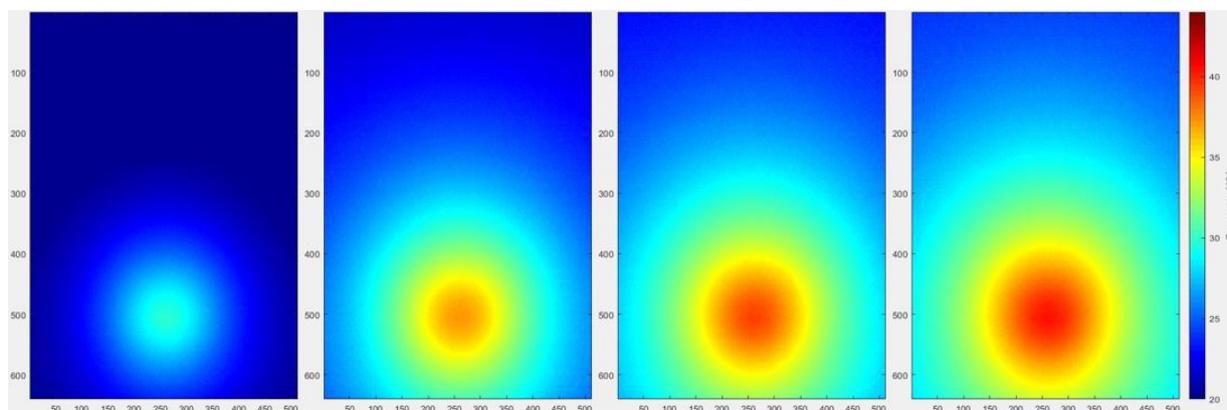


FIGURE 2.17 – Profil de température relative dans la cavité mesuré *in situ* par caméra thermique, à 5, 15, 30 et 50 s après allumage de la résistance. Celle-ci est localisée au centre du point chaud. L'échelle de température affichée n'est pas absolue mais indique qualitativement l'évolution temporelle du champ de température. Les dimensions de la zone d'observation sont de $2.5 \times 3 \text{ mm}^2$.

Nous explicitons maintenant pourquoi l'emploi d'une caméra thermique, qui fut une première piste, ne fonctionne pas pour obtenir des mesures quantitatives. Les mesures faites avec une caméra infrarouge (FLIR A6500-SC équipée d'un objectif magnificateur ;

détecteur de type bolomètre) focalisée sur un plan médian de la cavité donnent une évolution qualitativement acceptable de la température, comme la figure 2.17 le montre. Une fine couche de peinture noire ($\approx 30 \mu\text{m}$, bombe aérosol) d'émissivité $\epsilon \approx 0.9$ est étalée au dessus de la résistance chauffante afin de simuler la présence d'un corps noir chauffé par l'effet joule. Le logiciel exploitant l'instrument de mesure convertit l'intensité du champ infrarouge détecté en température grâce à l'équation générale de la radiométrie [70, 71] :

$$\mathbb{L}_{mesuré}^{\lambda} = \tau_{milieu}^{\lambda}(\epsilon^{\lambda}\mathbb{L}_{objet}^{\lambda} + (1 - \epsilon^{\lambda})\mathbb{L}_{fond}^{\lambda}) + (1 - \tau_{atm}^{\lambda})\mathbb{L}_{atm}^{\lambda} \quad (2.1)$$

avec $\mathbb{L}_{mesuré}^{\lambda}$ la luminance arrivant sur le détecteur, $\mathbb{L}_{objet}^{\lambda}$ la luminance émise par l'objet d'étude, $\mathbb{L}_{fond}^{\lambda}$ la luminance provenant du fond lumineux et \mathbb{L}_{atm} celle issu de l'air ambiant. La luminance s'exprime en $W.m^{-2}.sr^{-1}$, nous l'assimilons à un flux d'énergie (sr désigne le stéradian, une unité de mesure d'angle solide). τ_{atm}^{λ} est le facteur de transmission de l'air, τ_{milieu}^{λ} celui du milieu entre la cavité et le détecteur (ici du PDMS d'épaisseur $\approx 3 \text{ mm}$, puis l'air ambiant) et ϵ^{λ} l'émissivité de l'objet. Toutes ces grandeurs sont ici monochromatiques.

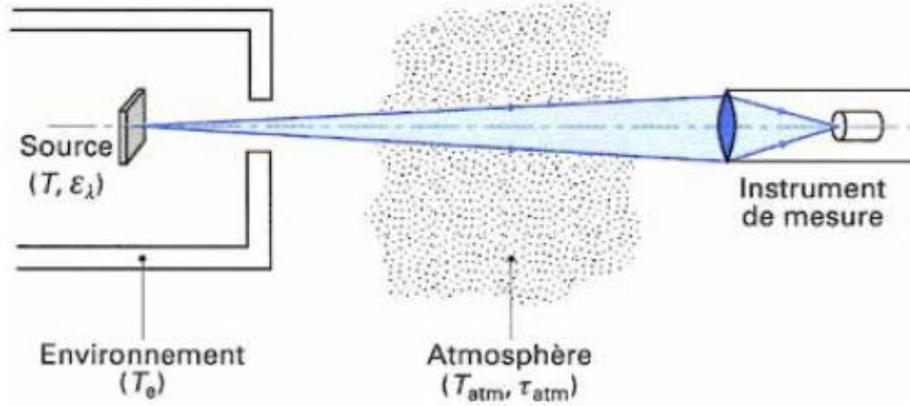


FIGURE 2.18 – Schéma d'un dispositif de mesure thermique [70]. Dans notre cas une couche de PDMS millimétrique (le toit de la cavité) s'ajoute sur la trajectoire du rayonnement infrarouge.

Pour notre application le dernier terme est négligeable car $\tau_{atm}^{\lambda} \approx 1$ et comme $\epsilon^{\lambda} \approx 0.95$ il nous reste :

$$\mathbb{L}_{mesuré}^{\lambda} \approx \tau_{milieu}^{\lambda}\epsilon^{\lambda}\mathbb{L}_{objet}^{\lambda} \quad (2.2)$$

L'intégration de $\mathbb{L}_{mesuré}^{\lambda}$ sur l'ensemble du spectre est ensuite injecté dans la loi de Stefan-Boltzmann pour remonter à la valeur de T :

$$\Phi_{mesuré}^{tot} = \epsilon\sigma T^4 \quad (2.3)$$

avec $\sigma = 5.67 * 10^{-8} W.m^{-2}.sr^{-1}.K^{-4}$ la constante de Stefan-Boltzmann et ϵ l'émissivité de l'objet observé.

Cette approche est valable si ϵ et τ_{milieu} sont proches de 1. Dans notre cas l'épaisseur millimétrique du toit en PDMS de la cavité absorbe 20 à 35 % du rayonnement infrarouge (valeurs déduites de mesures avec la résistance seule, puis la résistance et un rectangle de PDMS placé 5 mm au dessus). Ne pouvant calculer ou mesurer rigoureusement τ_{milieu} , nous avons délaissé la caméra IR pour les mesures de $T(r, t)$.

Nous sommes revenus à une méthodologie développée lors de précédents travaux : la mesure de fluorescence de la rhodamine-B [63]. L'intensité de fluorescence d'une solution de rhodamine dépend de la température et si l'on prend soin d'éviter le photoblanchiment des molécules, se révèle un outil fiable de mesure in situ.

La fluorescence étant affectée de manière non-linéaire par la concentration du LI, nous injectons seule une solution de rhodamine à 0.1 g.L^{-1} dans la cavité et appliquons le même voltage que pour les expériences de séparation. Cette approximation se justifie par le calcul du nombre de Péclet thermique, qui compare les contributions advectives et conductives du transport de chaleur : $Pe = (Hv_r)/\alpha_T \approx 0.1$, avec $H = 100 \text{ }\mu\text{m}$, $\alpha_T = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-2}$ et $v_r = 150 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$. Nous supposons donc que le profil de température est peu affecté par l'écoulement et qu'une mesure avec une solution de rhodamine statique en donne une estimation fidèle.

Nous utilisons une lampe au mercure pour illuminer la rhodamine et enregistrons avec un objectif 10x et un temps d'intégration de 1 seconde. Pour limiter le photoblanchiment nous illuminons ponctuellement l'échantillon pendant $\approx 1.5 \text{ s}$ toutes les 5 secondes. La carte de température est directement déduite des images fluo, normalisées par l'intensité de fluorescence à température ambiante, à l'aide de la formule ci-dessous [72] :

$$T(r) = -66.8 \left(\frac{I(r)}{I_0(r)} \right)^3 + 154.7 \left(\frac{I(r)}{I_0(r)} \right)^2 - 173.7 \left(\frac{I(r)}{I_0(r)} \right) + 105.3 \quad (2.4)$$

Sur la figure 2.19 sont tracés $T(r, t)$ en fonction de r pour 6 temps successifs, sous 7 Volt. Nous supposons que la température diffuse bien plus vite sur la hauteur H de la cavité que dans la direction radiale. La superposition des profils lorsqu'ils sont retracés en fonction de $r/(\alpha_T t)^{1/2}$ montre que leur évolution est bien diffusive.

Un modèle simple de conduction thermique permet de calculer la dépendance en r des profils de température. Elle est obtenue par résolution de l'équation de la chaleur entre deux cylindres concentriques de rayons r_c et $r_{in} > r_c$, maintenus aux températures T_c et T_{in} . Puisque r_c et r_{in} suivent tous deux une évolution en $t^{1/2}$ (voir figure 2.20(a)), nous estimons que T_c et T_{in} demeurent constants et sont déterminés par $T_c = T(r_c(t)/(\alpha_T t)^{1/2})$ et $T_{in} = T(r_{in}(t)/(\alpha_T t)^{1/2})$, lisibles sur l'axe des ordonnées en figure 2.19(b). Ainsi l'équation de diffusion entre les bornes mobiles $r_c(t)$ et $r_{in}(t)$ est stationnaire :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.5)$$

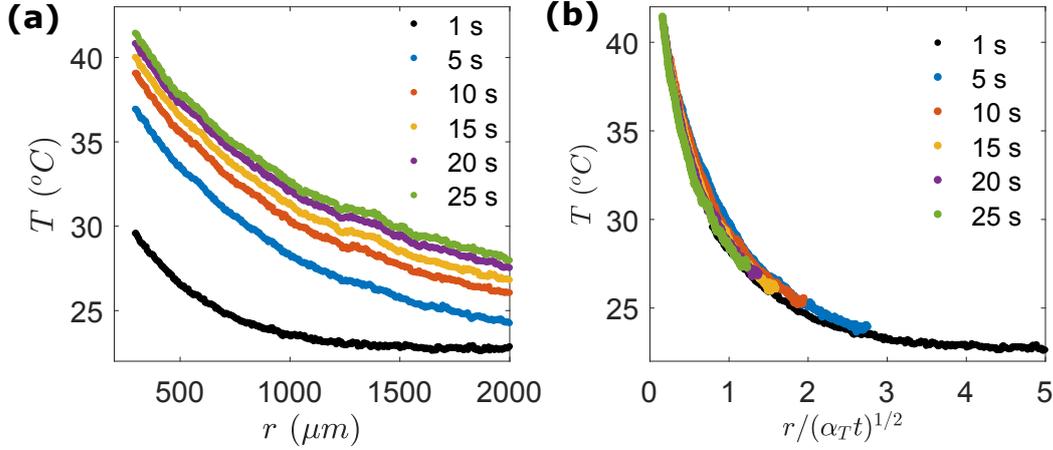


FIGURE 2.19 – (a) Température dans la cavité en fonction de r pour six instants successifs, à 7 Volt. La résistance chauffante est positionnée à $r = 0$. (b) Profils de température tracés en fonction de la variable adimensionnée $r/(\alpha_T t)^{1/2}$, avec α_T la diffusivité thermique de l'eau liquide.

ce qui donne après double intégration :

$$T(r, t) = T_c - \frac{T_c - T_{in}}{\ln(r_{in}(t)/r_c(t))} \ln(r/r_c(t)) \quad (2.6)$$

et le gradient de température s'écrit :

$$\frac{\partial T}{\partial r}(r, t) = -\frac{T_c - T_{in}}{\ln(r_{in}(t)/r_c(t))} \frac{1}{r} = -\frac{\Delta T}{r} \quad (2.7)$$

Comme montré sur la figure 2.20(b), $r_{in}(t)/r_c(t)$ est indépendant du temps pour un voltage donné. T_c et T_{in} sont évalués comme expliqué au-dessus. Donc tous les coefficients numériques de $T(r, t)$ dans l'équation 2.6 peuvent être mesurés.

Par exemple pour un voltage de 7 Volt les équations 2.6 et 2.7 donnent :

$$T(r, t) = 36 + \frac{36 - 30}{\ln(2.45)} \ln(r_c(t)) - \frac{36 - 30}{\ln(2.45)} \ln(r) \quad (2.8)$$

et :

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{36 - 30}{\ln(2.45)} \frac{1}{r} \quad (2.9)$$

Les courbes obtenues avec l'équation 2.8 sont comparées aux mesures en figure 2.21(a). Nous trouvons un bon accord avec les hypothèses posées et l'écart max est de $\pm 1^\circ\text{C}$. Le gradient de température de l'équation 2.9 est indépendant du temps et se superpose bien avec ceux dérivés des profils de température (2.21(b)).

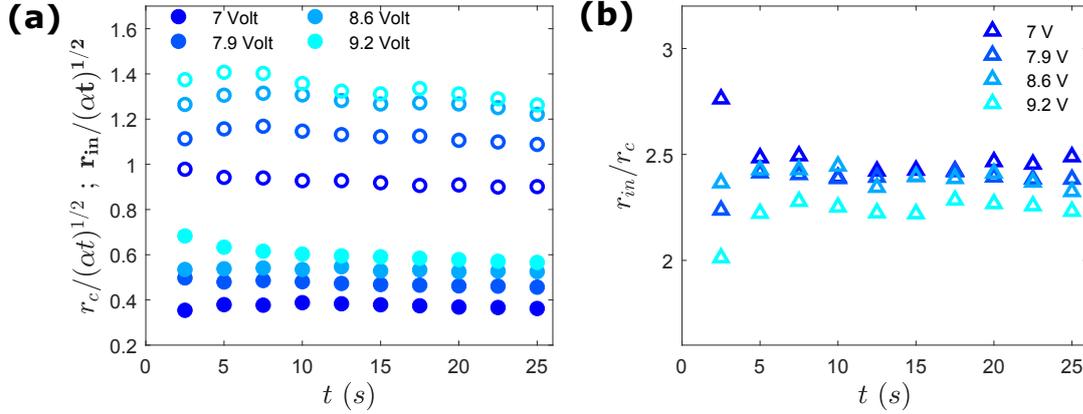


FIGURE 2.20 – (a) $r_c(t)/(\alpha_T t)^{1/2}$ et $r_{in}(t)/(\alpha_T t)^{1/2}$ en fonction du temps (α_T est la diffusivité thermique de l'eau). Ils sont quasi-constants après 5 secondes. (b) r_{in}/r_c en fonction du temps. Le voltage appliqué est indiqué dans les légendes.

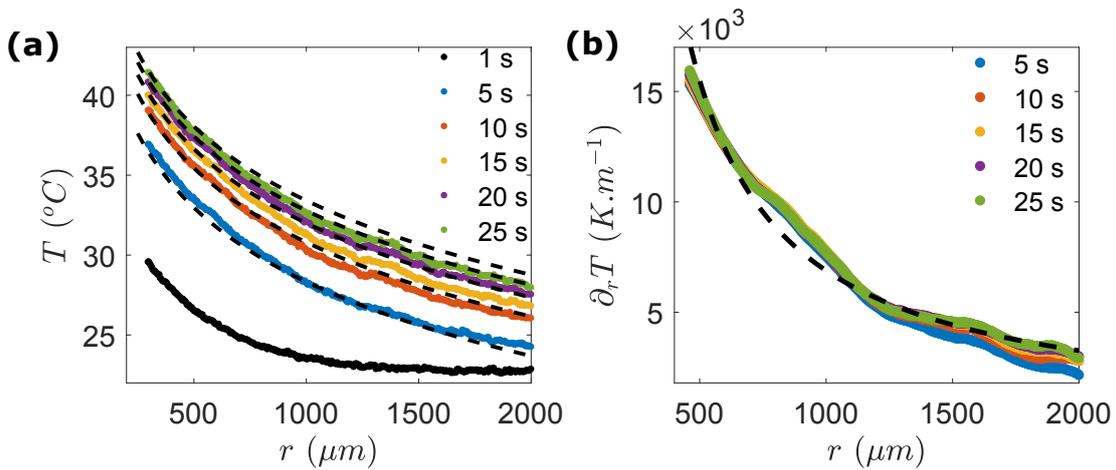


FIGURE 2.21 – (a) Profils de température mesurés (courbes colorées) et calculés avec l'équation 2.8 (tirets noirs), pour 7 Volt. (b) Gradients de températures dérivés des profils de gauche (courbes colorées) et courbe issue de l'équation 2.9 (tirets noirs).

2.5.2 Observation qualitative des motifs de séparation

Expérimentalement, nous distinguons trois morphologies de démixtion en fonction de la composition du mélange. En figure 2.22 ces trois régions sont indiquées en nuances de bleu sur le diagramme de phase, une photo illustre pour chacune le motif associé. Les trois dynamiques sont exposées successivement dans les sous-sections 2.5.3, 2.5.4 et 2.5.5. Par la suite, nous utiliserons essentiellement la fraction massique (et non pas volumique) en Liquide Ionique Φ_{LI} pour communiquer la composition du mélange ; il est plus simple de peser le composé que de mesurer son volume lors de la préparation de l'échantillon. Un colorant bleu (bleu de Coomassie) est ajouté au mélange pour identifier plus clairement

les phases lors de la démixtion (un microscope à contraste de phase éviterait l'ajout d'un colorant). A la concentration introduite de 0.1 g.L^{-1} il n'altère pas la courbe de séparation et s'accumule préférentiellement dans la phase riche en Liquide Ionique.

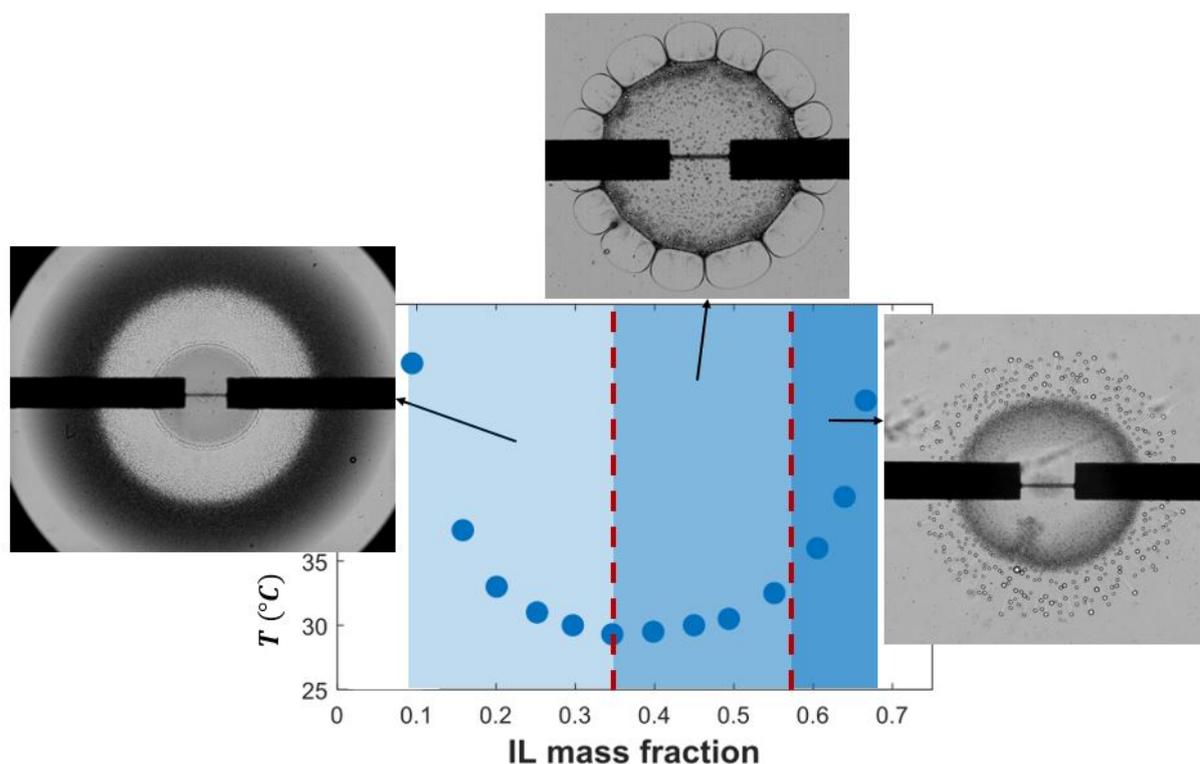


FIGURE 2.22 – Localisation des trois régimes de séparation observés dans le diagramme de phase. Premier régime à gauche pour des fractions massiques en LI : $\Phi_{LI} < 35 \text{ wt}\%$. Second régime au centre quand $35 < \Phi_{LI} < 55 \text{ wt}\%$. Troisième régime dès lors que $\Phi_{LI} > 55 \text{ wt}\%$.

Pour un système comme le nôtre, quasi-symétrique dynamiquement (les viscosités des deux phases sont proches), la symétrie de composition se situe autour de la verticale du point critique, soit à $\Phi_{LI} \approx 35 \text{ wt}\%$. Donc en termes de fraction volumique, le premier régime ($\Phi_{LI} < 35 \text{ wt}\%$) est observé lorsque le Liquide Ionique est l'espèce minoritaire et les deux autres régimes interviennent lorsque le Liquide Ionique devient l'espèce majoritaire. Ici la fraction massique affichée en abscisse est celle de l'espèce mouillante (la phase riche en LI d'après nos observations) et nous allons montrer que le diagramme de séparation résumé en figure 2.22 est généralisable à tout mélange binaire LCST ou UCST.

Les trois sections suivantes présentent successivement les trois régimes identifiés sur la figure 2.22.

2.5.3 $\Phi_{LI} < 35 \text{ wt}\%$

Ce premier régime se révèle avoir la dynamique la plus riche des trois. Nous exposons d'abord l'état final atteint par le système, puis les observations qualitatives recueillies lors de l'observation attentive des vidéos et enfin les mesures quantitatives et les modèles associés.

2.5.3.1 Motif de séparation et dynamique

La figure 2.23 reproduit les états initial et final : à gauche la cavité est remplie de la solution homogène (colorée en bleu lors des expériences, mais imagée en nuances de gris), à droite les deux phases se sont séparées avec celle riche en LI au centre (en bleu foncé) et celle riche en eau autour. La résistance est encore active.

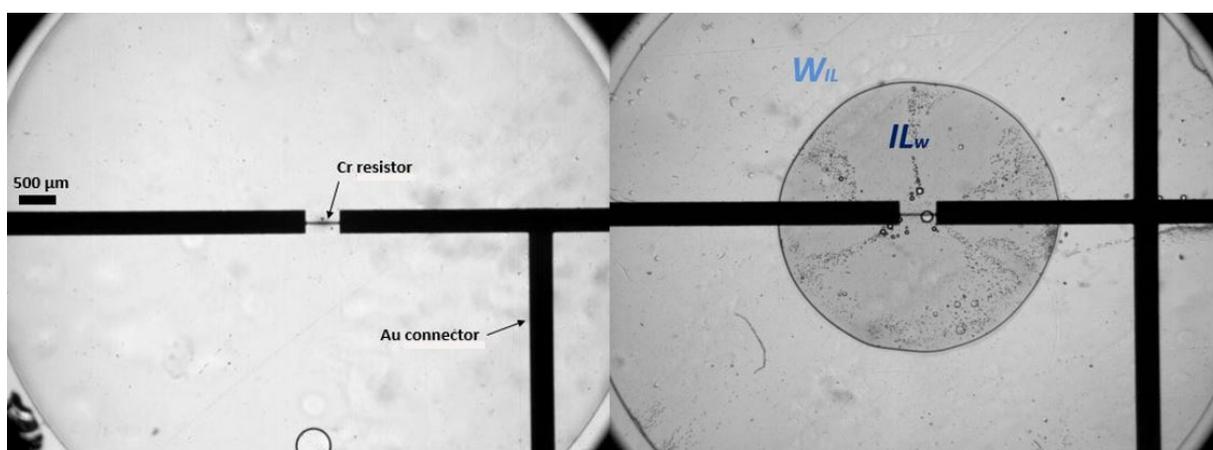


FIGURE 2.23 – Etat initial (à gauche) et final (à droite) d'une séparation sous gradient de température à $\Phi_{LI} < 35 \text{ wt}\%$. La phase riche en LI est désignée par IL_w , celle riche en eau par W_{IL} . La goutte centrale riche en LI forme un pont capillaire entre le sol et le plafond de la cavité. Sur le bas de l'image de gauche, une bulle est accidentellement présente dans la cavité.

De manière surprenante nous récupérons la phase dispersée au centre de la cavité (comme dans le cas du gradient de confinement, voir section 2.4), là où les effets thermocapillaires mentionnés par Beysens *et al.* nous faisaient anticiper une accumulation des gouttes à la périphérie, dans les zones plus froides [54]. En effet pour les mélanges LCST la tension de surface augmente avec la température (figure 2.24) et la migration des gouttes a donc lieu vers le froid [73]. Pour comprendre la cause de cette accumulation de la phase mouillante au centre, il nous faut considérer la dynamique de séparation.

La figure 2.25 dévoile six instants successifs de la séparation de phase. La symétrie orthoradiale du motif nous pousse à utiliser les coordonnées cylindriques pour traiter le

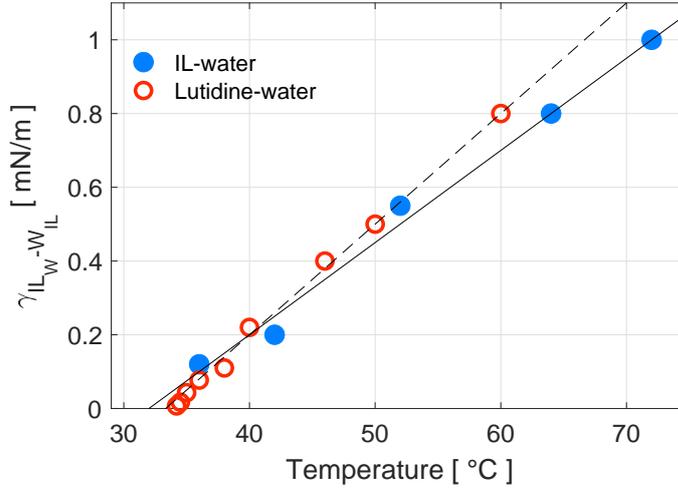


FIGURE 2.24 – Tension interfaciale en fonction de la température, pour les mélanges eau/LI (mesuré par la méthode de la goutte ascendante, comme expliqué plus haut avec le calcul de la longueur capillaire) et eau/2,6-lutidine. Les interpolations linéaires donnent $\partial_T \gamma = 2.5 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$. Les données sur la lutidine sont tirées de la ref [74].

problème. A l’allumage de la résistance, un nuage de gouttelettes nucléé au centre et s’étend isotropiquement en 2D vers l’extérieur à mesure que la température augmente dans la cavité. Le LI étant de fraction volumique minoritaire, les gouttelettes formées sont riches en LI. L’isotherme de séparation est identifiée par le front du nuage, sa distance au centre est notée r_{out} . Le nuage apparaît opaque car le libre parcours moyen de la lumière dans l’émulsion formée par les gouttelettes est bien inférieur à la hauteur de la cavité [75]. Pour des confinements de 20 microns il devient quasi-transparent. Après quelques secondes ce nuage s’ouvre en son centre pour révéler une goutte enrichie en LI (plus foncée) de rayon r_c , entourée d’une zone riche en eau (plus claire). De plus une petite quantité de gouttelettes issues du nuage reviennent vers la goutte centrale entre r_{in} et r_c . Les trois rayons ainsi définis délimitent quatre zones : *I* où le mélange n’est pas encore séparé ($r > r_{out}$), *II* où le mélange se sépare et forme un nuage de gouttelettes riches en LI ($r_{in} < r < r_{out}$), *III* où la phase riche en eau est traversée par un flux de gouttelettes animées d’un mouvement centripète ($r_c < r < r_{in}$) et *IV* où la phase riche en LI se concentre ($r < r_c$).

Il est à noter que sur la figure 2.25 la goutte centrale ne forme pas de pont capillaire avec la paroi supérieure. Cela peut se remarquer à l’absence de ligne noire sur son périmètre où l’interface eau-LI est présente. La goutte demeure en position sessile sur le fond de la cavité. Nous pensons que ce profil hors-équilibre est entretenu par les contraintes thermo-capillaires. De plus une goutte sessile à l’équilibre ne pourrait exister sous un confinement de $60 \mu\text{m}$ étant donné la longueur capillaire proche de $100 \mu\text{m}$ (calculée en figure 2.12). Un schéma en vue de coupe de la dynamique est rapporté en figure 2.26.

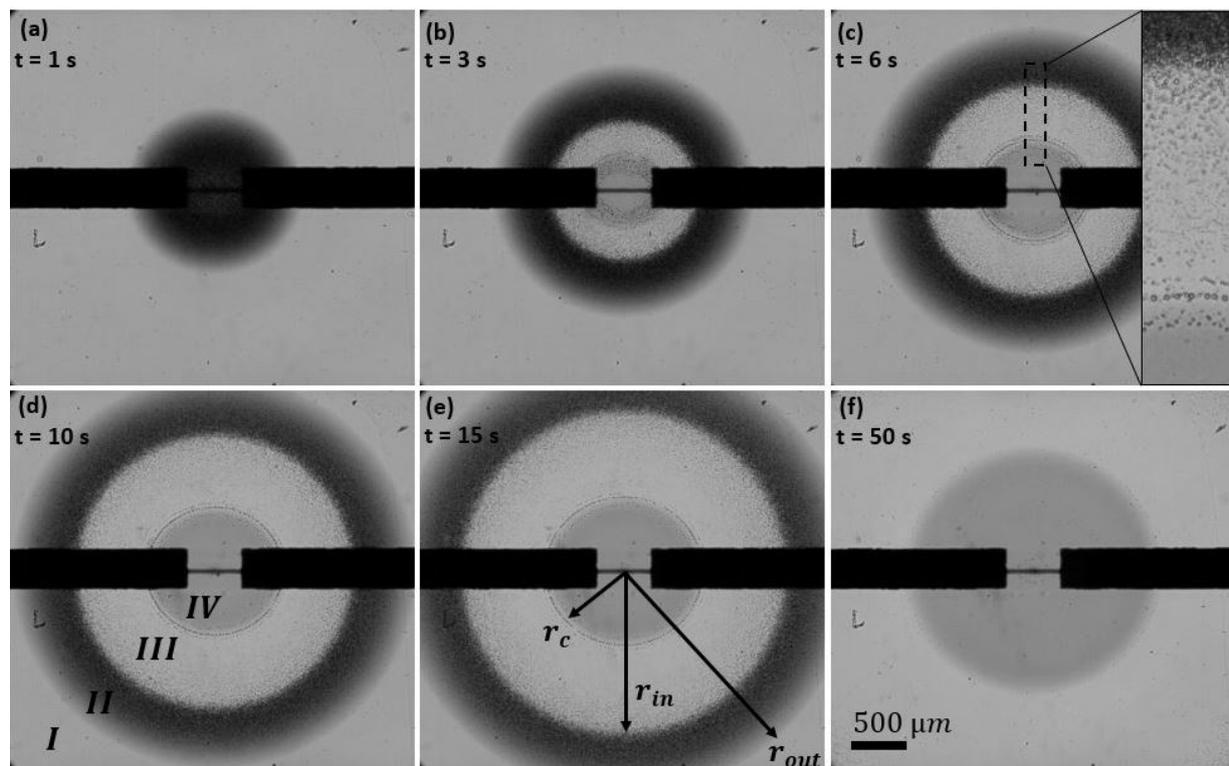


FIGURE 2.25 – Dynamique de séparation de phase d'un mélange eau/Liquide Ionique à $\Phi_{LI} = 25 \text{ wt}\%$. Les trois rayons d'intérêt r_c , r_{in} et r_{out} sont tracés sur l'image (e). Le zoom en (c) montre les gouttelettes allant du nuage vers la goutte centrale. L'épaisseur de la cavité est $H = 60 \mu\text{m}$, le voltage imposé est 7 Volt. Voir *SupMovie 2* pour la vidéo associée.

Ce motif dynamique est observé pour toute la gamme de hauteurs $H = 20$ à $200 \mu\text{m}$ (figure 2.27). Il arrive toutefois qu'à $H = 20 \mu\text{m}$ la taille des gouttelettes avoisine celle de H et qu'elles forment des disques mouillants en grand nombre (ce mécanisme est illustré en figure A.3.). Dans la suite nous analysons essentiellement les données obtenues à $H = 60 \mu\text{m}$ pour expliquer la dynamique de séparation.

L'expansion de r_c , r_{in} et r_{out} en fonction du temps est tracée figure 2.28. Les trois rayons suivent une dépendance en $t^{1/2}$. Pour r_{out} qui désigne la position de l'isotherme de séparation de phase cette dépendance n'est pas surprenante, elle s'explique par la diffusion de chaleur dans la cavité. En revanche pour r_c et r_{in} les raisons sont moins évidentes, nous les expliquons plus loin.

Afin de mieux comprendre pourquoi certaines gouttelettes sont ramenées vers le centre et si d'éventuels films mouillants se développent sur les parois de la cavité, nous réitérons l'expérience de séparation au microscope confocal (Leica DMI8 équipé d'une tête laser à balayage TCS SP8, objectif 20x). Utilisé en mode "xzt", cet instrument nous permet d'ima-

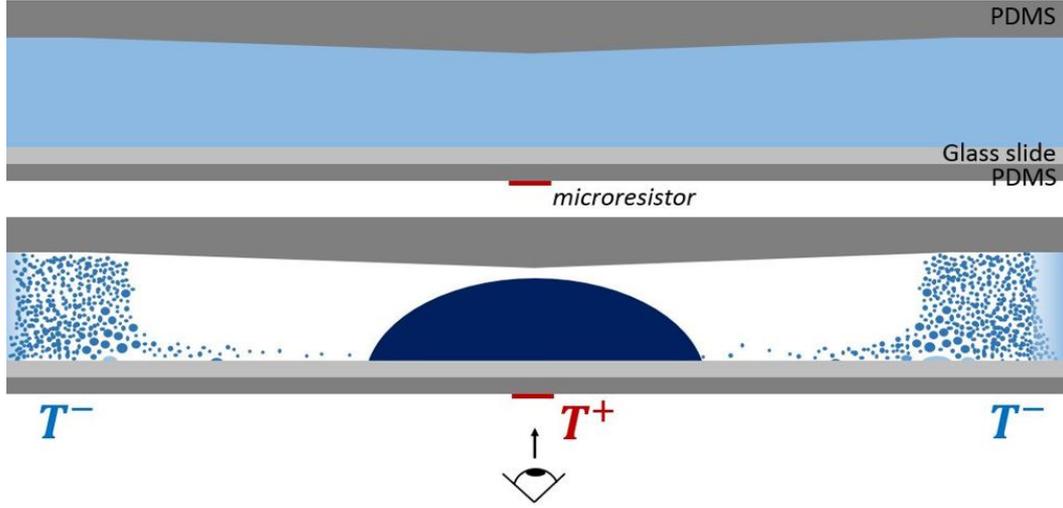


FIGURE 2.26 – Vue en coupe de la cavité à l’instant initial et lors de la séparation. La goutte sessile riche en LI au centre est encerclée par la phase riche en eau, puis le nuage de gouttelettes. Au-delà du nuage le mélange est encore homogène. Un balayage du plan focal sur la hauteur de l’échantillon nous permet de situer les gouttelettes centripètes dans la partie basse de la cavité. Le léger gradient de confinement dépeint le gonflement du PDMS avec la température [76], son rôle est discuté par la suite.

ger une section verticale de notre échantillon avec une acquisition d’une image par seconde [77, 78, 79]. Le contraste entre les deux phases est obtenu par ajout de fluoresceine à 0.1 g.L^{-1} , qui a plus d’affinité pour la phase riche en LI. La figure 2.29 révèle le motif de séparation sur la hauteur de la cavité à différents instants. La phase riche en LI est fluorescente verte tandis que la phase riche en eau est sombre.

Sur les images le front de séparation se propage de gauche à droite et à sa suite les gouttelettes riches en LI nucléent et sédimentent. L’étalement de ces gouttelettes sur le fond de la cavité donne naissance à un film mouillant micrométrique clairement visible, dont l’épaisseur h augmente rapidement pour atteindre une valeur de 6 à 8 microns. Les gouttelettes au voisinage du film sont advectées vers la gauche (vers la résistance) et ce d’autant plus rapidement qu’elles sont proches du film. Notre fréquence d’imagerie à une image par seconde ne nous permet pas de les traquer sur les $600 \mu\text{m}$ de la fenêtre, ce qui donne une estimation basse de 200 à $400 \mu\text{m.s}^{-1}$ pour leur vitesse. La goutte centrale visible après 60 s forme ici un pont capillaire entre les parois supérieure et inférieure de la cavité. La transition d’une conformation sessile à celle de pont capillaire est décrite plus loin. Le scénario expliquant la dynamique observée est schématisé en figure 2.30 : le LI minoritaire en fraction volumique joue le rôle de la phase dispersée lors de la séparation, les gouttelettes ainsi formées sédimentent, car de plus grande densité et s’étalent sur le fond de la cavité (région II). Le scénario d’une sédimentation n’est pas déraisonnable quand on compare son temps caractéristique $\tau_{sed} = \frac{6\pi\eta RH}{\Delta\rho g V} = \frac{9\eta H}{2\Delta\rho g R^2} \approx 2.5 \text{ s}$ à celui de l’expérience : 30 s (le film est même détecté dès 5 s pour nos voltages) ; avec $\Delta\rho = 20\text{kg.m}^{-3}$, $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$,

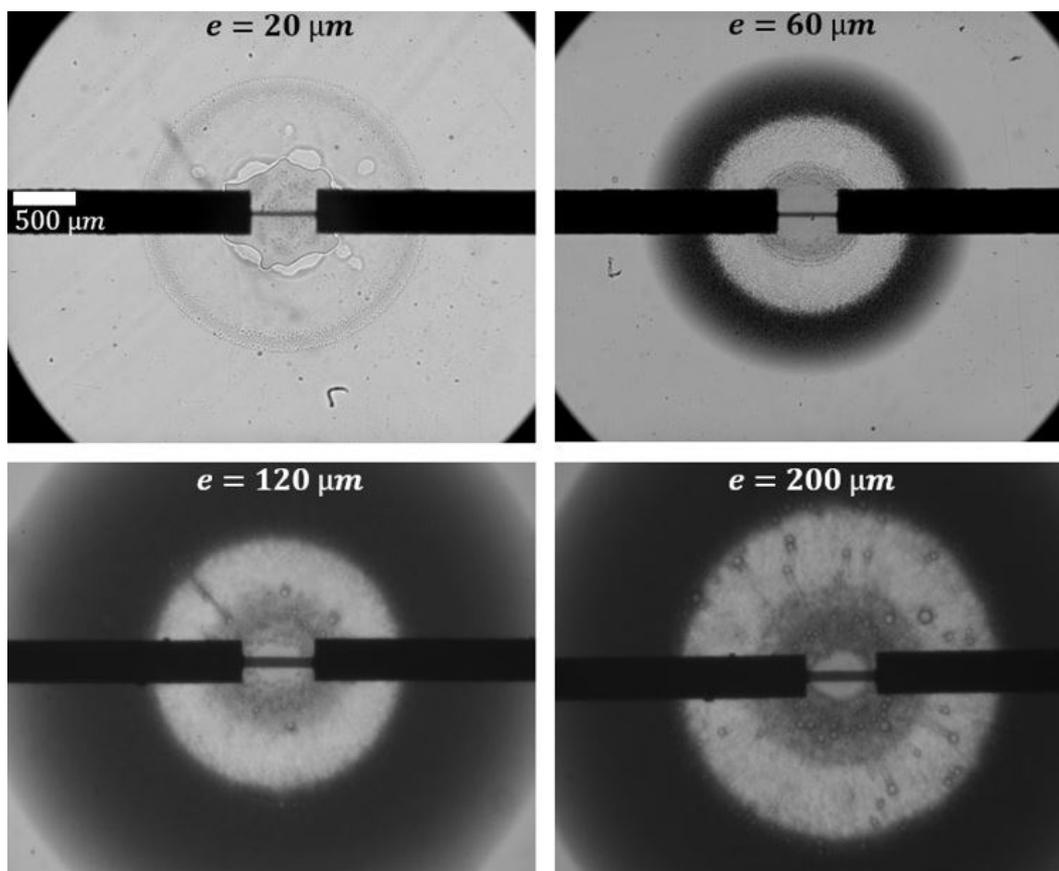


FIGURE 2.27 – Motif de séparation de phase à $t = 7$ s pour quatre hauteurs de cavité H : 20, 60, 120 et 200 μm . La diffusion thermique plus rapide aux $H = 120$ et 200 μm s'explique par une température ambiante supérieure de 2°C ou 3°C aux cas $H = 20$ à 60 μm . Le voltage est de 8 Volt. $\Phi_{LI} = 25$ wt%.

$H = 50$ μm et $R \approx 10$ μm le rayon d'une goutte sphérique.

L'étalement complet des gouttelettes au fond est probablement dû à la pré-existence d'un film sub-micrométrique aux parois (la cavité est rendue hydrophile par le traitement plasma-oxygène et pourtant ce n'est pas la phase majoritaire en eau qui exerce un mouillage total. Cette particularité est peut être liée aux propriétés inhabituelles des liquides ioniques [11, 80, 81]. Le rôle précis de la physico-chimie du substrat solide n'est pas étudié en détail ici, nous nous limitons à des observations qualitatives sur l'état de mouillage). L'étalement continu des gouttelettes fait naître un film d'épaisseur micrométrique directement visible sur les images confocal. L'interface liquide-liquide du film est alors soumise à une contrainte thermocapillaire, qui entraîne le liquide environnant vers le chaud par diffusion visqueuse. Ainsi les gouttelettes localisées dans le fond de la cavité sont ramenées vers le centre (région *III*). Le fluide contenu dans le film remonte lui aussi le long du gradient de température et s'accumule au-dessus de la résistance pour former la goutte centrale

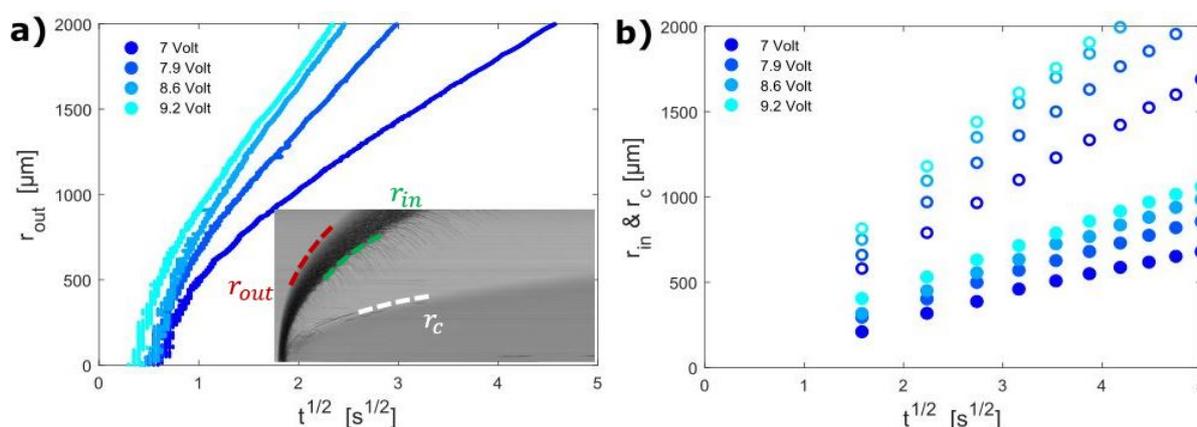


FIGURE 2.28 – Evolution temporelle de (a) r_{out} (Insert : diagramme spatio-temporel d'un segment radial, à 7 Volt. Le temps va croissant de gauche à droite.), (b) r_c et r_{in} (définis en figure 2.25) pour quatre voltages. Les trois rayons augmentent en $t^{1/2}$. La région au delà de 2 mm est hors du champ de vue. r_c est symbolisé par les points, r_{in} par les cercles.

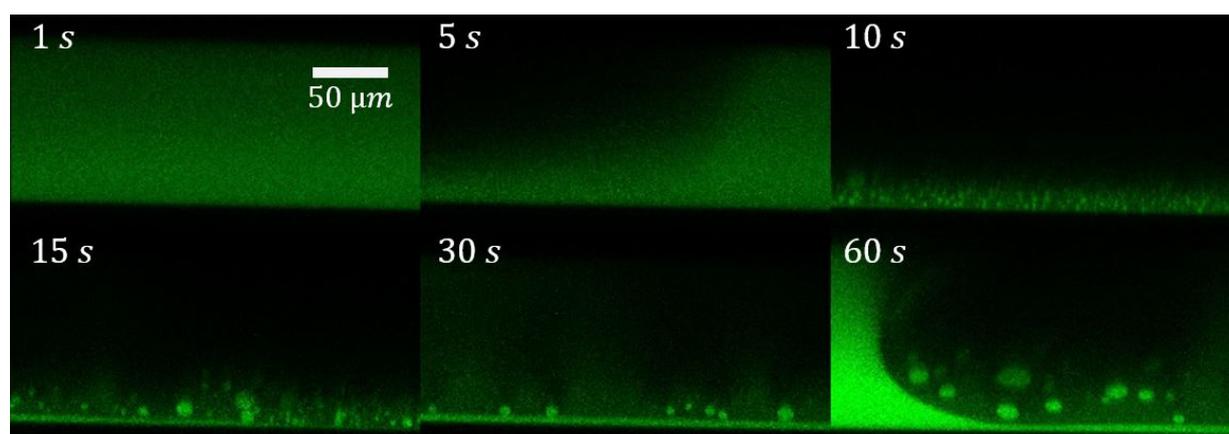


FIGURE 2.29 – Vue en coupe de la cavité lors de la séparation imagée au microscope confocal. Le champ de vue ne permet pas d'imager toute la cavité; ici la résistance est positionnée en dehors de l'image à gauche. Le front de séparation est visible à $t = 5$ s. Après 10 s un film mouillant apparaît sur le fond, les gouttelettes situées au dessus sont advectées vers la résistance. Après 60 s la goutte centrale intègre le champ de vision. Sa conformation n'est pas sessile : elle forme un pont capillaire entre le fond et le plafond. La taille du rectangle scanné est $180 * 600 \mu\text{m}^2$. La hauteur de cavité est $H = 120 \mu\text{m}$. Voir *SupMovie 3* pour la vidéo associée.

(région IV). Par conservation de la masse, la phase riche en eau cisailée vers le centre par l'écoulement de Couette fait demi-tour au voisinage de r_c puis repart dans le sens opposé vers les r croissants. Ce contre-écoulement de Poiseuille pousse le nuage vers l'extérieur (frontière entre les régions II et III). L'ensemble de ce scénario est résumé sur le schéma de la figure 2.30.

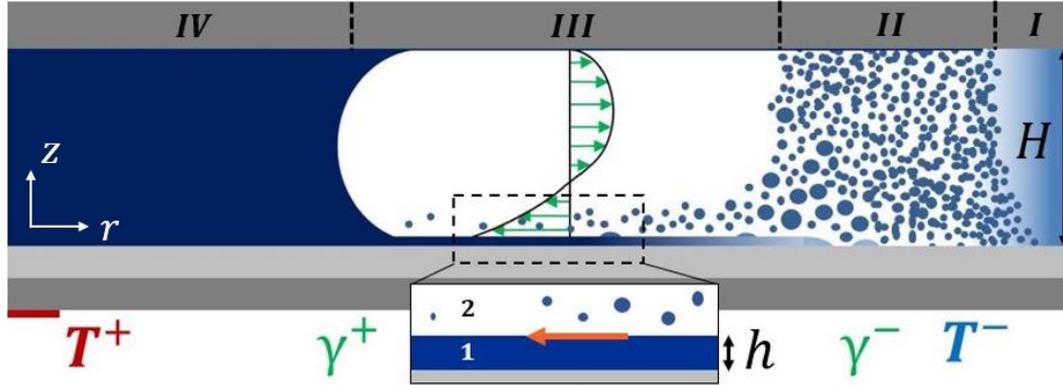


FIGURE 2.30 – Schéma en coupe du profil d'écoulement radial dans la cavité, de type Couette-Poiseuille. La hauteur de la cavité est H , l'épaisseur du film mouillant h . Au sein de la région III ., les domaines 1 et 2 distinguent le film riche en LI du volume au dessus riche en eau. La flèche orange symbolise la contrainte interfaciale.

L'existence de ce film résulte donc d'un équilibre dynamique entre la génération de nouvelles gouttelettes par la propagation de l'isotherme de séparation, leur sédimentation et le drainage thermocapillaire vers la goutte centrale. Nous verrons par la suite qu'un excès comme une pénurie de gouttelettes affectent la morphologie du film.

2.5.3.2 Mesure du profil de vitesse des gouttelettes $v(r, t)$

La vitesse interfaciale n'est pas mesurée directement ici, mais les gouttelettes advectées au-dessus du film peuvent servir de traceurs. A l'aide d'un algorithme de PIV (Particle Image Velocimetry), nous relevons le champ de vitesse de ces gouttelettes à chaque instant sur l'ensemble de l'image [82]. La cartographie du champ superposée à l'image vidéo pour trois instants successifs est appréciable en figure 2.31. La norme des flèches rouges donne l'intensité du vecteur vitesse. Les gouttelettes sont nettement accélérées de l'intérieur du nuage ($r = r_{in}$) vers la goutte centrale ($r = r_c$).

Nous collectons ce champ sur une ouverture angulaire de 90° pour faciliter le traitement, comme schématisé sur la figure 2.32.

La vitesse mesurée par PIV est notée v_r . Elle dépend essentiellement de r et du temps t . Bien que le sens du mouvement soit selon $-\vec{e}_r$, nous affichons les valeurs de vitesses comme positives.

Les profils sont tracés sur la figure 2.33 pour les quatre voltages d'étude. Ils ont tous la même apparence et suivent la même dynamique : ils s'éloignent de l'origine de par l'expansion de l'intervalle $[r_c(t), r_{in}(t)]$ et l'accélération diminue avec l'éloignement croissant (la pente du gradient de température et donc de v_r , s'aplatit). Nous remarquons aussi que la vitesse est proche de zéro en $r = r_{in}$, là où le nuage perd son opacité et où les gouttelettes

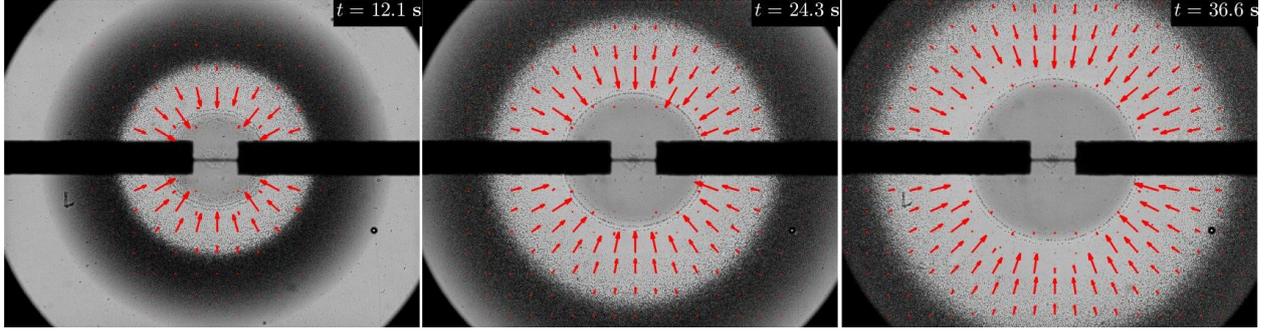


FIGURE 2.31 – Représentation des vecteurs vitesse sur les images correspondantes traitées par l’algorithme de PIV. Le voltage est de 7.9 Volt. $H=60 \mu\text{m}$. Voir vidéo *SupMovie 4*.

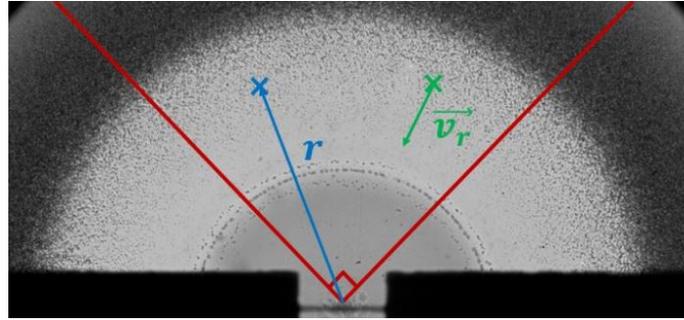


FIGURE 2.32 – Les lignes rouges en angle droit délimitent la zone angulaire sur laquelle le champ de vitesse $v_r(r, \theta, t)$ est collecté.

deviennent distinguables.

En dehors de la mesure de la dynamique des différents rayons et de la vitesse des gouttelettes, nous n’avons pas accès à d’autres mesures telles que la vitesse interfaciale du film ou le profil de vitesse dans la phase aqueuse. Néanmoins pour prédire la vitesse des gouttelettes, nous avons besoin de modéliser le profil des vitesses dans le film mouillant et la phase aqueuse.

Le profil d’écoulement Couette-Poiseuille illustré en figure 2.30 peut être calculé analytiquement dans la région *III* du motif sous réserve d’hypothèses simplificatrices. La cavité est un cylindre plat de rayon 5 mm et de hauteur $H = 20$ à $200 \mu\text{m}$. Comme le rayon est bien plus grand que l’épaisseur, nous résolvons le problème en 2D dans le plan (O, r, z) . L’épaisseur du film mouillant est notée h . Le ratio des viscosités des phases LI et eau donne $\eta_{LL}/\eta_w \approx 5$. La gravité est orientée selon $-\vec{e}_z$.

Les conditions limites sont :

- [CL1] & [CL2] : non glissement aux parois : $v_1(z = 0) = 0$ et $v_2(z = H) = 0$.
- [CL3] : continuité de la vitesse en $z = h$: $v_1(z = h^-) = v_2(z = h^+)$.

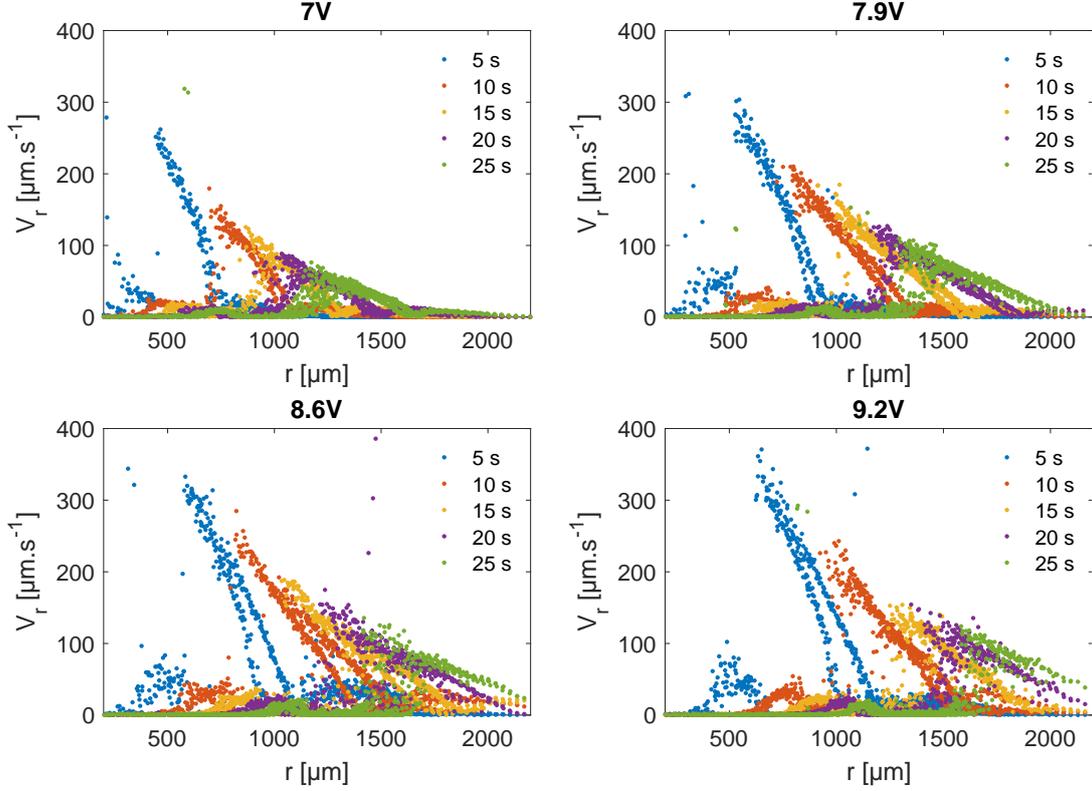


FIGURE 2.33 – Profils de vitesse $v_r(r, t)$ mesurés par PIV en fonction de la distance au centre de la cavité pour quatre voltages. Sur chacun cinq temps successifs sont tracés (précisés dans la légende). $H = 60 \mu m$.

- [CL4] : continuité de la contrainte tangentielle en $z = h$:

$$\left(\eta_{IL} \frac{\partial v_1}{\partial z} \Big|_{z=h^-} - \eta_w \frac{\partial v_2}{\partial z} \Big|_{z=h^+} \right) = \frac{\partial \gamma}{\partial r} \quad (2.10)$$

De plus le faible nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho H v}{\eta} \approx 0.1$ nous place dans des conditions d'écoulement laminaire dominé par les effets visqueux. Avec ces conditions le profil de vitesse complet est obtenu en résolvant indépendamment les domaines *III.1* ($r_c < r < r_{in}$, $z \in [0, h]$) et *III.2* ($r_c < r < r_{in}$, $z \in [h, H]$). Les champs de vitesses respectifs sont notés v_1 et v_2 .

Dans le domaine *III.1* ($z \in [0, h]$), l'équation de Stokes s'écrit (nous étudions le régime stationnaire, la gravité est perpendiculaire à l'écoulement et les gradients de courbure du film sont négligés) :

$$\eta_{IL} \frac{\partial^2 v_1}{\partial z^2} = 0 \quad (2.11)$$

La condition limite [CL4] peut être simplifiée par l'approximation suivante. D'une part :

$$\eta_{IL} \left. \frac{\partial v_1}{\partial z} \right|_{z=h^-} \sim 5\eta_w \frac{v_1}{h} \sim 50\eta_w \frac{v_1}{H} \quad (2.12)$$

et d'autre part :

$$\eta_w \left. \frac{\partial v_2}{\partial z} \right|_{z=h^+} \sim \eta_w \frac{v_2}{H} \quad (2.13)$$

Ainsi le taux de cisaillement est estimé 50 fois plus grand dans la couche mouillante que dans la phase supérieure riche en eau et [CL4] se réécrit :

$$\eta_{IL} \left. \frac{\partial v_1}{\partial z} \right|_{z=h^-} \approx \frac{\partial \gamma}{\partial r} \quad (2.14)$$

En intégrant deux fois l'équation 2.11 avec comme conditions limites $\eta_{IL} \left. \frac{\partial v_1}{\partial z} \right|_{z=h^-} = \frac{\partial \gamma}{\partial r}$ et $v_1(z=0) = 0$, nous obtenons :

$$v_1(z) = \frac{1}{\eta_{IL}} \frac{\partial \gamma}{\partial r} z \quad (2.15)$$

Nous retrouvons un cisaillement de Couette dans le film, avec une vitesse maximale en $z = h$ (orientée selon $-\vec{e}_r$) :

$$v_1(h) = \frac{1}{\eta_{IL}} \frac{\partial \gamma}{\partial r} h \quad (2.16)$$

En prenant $h = 5 \mu\text{m}$, $\eta_{IL} = 5.10^{-3} \text{ Pa.s}$ et $\frac{\partial \gamma}{\partial r} = 0.025.10^{-3} \times 1.5.10^4 \text{ N.m}^{-2}$, nous avons $v_1(h) = 375 \mu\text{m.s}^{-1}$, qui donne une appréciation de la vitesse interfaciale. Cette valeur est comparée aux vitesses des gouttelettes mesurées par PIV (Particle Image Velocimetry) et les ordres de grandeur sont retrouvés. Nous discuterons plus précisément de ces valeurs une fois que nous aurons déterminé tous les champs de vitesses.

Nous calculons maintenant le champ de vitesse dans le domaine 2 ($z \in [h, H]$). Ici, l'équation de Stokes s'écrit :

$$\eta_w \frac{\partial^2 v_2}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial r} \quad (2.17)$$

Le gradient de pression $G = -\frac{\partial p}{\partial r}$ est positif : $G > 0$. En effet la pression est plus grande au centre puisque le contre-écoulement de Poiseuille pousse le nuage vers l'extérieur. Une double intégration combinée aux conditions limites [CL2] et [CL3] mène à :

$$v_2(z) = \frac{G}{2\eta_w} (H-z)(z-h) + \frac{1}{\eta_{IL}} \frac{\partial \gamma}{\partial r} \frac{h(H-z)}{(H-h)} \quad (2.18)$$

Pour lever l'indétermination sur G , nous calculons le flux de liquide sur la hauteur de la cavité. La symétrie orthoradiale et la conservation du volume imposent :

$$\int_0^h v_1(z)dz + \int_h^H v_2(z)dz = 0 \quad (2.19)$$

qui aboutit à :

$$G = -\frac{6\eta_w}{\eta_{IL}} \frac{\partial\gamma}{\partial r} \frac{hH}{(H-h)^3} \quad (2.20)$$

En définitive :

$$v_2(z) = \frac{1}{\eta_{IL}} \frac{\partial\gamma}{\partial r} \frac{h(H-z)}{(H-h)} \left(1 - \frac{3H(z-h)}{(H-h)^2} \right) \quad (2.21)$$

Le profil de vitesse du domaine 2 est une combinaison d'un Couette et d'un Poiseuille.

L'altitude z_o à laquelle la vitesse change de signe ($v_2(z_o) = 0$) s'écrit :

$$z_o = h + \frac{(H-h)^2}{3e} = \frac{1}{3} \left(H + \frac{h^2}{e} + h \right) = \frac{H}{3} \left(1 + \frac{h}{H} + \frac{h^2}{H^2} \right) \quad (2.22)$$

L'intensité moyenne de l'écoulement de Poiseuille peut être déterminée en intégrant $v_2(z)$ entre z_o et H :

$$v_2^{av} = \frac{1}{(H-z_o)} \int_{z_o}^H v_2(z)dz \quad (2.23)$$

$$v_2^{av} = \frac{1}{\eta_{IL}} \frac{\partial\gamma}{\partial r} \frac{h(H-z_o)}{(H-h)} \left(\frac{1}{2} - \frac{H}{2(H-h)^2(H-z_o)^2} (H^3 + 2z_o^3 - 3H^2h - 3z_o^2(H+h) + 6Hz_o h) \right) \quad (2.24)$$

Avec $H = 60 \mu\text{m}$, $h = 5 \mu\text{m}$, $\eta_{IL} = 5.10^{-3} \text{ Pa.s}$ et $\frac{\partial\gamma}{\partial r} = 0.025.10^{-3} \times 10^4 \text{ N.m}^{-2}$, nous avons : $z_o \approx 22 \mu\text{m}$ et $v_2^{av} \approx 70 \mu\text{m.s}^{-1}$.

La vitesse maximale sur la hauteur atteinte par le profil de Poiseuille est située à $z_{max} = \frac{1}{6}(4H + \frac{h^2}{H} + h) \approx 41 \mu\text{m}$ et donne : $v_{max}^{Pois} \approx 100 \mu\text{m.s}^{-1}$.

Sur la figure 2.34 sont tracés les profils analytiques de $v_2(z)$, pour différentes épaisseurs de film h et gradients de température $\partial_r T$.

La dépendance radiale des profils v_1 et v_2 calculés ici est exclusivement portée par $\partial_r \gamma = \partial_T \gamma * \partial_r T$ et h (la viscosité varie de 15 à 20% avec le ΔT entre le centre et les bords, nous choisissons de la garder constante pour simplifier).

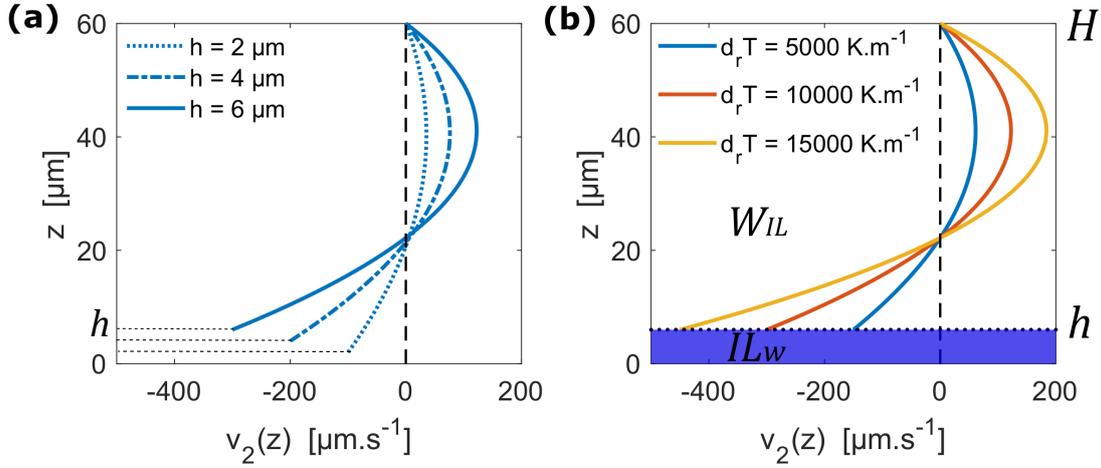


FIGURE 2.34 – Profil d'écoulement dans le domaine 2 de la cavité : (a) pour trois hauteurs de film h , avec $\partial_r T = 10 \text{ K.m}^{-1}$, (b) pour trois gradients de températures, avec $h = 6 \mu\text{m}$. Le film mouillant riche en LI est coloré en bleu (IL_w), la phase riche en eau est en blanc (W_{IL}). $H = 60 \mu\text{m}$. La zone chaude est sur la gauche des figures.

Pour comparer la vitesse des gouttelettes à celle prédite par l'équation 2.16 (écoulement de Couette dans le film), nous y injectons le gradient de température calculé plus haut (équation 2.7) :

$$v_1(h) = \frac{h \partial_T \gamma \Delta T}{\eta_{IL}} \frac{1}{r} \quad (2.25)$$

Cette expression est celle de la vitesse interfaciale. En supposant pour l'instant que la viscosité et l'épaisseur du film soient constantes, la fourchette du gradient $\partial_r T \in [0.5 \ 2] \times 10^4 \text{ K.m}^{-1}$ donne celle sur la vitesse interfaciale $v_1(h) \in [150 \ 600] \mu\text{m.s}^{-1}$, avec $\partial_T \gamma = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ N.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\eta_{IL} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$ et $h = 6 \mu\text{m}$.

Mais si nous supposons que les gouttelettes se meuvent à une altitude constante au-dessus du film, leur propre vitesse doit être une fraction de celle calculée ici. Cette hypothèse d'altitude constante est discutable, surtout au vu du rôle joué par la sédimentation dans la formation du film. La taille des gouttelettes varie entre 1 et 4 μm (elles diminuent de taille en remontant le gradient de température du fait de la séparation de phase). Elles sont localisées sur une épaisseur de 10 à 20 μm au-dessus du film suivant la hauteur de la cavité, ce qui donne des temps de sédimentation $\tau_{sed} \approx 20$ à 30 s. Ces valeurs sont 10 fois plus grandes que le temps qu'il leur faut pour relier r_{in} à r_c (3 à 4 s). Nous poursuivons donc en considérant leur déplacement selon z négligeable.

Bien que la dépendance en r de v_r semble linéaire, les profils sont appréciablement reproduits par une fonction de la forme :

$$v_{gouttelettes}(r, t) = \frac{h \partial_T \gamma \Delta T}{\eta_{IL}} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{in}(t)} \right) \quad (2.26)$$

Ici le terme $\frac{h\partial_T\gamma\Delta T}{\eta_{IL}}\frac{1}{r_{in}(t)}$ ajouté en compensation impose $v_{gouttelettes}(r_{in}, t) = 0$, afin de reproduire la condition expérimentale $v_r(r_{in}, t) = 0$ au bord intérieur du nuage. Sur la figure 2.35 sont confrontés les mesures de v_r et le profil de $v_{gouttelettes}$, avec $h = 6 \mu\text{m}$ et $\eta_{IL} = 5.10^{-3} \text{ Pa.s}$.

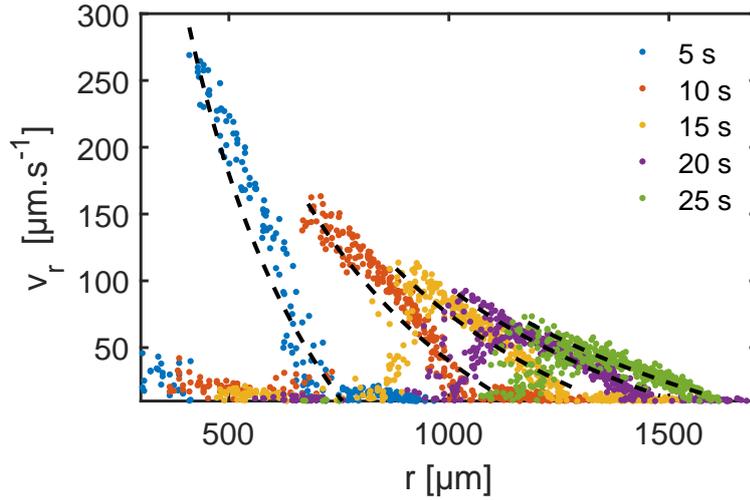


FIGURE 2.35 – Profils de vitesse $v_r(r, t)$ en fonction de r (points colorés) et courbes $v_{gouttelettes}(r, t)$ calculées à partir de l'équation 2.26 (tirets noirs). Le voltage est de 7 Volt. $H = 60 \mu\text{m}$.

Par cette modélisation, nous reproduisons avec un bon accord les mesures, tout en gardant h constant. Nous développons dans la section suivante un calcul précisant la dynamique de $h(r, t)$, afin de raffiner notre ajustement de courbes. Mais avant de considérer h plus en détail, nous examinons davantage la dynamique de v_r .

Nous proposons maintenant une écriture auto-similaire de ce champ de vitesse. En effet, devant la grande similarité des profils entre eux et inspirés par l'approche de Roché et collaborateurs aux prises avec un écoulement Marangoni dans une symétrie semblable [83], nous avons retracé en figure 2.36 la vitesse normalisée v_r/v_{max} en fonction de $\frac{r_{in}-r}{r_{in}-r_c}$ pour les quatre voltages séparément. Les profils se superposent, ce qui suggère :

- 1) que le même mécanisme est à l'oeuvre dans les quatre expériences,
- 2) qu'une expression en loi de puissance est possible pour la vitesse des gouttelettes, voire même une forme auto-similaire : $v_r(r, t) = t^\alpha f(r/t^{1/2})$.

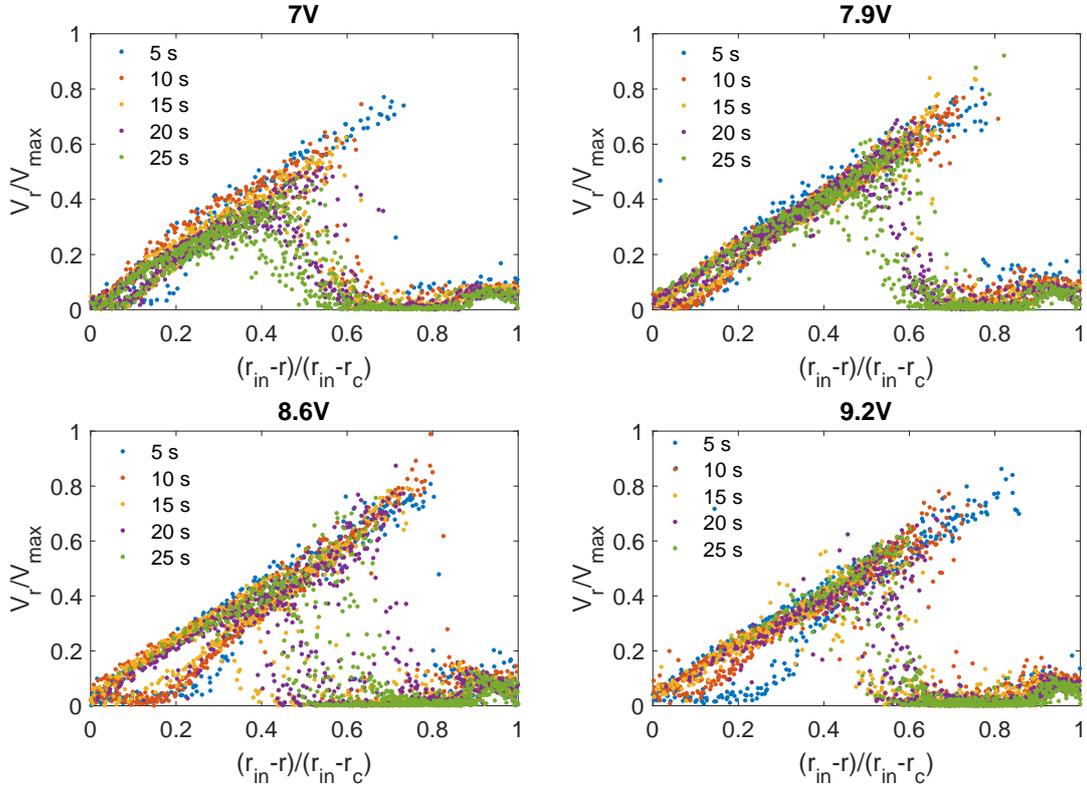


FIGURE 2.36 – Profils de vitesse normalisés v_r/v_{max} en fonction de la coordonnée réduite $\frac{r_{in}-r}{r_{in}-r_c}$.

En l'occurrence nous pouvons déjà écrire :

$$v_r(r, t) = v_{max}(t) \frac{r_{in}(t) - r}{r_{in}(t) - r_c(t)} \quad (2.27)$$

i.e :

$$v_r(r, t) = v_{max}(t) \frac{r_{in}(t)}{r_{in}(t) - r_c(t)} \left(1 - \frac{r}{r_{in}(t)} \right) \quad (2.28)$$

Nous savons que $r_{in}(t) = (\zeta t)^{1/2}$ (de nos mesures), avec ζ une constante liée au voltage (cette dépendance est montrée en figure 2.28). Quant à la dépendance temporelle du bloc $v_{max}(t) \frac{r_{in}(t)}{r_{in}(t) - r_c(t)}$, elle est tracée en figure 2.37 :

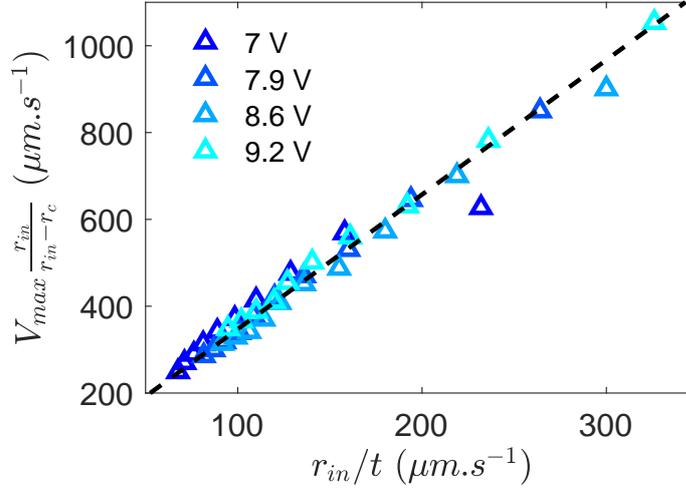


FIGURE 2.37 – Evolution temporelle de $v_{max} \frac{r_{in}}{r_{in}-r_c}$ en fonction de $\frac{r_{in}}{t}$, pour les quatre voltages. La pente de la ligne en pointillés noirs est de 3. $H = 60 \mu m$.

Nous posons $v_{max}(t) \frac{r_{in}(t)}{r_{in}(t)-r_c(t)} = 3 \frac{r_{in}}{t} = 3 \left(\frac{\zeta}{t}\right)^{1/2}$. La forme auto-similaire obtenue empiriquement s'écrit finalement :

$$v_r(r, t) = 3 \left(\frac{\zeta}{t}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{r}{(\zeta t)^{1/2}}\right) \quad (2.29)$$

Cette expression n'est pas contradictoire avec celle de l'équation 2.26 puisque la dépendance de $h(r, t)$ n'a pas encore été éclaircie. Un calcul du profil d'épaisseur du film $h(r, t)$ est proposé en section suivante.

En résumé, bien que les vitesses des gouttelettes mesurées par PIV ne reproduisent pas rigoureusement les profils de vitesse interfaciale calculés, les tendances et ordres de grandeurs recueillis confortent le modèle d'un film mouillant entraîné par les contraintes thermocapillaires. L'épaisseur de ce film varie peu selon la coordonnée radiale.

2.5.3.3 Mesure du profil d'épaisseur du film mouillant $h(r, t)$

Nous détaillons ici une tentative de calcul de $h(r, t)$. Le profil auto-similaire trouvé est ensuite comparé aux mesures interférométriques.

Pour ce faire, nous appliquons le principe de conservation du volume à un élément de film (voir figure 2.38) dont l'interface se déplace à une vitesse $v_1(h)$. En géométrie cylindrique l'équation du film s'écrit :

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r h v_1(h))}{\partial r} = 0 \quad (2.30)$$

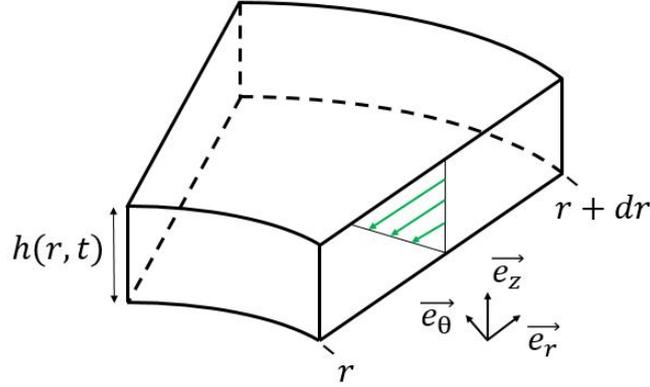


FIGURE 2.38 – Volume élémentaire de film servant à faire le bilan de matière. Les flèches vertes donnent le champ de vitesse.

Le signe moins vient de la vitesse interfaciale dirigée selon $-\vec{e}_r$. Comme $v_1(h) = \frac{\partial_r \gamma}{\eta_{IL}} h = \frac{\partial_T \gamma \Delta T}{\eta_{IL}} \frac{h}{r}$, l'équation devient :

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{v_0}{r} \frac{\partial (h^2)}{\partial r} = 0 \quad (2.31)$$

avec $v_0 = \frac{\partial_T \gamma \Delta T}{\eta_{IL}}$ la vitesse thermocapillaire.

A l'instar des profils de vitesse v_r , nous recherchons une solution auto-similaire $h(r, t) = t^\alpha f(r/t^\beta)$. En l'injectant dans l'équation du dessus nous avons :

$$\alpha t^{\alpha-1} f - \beta \frac{r t^\alpha}{t^{\beta+1}} f' - 2v_0 \frac{t^{2\alpha-\beta}}{r} f' f = 0 \quad (2.32)$$

qui se simplifie en :

$$t^{\alpha-1} \left(\alpha f - \beta \frac{r}{t^\beta} f' \right) - 2v_0 \frac{t^{2\alpha-\beta}}{r} f' f = 0 \quad (2.33)$$

Nous posons $u = r/t^\beta$ la variable réduite :

$$t^{\alpha-1} \left(\alpha f - \beta u f' \right) - 2v_0 \frac{t^{2\alpha-2\beta}}{u} f' f = 0 \quad (2.34)$$

La condition d'invariance par changement d'échelle de l'équation auto-similaire impose :

$$\alpha - 1 = 2\alpha - 2\beta \quad (2.35)$$

Nous avons déjà constaté que l'évolution du motif de séparation (via $r_c(t)$, $r_{in}(t)$ et $r_{out}(t)$) se fait en $t^{1/2}$, ce qui nous enjoint à poser $\beta = \frac{1}{2}$. Il en ressort alors $\alpha = 0$. Dans ce cas l'équation auto-similaire satisfaite par f est :

$$\frac{u}{2} f' + \frac{2v_0}{u} f' f = 0 \quad (2.36)$$

et les solutions sont de la forme :

$$f(u) = -\frac{u^2}{4v_0} \text{ ou } f(u) = \text{constante} \quad (2.37)$$

Des mesures précédentes nous avons établis : $r_c = (\xi t)^{1/2}$ et $r_{in} = (\zeta t)^{1/2}$. Ainsi les conditions aux limites en r_c et r_{in} pour f sont :

$$f\left(u_c = \frac{r_c}{t^{1/2}}\right) = -\frac{\xi}{4v_0} \text{ et } f\left(u_{in} = \frac{r_{in}}{t^{1/2}}\right) = -\frac{\zeta}{4v_0} \quad (2.38)$$

De l'égalité $h(r, t) = f(r/t^{1/2})$, il découle que le film mouillant forme une parabole connectant deux hauteurs constantes en r_c et r_{in} et dont la courbure $\frac{1}{4v_0 t}$ dépend du temps. Ce type de profil auto-similaire est analogue à celui mesuré par Fournier et Cazabat dans leur article *Tears of wine*, où ils étudient l'étalement d'un mélange eau-éthanol sur un verre propre [84]. Cependant leur méthodologie est inverse : ils mesurent l'épaisseur du film par interférométrie et en déduisent des propriétés sur le profil de vitesse et la variation du gradient de tension de surface.

À 7 Volt nous avons $\xi = 2.10^{-8} \text{ m}^2.s^{-1}$, $\zeta = 1.2.10^{-7} \text{ m}^2.s^{-1}$ et $v_0 \approx 0.03 \text{ m.s}^{-1}$, ce qui nous permet d'estimer :

$$\Delta h = \zeta/4v_0 - \xi/4v_0 \approx 0.8 \text{ } \mu\text{m} \quad (2.39)$$

La variation d'épaisseur du film entre r_c et r_{in} est d'environ $0.8 \text{ } \mu\text{m}$. La figure 2.39 représente une forme supposée du film, où une épaisseur h_0 de $6 \text{ } \mu\text{m}$ est ajoutée à la fonction auto-similaire afin d'obtenir des valeurs cohérentes avec celles mesurées en microscopie confocal.

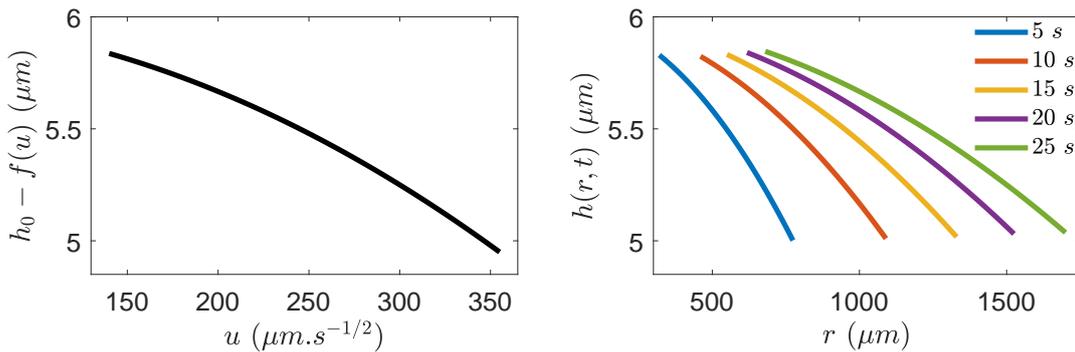


FIGURE 2.39 – Gauche : $h_0 - f(u)$ vs u à $V = 7 \text{ Volt}$. $h_0 = 6 \text{ } \mu\text{m}$. Droite : épaisseur du film en fonction de r pour cinq temps consécutifs.

Cette variation d'épaisseur est difficilement quantifiable avec les expériences en confocal, mais les méthodes interférométriques permettent d'obtenir au moins une variation

relative de hauteur entre deux points. Nous avons répété l'expérience avec un éclairage quasi-monochromatique (lampe au mercure filtrée à $\lambda = 546$ nm) et un grossissement x10 (contre x5 habituellement). En jouant avec le contraste des films enregistrés, les franges d'interférences présentes à l'interface liquide-liquide du film deviennent visibles. La figure 2.40 expose trois temps successifs de la séparation sous illumination monochromatique :

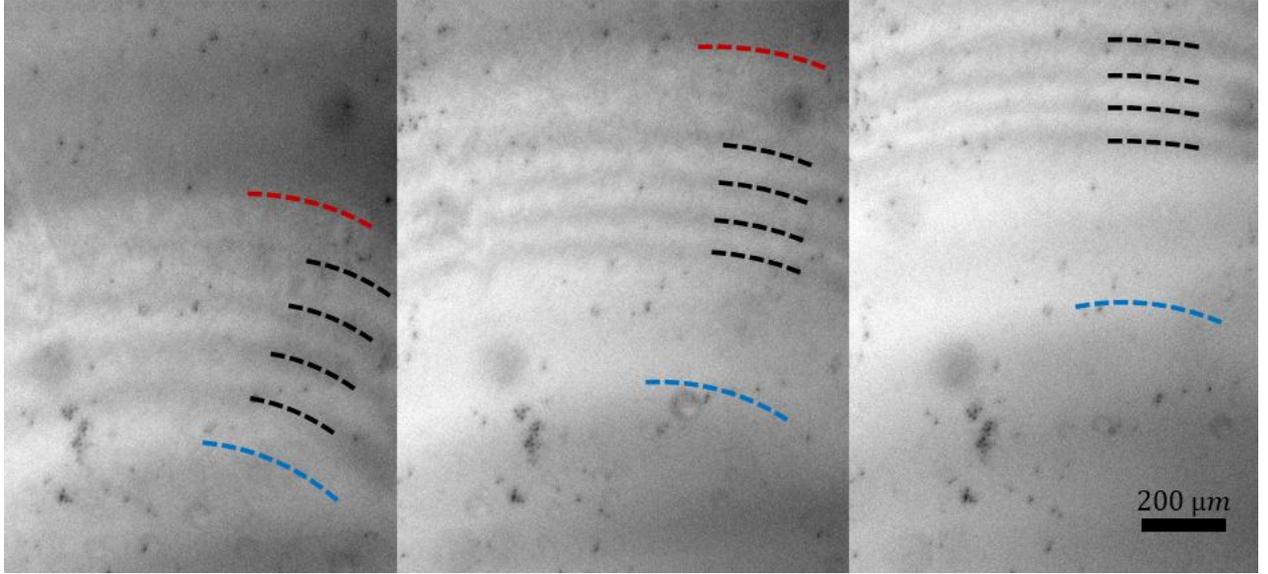


FIGURE 2.40 – Séparation de phase à trois temps consécutifs (12, 18 et 26 s) sous une illumination monochromatique ($\lambda = 546$ nm). Les 4 franges concentriques dues au film sont indiquées par les pointillés noirs. Les arcs de cercle hachurés en bleu et rouge indiquent respectivement r_c et r_{in} . Voir *SupMovieFringes*.

Quatre franges sombres sont visibles et se propagent radialement suivant la même dynamique que le motif de séparation. La distance inter-frange diminue de 20% entre la première et la troisième image. La différence d'épaisseur de film entre deux franges sombres est donnée par la formule :

$$\Delta h_{interfrange} = \frac{\lambda}{2n_{film}} \quad (2.40)$$

avec n_{film} l'indice optique du liquide formant le film mouillant. Nous avons mesuré indépendamment et à température ambiante l'indice optique de nos solutions de liquide ionique à l'aide d'un réfractomètre de poche. Les mesures sont reportées en figure 2.41. En supposant que la composition du film mouillant riche en LI est d'environ 60 wt%, nous utilisons $n_{film} \approx 1.40$ pour calculer la variation d'épaisseur :

$$\Delta h_{interfrange} \approx \frac{546}{2 \times 1.40} \approx 200 \text{ nm} \quad (2.41)$$

Ainsi le film voit son épaisseur varier de ± 800 nm le long de la coordonnée radiale. Cette valeur est en adéquation avec le calcul mené juste au-dessus.

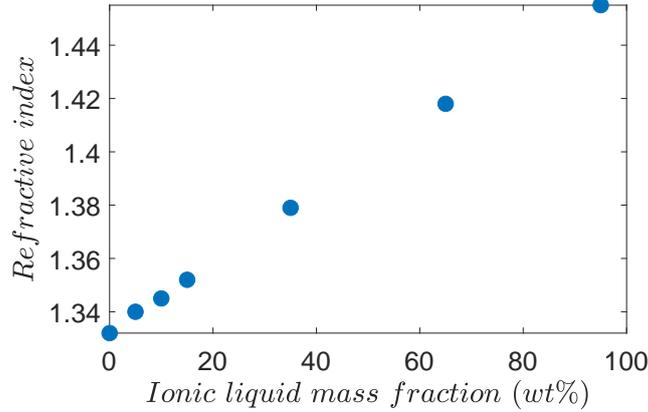


FIGURE 2.41 – Indice optique d’un mélange eau - liquide ionique en fonction de sa composition.

Le profil analytique de la hauteur de film est maintenant injecté dans l’expression de la vitesse interfaciale calculée à l’équation 2.25 :

$$v_1(h(r, t)) = \frac{\partial_T \gamma \Delta T}{\eta_{IL}} \frac{h(r, t)}{r} = v_0 \frac{h(r, t)}{r} \quad (2.42)$$

i.e :

$$v_1(h(r, t)) = \frac{v_0 h_0}{r} \left(1 - \frac{r^2}{4v_0 h_0 t} \right) \quad (2.43)$$

En figure 2.42 sont comparés les mesures de PIV (points colorés) et le calcul du profil de vitesse interfaciale avec épaisseur de film constante (pointillés colorés, d’après l’équation 2.42) ou non constante (lignes colorées, d’après l’équation 2.43). La vitesse interfaciale est naturellement plus élevée que celle des gouttelettes, mais sa courbure n’est pas reproduite. Bien que la différence de pente soit légère, un mécanisme supplémentaire doit être à l’oeuvre sur les gouttelettes pour qu’elles affichent une dépendance linéaire en r :

- avec un effet de sédimentation, les gouttelettes extérieures proches de r_{in} sont les plus éloignées de l’interface et le modèle surestime leur vitesse. Ainsi leur vitesse réelle est plus faible qu’attendu et la courbe s’aplatit aux r grands.
- les effets thermocapillaires (pointant dans le sens opposé pour les gouttes : vers le froid) seraient renforcés à l’approche du centre et aplatisaient le profil convexe, toutefois il est difficile de les modéliser car la taille des gouttelettes va décroissant en remontant le gradient de température.

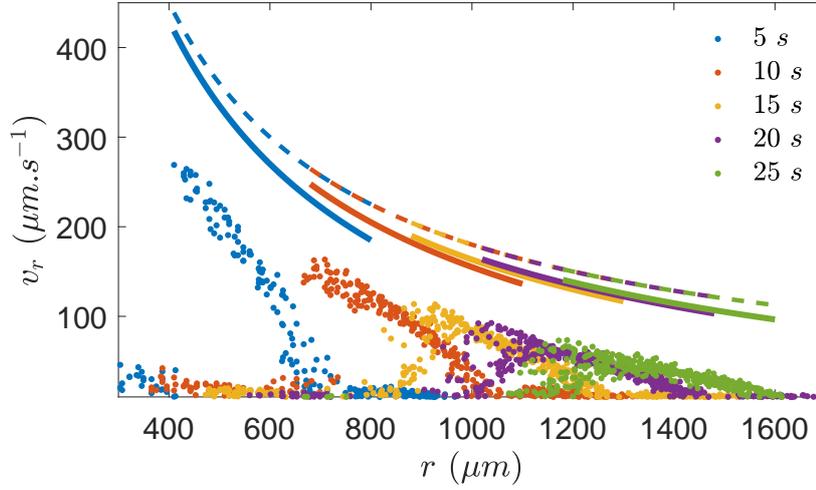


FIGURE 2.42 – Mesures PIV des vitesse des gouttelettes à 7 Volt (points colorés), vitesse interfaciale calculée avec l'équation 2.42 pour une épaisseur de film $h_0 = 6 \mu m$ constante (pointillés colorés) et même vitesse calculée avec l'équation 2.43 dans le cas d'un profil d'épaisseur $h(r, t)$ donné en équation ?? (lignes colorées).

A présent nous considérons les dépendances temporelles de r_c et r_{in} .

2.5.3.4 Cinétique d'évolution du motif : $r_c(t)$ et $r_{in}(t)$

La taille de la goutte centrale croît sous l'afflux du fluide riche en LI venant du film mouillant. Si nous assimilons la goutte à un cylindre plat de rayon r_c et de hauteur H , la variation de son volume V_c s'écrit :

$$\frac{\partial V_c}{\partial t} = 2\pi r_c H \frac{\partial r_c}{\partial t} \quad (2.44)$$

et le flux issu du film :

$$j_c = 2\pi r_c \int_0^{h_c} \frac{\partial_r \gamma}{\eta_{IL}} z dz = \pi r_c h_c^2 \frac{\partial_r \gamma}{\eta_{IL}} \quad (2.45)$$

avec h_c l'épaisseur du film mouillant en r_c . Ainsi :

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = \frac{h_c^2}{2H} \frac{\partial_r \gamma}{\eta_{IL}} \quad (2.46)$$

cependant nous ne devons pas oublier que $\partial_r \gamma = \partial_T \gamma \Delta T / r$, ce qui donne :

$$r_c \frac{\partial r_c}{\partial t} = \frac{h_c^2}{2H} \frac{\partial_T \gamma \Delta T}{\eta_{IL}} \quad (2.47)$$

en intégrant par rapport à t nous récupérons :

$$r_c(t) = \left(\frac{\partial_T \gamma \Delta T h_c^2}{\eta_{LL} H} \right)^{1/2} t^{1/2} = (\xi t)^{1/2} \quad (2.48)$$

Expérimentalement, la pente des droites de la figure 2.43(a) donne le préfacteur ξ pour chaque voltage. Ces valeurs sont comparées à celles calculées avec l'équation 2.48 en figure 2.43(b). Pour le calcul de ξ , la valeur de ΔT est tirée de la méthodologie citée plus haut ($\Delta T = T_c - T_{in}$) et $h_c = 8 \mu m$ est pris constant (l'ordre de grandeur est donné par les images confocals). Ici le bon accord trouvé entre calcul et mesure est du au paramètre ajustable h_c , toutefois nous gardons un ordre de grandeur acceptable pour ξ lorsque h_c varie de 25%.

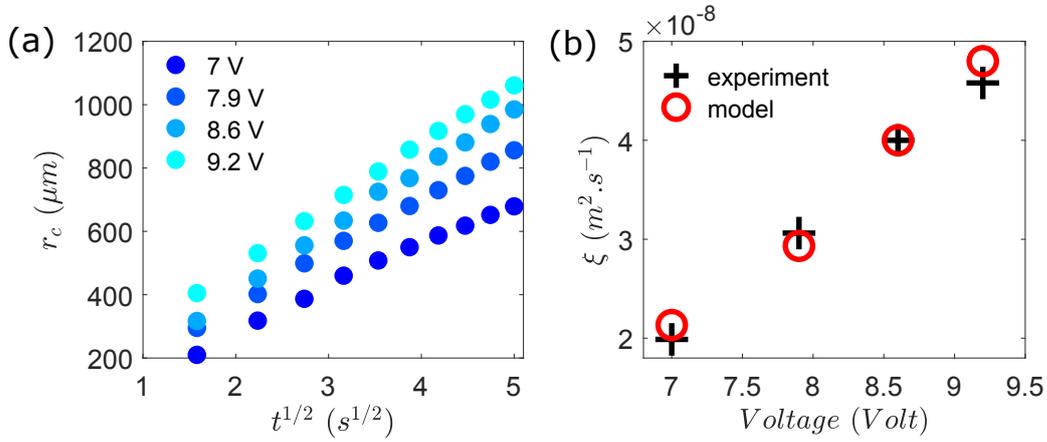


FIGURE 2.43 – (a) r_c vs $t^{1/2}$, pour quatre voltages. (b) Préfacteur ξ mesuré (croix noires) et calculé avec l'expression littérale 2.48 (cercles rouges). $H = 60 \mu m$. $\Phi_{LI} = 25 wt\%$.

Le rayon interne du nuage r_{in} est mu par le contre-écoulement de Poiseuille, mais aussi par les effets thermocapillaires propulsant les gouttelettes vers l'extérieur. Ainsi la vitesse de déplacement de r_{in} est la somme de ces deux contributions :

$$\partial_t r_{in}(t) = v_2^{av}(t) + v_{Tcap}(t) \quad (2.49)$$

avec v_2^{av} détaillé en équation 2.24 et $v_{Tcap} = \frac{R \partial_T \gamma \partial_r T}{(3\eta_w(1 + \frac{3\eta_{LL}}{2\eta_w}))}$ [85].

Pour le calcul de v_2^{av} et v_{Tcap} , nous posons $h_{in} = 4 \mu m$ l'épaisseur du film en $r = r_{in}$ et $R = 10 \mu m$ le rayon des gouttelettes. Ces deux valeurs sont évaluées des images confocals. Sur la figure 2.44 sont tracés la mesure de $\partial_t r_{in}$ (croix noires), la contribution de Poiseuille calculée (tirets bleus) et la somme du Poiseuille et de la migration thermocapillaire (trait bleu). Pour éprouver la sensibilité du calcul à h_{in} et R , une variation de 30% de leur valeur est représentée par les contours bleu pâles.

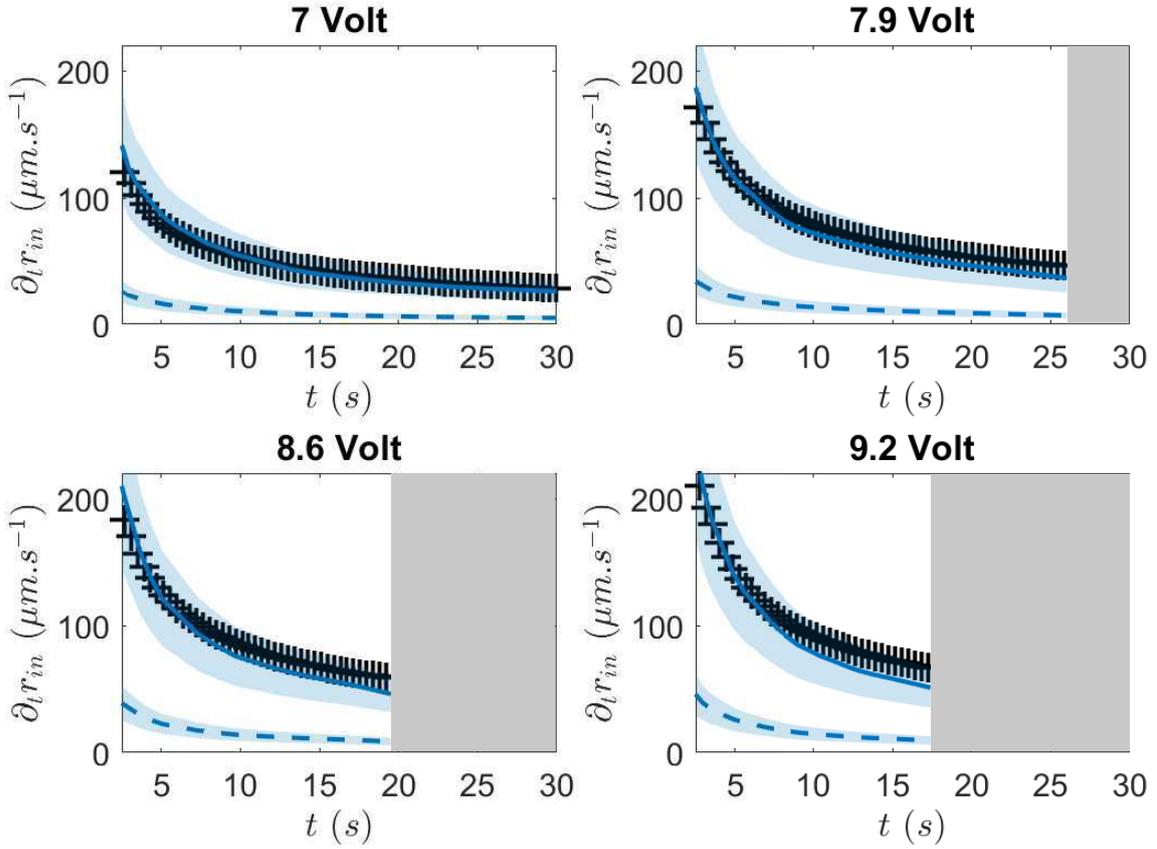


FIGURE 2.44 – $\partial_t r_{in}$ en fonction du temps pour les quatre voltages (croix noires). La contribution du contre-écoulement de Poiseuille seul (tirets bleus) et la somme de cette dernière à la contribution thermocapillaire (trait bleu) sont calculées avec $h_{in} = 4 \mu m$ et $R = 10 \mu m$. Le contour bleu pâle est l'intervall induit par une variation de 30% de leurs valeurs. La zone grisée est hors du champ de vision. $H = 60 \mu m$. $\Phi_{LI} = 25 wt\%$.

Les mesures sont bien reproduites par notre modèle. De plus les graphes montrent que la contribution thermocapillaire joue un rôle important dans le déplacement des gouttelettes.

Une différence de densité du fluide entre le centre et l'extérieur causé par l'échauffement local pourrait également donner lieu à un écoulement radial, comme montré dans la ref [72]. La vitesse typique serait égal à $0.008H^3g\partial_r\rho/\eta_w \approx 5 \mu m.s^{-1}$ [86], ce qui est négligeable devant les ordres de grandeur mesurés ici.

Le rayon interne du nuage est donc propulsé par l'écoulement résultant du film mouillant et par l'effet thermocapillaire dû au gradient de température sur les gouttelettes. Or la cumulation de ces deux contributions peut résulter en une vitesse de déplacement $\partial_t r_{in}$ supérieure à celle de l'isotherme de séparation de phase $\partial_t r_{out}$. Dans les faits nous remarquons que r_{in} rattrape r_{out} lorsque la température ambiante est en-dessous de $\approx 20^\circ C$, pour

notre cavité de diamètre 1 centimètre et aux compositions $\Phi_{LI} = 25$ à $35 \text{ wt}\%$. En effet la petite taille du système le rend très dépendant des pertes thermiques, qui sont d'autant plus fortes que l'écart entre la température ambiante et celle de la résistance chauffante est grand.

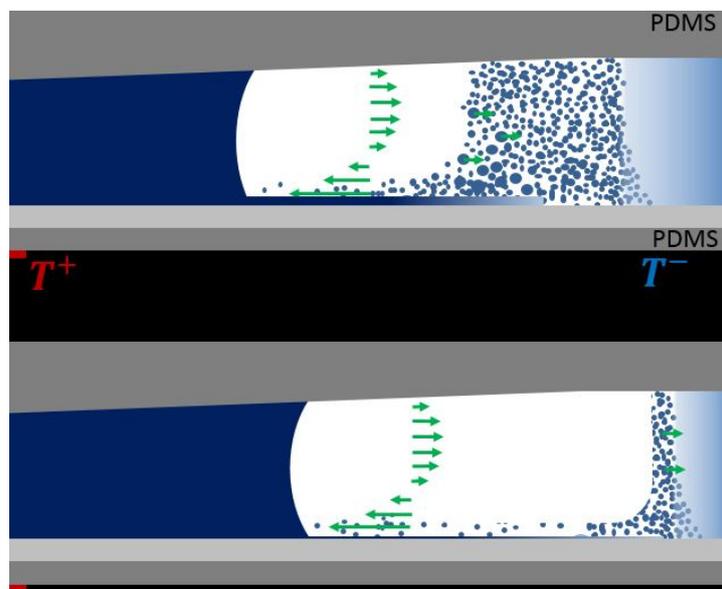


FIGURE 2.45 – Schéma en coupe : deux instants successifs illustrant la disparition progressive du nuage et l'amincissement du film lorsque r_{in} rattrape r_{out} .

Lorsque les deux rayons se rejoignent, les gouttelettes déjà existantes sédimentent ou se remélangent avec la solution homogène (à $r > r_{out}$) et le nuage disparaît (figure 2.45). Ceci provoque une pénurie de gouttelettes approvisionnant le film mouillant, or ce dernier ne cesse d'être drainé vers le centre, ce qui diminue progressivement son épaisseur h . Quand h devient trop fin, le film se déstabilise de façon périodique et s'épaissit localement pour former des doigts. Ces doigts continuent d'emmener du liquide vers le centre, ce liquide démixe en remontant le gradient de température, produisant des panaches sombres constitués de gouttelettes riches en LI qui se superposent au film.

Le contre-écoulement se développe, non plus sur la hauteur de la cavité, mais sur les côtés de chaque digitation. Ces recirculations sont visibles proche de r_c où les gouttelettes font demi-tour. Le liquide riche en eau réexpédié vers l'extérieur pousse la frontière avec le liquide homogène, ce qui fait apparaître les formes de pétales entre les doigts (la frontière entre les régions *I* et *II/III* n'est plus un cercle de rayon r_{out} , mais une suite d'arc de cercles joignant deux extrémités de panaches). Ce phénomène est représenté en figure 2.46.

Ce motif périodique apparaît plus fréquemment pour les expériences à $\Phi_{LI} = 15 \text{ wt}\%$. A cette composition, la température de séparation de phase est de 37°C . Or si nous considérons la vitesse d'expansion des isothermes dans notre géométrie, plus la température

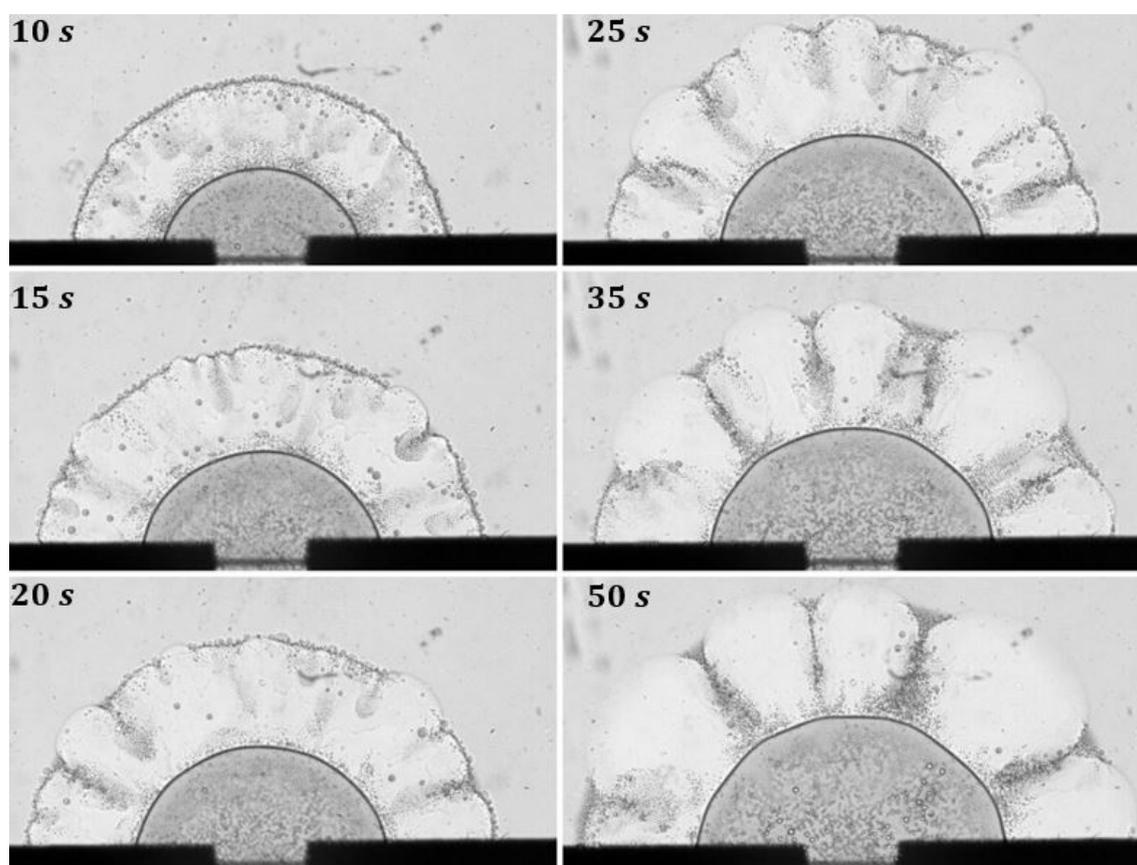


FIGURE 2.46 – Déstabilisation du film en doigts lorsque r_{in} rattrape r_{out} et apparition des panaches sombres au-dessus des doigts. La température ambiante est d'environ 20°C . $V = 7 \text{ Volt}$. $H = 80 \mu\text{m}$. $\Phi_{LI} = 35 \text{ wt}\%$. Voir vidéo *SupMovie 5*.

de l'isotherme étudiée est élevée, moins celle-ci avance vite. C'est pourquoi r_{out} est plus rapidement rattrapé par r_{in} et que les doigts sont visibles après quelques secondes, même à une température ambiante de 25°C . En résumé : pour les compositions plus diluées en LI la formation du motif périodique est plus précoce, car l'isotherme de séparation de phase évolue plus lentement.

Cette dynamique dure tant que r_{out} se propage. En général après 5 à 10 minutes les panaches disparaissent et le motif n'évolue plus. La phase riche en LI est concentrée autour du point chaud et son interface avec la phase riche en eau délimite un contour fermé. Plus généralement : si la phase mouillante est de fraction volumique minoritaire, elle s'accumule du côté le plus chaud.

En Annexe A.1 sont consignées des observations qualitatives supplémentaires confortant notre interprétation du phénomène.

résumé :

Dans cette section, nous observons au microscope la séparation de phase du mélange binaire *eau – liquide ionique* à $\Phi_{LI} < 35 \text{ wt}\%$, dans une cavité cylindrique d'épaisseur 20 à 200 μm et soumise à un gradient de température. Les contraintes thermocapillaires interfaciales entraînent des flux de liquide parallèlement au gradient et mènent à l'accumulation de la phase la plus mouillante du côté le plus chaud.

Le LI est minoritaire en volume : une émulsion de gouttelettes riches en LI se forme dans une phase continue riche en eau. Les gouttelettes sédimentent et leur étalement sur le fond de la cavité alimente un film mouillant micrométrique. Ce film est drainé par les effets Marangoni thermiques, induisant un écoulement Couette-Poiseuille radial. Quand le profil de température devient stationnaire, le film s'amincit, démouille, puis se déstabilise en digitations périodiques.

Les mesures de vitesse des gouttelettes entraînées par le film sont cohérentes avec notre modèle, le profil d'épaisseur du film calculé est en bon accord avec les mesures interférométriques et l'évolution des différents rayons est bien reproduite par le scénario.

2.5.4 $35 < \Phi_{LI} < 55 \text{ wt}\%$

Dans ce deuxième régime, la phase mouillante (riche en LI) est maintenant en excès par rapport à la phase non-mouillante (riche en eau), mais les fractions volumiques des deux composés demeurent voisines (la fraction volumique de LI reste inférieure à 67%). Lors de la démixtion, c'est l'eau qui joue le rôle de la phase dispersée et puisqu'elle ne mouille pas les parois, elle ne peut produire de film comme précédemment. Les gouttes formées sont de forme sphérique si leur rayon $R < H/2$, ou aplaties ("pancake") si $R > H/2$.

2.5.4.1 Motif de séparation et dynamique

De même qu'auparavant, la dynamique se caractérise au début par la progression de l'isotherme de séparation de phase, la nucléation de gouttes sur son passage et leur croissance. Ce qui change en revanche, c'est que les gouttes d'eau formées ne s'accumulent pas au-dessus de la résistance chauffante. En effet, les effets thermocapillaires cumulés à la dilatation thermique locale du PDMS refoulent les gouttes non-mouillantes vers la périphérie. Les étapes successives sont affichées en figure 2.47.

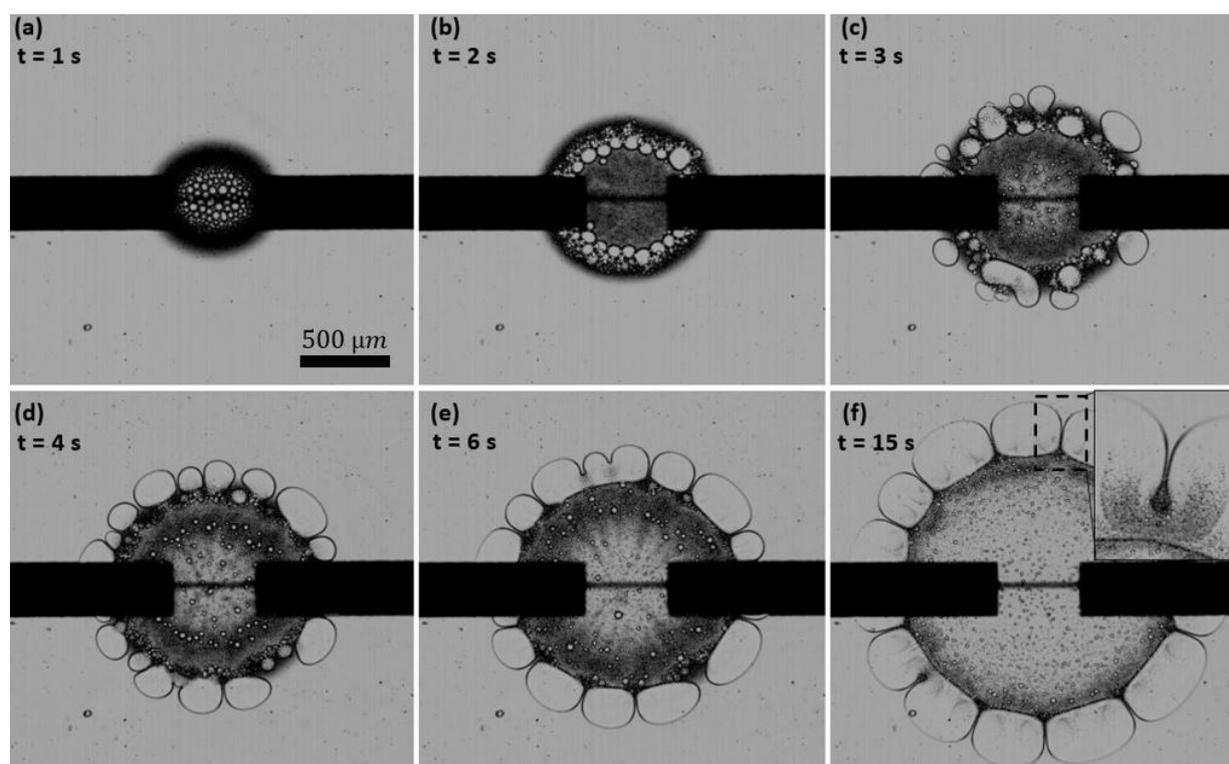


FIGURE 2.47 – Séparation de phase à $\Phi_{LI} = 45 \text{ wt}\%$: des gouttes riches en eau nucléent en grand nombre au centre (a), coalescent rapidement et sont expulsées vers l'extérieur par les effets thermocapillaires et la déformation locale du PDMS (b-d). Le volume qu'elles occupent les contraint à demeurer côte-à-côte (e) et leurs interfaces attenantes forment des "jets Marangoni" (voir l'insert de (f)). Ces jets drainent le liquide extérieur vers l'intérieur du cercle, délimité par la couronne de gouttes riches en eau. $V = 7 \text{ Volt}$. $H = 80 \mu\text{m}$. Voir *SupMovie 6*.

Comme attendu, un nuage de gouttelettes riches en eau se forme et s'étend par diffusion thermique. La grande densité de gouttelettes provoque des coalescences en chaîne et les gouttes du centre, survenues plus tôt, voient leur taille se multiplier par un facteur 20 à 50 en 1 à 2 secondes. Leur rayon est désormais supérieur à $H/2$ et elles adoptent une forme aplatie. Affectées par les effets cités au-dessus, les gouttes aplaties sont éjectées vers l'extérieur. Une fois l'isotherme de démixtion franchie, elles stoppent leur course et stationnent sur le pourtour, formant alors une couronne de gouttes. La région centrale ainsi délimitée consiste en une grande goutte mouillante, dont la composition est riche en LI. Ce mécanisme dure en moyenne 4 à 7 secondes.

De par leur taille et leur nombre les gouttes périphériques se tiennent côte-à-côte et leurs interfaces moyennes forment des "jets Marangoni" (voir l'insert de la figure 2.47(f)). Ces interfaces orientées parallèlement à \vec{e}_r sont soumises à une contrainte thermocapillaire qui entraîne le fluide avoisinant vers le centre. Ces jets se comportent comme de petites pompes dont le débit entraîne l'expansion de la goutte centrale [87]. A l'intérieur

des gouttes d'eau, cet écoulement induit des recirculations horizontales, signalées par les panaches tourbillonnants de gouttelettes riches en LI (double séparation de phase). Entre les gouttes, le liquide est drainé depuis la zone homogène vers le centre ; son opacification graduelle est dictée par la séparation de phase. L'ensemble donne au motif une forme de fleur (qui n'est pas sans rappeler d'autres expériences sur l'effet Marangoni [88, 89]). Il perdure plusieurs minutes, jusqu'à ce que le profil de température soit stationnaire ou que les bords de la cavité soient atteints. Alors nous récupérons une disposition similaire à celle obtenue avec $\Phi_{LI} < 35 \text{ wt}\%$: une goutte centrale riche en LI entourée de la phase riche en eau.

Bien que la formation de doigts détaillée en section 2.5.3 mène aussi à un motif floral, les mécanismes sont ici différents. Une esquisse explicative d'un "jet" Marangoni est donnée en figure 2.48.

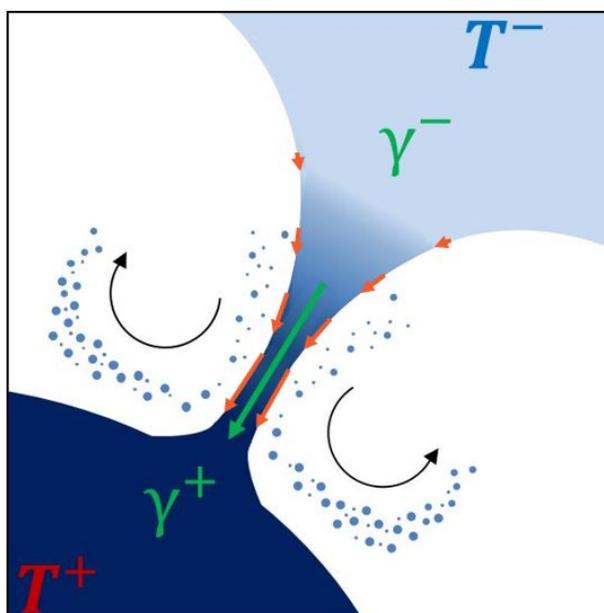


FIGURE 2.48 – Jet Marangoni schématique vu de dessus. La phase riche en LI est bleu foncé, celle riche en eau est blanche. Le mélange homogène est bleu clair. Les flèches oranges représentent l'intensité des contraintes thermocapillaires (proportionnelles au gradient de température). Les tourbillons de gouttelettes recirculantes sont visibles de part et d'autre du jet.

Une fois la couronne de gouttes déployée, la position exacte de l'isotherme de séparation est moins évidente que dans le cas $\Phi_{LI} < 35 \text{ wt}\%$. Elle peut être repérée en jouant avec l'angle de la lumière incidente ou le positionnement du plan focal : le cercle de l'isotherme est alors visible en transparence des gouttes d'eau (puisqu'elles sont non-mouillantes un film mince existe entre elles et la paroi, c'est la transition dans ce film qui peut être aperçue, voir figure 2.49). De plus le "piégeage" de ces gouttes à la circonférence prouve que les effets

thermocapillaires s'évanouissent au-delà. A cela s'ajoute que l'interface la plus éloignée du centre apparaît moins nette, comme si la phase riche en eau se remélangeait localement au liquide homogène (la variation de l'indice optique est moins brutale). Au niveau des interfaces accolées les contraintes thermocapillaires persistent et la démixtion observée le long des "jets Marangoni" indique que la température de séparation est alors franchie. De tout cela nous déduisons que ces gouttes demeurent à cheval sur l'isotherme de séparation de phase, sans toujours conclure précisément sur son emplacement (à $H = 20 \mu m$, le contraste devient ténu).

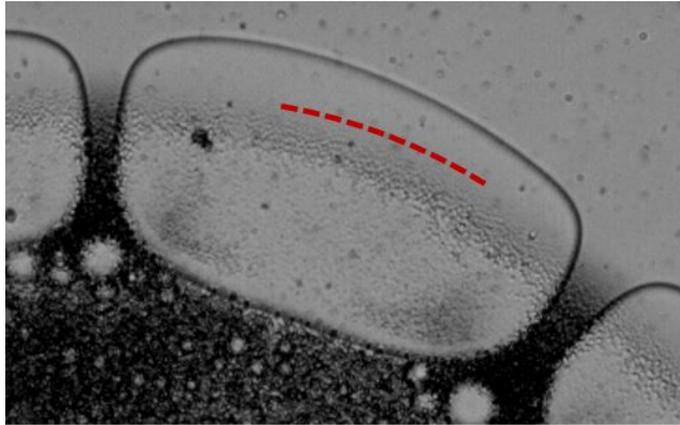


FIGURE 2.49 – Isotherme de séparation identifiée comme le rayon extérieur du nuage de gouttelettes visible en transparence de la goutte d'eau (pointillés rouges). Ce nuage est *a priori* sous la goutte, car celle-ci est moins dense. $H = 80 \mu m$. $V = 8.4 \text{ Volt}$.

Sur la figure 2.49, nous devinons la position de l'isotherme aux gouttelettes qui se glissent sous la goutte d'eau, plus légère. Ces gouttelettes, issues de la séparation de phase dans le film constitué du mélange, sont entraînées vers le centre : le film de lubrification inférieur s'est épaissi suffisamment pour que le transport interfacial rende possible l'acheminement de liquide. Nous retrouvons un mécanisme similaire à celui de la section 2.5.3, sauf qu'ici les gouttelettes sont convoyées à l'intérieur du film.

2.5.4.2 Nombre de jets et instabilité de digitation

Le nombre et la régularité de ces jets est robuste d'une expérience à l'autre et semble être contrôlé par le diamètre du motif $2 \times R_0$ à un instant t , par la hauteur de la cavité H , ainsi que par la composition du mélange. La figure 2.50 regroupe les motifs à $t = 50 \text{ s}$ pour trois compositions (40, 45 et 50 wt% en LI) et trois hauteurs de cavité (20, 80 et 150 μm). Nous remarquons que :

- à composition fixe, le nombre de jets diminue lorsque H augmente.
- à H fixe, le nombre de jets diminue lorsque la proportion d'eau augmente.

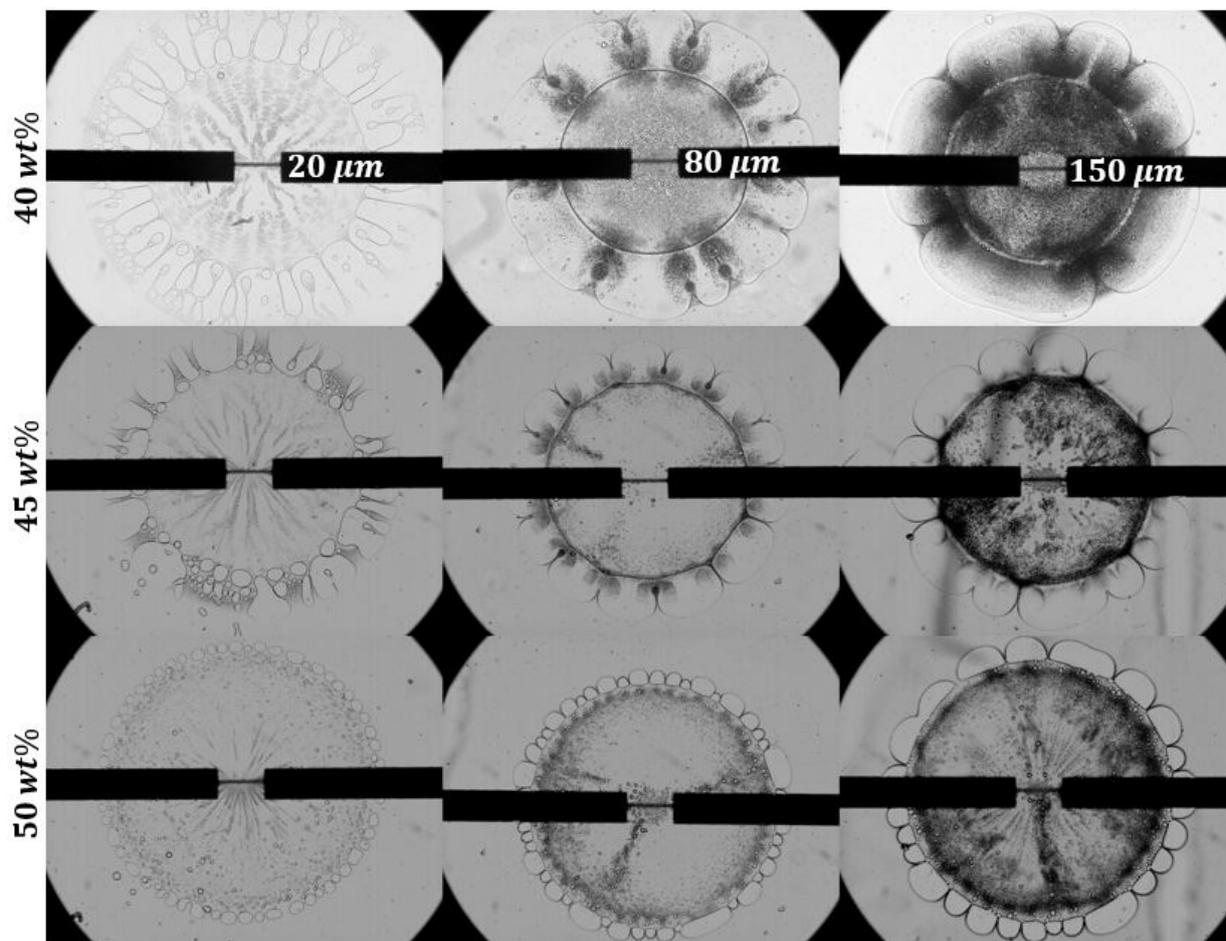


FIGURE 2.50 – Motifs de séparation à $t = 50$ s à trois compositions $\Phi_{LI} = 40, 45$ et 50 wt% et pour chacune trois hauteurs de cavité $H = 20, 80$ et 150 μm . $V = 7$ Volt.

Les paramètres utilisés ici sont présentés en figure 2.51 :

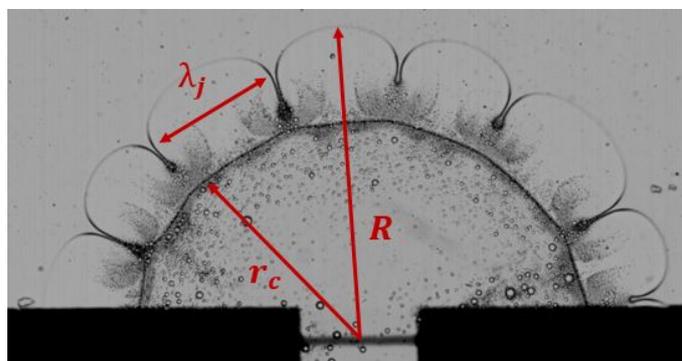


FIGURE 2.51 – Paramètres : r_c , R et λ_j .

Les longueurs d'ondes λ_j mesurées sur les images de la figure 2.50 sont reportées en figure 2.52 en fonction de H et de la composition du mélange :

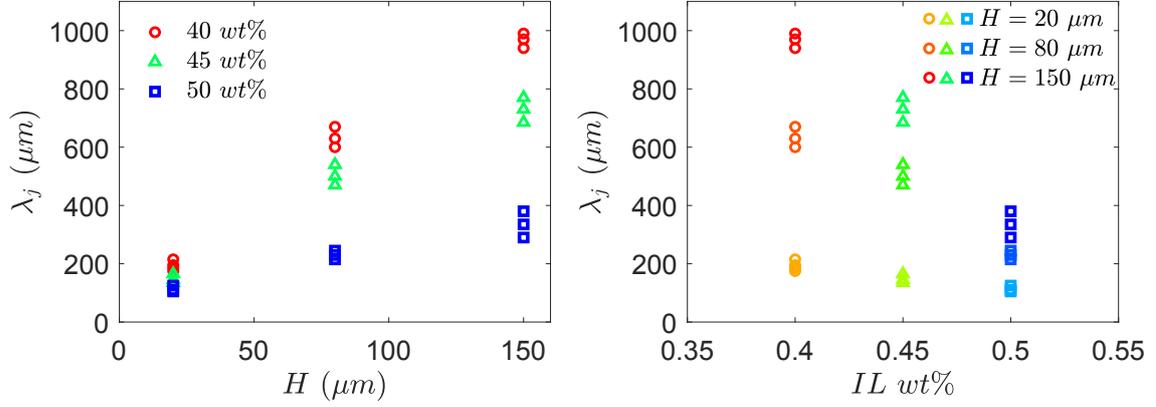


FIGURE 2.52 – λ_j en fonction de H et $wt\%_{LI}$, mesuré systématiquement à $t = 50$ s. $V = 7$ Volt.

Bien que les jets résultent essentiellement de l'éjection des gouttes d'eau sur le pourtour, il est fréquent de voir spontanément des jets se développer le long de l'interface en $r = R$, surtout dans les zones où la distance inter-jet est bien plus grande que la portée des panaches recirculants (cela tend à assurer la régularité du motif). La figure 2.53 illustre cette digitation soudaine sous l'effet des contraintes thermocapillaires. Ainsi nous reconsidérons la périodicité du motif à la lumière d'une instabilité analogue à la digitation visqueuse de Taylor-Saffman en coordonnées cylindriques, mais engendrée ici par des contraintes interfaciales. De telles instabilités induites par un gradient de température ont été étudiées par A-M.Cazabat et S.Troian dans d'autres géométries [90, 91, 92].

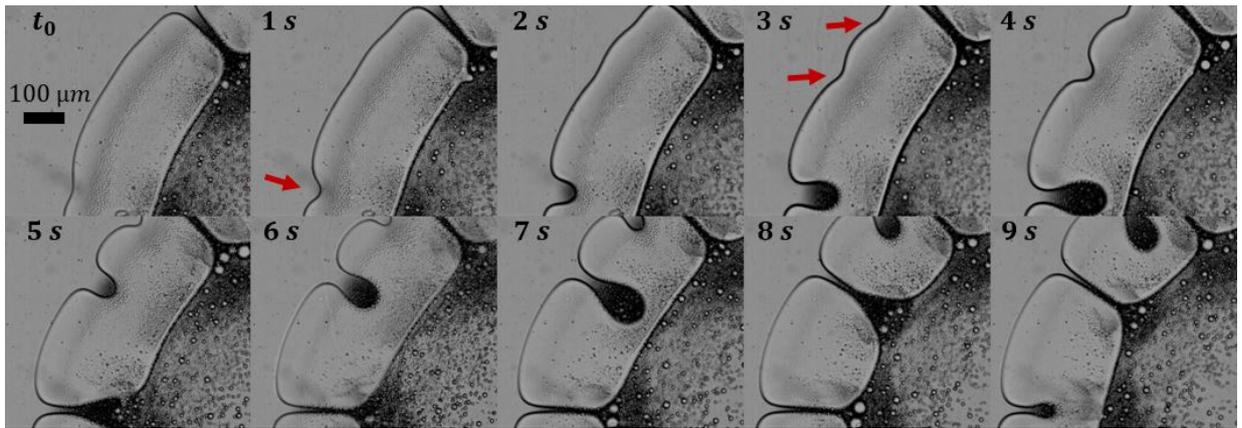


FIGURE 2.53 – Apparition spontanée de jets Marangoni suite à la déformation de l'interface extérieure d'une goutte d'eau de la couronne. Les perturbations initiales sont désignées par les flèches rouges. $H = 80$ μm . $V = 8.4$ Volt. Voir *SupMovie 7*.

La figure 2.54 représente schématiquement l'émergence à $r = R$ d'une instabilité périodique en coordonnées cylindriques : une perturbation sinusoidale d'amplitude ζ est amplifiée par le gradient de température et mène à la formation de digitations dont la période spatiale $\lambda_j = 2\pi R/n$ (n est le nombre de jets) peut être prédite par un calcul d'instabilité linéaire.

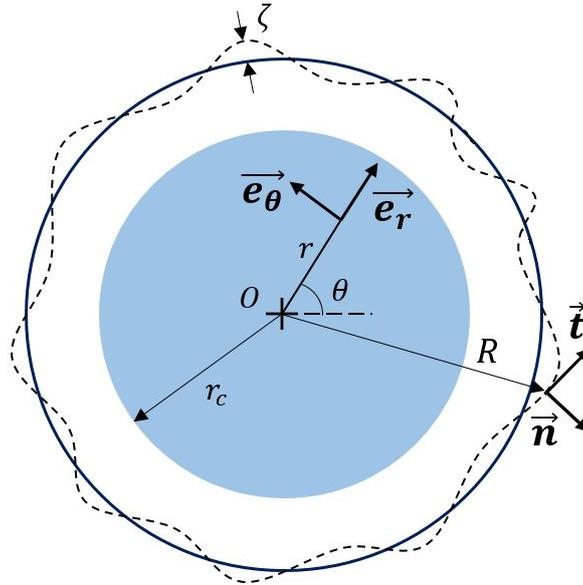


FIGURE 2.54 – Schéma de la déstabilisation périodique de l'interface en $r = R$ lorsqu'elle est soumise à un gradient de température radial.

Nous travaillons encore à la résolution de ce calcul lors de la rédaction de ce manuscrit. Au vu des dépendances affichées en figure 2.52, nous avons tracé en figure 2.55 la longueur d'onde normalisée par $R - r_c$ (qui est lié à la composition du mélange via r_c) pour les trois compositions et les trois hauteurs H : $\lambda_j / (R - r_c)$ augmente linéairement avec H et les trois compositions se superposent. En attendant le résultat du calcul analytique, nous intuitions une expression de la forme $\lambda_j \propto H(R - r_c)$.

En Annexe A.2 sont consignées des observations diverses autour du comportement des digitations thermocapillaires.

2.5.5 $\Phi_{LI} > 55 \text{ wt}\%$

Dans ce troisième et dernier régime, la phase mouillante (riche en Liquide Ionique) est en net excès par rapport à la phase non-mouillante (riche en eau). Autrement dit, la fraction volumique du LI est supérieure à 67% (le seuil de percolation) et la phase riche en eau joue le rôle de phase dispersée, formant des gouttes isolées peu sujettes à la coalescence directe avec leurs voisines, car trop éloignées.

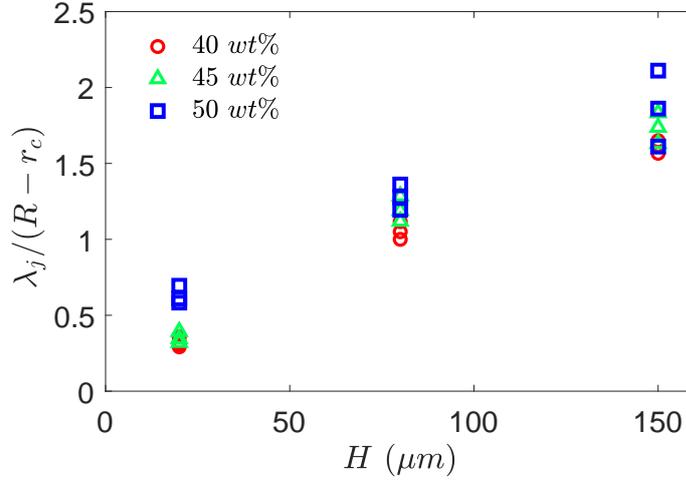


FIGURE 2.55 – λ_j normalisé par $(R - r_c)$ en fonction de H . $V = 7 \text{ Volt}$.

La présence du gradient provoque une migration radiale des gouttes vers l'extérieur du fait des contraintes thermocapillaires [93, 94, 95]. Ce mouvement perdure pourvu que les gouttes ne franchissent pas l'isotherme de séparation de phase du point critique (le point le plus bas dans le diagramme), auquel cas leur interface se lisse progressivement, leur mouvement ralentit et les volumes se remélagent. Ce scénario est restitué en figure 2.56.

Les gouttes laissent un sillage plus clair derrière elles. Nous l'expliquons par la redissolution de l'eau dans la phase LI environnante : la goutte descend le gradient de température et la composition se rééquilibre en relarguant de l'eau. Il est aussi possible que du LI de la phase environnante soit réintégré par la goutte, toujours est-il que la taille des gouttes diminue au fur et à mesure qu'elles s'éloignent du centre, ce qui indique qu'elles perdent du volume plutôt qu'elles n'en gagnent. Cet équilibrage permet aussi à la goutte de maintenir une interface nette avec la phase continue et d'entretenir sa migration thermocapillaire. La zone centrale s'enrichit localement en LI avec le temps mais aucune interface nette n'apparaît.

Ce phénomène ayant été traité dans la littérature, nous en restons à cette description qualitative [96, 97].

Conclusion partielle :

Les trois intervalles de compositions présentés jusqu'ici – $\Phi_{LI} < 35 \text{ wt}\%$ en section 2.5.3, $35 \text{ wt}\% < \Phi_{LI} < 55 \text{ wt}\%$ en section 2.5.4 et $\Phi_{LI} > 55 \text{ wt}\%$ en section 2.5.5 – donnent trois motifs caractéristiques de séparation, résumés en figure 2.57.

Pour ces trois cas, la phase mouillante est celle riche en LI. Nous avons tenté de ren-

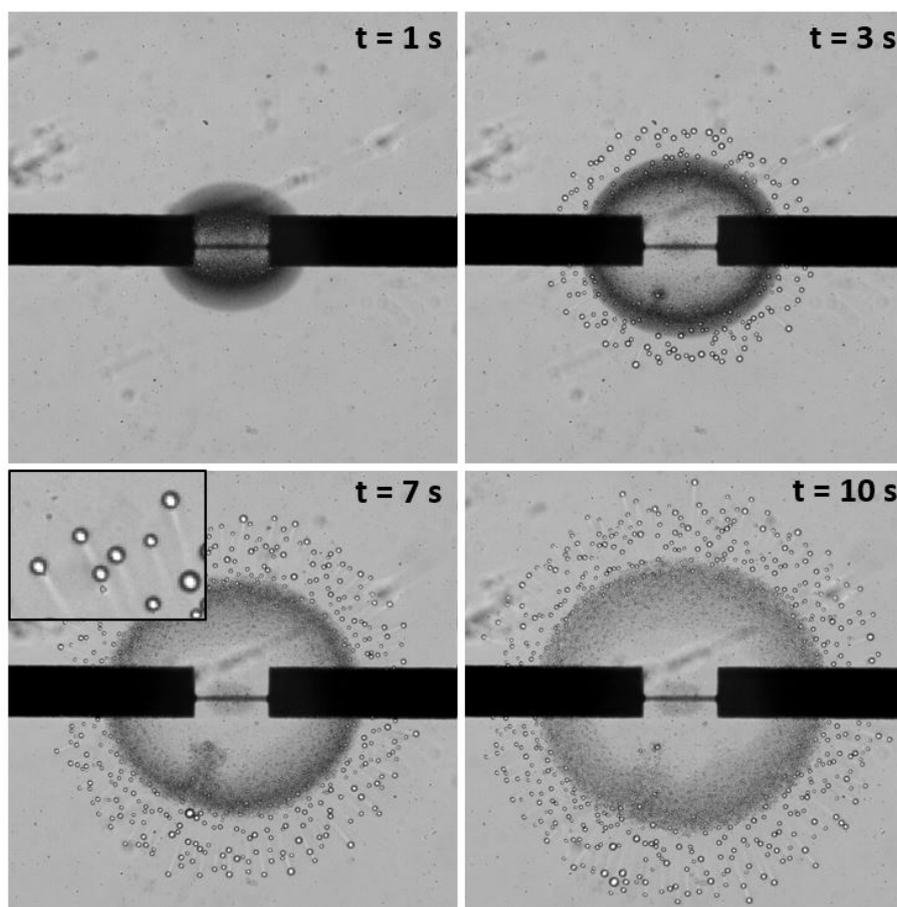


FIGURE 2.56 – Séparation de phase à $\Phi_{LI} = 60 \text{ wt}\%$: des gouttes riches en eau nucléent et se propagent vers l'extérieur sous l'effet thermocapillaire. Leur sillage plus clair est du à la redissolution de l'eau lors de la baisse de température. $V = 8.8 \text{ Volt}$. $H = 80 \mu\text{m}$. Voir *SupMovie 8*.

verser cette propriété, afin d'avoir la phase riche en eau comme phase mouillante avec les parois. Cependant, que la puce soit en verre, en PDMS natif ou passé au plasma O_2 , ou en verre fonctionnalisé avec des silanes fluorés, nous n'avons pas pu obtenir une condition de mouillage total pour la phase riche en eau. Tout au plus un mouillage partiel des deux phases (figure 2.58).

Afin de vérifier que les motifs obtenus jusqu'ici ne soient pas une particularité liée aux liquides ioniques, nous avons reproduit les expériences de séparation sous gradient de température avec un autre mélange binaire LCST très étudié dans la littérature : le système *eau – lutidine* (le polyNIPAM et l'eau, mais aussi la 3-méthylpyridine et l'eau sont deux autres systèmes LCST répandus).

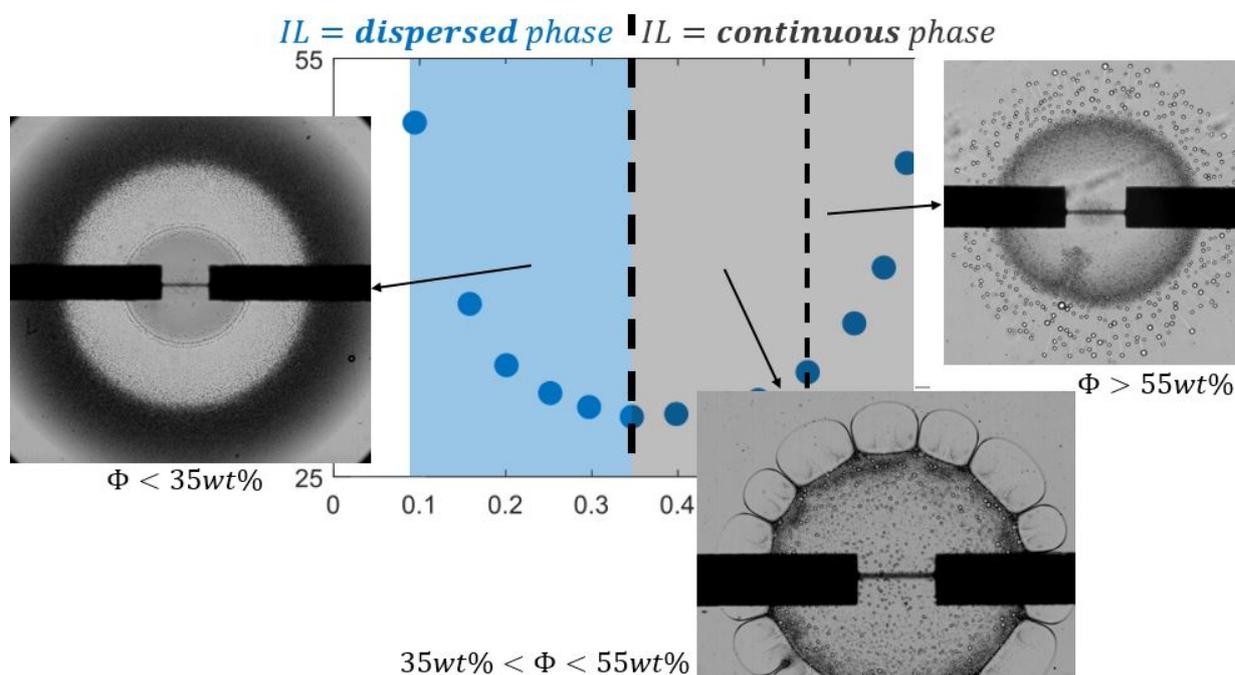


FIGURE 2.57 – Motifs de séparation identifiés lors de la transition de phase d'un mélange binaire confiné dans un gradient de température. Les deux paramètres contrôlant l'apparition de ces motifs sont : 1) la composition Φ du mélange, 2) la mouillabilité des parois de la cavité.



FIGURE 2.58 – Séparation d'un mélange *eau* – *LI* avec condition de mouillage partiel. Le film de *LI* présent sur le fond de la cavité forme des ramifications rejoignant le centre. Les gouttelettes entraînées vers le centre suivent ces ramifications. Les lignes triples sont sujettes à des événements de "pinning-depinning". $\Phi_{LI} = 25 \text{ wt}\%$. $V = 7 \text{ Volt}$. $H = 60 \mu\text{m}$.

2.5.6 Généralisation au mélange eau/lutidine

La 2,6-lutidine est une molécule aromatique très similaire à la pyridine. C'est un acide faible en solution aqueuse ($pK_a = 6.7$), sa densité est de 0.925. Associée à l'eau, elle forme un mélange LCST.

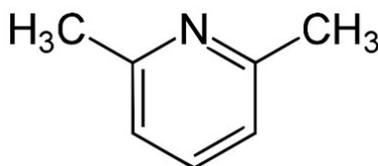


FIGURE 2.59 – Molécule de 2,6-lutidine.

Lorsque le mélange est mis en contact d'une paroi, la lutidine préfère s'y adsorber si la charge de surface est faible et inversement l'eau s'adsorbe si la charge de surface est élevée [46]. Au vu de l'importance des effets de mouillages rencontrés précédemment, nous pouvons imaginer que pour une même composition du mélange, deux motifs différents seront observés si la séparation est provoquée dans une cavité hydrophile ou dans une cavité hydrophobe.

En effet, si l'espèce minoritaire (dispersée) est la lutidine, elle formera une couche mouillante dans une cavité hydrophobe, mais pas dans une cavité hydrophile. Et symétriquement pour l'eau. Or la présence de ce film mince affecte radicalement la dynamique de séparation.

La figure 2.60 schématise les motifs de séparation attendus en fonction de la composition du mélange et de la mouillabilité des parois. Quatre situations sont possibles : deux configurations de mouillage pour les deux zones de chaque côté du point critique. Les images de gauche ($\Phi_{Lut} = 20 \text{ wt}\%$) sont reproduites à droite ($\Phi_{Lut} = 40 \text{ wt}\%$) avec un inversement des couleurs (phase lutidine en orange, phase eau en blanc). Ainsi la séparation d'un mélange à $\Phi_{Lut} = 20 \text{ wt}\%$ dans une cavité hydrophobe (hydrophile) donnera le même motif qu'un mélange à $\Phi_{Lut} = 40 \text{ wt}\%$ dans une cavité hydrophile (hydrophobe).

Pour tester cette hypothèse, nous avons réalisé des puces "hydrophiles" par traitement plasma O_2 et des puces "hydrophobes" en laissant le PDMS au four à 130°C une nuit complète. Dans chaque type de puce, les mélanges à $\Phi_{Lut} = 20 \text{ wt}\%$ et $\Phi_{Lut} = 40 \text{ wt}\%$ ont subi la séparation de phase sous gradient de température. La figure 2.61 rassemble les quatre motifs observés.

- À $\Phi_{Lut} = 20 \text{ wt}\%$, la lutidine est la phase dispersée :
 - dans une puce hydrophobe, le crémage des gouttelettes de lutidine (elles sont moins denses) donne naissance à un film mouillant (au plafond), qui accumule la lutidine au centre sous l'effet des contraintes thermocapillaires. Le mécanisme est analogue à celui de la section 2.5.3 ($\Phi_{LI} < 35 \text{ wt}\%$).

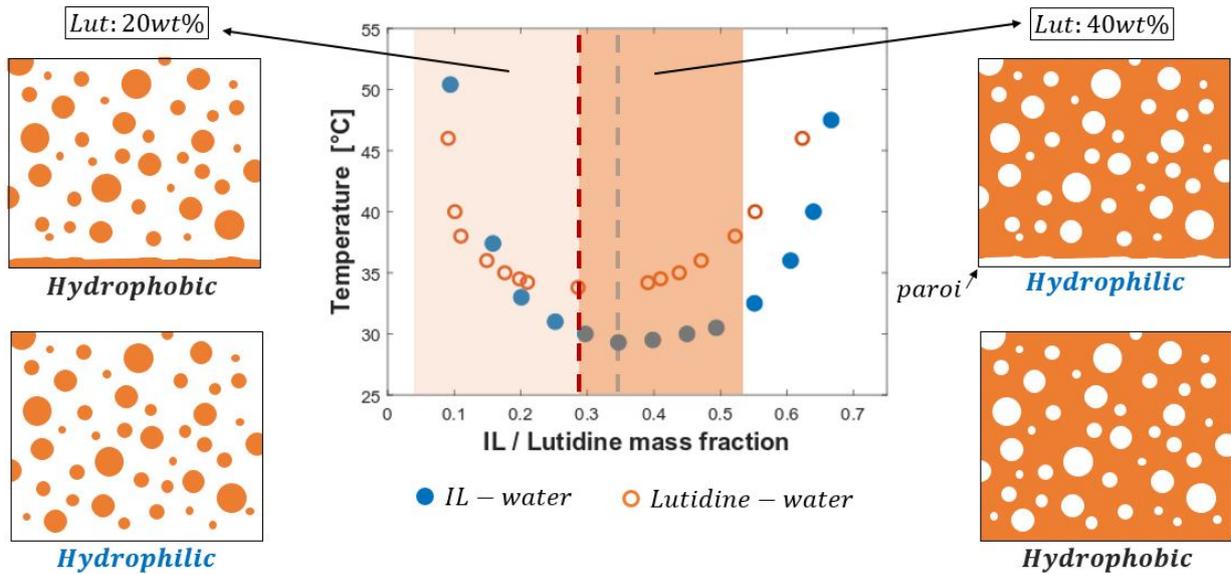


FIGURE 2.60 – Diagramme de phase des deux systèmes LCST : *eau – LI* et *eau – lutidine*. Les images de part et d’autre représentent le motif de séparation attendu pour le mélange *eau – lutidine* en fonction de sa composition et des interactions avec la paroi. La lutidine est en orange, l’eau en blanc. La lutidine mouille les surface hydrophobes et l’eau mouille les surfaces hydrophiles.

- dans une puce hydrophile, les gouttes de lutidine sont reléguées sur le pourtour de la zone centrale riche en eau. Leurs interfaces accolées donnent lieu aux jets Marangoni comme expliqué en section 2.5.4 ($35 \text{ wt}\% < \Phi_{LI} < 55 \text{ wt}\%$).
- À $\Phi_{Lut} = 40 \text{ wt}\%$, la lutidine est la phase continue :
 - en puce hydrophobe, les gouttes d’eau forment la couronne "florale" de la section 2.5.4.
 - en puce hydrophile, les gouttelettes d’eau sédimentent et le film mouillant draine l’eau vers le centre. Sur l’image (en bas à droite), le film s’est déjà destabilisé et nous observons les digitations périodiques (r_{in} a rattrapé r_{out}).

Pour les quatre motifs, un schéma en coupe est ajouté à l’image de microscopie.

La figure 2.62 propose une comparaison directe entre le motif de séparation d’une solution *eau – LI* à $25 \text{ wt}\%$ et celui d’un mélange *eau – lutidine* à $40 \text{ wt}\%$. Dans cette cavité traitée au plasma O_2 , le LI et l’eau mouillent respectivement les parois. A gauche le film de LI s’est destabilisé en digitations, la phase LI forme une goutte centrale. La même disposition est visible à droite, avec la phase riche en eau dans le rôle du LI.

Nous retrouvons donc les mêmes mécanismes que ceux du système *eau – LI* et les motifs formés ne dépendent bien que de la composition du mélange et de la mouillabilité des parois. De plus nous pensons qu’ils sont généralisables à tout système LCST.

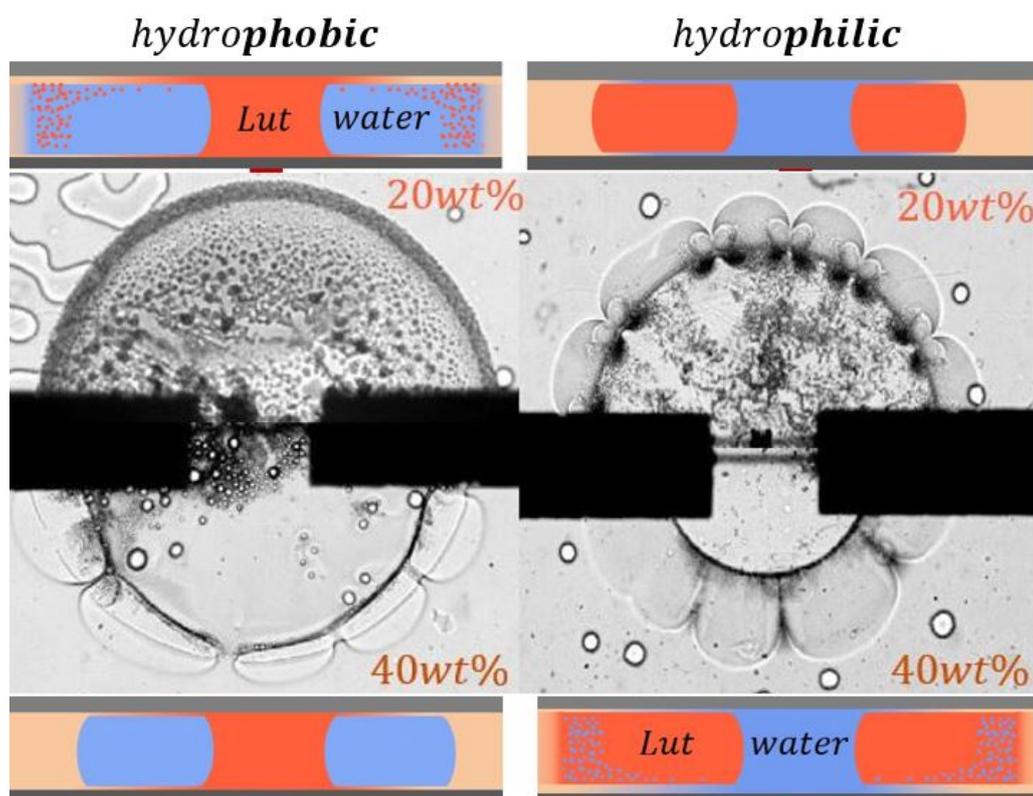


FIGURE 2.61 – Motifs de séparation d'un mélange *eau – lutidine* dans un gradient de température. La lutidine est soit la phase dispersée à 20 *wt%* (de fraction volumique minoritaire), soit la phase continue à 40 *wt%*. Les parois de la cavité sont hydrophobes à gauche, hydrophiles à droite. $V = 9 \text{ Volt}$. $H = 60 \mu\text{m}$. Voir *SupMovie 9*.

Fait intéressant de cette séparation avec gradient de température pour qui cherche à isoler les deux phases : tant que la fraction volumique de la phase mouillante est inférieure à $\approx 67\%$, celle-ci est concentrée du côté le plus chaud de la cavité (la phase non mouillante est donc localisée du côté froid).

Enfin il serait intéressant d'appliquer cette étude à la transition de phase des systèmes UCST. Dans leur cas, la séparation intervient suite à un refroidissement du mélange et la tension interfaciale diminue quand la température augmente ($\partial_T \gamma < 0$). Nous nous attendons à la présence de convections orientées radialement et d'origines thermocapillaires, mais dont le sens serait inverse à celui des systèmes LCST. L'espèce mouillante serait drainée vers la zone froide de la cavité et la non mouillante vers la zone chaude. Cette expérience peut être réalisée à l'aide d'un module Peltier.

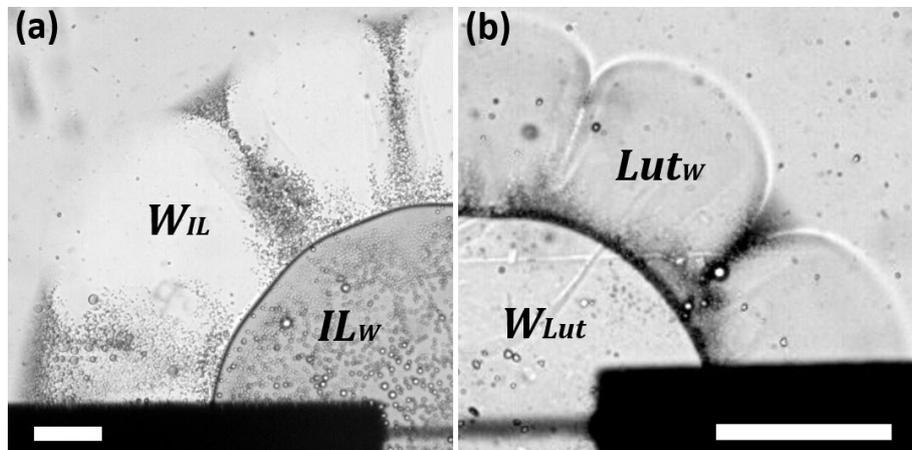


FIGURE 2.62 – Motif de séparation d'une solution de : (a) LI à 25 $wt\%$, (b) lutidine à 40 $wt\%$. Dans les deux cas l'espèce minoritaire est mouillante : le LI à gauche, l'eau à droite. La cavité est rendue "hydrophile" par traitement plasma O_2 . La barre d'échelle donne 300 μm .

Conclusion

Dans ce second chapitre, nous observons au microscope la séparation de phase du mélange binaire *eau – liquide ionique* dans une cavité cylindrique d'épaisseur 20 à 200 μm . Deux techniques sont proposées pour isoler sélectivement les deux phases :

- imposer un gradient de confinement : la phase la plus mouillante se concentre dans la zone la plus confinée.
- imposer un gradient de température : les contraintes thermocapillaires interfaciales entraînent des flux de liquide parallèlement au gradient et mènent à l'accumulation de la phase la plus mouillante du côté le plus chaud.

Dans les deux cas le nombre de Reynolds Re et le nombre de Péclet thermique Pe sont petits devant 1 : les effets de diffusion visqueuse et thermique dominent la convection. Nous montrons qu'avec le gradient de température, les deux paramètres régissant la forme du motif de séparation sont :

- 1) la composition du mélange (ratio volumique des deux constituants),
- 2) l'affinité de la surface pour l'une ou l'autre phase.

Le diagramme de phase du mélange *eau – LI* est ainsi exploré lorsque le LI est l'espèce mouillante et trois régimes distincts sont identifiés (avec Φ_{LI} la fraction massique en liquide ionique) :

- $\Phi_{LI} < 35 \text{ wt}\%$: le LI est minoritaire en volume : une émulsion de gouttelettes riches en LI se forme dans une phase continue riche en eau. Les gouttelettes sédimentent et leur étalement sur le fond de la cavité alimente un film mouillant micrométrique. Ce film est drainé par les effets Marangoni thermiques, induisant un écoulement Couette-Poiseuille radial. L'évolution temporelle du film est auto-similaire. Quand le profil de température devient stationnaire, le film s'amincit, démouille, puis se déstabilise en digitations périodiques. Le modèle élaboré reproduit les données collectées.
- $35 \text{ wt}\% < \Phi_{LI} < 55 \text{ wt}\%$: le LI est majoritaire en volume : la phase riche en eau forme désormais des gouttelettes non-mouillantes. Celles-ci coalescent rapidement et se retrouvent éjectées sur le pourtour de l'isotherme de séparation de phase. Leurs interfaces accolées et parallèles au gradient forment des jets, pompant le liquide de l'extérieur vers l'intérieur du motif floral.
- $\Phi_{LI} > 55 \text{ wt}\%$: les gouttes d'eau sont plus petites et dispersées. Elles migrent vers les zones froides par effet thermocapillaire ($\partial_T \gamma > 0$ pour un système LCST). Une fois l'isotherme de séparation franchie, elles se redissolvent.

Le renversement des effets de mouillage est démontré avec le système *eau – lutidine*, où les mêmes motifs sont observés pour des cavités hydrophiles ou hydrophobes. Cela confirme l'universalité du comportement révélé par notre expérience.

Celle-ci peut aussi être conduite avec des systèmes UCST, où la température serait abaissée pour induire la transition de phase.

Nous évoquons également le potentiel du second régime ($35 \text{ wt}\% < \Phi_{LI} < 55 \text{ wt}\%$) pour étudier la rupture de filaments soumis à une contrainte interfaciale (ce phénomène de rupture a été surtout étudié dans le cas de gouttes soumises à la gravité, ou à un champ électrique).

NANOFLUIDIQUE ET COURANTS DIFFUSIO-OSMOTIQUES

Le rôle prépondérant des surfaces en nanofluidique est source de nombreux phénomènes nouveaux, dont le comportement est sensiblement différent des modèles classiques. L'efficacité des nanopores biologiques présents sur les membranes des cellules est une démonstration directe du grand potentiel de ces nanomachines et continue de stimuler la recherche dans ce sens. Les aquaporines en sont un exemple : leur propriété remarquable réside dans la conciliation d'une grande perméabilité aux molécules d'eau tout en restant extrêmement sélectif aux autres espèces (ions, sucres, ...) [98, 99]. La mesure de leur perméabilité donne une valeur 1000 fois plus élevée que les prédictions classiques de mécanique des fluides (sans glissement) dans un pore de même taille. Un tel débit peut s'expliquer par l'environnement essentiellement hydrophobe à l'intérieur du canal de l'aquaporine (l'hydrophobicité d'une surface induit une longueur de glissement non nulle via l'existence d'une couche de déplétion du fluide [100, 101]), au sein duquel sont disséminés quelques balises hydrophiles guidant l'avancée de la molécule. La formulation de Sui *et. al.* résume bien ce concept : "the availability of water-binding sites at these nodes reduces the energy barrier to water transport across this predominantly hydrophobic pathway, while the relatively low number of such sites keeps the degree of solute-pore interaction to a minimum. In balancing these opposing factors the aquaporins are able to transport water selectively while optimizing permeability" [102]. Le design des surfaces et de leurs propriétés physico-chimiques à l'échelle du nanomètre est donc de première importance pour repousser les performances des technologies existantes.

La question posée dans ce chapitre est la pertinence de l'utilisation des liquides ioniques pour ce type d'écoulement et d'en faire une analyse. Nous détaillons d'abord les notions utilisées pour le transport d'ions en nanofluidique, puis nous présentons les résultats de nos

mesures dans des nanopores, enfin nous exposons les premières tentatives de développement à plus grande échelle des courants osmotiques issus de mélanges *eau – liquide ionique*.

3.1 Transport sous confinement nanométrique

3.1.1 Nanotubes et nanopores : longueurs d'intérêt

Les courants diffusio-osmotiques dont nous souhaitons tirer profit pour la génération de courant électrique sont intimement liés à la nanofluidique. Les effets osmotiques prennent naissance au voisinage de la surface du canal, du fait des interactions entre le matériau de la paroi et le soluté. Or si l'on désire multiplier ces effets afin de maximiser le courant collecté, il est nécessaire de réduire la taille du canal de manière à augmenter le ratio surface sur volume (proportionnel à l'inverse de la taille caractéristique), mais aussi la densité de canaux. Ainsi l'essor des courants diffusio-osmotiques va de paire avec le développement de canaux toujours plus confinés.

Il est aujourd'hui possible de sculpter la matière avec une précision nanométrique. De telles prouesses découlent des nouvelles méthodes de nanofabrication, comme la synthèse de nanotubes de carbone (CNT) ou de nitrure de bore (BNNT), le forage de membranes 2D avec un faisceau d'ions ou d'électrons, ou encore l'assemblage en feuillets de flocons d'argiles ou d'oxyde de graphène [103, 104, 105]. Deux exemples de dispositifs nanofluidiques sont présentés en figure 3.1 : (a) un nanotube de nitrure de bore (BNNT) traversant une membrane d'épaisseur nanométrique, (b) un réseau de nanopores percés avec une sonde ionique focalisée (FIB : focused ion beam) sur une membrane similaire en nitrure de silicium (SiN).

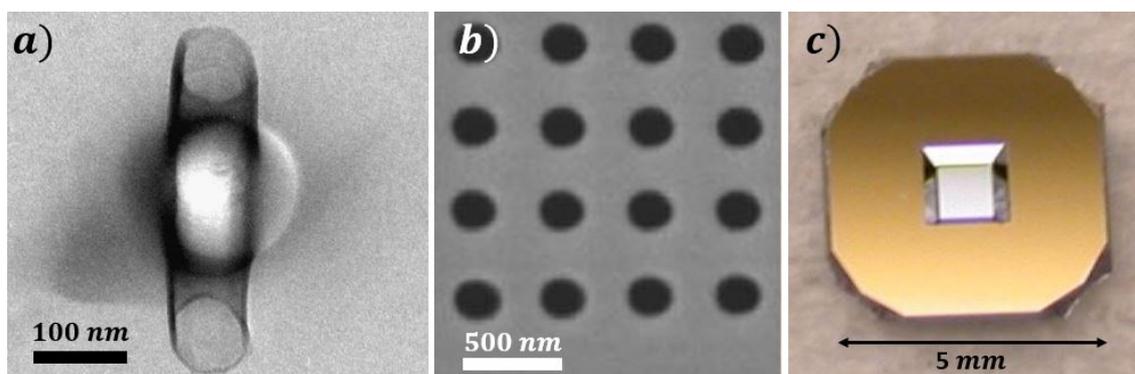


FIGURE 3.1 – a) Image TEM d'un nanotube de nitrure de bore (BNNT) inséré dans un nanopore [106]. b) Image MEB d'un réseau de pores obtenus par forage FIB (Focused Ion Beam) d'une membrane de nitrure de silicium nanométrique (d'épaisseur ≈ 200 nm) [107]. (c) Morceau de wafer en silicium supportant la membrane nanométrique au centre (Norcada).

La manipulation des nanotubes se révélant délicate, nous avons choisi les nanopores comme système de référence pour étudier les effets diffusio-osmotiques. Les membranes percées d'un ou de multiples pores sont disponibles commercialement et relativement faciles d'emploi. Elles coûtent en moyenne 50 € par unité. Leur conservation dans une boîte étanche et l'usage d'eau MilliQ suffisent en général à éviter tout problème d'occlusion. Nous appelons nanopore tout canal dont le rapport d'aspect diamètre sur longueur D/L est proche de 1 et dont le diamètre est inférieur au micromètre.

Comme expliqué plus haut, les parois jouent un rôle important et modifient les propriétés de transport dans le nanopore. Pour aller plus loin qu'une opposition hydrophile/hydrophobe ne rendant pas compte de la disposition nanoscopique du substrat, nous décrivons la surface du pore comme une interface liquide/solide de faible rugosité (< 1 nm) et couverte de charges (issues de la dissociation de silanols $SiOH$ pour le verre par exemple). Ces charges de surface sont diverses selon le matériau utilisé et leur dynamique dicte l'apparition de glissements ou d'effets osmotiques.

Les nanotubes de carbone (CNT) et de nitrure de bore (BNNT) possèdent la même structure cristalline hexagonale, mais les CNT livrent des débits bien plus élevés que les BNNT [108]. Cet écart peut être expliqué par de grandes longueurs de glissement dans les CNT, glissements induits par les propriétés électroniques particulières du graphène. Les simulations *ab initio* (calculs complets de la dynamique des molécules prédite par les modèles quantiques) suggèrent que la charge de surface des BNNT et CNT dépend directement de la nature du fluide en présence : celle des BNNT résulte de la chimisorption de groupements hydroxydes HO^- , là où celle des CNT est induite par la physisorption (liaison moins forte) des mêmes groupements (figure 3.2) [108, 109, 110]. De plus cette adsorption plus "lâche" sur les CNT promeut une diffusion latérale des HO^- : les charges ne sont pas immobiles. Ainsi les BNNT se couvrent d'une grande densité de HO^- (d'autant plus que le pH est élevé) solidement ancré à la surface, là où les CNT n'accumulent que quelques charges HO^- mobiles. La grande charge de surface des BNNT "fixe" les molécules d'eau à la paroi et prévient tout glissement ; les charges plus mobiles des CNT rendent possible une dynamique plus diffusive et génèrent un glissement [111]. Nous comprenons que la charge de surface est à la racine des comportements exotiques observés en nanofluidique et les mécanismes à l'œuvre sont encore l'objet de recherches actives [112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119].

La mesure de conductance G (ou de résistance $R = 1/G$) est une méthode simple pour remonter à la charge de surface d'un pore. Elle traduit la quantité d'ions et leur mobilité au travers du pore sous un champ électrique. Les confinements utilisés ici ne sont pas assez petits pour affecter la mobilité intrinsèque des ions. Mais la quantité d'ions est directement proportionnelle à la concentration c_s de la solution et l'enrichissement local en ions dans la couche de Debye (pour satisfaire à l'électroneutralité avec la paroi) est susceptible d'augmenter sensiblement cette concentration au sein du pore.

Cette couche diffuse formée par les ions au voisinage de la surface voit son épaisseur λ_D (longueur de Debye) varier avec c_s . La figure 3.3 illustre ce phénomène : une augmentation de la concentration en ions induit un écrantage électrostatique plus fort des charges

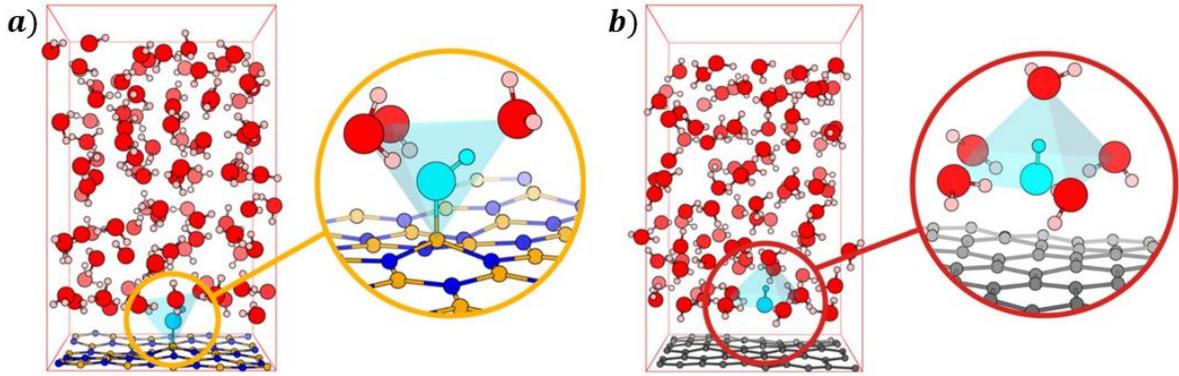


FIGURE 3.2 – Images issues de simulations *ab initio* illustrant la configuration moléculaire du groupement hydroxyde HO^- : a) chimisorbé sur un feuillet de nitrure de bore hexagonal (hBN), b) physisorbé sur une feuillet de graphène à une distance de 3.3 Å. L’hydroxyde, l’hydrogène, l’oxygène, l’azote, le bore et le carbone sont respectivement de couleurs cyan, orange, rouge, bleu, jaune et grise. Adapté de [110].

présentes à la surface, ce qui réduit la portée des interactions électrostatiques et donc λ_D .

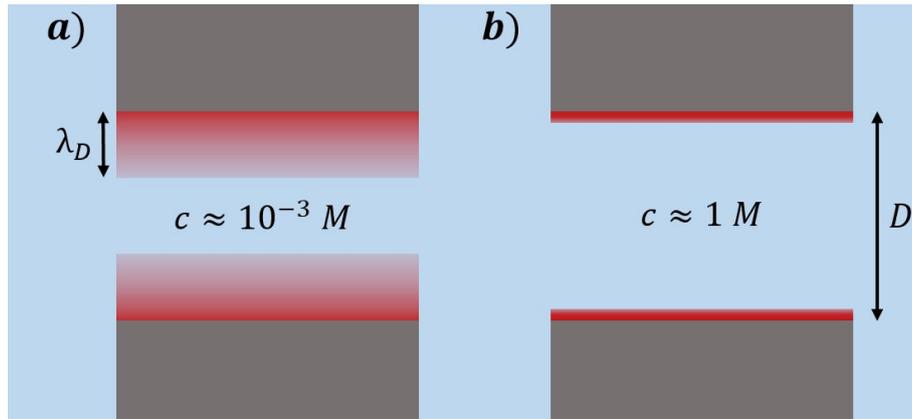


FIGURE 3.3 – Schéma en coupe d’un pore (en gris) montrant l’épaisseur de la couche de Debye (en dégradé rouge) en fonction de la concentration en sel. Au sein du pore, le rapport entre les contributions de bulk (de volume) et de surface à la conductance totale peut être qualitativement apprécié en faisant le rapport de l’aire bleu sur l’aire rouge. Aux concentrations élevées, $\lambda_D \ll D$ et les mécanismes en volume dominent (b) ; aux concentrations faibles $\lambda_D \sim D$ et les effets de surface sont prépondérants (a).

La forme de λ_D découle de l’équilibre entre agitation thermique et énergie électrostatique contenue dans un volume λ_D^3 [98] :

$$k_B T = \frac{z^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 \lambda_D} 2c_s \lambda_D^3 \quad (3.1)$$

ce qui donne :

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{2z^2 e^2 c_s} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

qui peut aussi s'écrire :

$$\lambda_D = (8\pi\ell_B c_s)^{-1/2} \quad (3.3)$$

avec $\ell_B = z^2 e^2 / (4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T)$ la longueur de Bjerrum (équilibre entre agitation thermique et portée de l'interaction électrostatique d'une paire de charges), z la valence de l'ion, e la charge électrique élémentaire, k_B la constante de Boltzmann, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et ϵ la permittivité relative du milieu. $\ell_B = 7 \text{ \AA}$ dans l'eau à température ambiante. De l'équation 3.3 nous voyons qu'à température constante, une diminution de c_s entraîne une augmentation de λ_D .

Or la part des contributions d'origine surfacique à la conductance peut être qualitativement estimée avec cette image de couche de Debye plus ou moins étendue dans le pore. Le ratio des rectangles rouges sur le rectangle bleu central augmente quand c_s diminue : c'est aux concentrations en sel les plus faibles que les effets surfaciques se manifestent.

La longueur de Debye n'excède pas la vingtaine de nanomètres dans les électrolytes les plus dilués, or les contributions de surface sont mesurables dans des canaux en verre dès 1 micromètre d'épaisseur [120]. La longueur pertinente pour anticiper leur impact est appelée "longueur de Dukhin" :

$$\ell_{Du} = \frac{|\Sigma|}{ec_s} \quad (3.4)$$

avec Σ la charge de surface en C.m^{-2} et e la charge élémentaire. ℓ_{Du} donne la taille du canal à partir de laquelle la quantité de contre-ions apportée par les surfaces devient comparable à celle du bulk ; autrement dit : lorsque la conduction de surface est comparable à celle de bulk. Avec la charge de surface d'un verre hydrophile : environ 50 mC.m^{-2} ($\approx 0.3 \text{ e.nm}^{-2}$), nous avons $\ell_{Du} = 0.5 \text{ nm}$ à $c_s = 1 \text{ M}$, mais $\ell_{Du} = 5 \text{ }\mu\text{m}$ pour $c_s = 10^{-4} \text{ M}$.

La figure 3.4 rassemble les longueurs présentées ici : la hiérarchie affichée entre λ_D , ℓ_{Du} et D correspond à une concentration intermédiaire ($\approx 10^{-2} \text{ M}$) et un diamètre de pore de 100 à 200 nm :

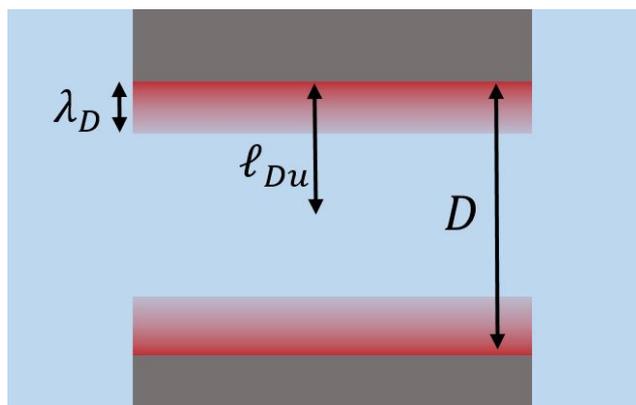


FIGURE 3.4 – Schéma d'un pore représentant les trois longueurs d'intérêt : la longueur de Debye λ_D , la longueur de Dukhin ℓ_{Du} et le diamètre D (qui est en général du même ordre de grandeur que la longueur L du pore).

Une comparaison plus quantitative entre les longueurs de Debye et de Dukhin est tracée en figure 3.5. Pour des pores de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de diamètre, l'influence de la surface se fait sentir à partir de 10^{-2} à 10^{-3} M, *i.e.* la valeur de la conductance de surface devient comparable à la conductance de volume. Pour des pores de quelques nanomètres, les surfaces jouent toujours un rôle important.

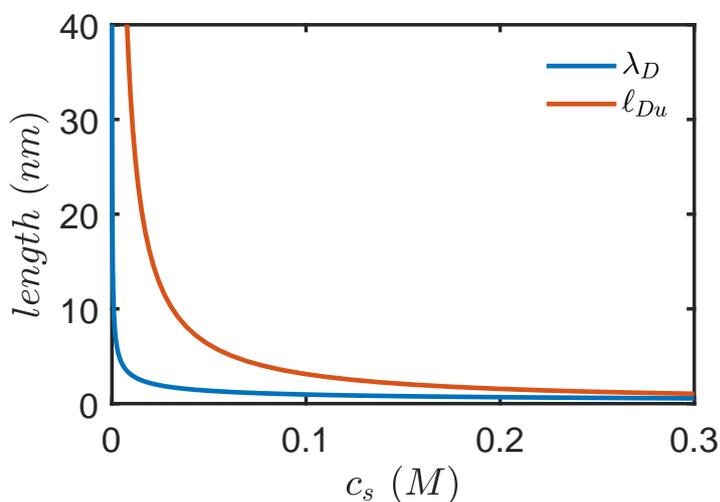


FIGURE 3.5 – Longueur de Debye λ_D et longueur de Dukhin ℓ_{Du} ($\Sigma = 50 \text{ mC.m}^{-2}$) en fonction de c_s la concentration en sel.

3.1.2 Conduction dans un nanopore

Avant de considérer le rôle des surfaces, nous rappelons l'expression de la conductance d'un pore de diamètre D , de longueur L et rempli d'un électrolyte de conductivité κ_b (en

S.m⁻¹) :

$$G = \kappa_b \left[\frac{4L}{\pi D^2} + \frac{1}{D} \right]^{-1} \quad (3.5)$$

Cette expression se retrouve en assimilant le pore à une série de résistances, comme montré en figure 3.6 : $R_p = 4L/(\kappa_b \pi D^2)$ pour le cylindre bleu de dimensions (L, D) et deux fois $R_e = 1/(2\kappa_b D)$ pour les entrées du pore représentées par les demi-sphères vertes de diamètre D (la résistance d'un tube de conductivité κ , de longueur L et de section A , s'écrit : $L/(A\kappa)$). Cela donne $G = [R_p + 2R_e]^{-1}$.

Dans le cas d'un tube ($L \gg D$), la conductance dépend du diamètre au carré $G \propto D^2$, alors que pour un pore très fin ($L \ll D$), on a $G \propto D$. Les résistances d'entrée ont donc un impact important sur le transport dans les pores.

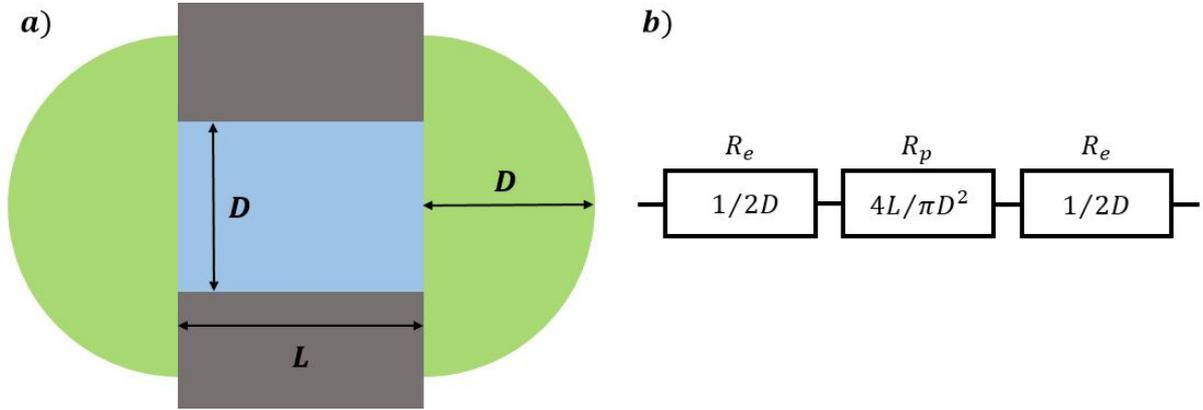


FIGURE 3.6 – a) Volumes contribuant à la résistance R du pore : en bleu la résistance du pore cylindrique, en vert les résistances d'entrée et de sortie. La conductance $G = 1/R$ est l'inverse de la résistance. b) Schéma électrique équivalent avec trois impédances réelles en série. Le facteur géométrique à l'intérieur des rectangles doit être divisé par la conductivité de l'électrolyte κ_b pour être homogène à une résistance.

Maintenant si l'on prend en compte les charges aux parois, leur contribution s'ajoute à celle existante et la conductance totale G devient la somme de la conductance de surface G_s et de la conductance de bulk G_b .

Pour un long canal, nous avons $G_s = \kappa_s \pi D/L$, avec κ_s la conductivité surfacique. Il faut noter que $\ell_{Du} = \kappa_s/\kappa_b = |\Sigma|/(ec_s)$ ($\kappa_b = 2e^2 \mu_s c_s$, avec μ_s la mobilité des ions et $\kappa_s = 2e\mu_s |\Sigma|$). Cependant l'expression de G_s écrite ici néglige tout effet des surfaces sur les résistances d'entrée.

Lee *et. al.* dans leur article de 2012 mesurent rigoureusement la conductance de nanopores pour des concentrations de 10^{-4} à $1 M$ et établissent une expression de leur conductance

[121] :

$$G = \kappa_b \left[\frac{4L}{\pi D^2} \frac{1}{1 + 4\ell_{Du}/D} + \frac{1}{D + \ell_{Du}} \right]^{-1} \quad (3.6)$$

Cette formule peut aussi être associée à un schéma électrique équivalent, montré en figure 3.7. Le calcul des contributions surfaciques n'est pas trivial pour les résistances d'accès, il est détaillé dans la ref [121].

Puisque $\ell_{Du} \propto \kappa_b^{-1} \propto c_s^{-1}$, aux faibles concentrations $\ell_{Du} \rightarrow \infty$ et l'on obtient :

$$G(c_s \rightarrow 0) = \kappa_s \left[\frac{4L}{\pi D} + 1 \right]^{-1} \quad (3.7)$$

Ainsi la conductance du pore sature quand c_s tend vers zéro, grâce à la densité de contre-ions maintenue par les charges de surface.

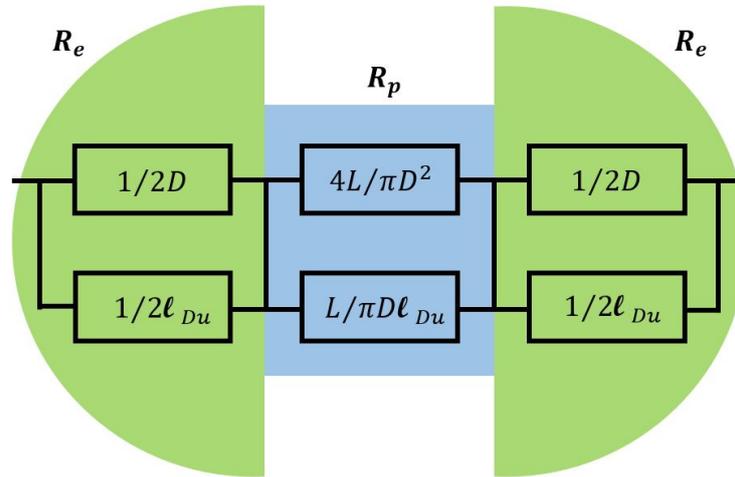


FIGURE 3.7 – Modèle résistif du pore prenant en compte les contributions de surface à la conductance. $\ell_{Du} = \kappa_s/\kappa_b$ est la longueur de Dukhin. Le facteur géométrique à l'intérieur des rectangles doit être divisé par la conductivité de l'électrolyte κ_b pour être homogène à une résistance.

Dans la suite nous utilisons l'équation 3.6 pour analyser nos mesures de conductances, avec comme seul paramètre d'ajustement la charge de surface Σ . Les dimensions L et D sont en général bien contrôlées.

3.1.3 Charge de surface et courant diffusio-osmotique

Jusqu'à présent nous avons considéré la charge de surface comme constante. Or nous avons mentionné plus haut que dans le cas des CNT et BNNT, le pH contrôle l'adsorption des HO^- et donc la valeur de Σ . De plus ces phénomènes de dissociation et d'adsorption sont aussi fonction de la concentration en sel c_s . Les mesures de conductance dans des nanopres de carbone (CNT) ont en effet montré des dépendances en c_s^γ avec $\gamma = 1/3$ ou

1/2 aux faibles salinités [122]. Cela implique la relation $\Sigma \propto c_s^\gamma$ et l'hypothèse d'une charge de surface constante est trop simplificatrice. Sa démonstration analytique a été conduite par Yuki Uematsu *et. al.* en 2018 (nous ne la reproduisons pas ici) [123]. La figure 3.8 résume les trois dépendances attendues pour G aux faibles concentrations.

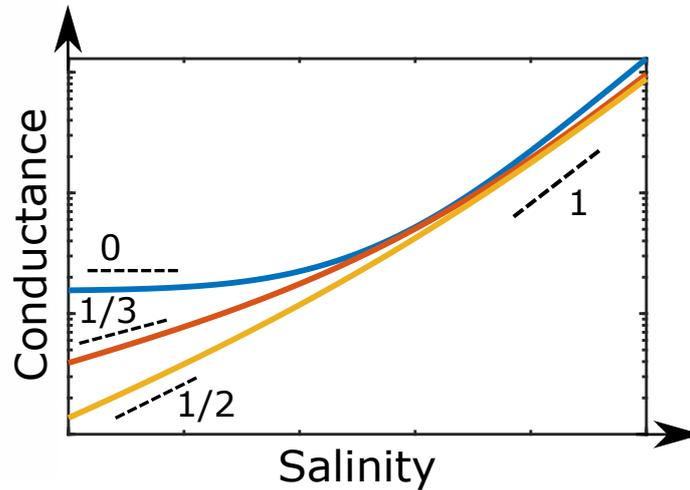


FIGURE 3.8 – Conductance d'un pore en fonction de la concentration en sel de la solution c_s (à pH fixé). Aux faibles concentrations la conductance est proportionnelle à la charge de surface, qui elle-même dépend de la concentration en sel : $G(c_s \rightarrow 0) \propto \Sigma \propto c_s^\gamma$, avec $\gamma = 0, 1/2$ ou $1/3$.

Le régime $\Sigma \propto c_s^0$ avec son plateau n'est en général vraiment observable qu'avec des BNNT ou des pores MoS_2 (disulfure de molybdène) de faible diamètre (< 30 nm) [124], car leur charge de surface très élevée (0.1 à 1 C.m⁻², soit jusqu'à 9 e.nm⁻²) est surtout dictée par le pH de la solution. Aux salinités plus élevées nous retrouvons une dépendance linéaire avec c_s .

La diffusio-osmose (DO) est aujourd'hui un candidat solide pour la génération d'énergies bleues [125], mais elle fut essentiellement utilisée en tant que méthode de transport à l'échelle du colloïde. Une particule placée dans un gradient de soluté avec lequel elle entretient une interaction attractive (répulsive) se transporte du côté le plus (moins) concentré, ce phénomène est appelé diffusiophorèse [126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133]. Le moteur de cette migration réside dans le déplacement du liquide environnant la particule du fait des différences de pression osmotique le long de la couche diffuse; cet écoulement est désigné comme diffusio-osmotique. La figure 3.9 illustre ce mécanisme.

Malgré les nombreux travaux et applications tournant autour de la diffusiophorèse, la diffusio-osmose n'a suscité un réel intérêt que récemment et il a été montré que des effets de glissement ou des interactions spécifiques ont une influence critique sur la magnitude de cet écoulement [134, 135]. Son exploitation pour la génération de courants ioniques a livré des performances surpassant les technologies existantes [106, 124] et les études des

flux diffusio-osmotiques dans des nanopores se multiplient [136, 137, 138, 139, 140, 141]. En parallèle, la start-up française SweetchEnergy a vu le jour en 2016 pour étendre au niveau industriel la production d'énergie bleue avec la technique de DO.

La dépendance de la charge de surface avec c_s est un élément important pour les courants diffusio-osmotiques. Ces derniers sont proportionnels à la vitesse de l'écoulement diffusio-osmotique V_{DO} multipliée par la quantité de contre-ions $2\pi R\Sigma$ présents dans le canal (R le rayon du pore). Sans reproduire le calcul explicite de la ref [106], nous posons que le flux DO résulte d'un équilibre entre la différence de pression osmotique aux parois et la dissipation visqueuse dans la couche de Debye :

$$V_{DO} \simeq \frac{\lambda_D^2}{\eta} k_B T \nabla c_s \quad (3.8)$$

or comme $\lambda_D^2 = 1/(8\pi\ell_B c_s)$, il vient :

$$V_{DO} \simeq D_{DO} \frac{\nabla c_s}{c_s} \quad (3.9)$$

avec $D_{DO} = k_B T / (8\pi\eta\ell_B)$ un coefficient de transport.

La figure 3.9 schématise les différences de pression osmotique au sein de la couche de Debye et le sens de l'écoulement diffusio-osmotique résultant.

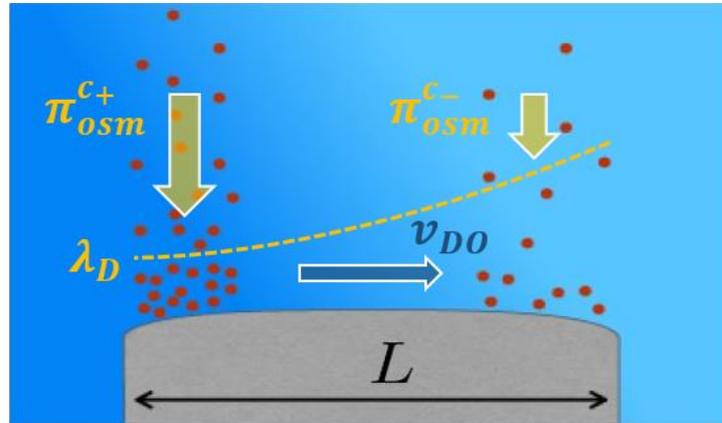


FIGURE 3.9 – Gradient de pression osmotique induit par le gradient de soluté (points rouges) interagissant avec la paroi (ici de manière attractive) : le flux diffusio-osmotique v_{DO} est dirigé des plus fortes vers les plus faibles concentrations. La ligne hachurée de couleur ocre représente l'évolution de l'épaisseur de la couche de Debye λ_D avec la concentration en soluté. L'électroneutralité impose une même quantité de soluté dans la couche de Debye le long du pore, mais une épaisseur plus faible de cette couche induit une concentration locale plus élevée en son sein, donc une différence de pression osmotique π_{osm} plus grande vis-à-vis du bulk. La pression osmotique se développe perpendiculairement à la surface et le flux résultant s'écoule parallèlement. Adapté de [142, 143].

Le courant DO s'écrit alors :

$$I_{DO} \simeq 2\pi R D_{DO} \Sigma(c_s) \frac{\nabla c_s}{c_s} \quad (3.10)$$

et en posant $\Sigma(c_s) = a c_s^\gamma$, avec a un préfacteur ne dépendant que du pH, nous avons finalement :

$$I_{DO} \simeq 2\pi R D_{DO} a \frac{\nabla c_s}{c_s^{1-\gamma}} \quad (3.11)$$

qui peut aussi s'écrire :

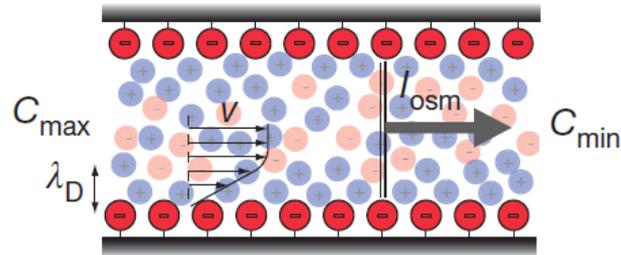
$$I_{DO} \simeq a \frac{2\pi R D_{DO}}{\gamma L} \Delta(c_s^\gamma) \quad (3.12)$$

avec $\Delta(c_s^\gamma) = c_{max}^\gamma - c_{min}^\gamma$, pour deux réservoirs aux concentrations c_{max} et c_{min} . Les valeurs de a et γ sont tirées des mesures de G en fonction de c_s et l'équation 3.12 donne sans paramètre d'ajustement l'intensité des courants DO attendus.

L'intensité de ces courants est proportionnelle au facteur géométrique du pore R/L , mais surtout à la charge de surface $\Sigma = a c_s^\gamma$ (qui dépend elle-même du pH) et au gradient de salinité imposé.

Pour les applications industrielles, ce sont R , L et Σ qui font l'objet d'optimisation, en notant bien que la densité de pores est $\propto R^{-2}$, donc le courant total fourni par une membrane multipore est $\propto R^{-1}$. D'où l'intérêt de nanopores : R et L sont petits.

Le profil de vitesse et le courant diffusio-osmotique sont illustrés en figure 3.10. L'écoulement est de type bouchon.



Diffusio-osmotic streaming current

FIGURE 3.10 – Courant diffusio-osmotique dans un pore chargé négativement [106].

3.2 Mesures de conductance des nanopores et des courants DO

3.2.1 Dispositif de mesure

Avant de s'intéresser aux courants diffusio-osmotiques, nous mesurons la conductance des pores en fonction de la concentration en sel, afin de collecter les informations relatives à la charge de surface. Pour ce type de mesure la concentration en sel est la même de part et d'autre du pore (*i.e.* dans les deux réservoirs). Cette conductance est obtenue en imposant un potentiel aux bornes du nanocanal, puis en prenant la pente de la droite I vs V : courant versus potentiel. Ces droites sont tracées en figure 3.11 pour un nanopore avec deux concentrations de KCl : $0.1 M$ et $1 M$. La pente à $1 M$ est dix fois plus grande qu'à $0.1 M$.

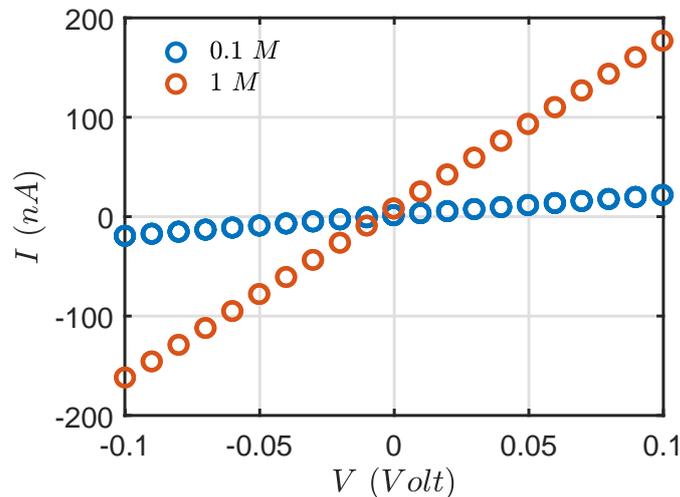


FIGURE 3.11 – Courant I en fonction du potentiel V imposé aux bornes des électrodes, pour deux concentrations : $0.1 M$ et $1 M$. Les dimensions du pore sont $D = 250$ nm et $L = 50$ nm. La pente des droites donne la conductance G (en $nA.V^{-1}$, *i.e.* nanoSiemens).

Le dispositif expérimental est dessiné en figure 3.12. Le pore est installé dans une cellule comprenant deux réservoirs à pression ambiante, où deux électrodes $Ag/AgCl$ sont immergées. Elles sont connectées en série à un générateur de tension et un ampèremètre, ici rassemblés dans un *Axopatch 200B* (Axon Instruments) piloté par *LabView*. Le tout est placé dans une cage de Faraday. La sensibilité de l'*Axopatch* permet de détecter des courants aussi petits que le dixième de picoAmpère.

Les électrodes au chlorure d'argent sont préparées en immergeant des fils d'argent de diamètre 0.5 ou 1 mm dans une solution de javel ("bleach") pendant 30 minutes. Ainsi leur surface réagit et se couvre d'une fine épaisseur poreuse d' $AgCl$ de couleur gris foncé. Elles peuvent être aussi faites par électrolyse. Il est important de "régénérer" les électrodes avant

chaque série de mesures afin de limiter leurs inhomogénéités de surface, qui peuvent être responsables de petites différences de tension entre les deux réservoirs. Particulièrement dans le cas des courants DO, ou elles suffisent à fausser la mesure : pour un pore de conductance 1000 nS (nanoSiemens), un ΔV de 1 mV induit un courant de 1 nA (nanoAmpère), valeur comparable à celle des courants DO.

En pratique le potentiel imposé aux électrodes ne dépasse pas 0.1 à 0.2 Volt, afin d'éviter les phénomènes non linéaires et les réactions électrochimiques autres que l'oxydation d' $AgCl$ ou la réduction d' Ag^+ .

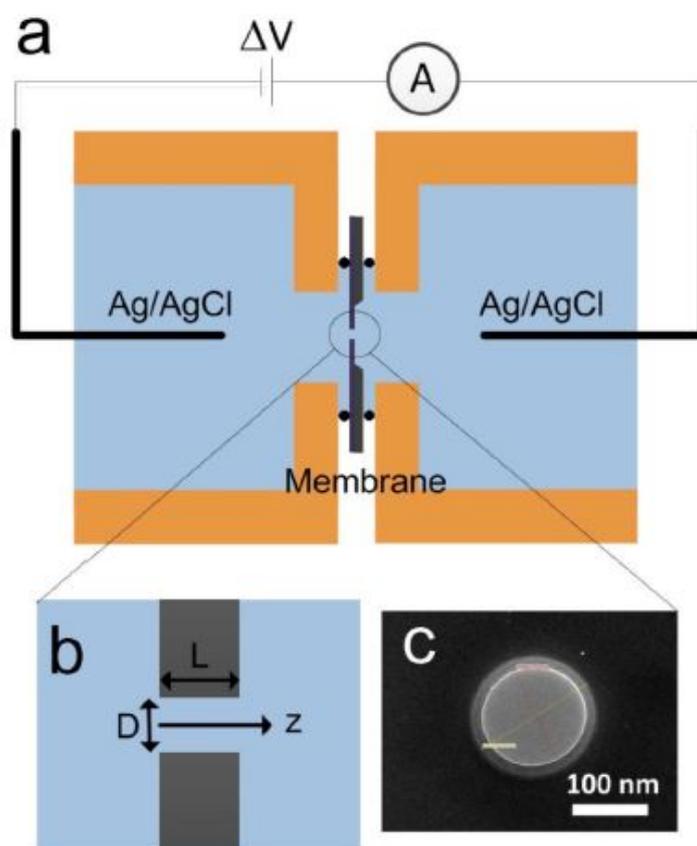


FIGURE 3.12 – a) Cellule utilisée pour mesurer la conductance G et les courants DO d'un pore [121]. Dans chaque réservoir est insérée une électrode $Ag/AgCl$, reliées à un générateur de tension et un ampèremètre en séries. b) Schéma du nanopore en coupe. c) Image MEB d'un nanopore de diamètre 120 nm, en vue de face.

Les mesures sont conduites sur des nanopores uniques et nous utilisons l'expression de la conductance G (équation 3.6) sans paramètre d'ajustement.

3.2.2 Matériaux et leur charge surfacique

Les mesures de conductance G pour remonter à Σ sont effectuées avec un électrolyte simple : le chlorure de potassium KCl . Ce sel de référence est très utilisé en nanofluidique car l'anion et le cation ont des mobilités très proches, de plus il est peu cher. Une fois la charge de surface quantifiée pour différents pH , les courants diffusio-osmotiques sont également évalués avec KCl . Et si courants il y a bien, nous reprenons ensuite la mesure avec nos solutions de liquides ioniques.

Le nitrure de bore [106, 144] et le disulfure de molybdène [124, 139] sont deux matériaux très prometteurs pour la génération de courants DO du fait de leur charge de surface très élevée. Néanmoins la préparation à grande échelle de pores constitués de ces matériaux n'est pas encore chose facile. En gardant comme objectif pour nos membranes la faisabilité en grande quantité en plus d'un bon rendement des courants osmotiques, nous avons testé trois types de surfaces : le nitrure de silicium SiN des pores commerciaux, la polydopamine et le dioxyde de titane TiO_2 .

- le SiN est utilisé comme surface de référence : il est disponible commercialement et la valeur de sa charge est connue ($\approx 20 \text{ mC.m}^{-2}$).
- la polydopamine est un polyélectrolyte "bioinspiré" capable de se fixer sur diverses surfaces. Il forme un dépôt de couleur noire. Nous l'utilisons comme revêtement sur les pores SiN . Sa préparation est relativement simple : le pore est immergé dans une solution de dopamine fraîchement préparée (2 mg.L^{-1} dans un tampon "Tris" de pH 8.5), la vitesse de dépôt est d'environ 10 nm par heure. Après le temps imparti, il est rincé gentiment à l'eau MilliQ avant d'être inséré dans la cellule de mesure. La précision du dépôt est de l'ordre de la dizaine de nanomètre [145].
- le TiO_2 est aussi utilisé en revêtement sur le pore SiN : une machine ALD (atomic layer deposition - *Savannah Veeco*) dépose le dioxyde de titane sur toute la surface de la membrane. La précision du dépôt est théoriquement de l'ordre du nanomètre. Après cela le pore est recuit à 500°C pendant 5 heures dans un four céramique, afin de cristalliser le TiO_2 amorphe. Ainsi il résiste mieux dans le temps aux solutions de pH alcalin. Cette technique de production de pores recouverts de TiO_2 a fait l'objet d'un brevet en 2018 [146].

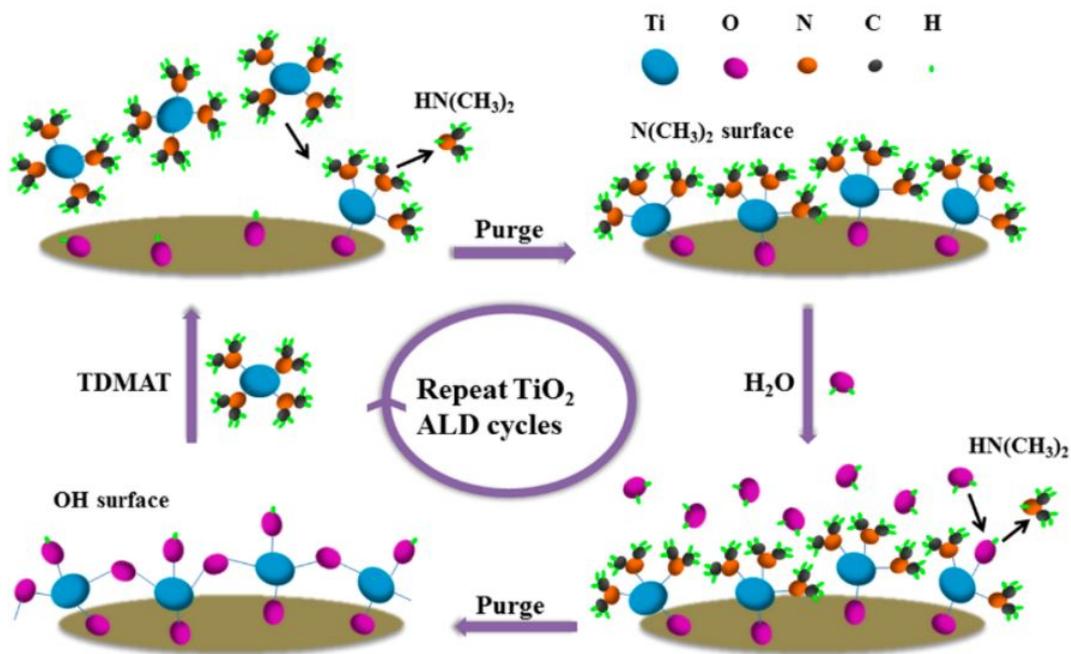


FIGURE 3.13 – Étapes successives de déposition d'une couche nanométrique de dioxyde de titane TiO_2 par ALD [147].

Le protocole de dépôt ALD schématisé en figure 3.13 est le suivant : le pore est placé dans la chambre à vide de la machine, sous un flux d'azote de quelques "ccm" ("cubic centimeters per minute", unité utilisée par le logiciel) et chauffée à 150°C . Alternativement, de brèves impulsions (10 à 100 ms) d'eau et d'un précurseur (TDMAT : tetrakis(diméthylamino)titanium) sous formes gazeuses sont injectées dans la chambre. Chaque impulsion entraîne la formation d'une monocouche atomique de $Ti-OH$ pour l'eau, ou de $O-Ti(NCH_3)_3$ pour le TDMAT (une première épaisseur d' Al_2O_3 est d'abord réalisée sur SiN pour assurer une bonne adhésion du TiO_2). Les liaisons entre chaque couche sont covalentes et couche après couche, un dépôt homogène se forme sur la surface (le précurseur ne réagit pas sur lui-même). De plus l'uniformité des strates est robuste en milieu poreux (il faut tout de même allonger le temps d'exposition d'un facteur 10, soit 0.1 à 1 s). Nous mentionnons pour finir que des dépôts de nitrure de bore sont réalisables avec cette technique d'ALD, mais leur charge de surface n'atteint pas celle développées par les nanotubes BNNT (elle est plus proche de celle du TiO_2) [144].

Les trois systèmes de nanopores utilisés sont présentés en figure 3.14 :

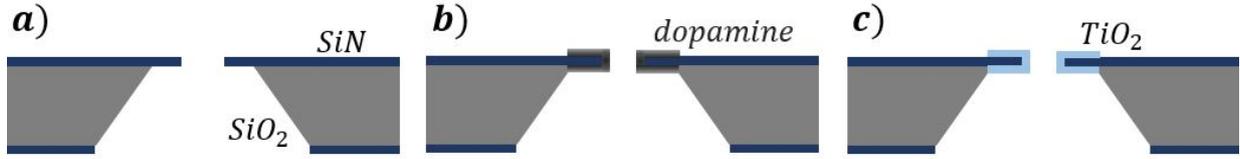


FIGURE 3.14 – a) Nanopore (*Norcada*) utilisé comme référence. La surface du pore est en nitrure de silicium. b) Pore recouvert d'une couche nanométrique de polydopamine. (c) Pore recouvert d'une couche nanométrique de dioxyde de titane TiO_2 .

La dopamine et le TiO_2 sont susceptibles d'avoir des charges de surface plus élevées que le SiN . Pour vérifier cela, nous mesurons d'abord la conductance du pore SiN , puis celle du même pore recouvert de dopamine ou de TiO_2 . Lors de ces mesures, la concentration en sel est la même dans les deux réservoirs.

En figure 3.15 sont comparés les G vs c_s pour trois pores SiN sans dopamine (carrés) puis avec (ronds). Le revêtement diminue le diamètre du pore : à $c_s = 1 M$ les effets de surface sont négligeables et le point coloré (dopamine) est systématiquement en-dessous du carré (SiN), la diminution de D implique une diminution de G . Mais en allant vers les basses concentrations, la conductance des pores dopamine passe au-dessus de celle des pores SiN et ce d'autant plus que le pH est alcalin. Cela indique une conductance de surface plus élevée, donc une charge de surface plus élevée.

Les lignes pleines et achurées ajustées le long des points de mesure sont tracées en utilisant l'équation 3.6 ; pour les pores dopamine ("dopa") la charge de surface et le rayon R sont les paramètres d'ajustement (le dépôt est précis à ± 30 nm). La charge de surface des pores SiN est prise constante (nous reprenons la méthodologie de l'article [121]), mais celle des pores "dopa" varie comme $\Sigma \propto c_s^{1/3}$. En raison du relativement grand diamètre du pore SiN (250 nm), le plateau de saturation de G aux faibles c_s est à peine visible (courbes bleu).

Voici ensuite en figure 3.16 les conductances mesurées avec les pores TiO_2 , suivant la même méthodologie.

De même l'influence du pH est visible sur les valeurs de G aux faibles concentrations : G et Σ augmentent avec le pH . Nous trouvons également une dépendance en $c_s^{1/3}$ pour la charge de surface (voir figure 3.17(a)), sauf dans le cas des losanges oranges du graphe de gauche sur la figure 3.16. Les losanges oranges saturent et forment un plateau aux faibles c_s , signe d'une charge de surface constante. Nous attribuons cette différence au phénomène de chargement de la surface, qui est altéré par le pH trop acide de la solution : le point isoélectrique du TiO_2 varie entre 4 et 6 (pH auquel la surface porte autant de charges positives que négatives et sa charge globale est neutre) et dans ce cas un pH de 5 modifie sûrement la densité de sites $Ti - OH$ dissociés.

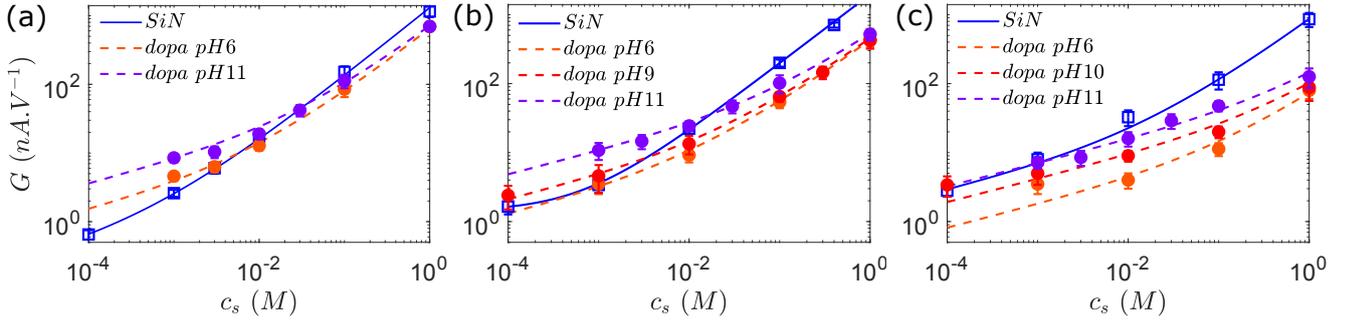


FIGURE 3.15 – Conductance G en fonction de la concentration en sel c_s pour trois pores, à différents pH . Pour chaque pore la mesure de la référence SiN est donnée en bleu à $pH = 6$, les mesures avec le revêtement de dopamine sont de couleurs orange, rouge et violet (avec le pH croissant). Les dimensions des pores avec dopamine sont : $L = 60$ nm et (a) $D = 130$ nm, (b) $D = 130$ nm, (c) $D = 200$ nm. Celle d'un pore SiN est $L = 50$ nm et $D = 250$ nm (à ± 10 nm sur D , certifié par le fournisseur).

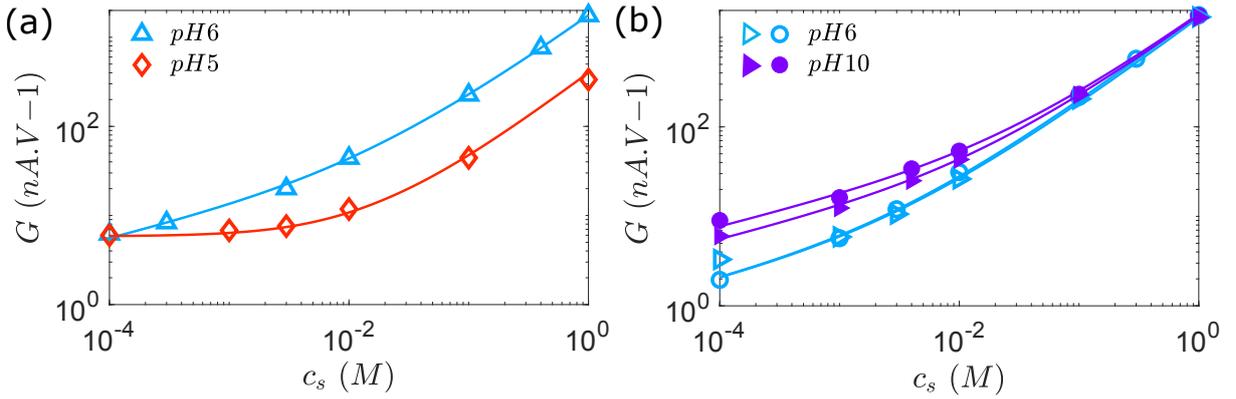


FIGURE 3.16 – Conductance G en fonction de la concentration en sel c_s pour quatre pores couverts de TiO_2 , à différents pH . Les dimensions des pores sont : $L = 60$ nm et (a) $D = 160$ nm (triangles cyan) et 60 nm (losanges orange), (b) $D = 160$ nm (triangles) et 170 nm (cercles).

Toujours à l'aide de l'expression de la conductance d'un pore (équation 3.6), il est possible de remonter à la contribution surfacique de la conductance et de calculer la valeur de la charge de surface pour chaque mesure de G . Pour cela nous résolvons à chaque concentration c_s l'équation d'inconnue Σ :

$$f(\Sigma) = G(c_s) \quad (3.13)$$

avec f la fonction de Σ :

$$f(\Sigma) = \kappa_b \left[\frac{4L}{\pi D^2} \frac{1}{1 + 4\Sigma/(eDc_s)} + \frac{1}{D + \Sigma/(ec_s)} \right]^{-1} \quad (3.14)$$

Les valeurs ainsi calculées pour les pores à la dopamine et au TiO_2 sont reportées en figure 3.17. Nous trouvons une dépendance proche de $\Sigma \propto c_s^{1/3}$. La charge de surface augmente avec le pH comme attendu. Ces valeurs supérieures à 0.1 C.m^{-2} sont de bonne augure pour la génération de courants diffusio-osmotiques. Ils font l'objet de la prochaine section.

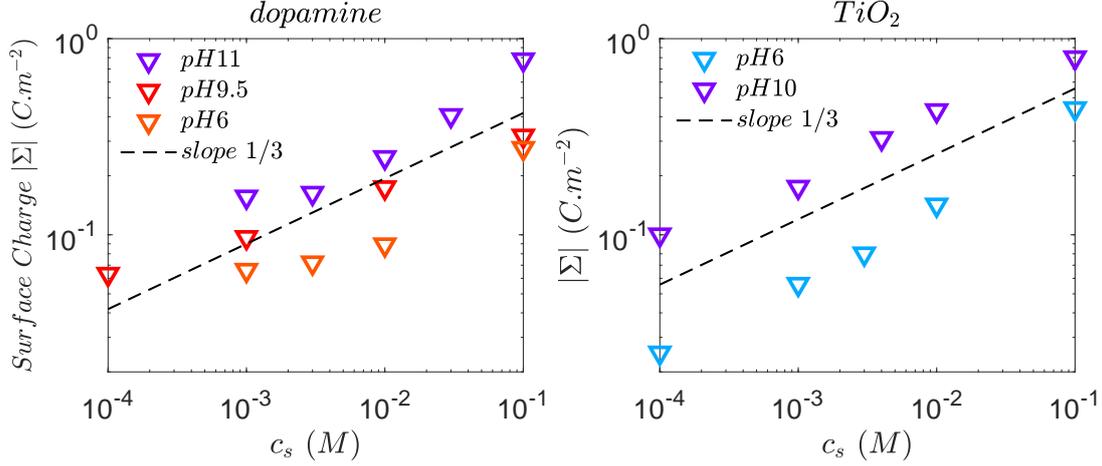


FIGURE 3.17 – Charge de surface $|\Sigma|$ en fonction de c_s pour les pores recouverts : (a) de dopamine, à trois pH : 6, 9.5 et 11, (b) de TiO_2 , à deux pH : 6 et 10. Nous retrouvons une dépendance $\Sigma \propto c_s^{1/3}$. En comparaison la charge de surface du nitrure de silicium SiN à $pH = 6$ est $\approx 0.03 \text{ C.m}^{-2}$ (première graduation au-dessus de l'axe des abscisses).

3.2.3 I_{DO} mesurés avec la dopamine et le TiO_2

Pour mesurer les courants diffusio-osmotiques, nous utilisons la même cellule présentée en figure 3.12, mais un réservoir est rempli d'une solution à concentration c_{max} et l'autre avec une solution c_{min} . Ainsi le pore est soumis à un gradient salin.

Le courant mesuré par l'instrumentation est la somme de deux courants : le courant DO et le courant issu du potentiel de Nernst. En effet, le potentiel d'équilibre d'une électrode réagissant électrochimiquement avec l'électrolyte dans lequel elle est immergée est fonction de la concentration en espèces oxydantes et réductrices, suivant l'équation de Nernst :

$$E_N = E^0 + 0.059 \log \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (3.15)$$

avec E^0 le potentiel standard mesuré par rapport à une électrode à hydrogène (SHE : standard hydrogen electrode) et a_{ox} l'activité chimique de l'espèce oxydante. Dans le cas du couple $Ag/AgCl$ où $Ag_{(s)} + Cl_{(l)}^- = AgCl_{(s)} + e^-$, elle devient :

$$E_N = 0.222 - 0.059 \log([Cl^-]) \quad (3.16)$$

Les valeurs calculées en fonction de la concentration en sel $[KCl]$ sont :

$[KCl]$ (M)	E_N vs E_{SHE} (Volt)
0.001	0.397
0.01	0.338
0.1	0.278
1	0.222

La différence de potentiel apparaissant entre les électrodes des deux réservoirs s'écrit :

$$\Delta E_N = 0.059 \log(c_{max}/c_{min}) \quad (3.17)$$

Cette expression théorique suréstime légèrement le potentiel réel dès lors que $c_s > 10^{-3} M$, du fait de l'agrégation d'une fraction des ions en paires de Bjerrum et les valeurs reportées dans la littérature pour KCl sont plus petites de quelques mV. Nous avons donc pour les ratio c_{max}/c_{min} que nous utilisons communément :

c_{max}/c_{min}	ΔE_N (Volt)	ΔE_N litt (Volt)
3	0.028	0.026
10	0.059	0.053
30	0.087	0.080
100	0.118	0.109
1000	0.177	0.162

Multipliée par la conductance du pore, cette différence de tension donne l'intensité des courants de Nernst dans le système : $I_N = G \times \Delta E_N$. Il nous faut la soustraire pour obtenir la valeur des courants DO : $I_{DO} = I_{tot} - G \times \Delta E_N$. La figure 3.18 explique l'opération sur un graphe I vs V : $I_{tot} = 0.39$ nA ; comme $c_{max}/c_{min} = 10$, $\Delta E_N = 0.053$ Volt et la tangente en $V = 0$ donne $G_0 = 4.5$ nS. Ainsi $I_{DO} = 0.39 - 4.5 \times 0.053 = 0.15$ nA.

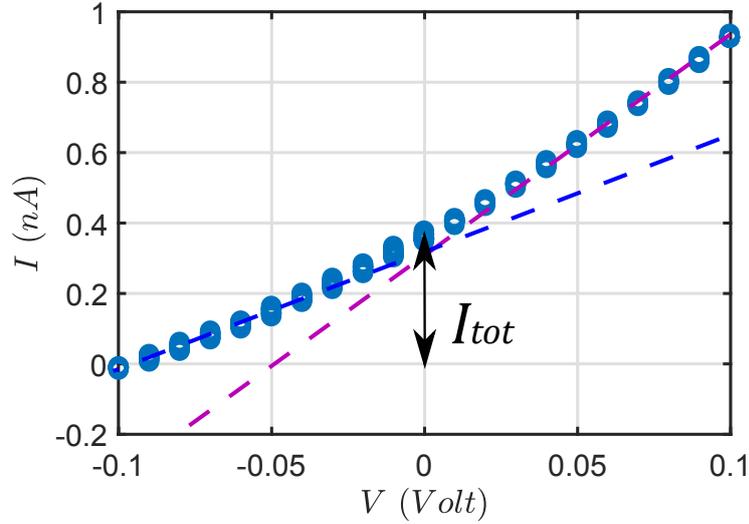


FIGURE 3.18 – Courbe I vs V pour un pore soumis à un gradient salin : $c_{max} = 10 \text{ mM}$ et $c_{min} = 1 \text{ mM}$. Les pentes des droites en pointillés bleu et violets donnent la conductance du pore à -0.1 et $+0.1$ Volt. Cette rectification de G est une conséquence du gradient salin. Le courant total $I_{tot} = I_{DO} + I_N$ est pris à $V = 0$ (et $I_N = G(V = 0) \times \Delta E_N$). L'électrode imposant la tension est placée dans le réservoir c_{max} et l'électrode connectée à la masse est dans le réservoir c_{min} . Avec cette convention, le courant I_{DO} mesuré, qui consiste en un flux de cations de c_{max} vers c_{min} , est positif.

Nous remarquons que les points de mesure ne sont pas symétriques par rapport au point à $V = 0$: cette asymétrie dénote une plus grande conductance pour les tensions positives que les négatives. Cette rectification du courant est caractéristique des diodes, elle survient ici en raison de l'asymétrie de concentration. Dans leur article de 2019 intitulé "Beyond the Tradeoff : Dynamic Selectivity in Ionic Transport and Current Rectification", A. R. Poggioli et collaborateurs quantifient analytiquement le ratio de rectification G^+/G^- [148]. Ils distinguent les trois types de diodes nanofluidiques, qui peuvent résulter d'une asymétrie : 1) de concentration, 2) de géométrie (cône), ou 3) de charge de surface (qui va souvent de paire avec l'asymétrie de concentration puisque $\Sigma \propto c_s^\gamma$).

Pour contrôler les tendances affichées par nos mesures de I_{DO} , nous recourons à l'équation 3.12, réécrite pour faire apparaître le ratio c_{max}/c_{min} :

$$I_{DO} \simeq \frac{2\pi R D_{DO}}{\gamma L} a c_{max}^\gamma \left(1 - \left(\frac{c_{min}}{c_{max}} \right)^\gamma \right) \quad (3.18)$$

Dans le cas de la dopamine et du TiO_2 , nous avons $\gamma = 1/3$ et le préfacteur numérique a est déduit des mesures de conductance (figure 3.17). Ainsi les seules variables sont c_{max} et c_{min} .

Les mesures de courants DO pour des pores recouverts de dopamine, aux pH 6 et 11, sont présentées en figure 3.19. L'expression 3.18 est tracée en lignes pleines. Nous trouvons

un bon accord entre mesures et prédictions théoriques. Les intensités sont d'autant plus fortes que :

- la charge de surface (et donc le pH) est élevée
- la ratio c_{max}/c_{min} est grand
- la solution c_{max} est concentrée.

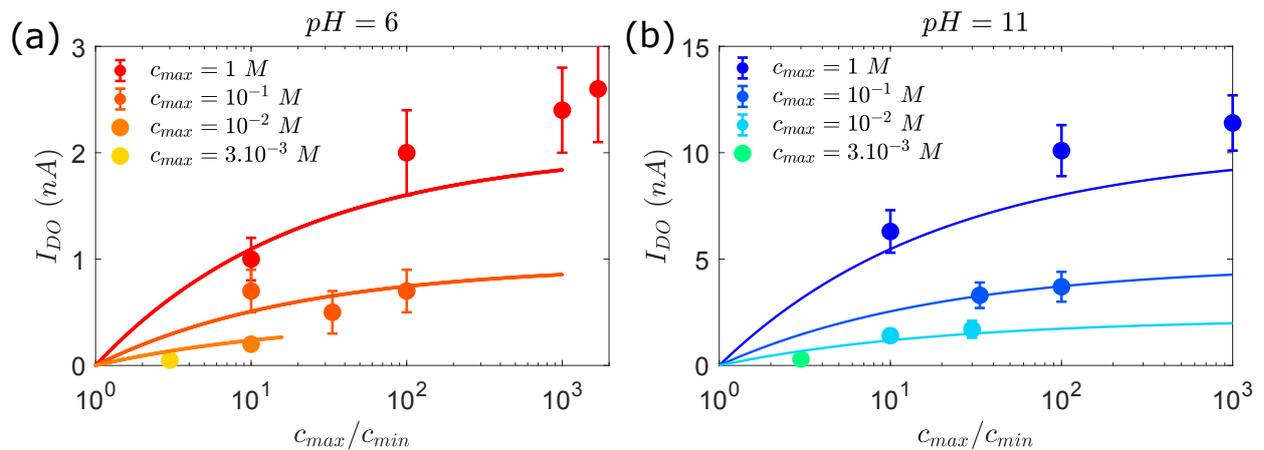


FIGURE 3.19 – Courant diffusio-osmotique I_{DO} en fonction du ratio c_{max}/c_{min} . a) $pH = 6$. b) $pH = 11$. Les lignes continues sont tracées avec l'équation 3.18. Les dimensions du pore sont $L = 60$ nm et $D = 130$ nm. Le préfacteur a (de l'expression $\Sigma = ac_s^{1/3}$) est tiré de la figure 3.17; il vaut $0.9 \cdot 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{M}^{-1/3}$ à $pH = 6$ et $4.5 \cdot 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{M}^{-1/3}$ à $pH = 11$.

Les courants DO sont collectés de la même manière avec les pores TiO_2 et la figure 3.20 donne la comparaison des deux types de pores à $pH = 11$. Comme les pores utilisés sont de tailles différentes en raison de la diversité des revêtements, les valeurs des courants I_{DO} sont multipliées par L/R afin de normaliser la contribution géométrique. Le TiO_2 (triangles) donne des intensités 1.5 à 2 fois plus grandes que celles de la dopamine (ronds).

Les deux types de surfaces sont pertinents pour la génération de courants DO. La dopamine est très simple à implémenter et peu cher, en comparaison de la technologie ALD nécessaire pour le TiO_2 . Mais les dépôts de TiO_2 sont plus précis et moins susceptibles de boucher les pores d'une membrane. Nous verrons aussi que la dopamine est partiellement dissoute par nos solutions de liquides ioniques.

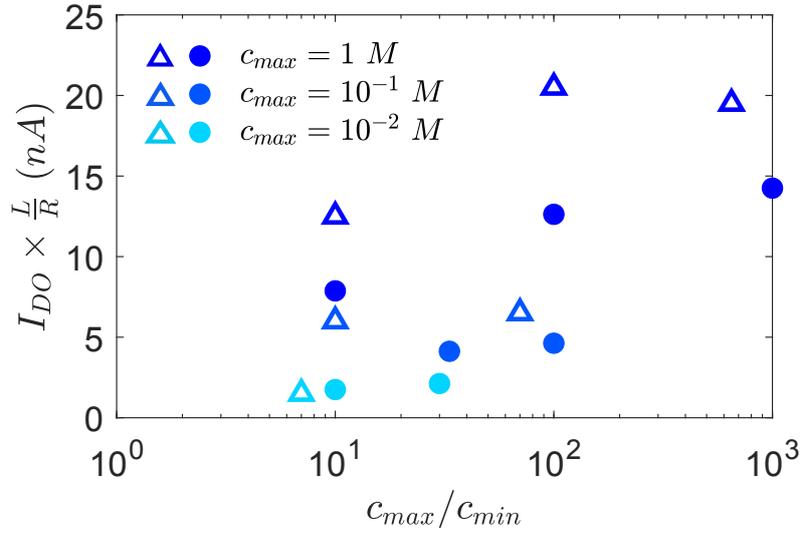


FIGURE 3.20 – Comparaison des courants diffusio-osmotiques normalisés par le facteur géométrique des pores : $I_{DO} \times \frac{L}{R}$, obtenus dans les pores couverts de dopamines (ronds) ou de TiO_2 (triangles), à $pH = 11$. Le sel utilisé est KCl .

Ici le courant est généré par un unique nanopore. Mais en considérant une membrane percée d'une multitude de pores dont la densité surfacique approche 10^{14} m^{-2} , nous pouvons récupérer une intensité bien plus grande. Si notre cellule diffusio-osmotique est connectée à un dispositif (ampoule, moteur, *etc.* modélisé par une résistance de charge R_L) dans le but de l'alimenter électriquement, le théorème de la puissance maximale transmise fixe la puissance injectée dans le circuit :

$$P(R_L) = \frac{R_L}{(R_{pore} + R_L)^2} \Delta V_{cell}^2 \quad (3.19)$$

avec R_L la résistance du circuit alimenté par la membrane, R_{pore} la résistance interne du pore et $V_{cell} = R_{pore} \times I_{DO}$ la tension produite par les courants diffusio-osmotiques. Ainsi une transmission optimale de la puissance électrique est atteinte si $R_L = R_{pore}$. Comme R_{pore} est fonction de la géométrie des pores et de leur densité [107], la membrane doit être judicieusement dimensionnée pour alimenter correctement le système.

3.3 Mesures avec les mélanges binaires eau - liquide ionique

Maintenant que l'existence de courants diffusio-osmotiques est attestée dans les pores fonctionnalisés avec la dopamine ou le TiO_2 , nous reprenons les mesures avec la solution aqueuse de liquide ionique en tant qu'électrolyte.

3.3.1 Dans un nanopore

Contrairement au KCl , notre liquide ionique $P_{4444}CF_3CO_2$ ne possède pas d'atome de chlore et demeure inerte électrochimiquement. La plupart des liquides ioniques sont ainsi utilisés comme électrolyte dans les batteries en raison de leur relativement grande fenêtre de stabilité, allant de -3 à +3 Volt en moyenne. La conversion du courant ionique en courant électronique ne se fait donc pas grâce à une réaction d'oxydo-réduction à la surface de l'électrode (comme pour KCl et $Ag/AgCl$), mais seulement via la charge capacitive de la double couche diffuse. Les électrodes capacitives sont souvent faites de matériaux inertes comme le platine ou le graphite, rendus poreux afin de maximiser la surface disponible pour l'adsorption des ions.

Nous avons conduit nos mesures de G et I_{DO} avec des électrodes $Ag/AgCl$ et des électrodes de platine (fil de diamètre 0.5 mm). Pour les mesures de conductance, les deux types d'électrodes donnent les mêmes valeurs tant que le temps de charge de l'électrode de platine reste supérieur au temps d'échantillonnage du programme de mesure *LabView* (ce qui convient ici pour des conductances inférieures à ≈ 1000 nS en pratique; plus la conductance est élevée et plus rapidement la double couche est saturée d'ions, donc plus le temps de charge diminue). La figure 3.21 confronte la conductance d'un pore TiO_2 rempli d'une solution de KCl ou de $P_{4444}CF_3CO_2$.

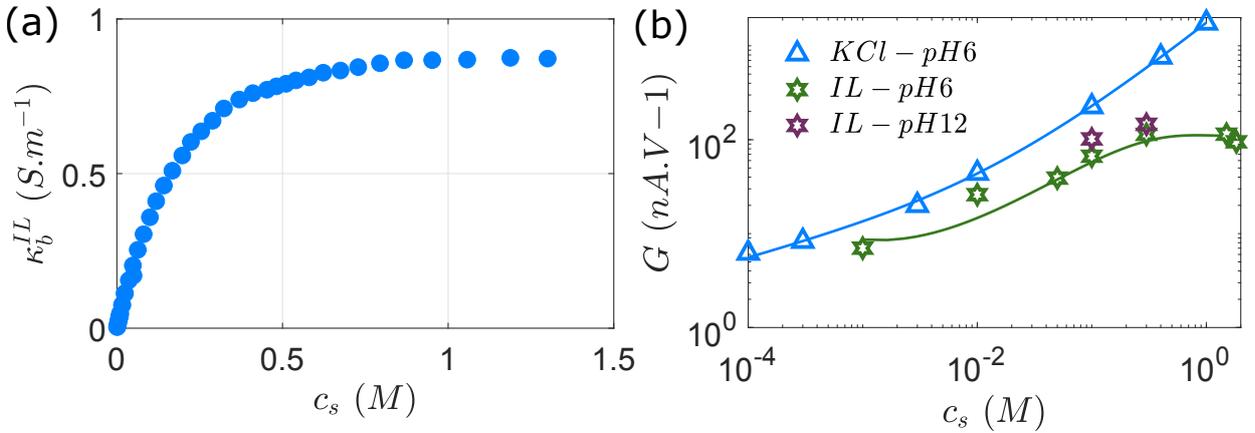


FIGURE 3.21 – a) Conductivité de la solution de liquide ionique κ_b^{IL} en fonction de sa concentration, mesurée à 24°C avec un conductimètre classique (*Hanna Instruments*). b) Conductance d'un pore TiO_2 rempli d'une solution de KCl (triangles cyan) ou de liquide ionique (étoiles vertes et violettes) en fonction de leurs concentrations. La même valeur de a que pour KCl ($\Sigma = ac_s^{1/3}$) et la conductivité κ_b^{IL} sont utilisées pour le tracé de la courbe verte (solution de liquide ionique).

La conductivité du liquide ionique sature aux fortes concentrations en raison de l'aggrégation des ions entre eux et de l'augmentation de la viscosité du liquide. En comparaison,

la conductivité de bulk d'une solution de KCl à $25^\circ C$ est de 0.14 S.m^{-1} à 0.01 M , 1.28 S.m^{-1} à 0.1 M et 10.8 S.m^{-1} à 1 M . Cette plus faible mobilité des ions explique les valeurs de conductance plus petites pour un pore de même géométrie.

Nous notons aussi que le plateau de conductance aux faibles concentrations survient à des concentrations plus faibles qu'avec KCl ; la contribution surfacique domine la contribution de bulk dès 3.10^{-3} M selon la courbe verte (il manque au moins un autre point aux faibles concentrations pour attester de la mesure de ce plateau).

Pour les courants diffusio-osmotiques, le gradient salin utilisé avec les solutions thermostables de liquide ionique est choisi selon la différence de concentration existant entre les deux phases après séparation. Si le mélange est porté à une température de $50^\circ C$, nous récupérons une phase à $10 \text{ wt}\%$ en LI (10% en fraction massique, soit $c_{LI} \approx 0.25 \text{ M}$) et une autre à $68 \text{ wt}\%$ en LI ($c_{LI} \approx 1.85 \text{ M}$). Les courants bruts collectés avec ce gradient sont comparés à ceux obtenus avec KCl en figure 3.22 :

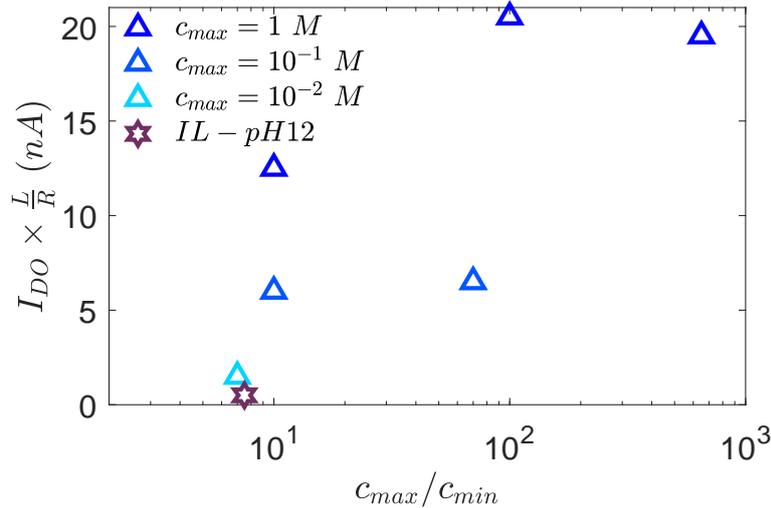


FIGURE 3.22 – Comparaison des courants diffusio-osmotiques normalisés par le facteur géométrique des pores TiO_2 : $I_{DO} \times \frac{L}{R}$, obtenus avec KCl à pH 11 (triangles en nuances de bleu) ou le liquide ionique à pH 12 (étoile violette). Les concentrations du gradient de liquide ionique sont $c_{max} = 1.85 \text{ M}$ et $c_{min} = 0.25 \text{ M}$, soit un ratio de 7,4.

Nous choisissons d'afficher les courants bruts, sans avoir retranché la contribution de Nernst, car le liquide ionique ne réagit pas avec l'électrode. En théorie cette absence de réaction d'oxydo-réduction prévient l'apparition de toute différence de potentiel. À pH 12 et pour le ratio $c_{max}/c_{min} = 1.85/0.25 \approx 7.4$ le courant brut normalisé est de 0.5 nA .

Le courant de Nernst présent dans ce système serait de $0.048 \times G \times L/R = 0.048 \times 20.5 \times 60/170 = 0.35 \text{ nA}$. Ce qui donne une estimation basse du courant DO : $0.5 - 0.35 = 0.15 \text{ nA}$. Valeur 10 à 30 fois plus faible que celles affichées par KCl . Il est difficile d'imputer

cette différence à la plus grande viscosité du mélange, ou bien à des effets plus subtils liés à la polarisation des électrodes, ou encore à la formation d'agrégats de la part des ions. Nous précisons que ces valeurs ont été mesurées avec les électrodes $Ag/AgCl$: le potentiel à la surface de l'électrode s'équilibre grâce aux réactions électrochimiques ce qui donne aussi une meilleure stabilité du courant à $V = 0$. Les électrodes de platine, bien qu'inertes sur le papier, induisent des différences de potentiel transitoires, non contrôlées et peu reproductibles et dont la magnitude des courants résultants est comparable à celle attendue pour nos courants DO.

Bien qu'un faible courant soit mesuré avec le liquide ionique, les incertitudes quant au potentiel d'équilibre des électrodes laissent planer un doute sur l'origine de ces courants. Pour vérifier l'existence d'un courant diffusio-osmotique avec les solutions de liquide ionique, nous avons poursuivi les mesures sur une membrane multipore, prochaine étape dans la réalisation d'une preuve de concept.

3.3.2 Dans une membrane multipores

Les membranes polycarbonate recouvertes de dopamine ont été fabriquées par Youcef Brahmi, doctorant d'Annie Colin du laboratoire CBI de l'ESPCI Paris et les mesures de courant ont été faites avec son dispositif expérimental.

La cellule comprenant la membrane est similaire à celle utilisée pour les nanopores. Les différences résident dans les réservoirs et les électrodes :

- les réservoirs sont alimentés par un flux dynamique et continu d'électrolyte : une pompe péristaltique entraîne les deux solutions c_{max} et c_{min} vers les deux réservoirs. Cet écoulement limite les effets de polarisation de la membrane et aide à maintenir les profils de concentrations constants de part et d'autre. Le débit est en général de $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
- les électrodes consistent en deux carrés de 1 cm^2 d'un mélange de polymère et de carbone poreux. Elles sont de type capacitive [149].

De plus les électrodes sont connectées à une résistance de charge dont la valeur est ajustée pour correspondre à celle du système, afin de maximiser la puissance transmise. Un voltmètre enregistre la tension aux bornes de cette résistance de charge. Le sel utilisé par Youcef Brahmi est le chlorure de sodium $NaCl$, présent naturellement dans les océans. La cellule est schématisée en figure 3.23 :

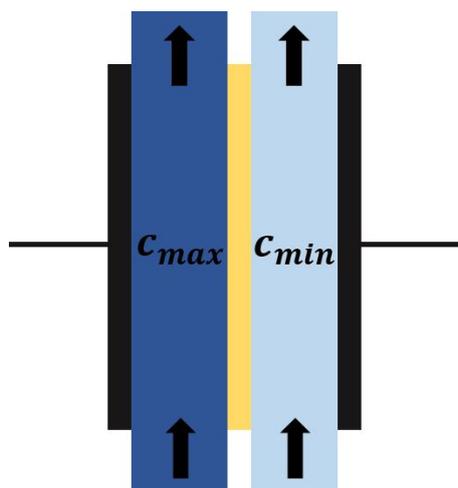


FIGURE 3.23 – Cellule de génération de courants DO avec une membrane poreuse (en jaune), deux électrodes de graphite (en noir) et un flux de solutions de salinité différentes c_{max} et c_{min} .

Les flux des deux solutions sont périodiquement permutés entre les deux réservoirs afin de contourner l'effet de charge capacitive. La figure 3.24 est un exemple du courant en fonction du temps : la décroissance exponentielle de l'intensité avec t traduit la charge de la double couche des électrodes et le renversement du signe du courant signale la permutation des solutions. Le système fonctionne comme un petit générateur alternatif.

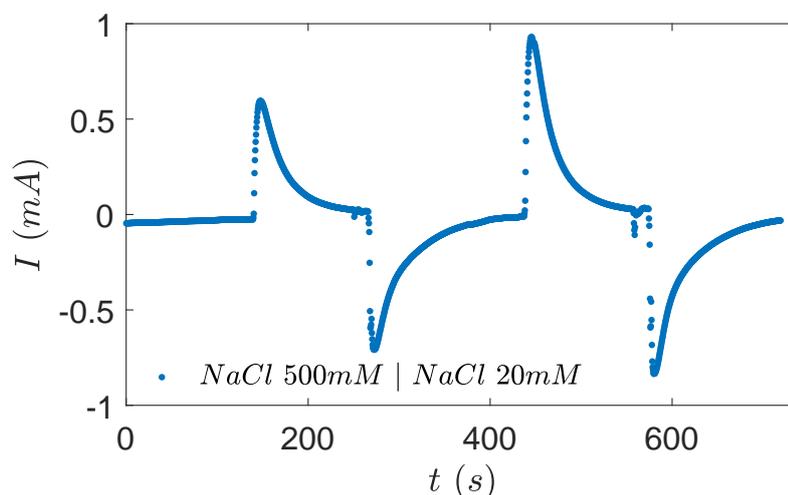


FIGURE 3.24 – Courant électrique circulant à travers la résistance de charge en fonction du temps ($R_L = 23 \Omega$). Les concentrations en $NaCl$ sont $c_{max} = 0.5 M$ (30 g.L^{-1}) et $c_{min} = 0.02 M$ (1 g.L^{-1}). Elles correspondent aux concentrations typiques de l'océan et d'un fleuve. Débit de la pompe : 6 mL.min^{-1} .

La même expérience est réalisée avec les solutions de liquides ioniques à la place de $NaCl$. A $pH = 5 - 6$ les intensités mesurées avec le LI sont 10 à 20 fois plus faibles que celles obtenues avec $NaCl$ et leur signe n'est pas toujours cohérent avec le sens du courant attendu. De même les expériences avec le LI et $pH = 11 - 12$ sont peu concluantes.

3.4 Transport et transition de phase du mélange binaire eau - liquide ionique confiné dans un pore

Dans cette dernière partie, nous avons voulu savoir si les effets de "pré-mouillage" et d'adsorption préférentielle apparaissant au voisinage du point critique d'un mélange binaire ont un impact sur le transport dans le nanopore. Pour cela nous avons adapté la cellule afin de pouvoir contrôler sa température (un circuit d'eau thermostaté circule dans son bâti évidé).

La conductance du pore rempli du mélange *eau - liquide ionique* est mesurée continuellement en fonction de la température. À l'approche de la température de transition de phase, nous nous attendons à une discontinuité de sa valeur : l'interaction entre le mélange et la paroi est susceptible d'induire un enrichissement local du liquide ionique (ce dernier est plus mouillant que l'eau sur la surface de TiO_2 , comme montré en figure 3.25) ce qui affecterait la conductance du pore. Il est aussi possible que les fluctuations de densité du mélange proche de son point critique modifient la viscosité de la solution [150, 151].

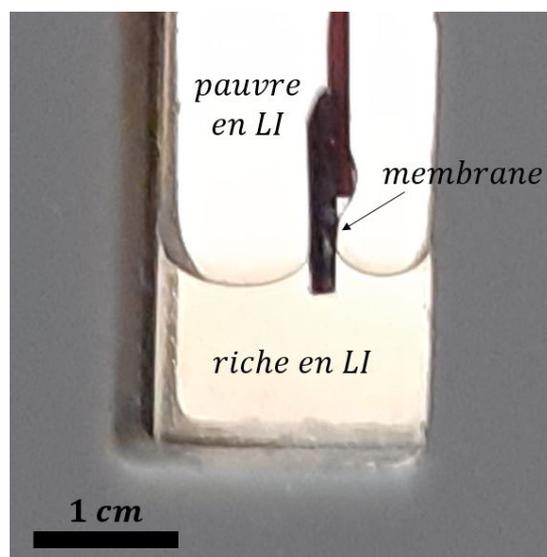


FIGURE 3.25 – Morceau de membrane SiN recouverte de TiO_2 cristallin introduit à l'interface liquide-liquide entre les deux phases du mélange *eau - liquide ionique* séparé. La phase riche en LI, plus dense, mouille la surface. La température est de $50^\circ C$.

La figure 3.26 illustre cette expérience. La conductance mesurée est comparée à celle calculée avec la formule :

$$G(T) = \kappa_b^{LI}(T) \left[\frac{4L}{\pi D^2} + \frac{1}{D} \right]^{-1} \quad (3.20)$$

où $\kappa_b^{LI}(T)$ a été mesuré en amont avec un conductimètre. En raison des concentrations élevées de nos mélanges ($c_{LI} > 0.5 M$), nous négligeons les contributions surfaciques dans l'équation 3.20.

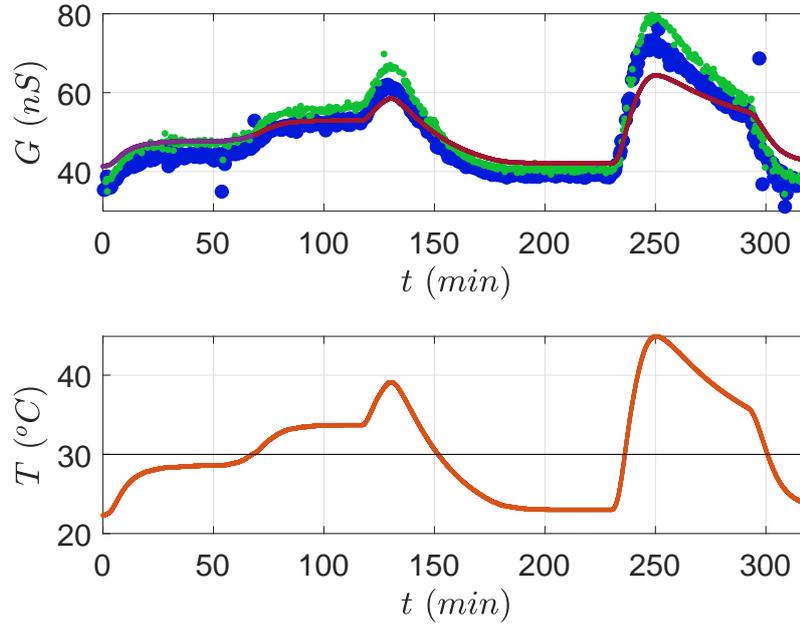


FIGURE 3.26 – Évolution de la conductance d'un pore TiO_2 ($D = 200$ nm, $L = 520$ nm) rempli d'une solution de liquide ionique $P_{4444}CF_3CO_2$ ($0.8 M$ et $pH = 5$) en fonction de la température du système. Le profil de température mesuré dans un réservoir est affiché en-dessous, la ligne horizontale noire à $30^\circ C$ indique la température de transition de phase T_c . Les points verts et bleu donnent la conductance à $V = +0.1$ et -0.1 Volt. La ligne rouge est tracée en utilisant la dépendance en température de la conductivité de bulk du LI : $\kappa_b^{LI}(T) = 0.022 \times T + 0.4 \text{ S.m}^{-1}$ (cette expression n'est valable que pour $T < T_c$).

Nous ne remarquons pas de comportement anormal sur la mesure de G , ce qui veut dire que :

- soit la transition de phase dans le pore n'a pas lieu, ou a déjà eu lieu à température ambiante (le confinement peut modifier la température de transition de phase [152])
- soit celle-ci est sans effet mesurable par notre méthodologie

Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous rappelons les longueurs caractéristiques en nano-fluidique (comme la longueur de Dukhin $\ell_{Du} = \Sigma / (2ec_s)$) et expliquons l'importance des effets surfaciques dans le transport des ions au travers de nanopores. En particulier l'influence du pH et de la concentration en sel c_s sur la charge de surface Σ sont mentionnés.

Il est montré que le courant diffusio-osmotique I_{DO} est très dépendant de Σ , augmentant avec celle-ci. Deux types de revêtements ayant des charges de surface pertinentes sont testés :

- la dopamine : un polyélectrolyte bio-inspiré facile à préparer.
- le dioxyde de titane TiO_2 : matériau diélectrique déposé par ALD (atomic layer deposition) et cristallisé par un recuit à $500^\circ C$.

Leur charge de surface est quantifiée grâce aux mesures de conductance G en fonction de la salinité de l'électrolyte : aux faibles concentrations la conductance de surface domine celle de bulk. Le sel KCl est choisi comme référence pour ces caractérisations.

Des courants diffusio-osmotiques sont effectivement mesurés avec KCl pour la dopamine et le TiO_2 ; ils sont d'autant plus élevés que le pH (et donc la charge de surface) et la concentration c_{max} du réservoir le plus concentré sont élevés.

Les mesures de I_{DO} avec nos solutions de liquide ionique, où le gradient de concentration est celui des deux phases séparées à $50^\circ C$: 0.25 et $1.85 M$, se révèlent moins concluantes : l'intensité du courant est 10 à 20 fois plus faible qu'avec KCl .

De nouveaux tests sont conduits en collaboration avec Youcef Brahmi et ses membranes multipores. Mais là encore les courants mesurés sont très faibles. L'interaction du LI avec la paroi des pores ou bien avec les électrodes est à investiguer.

Concernant les effets de transition de phase proche du point critique lorsque le mélange binaire est confiné dans un pore, notre dispositif expérimental n'a rien révélé en ce sens.

CONCLUSION

Les mélanges binaires à base de liquides ioniques livrent de nombreuses applications prometteuses dans les domaines des énergies renouvelables, de la chimie verte ou de la désalinisation. Ces liquides sont souvent utilisés en circuit bouclé afin de les régénérer. Leur séparation de phase est contrôlée par la température et la phase riche en LI est ainsi récupérée et réinjectée dans le système. Soucieux de mieux comprendre les propriétés d'écoulements de ces mélanges dans des circuits fluidiques, nous avons conduit une étude hydrodynamique de ces liquides au voisinage de leur courbe de séparation.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux systèmes binaires *eau – liquide ionique* possédant une transition de phase (LCST : séparation par chauffage). Nos recherches nous ont poussé à nous intéresser au phénomène de démixtion du mélange, ainsi qu'aux possibilités offertes par la microfluidique pour contrôler cette séparation afin d'isoler sélectivement les deux phases (de salinité différente). Nous avons montré qu'un gradient de confinement $\vec{\nabla}H$ comme un gradient de température $\vec{\nabla}T$ aident à la séparation. Dans les deux cas la disposition finale est fixée par deux paramètres : la composition du système ϕ et les propriétés de mouillage du mélange. Lors des séparations de phase induites par un gradient de température, nous étudions plus en détail la dynamique transitoire de démixtion et identifions trois cas (à propriétés de mouillage fixes, ici la phase riche en LI est mouillante) : $\phi_{LI} < 35 \text{ wt\%}$, $35 < \phi_{LI} < 55 \text{ wt\%}$ et $\phi_{LI} > 55 \text{ wt\%}$. Pour chacun le motif de séparation est différent. Le premier voit son évolution pilotée par le drainage thermocapillaire d'un film mouillant micrométrique généré par la sédimentation des gouttelettes riches en LI : les écoulements induits par ce film permettent l'accumulation de la phase mouillante au point chaud. Le second est un motif floral, où la phase mouillante est également accumulée du côté le plus chaud, mais le pompage capillaire se fait maintenant par l'entremise de jets résultants de l'accolement des interfaces latérales de gouttes d'eau non mouillantes. Enfin le dernier régime est un témoignage de migration thermocapillaire de gouttelettes d'eau non mouillantes, sans accumulation particulière d'une phase ou l'autre. Les motifs observés sont ensuite reproduits avec un système *eau – lutidine* largement employé dans la littérature et la réversibilité des motifs avec les propriétés de mouillage est démontrée. Ces techniques de séparation sont applicables à de nombreuses applications de récupération de terre rare ou de désalinisation de l'eau employant les mélanges *eau – liquide ionique*.

Nous avons également voulu savoir si le mélange *eau – LI* utilisé précédemment était adapté à la production de courants diffusio-osmotiques. Pour cela, des mesures ont été conduites dans des nanopores uniques afin de pouvoir comparer l'intensité du courant

obtenu avec un sel de référence comme KCl et les liquides ioniques. Les courants diffusio-osmotiques, effectivement mesurés avec KCl dans des nanopores couverts de dopamine ou de TiO_2 , sont peu prometteurs avec nos solutions de LI . Il convient de savoir si les limitations viennent des électrodes, des interactions entre le LI et la membrane, ou du LI lui-même (le cation ou l'anion possèdent généralement des propriétés amphiphiles et ont tendance à s'agréger).

En ouverture, il peut être intéressant de reprendre notre étude avec des systèmes UCST (séparation par refroidissement). Le sens des contraintes thermocapillaires serait inversé par rapport aux systèmes LCST et de nouveaux motifs seraient à prévoir.



ANNEXES

A.1 Observations diverses sur la séparation à $\Phi_{LI} < 35wt\%$

Nous commentons ici des évènements plus sporadiques observés pendant la séparation de phase à $\Phi_{LI} < 35wt\%$.

Sur le motif bicontinu propre à la décomposition spinodale

Pour commencer, aucun motif de décomposition spinodale n'est observé au point critique à $\Phi_{LI} = 35 wt\%$. Nous pensons que le gradient de température en plus de la formation de films mouillants déstabilisent le réseau bicontinu avant que le système d'imagerie (objectif x5 ou x10 et acquisition vidéo à 20 images par seconde) ne nous permette de l'observer. Pour contrebalancer cette rupture de symétrie précoce, il faut partir d'une composition où la phase mouillante LI est en léger excès afin d'apercevoir le motif spinodal [153, 154]. La figure A.1 montre les tout premiers instants de séparation à $\Phi_{LI} = 40 wt\%$ pour trois confinements. Les tubes interconnectés caractéristiques de la décomposition spinodale y sont visibles, leur taille décroît avec l'éloignement au centre : les tubes proches de l'isotherme de séparation sont à un stade antérieur de la dynamique, d'où leur moindre taille. Ce motif disparaît après 0.4 à 0.7 secondes (la dynamique aux temps plus longs est abordée dans la prochaine section 2.5.4).

A une composition $\Phi_{LI} \approx 38 wt\%$ légèrement inférieure à $\Phi_{LI} = 40 wt\%$, le motif bicontinu perdure à la suite de l'isotherme de séparation. Ici aussi la croissance de la taille caractéristique des tubes est visible en parcourant l'image de r_{out} vers r_{in} . La formation de panaches sombres périodiques (pointés par les flèches rouges) entre la goutte centrale

et le pourtour est discutée en section 2.5.4. Nous refermons l'aparté pour ces compositions supérieures à 35 wt%.

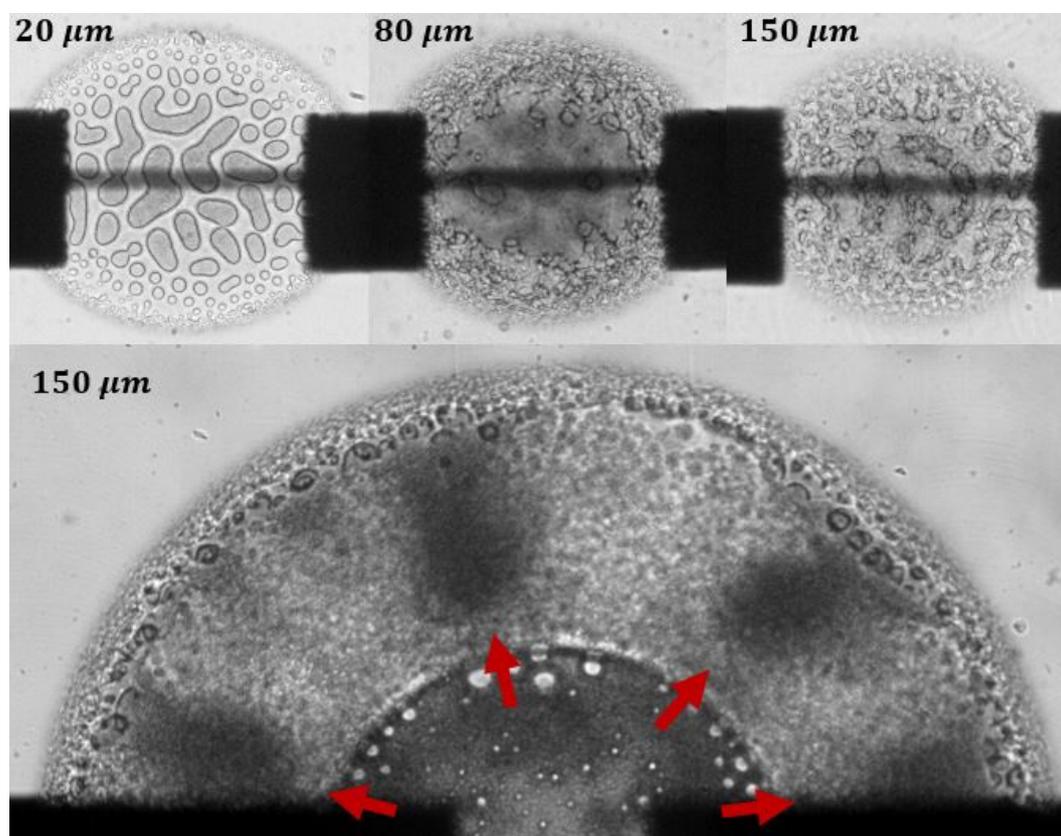


FIGURE A.1 – Haut : Premiers instants de la séparation de phase à la composition $\Phi_{LI} = 40 \text{ wt}\%$. Les motifs observés sont réminiscents des réseaux de tubes interconnectés propres aux décompositions spinodales. Les images sont prises 0.3 s après l'allumage de la résistance. Bas : motif de séparation à $t = 7 \text{ s}$ pour $\Phi_{LI} \approx 38 \text{ wt}\%$, le réseau bicontinu est visible au voisinage de l'isotherme de séparation (sur le pourtour extérieur) tout du long de l'expérience. L'épaisseur de la cavité est indiqué dans le coin supérieur gauche de chaque image.

Sur la coalescence entre gouttelettes de LI et film mouillant

A la fraction $\Phi_{LI} = 25 \text{ wt}\%$, les gouttelettes formées sont trop petites pour qu'un évènement de coalescence soit imagé. Expérimentalement, nous avons observé qu'à $\Phi_{LI} = 35 \text{ wt}\%$ la densité de gouttelettes est telle que leur coalescence rapide induit la formation de gouttes plus grosses dont le rayon excède la hauteur de la cavité. Ces gouttes en forme de disque finissent elles aussi par coalescer avec le film mouillant. Une telle péripétie est proposée en figure A.2, en plus d'un schéma en coupe explicatif. L'afflux soudain d'un tel volume dans le film mouillant l'épaissit localement. Le drainage thermocapillaire de ce plus

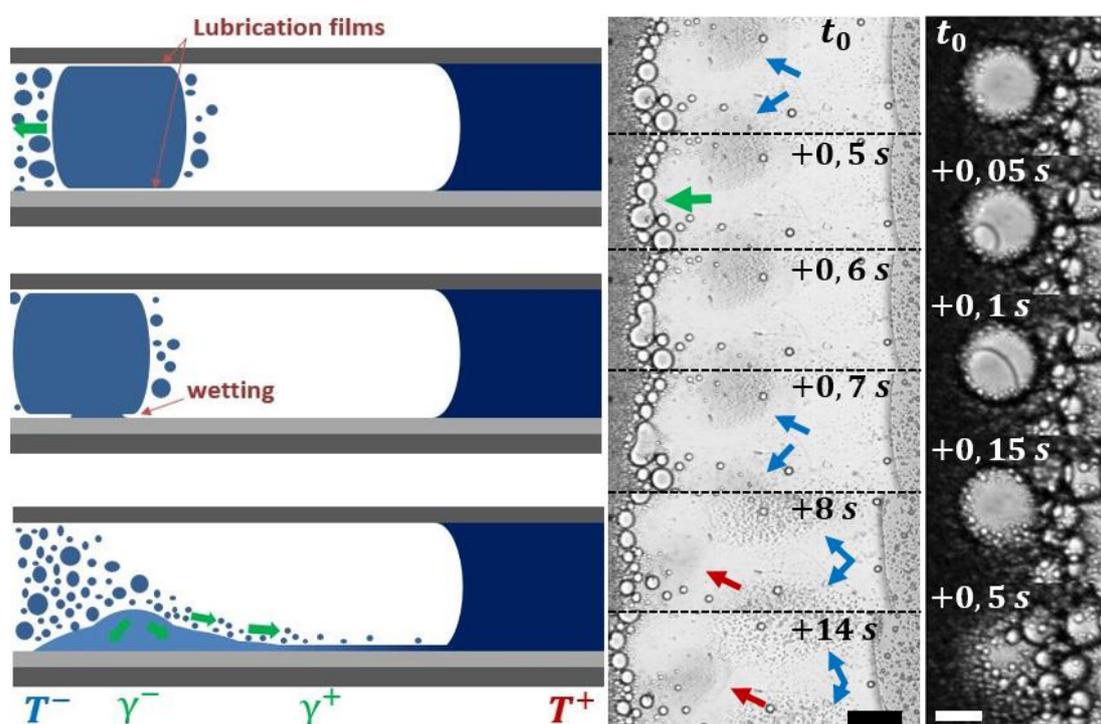


FIGURE A.2 – Coalescence de gouttes riches en LI avec la couche mouillante (schéma et photos). Le début de l'évènement est indiqué par la flèche verte sur la série de photos. Un trou se forme dans le film de lubrification et porte en contact le volume de la goutte avec le film micrométrique. Dès lors la goutte s'étale complètement sur le fond de la cavité. Le surplus de liquide incident gonfle localement le film et rend visible son drainage vers le centre (indiqué par les flèches rouge sombre). D'autres panaches issues de coalescences antérieures sont présents sur les photos (flèches bleues). La série d'images à droite est un zoom sur l'ouverture d'un film de lubrification. Les barres d'échelle indiquent $250 \mu m$ et $50 \mu m$. La composition est $\Phi_{LI} = 35 wt\%$. $H = 80 \mu m$.

grand volume est visible au microscope : un panache gris sombre se déplace vers le centre tout en s'étalant. La couleur plus sombre est essentiellement due à la double séparation de phase du liquide (issu de la goutte) qui remonte le gradient de température [155, 156] : des gouttelettes d'eau se forment dans la phase LI et leurs interfaces réfractent la lumière dans de multiples directions. Cette observation corrobore l'idée que le film est alimenté par la sédimentation continue des gouttelettes issues du nuage.

Sur la dynamique des disques mouillants de LI

A $\Phi_{LI} = 35 wt\%$, les gouttes aplaties mentionnées au-dessus peuvent aussi voir leurs films de lubrification s'ouvrir simultanément. La goutte mouille alors le sol et le plafond de la cavité et forme un pont capillaire. Le disque mouillant ainsi obtenu retourne vers le

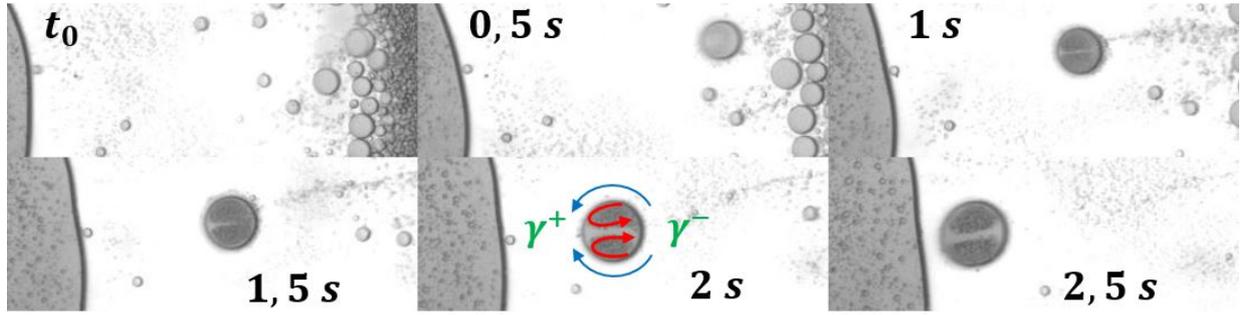


FIGURE A.3 – Apparition d’une goutte formant un pont capillaire dans la cavité. Elle remonte le gradient de température, dans la direction opposée à celle prédite par les effets thermocapillaires. La présence de ces effets est attestée par le sens des recirculations internes dans la goutte (flèches rouges). Le moteur de ce déplacement est en fait le gradient de confinement créé par la dilatation thermique du PDMS au centre de la cavité, schématisé en figure 2.26. La composition est $\Phi_{LI} = 35 \text{ wt}\%$. $H = 80 \mu\text{m}$.

centre de la cavité, à l’opposé d’une migration thermocapillaire, comme démontré en figure A.3. Les recirculations internes à la goutte sont visibles grâce aux gouttelettes d’eau issues de la double séparation de phase et leur sens est cohérent avec la direction des contraintes interfaciales (du froid vers le chaud). Le moteur de ce déplacement est autre : c’est le gradient de confinement induit par gonflement thermique du PDMS au-dessus de la résistance chauffante qui attire cette goutte mouillante vers le centre, via le même mécanisme décrit en section 2.4. Ici le gradient d’épaisseur $\vec{\nabla}H$ l’emporte sur le gradient de température $\vec{\nabla}T$ quant au sens de migration de la goutte. Néanmoins cela montre qu’une utilisation simultanée des deux types de gradients peut faciliter la séparation.

Si nous revenons au cas initial d’une goutte aplatie non-mouillante, le gradient de confinement $\vec{\nabla}H$ s’ajoute à celui de température $\vec{\nabla}T$ pour propulser la goutte vers l’extérieur [66, 67, 76], en plus du contre-écoulement de Poiseuille. En effet nous remarquons que plus les gouttes sont grandes, plus vite elles avancent, au point parfois de dépasser le nuage et l’isotherme de séparation.

Enfin lorsque le disque mouillant arrive au contact de la goutte centrale, les deux coalescent. Si cette dernière est encore en conformation sessile, la fusion des deux interfaces la déstabilise et elle forme à son tour un pont capillaire. Le phénomène est relaté en figure A.4. Il arrive aussi que la goutte centrale touche elle-même le plafond de la cavité, en raison de sa courbure ou d’une fluctuation d’épaisseur émanant de recirculations internes. Le passage d’une conformation à l’autre se fait à volume quasi-constant, en conséquence le rayon apparent r_c décroît subitement, avant de reprendre son accroissement.

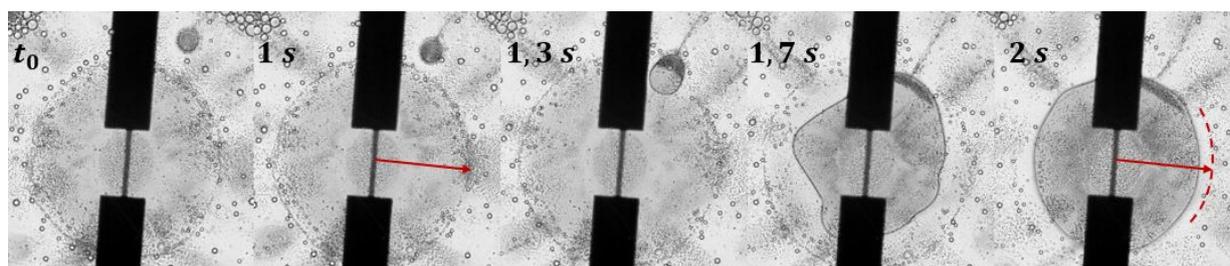


FIGURE A.4 – Migration et coalescence d'un disque mouillant avec la goutte centrale, initialement en conformation sessile. La flèche rouge à $t_0 + 1 s$ mesure r_c , elle est reproduite sur la dernière image postérieure à la coalescence : r_c a légèrement diminué. La composition est $\Phi_{LI} = 35 wt\%$. $H = 80 \mu m$.

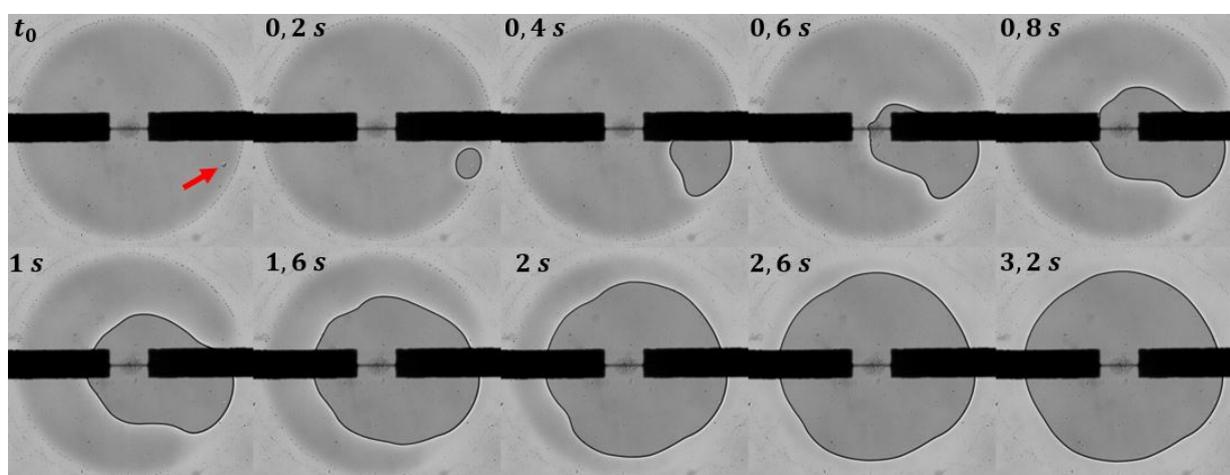


FIGURE A.5 – Goutte centrale passant d'une position sessile à celle d'un pont capillaire. La flèche rouge pointe la poussière coincée dans la cavité. La progression du ménisque (contour noir) est bien visible. La composition est $\Phi_{LI} = 25 wt\%$. $H = 60 \mu m$. La tension est de 8.6 Volt.

Sur la conformation de la goutte centrale

Nous avons vu la goutte centrale est initialement en conformation "sessile", mais que l'état "disque mouillant" est aussi stable dans le temps. Ce dernier est provoqué par une coalescence avec un autre disque mouillant ou si la hauteur locale de la cavité est suffisamment faible. Un tel évènement se déroule en figure A.5, induit par la présence d'une poussière dans la cavité. Ce relief ponctuel favorise l'apparition d'un pont capillaire local entre le fond et le plafond de la cavité. La goutte mouillante ainsi formée absorbe par succion capillaire le liquide de la goutte centrale. Ce pompage rapide met en mouvement les deux lignes triples (sol et plafond, visibles à la ligne noire qu'elles forment) délimitant le contour de la goutte.

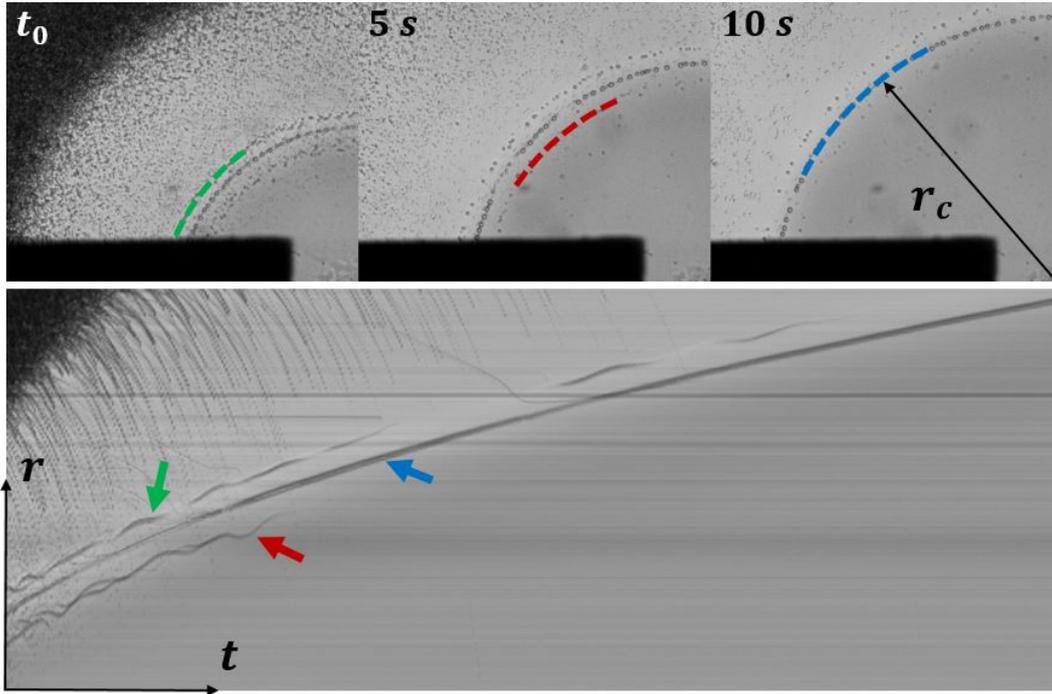


FIGURE A.6 – Gouttelettes piégées par des recirculations près de r_c . Trois rangées concentriques se distinguent, en pointillés rouges, bleus et verts, par ordre croissant de distance au centre. Diagramme spatio-temporel pris sur une section radiale illustrant les mouvements oscillatoires des gouttelettes rouges et vertes. La composition est $\Phi_{LI} = 25 \text{ wt}\%$. $H = 60 \mu\text{m}$. La tension est de 7.9 Volt.

Si l'on regarde attentivement le pourtour de la goutte centrale quand elle est en position sessile, on remarque trois cercles concentriques de gouttelettes qui demeurent au voisinage de r_c . Ils sont désignés sur la figure A.6 par les couleurs rouges, bleues et vertes. De plus les gouttelettes rouges et vertes oscillent autour d'une position d'équilibre, avec une période s'allongeant de 0.5 à 3 s avec la distance au centre r_c . De l'ordre de disparition de ces gouttelettes lors de la génération du pont capillaire (figure A.5), nous pouvons dire que les rouges et bleues sont à l'intérieur de la goutte centrale et sont donc composées essentiellement d'eau, tandis que les vertes sont à l'extérieur et riches en LI. Nous expliquons le piégeage de ces gouttelettes par l'existence de vortex toroidaux localisés près du raccordement entre le film et la goutte centrale, de part et d'autre de l'interface [157]. Nous n'avons pas pu visualiser directement les vortex pour valider cette hypothèse.

A.2 Observations sur les jets Marangoni lorsque $35wt\% < \Phi_{LI} < 55wt\%$

Nous commentons ici qualitativement des comportements remarqués autour des jets Marangoni pendant la séparation de phase à $35wt\% < \Phi_{LI} < 55wt\%$.

Sur l'éjection des gouttes d'eau aux premiers instants

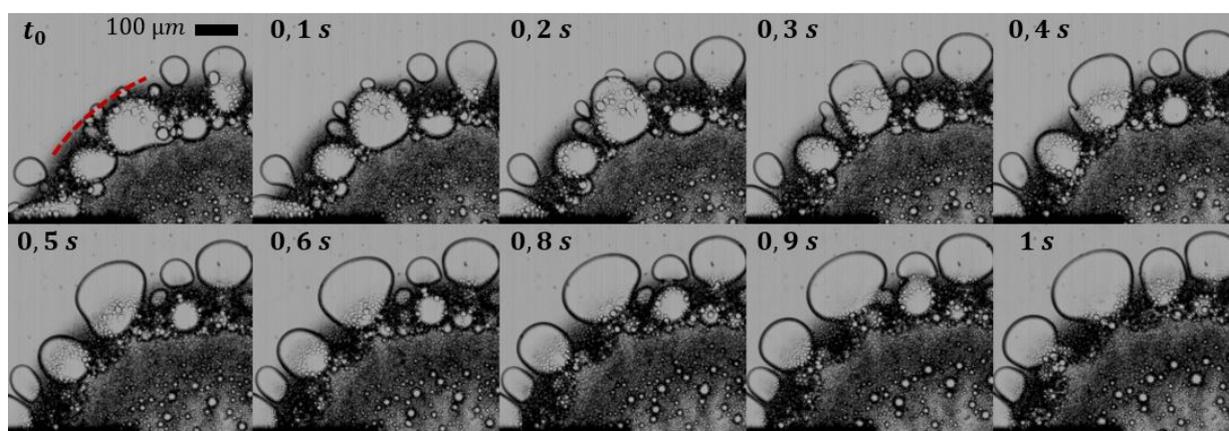


FIGURE A.7 – Ejection et transmigration des gouttes d'eau vers la périphérie aux tous premiers instants. Les pointillés rouges sur la première image indiquent la position de l'isotherme de séparation. $H = 80 \mu m$. $V = 7 Volt$.

En regardant plus attentivement l'éjection des gouttes d'eau aux premières secondes, nous remarquons qu'elles changent de forme au moment de franchir l'isotherme de séparation de phase. Sur la figure A.7, cette isotherme est marquée par les pointillés rouges et la goutte qui la traverse se déforme comme si elle contournait un obstacle : elle s'allonge radialement et réduit sa section efficace au moment de "sauter" le bord du nuage sombre. Lors de la déformation, son interface à la proue gagne en vitesse puis ralentit une fois dehors. Le reste de la goutte suit du fait des écoulements capillaires internes et son volume s'étale sur le pourtour de la zone centrale plus sombre, là où le mélange est encore homogène.

L'avancée radiale de la goutte est désormais conduit par l'expansion de la zone centrale, qui croît elle-même sous l'afflux continu des "jets Marangoni". Ainsi poussée, la goutte prend une forme de boudin allongé selon la direction orthoradiale. Le changement de forme caractéristique rencontré ici nous rappelle les événements de transmigration de lymphocytes au travers d'une membrane endothéliale ; par analogie nous reprenons ce terme pour désigner le phénomène.

Qualitativement, il peut être expliqué par un mécanisme en deux étapes :

- la coalescence des gouttes se fait préférentiellement dans la direction radiale, suivant leur mouvement vers l'extérieur. Les gouttes de plus grande taille arrivent au contact des plus petites au-devant d'elles et les absorbent. Le temps moyen entre deux évènements de coalescence étant comparable au temps de relaxation capillaire $\tau_{cap} = R\eta/\gamma \approx 100 \text{ ms}$ [158, 159, 160], les écoulements internes ne peuvent ramener le volume à sa géométrie d'équilibre (aplatie de section horizontale circulaire) avant que les coalescences suivantes ne se produisent et la goutte entretient une forme allongée (cela est valable pour les rayons suffisamment grands : $R > 100 \mu\text{m}$ en général).
- ensuite lorsque les gouttes arrivent au bord de la zone sombre, leur tension interfaciale chute précipitamment. En effet cette dernière tend vers zéro à l'approche de la température de séparation de phase. L'avant de la goutte présente alors une courbure plus faible que l'arrière et l'écoulement capillaire interne propulse le volume vers l'extérieur.

Sur la fusion de deux jets voisins

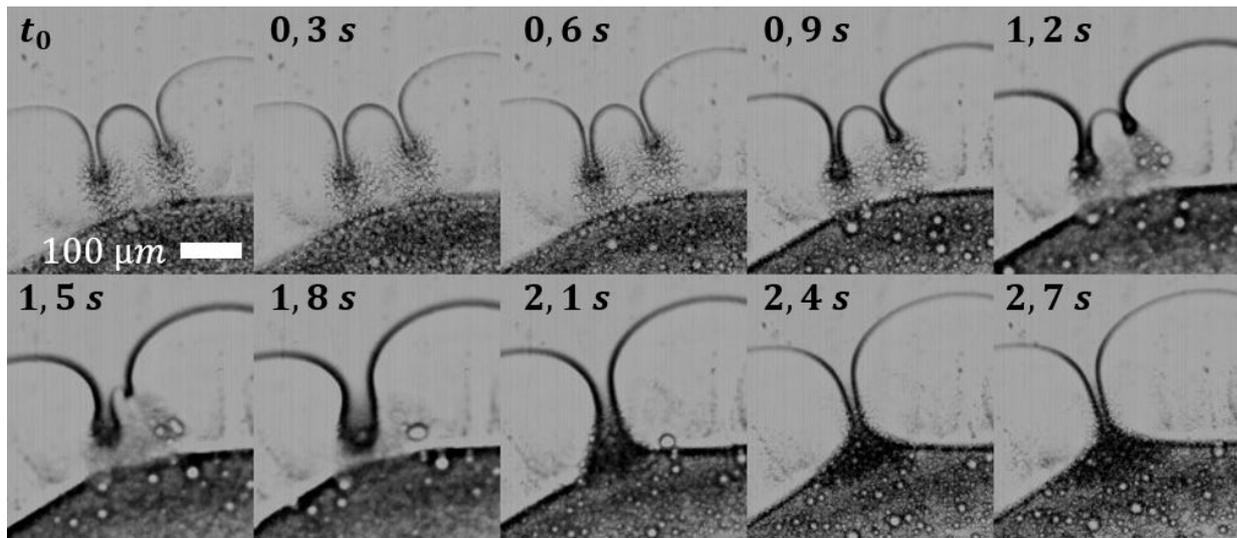


FIGURE A.8 – Fusion de deux jets adjacents. $H = 80 \mu\text{m}$. $V = 7 \text{ Volt}$.

La répartition des jets sur le pourtour n'est pas rigoureusement homogène car les gouttes d'eau initialement expulsées sont en général polydisperses en taille. Ce faisant, il arrive que deux jets suffisamment proches l'un de l'autre interagissent entre eux. L'interface les reliant est davantage courbée et les panaches recirculant se font plus petits dans la goutte qui les sépare. Les deux jets se rapprochent comme s'ils étaient attirés l'un par l'autre et finissent par fusionner pour former un nouveau jet. Nous imputons cette dynamique à une dépression locale entre les deux jets (dans la phase homogène) induite par la courbure plus importante ainsi que la plus grande vitesse d'écoulement du liquide (l'interface reliant les deux jets est un peu plus proche du centre que celles de part et d'autre, donc le gradient

de température y est plus fort). Ce mécanisme est lui-aussi régulateur du nombre de jet et de leur espacement régulier.

Sur le phénomène de goutte-à-goutte des jets

Comme expliqué plus haut, les interfaces latérales des gouttes périphériques donnent naissance à des jets Marangoni, qui alimentent la zone centrale par un flux continu. Vus de dessus ces jets ont une forme de cône ou de cuspide et leur section transverse s'élargit avec la distance au centre. Ces formes caractéristiques et le "tip-streaming" souvent présent à l'apex du cône sont étudiés analytiquement par R.Krechetnikov dans deux articles [161, 162]. La dynamique de croissance de cuspides générées par des effets thermocapillaires seuls est calculée numériquement par C.Zhou et S.Troian et se révèle être auto-similaire [163]. Nous ne rentrons pas ici dans le détail du profil de nos jets.

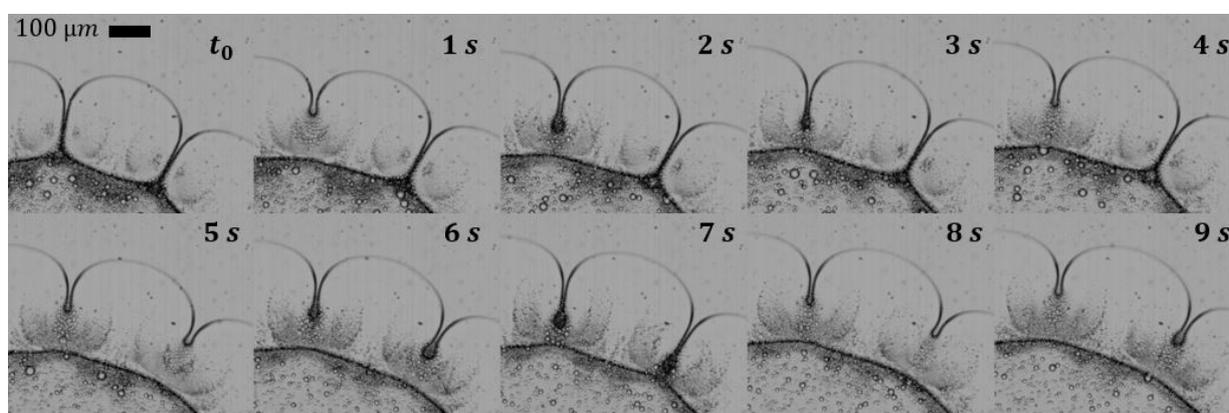


FIGURE A.9 – Rupture du jet Marangoni : le flux de liquide n'est plus continu mais en goutte-à-goutte. $H = 80 \mu m$. $V = 7 Volt$.

Après quelques secondes à dizaines de secondes les jets se détachent de la goutte centrale et entre dans un régime de goutte-à-goutte, dont la fréquence va de 1 à 4 secondes. La figure A.9 propose un agrandissement sur la rupture d'un jet. Expérimentalement nous remarquons que les jets perdurent plus longtemps à $H = 20 \mu m$ qu'à $H = 150 \mu m$, ce qui écarte un mécanisme de type Rayleigh-Plateau pour expliquer la rupture. En effet une hauteur de cavité plus petite implique pour le jet une section plus faible, donc une plus grande propension à se segmenter sous l'effet d'une perturbation, or ce n'est pas le cas ici. En revanche un confinement accru implique des écoulements moins rapides, car limités par les conditions de non-glissement aux parois. Et si le débit se conserve le long d'un jet, l'augmentation de vitesse sur sa longueur (les contraintes interfaciales se renforcent à l'approche du centre) implique nécessairement une diminution de sa section. Par conséquent plus la cavité est haute, plus l'écoulement dans le jet est rapide et plus son amincissement est brutal. Il atteint une section minimale à son extrémité, à la jonction avec la zone centrale.

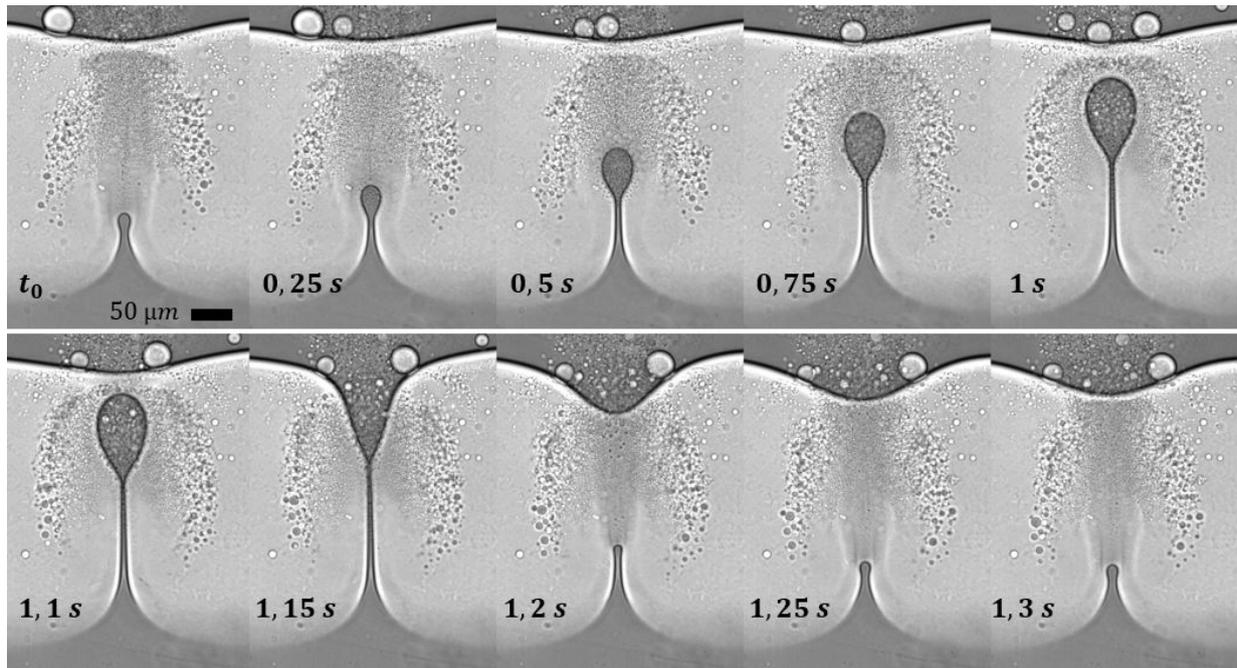


FIGURE A.10 – Goutte-à-goutte d'un jet sur une période : croissance d'une goutte à l'extrémité du jet et coalescence avec la zone centrale (située en haut). Une fois la goutte absorbée, le jet se rompt au niveau de l'encolure puis se rétracte, avant de former à nouveau une goutte. $H = 60 \mu m$. $V = 6.4 \text{ Volt}$.

La figure A.10 décompose une période du phénomène de goutte-à-goutte. Une goutte se développe à l'extrémité du jet et croît sous l'afflux de liquide. Elle est entraînée vers la zone centrale, ce qui étire le jet en un long filament joignant la base de la goutte à la zone homogène. La goutte fusionne avec la zone centrale quand elle arrive à son contact. Le filament, dont l'élongation a rétréci la section transverse, se détache de la base de la goutte là où il est le plus mince. Il se rétracte ensuite et retrouve sa position initiale. Le mécanisme responsable de la rupture n'est pas clairement identifié, ce peut être l'entraînement de l'écoulement externe en amont de la goutte qui la pousse et l'amène à se détacher du filament. Toutefois la phase externe n'est probablement pas seule responsable : dans un article de 2006, R.Suryo et O.Basaran démontrent numériquement qu'une goutte peut être détachée d'un tube de liquide par des effets thermocapillaires et ce, dans l'air et en absence de gravité [164].

A.3 Projet de "thermopatterning" mené au MMN

En parallèle de mes travaux de thèse, j'ai activement participé à des travaux collaboratifs intra-équipe sur le patterning de zones PDMS hydrophobes/hydrophiles en utilisant des résistances de chauffe. Ces travaux ont été effectués au début de ma thèse et m'ont permis de me familiariser avec les équipements que j'ai utilisé par la suite (fabrication

de systèmes comprenant des résistances, mesure de champs de température, microscopie confocale...). En revanche l'objectif de ce projet était éloigné de mon sujet de thèse et je n'ai pas considéré nécessaire d'inclure ces travaux dans le corps du texte, ils sont ici à titre indicatif [68].


 Cite this: *Soft Matter*, 2019,
15, 9253

Wettability patterning in microfluidic devices using thermally-enhanced hydrophobic recovery of PDMS

 Marc Pascual,^{†*a} Margaux Kerdraon,^{†a} Quentin Rezard,^a Marie-Caroline Jullien^{id ab}
and Lorène Champougny^{id ac}

Spatial control of wettability is key to many applications of microfluidic devices, ranging from double emulsion generation to localized cell adhesion. A number of techniques, often based on masking, have been developed to produce spatially-resolved wettability patterns at the surface of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) elastomers. A major impediment they face is the natural hydrophobic recovery of PDMS: hydrophilized PDMS surfaces tend to return to hydrophobicity with time, mainly because of diffusion of low molecular weight silicone species to the surface. Instead of trying to avoid this phenomenon, we propose in this work to take advantage of hydrophobic recovery to modulate spatially the surface wettability of PDMS. Because temperature speeds up the rate of hydrophobic recovery, we show that space-resolved hydrophobic patterns can be produced by locally heating a plasma-hydrophilized PDMS surface with microresistors. Importantly, local wettability is quantified in microchannels using a fluorescent probe. This “thermo-patterning” technique provides a simple route to *in situ* wettability patterning in closed PDMS chips, without requiring further surface chemistry.

 Received 4th September 2019,
Accepted 21st October 2019

DOI: 10.1039/c9sm01792e

rsc.li/soft-matter-journal

1 Introduction

An increasing number of applications require hydrophilic/hydrophobic surface patterning, *i.e.* space-dependent wettability properties on a single surface.^{1,2} If these wettability patterns can be useful at macroscale, for instance in droplet deposition for printing techniques³ or control of heterogeneous nucleation of water,⁴ they find a considerable number of applications at microscale. These include pumpless fluid actuation,^{5,6} double emulsion generation,⁷ wall-free flow control in open⁸ and closed^{9,10} microfluidic devices, microdroplets generation and control^{11,12} and biological cell patterning,^{13–15} to name a few.

Poly(dimethylsiloxane) (PDMS), which is one of the most commonly used materials in the fabrication of microfluidic systems,¹⁶ offers naturally hydrophobic wetting conditions, therefore complicating the handling of aqueous solutions. As a consequence, a number of techniques have been developed to hydrophilize PDMS surfaces. They mostly follow two main

routes: on the one hand, direct chemical modification of the surface through O₂ plasma treatments¹⁷ or UV-ozone exposition¹⁸ or, on the other hand, surface coating with additional material layers. Physical techniques have also been proposed, involving for instance surface roughness modification *via* laser ablation redeposits¹⁹ or oxygenated groups removal using physical contact treatment.²⁰

For the two main hydrophilization routes, a popular approach to achieve spatially-resolved wettability patterns on PDMS surfaces relies on masks or stencils to select the areas where the hydrophilizing treatment is applied. For example, wettability patterns on PDMS can be obtained using a photomask,^{21,22} or simply epoxy glue²³ or marker²⁴ deposits, to shield portions of the surface from plasma treatment before chip sealing. Some methods require more advanced chemistry, like selective graft polymerization of hydrophilic polymers, either initiated by UV exposure through a mask^{25–28} or inhibited by the O₂ contained in integrated gas reservoirs.²⁹ Alternatively, mask-free techniques for wettability patterning include flow confinement of chemical treatment using an inert solution³⁰ and spatially-controlled O₂ plasma oxidation by playing on the geometry of the PDMS chip and plasma parameters.³¹

Unless permanent grafting of hydrophilic polymers is achieved,^{25–29} the hydrophobic recovery of PDMS surfaces, *i.e.* their natural ability to restore their hydrophobicity after an oxidizing treatment (air/oxygen plasma,^{32–34} UV-ozone^{21,35} or electric discharge^{36,37}), is usually seen as a major impediment

^a Gulliver, CNRS, ESPCI Paris, PSL University, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France. E-mail: marc.pascual@espci.fr

^b Institut de Physique de Rennes, UMR CNRS 6251, Bât. 11A, Campus de Beaulieu, 263 avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France

^c Grupo de Mecánica de Fluidos, Departamento de Ingeniería Térmica y de Fluidos, Universidad Carlos III de Madrid, Av. Universidad 30, 28911 Leganés (Madrid), Spain

[†] These authors contributed equally to this work.

to wettability patterning. This phenomenon is attributed to a combination of different mechanisms, including (i) reorientation of surface polar groups towards the bulk and of non-polar groups towards the surface,^{32,33} (ii) elimination of hydroxyl groups by condensation of silanols³² (iii) diffusion of low molecular weight silicone species (either preexisting or produced *in situ* by the oxidizing treatment) from the bulk to the surface.^{33,37–39} The latter mechanism (iii) is usually thought to provide the major contribution to hydrophobic recovery.^{33,39} The rate of hydrophobic recovery can therefore be decreased by removing low molecular weight chains (through solvent extraction³³ or extra curing time before plasma⁴⁰) or by slowing down the diffusion of these species (for example by storage at low temperature²⁴). Conversely, studies on PDMS macroscopic samples showed that hydrophobic recovery is accelerated when increasing temperature.^{32,34,37,41} Additionally, oxidized PDMS surfaces have been observed to be covered with a thin brittle silica-like layer, in which cracks provide preferential channels for the diffusion of low molecular weight species towards the surface.^{34,38,42–44}

In this work, instead of considering hydrophobic recovery as an impediment, we propose to take advantage of its temperature dependence to locally tune the wettability of PDMS surfaces. The idea consists in performing local heating of a plasma-hydrophilized PDMS surface with a microresistor,⁴⁵ thus accelerating the hydrophobic recovery where a hydrophobic pattern is desired, while keeping the rest of the surface hydrophilic. To our knowledge, such a space-dependent tuning of hydrophobic recovery for patterning purposes has never been reported in the literature. We show that our method allows *in situ* patterning of sealed microchannels without need of chemically advanced surface treatments, and with a resolution of a few hundreds of microns. In general, wettability properties are probed at macroscale using contact angle measurements. Inspired by the work of Guckenberger *et al.*⁴⁶ we develop and validate the use of a fluorescent protein (BSA-FITC) as a quantitative wettability probe at in microchannels. Our experimental materials and procedures are described in Section 2. In Section 3, we then present our results on the temperature dependence of hydrophobic recovery at macroscale (using contact angle measurements) and at microscale (using fluorescent protein adsorption as a local wettability probe), before finally demonstrating hydrophobicity patterning in microfluidic chips with our technique.

2 Materials and methods

Three experimental configurations are studied, going progressively from macroscale to microscale: (i) PDMS macroscopic surfaces submitted to a global heating, (ii) PDMS microchannels submitted to a global heating and (iii) PDMS microchannels submitted to a local heating. As summarized in Fig. 1, all kinds of experiments are performed following the same succession of steps (although using different techniques). First, solid PDMS surfaces are fabricated and made hydrophilic with O₂ plasma treatment (Section 2.1). These surfaces are then heated, either globally or locally (Section 2.2), at various temperatures and for various durations Δt to allow for

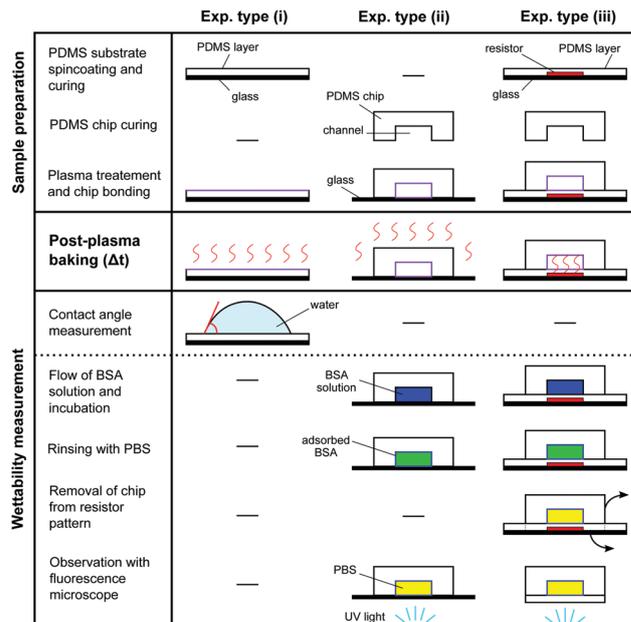


Fig. 1 Schematics of the experimental protocol implemented, with three major steps: sample preparation, hydrophobic recovery through post-plasma baking and wettability measurements. These steps are addressed differently, depending on the type of experiment performed: (i) global heating of macroscopic PDMS surfaces, (ii) global heating of PDMS microchannels and (iii) local heating of PDMS microchannels.

hydrophobic recovery. Finally, the wettability of the hydrophobically recovered surface is assessed (Section 2.3).

2.1 PDMS surfaces and chip fabrication

Throughout the whole study, PDMS elastomers are made of Sylgard 184 (Dow Corning) with a weight ratio 1/10 of cross-linker/polymer. For macroscopic experiments (i), the sample consists of a 30 ± 5 μm -thick PDMS layer spin-coated onto a silicon wafer and subsequently cured at 70 °C for 2 hours. For the purpose of microscale studies (ii) and (iii), a straight channel design (400 μm in width, 2.5 cm in length and from 20 to 30 μm in height) was created on a silicon wafer using standard soft lithography techniques.¹⁶ Liquid PDMS is poured onto this mold, cured at 70 °C for 2 hours; inlets and outlets of 0.75 mm in diameter are punched into the chips, which are finally bonded onto a substrate. For experiments of type (ii) (global heating), this substrate is simply a 150 μm -thick glass cover slip. For experiments of type (iii), it consists in a 30 ± 5 μm -thick PDMS layer, cured at 70 °C for 2 hours, on top of the resistor pattern used for local heating (see Fig. 2 and description in the section below). The hydrophilization of all PDMS surfaces (and chip bonding in experiments (ii) and (iii)) is achieved with an O₂ plasma treatment (CUTE apparatus, Femtoscience). The plasma is generated by applying a power of 100 W (experiments (i)) or 25 W (experiments (ii) and (iii)) at a frequency of 50 kHz during 50 s within a vacuum chamber filled with oxygen at a pressure of 0.5 Torr (67 Pa). Note that the potential impact of using two slightly different hydrophilization protocols for experiments of type (i) and (ii), (iii) will be further discussed in Section 3.2.

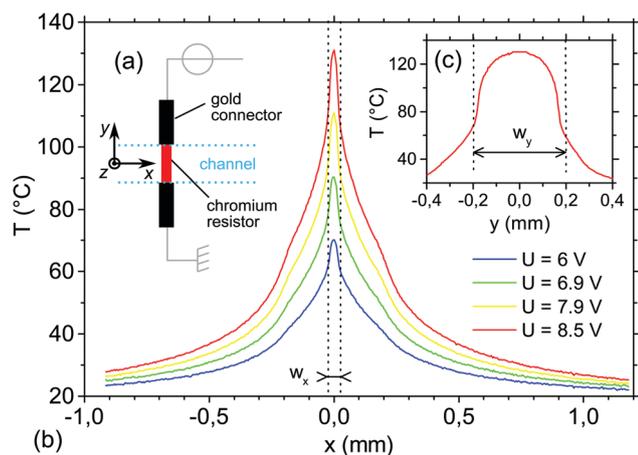


Fig. 2 (a) Sketch of the local heating device and its position with respect to the microfluidic channel to be patterned. Temperature profiles along (b) the longitudinal x -axis and (c) the transverse y -axis at the surface of a $R = 0.78 \text{ k}\Omega$ micro-resistor of dimensions $w_x \times w_y = 50 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$. Tuning the applied voltage U allows to change the peak temperature T_{max} of the profile.

2.2 Global and local temperature control

After hydrophilization, PDMS surfaces are baked at various temperatures and for various amounts of time to allow for hydrophobic recovery. For experiments of type (i) and (ii), the samples are heated globally in conventional gravity ovens. In order to avoid contamination of PDMS surfaces in the case of experiments (i), the samples are stored in individual PELD or PYREX Petri dish, depending on the temperature of the post-plasma baking (respectively under and above $70 \text{ }^\circ\text{C}$).

For experiments of type (iii), a microscale heating system is fabricated from a $700 \mu\text{m}$ -thick glass wafer covered with a 150 nm gold layer and a 15 nm chromium layer (A. C. M. France). These layers are successively etched, using soft-lithography-printed S1818 photoresist (MicroChem) to protect the desired pattern of chromium resistors and gold connectors. Fig. 2a shows the geometry of a resistor and its positioning with respect to the microchannel to be patterned. Each chromium resistor is $w_x = 50 \mu\text{m}$ in width and $w_y = 400 \mu\text{m}$ in length. Heat is produced by Joule effect when a voltage difference U is applied to the resistor.

The temperature profile generated at the surface of a resistor (covered with a $30 \mu\text{m}$ insulating PDMS layer) is characterized with an infrared camera (FLIR – A6500SC) coupled to an infrared zoom lens (FLIR ATS). Importantly, the glass wafer is placed on a 2 cm -thick aluminum block, serving as a heat sink to guarantee a stationary temperature profile despite the continuous application of heating power.⁴⁷ Fig. 2b shows the temperature profiles obtained along the longitudinal x -direction for different applied voltages U , yielding maximum profile temperatures $T_{\text{max}} = 70, 90, 110$ and $130 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. The inset (Fig. 2c) displays the temperature profile measured across the resistor in the transverse y -direction for $T_{\text{max}} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$. The temperature remains reasonably homogeneous (*i.e.* between 110 and $130 \text{ }^\circ\text{C}$) within $y = \pm 150 \mu\text{m}$ from the resistor's center but drops when approaching the edges, close to the gold connectors. Additionally, COMSOL simulations of

heat diffusion in our geometry show that the maximum temperature also remains acceptably uniform along the vertical z -direction, dropping from $130 \text{ }^\circ\text{C}$ at the bottom to about $110 \text{ }^\circ\text{C}$ at the top of a $30 \mu\text{m}$ -height microchannel filled with air.

2.3 Wettability measurements

The wettability of the thermally-aged PDMS surfaces is finally evaluated. For macroscopic experiments (i), contact angles measurements are performed, while a fluorescent probe is used in microscale experiments (ii) and (iii), as described below.

Advancing contact angle. For experiments of type (i), we determine the advancing contact angle θ_a of ultrapure water (Milli-Q) on macroscopic PDMS surfaces by direct image analysis using a commercial solution (PSA30-KRUSS). The sample is first left to cool down for one minute after the end of post-plasma baking. A $5 \mu\text{L}$ droplet is then deposited onto the substrate and inflated with an additional $5 \mu\text{L}$ at a rate of $30 \mu\text{L min}^{-1}$. The advancing contact angle θ_a is measured just before depinning of the contact line. Each measurement is repeated five times on two different samples made of different batches of Sylgard 184. Error bars in Fig. 3 represent the standard deviation of these measurements.

Local wettability measurements. Because contact angle measurements can hardly be performed in sub-millimetric channels,⁴⁸ we turn to a fluorescence-based method to assess the wettability of PDMS surfaces in microscale experiments (ii) and (iii). Only a few indirect wettability measurements using fluorescent probes have been performed in microchannels so far. Guckenberger *et al.*⁴⁶ have used the local depletion of Red Nile coated on polystyrene to quantify the penetration of O_2 plasma treatment in microchannels. On PDMS surfaces, the hydrophilic copolymer PLL-*g*-PEG has been employed by Bodin *et al.*²⁴ to qualitatively visualize hydrophilic channel surfaces.

In order to probe the wettability of PDMS within microchannels, we use Bovine Serum Albumine tagged with Fluorecein Isothiocyanate (BSA-FITC, Sigma-Aldrich), as this fluorescent protein is known to preferentially adsorb on hydrophobic surfaces.⁴⁹ Similar protocols are used when the microchannel is heated globally (experiments (ii)) or locally (experiments (iii)), as sketched in Fig. 1. The fluorescent protein solution is made by dissolving BSA-FITC in Phosphate Saline Buffer (PBS; one tablet in 200 mL of deionized water: 0.01 M phosphate buffer, 0.0027 M potassium chloride and 0.137 M sodium chloride – pH 7.4, Sigma-Aldrich) at a concentration of 0.1 g L^{-1} . This concentration is larger than the threshold concentration 0.02 g L^{-1} above which the native PDMS surface becomes saturated with BSA molecules.⁵⁰

After the post-plasma baking step, the microfluidic chip described in Section 2.1 is first left to cool down to ambient temperature. The BSA-FITC solution is flown in the microchannel for 2 min by imposing an overpressure of 75 mbar with a pressure controller (Fluigent – MFCS 4C). The BSA-filled channel is then left to incubate for 30 min , either with or without any flow. The incubation time was chosen long enough to reach a plateau of BSA adsorption at a given concentration, but short enough not to make the whole process too cumbersome. It was also experimentally noticed that keeping the BSA solution flowing during the

incubation step led to a more homogeneous BSA adsorption, maybe due to a reduced adsorption of aggregates. The non-adsorbed proteins are finally rinsed by flushing the channel with PBS for 5 min with an overpressure of 75 mbar.

In order to quantify the amount of BSA-FITC adsorbed at the walls, the PBS-filled microchannel is observed using a fluorescence microscope (Zeiss Observer.A1) with 5× or 20× dry objective (N. A. 0.12 or 0.5). The sample is illuminated with UV light (HBO 103W/2 – OSRAM lamp, filtered at 495 nm) and the fluorescence signal is recorded at a wavelength of 517 nm, with an exposure time of 1 second (Andor Zyla camera).

3 Results and discussion

3.1 Temperature dependence of hydrophobic recovery

Experiments of type (i) aim at quantifying how the hydrophobic recovery of macroscopic PDMS samples depends on temperature. The advancing contact angle θ_a of a sessile water drop deposited on the sample surface is measured for different baking times Δt after the plasma treatment. Fig. 3 shows the time evolution of θ_a for PDMS samples baked at different temperatures: $T = 20$ (room temperature), 70, 130 or 180 °C. The data show that the hydrophobic recovery of PDMS is complete after several months at room temperature, but can be achieved in only a few hours when the baking temperature is increased up to 180 °C. For interpolation purposes, the hydrophobic recovery curve at each temperature is fitted by a stretched exponential function of type $\theta_a = a + b \exp[-(\Delta t/c)^d]$, where a , b , c and d are adjustable parameters, as inspired by Kim *et al.*³⁷ The characteristic time τ_Θ is defined as the time needed, for a sample baked at a given temperature, to reach $\theta_a = \Theta$ (in degrees) and is deduced from the fitted functions (solid lines in Fig. 3). As an example, the inset of

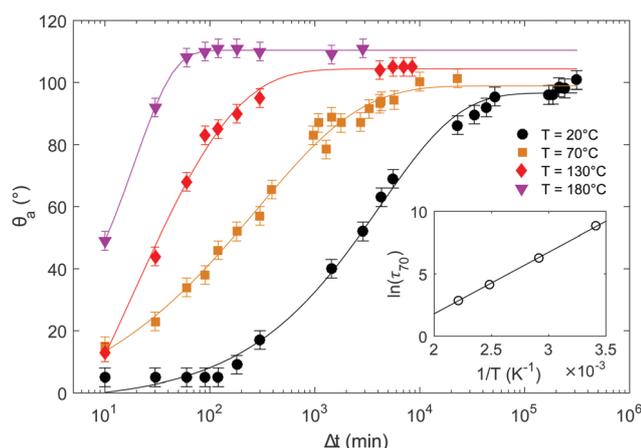


Fig. 3 Advancing contact angle θ_a of a sessile water drop on PDMS surfaces as a function of the post-plasma baking time Δt and for various baking temperatures $T = 20$ (room temperature), 70, 130 and 180 °C. For each temperature, the solid line is a fit of the data (symbols) using a stretched exponential function. The error-bars correspond to the maximal dispersion of the data. Inset: Arrhenius plot of the recovery time τ_{70} , needed for the PDMS surface to go back to $\theta_a = 70^\circ$, i.e. plot of the logarithm of τ_{70} (in minutes) as a function of the inverse of the temperature T . The solid line is a linear fit of the data (symbols).

Fig. 3 shows an Arrhenius plot of τ_{70} , that is to say the evolution of $\ln(\tau_{70})$ with the inverse of the temperature $1/T$.

As already observed in other studies,^{32,34,36,37} the Arrhenius plot of τ_{70} is linear. Additionally, we find that the corresponding slope is essentially independent of the definition chosen for τ_Θ for target angles in the range $\Theta = 60\text{--}90^\circ$. The characteristic time for hydrophobic recovery may thus be written as

$$\tau_{70} \propto \exp(E_a/RT), \quad (1)$$

where we introduce the universal gas constant $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and an activation energy E_a . The activation energy $E_a = 42 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ deduced from the data in Fig. 3 is in good agreement with numerical values reported in the literature.^{32,34,36,37} Remarkably, these values all lie in the range $E_a = 30\text{--}60 \text{ kJ mol}^{-1}$ for various hydrophilization processes (electrical discharges, air or oxygen plasma), exposure times and PDMS crosslink densities.

The Arrhenius behavior of the hydrophobic recovery time and its robustness may be understood as follows. Diffusion of species in elastomers can usually be described as an activated process,⁵¹ where the diffusion coefficient has the form $D \propto \exp(-E_a/RT)$. Then, assuming the hydrophobic recovery of PDMS is mainly controlled by the diffusion of low molecular weight species to the surface, the recovery timescale τ_{70} and the diffusion coefficient D are related by $\delta^2 \sim D \times \tau_{70}$, where δ is the typical distance over which low molecular weight species have to diffuse to reach the surface. The lengthscale δ is likely to be the thickness of the porous silica layer formed at the surface of the oxidized PDMS.³⁷ Although it depends on parameters such as plasma intensity and exposure time,^{34,52,53} this thickness δ does not vary with temperature, hence the Arrhenius behavior of eqn (1), where E_a can be interpreted as the diffusion activation energy of low molecular weight species in the porous silica layer.

3.2 Wettability measurements in microchannels

In this section, we present results corresponding to experiments of type (ii), where plasma-hydrophilized PDMS microchannels are further baked in ovens at various temperatures and for various amounts of time. The wettability in those channels is assessed by observing the fluorescence of BSA-FITC adsorbed onto the channel's walls, as this protein is known to preferentially adsorb on hydrophobic surfaces. Fluorescence pictures of a 400 μm -wide PDMS microchannel are shown in Fig. 4a, after a 5 min and a 150 min bake in an oven at 130 °C ($\Delta t = 0$ corresponds to the time when the plasma treatment is performed). While no fluorescence – hence no protein adsorption – is visible on the freshly hydrophilized channel (left picture), a strong fluorescence signal is observed in the channel that has been heated for 150 min (right picture), demonstrating the adsorption of BSA-FITC on the hydrophobically-recovered PDMS walls.

The average intensity I_{fluor} of the fluorescence signal within the microchannel is systematically measured for various baking temperatures and baking times. This value is then corrected from the background intensity I_0 (average intensity outside of the microchannel) and normalized by the asymptotic value reached after a 24 days hydrophobic recovery ($\Delta t \rightarrow \infty$) at

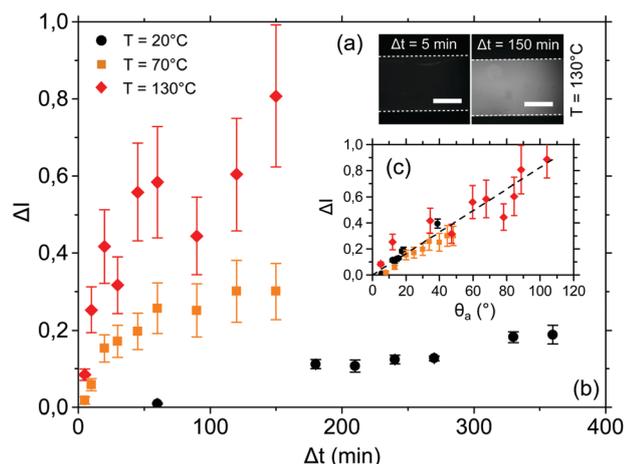


Fig. 4 (a) Top view of the microchannel illuminated by UV light after a 5 min and 150 min bake at 130 °C following the plasma treatment ($\Delta t = 0$). The scale bars are 200 μm . (b) Evolution of the average normalized fluorescence intensity ΔI in the channel (see eqn (2)) as a function of the baking time Δt , when the sample is baked at room temperature (20 °C), 70 and 130 °C. Error bars represent the standard deviation of the fluorescence intensity. (c) Normalized fluorescence intensity ΔI in microchannels as a function of the corresponding contact angle θ_a measured on macroscopic PDMS surfaces baked in the same conditions. The dashed line is a linear fit of the data.

the given temperature. The resulting normalized intensity ΔI , defined as

$$\Delta I(\Delta t, T) = \frac{I_{\text{fluo}}(\Delta t, T) - I_0(\Delta t, T)}{I_{\text{fluo}}(\infty, T) - I_0(\infty, T)} \quad (2)$$

is plotted in Fig. 4b as a function of time Δt for baking temperatures of 20, 70 and 130 °C. The fluorescence intensity in hydrophobically recovering microchannels is observed to follow the same qualitative trends as contact angle measurements on macroscopic PDMS surfaces. At a given temperature, ΔI increases with the baking time and the larger the temperature, the faster the recovery towards fully hydrophobic surfaces ($\Delta I = 1$).

In order to evaluate how quantitative the fluorescence intensity measurements are, as a wettability probe, we correlate the contact angle measurements presented in Fig. 3 to the fluorescence intensity measurements. For each data point in Fig. 4b, we compute the advancing contact angle on a macroscopic PDMS surface that has been baked in the same conditions (temperature and duration) as the microchannel, using the stretched exponential functions fitted in Section 3.1. Fig. 4c thus displays the fluorescence intensity ΔI observed within a microchannel as a function of the contact angle θ_a measured on the corresponding macroscopic PDMS surface.

A first important observation is that the intensities measured in microchannels baked at various temperatures all collapse onto the same curve when plotted as a function of the contact angle. This shows that fluorescence intensity does not depend on how a given contact angle was achieved (*e.g.* by baking the channel at a high temperature for a short time or at a low temperature for a long time). A second observation is that the correlation between the fluorescence intensity ΔI and the

contact angle is monotonous and approximately linear with θ_a . Both observations lead to the conclusion that the fluorescence intensity of BSA-FITC proteins adsorbed onto PDMS surfaces can be used as an indirect and quantitative indicator of the contact angle, and thus of the wettability inside PDMS microchannels. In our experimental conditions, $\Delta I \approx 0.00824 \times \theta_a$, where the contact angle is expressed in degrees. Note that the normalization of the fluorescence intensity by its maximal value, obtained in the same conditions on a fully hydrophobic PDMS surface, is essential. The non-normalized intensity I_{fluo} may indeed depend on the concentration of the protein solution and the PBS flushing flow rate, but has also been observed to vary with the pH and ionic strength of the solution, as well as with the polarization of light.⁵⁴

Finally, we briefly comment on the potential effects of using different plasma parameters for experiments (i) and (ii) (see Section 2.1) on the calibration curve ΔI vs. θ_a (Fig. 4c). Following Bayley *et al.*,⁵² increasing the plasma power from 25 W (ii) to 100 W (i) in our experimental conditions increases the thickness of the surface oxidized layer from about 5 to 20 nm, thus slowing down the diffusion of low molecular weight chains to the surface. Concomitantly, the appearance of cracks in the oxidized layer at high plasma power⁴⁴ may instead accelerate this diffusion. Owing to these two antagonistic effects, we observed (data not shown) that the timescale of hydrophobic recovery changes only by a factor of 2 upon decreasing the plasma power from 100 W to 25 W. Shifting the contact angle data of Fig. 3 in time by the corresponding amount barely affects the calibration curve of Fig. 4c, thereby showing the robustness of our conclusions.

3.3 Wettability patterning in microchannels

We now use the wettability probing technique described in the previous paragraph to demonstrate that hydrophobic regions can be patterned in a microchannel by locally increasing the temperature in the channel using a microresistor (see Section 2.2).

As an example, Fig. 5a shows the fluorescence signal observed in a microchannel heated locally by a 50 μm -wide microresistor at a peak temperature $T = 130$ °C during $\Delta t = 30$ min. Note that, because the temperature decreases sharply in the y -direction at the edges of the resistor (see Fig. 2c), the fluorescent intensity is only considered up to $y = \pm 150$ μm from the microchannel central line. The corresponding normalized intensity profile $\Delta I(x)$ (averaged across the y -direction) is displayed in Fig. 5b, along with the temperature profile $T(x)$ generated by the resistor. In this case, the definition of the normalized intensity ΔI (eqn (2)) becomes a function of the space coordinate x along the channel:

$$\Delta I(\Delta t, T(x)) = \frac{I_{\text{fluo}}(\Delta t, T(x)) - I_0(\Delta t, T(x))}{I_{\text{fluo}}(\infty, T_{\text{max}}) - I_0(\infty, T_{\text{max}})} \quad (3)$$

where $I_{\text{fluo}}(\Delta t, T(x))$ is the raw fluorescence intensity profile within the microchannel and $I_0(\Delta t, T(x))$ is the raw background intensity profile outside the microchannel. The normalization is done using the intensity $I_{\text{fluo}}(\infty, T_{\text{max}}) - I_0(\infty, T_{\text{max}})$ obtained when the PDMS surface has fully recovered its hydrophobicity

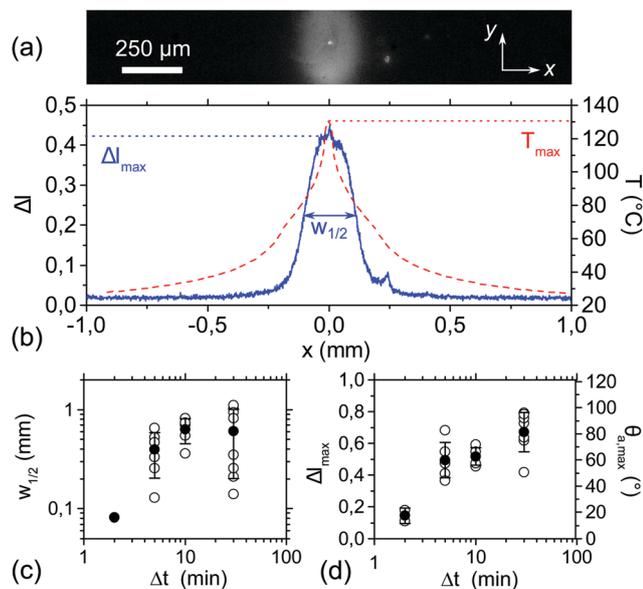


Fig. 5 (a) Fluorescence image of a microchannel heated locally by a 50 μm wide microresistor at a peak temperature $T_{\text{max}} = 130$ $^{\circ}\text{C}$ during $\Delta t = 30$ min. (b) Corresponding normalized intensity profile $\Delta I(x)$ as defined in eqn (3) (solid blue line) and temperature profile $T(x)$ generated by the resistor (dashed red line). Evolution of the intensity peak width at half-maximum $w_{1/2}$ (c) and maximum value ΔI_{max} (d) as a function of the baking time Δt using the temperature profile displayed in (b). Open circles are data obtained for several repetitions of the experiments and filled symbols show the corresponding average value and standard deviation.

after having been heated at a temperature T_{max} corresponding to the peak value of the temperature profile.

Fig. 5a and b show that local heating of a PDMS surface with a stationary temperature profile $T(x)$ indeed gives rise to a fluorescence peak centered on the microresistor ($x \approx 0$) and characterized by its maximum value ΔI_{max} and width at half-maximum $w_{1/2}$. Repeating the experiment using the same temperature profile but various baking times, we obtain the width $w_{1/2}$ and amplitude ΔI_{max} of the peak as a function of the baking time Δt , reported in Fig. 5c and d, respectively. As established in Section 3.2, this fluorescence enhancement corresponds to a local increase in hydrophobicity that can be quantified using the linear correspondence $\Delta I \propto \theta_a$. Hence, in Fig. 5d, the maximum intensity value ΔI_{max} of the fluorescence profile is converted into the corresponding maximum advancing contact angle $\theta_{a,\text{max}}$.

Although the temperature profile $T(x)$ remains stationary, the wettability profile evolves with the baking time Δt because low molecular weight chains diffuse much slower than heat in PDMS. Both the amplitude ΔI_{max} (or equivalently $\theta_{a,\text{max}}$) and the width $w_{1/2}$ of the fluorescence peak exhibit increasing trends with Δt , as shown in Fig. 5c and d. Note that the widening of the fluorescence peak with time is most likely due to the lateral diffusion of low molecular weight species (*i.e.* in directions parallel to the PDMS surface). Despite the scattering of the measured peak widths $w_{1/2}$, one can estimate from Fig. 5c the typical resolution of the pattern to be a few hundreds of microns for a resistor width $w_x = 50$ μm . From Fig. 5d, the time τ_{70} at

which $\theta_{a,\text{max}} = 70^{\circ}$ is found to be about 20 ± 10 min. This value is comparable to, albeit somewhat smaller than, the time $\tau_{70} = 60 \pm 5$ min measured for PDMS samples submitted to a macroscopic heating at $T = T_{\text{max}} = 130$ $^{\circ}\text{C}$ (see Section 3.1). The reason for this discrepancy may lie in the fact that PDMS elastomers dilate upon increasing temperature. Temperature gradients, such as those generated by our local heating device, cause a localized deformation of the PDMS^{55,56} that may result in larger mechanical stresses as compared to when PDMS is heated (and therefore dilates) globally. This may promote the apparition of cracks in the silica-like layer at the PDMS surface^{36,38} and, as a consequence, accelerate the hydrophobic recovery of locally heated samples.

4 Conclusions

The wettability of PDMS is a key parameter in many microfluidics applications, yet its control can be challenging. PDMS elastomers indeed naturally recover their original hydrophobicity after an oxidizing treatment, mainly because of the migration of low molecular weight chains towards the surface. Because this diffusion-controlled mechanism is strongly accelerated by temperature, we proposed to take advantage of hydrophobic recovery to pattern hydrophobic patches in otherwise hydrophilic microchannels by locally heating them. We first characterized the rate of hydrophobic recovery of PDMS macroscopic surfaces as a function of baking time and temperature, using (advancing) contact angle measurements. The same experiments were then carried out at microscale, using adsorption of a fluorescent protein (BSA-FITC) as a hydrophobicity marker in PDMS microchannels. Comparison between the two sets of data revealed a linear correlation between contact angle and fluorescence intensity in our experimental conditions. This fluorescent wettability probe allowed us to characterize quantitatively the space-resolved hydrophobic patterns created in hydrophilized PDMS channels locally heated with a rectangular microresistor.

This “thermo-patterning” method could be easily extended to create more elaborated wettability patterns by changing the microresistor geometry and choosing adequate temperature and baking time. Because the local resistance depends on the local width of the resistor, smooth wettability gradients may also be obtained using resistors of varying width. It should be stressed that the obtained wettability patterns are ephemeral, as the non-heated surfaces will slowly recover their original hydrophobicity with time. However, the durability of the pattern may be improved by simply storing the treated chips at low temperature²⁴ or filling the channel with water or culture medium.⁵⁷

One of the main interests of “thermo-patterning” is that hydrophobic patches of a few hundreds of microns in size can be patterned on demand in sealed PDMS chips, without need of any further chemical treatment. Space-resolved *in situ* wettability patterning techniques indeed usually require advanced polymer chemistry.^{25,27–29} Additionally, simpler methods to pattern sealed chips, using for example spatially controlled oxydation³¹ or flow

confinement of chemical treatment,³⁰ can only be applied to entire channels. Because it simply takes advantage of the natural polydispersity of commercial PDMS elastomers, our technique does not raise any biocompatibility issues. “Thermo-patterning” therefore stands as a valuable complement to existing *in situ* wettability patterning techniques.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors are grateful to Stéphanie Descroix for introducing them to Bovine Serum Albumine and to Javier Rodríguez Rodríguez for fruitful discussions regarding the manuscript. This work was supported by CNRS, ESPCI Paris, Agence Nationale de la Recherche (ANR) under the grant 13-BS09-0011-01, IPGG (Equipex ANR-10-EQPX-34 and Labex ANR-10-LABX-31), PSL (Idex ANR-10-IDEX-0001-02) and Dim-NanoK Région Ile de France.

References

- D. Xia, L. M. Johnson and G. P. López, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 1287–1302.
- E. Ueda and P. A. Levkin, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 1234–1247.
- D. Tian, Y. Song and L. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 5184–5209.
- K. K. Varanasi, M. Hsu, N. Bhate, W. Yang and T. Deng, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 094101.
- A. A. Darhuber and S. M. Troian, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2005, **37**, 425–455.
- A. Ghosh, R. Ganguly, T. M. Schutzius and C. M. Megaridis, *Lab Chip*, 2014, **14**, 1538–1550.
- A. Aserin, *Multiple emulsion: technology and applications*, John Wiley & Sons, 2008, vol. 1.
- N. M. Oliveira, A. I. Neto, W. Song and J. F. Mano, *Appl. Phys. Express*, 2010, **3**, 085205.
- B. Zhao, J. S. Moore and D. J. Beebe, *Science*, 2001, **291**, 1023–1026.
- S. Wang, T. Wang, P. Ge, P. Xue, S. Ye, H. Chen, Z. Li, J. Zhang and B. Yang, *Langmuir*, 2015, **31**, 4032–4039.
- K. Handique, B. P. Gogoi, D. T. Burke, C. H. Mastrangelo and M. A. Burns, *Micromachined Devices and Components III*, 1997, pp. 185–196.
- T. Kobayashi, K. Shimizu, Y. Kaizuma and S. Konishi, *Lab Chip*, 2011, **11**, 639–644.
- J. L. Tan, W. Liu, C. M. Nelson, S. Raghavan and C. S. Chen, *Tissue Eng.*, 2004, **10**, 865–872.
- N. Patrito, C. McCague, P. R. Norton and N. O. Petersen, *Langmuir*, 2007, **23**, 715–719.
- J.-P. Frimat, H. Menne, A. Michels, S. Kittel, R. Kettler, S. Borgmann, J. Franzke and J. West, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, **395**, 601–609.
- Y. Xia and G. M. Whitesides, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 550–575.
- J. R. Hollahan and G. L. Carlson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, **14**, 2499–2508.
- Y. Berdichevsky, J. Khandurina, A. Guttman and Y.-H. Lo, *Sens. Actuators, B*, 2004, **97**, 402–408.
- S. van Pelt, A. Frijns, R. Mandamparambil and J. den Toonder, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **303**, 456–464.
- D. J. Guckenberger, E. Berthier, E. Young and D. J. Beebe, *Lab Chip*, 2012, **12**, 2317–2321.
- K. Ma, J. Rivera, G. J. Hirasaki and S. Biswal, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **363**, 371–378.
- B. J. Larson, S. D. Gillmor, J. M. Braun, L. E. Cruz-Barba, D. E. Savage, F. S. Denes and M. G. Lagally, *Langmuir*, 2013, **29**, 12990–12996.
- S. Li, X. Gong, C. S. Mc Nally, M. Zeng, T. Gaule, C. Anduix-Canto, A. N. Kulak, L. A. Bawazer, M. J. McPherson and F. C. Meldrum, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 25927–25933.
- N. Bodin-Thomazo, F. Malloggi and P. Guenoun, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 46514–46519.
- S. Hu, X. Ren, M. Bachman, C. E. Sims, G. Li and N. L. Allbritton, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 1865–1870.
- N. Patrito, C. McCague, S. Chiang, P. R. Norton and N. O. Petersen, *Langmuir*, 2006, **22**, 3453–3455.
- A. R. Abate, A. T. Krummel, D. Lee, M. Marquez, C. Holtze and D. A. Weitz, *Lab Chip*, 2008, **8**, 2157–2160.
- M. H. Schneider, H. Willaime, Y. Tran, F. Rezgui and P. Tabeling, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 8848–8855.
- M. B. Romanowsky, M. Heymann, A. R. Abate, A. T. Krummel, S. Fraden and D. A. Weitz, *Lab Chip*, 2010, **10**, 1521–1524.
- A. R. Abate, J. Thiele, M. Weinhart and D. A. Weitz, *Lab Chip*, 2010, **10**, 1774–1776.
- S. C. Kim, D. J. Sukovich and A. R. Abate, *Lab Chip*, 2015, **15**, 3163–3169.
- M. Morra, E. Occhiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey and D. Johnson, *J. Colloid Interface Sci.*, 1990, **137**, 11–24.
- A. Tóth, I. Bertoti, M. Blazso, G. Banhegyi, A. Bognar and P. Szaplóczay, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **52**, 1293–1307.
- H. Hillborg, M. Sandelin and U. W. Gedde, *Polymer*, 2001, **42**, 7349–7362.
- H. Hillborg, N. Tomczak, A. Oláh, H. Schönherr and G. J. Vancso, *Langmuir*, 2004, **20**, 785–794.
- H. Hillborg and U. W. Gedde, *Polymer*, 1998, **39**, 1991–1998.
- J. Kim, M. K. Chaudhury and M. J. Owen, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **226**, 231–236.
- J. L. Fritz and M. J. Owen, *J. Adhes.*, 1995, **54**, 33–45.
- J. Kim, M. K. Chaudhury, M. J. Owen and T. Orbeck, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **244**, 200–207.
- D. Eddington, J. P. Puccinelli and D. J. Beebe, *Sens. Actuators, B*, 2005, **114**, 170–172.
- I.-J. Chen and E. Lindner, *Langmuir*, 2007, **23**, 3118–3122.
- M. J. Owen and P. J. Smith, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 1994, **8**, 1063–1075.
- D. Bodas and C. Khan-Malek, *Sens. Actuators, B*, 2007, **123**, 368–373.
- S. Béfahy, P. Lipnik, T. Pardoën, C. Nascimento, B. Patris, P. Bertrand and S. Yunus, *Langmuir*, 2010, **26**, 3372–3375.

- 45 V. Miralles, A. Huerre, H. Williams, B. Fournié and M.-C. Jullien, *Lab Chip*, 2015, **15**, 2133–2139.
- 46 D. J. Guckenberg, E. Berthier, E. Young and D. J. Beebe, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 7258–7263.
- 47 B. Selva, J. Marchalot and M.-C. Jullien, *J. Micromech. Microeng.*, 2009, **19**, 960–971.
- 48 Y. Zhu and K. Petkovic-Duran, *Microfluid. Nanofluid.*, 2010, **8**, 275–282.
- 49 M.-E. Vlachopoulou, P. Petrou, S. Kakabakos, A. Tserepi, K. Beltsios and E. Gogolides, *Microelectron. Eng.*, 2009, **86**, 1321–1324.
- 50 B. K. Lok, Y.-L. Cheng and C. R. Robertson, *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, **91**, 104–116.
- 51 L. W. McKeen, *Permeability properties of plastics and elastomers*, William Andrew, 2016.
- 52 F. A. Bayley, J. L. Liao, P. N. Stavrinou, A. Chiche and J. T. Cabral, *Soft Matter*, 2014, **10**, 1155–1166.
- 53 B. Sarrazin, R. Brossard, P. Guenoun and F. Malloggi, *Soft Matter*, 2016, **12**, 2200–2207.
- 54 Y. L. Cheng, S. A. Darst and C. R. Robertson, *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, **118**, 212–223.
- 55 B. Selva, V. Miralles, I. Cantat and M.-C. Jullien, *Lab Chip*, 2010, **10**, 1835–1840.
- 56 M. Kerdraon, J. D. McGraw, B. Dollet and M.-C. Jullien, *Phys. Rev. Lett.*, 2019, **123**, 024501.
- 57 L. H. Zhao, J. Lee and P. N. Sen, *Sens. Actuators, A*, 2012, **181**, 33–42.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Yuki Kohno and Hiroyuki Ohno. Temperature-responsive ionic liquid/water interfaces : relation between hydrophilicity of ions and dynamic phase change. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(15) :5063–5070, 2012.
- [2] David Dupont and Koen Binnemans. Rare-earth recycling using a functionalized ionic liquid for the selective dissolution and revalorization of γ $\text{203} : \text{Eu}^{3+}$ from lamp phosphor waste. *Green Chemistry*, 17(2) :856–868, 2015.
- [3] Daphne Depuydt, Liwang Liu, Christ Glorieux, Wim Dehaen, and Koen Binnemans. Homogeneous liquid–liquid extraction of metal ions with non-fluorinated bis (2-ethylhexyl) phosphate ionic liquids having a lower critical solution temperature in combination with water. *Chemical Communications*, 51(75) :14183–14186, 2015.
- [4] Yuki Kohno, Shohei Saita, Kenichi Murata, Nobuhumi Nakamura, and Hiroyuki Ohno. Extraction of proteins with temperature sensitive and reversible phase change of ionic liquid/water mixture. *Polymer Chemistry*, 2(4) :862–867, 2011.
- [5] Douglas R MacFarlane, Alison L Chong, Maria Forsyth, Mega Kar, R Vijayaraghavan, Anthony Somers, and Jennifer M Pringle. New dimensions in salt–solvent mixtures : a 4th evolution of ionic liquids. *Faraday discussions*, 206 :9–28, 2017.
- [6] Chih-Hao Hsu, Canghai Ma, Ngoc Bui, Zhuonan Song, Aaron D Wilson, Robert Kosteki, Kyle M Diederichsen, Bryan D McCloskey, and Jeffrey J Urban. Enhanced forward osmosis desalination with a hybrid ionic liquid/hydrogel thermoresponsive draw agent system. *ACS omega*, 4(2) :4296–4303, 2019.
- [7] Yufeng Cai, Wenming Shen, Jing Wei, Tzyy Haur Chong, Rong Wang, William B Krantz, Anthony G Fane, and Xiao Hu. Energy-efficient desalination by forward osmosis using responsive ionic liquid draw solutes. *Environmental Science : Water Research & Technology*, 1(3) :341–347, 2015.
- [8] Eiji Kamio, Aki Takenaka, Tomoki Takahashi, and Hideto Matsuyama. Fundamental investigation of osmolality, thermo-responsive phase diagram, and water-drawing ability of ionic-liquid-based draw solution for forward osmosis membrane process. *Journal of membrane science*, 570 :93–102, 2019.

- [9] Susan Perkin. Ionic liquids in confined geometries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(15) :5052–5062, 2012.
- [10] Ryusuke Futamura, Taku Iiyama, Yuma Takasaki, Yury Gogotsi, Mark J Biggs, Mathieu Salanne, Julie Segalini, Patrice Simon, and Katsumi Kaneko. Partial breaking of the coulombic ordering of ionic liquids confined in carbon nanopores. *Nature materials*, 16(12) :1225–1232, 2017.
- [11] Antoine Lainé, Antoine Niguès, Lydéric Bocquet, and Alessandro Siria. Nanotribology of ionic liquids : Transition to yielding response in nanometric confinement with metallic surfaces. *Physical Review X*, 10(1) :011068, 2020.
- [12] Yuki Kohno, Hiroki Arai, Shohei Saita, and Hiroyuki Ohno. Material design of ionic liquids to show temperature-sensitive lcst-type phase transition after mixing with water. *Australian Journal of Chemistry*, 64(12) :1560–1567, 2012.
- [13] Kenneth R Seddon, Annegret Stark, and María-José Torres. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and applied chemistry*, 72(12) :2275–2287, 2000.
- [14] David Dupont, Daphne Depuydt, and Koen Binnemans. Overview of the effect of salts on biphasic ionic liquid/water solvent extraction systems : anion exchange, mutual solubility, and thermomorphic properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(22) :6747–6757, 2015.
- [15] T Jane Stockmann, Paul D Boyle, and Zhifeng Ding. Preparation and crystal structure of tetraoctylphosphonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate ionic liquid for electrochemistry at its interface with water. *Catalysis Today*, 295 :89–94, 2017.
- [16] T Jane Stockmann, Jean-François Lemineur, Huiyin Liu, Claudio Cometto, Marc Robert, Catherine Combellas, and Frédéric Kanoufi. Single libh4 nanocrystal stochastic impacts at a micro water| ionic liquid interface. *Electrochimica Acta*, 299 :222–230, 2019.
- [17] Rui Wang, Wenguang Leng, Yanan Gao, and Li Yu. Microemulsion-like aggregation behaviour of an lcst-type ionic liquid in water. *RSC Advances*, 4(27) :14055–14062, 2014.
- [18] Hajime Tanaka. Hydrodynamic interface quench effects on spinodal decomposition for symmetric binary fluid mixtures. *Physical Review E*, 51(2) :1313, 1995.
- [19] Hajime Tanaka. Viscoelastic phase separation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12(15) :R207, 2000.
- [20] Hervé Henry and György Tegze. Self-similarity and coarsening rate of a convecting bicontinuous phase separating mixture : Effect of the viscosity contrast. *Physical Review Fluids*, 3(7) :074306, 2018.

- [21] Hervé Henry and György Tegze. Kinetics of coarsening have dramatic effects on the microstructure : Self-similarity breakdown induced by viscosity contrast. *Physical Review E*, 100(1) :013116, 2019.
- [22] D Beysens, P Guenoun, and F Perrot. Phase separation of critical binary fluids under microgravity : Comparison with matched-density conditions. *Physical Review A*, 38(8) :4173, 1988.
- [23] Yves Garrabos, Régis Wunenburger, John Hegseth, Carole Lecoutre-Chabot, and Daniel Beysens. Critical boiling phenomena observed in microgravity. In *AIP Conference Proceedings*, volume 504, pages 737–743. American Institute of Physics, 2000.
- [24] D Beysens. Stability of critical fluid mixtures : Experimental simulation of microgravity conditions. *Acta astronautica*, 12(7-8) :525–530, 1985.
- [25] Hajime Tanaka and Takeaki Araki. Phase inversion during viscoelastic phase separation : roles of bulk and shear relaxation moduli. *Physical review letters*, 78(26) :4966, 1997.
- [26] Hajime Tanaka and Takeaki Araki. Phase inversion during viscoelastic phase separation : roles of bulk and shear relaxation moduli. *Physical review letters*, 78(26) :4966, 1997.
- [27] Takeaki Araki and Hajime Tanaka. Three-dimensional numerical simulations of viscoelastic phase separation : Morphological characteristics. *Macromolecules*, 34(6) :1953–1963, 2001.
- [28] Hajime Tanaka and Yuya Nishikawa. Viscoelastic phase separation of protein solutions. *Physical review letters*, 95(7) :078103, 2005.
- [29] Hajime Tanaka. Viscoelastic phase separation in soft matter and foods. *Faraday discussions*, 158(1) :371–406, 2012.
- [30] Daniel A Beysens. Kinetics and morphology of phase separation in fluids : The role of droplet coalescence. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 239(1-3) :329–339, 1997.
- [31] F Perrot, D Beysens, Y Garrabos, T Fröhlich, P Guenoun, M Bonetti, and P Bravais. Morphology transition observed in a phase separating fluid. *Physical Review E*, 59(3) :3079, 1999.
- [32] Eric D Siggia. Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures. *Physical review A*, 20(2) :595, 1979.
- [33] Daniel Beysens. *Dew water*. River Publishers, 2018.

- [34] Joachim Trosseille, Anne Mongruel, Laurent Royon, Marie-Gabrielle Medici, and Daniel Beysens. Roughness-enhanced collection of condensed droplets. *The European Physical Journal E*, 42(11) :144, 2019.
- [35] Hajime Tanaka. Wetting dynamics in a confined symmetric binary mixture undergoing phase separation. *Physical review letters*, 70(18) :2770, 1993.
- [36] Soulin Lin and Hwiping Hwang. The design of an on-line flow injection system with a gravitational phase separator for flame atomic absorption spectrometry and its analytical performance. *Talanta*, 40(7) :1077–1083, 1993.
- [37] Guofeng Zhu, Jong-Leng Liow, and Andrew Neely. Computational study of the flow characteristics and separation efficiency in a mini-hydrocyclone. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(12) :2135–2147, 2012.
- [38] Hajime Tanaka. Interplay between wetting and phase separation in binary fluid mixtures : roles of hydrodynamics. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(21) :4637, 2001.
- [39] John W Cahn. Critical point wetting. *The Journal of Chemical Physics*, 66(8) :3667–3672, 1977.
- [40] Michael R Moldover and John W Cahn. An interface phase transition : complete to partial wetting. *Science*, 207(4435) :1073–1075, 1980.
- [41] D Beaglehole, WW Webb, B Widom, James W Schmidt, John W Cahn, Michael R Moldover, B Stephenson, et al. Thickness of the liquid-vapor wetting layer. *Physical Review Letters*, 48(3) :185, 1982.
- [42] D Beysens and S Leibler. Observation of an anomalous adsorption in a critical binary mixture. *Journal de Physique Lettres*, 43(5) :133–136, 1982.
- [43] Daniel Bonn, Jakub Otwinowski, Stefano Sacanna, Hua Guo, Gerard Wegdam, and Peter Schall. Direct observation of colloidal aggregation by critical casimir forces. *Physical review letters*, 103(15) :156101, 2009.
- [44] D Beysens and D Esteve. Adsorption phenomena at the surface of silica spheres in a binary liquid mixture. *Physical review letters*, 54(19) :2123, 1985.
- [45] Michael L Broide, Yves Garrabos, and Daniel Beysens. Nonfractal colloidal aggregation. *Physical Review E*, 47(5) :3768, 1993.
- [46] D Beysens and T Narayanan. Wetting-induced aggregation of colloids. *Journal of statistical physics*, 95(5-6) :997–1008, 1999.
- [47] Shunsuke Yabunaka, Ryuichi Okamoto, and Akira Onuki. Hydrodynamics in bridging and aggregation of two colloidal particles in a near-critical binary mixture. *Soft matter*, 11(28) :5738–5747, 2015.

- [48] V Gurfein, D Beysens, and F Perrot. Stability of colloids and wetting phenomena. *Physical Review A*, 40(5) :2543, 1989.
- [49] Daniel Beysens. Brownian motion in strongly fluctuating liquid. *Thermodynamics Interfaces Fluid Mech.*, 3 :1–8, 2019.
- [50] Jeroen S van Duijneveldt and Daniel Beysens. Adsorption on colloids and flocculation : The influence of salt. *The Journal of chemical physics*, 94(7) :5222–5225, 1991.
- [51] Sanjay Puri. Surface-directed spinodal decomposition. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(3) :R101, 2005.
- [52] Hajime Tanaka. Dynamic interplay between phase separation and wetting in a binary mixture confined in a one-dimensional capillary. *Physical review letters*, 70(1) :53, 1993.
- [53] Ludovic Keiser, Rémy Herbaut, José Bico, and Etienne Reyssat. Washing wedges : capillary instability in a gradient of confinement. *Journal of Fluid Mechanics*, 790 :619–633, 2016.
- [54] Daniel Beysens, Yves Garrabos, VS Nikolayev, Carole Lecoutre-Chabot, J-P Delville, and John Hegseth. Liquid-vapor phase separation in a thermocapillary force field. *EPL (Europhysics Letters)*, 59(2) :245, 2002.
- [55] Akira Onuki and Kentaro Kanatani. Droplet motion with phase change in a temperature gradient. *Physical Review E*, 72(6) :066304, 2005.
- [56] Vadim S Nikolayev, Yves Garrabos, Carole Lecoutre, Guillaume Pichavant, Denis Chatain, and Daniel Beysens. Evaporation condensation-induced bubble motion after temperature gradient set-up. *Comptes Rendus Mécanique*, 345(1) :35–46, 2017.
- [57] Yuki Uematsu, Douwe Jan Bonthuis, and Roland R Netz. Charged surface-active impurities at nanomolar concentration induce jones–ray effect. *The journal of physical chemistry letters*, 9(1) :189–193, 2018.
- [58] Yuki Uematsu, Kengo Chida, and Hiroki Matsubara. Intentionally added ionic surfactants induce jones-ray effect at air-water interface. *Colloid and Interface Science Communications*, 27 :45–48, 2018.
- [59] Yuki Uematsu, Douwe Jan Bonthuis, and Roland R Netz. Impurity effects at hydrophobic surfaces. *Current Opinion in Electrochemistry*, 13 :166–173, 2019.
- [60] Yuki Uematsu, Douwe Jan Bonthuis, and Roland R Netz. Nanomolar surface-active charged impurities account for the zeta potential of hydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2020.

- [61] Ayako Nitta, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa, and Yoshikata Koga. Mixing scheme of an aqueous solution of tetrabutylphosphonium trifluoroacetate in the water-rich region. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(25) :16888–16896, 2017.
- [62] Bertrand Selva, Julien Marchalot, and Marie-Caroline Jullien. An optimized resistor pattern for temperature gradient control in microfluidics. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(6) :065002, 2009.
- [63] Bertrand Selva, Pascaline Mary, and Marie-Caroline Jullien. Integration of a uniform and rapid heating source into microfluidic systems. *Microfluidics and Nanofluidics*, 8(6) :755–765, 2010.
- [64] Vincent Miralles, Axel Huerre, Florent Malloggi, and Marie-Caroline Jullien. A review of heating and temperature control in microfluidic systems : techniques and applications. *Diagnostics*, 3(1) :33–67, 2013.
- [65] Bertrand Selva, Vincent Miralles, Isabelle Cantat, and Marie-Caroline Jullien. Thermocapillary actuation by optimized resistor pattern : bubbles and droplets displacing, switching and trapping. *Lab on a Chip*, 10(14) :1835–1840, 2010.
- [66] Vincent Miralles, Axel Huerre, Hannah Williams, Bastien Fournié, and Marie-Caroline Jullien. A versatile technology for droplet-based microfluidics : thermo-mechanical actuation. *Lab on a Chip*, 15(9) :2133–2139, 2015.
- [67] Margaux Kerdraon, Joshua D McGraw, Benjamin Dollet, and Marie-Caroline Jullien. Self-similar relaxation of confined microfluidic droplets. *Physical review letters*, 123(2) :024501, 2019.
- [68] Marc Pascual, Margaux Kerdraon, Quentin Rezard, Marie-Caroline Jullien, and Lorene Champougny. Wettability patterning in microfluidic devices using thermally-enhanced hydrophobic recovery of pdms. *Soft matter*, 15(45) :9253–9260, 2019.
- [69] Alexandre Mansur. *Dynamique de goutte en microfluidique dans un système confiné*. PhD thesis, PSL research University, 2019.
- [70] François Cabannes. Température de surface : mesure radiative. *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*, (R2735) :R2735–1, 1996.
- [71] Joachim Trosseille. *Refroidissement radiatif et texturation de surface pour condenseurs de rosée à haut rendement*. PhD thesis, Sorbonne Université, 2019.
- [72] David Rivière, Bertrand Selva, Hamza Chraïbi, Ulysse Delabre, and Jean-Pierre Delville. Convection flows driven by laser heating of a liquid layer. *Physical Review E*, 93(2) :023112, 2016.
- [73] NO Young, JS Goldstein, and Mi J Block. The motion of bubbles in a vertical temperature gradient. *Journal of Fluid Mechanics*, 6(3) :350–356, 1959.

- [74] Carlos A Grattoni, Richard A Dawe, C Yen Seah, and Jane D Gray. Lower critical solution coexistence curve and physical properties (density, viscosity, surface tension, and interfacial tension) of 2, 6-lutidine+ water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 38(4) :516–519, 1993.
- [75] M Durand, SM Popoff, R Carminati, and A Goetschy. Optimizing light storage in scattering media with the dwell-time operator. *Physical Review Letters*, 123(24) :243901, 2019.
- [76] Bertrand Selva, Isabelle Cantat, and Marie-Caroline Jullien. Temperature-induced migration of a bubble in a soft microcavity. *Physics of fluids*, 23(5) :052002, 2011.
- [77] DGAL Aarts and HNW Lekkerkerker. Confocal scanning laser microscopy on fluid–fluid demixing colloid–polymer mixtures. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(38) :S4231, 2004.
- [78] Shirin Nouhi, Marc Pascual, Maja S Hellsing, Habauka M Kwaambwa, Maximilian WA Skoda, Fredrik Höök, and Adrian R Rennie. Sticking particles to solid surfaces using moringa oleifera proteins as a glue. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 168 :68–75, 2018.
- [79] Bertrand Cinquin and Filipa Lopes. Structure and fluorescence intensity measurements in biofilms. In *Computer Optimized Microscopy*, pages 117–133. Springer, 2019.
- [80] T Jane Stockmann, Ryan Guterman, Paul J Ragona, and Zhifeng Ding. Trends in hydrophilicity/lipophilicity of phosphonium ionic liquids as determined by ion-transfer electrochemistry. *Langmuir*, 32(49) :12966–12974, 2016.
- [81] Matthew A Gebbie, Alexander M Smith, Howard A Dobbs, Gregory G Warr, Xavier Banquy, Markus Valtiner, Mark W Rutland, Jacob N Israelachvili, Susan Perkin, Rob Atkin, et al. Long range electrostatic forces in ionic liquids. *Chemical Communications*, 53(7) :1214–1224, 2017.
- [82] William Thielicke and Eize Stamhuis. Pivlab–towards user-friendly, affordable and accurate digital particle image velocimetry in matlab. *Journal of Open Research Software*, 2(1), 2014.
- [83] Matthieu Roché, Zhenzhen Li, Ian M Griffiths, Sébastien Le Roux, Isabelle Cantat, Arnaud Saint-Jalmes, and Howard A Stone. Marangoni flow of soluble amphiphiles. *Physical review letters*, 112(20) :208302, 2014.
- [84] JB Fournier and AM Cazabat. Tears of wine. *EPL (Europhysics Letters)*, 20(6) :517, 1992.
- [85] Jinnan Chen and Kathleen J Stebe. Surfactant-induced retardation of the thermo-capillary migration of a droplet. *Journal of Fluid Mechanics*, 340 :35–59, 1997.

- [86] B Selva, L Daubersies, and J-B Salmon. Solutal convection in confined geometries : Enhancement of colloidal transport. *Physical Review Letters*, 108(19) :198303, 2012.
- [87] Rouslan Krechetnikov. Thermodynamics of chemical marangoni-driven engines. *Soft Matter*, 13(28) :4931–4950, 2017.
- [88] Ludovic Keiser, Hadrien Bense, Pierre Colinet, J Bico, and Etienne Reyssat. Marangoni bursting : evaporation-induced emulsification of binary mixtures on a liquid layer. *Physical review letters*, 118(7) :074504, 2017.
- [89] Florian Wodlei, Julien Sebilleau, Jacques Magnaudet, and Véronique Pimienta. Marangoni-driven flower-like patterning of an evaporating drop spreading on a liquid substrate. *Nature communications*, 9(1) :1–12, 2018.
- [90] SM Troian, E Herbolzheimer, SA Safran, and JF Joanny. Fingering instabilities of driven spreading films. *EPL (Europhysics Letters)*, 10(1) :25, 1989.
- [91] AM Cazabat, F Heslot, SM Troian, and P Carles. Fingering instability of thin spreading films driven by temperature gradients. *Nature*, 346(6287) :824–826, 1990.
- [92] X Fanton and AM Cazabat. Spreading and instabilities induced by a solutal marangoni effect. *Langmuir*, 14(9) :2554–2561, 1998.
- [93] Michel Assenheimer, Boris Khaykovich, and Victor Steinberg. Phase separation of a critical binary mixture subjected to a temperature gradient. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 208(3-4) :373–393, 1994.
- [94] Akira Onuki. Dynamic van der waals theory. *Physical Review E*, 75(3) :036304, 2007.
- [95] Akira Onuki. Bubble and droplet motion in binary mixtures : Evaporation-condensation mechanism and marangoni effect. *Physical Review E*, 79(4) :046311, 2009.
- [96] Barbara Braun, Christian Ikier, Hermann Klein, and Dietrich Woermann. Thermocapillary migration of droplets in a binary mixture with miscibility gap during liquid/liquid phase separation under reduced gravity, 1993.
- [97] F Morick and D Woermann. Convection generated by a gradient of interfacial tension in a phase separated binary liquid mixture with a miscibility gap. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 205(1) :1–14, 1998.
- [98] Lydéric Bocquet and Elisabeth Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39(3) :1073–1095, 2010.
- [99] Simon Gravelle, Laurent Joly, Christophe Ybert, and Lydéric Bocquet. Large permeabilities of hourglass nanopores : From hydrodynamics to single file transport. *The Journal of chemical physics*, 141(18) :18C526, 2014.

- [100] David M Huang, Christian Sendner, Dominik Horinek, Roland R Netz, and Lydéric Bocquet. Water slippage versus contact angle : a quasiuniversal relationship. *Physical review letters*, 101(22) :226101, 2008.
- [101] Lydéric Bocquet and Patrick Tabeling. Physics and technological aspects of nanofluidics. *Lab on a Chip*, 14(17) :3143–3158, 2014.
- [102] Haixin Sui, Bong-Gyoon Han, John K Lee, Peter Walian, and Bing K Jap. Structural basis of water-specific transport through the aqp1 water channel. *Nature*, 414(6866) :872–878, 2001.
- [103] Jijo Abraham, Kalangi S Vasu, Christopher D Williams, Kalon Gopinadhan, Yang Su, Christie T Cherian, James Dix, Eric Prestat, Sarah J Haigh, Irina V Grigorieva, et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nature nanotechnology*, 12(6) :546, 2017.
- [104] Q Yang, Yang Su, C Chi, CT Cherian, K Huang, VG Kravets, FC Wang, JC Zhang, Andrew Pratt, AN Grigorenko, et al. Ultrathin graphene-based membrane with precise molecular sieving and ultrafast solvent permeation. *Nature materials*, 16(12) :1198–1202, 2017.
- [105] K-G Zhou, KS Vasu, CT Cherian, M Neek-Amal, Jason Chentian Zhang, H Ghorbanfekr-Kalashami, K Huang, OP Marshall, VG Kravets, J Abraham, et al. Electrically controlled water permeation through graphene oxide membranes. *Nature*, 559(7713) :236–240, 2018.
- [106] Alessandro Siria, Philippe Poncharal, Anne-Laure Biance, Rémy Fulcrand, Xavier Blase, Stephen T Purcell, and Lydéric Bocquet. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. *Nature*, 494(7438) :455–458, 2013.
- [107] A Gadaleta, C Sempere, S Gravelle, A Siria, R Fulcrand, C Ybert, and L Bocquet. Sub-additive ionic transport across arrays of solid-state nanopores. *Physics of Fluids*, 26(1) :012005, 2014.
- [108] Eleonora Secchi, Sophie Marbach, Antoine Niguès, Derek Stein, Alessandro Siria, and Lydéric Bocquet. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature*, 537(7619) :210–213, 2016.
- [109] Benoit Grosjean, Clarisse Pean, Alessandro Siria, Lydéric Bocquet, Rodolphe Vuilleumier, and Marie-Laure Bocquet. Chemisorption of hydroxide on 2d materials from dft calculations : Graphene versus hexagonal boron nitride. *The journal of physical chemistry letters*, 7(22) :4695–4700, 2016.
- [110] Benoît Grosjean, Marie-Laure Bocquet, and Rodolphe Vuilleumier. Versatile electrification of two-dimensional nanomaterials in water. *Nature communications*, 10(1) :1–8, 2019.

- [111] Christian Sendner, Dominik Horinek, Lyderic Bocquet, and Roland R Netz. Interfacial water at hydrophobic and hydrophilic surfaces : Slip, viscosity, and diffusion. *Langmuir*, 25(18) :10768–10781, 2009.
- [112] Kerstin Falk, Felix Sedlmeier, Laurent Joly, Roland R Netz, and Lyderic Bocquet. Ultralow liquid/solid friction in carbon nanotubes : Comprehensive theory for alcohols, alkanes, omcts, and water. *Langmuir*, 28(40) :14261–14272, 2012.
- [113] Douwe Jan Bonthuis, Yuki Uematsu, and Roland R Netz. Interfacial layer effects on surface capacitances and electro-osmosis in electrolytes. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2060) :20150033, 2016.
- [114] Yuki Uematsu, Roland R Netz, and Douwe Jan Bonthuis. Power-law electrokinetic behavior as a direct probe of effective surface viscosity. *Chemical Physics Letters*, 670 :11–15, 2017.
- [115] Timothée Mouterde and Lydéric Bocquet. Interfacial transport with mobile surface charges and consequences for ionic transport in carbon nanotubes. *The European physical journal E*, 41(12) :148, 2018.
- [116] Yuki Uematsu, Roland R Netz, and Douwe Jan Bonthuis. The effects of ion adsorption on the potential of zero charge and the differential capacitance of charged aqueous interfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 30(6) :064002, 2018.
- [117] Simon Gravelle, Roland R Netz, and Lydéric Bocquet. Adsorption kinetics in open nanopores as a source of low-frequency noise. *Nano letters*, 19(10) :7265–7272, 2019.
- [118] Jean Comtet, Benoit Grosjean, Evgenii Glushkov, Ahmet Avsar, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Rodolphe Vuilleumier, Marie-Laure Bocquet, and Aleksandra Radenovic. Direct observation of water-mediated single-proton transport between hbn surface defects. *Nature Nanotechnology*, pages 1–7, 2020.
- [119] Alice Marcotte, Timothée Mouterde, Antoine Niguès, Alessandro Siria, and Lydéric Bocquet. Mechanically activated ionic transport across single-digit carbon nanotubes. *Nature Materials*, pages 1–5, 2020.
- [120] Derek Stein, Maarten Kruithof, and Cees Dekker. Surface-charge-governed ion transport in nanofluidic channels. *Physical Review Letters*, 93(3) :035901, 2004.
- [121] Choongyeop Lee, Laurent Joly, Alessandro Siria, Anne-Laure Biance, Rémy Fulcrand, and Lydéric Bocquet. Large apparent electric size of solid-state nanopores due to spatially extended surface conduction. *Nano letters*, 12(8) :4037–4044, 2012.
- [122] Eleonora Secchi, Antoine Niguès, Laetitia Jubin, Alessandro Siria, and Lydéric Bocquet. Scaling behavior for ionic transport and its fluctuations in individual carbon nanotubes. *Physical review letters*, 116(15) :154501, 2016.

- [123] Yuki Uematsu, Roland R Netz, Lydéric Bocquet, and Douwe Jan Bonthuis. Crossover of the power-law exponent for carbon nanotube conductivity as a function of salinity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 122(11) :2992–2997, 2018.
- [124] Jiandong Feng, Michael Graf, Ke Liu, Dmitry Ovchinnikov, Dumitru Dumcenco, Mohammad Heiranian, Vishal Nandigana, Narayana R Aluru, Andras Kis, and Aleksandra Radenovic. Single-layer mos 2 nanopores as nanopower generators. *Nature*, 536(7615) :197–200, 2016.
- [125] Alessandro Siria, Marie-Laure Bocquet, and Lydéric Bocquet. New avenues for the large-scale harvesting of blue energy. *Nature Reviews Chemistry*, 1(11) :1–10, 2017.
- [126] DC Prieve, JL Anderson, JP Ebel, and ME Lowell. Motion of a particle generated by chemical gradients. part 2. electrolytes. *Journal of Fluid Mechanics*, 148 :247–269, 1984.
- [127] Benjamin Abécassis, C Cottin-Bizonne, C Ybert, A Ajdari, and L Bocquet. Boosting migration of large particles by solute contrasts. *Nature materials*, 7(10) :785–789, 2008.
- [128] Jérémie Palacci, Benjamin Abécassis, Cécile Cottin-Bizonne, Christophe Ybert, and Lydéric Bocquet. Colloidal motility and pattern formation under rectified diffusiophoresis. *Physical review letters*, 104(13) :138302, 2010.
- [129] Sangwoo Shin, Jesse T Ault, Patrick B Warren, and Howard A Stone. Accumulation of colloidal particles in flow junctions induced by fluid flow and diffusiophoresis. *Physical Review X*, 7(4) :041038, 2017.
- [130] Antoine Aubret, Mena Youssef, Stefano Sacanna, and Jérémie Palacci. Targeted assembly and synchronization of self-spinning microgears. *Nature Physics*, 14(11) :1114–1118, 2018.
- [131] Anirudha Banerjee and Todd M Squires. Long-range, selective, on-demand suspension interactions : Combining and triggering soluto-inertial beacons. *Science advances*, 5(8) :eaax1893, 2019.
- [132] Ankur Gupta, Suin Shim, and Howard A Stone. Diffusiophoresis : from dilute to concentrated electrolytes. *Soft Matter*, 16(30) :6975–6984, 2020.
- [133] Jessica L Wilson, Suin Shim, Yingxian Estella Yu, Ankur Gupta, and Howard A Stone. Diffusiophoresis in multivalent electrolytes. *Langmuir*, 2020.
- [134] Armand Ajdari and Lydéric Bocquet. Giant amplification of interfacially driven transport by hydrodynamic slip : Diffusio-osmosis and beyond. *Physical review letters*, 96(18) :186102, 2006.

- [135] S Ramírez-Hinestrosa, H Yoshida, L Bocquet, and D Frenkel. Studying polymer diffusiophoresis with non-equilibrium molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 152(16) :164901, 2020.
- [136] C Lee, C Cottin-Bizonne, A-L Biance, Pierre Joseph, L Bocquet, and C Ybert. Osmotic flow through fully permeable nanochannels. *Physical review letters*, 112(24) :244501, 2014.
- [137] Yun-Chiao Yao, Amir Taqieddin, Mohammad A Alibakhshi, Meni Wanunu, Narayana R Aluru, and Aleksandr Noy. Strong electroosmotic coupling dominates ion conductance of 1.5 nm diameter carbon nanotube porins. *ACS nano*, 13(11) :12851–12859, 2019.
- [138] Weiwen Xin, Zhen Zhang, Xiaodong Huang, Yuhao Hu, Teng Zhou, Congcong Zhu, Xiang-Yu Kong, Lei Jiang, and Liping Wen. High-performance silk-based hybrid membranes employed for osmotic energy conversion. *Nature communications*, 10(1) :1–10, 2019.
- [139] Michael Graf, Martina Lihter, Dmitrii Unuchek, Aditya Sarathy, Jean-Pierre Leburton, Andras Kis, and Aleksandra Radenovic. Light-enhanced blue energy generation using mos2 nanopores. *Joule*, 3(6) :1549–1564, 2019.
- [140] Daniel J Rankin, Lydéric Bocquet, and David M Huang. Entrance effects in concentration-gradient-driven flow through an ultrathin porous membrane. *The Journal of chemical physics*, 151(4) :044705, 2019.
- [141] Ben Lucas Werkhoven and Rene van Roij. Coupled water, charge and salt transport in heterogeneous nano-fluidic systems. *Soft Matter*, 2020.
- [142] Sophie Marbach, Hiroaki Yoshida, and Lydéric Bocquet. Osmotic and diffusio-osmotic flow generation at high solute concentration. i. mechanical approaches. *The Journal of chemical physics*, 146(19) :194701, 2017.
- [143] Hiroaki Yoshida, Sophie Marbach, and Lydéric Bocquet. Osmotic and diffusio-osmotic flow generation at high solute concentration. ii. molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*, 146(19) :194702, 2017.
- [144] Matthieu Weber, Boonprakrong Koonkaew, Sebastien Balme, Ivo Utke, Fabien Picaud, Igor Iatsunskyi, Emerson Coy, Philippe Miele, and Mikhael Bechelany. Boron nitride nanoporous membranes with high surface charge by atomic layer deposition. *ACS applied materials & interfaces*, 9(19) :16669–16678, 2017.
- [145] Ji Hyun Ryu, Phillip B Messersmith, and Haeshin Lee. Polydopamine surface chemistry : a decade of discovery. *ACS applied materials & interfaces*, 10(9) :7523–7540, 2018.

- [146] Bruno Mottet, Lydéric Bocquet, Alessandro Siria, and Mikhael Bechelany. Device for producing energy by salinity gradient through titanium oxide nanofluid membranes, December 13 2018. US Patent App. 15/756,693.
- [147] Congcong Zhang, Junming Su, Tao Wang, Kaiping Yuan, Chunguang Chen, Siyang Liu, Tao Huang, Jianhua Wu, Hongliang Lu, and Aishui Yu. Significant improvement on electrochemical performance of LiMn_2O_4 at elevated temperature by atomic layer deposition of TiO_2 nanocoating. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(6) :7890–7901, 2018.
- [148] Anthony R Poggioli, Alessandro Siria, and Lydéric Bocquet. Beyond the tradeoff : dynamic selectivity in ionic transport and current rectification. *The Journal of Physical Chemistry B*, 123(5) :1171–1185, 2019.
- [149] Mickael Pruvost, Wilbert J Smit, Cécile Monteux, Philippe Poulin, and Annie Colin. Polymeric foams for flexible and highly sensitive low-pressure capacitive sensors. *npj Flexible Electronics*, 3(1) :1–6, 2019.
- [150] Akira Onuki. Viscosity enhancement by domains in phase-separating fluids near the critical point : proposal of critical rheology. *Physical Review A*, 35(12) :5149, 1987.
- [151] Akira Onuki. Dynamic equations and bulk viscosity near the gas-liquid critical point. *Physical Review E*, 55(1) :403, 1997.
- [152] Jean Comtet, Antoine Niguès, Vojtech Kaiser, Benoit Coasne, Lydéric Bocquet, and Alessandro Siria. Nanoscale capillary freezing of ionic liquids confined between metallic interfaces and the role of electronic screening. *Nature materials*, 16(6) :634–639, 2017.
- [153] Hajime Tanaka and Tomoo Sigehuzi. Spinodal decomposition of a symmetric binary fluid mixture in quasi two dimensions : Local orientational ordering of fluid tubes. *Physical Review E*, 52(1) :829, 1995.
- [154] Sorin Bastea, Sanjay Puri, and Joel L Lebowitz. Surface-directed spinodal decomposition in binary fluid mixtures. *Physical Review E*, 63(4) :041513, 2001.
- [155] Hajime Tanaka and Takeaki Araki. Spontaneous double phase separation induced by rapid hydrodynamic coarsening in two-dimensional fluid mixtures. *Physical Review Letters*, 81(2) :389, 1998.
- [156] Tomoo Sigehuzi and Hajime Tanaka. Coarsening mechanism of phase separation caused by a double temperature quench in an off-symmetric binary mixture. *Physical Review E*, 70(5) :051504, 2004.
- [157] Matthieu Labousse and John WM Bush. The hydraulic bump : The surface signature of a plunging jet. *Physics of Fluids*, 25(9) :229–238, 2013.

-
- [158] Hajime Tanaka. Interplay between phase separation and wetting for a polymer mixture confined in a two-dimensional capillary : wetting-induced domain ordering and coarsening. *EPL (Europhysics Letters)*, 24(8) :665, 1993.
- [159] Hajime Tanaka. New coarsening mechanisms for spinodal decomposition having droplet pattern in binary fluid mixture : Collision-induced collisions. *Physical review letters*, 72(11) :1702, 1994.
- [160] Kurt Binder. Spinodal decomposition in confined geometry. *Journal of Non Equilibrium Thermodynamics*, 23(1) :1–44, 1998.
- [161] R Krechetnikov. Structure of marangoni-driven singularities. *Physics of Fluids*, 24(2) :022111, 2012.
- [162] Rouslan Krechetnikov. Cusps and cuspidal edges at fluid interfaces : existence and application. *Physical Review E*, 91(4) :043019, 2015.
- [163] Chengzhe Zhou and Sandra M Troian. Self-similar cuspidal formation by runaway thermocapillary forces in thin liquid films. *New Journal of Physics*, 21(1) :013018, 2019.
- [164] Ronald Suryo and Osman A Basaran. Dripping of a liquid from a tube in the absence of gravity. *Physical review letters*, 96(3) :034504, 2006.

RÉSUMÉ

La nanofluidique marque l'émergence de nouvelles technologies prometteuses pour la production d'énergies bleues. Ces énergies renouvelables à faible impact environnemental exploitent l'entropie de mélange de l'eau douce et l'eau salée, par exemple à l'estuaire d'un fleuve, pour générer de l'électricité. La diffusio-osmose (écoulement associé au déplacement diffusio-phorétique) est un candidat sérieux pour la génération de courants électriques. Ce phénomène prend naissance à l'intérieur même des nanopores d'une membrane, et son intensité est directement liée à la charge de surface du matériau. Les mélanges binaires thermosensibles eau - liquide ionique sont une alternative aux fleuves et océans pour générer un gradient salin. L'état monophasique ou biphasique du mélange est contrôlé par la température; dans le cas présent la nature LCST du fluide induit une démixtion par chauffage.

Nos travaux se concentrent sur la séparation de phase du mélange en cavité microfluidique, où nous montrons qu'un gradient de confinement ou de température sont une aide précieuse pour isoler sélectivement les deux phases. Nous mesurons également l'intensité des courants diffusio-osmotiques avec ces solutions de liquides ioniques dans des nanopores uniques et des membranes multipores.

MOTS CLÉS

microfluidique, nanofluidique, énergie bleue, mélange binaire thermosensible, LCST, liquide ionique, diffusio-osmose, thermocapillarité

ABSTRACT

Nanofluidics marks the emergence of promising new technologies for the production of blue energies. These renewable energies with low environmental impact harness the entropy of mixing of fresh and salt water, for example at the estuary of a river, to generate electricity. Diffusio-osmosis (which flow is associated with diffusiophoretic displacement) is a serious candidate for the generation of electric currents. This phenomenon stems from osmotic effects inside the nanopores of the membrane and its intensity is directly linked to the surface charge of the material. Water-ionic liquid thermoresponsive binary mixtures are an alternative to rivers and oceans to generate a salt gradient. The monophasic or biphasic state of the mixture is controlled by temperature; in the present case the LCST nature of the fluid induces a demixing by heating.

Our work focuses on the phase separation of the mixture in a microfluidic cavity, where we show that a confinement or temperature gradient is a precious help to selectively isolate the two phases. We also measure the intensity of diffusio-osmotic currents with these solutions of ionic liquids in single nanopores and multi-pore membranes.

KEYWORDS

Microfluidic, nanofluidic, blue energy, thermoresponsive binary mixture, LCST, ionic liquid, diffusio-osmosis, thermocapillarity